

T.C.
FIRAT ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**FOTO-AYRIŞMA OLAYINININ ZAMANA BAĞLI KUANTUM
METODUYLA İNCELENMESİ**

Ezman KARABULUT

Tez Yöneticisi:
Prof. Dr. Fahrettin GÖKTAŞ

YÜKSEK LİSANS TEZİ
FİZİK ANABİLİM DALI

ELAZIĞ-2009

T.C.
FIRAT ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**FOTO-AYRIŞMA OLAYINININ ZAMANA BAĞLI KUANTUM
METODUYLA İNCELENMESİ**

Ezman KARABULUT

YÜKSEK LİSANS TEZİ
FİZİK ANABİLİM DALI

Bu Tez Tarihinde, Aşağıda Belirtilen Jüriler Tarafından Oy Birliği/ Oy
Çokluğu ile Başarılı/ Başarısız Olarak Değerlendirilmiştir.

Danışman

TEŞEKKÜR

‘Foto-ayırışma Olayının Zamana Bağlı Kuantum Metoduyla İncelenmesi’ adlı yüksek lisans tezi çalışmalarım süresince ilgi ve desteğini esirgemeyen, derin ilgi ve tecrübelerinden yararlandığım danışmanım Sayın Prof. Dr. Fahrettin GÖKTAŞ’ a saygı ve teşekkürlerimi sunarım.

Elazığ-2009

Ezman KARABULUT

İÇİNDEKİLER

İÇİNDEKİLER	I
ŞEKİLLERİN LİSTESİ	II
ÖZET	III
SUMMARY	IV
1. GİRİŞ	1
2. IŞINIM-MOLEKÜL ETKİLEŞMESİ	6
2.1 Beer- Lambert Kanunu.....	6
2.2. Zamana Bağlı Pertürbasyon Teorisi.....	7
2.3. Klasik Elektromanyetik Işınım	10
2.4. Işın-Elektrik Dipol Etkileşmesi.....	12
2.5. Fermi'nin Altın Kuralı	14
2.6. Soğurma Tesir Kesiti.....	16
3. KUANTUM MEKANİKSEL HAREKET DENKLEMLERİ	19
3.1. Schrödinger Dalga Denklemi	19
3.2. Çekirdeklerin ve Elektronların Hareketlerinin Ayrılması	22
3.3. Zamana Bağlı Schrödinger Denklemi ve Çözümü.....	26
3.3.1. İkinci dereceden diferansiyel alma metodu.....	27
3.3.2. Operatör Ayırma Metodu	28
3.3.3. Chebychev Polinomları Açılım Metodu	30
3.3.4. Reel Dalga Paketi Metodu	32
3.4. Hamiltonyen Operatörünün Dalga Fonksiyonu Üzerindeki Etkisi	35
3.5. Dalga Paketinin Grid Kenarında Sonlanması.....	39
4. İKİ ATOMLU MOLEKÜLÜN FOTO-AYRIŞMASI	41
5. SONUÇ VE TARTIŞMA	51
6. KAYNAKLAR	59

ŞEKİLLERİN LİSTESİ

Şekil 1.1. Doğrudan foto ayrışma (a) ve soğurma spektrumu (b).....	2
Şekil 1.2. Dolaylı foto-ayrışma (a) ve soğurma spektrumu (b).....	3
Şekil 1.3. Bariyerli bir potansiyelde dalga paketinin bir boyutta hareketi.....	4
Şekil 1.4. Moleküler bağın, UV ve IR lazer dalgalarıyla ayrımı.....	5
Şekil 2.1. Beer-Lambert kanununa göre ışığın soğurulması.....	6
Şekil 2.2. +x yönünde ilerleyen bir elektromanyetik dalga.....	11
Şekil 4.1 Uzay merkezli (a) ve cisim merkezli (b) referans sistemlerinde bir A-B molekülünün koordinatları.....	41
Şekil 4.2. Foto-ayrışmanın basit şematik gösterimi.....	46
Şekil 4.3. Foto-ayrışma olayının zamana bağlı dinamiğin potansiyel enerji yüzeyleri üzerinde gösterimi.....	49
Şekil 5.1. NH^+ ve ND^+ için taban $X^2\Pi$ ve uyarılmış $C^2\Sigma^+$ elektronik durum potansiyel enerji fonksiyonları.....	52
Şekil 5.2. NH^+ ve ND^+ moleküllerinin $X^2\Pi \rightarrow C^2\Sigma^+$ elektronik geçişine karşılık gelen geçiş dipol momentleri.....	53
Şekil 5.3. NH^+ ve ND^+ moleküllerinin foto-ayrışmasında korelasyon fonksiyonlarının zamana bağlı değişimi.....	53
Şekil 5.4. NH^+ ve ND^+ moleküllerinin foto-ayrışmasında toplam soğurma tesir kesitleri.....	54
Şekil 5.5 NH^+ molekülünün enerji diyagramı.....	54
Şekil 5.6. HCl ve DCl moleküllerinin taban ve uyarılmış potansiyel enerji eğrileri.....	55
Şekil 5.7. HCl ve DCl molekülleri için geçiş dipol moment fonksiyonu.....	56
Şekil 5.8. HCl ve DCl molekülleri için korelasyon fonksiyonun zamana bağlı değişimi.....	56
Şekil 5.9. HCl ve DCl moleküllerinin foto-ayrışma tesir kesitleri gösterimi.....	57
Şekil 5.10. HCL molekülünün moleküler orbital enerji diyagramı.....	58

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

FOTO-AYRIŞMA OLAYINININ ZAMANA BAĞLI KUANTUM METODUYLA İNCELENMESİ

Ezman KARABULUT

Fırat Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Fizik Anabilim Dalı

2009 Sayfa: 61

Kuantum kimyasının önemli konularından biri olan foto-ayrışma, bir molekülün bir ve daha fazla foton soğurarak parçalanmasıdır. Bu tez çalışmasında foto-ayrışma ile ilgili temel kavramlar ile ayrışma olayını incelemek için geliştirilen metotlar üzerinde durulmuş ve zamana bağlı kuantum dalga paketi metodunun NH^+ , ND^+ , HCl ve DCI molekülün foto- ayrışmasına uygulanması çalışılmıştır.

Bölüm 1 foto-ayrışma olayında temel kavramlar üzerinde durulmuştur. İkinci bölümde ışın-molekül etkileşmesi zamana bağlı pertürbasyon teorisi ve klasik elektromanyetizmanın kuralları dikkate alınarak incelenmiş ve soğurma tesir kesiti Fermi'nin altın kuralı dikkate alınarak elde edilmiştir. Bölüm 3 de zamana bağlı Schrödinger denkleminin çözüm teknikleri verilmiştir. Dördüncü bölümde iki atomlu bir molekülün foto-ayrışması için zamana bağlı kuantum mekaniksel hareket denklemleri ve çözümleri üzerinde durulmuştur. Beşinci bölümde ise zamana bağlı kuantum mekaniksel dalga paketi metodu NH^+ , ND^+ , HCl ve DCI moleküllerinin foto-ayrışmalarına uygulanmış ve bu moleküller için toplam soğurma tesir kesitleri hesaplamıştır.

Sonuçlar, HCl ve DCI moleküllerinin ayrışmasının direkt ayrışma, NH^+ ve ND^+ moleküllerin ayrışmasının ise direkt olmayan ayrışma türünde olduğunu göstermiştir.

Anahtar Kelimeler: Foto-Ayrışma, Soğurma Tesir Kesitleri, Foton-Molekül Etkileşimi

SUMMARY

Master Thesis

THE INVESTIGATION OF PHOTO-DISSOCIATION BY TIME DEPENDENT QUANTUM METHOD

Ezman KARABULUT

Firat University

Institute of Science, Physics Department

2009 Page: 61

Photo-dissociation, which is one of the important topics of quantum chemistry, may be described as the dissociation of a molecule by absorbing a single or multiple photons. In this thesis the basic principles of photo-dissociation and the methods developed to investigate dissociation have been given in details, and the time dependent quantum wave packet method has been applied to the dissociations of NH^+ , ND^+ , HCl and DCl molecules.

In chapter one, some basic principles of photo-dissociation have been given. In chapter two, photon-molecule interaction have been described both by classical electromagnetism lows and perturbation theory. The absorption cross section has been derived by means of Fermi's Golden Rule. In chapter three, the techniques which have been developed to solve the time dependent Schrödinger equation have been summarized. In chapter 4, the quantum wave packet equations have been derived for the dissociation of a diatomic molecule while in chapter 5 the method has been applied to the dissociation of NH^+ , ND^+ , HCl and DCl molecules.

It has been obtained that the HCl and DCl were dissociated directly while the dissociations of NH^+ and ND^+ were indirect types.

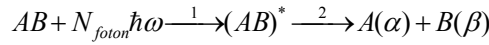
Key Words: Photo-Dissociation, Absorption Cross Section, Photon-Molecule Interaction

1. GİRİŞ

Bir ve daha fazla foton soğurarak bağlı bir molekülün parçalanması olayı foto-ayırışma olarak adlandırılır. Bu olayda, ışık dalgasının elektromanyetik enerjisi molekülün iç enerjisine dönüşür. Eğer moleküle transfer edilen bu enerji (E_{foton}) molekülün bağlanma enerjisini (D_0) (aktivasyon eşiği) aşarsa moleküler bağ bozulur ve molekül kendisini oluşturan parçalara ayrılır. Artan enerji ise ürün atom veya moleküllerin öteleme ($E_{öteleme}$), titreşim ve dönme kuantum durumlarına ($E_{iç}$) aktarılır.

$$E_{artan} = E_{foton} - D_0 = E_{öteleme} + E_{iç}$$

Bir AB molekülünün foto-ayırışması işlemi şematik olarak



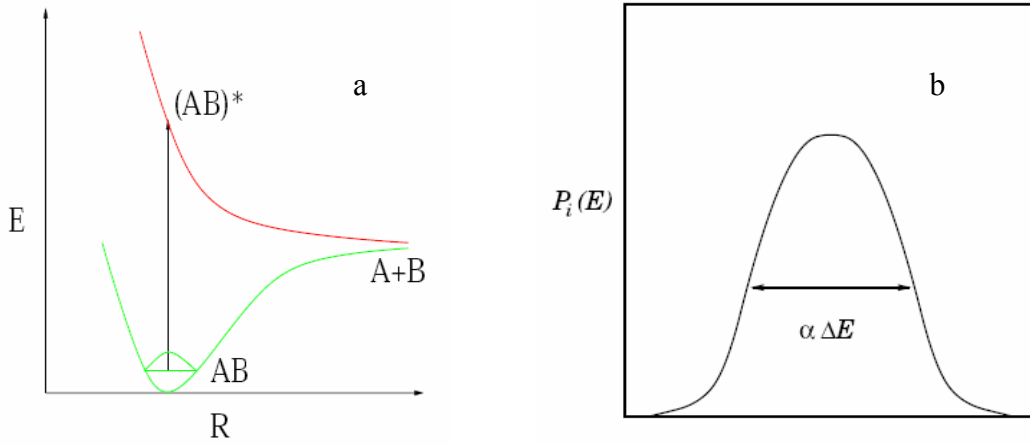
şeklinde gösterilebilir. Burada $\hbar\omega$, frekansı ω olan bir fotonun enerjisi, N_{foton} soğrulan foton sayısıdır. $(AB)^*$ parçalanmadan önceki uyarılmış kompleksi, α ve β ise ürün parçacıkların iç kuantum durumlarını göstermektedir. Foto-ayırışma iki basamaktan oluşmaktadır. Birinci adımda molekül foton soğurmakta, ikinci basamakta ise uyarılmış kompleks parçalanmaktadır. Bir foto-ayırışma probleminde bilinmesi gereken temel noktalar aşağıdaki gibi sıralanabilir:

1. Foton moleküler bağ nasıl etkilemektedir?
2. Ara kompleksin ömrü ne kadardır?
3. Hangi ürünler ortaya çıkmaktadır?
4. Soğrulan enerjinin ürünlerin serbestlik dereceleri arasında dağılımı nasıl olur?
5. Ürünlerin iç enerji dağılımları nasıl olur?
6. Ayırışma ana molekülün kuantum durumlarına ve sıcaklığa bağlı nasıl değişmektedir?

Ayırışma işlemi genel olarak doğrudan ve dolaylı ayırışma olmak üzere iki farklı şekilde gerçekleşir. Ayırışmanın şekli ve yukarıdaki parametrelerin tamamı ana molekülün elektronik durumlarına bağlıdır.

Doğrudan ayırışma işleminde foton, molekülü daha üst elektronik duruma uyardıktan sonra molekül hemen ayrışır. Uyarılan elektronik durum itici bir potansiyele sahiptir ve

parçalanmayı engelleyen bir bariyer içermemektedir (Şekil 1.1(a)). Dolayısıyla uyarılmış kompleksin ömrü çok kısadır (bir titreşim periyodundan daha az). Uyarılmış kompleks çok kısa ömürlü olduğundan, ürün kuantum durumları ve enerjiye bağlı soğurma spektrumu sadece ana (hedef) molekülün taban durum elektron yapısına (ana molekülün başlangıç koordinat dağılımına) bağlı değişmektedir. Direkt ayrışmada soğurma spektrumu Şekil 1.1(b) deki gibidir. Doğrudan ayrışma, ayrılan parçacıklar tamamen itici bir potansiyelin etkisinde hareket ettiklerinden klasik olarak da incelenebilir.

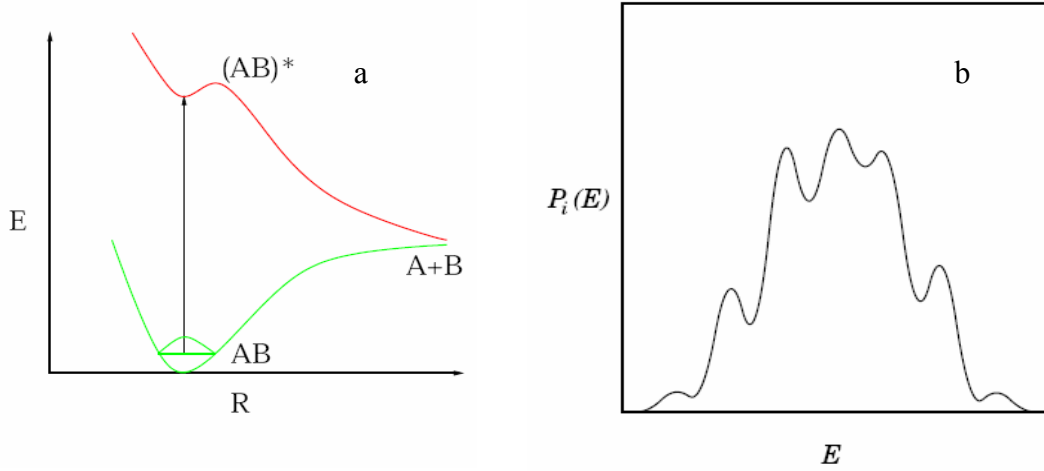


Şekil 1.1. Doğrudan foto ayrışma (a) ve soğurma spektrumu (b).

Doğrudan ayrışmanın tersine, eğer uyarılmış elektronik potansiyel tamamen itici değilse, yani Şekil 1.2(a)'deki gibi ayrışmayı engelleyen bir bariyeri ihtiva ediyorsa uyarılmış kompleks daha uzun ömürlü (birkaç titreşim periyoduna eşit) olur. Bu durumda foton uyarılmış elektronik durumdaki potansiyel kuyusunun yarı-kararlı enerji seviyelerini (rezonans enerji seviyeleri) uyarır ve bir süre sonra tünel etkisi veya titreşim enerji seviyelerinin yeniden dağılımı sonucu ayrışma gerçekleşir. Dolaylı ayrışma spektrumunun en önemli karakteristiği çeşitli rezonans yapıları içermesidir. Bu rezonansların sebebi ayrışma modunun belli bir süre bariyerin sebep olduğu yarı kararlı titreşim seviyeleri tarafından yavaşlamasıdır. Uyarılmış kompleks bariyerin gölgesinde kalan çeşitli yarı kararlı seviyelere sahip olduğundan dolaylı ayrışma tamamen kuantum mekaniksel incelemeyi gerektirir. Dolaylı ayrışmada soğurma spektrumu Şekil 1.2(b) deki gibidir.

Klasik olarak bir parçacık, bariyer enerjisinden daha düşük bir enerji ile bir bariyer içerisine girerse, parçacığın bariyeri aşması imkânsızdır. Ancak enerji, bariyer enerjisinden daha yüksek ise molekül bir seferde ayrışacaktır. Kuantum mekaniksel tanımlamada olay

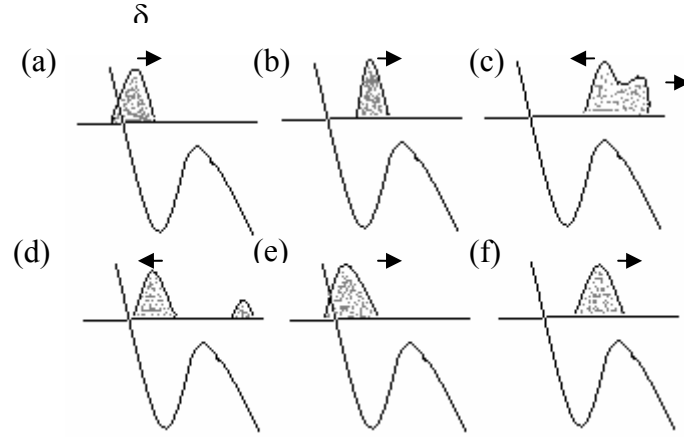
karmaşıktır. Delta fonksiyonu ile gösterilen ve belli bir enerji aralığı içeren bir dalga paketinin potansiyel bariyerine doğru hareketini düşünelim. Dalga paketi başlangıçta şeklini kaybetmeksizin potansiyel bariyerine doğru hareket edecektir.



Şekil 1.2. Dolaylı foto-ayırma (a) ve soğurma spektrumu (b).

Ancak bariyeri yaklaştıkça iki parçaya ayrışacaktır. Ayrılan parçalardan biri bariyeri aşarak hareketine devam edecek, ikincisi ise geriye hareket edecek ve potansiyel duvarına çarparak tekrar bariyeri doğru hareket edecektir. Bu parçada aynı şekilde bariyeri yaklaştıkça iki yeni parçaya ayrışacaktır. Bu işlem ayrışma olayı tamamen gerçekleşinceye kadar devam edecektir. Ayrışma hareketini temsil eden dalga fonksiyonun, uyarılmış elektronik durumu temsil eden ve bir bariyeri (ve dolayısıyla bir potansiyel kuyusuna) sahip potansiyel üzerindeki hareketi şematik olarak Şekil 1.3 de gösterilmiştir[1].

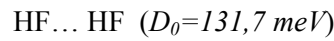
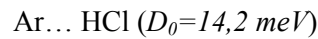
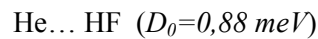
Kimyasal elementlerden her birisinin kendine özgü bir optik spektrumu olduğu gibi atomların, moleküllerin ve çekirdeklerin de belirgin spektrumları vardır. Moleküller radyo frekansı bölgesinden çok kısa dalga boylu x-ışınları veya çekirdekler için gama ışınları bölgesine kadar değişen aralıktaki frekanslarda elektromanyetik ışınım yayar ve soğururlar. Tarihsel olarak, elementlerin optik spektrumları ilk kez on dokuzuncu yüzyılın ortalarında, G.R. Kirchhoff ve R. Bunsen tarafından bulunmasına karşılık, moleküllerin ve çekirdeklerin spektrumları bu yüzyılda tam olarak açıklanabilmiştir[2].



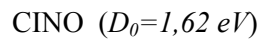
Şekil 1.3. Bariyerli bir potansiyelde dalga paketinin bir boyutta hareketi.

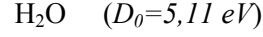
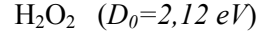
Spektroskopi çalışmaları, elektromanyetik dalganın (fotonun) madde ile etkileşmesi esnasına dayanır. Bu etkileşme, bir elektromanyetik dalganın madde tarafından soğrulması veya yayılması şeklinde gerçekleşir. Bu nedenle spektroskopi çalışmaları temelde soğurma (absorbsiyon) ve salınım (emisyon) spektroskopisi olarak adlandırılırlar. Her iki durumda da elektromanyetik ışın ile sistemin kuantumlu enerji düzeyleri etkileşir ve spektrum sistemin kuantum yapısı hakkında bilgi verir. Yine bu çalışmalar, kullanılan veya oluşan fotonların elektromanyetik dalga spektrumunun hangi bölgesinde olduğuna bağlı olarak ikinci bir isimlendirilmeye tabi tutulur. Örneğin dalga boyu görünür bölgede olan bir elektromanyetik dalganın soğrulması veya salınımı ‘görünür bölge spektroskopisi’ olarak adlandırılır. Morötesi (UV) spektroskopisi, kızılötesi (IR) spektroskopisi, görünür bölge spektroskopisi diğer bazı spektroskopi çeşitleridir.

Spektrumun farklı bölgelerinde yapılan spektroskopi çalışmaları atomların veya moleküllerin farklı özellikleri hakkında bilgi verirler. Morötesi bölgesi; moleküler bağ yapıları ve şekilleri, görünür bölge; elektronik geçişler ve maddelerin elektronik yapılarının durumu, kızılötesi (IR) ve uzak kızılötesi (Far-IR) bölgeleri ise moleküler bağların titreşim durumları ve moleküllerin dönme enerjileri hakkında bilgi verirler. Moleküllerin ayrışma enerjileri ise; kimyasal bağlarla bağlı moleküler bağ için eV , fiziksel bağlarla bağlı Van der Waals molekülleri için ise meV mertebesinde dir. Van der Waals bağlanma ile bağlı moleküller sadece düşük sıcaklık içeren ve zayıf kuvvetlerle bağlıdır. Tipik örnekleri;

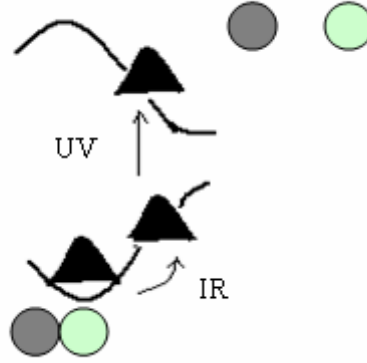


Kimyasal olarak bağlı moleküllerin tipik örnekleri;





şeklinde verilebilir. Burada D_0 , molekülün ayrışma enerjisidir. Moleküller için ayrışma enerji aralığının bu şekildeki genişliği, moleküler bağı koparmak için farklı ışın kaynaklarının kullanımını gerektirir. Van der Walls moleküllerinin parçalanması için bir tek IR (kızıl-ötesi) foton yeterli iken, kimyasal bağın bölünmesi için birkaç IR (kızıl-ötesi) veya bir tek UV (mor-ötesi) fotonu gerekir[1].



Şekil 1.4. Moleküler bağın, UV ve IR dalgalarıyla ayrımı.

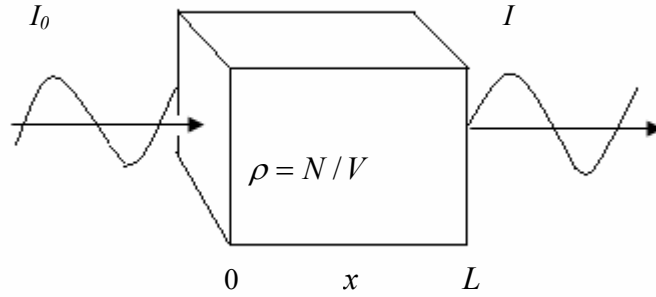
Şekil 1.4 UV ve IR ışınları ile foto-ayrışmayı şematik olarak göstermektedir. UV ışınları yüksek enerjili olduklarından, başlangıçta taban elektronik durumunda bulunan molekül, doğrudan üst elektronik durumlarına uyarılır. Eğer üst elektronik durum kararsız ise, itici kuvvetlerden dolayı molekül çok kısa sürede doğrudan ayrışır. Eğer üst elektronik durum yarı kararlı bir duruma karşılık geliyorsa molekülün ayrışması gecikmeli olarak gerçekleşir veya molekül ayrışmadan kalır.

Bir IR ışını ise taban elektronik enerji durumunda molekülün titreşim ve dönme hareketini uyarır. Eğer molekül birkaç IR dalgasına tabi tutulursa, molekül daha üst titreşim-dönme enerji seviyelerine uyarılır. Öyle ki bu işlem devam ettirildiğinde bağ maksimum uzar ve hatta koparak molekülün ayrışmasına sebep olabilir[3].

2. IŞINIM-MOLEKÜL ETKİLEŞMESİ

2.1 Beer- Lambert Kanunu

Şiddeti $I(0)$ olan bir elektromanyetik dalganın yoğunluğu ρ olan L kalınlığındaki bir moleküler tabakadan geçtiğini düşünelim. Elektromanyetik dalga kesit alanı $\sigma(w)$ ve kalınlığı dx olan bir tabakadan geçerken şiddetinin dI kadar azaldığını kabul edelim(Şekil 2.1).



Şekil 2.1. Beer-Lambert kanununa göre ışığın soğrulması.

Herhangi bir anda şiddeti I olan ışığın dx kalınlıklı kesitten geçerken, soğrulma olasılığı

$$-\frac{dI}{I} = \sigma(w)\rho dx \quad (2.1.1)$$

ile verilir. Gelen ışının L kalınlığındaki moleküler tabakadan soğrulma olasılığı ise denklem (2.1.1)'in integralinin alınmasıyla bulunabilir.

$$\int_{I_0}^I \frac{dI}{I} = -\sigma(w)\rho \int_0^L dx \quad (2.1.2)$$

Burada I_0 gelen ışığın yoğunluğu ve I madde içerisinden geçtikten sonra çıkan ışının yoğunluğudur. İntegral alınıp gerekli işlemler yapılırsa,

$$\ln\left(\frac{I}{I_0}\right) = -\sigma(w)\rho L \quad \text{veya} \quad I = I_0 e^{-\sigma(w)\rho L} \quad (2.1.3)$$

elde edilir. Bu denklem Beer-Lambert kanunu olarak bilinir[4,5]. Burada $\sigma(w)$ soğrulma tesir kesiti olup spektroskopik çalışmalarda ölçülmek istenen önemli bir parametredir. Soğrulma tesir kesiti herhangi bir ortama giren bir ışının hangi oranda soğrulacağını bir ölçüsüdür. Bu bölümde pertürbasyon(düzeltilme) teorisi kullanılarak soğrulma tesir kesitinin hesaplanması üzerinde durulmuştur.

2.2. Zamana Bağlı Pertürbasyon Teorisi

Bir molekülün bir dış alan veya çevrede bulunan diğer parçacıklarla (atom, molekül, elektron...) etkileşmesi pertürbasyona sebep olur. Kararlı bir molekül üzerine gönderilen bir foton molekülü bir an için kararsız hale getirebilir. Bu nedenle, molekülün kararlı durumuna karşılık gelen Hamiltonyen operatörü molekülün foton ile etkileşmesinden dolayı değişecektir. Pertürbasyon kuramı, bu etkileşmeler sonucunda sistemde meydana gelen değişimleri inceler. Pertürbasyon etkisi kuantum mekaniksel bir sistemde hem enerji durumlarını hem de bu durumlara eşlik eden dalga fonksiyonlarının değişimine sebep olacaktır.

Bir kuantum mekaniksel sistemin herhangi bir pertürbasyon etkisinde olmadığı durumdaki (kararlı durum) Hamiltonyen operatörü $\hat{H}_0$, ve zamana bağlı bir dış alanla etkileşmesi durumundan kaynaklanan pertürbasyon terimi $\hat{H}^{(1)}(t)$ olmak üzere zamana bağlı Schrödinger denklemi

$$\left[\hat{H}_0 + \hat{H}^{(1)}(t)\right]\psi = i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi \quad (2.2.1)$$

şeklinde yazılabilir[6,7.]. Kararlı durum Schrödinger denklemi

$$\hat{H}_0 \psi_n^{(0)} = E_n \psi_n^{(0)} \quad (2.2.2)$$

olarak ifade edilebilir. Düzeltilmemiş Schrödinger denkleminin zamana bağlı çözümleri ise

$$|\psi_n(t)\rangle = e^{-iE_n t / \hbar} |\psi_n^{(0)}\rangle \quad (2.2.3)$$

ile verilir. Burada hem $\psi_n^{(0)}$ hem de $\psi_n(t)$ ortonormal fonksiyonlardır. Bu durumda pertürbasyon terimi ilave edilmiş (düzeltilmiş) Schrödinger denkleminin (denklem 2.2.1) çözümü (düzeltilmiş çözüm) $\psi_n(t)$ cinsinden seriye açılabilir.

$$|\psi(t)\rangle = \sum_n a_n(t) |\psi_n(t)\rangle = \sum_n a_n(t) |\psi_n^{(0)}\rangle e^{-iE_n t / \hbar} \quad (2.2.4)$$

$a_n(t)$ açılım katsayıları (zamana bağlı genlik);

$$a_n(t) = \langle \psi_n(t) | \psi(t) \rangle = \langle \psi_n^{(0)} | \psi(t) \rangle e^{-iE_n t / \hbar} \quad (2.2.5)$$

olarak hesaplanır. Açılım katsayılarının mutlak karesi ($P_n(t) = |a_n(t)|^2$) molekülün t anında $\psi_n(t)$ kuantum durumunda bulunma olasılığını verir. Ancak $a_n(t)$ katsayılarının hesaplanması için düzeltilmiş Schrödinger denkleminin çözümü olan $\psi(t)$ dalga fonksiyonun bilinmesi gerekir. Denklem (2.2.4) , denklem(2.2.1) de yerine yazılırsa:

$$(\hat{H}_0 + \hat{H}^{(1)}) \sum_n a_n(t) \psi_n(t) = i\hbar \sum_n \frac{\partial}{\partial t} \{a_n(t) \psi_n(t)\} \quad (2.2.6)$$

denklemini elde edilir. Denklem(2.2.6) düzenlenirse

$$\hat{H}_0 \sum_n a_n(t) \psi_n(t) + \hat{H}^{(1)} \sum_n a_n(t) \psi_n(t) = i\hbar \sum_n \dot{a}_n(t) \psi_n(t) + i\hbar \sum_n a_n(t) \frac{\partial \psi_n(t)}{\partial t} \quad (2.2.7)$$

elde edilir. Düzeltilmemiş zamana bağlı dalga fonksiyonu

$$\hat{H}_0 \psi_n(t) = i\hbar \frac{\partial \psi_n(t)}{\partial t} \quad (2.2.8)$$

denklemini sağladığından denklem (2.2.7) deki bu terimler sadeleştirilebilir. Sadeleştirmeden sonra kalan denklem, soldan $\psi_n(t)^*$ ile çarpılıp ve $\psi_n(t)$ 'nin ortonormal özelliği kullanılırsa $\langle \psi_n(t) | \psi_m(t) \rangle = \delta_{nm}$:

$$\frac{\partial}{\partial t} a_m(t) = -\frac{i}{\hbar} \sum_n \hat{H}_{mn}^{(1)}(t) a_n(t) \quad (2.2.9)$$

Buradaki $\hat{H}_{mn}^{(1)}(t) = \int \psi_m(t) \hat{H}^{(1)}(t) \psi_n(t) d\tau$ dır. Denklem(2.2.9), bütün $a_n(t)$ katsayılarını kapsayan birinci dereceden diferansiyel denklemlerin kümesidir. Aslında bu denklem birinci dereceden zamana bağlı Schrödinger denkleminin kendisidir. Her diferansiyel denklem sisteminde olduğu gibi, burada da başlangıç şartları verilmelidir. Düzeltme terimi $\hat{H}^{(1)}$ 'nin, $t=0$ ile $t=t'$ aralığında tanımlı olduğunu ve $t=0$ anında sistemin $\psi_i^{(0)}$ kuantum durumunda olduğunu varsayalım. O halde, $t=0$ anında $a_i(0)$ hariç tüm diğer indisli katsayılar sıfır olacaktır.

$$a_i(0) = 1 \quad \text{ve} \quad a_n(0) = 0 \quad n \neq i \quad (2.2.10)$$

Bu değerler dikkate alınırsa denklem(2.2.9),

$$\dot{a}_m(t) = -\frac{i}{\hbar} \hat{H}_{mi}^{(1)}(t) \quad (2.2.11)$$

Veya

$$a_m(t) = -\frac{i}{\hbar} \int_0^t \hat{H}_{mi}^{(1)}(t') dt' \quad (2.2.12)$$

elde edilir. Bu denklem, bütün final kuantum durumları için zamana bağlı genlik ifadesidir. Böylece final kuantum durumları f ile gösterilirse,

$$a_f^{(1)}(t) = \frac{-i}{\hbar} \int_0^t \hat{H}_{fi}^{(1)}(t') dt' \quad (2.2.13)$$

t anında sistemin f kuantum durumunda bulunma olasılığı, $a_f^{(1)}(t)$ katsayıların mutlak karesiyle verilir[8,9,10]:

$$P_f(t) = \frac{1}{\hbar^2} \left| \int_0^t \hat{H}_{fi}^{(1)}(t') dt' \right|^2 \quad (2.2.14)$$

2.3. Klasik Elektromanyetik Işınım

Klasik bir elektromanyetik dalga, serbest uzayda Maxwell denklemlerinin bir çözümüdür.

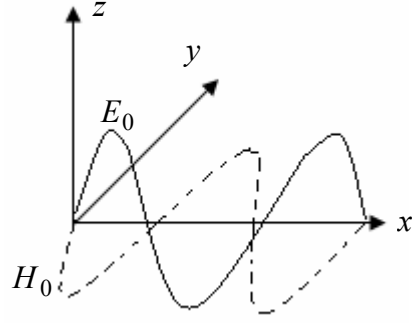
$$\nabla \cdot \vec{E} = 0 \quad (2.3.1)$$

$$\nabla \times \vec{E}(t) = -\mu_0 \frac{\partial \vec{H}(t)}{\partial t} \quad (2.3.2)$$

$$\nabla \cdot \vec{H}(t) = 0 \quad (2.3.3)$$

$$\nabla \times \vec{H}(t) = \varepsilon_0 \frac{\partial \vec{E}(t)}{\partial t} \quad (2.3.4)$$

Burada, $\vec{E}(t)$ elektrik alan şiddeti, $\vec{H}(t)$ manyetik alanın şiddeti, ε_0 vakum elektriksel geçirgenliği ve μ_0 vakum manyetik geçirgenliğidir ($\varepsilon_0 \mu_0 = 1/c^2$). Şekil 2.2 de gösterildiği gibi $+x$ yönünde ilerleyen düzlem polarize bir elektromanyetik dalga düşünelim. Elektromanyetik dalganın elektrik alanı vektörü z yönünde, manyetik alanı vektörü de $-y$ yönünde olsun.



Şekil 2.2. +x yönünde ilerleyen bir elektromanyetik dalga.

Elektrik ve manyetik alan bileşenleri sırasıyla,

$$\vec{E}(t) = +E_0 \sin(kx - \omega t) \hat{k} \quad (2.3.5)$$

$$\vec{H}(t) = -H_0 \sin(kx - \omega t) \hat{j} \quad (2.3.6)$$

şeklinde ifade edilebilir. Bu değerler denklem (2.3.2) de kullanılırsa

$$kE_0 = \mu_0 \omega H_0 \quad (2.3.7)$$

ve denklem(2.3.4) de kullanılırsa,

$$kH_0 = \varepsilon_0 \omega E_0 \quad (2.3.8)$$

elde edilir. Son iki denklemden

$$k = \omega \sqrt{\varepsilon_0 \mu_0} = \omega / c \quad (2.3.9)$$

ve

$$\varepsilon_0 E_0^2 = \mu_0 H_0^2 \quad (2.3.10)$$

bulunur. Burada ayrıca ışığın dalga boyu ile ilgili $\lambda = 2\pi/k = 2\pi c/\omega = c/\nu$ bağıntısı kullanılmıştır. Beer-Lambert kanunuyla bağlantı kurmak için, ışığın şiddetinin I bilinmesi gerekir. Işığın şiddeti elektromanyetik dalganın ortalama enerji, enerji yoğunluğu cinsinden

$$I = cW \quad (2.3.11)$$

olarak ifade edilir. Elektromanyetik teoriye göre, elektrik alanının (E) ortalama enerji yoğunluğu $W_E = \frac{1}{2}\epsilon_0 E^2$ ve manyetik alanın (H) ortalama enerji yoğunluğu $W_H = \frac{1}{2}\mu_0 H^2$ dur. Denklem(2.3.5) ve denklem(2.3.6) da verilen sinüzoidal elektrik ve manyetik alanlar için bir periyotluk bir salınım için ortalama enerji yoğunlukları

$$W_E = \frac{1}{2}\epsilon_0 E^2 \times \frac{\omega}{2\pi} \int_0^{2\pi/\omega} \sin^2(kx - \omega t) dt = \frac{1}{4}\epsilon_0 E_0^2 \quad (2.3.12)$$

$$W_H = \frac{1}{2}\mu_0 H_0^2 \times \frac{\omega}{2\pi} \int_0^{2\pi/\omega} \sin^2(kx - \omega t) dt = \frac{1}{4}\mu_0 H_0^2 \quad (2.3.13)$$

olur. Böylece, denklem(2.3.5) ve denklem(2.3.6) da ki ışığın ortalama enerji yoğunluğu:

$$W = W_E + W_H = \frac{1}{4}\epsilon_0 E_0^2 + \frac{1}{4}\mu_0 H_0^2 = \frac{1}{2}\epsilon_0 E_0^2 \quad (2.3.14)$$

2.4. Işın-Elektrik Dipol Etkileşmesi

Bir elektromanyetik dalga (e.m.d.) ile bir molekülün etkileşmesi, elektromanyetik dalganın elektrik alanı bileşeni ile molekülün elektrikselsel dipolunun etkileşmesi ile eşdeğerdir. z eksenini ile θ açısı yapan bir dipole $+z$ yönünde bir elektrik alanı uygulanırsa dipolun enerjisi

$$\vec{\mu} \cdot \vec{E}(t) = \mu E \cos \theta = \mu_z E_0 \sin(kx - \omega t) \quad (2.4.1)$$

olur. Bir molekül için elektriksel dipol (μ)

$$\vec{\mu} = e \sum_I Z_I \vec{R}_I - e \sum_i \vec{r}_i \quad (2.4.2)$$

ile verilir. $\vec{\mu} \cdot \vec{E}(t)$ terimi doğrudan pertürbasyon Hamiltonyen'i $[\hat{H}^{(1)}(t)]$ olarak kullanılamaz. Çünkü pertürbasyon Hamiltonyen'i, molekülün dâhili (kütle-merkezi) koordinatlarına bağlı, $\vec{E}(t)$ elektrik alanı vektörü ise uzay merkezli bir referans sisteminin bir eksenine göre tanımlanmıştır. Bu güçlükten çıkış yolu, elektriksel dipol etkileşmesini moleküler öteleme öz vektörlerini kullanarak dâhili koordinatlara göre ifade etmektir. Öteleme öz vektörleri

$$\langle \vec{r} | p \rangle = h^{-3/2} \cdot e^{ip\vec{r}/\hbar} \quad (2.4.3)$$

şeklinde tanımlanır. Burada p ve $\vec{r}$, sırasıyla molekülün momentumu ve kütle merkezidir. Bunun için,

$$\langle p_f | \vec{\mu} \cdot E(t) | p_i \rangle = \frac{1}{h^3} \int e^{-ip_f \cdot \vec{r}/\hbar} \mu_z E_0 \sin(kx - \omega t) e^{+ip_i \cdot \vec{r}/\hbar} d\vec{r} \quad (2.4.4)$$

integralini hesaplamak gerekir. Nötr bir molekül için dipol moment operatörü (μ_z) kütle merkezi koordinatından bağımsızdır ve bu yüzden integralin dışına çıkarılabilir. Diğer taraftan ışının dalga boyu (λ), tipik bir molekülün bağ uzunluğundan çok daha uzundur (örneğin UV/görünür bant genişliği 4000 Å iken, tipik bir molekülün boyutu 4 Å civarındadır). Bu nedenle molekül herhangi bir anda ışıdan kaynaklanan sabit bir elektrik alanını görür. Bu nedenle denklem (2.4.4) de x , $\vec{r}$ 'nin x bileşeni ($\bar{x}$) ile yer değiştirebilir. Böylece matris elemanı,

$$\begin{aligned} \langle p_f | \vec{\mu} \cdot E(t) | p_i \rangle &= \frac{\mu_z E_0}{h^3} \int e^{-ip_f \cdot \vec{r}/\hbar} \sin(k\bar{x} - \omega t) e^{+ip_i \cdot \vec{r}/\hbar} d\vec{r} \\ &= \frac{\mu_z E_0}{2ih^3} \int e^{-ip_f \cdot \vec{r}/\hbar + i(k\bar{x} - \omega t) + ip_i \cdot \vec{r}/\hbar} - e^{-ip_f \cdot \vec{r}/\hbar - i(k\bar{x} - \omega t) + ip_i \cdot \vec{r}/\hbar} d\vec{r} \end{aligned}$$

$$= \frac{\mu_z E_0}{2i} \int e^{-i\omega t} \delta(p_f - p_i - p_k) - e^{+i\omega t} \delta(p_f - p_i + p_k) \quad (2.4.5)$$

olarak hesaplanabilir. Burada $p_k = \hbar k \equiv h / \lambda$ ışığın de Broglie momentumudur. Denklem (2.4.5) deki son satırda

$$\langle p' | p \rangle = \delta(p' - p). \quad (2.4.6)$$

ile verilen normalizasyon bağıntısı kullanılmıştır. $\vec{\mu} \cdot \vec{E}(t)$ etkileşmesinin bir sonucu olarak, eğer molekül bir foton soğursa $p_f = p_i + p_k$ olur ve düzeltme terimi (Hamiltonyen'i) dâhili koordinatlarla cinsinden

$$\hat{H}^{(1)}(t) = + \frac{\mu_z E_0}{2i} e^{-i\omega t} \quad (2.4.7)$$

ile ifade edilir. Eğer molekül bir foton yayınlarsa $p_f = p_i - p_k$ olur ve düzeltme terimi

$$\hat{H}^{(1)}(t) = - \frac{\mu_z E_0}{2i} e^{+i\omega t} \quad (2.4.8)$$

olur. Her iki durumda da soğrulan veya yayımlanan fotonun dalga boyu de Broglie bağıntısı ($p = h / \lambda$) ile verildiğinde momentum korunur. Denklem(2.4.5) de ışıktan moleküle momentum transferi kıyaslanabilir küçük bir etkiye sahiptir. Çünkü ışığın momentumu büyüklük olarak, molekülün momentumundan oldukça küçüktür[11,12].

2.5. Fermi'nin Altın Kuralı

Bu bölümde ışının molekül tarafından soğrulması olasılığı ve şartlarını belirleyen Fermi'nin altın kuralı üzerinde durulacaktır. Bu amaçla, denklem(2.4.7) deki düzeltme Hamiltonyen'i, denklem(2.2.9) deki $\hat{H}^{(1)}(t)$ de yerine yazılıp, ($m \rightarrow f, n \rightarrow i$) olarak yeniden düzenlenirse

$$\hat{H}_{fi}^{(1)}(t) = \frac{E_0}{2i} \langle \psi_f(t) | \mu_z | \psi_i(t) \rangle e^{-i\omega t} = \frac{E_0 M_{fi}}{2i} e^{+i(\omega_{fi}-\omega)t} \quad (2.5.1)$$

elde edilir. Burada

$$M_{fi} = \langle \psi_f | \mu_z | \psi_i \rangle \quad (2.5.2)$$

olup, başlangıç $|\psi_i\rangle$ ve final $|\psi_f\rangle$ kuantum durumları arasında elektriksel dipol geçişi (transition dipol moment) matris elemanıdır. $\omega_{fi} = (E_f - E_i)/\hbar$ ise bu geçişe karşılık gelen frekanstır. Denklem(2.5.1) i denklem(2.2.13) de yerine yazılırsa;

$$\begin{aligned} a_{fi}(t) &= -\frac{i}{\hbar} \int_0^t \hat{H}_{fi}^{(1)}(t') dt' \\ &= -\frac{E_0 M_{fi}}{2\hbar} \int_0^t e^{+i(\omega_{fi}-\omega)t'} dt' \\ &= -\frac{E_0 M_{fi}}{2i\hbar} \frac{e^{+i(\omega_{fi}-\omega)t} - 1}{(\omega_{fi} - \omega)} \end{aligned} \quad (2.5.3)$$

elde edilir. Bu denklem t anında f final kuantum durumundaki dalga fonksiyonu genliğini verir. Böylece t anında final kuantum durumunda bulunma olasılığı

$$P_{fi}(t) = |a_{fi}(t)|^2 = \frac{E_0^2 |M_{fi}|^2}{2\hbar^2} \frac{1 - \cos(\omega_{fi} - \omega)t}{(\omega_{fi} - \omega)^2} \quad (2.5.4)$$

olarak bulunur. Final kuantum durumuna geçiş hızı ise

$$k_{fi}(t) = \frac{d}{dt} P_{fi}(t) = \frac{E_0^2 |M_{fi}|^2}{2\hbar^2} \frac{\sin(\omega_{fi} - \omega)t}{(\omega_{fi} - \omega)} \quad (2.5.5)$$

ile verilir. Zaman ilerlerken bu denklemin sağ tarafı artar ve $w_{f_i} - w = 0$ civarında pik yapar ve deneysel olarak da beklendiği gibi sadece $w = w_{f_i}$ rezonans geçişi gerçekleşir. Bu nedenle denklem(2.5.5)'in uzun zaman limiti özellikle önemlidir ve

$$\begin{aligned}
 k_{f_i} &= \lim_{t \rightarrow \infty} k_{f_i}(t) \\
 &= \frac{E_0^2 |M_{f_i}|^2}{2\hbar^2} \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{\sin(w_{f_i} - w)t}{(w_{f_i} - w)} \\
 &= \frac{E_0^2 |M_{f_i}|^2}{2\hbar^2} \pi \delta(w_{f_i} - w). \tag{2.5.6}
 \end{aligned}$$

ile verilir. Bu son denklem ($t \rightarrow \infty$) asimptotik geçiş hızı k_{f_i} için Fermi'nin altın kuralıdır. Ancak denklem bu haliyle çok anlamlı değildir. Aşağıdaki bölümde Fermi'nin altın kuralı, Beer-Lambert kanununda verilen moleküler soğrulma tesir kesitini ($\sigma(w)$) elde etmek için yeniden düzenlenmiştir.

2.6. Soğurma Tesir Kesiti

(2.3.11) ve (2.3.14) denklemleri kullanılırsa, $E_0^2 = \frac{2I}{c\epsilon_0}$ olduğu görülür. Bu değer

(2.5.6) denkleminde kullanılırsa,

$$k_{f_i} = \frac{\pi I |M_{f_i}|^2}{\hbar^2 \epsilon_0 c} \delta(w_{f_i} - w) \tag{2.6.1}$$

bulunur. w frekanslı bir ışının geliş doğrultusuna dik, bir gazın dx kalınlığındaki bir diliminden soğrulmasını düşünelim. Gaz tabakasındaki moleküller tarafından soğrulmadan dolayı ışığın şiddetindeki azalma

$$dI = -c\rho \sum_f \hbar w_{fi} k_{fi} dt = -\rho \sum_f \hbar w_{fi} k_{fi} dx \quad (2.6.2)$$

ile verilir. Buradaki $\rho = N/V$, gaz tabakasındaki molekül yoğunluğudur. $|\psi_i\rangle$ kuantum durumundan $|\psi_f\rangle$ kuantum durumuna geçişten dolayı molekül başına soğrulan enerji $\hbar w_{fi} = E_f - E_i$, ve $k_{fi} dt$ ise $dt = dx/c$ zaman aralığında bir molekülün $|\psi_i\rangle$ kuantum durumundan $|\psi_f\rangle$ kuantum durumuna geçişini yapma olasılığıdır.

Denklem(2.6.2)' i dx 'e bölünüp, k_{fi} için Fermi'nin altın kuralının kullanılmasıyla

$$\begin{aligned} \frac{dI}{dx} &= -\rho \sum_f \hbar w_{fi} k_{fi} \\ &= -\frac{\rho \pi I}{\hbar \epsilon_0 c} \sum_f w_{fi} \delta(w_{fi} - w) |M_{fi}|^2 \\ &= -\frac{\rho \pi I}{\hbar \epsilon_0 c} \sum_f w \delta(w - w_{fi}) |M_{fi}|^2 \\ &= -\sigma_i(w) \rho I \end{aligned} \quad (2.6.3)$$

elde edilir. Burada

$$\sigma_i(w) = \frac{\pi w}{\hbar \epsilon_0 c} \sum_f \delta(w - w_{fi}) |M_{fi}|^2 \quad (2.6.4)$$

ψ_i başlangıç kuantum durumundan toplam soğurma tesir kesitidir. Denklem(2.6.3), daha önce

$$I(l) = I(0) e^{-\sigma(w) \rho l} \quad (2.6.5)$$

olarak gösterilen Beer-Lambert kanununun diferansiyel şeklidir[13,14]. Denklem(2.6.4) daha açık şekliyle

$$\sigma_i(w) = \frac{\pi w}{\hbar \epsilon_0 c} \sum_f \delta(w - w_{fi}) \left| \langle \psi_f | \mu_{fi} \cdot e | \psi_i \rangle \right|^2 \quad (2.6.6)$$

olarak ifade edilebilir. Dirac delta fonksiyonunun

$$\delta(w - w_{fi}) = \hbar \delta(E - E_{fi}) \quad (2.6.7)$$

tanımından yararlanılarak,

$$\sigma_i(E) = \frac{\pi w}{\epsilon_0 c} \sum_f \delta(E - E_f) \left| \langle \psi_f | \mu_{fi} \cdot e | \psi_i \rangle \right|^2 \quad (2.6.8)$$

yazılabilir. Burada $E = \hbar w$ $E_{fi} = E_f - E_i$ dir. Böylece soğurma tesir kesiti, $|\chi_i\rangle = \mu_{fi} \cdot e |\psi_i\rangle$ olmak üzere

$$\sigma_i(E) = \frac{\pi w}{\epsilon_0 c} P_i(E) \quad (2.6.9)$$

olarak elde edilir. Burada $P_i(E)$

$$P_i(E) = \sum_f \langle \chi_i | \psi_f \rangle \delta(E - E_f) \langle \psi_f | \chi_i \rangle \quad (2.6.10)$$

ile verilen soğurma spektrumudur.

Bir molekül bir foton soğurduğu zaman, fotonun enerjisine bağlı olarak molekülün dönme, titreşim veya elektronik durumları uyarılabilir. Ayrıca, elektronik enerji durumu uyarılan bir moleküldeki çekirdekler, elektronik bir geçişten sonra farklı kuvvetlere maruz kalırlar ve molekül titreşmeye başlayarak tepki verebilir.

3. KUANTUM MEKANİKSEL HAREKET DENKLEMLERİ

3.1. Schrödinger Dalga Denklemleri

Üç boyutlu uzayda lineer momentumu p ve kütlesi m olan serbest bir parçacığın (herhangi bir potansiyel alanı içinde olmayan parçacığın) toplam enerjisi

$$E = \frac{p^2}{2m} \quad (3.1.1)$$

olarak sadece kinetik enerjiden ibarettir. De Broglie bağıntılarına göre, parçacığın enerjisi ve lineer momentumu bu parçacığı temsil eden dalga paketinin dalga sayısı (k) ve açısal frekansı (ω) cinsinden

$$p = \hbar k \quad \text{ve} \quad E = \hbar \omega \quad (3.1.2)$$

olarak yazılabilir.

Bir dalga paketinin düzlem dalgalar cinsinden Fourier açılımı

$$\Psi(\vec{r}, t) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \phi(\vec{k}) e^{i(\vec{k} \cdot \vec{r} - \omega t)} d\vec{k} \quad (3.1.3)$$

şeklinde yazılır. Bu ifade enerji ve momentum cinsinden yeniden yazılırsa,

$$\Psi(\vec{r}, t) = \frac{1}{2\pi\hbar} \int_{-\infty}^{\infty} \phi(\vec{p}) e^{i(\vec{p} \cdot \vec{r} - Et)/\hbar} d\vec{p} \quad (3.1.4)$$

olur. Bu ifadenin zamana göre 1.türevi ve konuma göre 2.türevi alınır:

$$\frac{\partial \Psi}{\partial t} = \frac{-i}{2\pi\hbar^2} \int_{-\infty}^{\infty} E \phi(\vec{p}) e^{i(\vec{p} \cdot \vec{r} - Et)/\hbar} d\vec{p} \quad (3.1.5)$$

$$\hat{\nabla}_r^2 \Psi = \frac{-1}{2\pi \hbar^3} \int_{-\infty}^{\infty} p^2 \phi(\vec{p}) e^{i(\vec{p} \cdot \vec{r} - Et)/\hbar} d\vec{p} \quad (3.1.6)$$

$p^2 = 2mE$ bağıntısı kullanıldığında

$$i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2m} \hat{\nabla}_r^2 \Psi \quad (3.1.7)$$

olduğu görülür. Bu bağıntı 1926 yılında Erwin Schrödinger tarafından elde edilen Schrödinger denklemidir. Operatör kavramı açısından bakıldığında, toplam enerji (Hamiltonyen) operatörü

$$\hat{H} \rightarrow i\hbar \frac{\partial}{\partial t}$$

veya serbest parçacık için

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \hat{\nabla}_r^2$$

şeklinde ifade edilir. Diğer taraftan $U(r,t)$ gibi bir potansiyel alanı içerisinde hareket eden bağlı bir parçacık için Hamiltonyen operatörü

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \hat{\nabla}_r^2 + \hat{U}(r,t) \quad (3.1.8)$$

olur. Bu durumda (3.1.7) denklemi

$$i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} = \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_r^2 + \hat{U}(r,t) \right] \Psi(\vec{r}, t) \quad (3.1.9)$$

olur. Bu denklem relativistik Schrödinger denklemi veya Dirac denklemi olarak adlandırılır. Eğer $\hat{U} = \hat{V}(r)$ şeklinde zamandan bağımsız ise, potansiyel enerji olarak adlandırılır. Böylece $\hat{V}(r)$ gibi bir potansiyelin etkisinde hareket eden bir parçacık için (3.1.7) denklemi

$$i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} = \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_r^2 + \hat{V}(r) \right] \Psi(\vec{r}, t) \quad (3.1.10)$$

şeklini alır. Bu denklem relativistik olmayan veya kararlı durum Schrödinger denklemi olarak adlandırılır. Şimdiye kadar, bu iki denklemin her sisteme uygulanabilen genel çözümleri mümkün olmamış ise de, Dirac denkleminin relativistik olmayan Schrödinger denklemine göre çözümü daha karmaşıktır. Diğer taraftan relativistik olmayan Schrödinger denklemi günümüzde birçok sistem için çözülebilmektedir.

Relativistik olmayan Schrödinger denkleminin çözümü için en genel yaklaşım kapalı-kuplaj (close-coupling) metodunu kullanmaktır. Kapalı-kuplaj metoduna göre, eğer Hamiltonyen operatörü

$$\hat{H} = \hat{H}(\vec{r}) + \hat{H}(t) \quad (3.1.11)$$

şeklinde bir birinden bağımsız değişkenlerin fonksiyonu olan terimlerin toplamı şeklinde yazılabilirse, dalga fonksiyonu da aynı değişkenlerin fonksiyonu olan terimlerin çarpımları şeklinde yazılabilir.

$$\Psi(\vec{r}, t) = \psi(\vec{r}) \cdot \psi(t) \quad (3.1.12)$$

(3.1.10) denklemindeki Hamiltonyen operatörü zamandan bağımsız olduğundan

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi(\vec{r}) \cdot \psi(t) = \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_r^2 + \hat{V}(r) \right] \psi(\vec{r}) \cdot \psi(t) \quad (3.1.13)$$

yazılabilir. Denklemin her iki tarafı $\psi(\vec{r}) \cdot \psi(t)$ ye bölünürse

$$\frac{i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi(t)}{\psi(t)} = \frac{\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_r^2 + \hat{V}(r) \right] \psi(\vec{r})}{\psi(\vec{r})} \quad (3.1.14)$$

elde edilir. Bu denklemin her $\vec{r}$ ve t değeri için sağlanabilmesi ancak her iki tarafın aynı sabite eşit olması ile mümkündür.

$$\frac{i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi(t)}{\psi(t)} = E \quad \Rightarrow \quad i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi(\vec{r}, t) = E \psi(\vec{r}, t) \quad (3.1.15)$$

$$\frac{\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_r^2 + \hat{V}(r) \right] \psi(\vec{r})}{\psi(\vec{r})} = E \quad \Rightarrow \quad \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_r^2 + \hat{V}(r) \right] \psi(\vec{r}) = E \psi(\vec{r}) \quad (3.1.16)$$

Bu denklemlerden ilki zamana bağılı, ikincisi de zamandan bağımsız Schrödinger denklemi olarak adlandırılır. Zamandan bağımsız kuantum dinamiğinde genel olarak zamandan bağımsız Schrödinger denklemi çözülerek atomların, moleküllerin ve katıların sahip olduğu enerji öz değerleri ve öz fonksiyonları hesaplanır. Daha sonra sistemin dinamiği bu öz değerler ve öz fonksiyonlar cinsinden açıklanır[15].

3.2. Çekirdeklerin ve Elektronların Hareketlerinin Ayrılması

Herhangi bir kuantum mekaniksel sistemde hem elektronların hem de çekirdeklerin hareketleri aynı anda dikkate alındığında Schrödinger denkleminin çözümü imkânsız hale gelir. Bir molekülde elektronlar, çok daha ağır olan çekirdeklere göre çok hızlı hareket ederler. Çekirdeklerin en küçük yer değiştirmeleri durumuna, elektronlar çok hızlı bir şekilde yer değiştirerek bu yeni duruma adapte olurlar. Bu nedenle çekirdekler, çok hızlı hareket eden elektronlara göre durgun kabul edilebilirler. Bu özellik ilk olarak 1927 de Max Born ve J. Robert Oppenheimer tarafından dikkate alınarak elektronik ve çekirdek hareketleri için ayrı ayrı kuantum mekaniksel hareket denklemleri elde edildi. Born-Oppenheimer yaklaşımı olarak adlandırılan bu yaklaşımda çekirdekler farklı konfigürasyonlarda durgun kabul edilip sadece elektronların hareketlerini tanımlayan, ancak çekirdekler arası mesafelere parametrik olarak bağılı olan elektronik Schrödinger dalga denklemi elde edilir[14].

Moleküler dalga fonksiyonu hem elektronik hem de çekirdeklerin koordinatlara bağılıdır. İki atomlu bir AB molekülü dikkate alındığında, $R_1, R_2, \dots, R_n$, A ve B atomlarına ait elektronların koordinatlarını, r ise çekirdekler arası mesafeyi temsil etsin. Böylece hem elektronların hem de çekirdeklerin hareketlerini birlikte temsil eden dalga fonksiyonu r ve R_i cinsinden kısaca $\Psi = \Psi(r, R_i)$ olarak ifade ediliş olsun. Elektron sayısı n olan iki atomlu A-B molekülü için Schrödinger denklemi

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2\mu} \hat{\nabla}_r^2 - \frac{\hbar^2}{2m} \sum_{i=1}^n \hat{\nabla}_{R_i}^2 + \hat{V} \right) \Psi = E\Psi \quad (3.2.1)$$

şeklinde yazılabilir. Burada Ψ , elektronların ve çekirdeklerin için toplam dalga fonksiyonu ve E toplam enerjidir. Parantez içindeki ilk terim, indirgenmiş kütlesi μ olan A-B molekülünün nükleer kinetik enerjisi, ikinci terim, n tane elektron için kinetik enerji terimi ve $\hat{V}$ toplam etkileşme potansiyel enerjisidir. Toplam potansiyel enerji, elektron-elektron, elektron çekirdek ve çekirdek-çekirdek Coulomb etkileşme terimlerinin toplamından ibarettir.

$$\hat{V} = \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{eN} + \hat{V}_{NN} \quad (3.2.2)$$

Burada $\hat{V}_{ee}$ elektronlar arası itici Coulomb etkileşmesini, $\hat{V}_{eN}$ elektronlarla çekirdekler arasındaki çekici Coulomb etkileşmesini ve $\hat{V}_{NN}$ çekirdekler arası itici Coulomb etkileşmesini temsil etmektedir. Bu terimler sırasıyla;

$$\hat{V}_{ee} = \sum_{i,j=1}^n \frac{e^2}{R_{ij}} \quad (3.2.3)$$

$$\hat{V}_{eN} = - \sum_{i=1}^n \frac{Z_A e^2}{R_{iA}} - \sum_{i=1}^n \frac{Z_B e^2}{R_{iB}} \quad (3.2.4)$$

$$\hat{V}_{NN} = \frac{Z_A Z_B e^2}{r} \quad (3.2.5)$$

olarak ifade edilebilir. Burada Z_A ve Z_B çekirdeklerin yük sayılarını göstermektedir.

Born-Oppenheimer yaklaşımına göre çekirdeklerin kütlesi elektronların kütlesi yanında sonsuz büyüklüktedir. Dolayısıyla çok ağır olan çekirdekler çok hareketli olan elektronlar yanında durgun kabul edilebilir. Bu durumda kinetik enerjileri sıfır olur.

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu} \hat{\nabla}_r^2 = 0 \quad , \quad \mu_{\alpha \rightarrow \infty} \quad (3.2.6)$$

Bu durumda Schrödinger denklemi:

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m} \sum_{i=1}^n \hat{\nabla}_{R_i}^2 + \hat{V}(R;r) \right) \psi_{el}(R;r) = E(r) \psi_{el}(R;r) \quad (3.2.7)$$

Bu denklemde Hamiltonyen operatörü, durgun çekirdekler etrafında hareket eden elektronların hareketini temsil eder ve Schrödinger denklemi elektronik Schrödinger denklemi olarak adlandırılır. Özel olarak $r=r_l$ olarak alınırsa, elektronik Schrödinger denklemi

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m} \sum_{i=1}^n \hat{\nabla}_{R_i}^2 + \hat{V}(R;r_l) \right) \psi_{el}(R;r_l) = E(r_l) \psi_{el}(R;r_l) \quad (3.2.8)$$

olur. Bu denklem çözülürse $\psi_{el}(R;r_l)$ öz fonksiyonu ve $E(r_l)$ öz değeri elde edilir. Benzer şekilde $r=r_2$ olarak alınırsa farklı bir öz fonksiyon $\psi_{el}(R;r_2)$ ve öz değer $E(r_2)$ bulunacaktır. Aynı işlem bütün farklı r değerleri için de devam edecektir. Böylece elektronik Schrödinger denkleminin öz değerleri ve öz fonksiyonları çekirdekler arası mesafeye parametrik olarak bağlı olacaklardır. Çekirdekler arası mesafelerin bütün farklı konfigürasyonları için elektronik dalga fonksiyonu hesaplandıktan sonra hem elektronların hem de çekirdeklerin hareketlerini birlikte tanımlayan moleküler dalga fonksiyonu,

$$\Psi(R,r) = \psi_{el}(R;r) \chi_n(r) \quad (3.2.9)$$

olarak ifade edilebilir. Burada $\chi_n(r)$, çekirdeklerin koordinatlarına bağlı dalga fonksiyonudur. Denklem (3.2.9) u denklem(3.2.1) de kullanılırsa,

$$\begin{aligned} \left(-\frac{\hbar^2}{2\mu} \hat{\nabla}_r^2 - \frac{\hbar^2}{2m} \sum_{i=1}^n \hat{\nabla}_{R_i}^2 + \hat{V}(R,r) \right) \psi_{el}(R,r) \chi_n(r) &= E \psi_{el}(R,r) \chi_n(r) \\ \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \sum_{i=1}^n \hat{\nabla}_{R_i}^2 + \hat{V}(R,r) \right) \psi_{el}(R,r) \chi_n(r) &+ \left(-\frac{\hbar^2}{2\mu} \hat{\nabla}_r^2 \right) \psi_{el}(R,r) \chi_n(r) \\ &= E \psi_{el}(R,r) \chi_n(r) \end{aligned} \quad (3.2.10)$$

bulunur. Bu denklemde elektronik koordinatlara bağılı $\hat{\nabla}_i$ operatörünün $\chi_n(R)$ fonksiyonu üzerinde bir etkisi yoktur. Ancak çekirdeklerin koordinatlarına bağılı $\hat{\nabla}^2$ operatörünün $\psi_{el}(r, R)$ ve $\chi_n(R)$ fonksiyonlarının her ikisi üzerinde etkisi söz konusudur. Elektronik hareketi temsil eden terim yerine (3.2.7) kullanarak

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2\mu} \hat{\nabla}_r^2 + E(r) \right) \psi_{el}(R; r) \chi_n(r) = E \psi_{el}(R; r) \chi_n(r) \quad (3.2.11)$$

bulunur. Elektronik dalga fonksiyonu çekirdekler arası mesafeye sadece parametrik olarak bağılıdır. Bu nedenle denklem (3.2.11)

$$\psi_{el}(R; r) \left(-\frac{\hbar^2}{2\mu} \hat{\nabla}_r^2 + E(r) \right) \chi_n(r) = E \psi_{el}(R; r) \chi_n(r) \quad (3.2.13)$$

şeklinde yazılabilir. Her iki taraf $\psi_{el}(R; r)$ ile bölünürse ve ayrıca $U(r)=E(r)$ olarak alınırsa,

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2\mu} \hat{\nabla}_r^2 + U(r) \right) \chi_n(r) = E \chi_n(r) \quad (3.2.14)$$

bulunur. Bu denklem, elektronların oluşturduğu potansiyel enerji içerisinde çekirdeklerin hareketini temsil eden Schrödinger dalga denklemdir. Ancak elektronların etkisi çekirdekler arası mesafeye parametrik olarak bağılı olan $U(R)$ terimi içerisinde. Dolayısıyla, elektronik Schrödinger denkleminin öz değerleri, nükleer hareket için potansiyel enerji fonksiyonu görevini görürler. Böylece Born-Oppenheimer yaklaşımı kullanılarak bir molekül için karmaşık bir problem olan Schrödinger denklemi, elektronların ve çekirdeklerin hareketlerinin ayrılmasıyla nispeten daha basit denklem(3.2.8) ve denklem(3.2.14) gibi iki denkleme indirgenmiş olur.

3.3. Zamana Bağlı Schrödinger Denklemi ve Çözümü

Bazı atom-molekül, molekül-molekül ve foton-molekül etkileşimleri femto saniye veya atosaniye mertebesindeki çok kısa zaman aralıklarında gerçekleşmektedir. Çoğunlukla serbest radikalleri içeren bu tür reaksiyonlarda kuantum mekaniksel büyüklükleri ölçmek çok zordur.

Kuantum mekaniğinde herhangi bir t anında fiziksel bir sistemin durumu $\psi(\vec{r}, t)$ gibi bir dalga fonksiyonu ile tanımlanır. Sistemin kuantum mekaniksel durumunu temsil eden dalga fonksiyonunun belirlenmesi ile sistemin sahip olduğu birçok kuantum mekaniksel büyüklük belirlenebilir. Sistemin kuantum durumlarının zamanla değişimini incelemek için zamana bağlı Schrödinger dalga denkleminin çözümüne ihtiyaç duyulur.

$\vec{r}$, konum vektörü olmak üzere, zamana bağlı Schrödinger denklemi $t \rightarrow t + \Delta t$ aralığında integre edilirse, $t + \Delta t$ anındaki dalga fonksiyonu t anındaki dalga fonksiyonu cinsinden

$$\psi(\vec{r}, t + \Delta t) = e^{-i\frac{\hat{H}}{\hbar}\Delta t} \psi(\vec{r}, t) \quad (3.3.1)$$

olarak elde edilir. Ancak ikinci dereceden bir diferansiyel olan Hamiltonyen operatörünün exponansiyelini içermesinden dolayı bu çözüm pratikte kullanılamaz. Matematiksel olarak exponansiyel terimden kurtulmanın yolu, bu terimi bir Taylor serisi cinsinden açmaktır. Böylece denklem (3.3.1) Taylor açılımı kullanılarak ($\hbar = 1$ için)

$$e^{-i\hat{H}\Delta t} \Psi(\vec{r}, t) = \left[\Psi(\vec{r}, t) - i\hat{H}\Delta t \Psi(\vec{r}, t) - (\hat{H}\Delta t)^2 \frac{1}{2} \Psi(\vec{r}, t) - i(\hat{H}\Delta t)^3 \frac{1}{3!} \Psi(\vec{r}, t) + \dots \right] \quad (3.3.2)$$

şeklinde ifade edilebilir. Bu durumda zamana bağlı Schrödinger denkleminin çözümü

$$\Psi(\vec{r}, t + \Delta t) = \left[\Psi(\vec{r}, t) - i\hat{H}\Delta t \Psi(\vec{r}, t) - (\hat{H}\Delta t)^2 \frac{1}{2} \Psi(\vec{r}, t) - i(\hat{H}\Delta t)^3 \frac{1}{3!} \Psi(\vec{r}, t) + \dots \right] \quad (3.3.3)$$

şeklinde olur. Reaksiyon dinamiğinin kuantum mekaniksel incelenmesinde zamana bağlı Schrödinger denkleminin çok küçük zaman adımları kullanılarak geniş yayılım zamanı için çözülmesi gerekir. Geniş yayılım zamanları ise yansıma ve bilgisayar zamanı gibi pek çok

problemi beraberinde getirmektedir. Bu nedenle, bu serinin pratikte kullanılması oldukça güç olmasına rağmen, zamana bağlı Schrödinger denkleminin çözümünün Hamiltonyen operatörünün defalarca dalga fonksiyonu ile çarpımını gerektirdiğini göstermesi açısından önemlidir. Zamana bağlı Schrödinger denkleminin çözümü için günümüzde birkaç metot geliştirilmiştir. Geliştirilen bu teknikler vasıtasıyla, inelastik saçılma, reaktif saçılma ve foto-ayırışma gibi kuantum mekaniğinin önemli birçok problemi zamana bağlı olarak incelenebilmektedir.[16].

3.3.1. İkinci dereceden diferansiyel alma metodu

Zamana bağlı Schrödinger denklemini çözmek için geliştirilen ilk metot McCoulough ve Wyatt tarafından geliştirilen sonlu fark metodu ile bu metodun geliştirilmesi sonucu Aşkar ve Çakmak tarafından elde edilen ikinci dereceden diferansiyel alma metodudur.

Aşkar ve Çakmak $\exp(-i\hat{H}\Delta t)$ operatörünün başlangıç dalga fonksiyonu üzerinde etkisini hesaplamak için Taylor açılımının kullanılabileceğini ve bunun için üstel ifadede,

$$e^{-iH\Delta t} = 1 - i\hat{H}\Delta t \quad (3.3.1.1)$$

şeklinde sadece birinci dereceden terimlerin kullanılmasının yeterli olacağını ifade etmişlerdir. Burada Δt zaman adımı için üstel operatör

$$\hat{U}(\Delta t) = e^{-iH\Delta t} \quad (3.3.1.2)$$

ve kompleks eşleniği

$$\hat{U}^+(\Delta t) = e^{iH\Delta t} \quad (3.3.1.3)$$

olmak üzere, $t + \Delta t$ ve $t - \Delta t$ anındaki dalga fonksiyonları

$$\psi(\vec{r}, t + \Delta t) = \hat{U}(\Delta t)\psi(\vec{r}, t) \quad (3.3.1.4)$$

$$\psi(\vec{r}, t - \Delta t) = \hat{U}^+(\Delta t)\psi(\vec{r}, t) \quad (3.3.1.5)$$

olarak yazılır. Denklem (3.3.1.4) ve (3.3.1.5) taraf tarafa çıkarılarak $e^{-iH\Delta t}$ ve $e^{iH\Delta t}$ terimleri Taylor serisine açılarak, birinci mertebeden sonraki terimler ihmal edildiğinde

$$\psi(\vec{r}, t + \Delta t) = \psi(\vec{r}, t - \Delta t) - 2i\hat{H}\Delta t\psi(\vec{r}, t) \quad (3.3.1.6)$$

elde edilir. Eğer Hamiltonyen operatörü Hermityen ise ikinci dereceden yayılım metodunda hem dalga fonksiyonunun normu hem de enerji korunur. İkinci dereceden yayılım metodunda yakınsaklığın sağlanması için zaman adımı Δt ' in yeterince küçük seçilmesi gerekir. Pratikte

$\Delta t < \frac{0,2\hbar}{E_{\max}}$ seçiminin iyi sonuçlar verdiği görülmüştür. Ancak zaman adımının çok küçük

seçilmesi çok boyutlu problemlere bu metodun uygulanmasını zorlaştırmaktadır. Diğer taraftan, Taylor serisi açılımındaki yüksek dereceden terimlerin ihmal edilmesinden dolayı hatalar zamanla artmaktadır.

Genellikle sayısal uygulamalarda zamana bağlı Schrödinger denkleminin çözümünde sonlu koordinat aralıkları kullanılmaktadır. Hâlbuki dalga fonksiyonunun geniş yayılım zamanları için hesaplanması gerekir. Bu bakımdan sonlu bir koordinat aralığının sonunda dalga fonksiyonunun yansımaları engellemek için negatif üstel sönümlü bir potansiyel kullanılır. Bu metotta böyle bir potansiyelin kullanılması ile normdaki hata üstel olarak artmaktadır. Normalizasyonun artması kuantum fiziği postulatlarına aykırı bir durumdur.

3.3.2. Operatör Ayırma Metodu

Zamana bağlı Schrödinger denkleminin çözümünde en önemli gelişme kinetik enerji operatörünün dalga fonksiyonu üzerindeki etkisinin hesaplanmasında Fourier Dönüşüm tekniğinin kullanılmasıdır. Feit ve Fleck zamana bağlı Schrödinger denkleminin çözümü için Fourier Dönüşüm tekniğini dayanan operatör ayırma metodunu geliştirdiler.

Eğer Hamiltonyen operatörü zamandan bağımsız ise basitçe $\hat{H}$ operatörü yerine $\hat{H} = \hat{T} + \hat{V}$ olarak alınabilir. Böylece $t + \Delta t$ anındaki dalga fonksiyonu

$$\psi(\vec{r}, t + \Delta t) = e^{-i(\hat{T} + \hat{V})\Delta t} \psi(\vec{r}, t) \quad (3.3.2.1)$$

şeklinde ifade edilebilir. Potansiyel ve kinetik enerji operatörleri komutatif (yer değiştirebilir) operatörler olmadığından $e^{-i(\hat{T} + \hat{V})\Delta t}$ terimi basitçe $e^{-i\hat{T}\Delta t}$ ve $e^{-i\hat{V}\Delta t}$ terimlerinin çarpımı

şeklinde yazılamaz. Ancak Hamiltonyen operatöründe yeni bir düzenleme ile $e^{-i(\hat{T}+\hat{V})\Delta t}$ teriminin ayrı terimler cinsinden yazılmasına imkân verir. Bunun için Baker-Campbell-Hausdorf teoremi kullanılabilir. Bu teoreme göre $\hat{A}, \hat{B}$ ve $\hat{C}$ birer operatör olmak üzere,

$$e^{(\hat{A})}e^{(\hat{B})}e^{(\hat{C})} = \exp\left(\hat{A} + \hat{B} + \hat{C} + \frac{1}{2}[\hat{A}, \hat{B}] + \frac{1}{2}[\hat{A}, \hat{C}] + \frac{1}{2}[\hat{B}, \hat{C}] + \frac{1}{12}[[\hat{A}, \hat{B}], \hat{A} + \hat{B} + \hat{C}] + \dots\right) \quad (3.3.2.2)$$

eşitliği yazılabilir. $\hat{A}, \hat{B}$ ve $\hat{C}$ operatörleri

$$\hat{A} = \hat{C} = -i\frac{\hat{T}}{2}\Delta t \quad \text{ve} \quad \hat{B} = -i\hat{V}\Delta t \quad (3.3.2.3)$$

olarak seçilirse, denklem (3.3.2.2) den

$$e^{-i\frac{\hat{T}}{2}\Delta t} e^{-i\hat{V}\Delta t} e^{-i\frac{\hat{T}}{2}\Delta t} = e^{-i(\frac{\hat{T}}{2} + \hat{V} + \frac{\hat{T}}{2})\Delta t + O(\Delta t)^3} \approx e^{-i\hat{H}\Delta t} \quad (3.3.2.4)$$

elde edilir. Böylece kinetik ve potansiyel enerji operatörleri birbirinden ayrılmış olarak zamana bağlı Schrödinger denkleminin çözümü

$$\psi(\hat{r}, t + \Delta t) = e^{-i\frac{\hat{T}}{2}\Delta t} e^{-i\hat{V}\Delta t} e^{-i\frac{\hat{T}}{2}\Delta t} \psi(\hat{r}, t) \quad (3.3.2.5)$$

şeklinde bulunur. Son denklem potansiyel ve radyal kinetik enerji operatörlerinin dalga fonksiyonu üzerindeki etkisinin sırasıyla koordinat ve momentum uzayında hesaplanmasını mümkün kılmaktadır.

Açısız kinetik enerji operatörü T_θ 'ın dalga fonksiyonu üzerine etkisi ise açısız kinetik enerji operatörünün lokal olduğu bir uzayda yapılır. Operatör ayırma metodunda hata Δt^3 mertebesiyle değişmektedir. Yapılan çalışmalarda $\Delta t < \frac{\pi\hbar}{3\Delta V}$ şeklinde yeterince küçük seçildiğinde iyi sonuçların elde edileceği görülmüştür[17,18]. Burada $\Delta V = V_{\max} + V_{\min}$ olup potansiyel aralığını tanımlar. Bu metot ayrıca bir negatif potansiyelin kullanılmasına imkân

verir ve norm kısa yayılım zamanları için korunmaktadır. Bu özelliğinden dolayı operatör ayırma metodu, ikinci dereceden yayılım metoduna göre daha kullanışlı bir metottur.

Diğer taraftan Hamiltonyen operatörünün zamana bağlı olması durumunda (3.3.2.5) denklemi geçerli değildir. Ancak Kouri ve arkadaşları[19,20] tarafından Hamiltonyen operatörünün zamana bağlı olması durumunda operatör ayırma metodunun yayılım bağıntısının

$$\psi(\hat{r}, t + \Delta t) = e^{-i\frac{\hat{V}(t+\Delta t)}{2}\Delta t} e^{-i\hat{T}\Delta t} e^{-i\frac{\hat{V}(t)}{2}\Delta t} \psi(\hat{r}, t) \quad (3.3.2.6)$$

şeklinde yazılabileceğini göstermişlerdir.

3.3.3. Chebychev Polinomları Açılım Metodu

(3.3.2) denkleminde görüldüğü gibi zamana bağlı Schrödinger denkleminin çözülebilmesi için, (3.3.1) denklemindeki üstel ifadenin uygun polinomlar cinsinden seriye açılması gerekir. Kosloff ve Tal-Ezer üstel terimin seriye açılımında en uygun polinomların kompleks Chebychev polinomları olduğunu gösterdi[21]. Kosloff ve Tal-Ezer $e^{-ix\Delta t}$ şeklindeki bir üstel ifadenin kompleks Chebychev polinomları cinsinden

$$e^{-ix\Delta t} \cong \sum_{n=0}^N a_n(\Delta t) \times P_n(-ix) \quad (3.3.3.1)$$

şeklinde seriye açılabilirliğini gösterdi. Burada a_n açılım katsayıları ve P_n ise kompleks Chebychev polinomlarını göstermektedir. Kompleks Chebychev polinomları argümanlarının $[-i, +i]$ aralığında olması durumunda tanımlıdır. Bu nedenle x argümanının aldığı değerlerin $[-1, 1]$ aralığında olması gerekir. Benzer bir denklem olan $e^{-iH\Delta t}$ in de kompleks Chebychev polinomları cinsinden seriye açılabilmesi için Hamiltonyen operatörünün öz değer aralığının $[-1, 1]$ aralığında olacak şekilde skalalandırılması gerekir. Hamiltonyen operatörünün skalalandırılmış şekli

$$\hat{H}_{norm} = \frac{\hat{H} - (R + V_{min})}{R} = \frac{\hat{H} - V_{min}}{R} - 1 \quad (3.3.3.2)$$

şeklinde ifade edilir. Burada V_{min} potansiyel enerjinin minimum değeridir. Hamiltonyen operatörünü skalalandırılmış Hamiltonyen ile yer değiştirmek için

$$\begin{aligned}
 e^{-iH\Delta t} &= e^{-iH\Delta t} \cdot e^{-i(R+V_{min})\Delta t} \cdot e^{i(R+V_{min})\Delta t} = e^{-i(R+V_{min})\Delta t} e^{-i[\hat{H}-(R+V_{min})]\Delta t \frac{R}{R}} \\
 &= e^{-i(R+V_{min})\Delta t} e^{-i\frac{[\hat{H}-(R+V_{min})]R\Delta t}{R}} \\
 &= e^{-i(R+V_{min})\Delta t} e^{-iH_{norm}R\Delta t}
 \end{aligned} \tag{3.3.3.3}$$

şeklinde yazılır. Burada E_{max} ve E_{min} enerji öz değerleri aralığının maksimum ve minimumu

$$E_{max} = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2m(\Delta r)^2} + V_{max}, \quad E_{min} = V_{min} \tag{3.3.3.4}$$

olmak üzere,

$$R = (E_{max} - E_{min})/2 \tag{3.3.3.5}$$

ile verilir. Böylece üstel ifade

$$e^{-i\hat{H}\Delta t} = e^{-i(R+V_{min})\Delta t} \sum_{k=0}^N C_k J_k(R\Delta t) i^k P_n(-i\hat{H}_{norm}) \tag{3.3.3.6}$$

olur. Burada J_k Bessel fonksiyonlarını göstermektedir. Burada C_k katsayıları ise

$$C_k = \begin{cases} 1 & k=0 \\ 2 & k>2 \end{cases} \tag{3.3.3.7}$$

olarak tanımlanır. Üstel ifade yerine yazılırsa $t_0 + \Delta t$ anındaki dalga fonksiyonu t_0 anındaki dalga fonksiyonu cinsinden

$$\Psi(\vec{r}, t_0 + \Delta t) = e^{-i\hat{H}\Delta t} \Psi(\vec{r}, t_0) = e^{-i(R+V_{min})\Delta t} \sum_{k=0}^N C_k J_k(R\Delta t) i^k P_n(-i\hat{H}_{norm}) \Psi(\vec{r}, t_0) \tag{3.3.3.8}$$

şeklinde yazılır. Ayrıca, buradaki $P_n(-i\hat{H}_{norm})\Psi(r,t)$ çarpımını Φ_n ile gösterilirse

$$\Psi(\vec{r}, t_0 + \Delta t) = e^{-i(R+V_{min})\Delta t} \sum_{k=0}^N C_k J_k(R\Delta t) i^k \Phi_n \quad (3.3.3.9)$$

Φ_n fonksiyonları

$$\Phi_{n+1} = -2i\hat{H}_{norm}\Phi_n + \Phi_{n-1} \quad (3.3.3.10)$$

şeklinde bir tekrarlama bağıntısından elde edilirler. Tekrarlama bağıntısının kullanılabilmesi için en az iki terimin bilinmesi gerekir. Bu iki terim

$$\Phi_0 = \Psi(r, t) \quad (3.3.3.11)$$

$$\Phi_1 = -i\hat{H}_{norm}\Psi(r, t) \quad (3.3.3.12)$$

olarak tanımlanır[22-25].

Bessel fonksiyonları $J_k(R\Delta t)$, $k=R\Delta t$ değerinde sıfıra gitmektedir. Bu özellik serinin açılımında kullanılan terim sayısını belirlemektedir. Dolayısıyla (3.3.3.9) denklemi $N=R\Delta t$ değerinde yakınsayacaktır.

Bu metot dalga fonksiyonun sonlu grid noktalarından yansımaları engellemek için kompleks yok edici potansiyelin kullanılmasına izin verir. Ayrıca genlik ve fazdaki hata Hamiltonyen'in bütün enerji öz değerleri üzerinde eşit olarak dağılmaktadır. Bu nedenle metot doğru sonuçlar vermektedir. Ancak, ağır atomlu sistemlere uygulandığında enerji öz değerlerinin aralığı $E_{max}-E_{min}$ artacağından, Chebychev açılımındaki terimlerin sayısı, $N=R\Delta t$ anormal derecede artacaktır[26-29]. Bu nedenle son yıllarda geliştirilen ve Chebychev açılımından çok daha etkili olan Reel Dalga Paketi Metodu geliştirilmiştir.

3.3.4. Reel Dalga Paketi Metodu

Son yıllarda yaygın olarak kullanılmaya başlanan bu metot, zamana bağlı Schrödinger denkleminin çözümünde dalga fonksiyonunun sadece reel kısmının kullanılmasına

dayanmaktadır. Dalga fonksiyonunun sadece reel kısmının kullanılması, sayısal uygulamalarda gerekli olan matrislerin boyutlarının azalmasına ve sayısal işlemlerin yarıya düşmesine yol açmaktadır. Ayrıca Hamiltonyen operatörünün dalga fonksiyonu üzerindeki etkisi için “Functional Mapping of Hamiltonian Operator” (FMHO) adı verilen yeni bir teknik geliştirilmiştir.

$(t + \Delta t)$ anındaki dalga fonksiyonu t anından dalga fonksiyonu cinsinden;

$$\psi(\vec{r}, t + \Delta t) = e^{\left[-i\hat{H}\Delta t/\hbar\right]}\psi(\vec{r}, t) = \left\{\cos\left[\frac{\hat{H}\Delta t}{\hbar}\right] - i\sin\left[\frac{\hat{H}\Delta t}{\hbar}\right]\right\}\psi(\vec{r}, t) \quad (3.3.4.1)$$

olarak ifade edilebilir. Benzer şekilde t anındaki dalga fonksiyonu da $(t - \Delta t)$ anındaki dalga fonksiyonu cinsinden

$$\psi(\vec{r}, t - \Delta t) = \left\{\cos\left[\frac{\hat{H}\Delta t}{\hbar}\right] + i\sin\left[\frac{\hat{H}\Delta t}{\hbar}\right]\right\}\psi(\vec{r}, t) \quad (3.3.4.2)$$

şeklinde yazılabilir. (3.3.4.1) ve (3.3.4.2) denklemlerinin taraf tarafa toplanması ile

$$\psi(\vec{r}, t + \Delta t) = -\psi(\vec{r}, t - \Delta t) + 2\cos\left[\frac{\hat{H}\Delta t}{\hbar}\right]\psi(\vec{r}, t) \quad (3.3.4.3)$$

elde edilir. Bu tekrarlama bağıntısı kompleks ifade içermediğinden, $\psi(\vec{r}, t + \Delta t)$ dalga fonksiyonu reel bir fonksiyondur. Ancak bu haliyle denklemin kullanılması zordur. Denklem(3.3.4.3)’teki trigonometrik fonksiyondan kurtulmak için Hamiltonyen operatörünü

$$f(\hat{H}_s) = -\frac{\hbar}{\Delta t}\cos^{-1}(\hat{H}_s) \quad (3.3.4.4)$$

olarak yeniden tanımlanır. Böylece Schrödinger denklemi

$$i\hbar\frac{\partial\psi(\vec{r}, t)}{\partial t} = f(\hat{H}_s)\psi(\vec{r}, t) \quad (3.3.4.5)$$

haline gelir. Bu denklemin çözümü

$$\psi(\vec{r}, t + \Delta t) = -\psi(\vec{r}, t - \Delta t) + 2 \cos \left[\frac{f(\hat{H}_s) \Delta t}{\hbar} \right] \psi(\vec{r}, t) \quad (3.3.4.6)$$

şeklindedir. $f(\hat{H}_s)$ 'nin değeri yerine yazılırsa

$$\begin{aligned} \psi(\vec{r}, t + \Delta t) &= -\psi(\vec{r}, t - \Delta t) + 2 \cos \left[\frac{\Delta t}{\hbar} \left(-\frac{\hbar}{\Delta t} \cos^{-1}(\hat{H}_s) \right) \right] \psi(\vec{r}, t) \\ &= -\psi(\vec{r}, t - \Delta t) + 2 \hat{H}_s \psi(\vec{r}, t) \end{aligned} \quad (3.3.4.7)$$

elde edilir. Kuantum mekaniğinde, dalga fonksiyonunun sanal kısmının dinamiksel değişkenlere karşılık gelen operatörlerin ölçülebilir değerleri üzerinde doğrudan bir etkisi yoktur. Bu nedenle yukarıdaki denklemlerden dalga fonksiyonun sanal kısmı çıkarılabilir.

$$q = \text{Re}(\psi) \quad \text{ve} \quad p = \text{Im}(\psi) \quad (3.3.4.8)$$

olmak üzere dalga fonksiyonun reel kısmı cinsinden yayılım şeması

$$q(\vec{r}, t + \Delta t) = -q(\vec{r}, t - \Delta t) + 2 \hat{H}_s q(\vec{r}, t) \quad (3.3.4.9)$$

olarak yazılabilir. Dalga fonksiyonunun koordinat aralığı sonlarından yansımaları engellemek için kullanılan yok edici potansiyeli dikkate alındığında yayılım şeması

$$q_{n+1} = \hat{A}(-\hat{A}q_{n-1} + 2\hat{H}_s q_n) \quad (3.3.4.10)$$

olarak yazılabilir. Burada $n=1,2,\dots,N$ olmak üzere tekrarlama basamağıdır. $\hat{A}$ dalga fonksiyonunun koordinat aralığı sonlarından yansımaları engellemek için kullanılan yok edici potansiyeldir. Tekrarlama bağıntısını başlatmak için ilk iki değer

$$q_0 = \text{Re}[\psi(R, r, \theta, t)] \quad (3.3.4.11)$$

$$q_1 = \hat{A} \left(\hat{H}_s q_0 - \sqrt{1 - \hat{H}_s^2} p_0 \right) \quad (3.3.4.12)$$

olarak alınmaktadır. $\sqrt{1 - \hat{H}_s^2}$ operatörünün dalga fonksiyonu üzerine etkisi Chebychev açılımı metodu kullanılarak hesaplanabilir. Bu seri açılım

$$\sqrt{1 - \hat{H}_s^2} p_0 = \frac{2}{\pi} \left[1 - 2 \sum_{s=1}^{s_{\max}} (4s^2 - 1)^{-1} T_{2s}(\hat{H}_s) \right] p_0 \quad (3.3.4.13)$$

şeklinde gerçekleşir. Burada $T_{2s}(x)$ birinci dereceden Chebychev polinomlarıdır. Chebychev polinomları, argümanlarının -1 ile $+1$ aralığında olması durumunda tanımlıdır. Bu nedenle Hamiltonyen operatörü, öz değerleri -1 ile $+1$ aralığında olacak şekilde ölçeklendirilir. Ancak burada Hamiltonyen operatörü ($\hat{H}$), kendisinin bir fonksiyonu olan $f(\hat{H}_s)$ ile yer değiştirdiğinden, $f(\hat{H}_s)$ fonksiyonunun da sıkılaşdırılması gerekir. Bu sıkılaşdırma,

$$\hat{H}_s = a_s \hat{H} + b_s \quad (3.3.4.14)$$

şeklinde yapılır. Burada $a_s = 2/\Delta E$ ve $b_s = -1 - a_s E_{\min}$ ile verilir. $E_{\min}$ ve $E_{\max}$, $\hat{H}$ operatörünün öz değer aralığı ve $\Delta E = E_{\max} - E_{\min}$ dir. Denklem (3.3.4.10)' deki iterasyonda görüldüğü gibi dalga fonksiyonunun yayılımı her bir zaman adımı için sadece $\hat{H}_s$ operatörünün bir defa q_n fonksiyonu üzerine etkisi yeterlidir. Bu durum, elde edilmek istenen kuantum mekaniksel büyüklüklere ulaşmada zaman açısından büyük avantaj sağlar.

3.4. Hamiltonyen Operatörünün Dalga Fonksiyonu Üzerindeki Etkisi

Denklem(3.3.3.10) ve (3.3.4.10) den de görüldüğü gibi zamana bağlı Schrödinger denkleminin çözümü, dalga fonksiyonu üzerinde Hamiltonyen operatörünün defalarca operasyonunu gerektirir. Hamiltonyen operatörü kinetik ve potansiyel enerji operatörünü içerir.

$$H = -\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla_r^2 + V(\hat{r}) = \hat{T}_r + \hat{T}_A + \hat{V}(\vec{r}) \quad (3.4.1)$$

O zaman koordinat uzayında Hamiltonyen operatörünün dalga fonksiyonu üzerine etkisi

$$\hat{H}\psi(\vec{r},t) = \hat{T}_r\psi(\vec{r},t) + \hat{T}_A\psi(\vec{r},t) + \hat{V}(\vec{r})\psi(\vec{r},t) \quad (3.4.2)$$

olur. Burada, $\hat{T}_r$, radyal kinetik enerji operatörü, $\hat{T}_A$ açısal kinetik enerji operatörü ve $V(\hat{r})$ ise potansiyel enerji operatörüdür. Bu operatörler komutatif olmadıklarından aynı uzayda diyagonize edilemezler.

Potansiyel enerji operatörü koordinat uzayında lokal (skaler) bir çarpan operatörüdür.

$$\langle r' | V(\hat{r}) | r \rangle = V(r) \delta(r - r') \quad (3.4.3)$$

Bu nedenle potansiyel enerjinin dalga fonksiyonu üzerine etkisi doğrudan koordinat uzayı grid noktaları üzerinde potansiyel enerji fonksiyonunun aldığı değerler ile aynı grid noktaları üzerinde dalga fonksiyonunun değerinin çarpımını gerektirir.

$$V(\hat{r})\psi(\vec{r},t) = V(r)\psi(\vec{r},t)\delta(r - r') \quad (3.4.4)$$

Kinetik enerji operatörü, r cinsinden ikinci dereceden bir türev operatörü olan radyal kinetik enerji ile θ cinsinden ikinci dereceden bir türev operatörü olan açısal kinetik enerji terimlerinin toplamından ibarettir. Radyal kinetik enerji operatörü momentum uzayında ve açısal kinetik enerji operatörü de Legendre polinomlarının baz setini oluşturduğu j-uzayında lokal çarpım operatörüdür. Bu nedenle bu kinetik enerji terimlerinin dalga fonksiyonu üzerindeki etkileri ilgili uzaylarda yapılabilir. Radyal kinetik enerji operatörü momentum uzayındaki değeri

$$\langle k' | \hat{K} | k \rangle = \frac{\hbar^2 k^2}{2\mu} \delta(k - k') \quad (3.4.5)$$

ile ifade edilmektedir[30].

Fourier dönüşümü tekniği ile dalga fonksiyonunun koordinat uzayından momentum uzayına dönüştürülebileceğini ve momentum uzayında $\hbar^2 k^2 / 2\mu$ şeklinde lokal bir çarpım operatörü olan radyal kinetik enerji operatörünün aynı momentum grid noktaları üzerindeki değerleri ile bu uzayda çarpılabileceğini gösterdi. Radyal kinetik enerji operatörü ile

çarpıldıktan sonra sonuç tekrar koordinat uzayına ters Fourier dönüşümü ile çevrilmektedir. Bu işlem genel olarak,

$$\hat{K}(r)\Psi(r,t) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{k=-\infty}^{\infty} e^{ikr} \left\{ \frac{\hbar^2 k^2}{2\mu} \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{r=-\infty}^{\infty} \Psi(r,t) d\vec{r} \right\} dk \quad (3.4.6)$$

şeklinde gösterilebilir [31].

Açısal kinetik enerji operatörünün dalga fonksiyonu üzerindeki etkisi Light ve diğerleri tarafından [32] geliştirilen Gaus Legendre Guadature şemasına dayanan DVR metoduyla hesaplanabilir. Koordinat uzayında γ cinsinden ikinci dereceden bir diferansiyel olan açısal kinetik enerji operatörü Legendre polinomlarının baz setini oluşturduğu j uzayında

$$T_A = \frac{\hbar^2 j(j+1)}{2\mu r^2} \quad (3.4.7)$$

şeklinde lokal bir çarpım operatörüdür ve açısal kinetik enerji operatörünün öz fonksiyonları asosiy Legendre polinomlarıdır $(P_j(\cos \gamma_k))$. Burada j dönme kuantum sayısı ve γ_k Gaus Legendre quadrature grid noktalarını göstermektedir. DVR tekniğinde dalga fonksiyonu bir dönüşüm matrisi ile açısal uzaydan (FBR uzayı), j uzayına (DVR uzayı) dönüştürülür. Bu uzayda lokal çarpım operatörü olan açısal kinetik enerji operatörü ile çarpılır ve sonuç tekrar FBR uzayından DVR uzayına dönüştürülür. Bu işlem kısaca

$$\hat{T}_A \Psi(\vec{r}, t) = \sum_k U_{k,j}^+ \left\{ \sum_j \frac{\hbar^2 j(j+1)}{2\mu r^2} U_{j,k} \omega(\gamma_k)^{1/2} \Psi_k(\vec{r}, t) \right\} \quad (3.4.8)$$

şekinde gösterilir. Burada dönüşüm matrisi

$$U_{j,k} = \omega(\gamma_k)^{1/2} \hat{P}_j(\cos \gamma_k) \quad (3.4.9)$$

şeklinde verilir[26]. Benzer bir bağıntıda ters dönüşüm matrisi için yazılabilir.

Pratikte yukarıda verilen işlemlerin yapılabilmesi için değişkenlerin sürekli uzaylarının kesikli ve düzenli bir grid ile değiştirilmesi gerekiyor. Bu amaçla dalga fonksiyonu koordinat

uzayında bu düzenli grid noktaları üzerinde hesaplanır. Bunun için sürekli bir değişken olan yer değiştirme vektörü r , N tane kesikli değer (r_j) ile yer değiştirmelidir, yani

$$r_j = j\Delta r \quad (3.4.10)$$

Burada Δr grid noktaları arasındaki mesafedir. Bu durumda grid uzunluğu $L = N\Delta r$ olur. Ayrıca koordinat uzayında seçilen grid büyüklüğü ve aralığı momentum uzayındaki grid büyüklüğünü $\Delta k = 2\pi/L$ belirler.

Momentum uzayındaki merkez noktasında $k = 0$ olarak alınır ve grid noktalarının bu merkez noktası etrafında düzgün olarak dağıldıkları kabul edilir. Momentum gridinin maksimum ve minimum değerleri

$$k_{\min} = \frac{N\pi}{L} \quad , \quad k_{\max} = \left| \frac{N\pi}{L} \right| \quad (3.4.11)$$

olarak tanımlanır. Momentum grid noktaları bu kesikli grid üzerinde

$$k_l = l\Delta k - k_{\min} \quad (3.4.12)$$

değerlerini alır. Açısal uzayının ise 0 ile 180 derece aralığında düzenli dağılan grid noktalarından oluştuğu kabul edilir. Koordinat ve momentum uzayındaki sürekli dalga fonksiyonları ile onların kesikli değerleri arasındaki ilişki sırasıyla

$$\psi(r_j, t) = (\Delta r)^{-\frac{1}{2}} \psi_j(t) \quad (3.4.13)$$

$$\psi(k_l, t) = (\Delta k)^{-\frac{1}{2}} \phi_l(t) \quad (3.4.14)$$

$$\psi(\gamma_k, t) = (\omega(\gamma_k))^{\frac{1}{2}} \phi_k(t) \quad (3.4.15)$$

şeklinde ifade edilir. Böylece dalga fonksiyonu koordinat uzayından momentum uzayına

$$\psi(k, t) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \sum_{j=1}^N e^{\left(\frac{-i2\pi j l}{N}\right)} \psi(r_j, t) \Delta r = \left(\frac{L}{2\pi}\right)^{\frac{1}{2}} \left[\left(\frac{1}{N}\right)^{\frac{1}{2}} \sum_{j=1}^N e^{\left(\frac{-i2\pi j l}{N}\right)} \psi_j(t) \right] \quad (3.4.16)$$

ifadesi ile nümerik olarak dönüştürülebilir. Burada j ve l sırasıyla koordinat ve momentum grid noktalarını temsil etmektedir. Ters Fourier dönüşümü ise

$$\psi(\vec{r}, t) = \left(\frac{L}{2\pi}\right)^{\frac{1}{2}} \left[\left(\frac{1}{N}\right)^{\frac{1}{2}} \sum_{j=1}^N e^{\left(\frac{-i2\pi j l}{N}\right)} \psi_l(t) \right] \quad (3.4.17)$$

ifadesi ile gerçekleştirilir.

Fourier dönüşümü metodu nümerik olarak çok etkilidir ve optimize edilmiş programlar birçok bilgisayarın kütüphanelerinde mevcuttur. Bu dönüşüm yardımıyla zamana bağlı Schrödinger denkleminde gerekli olan ve defalarca tekrarlanan Hamiltonyen operasyonu çok zor olan diferansiyeller alınmaksızın gerçekleştirilebilmektedir. [33,8].

3.5. Dalga Paketinin Grid Kenarında Sonlanması

Zamana bağlı kuantum dinamiğinde dalga paketinin çok geniş yayılım zamanları için yayılımın yapılması gerekir. Zamana bağlı dalga paketleri genel olarak zamanla genişlemektedir. Bu nedenle sayısal hesaplamalarda çok geniş koordinat aralılarının seçilmesi gerekir. Bu durum ise bilgisayar hafızası ve zamanı açısından çok büyük problemleri beraberinde getirmektedir.

Diğer taraftan, eğer dalga paketi geniş r değerindeki koordinat aralığının sonunda sıfırdan farklı ise Fourier Dönüşüm tekniği küçük r değerinde de dalga fonksiyonunun aynı değere sahip olduğunu kabul eder. Bu fiziksel olarak kabul edilemez. Çünkü küçük r değerindeki koordinat aralığının sonu klasik olarak yasak olan konfigürasyon uzayıdır. Eğer bu şekilde Fourier dönüşüm tekniği kullanılırsa çok büyük hatalar ortaya çıkacaktır. Bu durumu engellemek için dalga fonksiyonunun grid sonuna ulaşması engellenmelidir. Bunun için grid sonlarında kompleks yok edici potansiyeller kullanılır. Kompleks potansiyellerin dalga fonksiyonunu nasıl soğurduğunu görmek için Hamiltonyen operatörüne $-iV$ şeklinde negatif bir kompleks potansiyeli eklenir.

$$\hat{H} = \hat{H}_0 - iV \quad (3.5.1)$$

Bu durumda zamana bağılı Schrödinger denkleminin çözümü

$$\psi(\vec{r}, t + \Delta t) = e^{-i\frac{(\hat{H}_0 - iV)\Delta t}{\hbar}} \psi(\vec{r}, t) = e^{-\frac{V\Delta t}{\hbar}} e^{-i\frac{\hat{H}_0\Delta t}{\hbar}} \psi(\vec{r}, \Delta t) \quad (3.5.2)$$

Bu denklemde V ile H operatörlerinin yer değiştirebilir operatörler olduğu kabul edilmektedir. Bu denklemden görüleceği gibi $\exp(-V\Delta t/\hbar)$ terimi uygulandığı grid sonlarındaki bölgede dalga fonksiyonunun sıfıra gitmesine sebep olacaktır.

En basit yok edici potansiyel

$$V(R) = \alpha R \quad (3.5.3)$$

olarak verilen lineer formdadır. Ancak lineer form çok tercih edilmemektedir. Bunun yerine

$$V(R) = Ae^{\left[-\frac{2L}{R}\right]} \quad (3.5.4)$$

ile verilen üstel ifadenin en uygun damping potansiyeli olduğu ispatlanmıştır(Vibok ve BalintKurti). Ayrıca Vibok ve Balint-Kurti tarafından kullanılan

$$V_{damp} = \left\{ \begin{array}{ll} 0.0 & ; R < R_{damp} \\ -iA_{damp} \left(\frac{R - R_{damp}}{R_{\max} - R_{damp}} \right)^{n_{damp}} & ; R_{damp} \leq R \leq R_{\max} \end{array} \right\} \quad (3.5.5)$$

şeklindeki yok edici potansiyelin de çok iyi sonuçlar verdiği görülmüştür. Burada n_{damp} 2 ya da 3 'e eşittir.

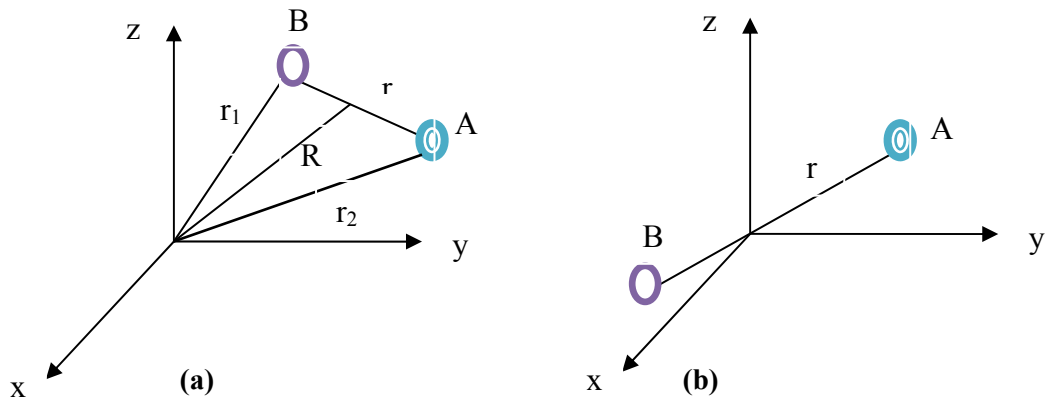
4. İKİ ATOMLU MOLEKÜLÜN FOTO-AYRIŞMASI

Bir molekül içerisinde her parçacık (elektronlar ve çekirdekler) çevrede bulunan diğer elektronların ve çekirdeklerin oluşturduğu alan içerisinde hareket eder. Molekül içerisinde bu parçacıkların konumlarının (durumlarının) her değişimi molekülün sahip olduğu enerji durumlarının değişmesine yol açacaktır. Moleküllerdeki elektronik, titreşim ve dönme hareketleri birbirinden bağımsız değildir. Molekülün elektron kabuğunun hali değiştiğinde titreşim ve dönme halleri, dönme hali değiştiğinde ise elektronik ve titreşim halleri değişmektedir. Dolayısıyla, molekülün elektronik, titreşim ve dönme hareketleri bağımlı hareketlerdir [34].

Öte yandan, molekülün bir dış alanla etkileşmesi (elektrik veya manyetik alan ortamına konması) de molekülün iç enerji durumlarında değişime sebep olmaktadır. Bir elektromanyetik dalgaya maruz bırakılan bir molekül için Hamiltonyen operatörü genel olarak

$$\hat{H} = \hat{H}_{mol} + \hat{H}_{etk} \quad (4.1)$$

şeklinde ifade edilebilir. Burada H_{mol} düzeltilmemiş Hamiltonyen operatörü, H_{etk} etkileşme (düzeltme) terimi ve $\hat{H}$ ise düzeltilmiş Hamiltonyen operatörüdür.



Şekil 4.1. Uzay merkezli (a) ve cisim merkezli (b) referans sistemlerinde bir A-B molekülünün koordinatları.

Düzeltilmemiş Hamiltonyen operatörü elektronların oluşturduğu potansiyel enerji içerisinde çekirdeklerin hareketlerini temsil eder. Bu hareketler önceki bölümde anlatıldığı gibi

Born-Oppenheimer yaklaşımı kullanılarak birbirinden ayırt edilebilir ve elektronik Schrödinger denklemi çözülerek potansiyel enerji (elektronik Schrödinger denkleminin özdeğerleri) hesaplanır. Böylece elektronik hareket ayrı düşünüldüğünde düzeltilmemiş Hamiltonyen operatörü elektronların oluşturduğu potansiyel içerisinde çekirdeklerin titreşim ve dönme hareketlerini temsil etmektedir.

Şekil. 4.1 de uzay merkezli ve cisim merkezli referans sistemlerinde iki atomlu bir molekül için harici (R, r_1, r_2) ve dâhili (r) koordinatlar gösterilmiştir. Bu koordinatlar arasında

$$r = r_1 - r_2 \quad (4.2)$$

$$R = \left(\frac{1}{m_1 + m_2} \right) (m_1 r_1 + m_2 r_2) \quad (4.3)$$

bağıntıları mevcuttur. Burada R kütle merkezinin, r_1 ve r_2 de atomların uzay merkezli referans sistemine göre koordinatları, r ise iki atom arasındaki mesafedir. Harici koordinatlar cinsinden Hamiltonyen operatörü;

$$\hat{H}_{mol} = - \left(\frac{\hbar^2}{2m_1} \right) \nabla_{r_1}^2 - \left(\frac{\hbar^2}{2m_2} \right) \nabla_{r_2}^2 + \hat{V}(r_1 - r_2) \quad (4.4)$$

olarak yazılabilir. Denklem (4.2) ve denklem (4.3) yardımıyla,

$$\frac{\partial}{\partial r_1} = \left(\frac{\partial R}{\partial r_1} \right) \left(\frac{\partial}{\partial R} \right) + \left(\frac{\partial r}{\partial r_1} \right) \left(\frac{\partial}{\partial r} \right) = \left(\frac{m_1}{m_1 + m_2} \right) \left(\frac{\partial}{\partial R} \right) + \left(\frac{\partial}{\partial r} \right) \quad (4.5)$$

$$\frac{\partial}{\partial r_2} = \left(\frac{m_2}{m_1 + m_2} \right) \left(\frac{\partial}{\partial R} \right) - \left(\frac{\partial}{\partial r} \right) \quad (4.6)$$

denklemleri yazılır. Böylece,

$$\frac{1}{m_1} \left(\frac{\partial^2}{\partial r_1^2} \right) + \frac{1}{m_2} \left(\frac{\partial^2}{\partial r_2^2} \right) = \frac{1}{m_1} \left(\frac{m_1}{m_1 + m_2} \frac{\partial}{\partial R} + \frac{\partial}{\partial r} \right)^2 + \frac{1}{m_2} \left(\frac{m_2}{m_1 + m_2} \frac{\partial}{\partial R} - \frac{\partial}{\partial r} \right)^2$$

$$\begin{aligned}
&= \frac{1}{m_1} \left[\left(\frac{m_1}{m_1 + m_2} \right)^2 \frac{\partial^2}{\partial R^2} + 2 \frac{m_1}{m_1 + m_2} \frac{\partial}{\partial R} \frac{\partial}{\partial r} + \frac{\partial^2}{\partial r^2} \right] \\
&+ \frac{1}{m_2} \left[\left(\frac{m_2}{m_1 + m_2} \right)^2 \frac{\partial^2}{\partial R^2} - 2 \frac{m_2}{m_1 + m_2} \frac{\partial}{\partial R} \frac{\partial}{\partial r} + \frac{\partial^2}{\partial r^2} \right] \\
&\frac{1}{m_1} \left(\frac{\partial^2}{\partial r_1^2} \right) + \frac{1}{m_2} \left(\frac{\partial^2}{\partial r_2^2} \right) = \frac{1}{m_1 + m_2} \left(\frac{\partial^2}{\partial R^2} \right) + \left(\frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2} \right) \left(\frac{\partial^2}{\partial r^2} \right)
\end{aligned} \tag{4.7}$$

olduğu görülür. Bu değer denklem (4.4) de kullanılırsa

$$\hat{H}_{mol} = - \left(\frac{\hbar^2}{2M} \right) \nabla_R^2 - \left(\frac{\hbar^2}{2\mu} \right) \nabla_r^2 + \hat{V}(r) \tag{4.8}$$

elde edilir. Burada M toplam kütle ve μ indirgenmiş kütledir. Hamiltonyen operatörü bir birinden bağımsız değişkenlerin fonksiyonu olan terimlerin toplamı

$$\hat{H}_{mol} = \hat{H}_{mol}(R) + \hat{H}_{mol}(r) \tag{4.9}$$

olarak yazıldığından, dalga fonksiyonu da aynı değişkenlerin fonksiyonu olan dalga fonksiyonlarının çarpımı şeklinde yazılabilir:

$$\Psi(R, r) = \psi(R)\psi(r) \tag{4.10}$$

Böylece Schrödinger dalga denklemi

$$\left\{ - \left(\frac{\hbar^2}{2M} \right) \nabla_R^2 - \left(\frac{\hbar^2}{2\mu} \right) \nabla_r^2 + \hat{V}(r) \right\} \psi(R)\psi(r) = E \psi(R)\psi(r) \tag{4.11}$$

Bu denklem düzenlenirse

$$\psi(r) \left\{ - \left(\frac{\hbar^2}{2M} \right) \nabla_R^2 \psi(R) \right\} + \psi(R) \left\{ - \left(\frac{\hbar^2}{2\mu} \right) \nabla_r^2 + \hat{V}(r) \right\} \psi(r) = E \psi(R)\psi(r) \tag{4.12}$$

elde edilir. Denklemin her iki tarafı $\psi(R)\psi(r)$ ye bölünürse

$$\frac{\left\{-\left(\frac{\hbar^2}{2M}\right)\nabla_R^2\psi(R)\right\}}{\psi(R)} + \frac{\left\{-\left(\frac{\hbar^2}{2\mu}\right)\nabla_r^2 + \hat{V}(r)\right\}\psi(r)}{\psi(r)} = E \quad (4.13)$$

bulunur. Bu denklemin her R ve r değeri için sağlanabilmesi, ancak eşitliğin sol tarafındaki her iki terimin ayrı ayrı aynı sabite eşit olması ile mümkündür.

$$\frac{\left\{-\left(\frac{\hbar^2}{2M}\right)\nabla_R^2\psi(R)\right\}}{\psi(R)} = E \Rightarrow \left\{-\left(\frac{\hbar^2}{2M}\right)\nabla_R^2\psi(R)\right\} = E\psi(R) \quad (4.14)$$

$$\frac{\left\{-\left(\frac{\hbar^2}{2\mu}\right)\nabla_r^2 + \hat{V}(r)\right\}\psi(r)}{\psi(r)} = E \Rightarrow \left\{-\left(\frac{\hbar^2}{2\mu}\right)\nabla_r^2 + \hat{V}(r)\right\}\psi(r) = E\psi(r) \quad (4.15)$$

(4.14) denklemi kütle merkezinin hareketi için Schrödinger denklemidir. Kütle merkezi herhangi bir potansiyelin etkisi altında olmadığından bir serbest parçacık gibi davranır. Dolayısıyla kütle merkezi hareketinin fiziksel büyüklükler üzerine herhangi bir etkisi yoktur. (4.15) denklemi ise rölatif olmayan hareket için Schrödinger dalga denklemidir. Böylece iki cisim problemi, $\hat{V}(r)$ potansiyeli içerisinde hareket eden tek cisim problemine indirgenmiş olur ve bu durumda düzeltilmemiş Hamiltonyen operatörü

$$\hat{H}_{mol}(r) = -\frac{\hbar^2}{2\mu}\nabla_r^2 + \hat{V}(r) \quad (4.16)$$

olarak elde edilir. Laplace operatörünün değeri yerine yazıldığında,

$$\hat{H}_{mol}(r) = -\frac{\hbar^2}{2\mu}\left\{\frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\frac{\partial}{\partial r}\right) + \frac{1}{r^2\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta\frac{\partial}{\partial\theta}\right) + \frac{1}{r^2\sin^2\theta}\frac{\partial^2}{\partial\phi^2}\right\} + \hat{V}(r) \quad (4.17)$$

olur. Dönme açısal momentum operatörünün büyüklüğü

$$\hat{J}^2 = -\hbar^2 \left(\frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} \right) \quad (4.18)$$

olarak tanımlanır ve açısal momentum operatörü için özdeğer denkleminin

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2\mu r^2} \left[\frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} \right] \right\} S_{jm}(\theta, \phi) = \frac{\hbar^2 j(j+1)}{2\mu r^2} S_{jm}(\theta, \phi) \quad (4.19)$$

olduğu hatırlanırsa Hamiltonyen operatörü daha basit bir şekilde

$$\hat{H}_{mol}(r) = -\frac{\hbar^2}{2\mu r^2} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{d}{dr} \right) + \frac{\hbar^2 j(j+1)}{2\mu r^2} + V(r) \quad (4.20)$$

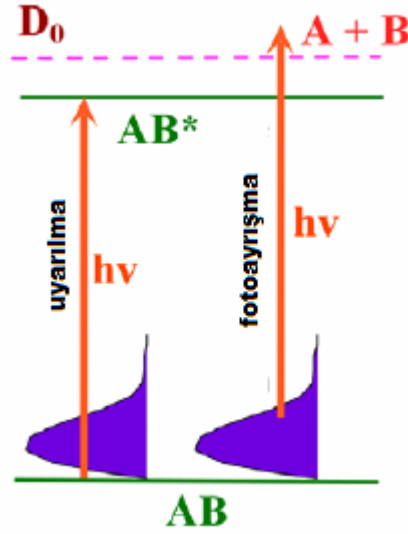
olarak elde edilir.

Foton-molekül etkileşmesi genel olarak dipol ile elektriksel alan vektörünün etkileşimi şeklinde ifade edilir. Bu nedenle etkileşmeyi temsil eden Hamiltonyen operatörü

$$\hat{H}_{etk} = \vec{d} \cdot \vec{\mathcal{E}}(t) \quad (4.21)$$

olarak ifade edilebilir. Burada $\vec{d}$ molekülün elektrik dipol operatörü ve $\vec{\mathcal{E}}(t)$ elektromanyetik dalganın elektrik alan vektörüdür. Elektriksel dipol vektörel bir büyüklüktür ve yönü gelen dalganın dalga vektörü yönüne dik olarak seçilir.

Şekil 4.2 de görüldüğü gibi taban elektronik durumda bulunan kararlı bir molekülün ayrışması için, molekülün taban elektronik durumu ayrışma enerjisi olan D_0 dan daha büyük bir enerji ile uyarılması gerekir. Foto-ayrışmada molekül, genellikle ultraviyole bölgesindeki bir fotonu soğurarak taban elektronik durumdan uyarılmış bir elektronik duruma yükseltilir. Uyarılmış elektronik durumda genellikle molekül, uyarılmış elektronik potansiyelin şekline bağlı olarak bir veya bir kaç titreşim periyodu mertebesindeki bir sürede ayrışır. Eğer uyarılmış elektronik durum tamamen itici ise, ayrışma hemen Franck-Condon noktasından gerçekleşir. Direkt olmayan ayrışmada ise uyarılmış elektronik durumda molekül bir potansiyel bariyerinde belli bir süre hapsedildikten yeterli miktarda enerji verildikten sonra ayrışır. Dolayısıyla foto-ayrışmanın zamana bağlı kuantum dinamiği, molekülün kararlı yapıda olduğu taban elektronik durumundan, ayrışmanın gerçekleştiği uyarılmış elektronik duruma kadar bütün hareketi içerir.



Şekil 4.2. Foto-ayırışmanın basit şematik gösterimi.

Bir molekülün zamana bağlı bir dış alanın etkisinde hareketi

$$i\hbar \frac{\partial F(r, R, t)}{\partial t} = [\hat{H}_{mol} + \vec{d} \cdot \vec{\varepsilon}(t)] F(r, R, t) \quad (4.22)$$

ile verilir. Burada $F(r, R, t) = \psi_{nuk}(r) \psi_{el}(R; r)$ olarak tanımlanır ve elektronlar ve çekirdekler dâhil olmak üzere molekülün bütün hareketini temsil etmektedir. $\vec{d} \cdot \vec{\varepsilon}(t)$ terimi ise alan madde etkileşmesini temsil etmektedir. Burada $\vec{d}$ elektrikselsel dipol moment operatörüdür. Molekülün elektrik alana tabi tutulmadan önce, taban elektronik durumda özel bir titreşim-dönme kuantum seviyesinde bulunur. Molekül alana tabi tutulduğunda taban elektronik durumdan uyarılmış elektronik duruma geçer. Dolayısıyla denklem (4.22) in çözümünde bu başlangıç sınır şartı dikkate alınmalıdır. Bütün foto-ayırışma deneylerinde nanosaniye mertebesindeki ışık pulsları kullanılır. Bu nedenle elektrik alanı $\vec{\varepsilon}(t) = \vec{E}_0 \cos wt$ şeklinde w frekanslı ve sonsuz uzunluklu bir puls ile temsil edilir. Burada $\vec{E}_0$ zamandan bağımsız alan şiddetidir.

w frekanslı bir fotonun soğrularak f kuantum durumuna sahip ürünlerin elde edilmesi için kısmi foto-ayırışma tesir kesiti Fermi'nin altın kuralından

$$\sigma_f(w) = \frac{hv}{2\hbar^2 \varepsilon_0 c} \left| \langle F_f(r, R, t) | \hat{d} | F_i(r, R, t) \rangle \right|^2 = \frac{hv}{2\hbar^2 \varepsilon_0 c} \left| \langle \psi_{nuk}^f | \mu_{gr}^{ex}(r) \psi_{nuk}^i \rangle \right|^2 \quad (4.23)$$

ile verilir. Burada $\mu_{gr}^{ex}(r)$

$$\mu_{gr}^{ex}(r) = \langle \psi_{el}^f(R;r) | \hat{d} | \psi_{el}^i(R;r) \rangle \quad (4.24)$$

ile verilen taban ve uyarılmış elektronik durumlar için elektrik dipol geçiş fonksiyonunun elektrik alan vektörü yönündeki bileşenidir. İki kararlı durum dalga fonksiyonu ψ_i^{gr} ve ψ_f^{ex} ise sırasıyla taban ve uyarılmış elektronik durumlar için zamandan bağımsız Schrödinger denklemlerinin çözümleridir.

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2\mu r^2} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{d}{dr} \right) + \frac{\hbar^2 j_i(j_i+1)}{2\mu r^2} + V_{gr}(r) \right\} \Psi_i^{gr} = \varepsilon_i \Psi_i^{gr} \quad (4.25)$$

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2\mu r^2} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{d}{dr} \right) + \frac{\hbar^2 j_f(j_f+1)}{2\mu r^2} + V_{ex}(r) \right\} \Psi_f^{ex} = \varepsilon_f \Psi_f^{ex} \quad (4.26)$$

Burada $E_f = E_i + h\nu$ uyarılmış molekülün rezonans enerjisidir. Bu denklemlerin her ikisinde Fourier Grid Hamiltonyen metodu kullanılarak çözülebilir. Toplam foto-ayırma tesir kesitleri ise kısmi tesir kesitlerin bütün ürün kuantum durumları üzerinden toplanmasıyla elde edilir.

$$\sigma_{tot}(w) = \sum_f \sigma_f(w) \quad (4.27)$$

Foto-ayırmanın zamana bağlı kuantum dinamiğinde uyarılmış elektronik durumda nükleer hareket için yazılan zamandan bağımsız Schrödinger denklemini (denklem 4.26) çözmek yerine zamana bağlı Schrödinger denklemi

$$i\hbar \frac{\partial \Phi_{ex}(t)}{\partial t} = \hat{H}_{ex} \Phi_{ex}(t) \quad (4.28)$$

çözülür. Burada

$$\hat{H}_{ex} = -\frac{\hbar^2}{2\mu r^2} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{d}{dr} \right) + \frac{\hbar^2 j_f(j_f+1)}{2\mu r^2} + V_{ex}(r) \quad (4.29)$$

ile verilen uyarılmış elektronik durum için Hamiltonyen operatörüdür. İki atomlu molekülün foto-ayrışmasında atomlar tamamen ayrışacaklarından Hamiltonyen operatörü daha basit şekilde

$$\hat{H}_{ex} = -\frac{\hbar^2}{2\mu r^2} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{d}{dr} \right) + V_{ex}(r) \quad (4.30)$$

olarak ifade edilir. İlk bakışta hareket denklemlerine yeni bir boyut olan zaman(t) eklendiği için denklemlerin çözümünün zorlaşacağı düşünülebilir, ancak zamana bağlı Schrödinger denklemi bir başlangıç değer problemidir ve çözümü, bir sınır değer problemi olan zamandan bağımsız Schrödinger denkleminde daha basittir. Bu denklem Bölüm 3'te anlatılan Chebychev polinomları cinsinden açılım metodu kullanılarak çözülebilir. Eğer

$$\Phi_{ex}(t=0) = \mu_{gr}^{ex} \psi_i^{gr} \quad (4.31)$$

şeklinde gösterilirse toplam foto-ayrışma tesir kesiti

$$\sigma(\nu) = \frac{\pi\nu}{c\epsilon_0\hbar} \int_{-\infty}^{\infty} e^{i(E_i + h\nu)t/\hbar} C(t) dt \quad (4.32)$$

olarak hesaplanabilir. Burada $C(t)$

$$C(t) = \langle \Phi_{ex}(0) | \Phi_{ex}(t) \rangle \quad (4.33)$$

ile verilir ve korelasyon (autocorrelation) fonksiyonu olarak adlandırılır. Böylece enerjiye bağlı soğurma spektrumu basitçe zamana bağlı korelasyon fonksiyonunun Fourier dönüşümüne eşit olduğu görülür.

Diğer taraftan, eğer birden fazla ürün kuantum durumu varsa kısmi tesir kesitleri hesaplanabilir. Kısmi tesir kesitlerinin hesaplanması dalga paketinin uyarılmış elektronik potansiyel enerji yüzeyinde asimptotik bölgeye kadar (r_∞) yayılımını gerektirir. Şekil 4.3 de gösterildiği gibi analiz çizgisi olarak adlandırılan r_∞ üzerinde dalga fonksiyonun iz düşümü zamana bağlı katsayıları verir.

$$C_f(r_\infty, t) = \Phi_f^{ex}(r_\infty, t) \quad (4.34)$$

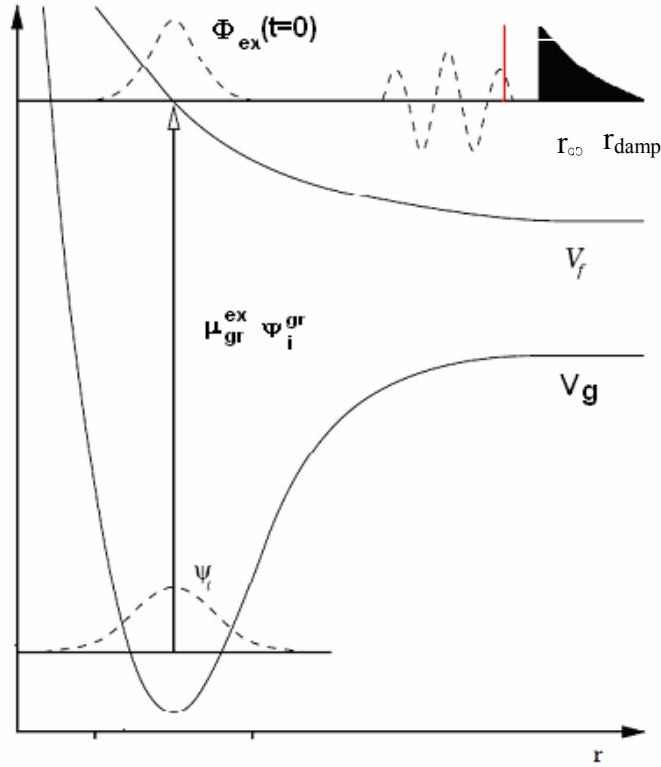
zamana bağılı katsayıların Fourier dönüşümü ise enerjiye bağılı genlikleri verir.

$$A_f(r_\infty, E) = \frac{1}{2\pi} \int_{t=0}^{\infty} e^{iEt/\hbar} C_f(r_\infty, t) dt \quad (4.35)$$

Böylece kısmi tesir kesitleri

$$\sigma_{i \rightarrow f}(v) = \frac{4\pi^3 v k_f}{3c \epsilon_0 \mu} |A_f(r_\infty, E)|^2 \quad (4.36)$$

olarak hesaplanır. Burada c , ışık hızı ve ϵ_0 , elektriksel geçirgenlik katsayısıdır. [35,36].



Şekil 4.3. Foto-ayırışma olayının zamana bağılı dinamiğinin potansiyel enerji yüzeyleri üzerinde gösterimi.

Dalga fonksiyonu asimptotik bölgede analiz edildikten sonra grid sonlarından yansımasını engellemek için Bölüm 3 de anlatıldığı gibi analiz çizgisinden sonra grid sonlarına bir kompleks yok edici potansiyel yerleştirilir. [37,38].

5. SONUÇ VE TARTIŞMA

Bu bölümde, zamana bağlı kuantum dalga paketi metodu kullanılarak HCl ve NH^+ gibi iki atomlu moleküllerle, izotoplarından oluşan DCI ve ND^+ moleküllerinin foto-ayrışmaları incelendi. Çalışmada daha ziyade foto-ayırışma olayının zamana bağlı kuantum mekaniksel teorisi üzerinde durulmuştur. Teorinin basit bir uygulamasını görmek için de atomları sadece r ekseninde titreşim hareketi yapan iki atomlu sistemler incelendi. Dolayısıyla bu çalışmada moleküllerin dönme hareketleri dikkate alınmadı.

Tablo 1 de zamana bağlı kuantum mekaniksel hesaplamalarda kullanılan grid parametreleri verilmiştir. Tabloda grid noktalarının sayısı dışındaki bütün parametreler atomik birimler cinsinden verilmiştir.

Tablo 1. Hesaplamalarda kullanılan grid parametreleri.

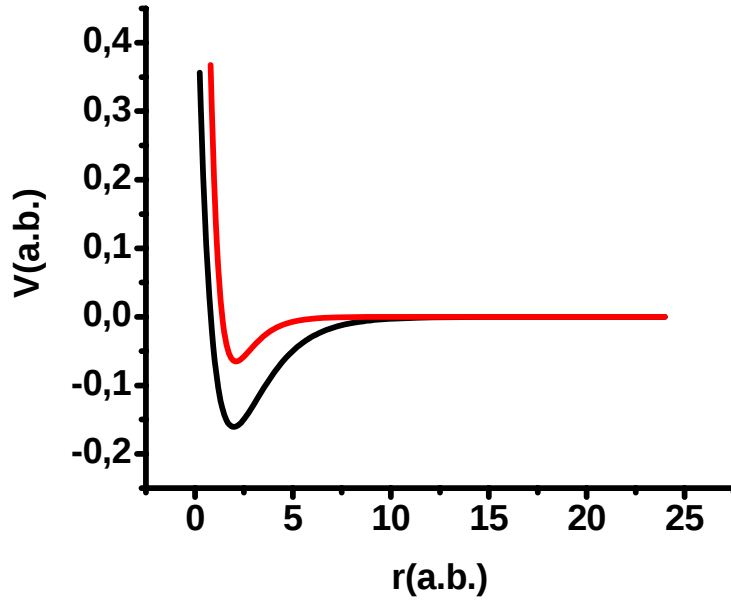
Grid Parametreleri	HCl	DCI	NH^+	ND^+
N	256	256	512	512
$r_{\min}$	0.5	0.5	0.19	0.19
$r_{\max}$	12.54	12.54	24.04	24.04
r_0	2.4	2.4	1.98	1.98
r_{damp}	9.63	9.63	17.84	17.84
Δt	8	16	13.3	13.3
Toplam t	320	640	4000	4000

NH^+ ve ND^+ molekülleri için taban $X^2\Pi$ ve uyarılmış $C^2\Sigma^+$ elektronik durumları

$$V_g = D_0[1 - e^{-\beta(r-r_0)}]^2 \quad (5.1)$$

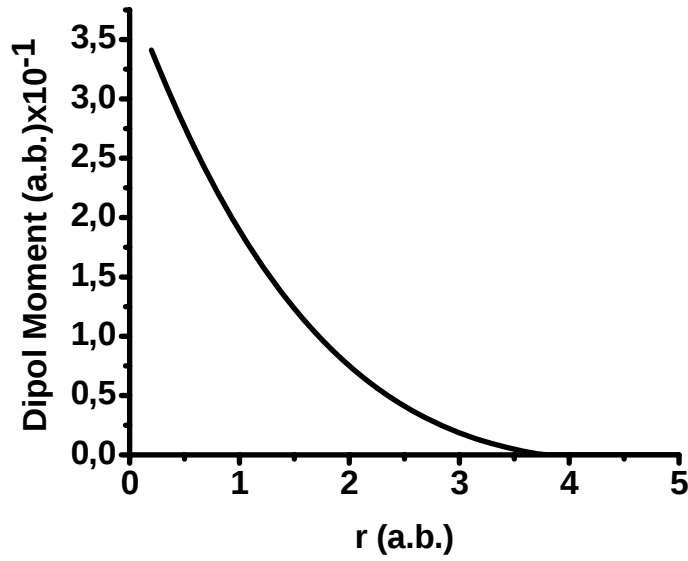
denklem (5.1) ile verilen Morse potansiyeli olarak alındı. Farklı izotoplar molekülün elektronik enerji ve geçiş dipol moment fonksiyonlarında değişime sebep olmaz. Bu nedenle aynı molekülün farklı izotopları için aynı potansiyel enerji fonksiyonu ve dipol moment fonksiyonu kullanıldı. Taban elektronik durum için Morse potansiyeli parametreleri sırasıyla $r_0=1.98$ a.b, $\beta=0.59$ a.b ve $D_0=4.37$ eV değerlerine sahiptir. Uyarılmış elektronik durumu için Morse

potansiyeli parametreleri ise sırasıyla $r_0=2.09$ a.b, $\beta=0.99$ a.b ve $D_0=1.77$ eV değerlerine sahiptir[39]. Bu sistem için taban ve uyarılmış potansiyel enerji fonksiyonları Şekil 5.1 de gösterilmiştir. Görülebileceği gibi NH^+ ve ND^+ molekülleri için uyarılmış $C^2\Sigma^+$ elektronik durumu potansiyel enerji fonksiyonu sığ bir potansiyel kuyusuna sahiptir. Bu nedenle Bölüm 1 de bahsedildiği gibi $X^2\Pi$ durumundan $C^2\Sigma^+$ durumuna geçişte direkt ayrışma beklenmemektedir.



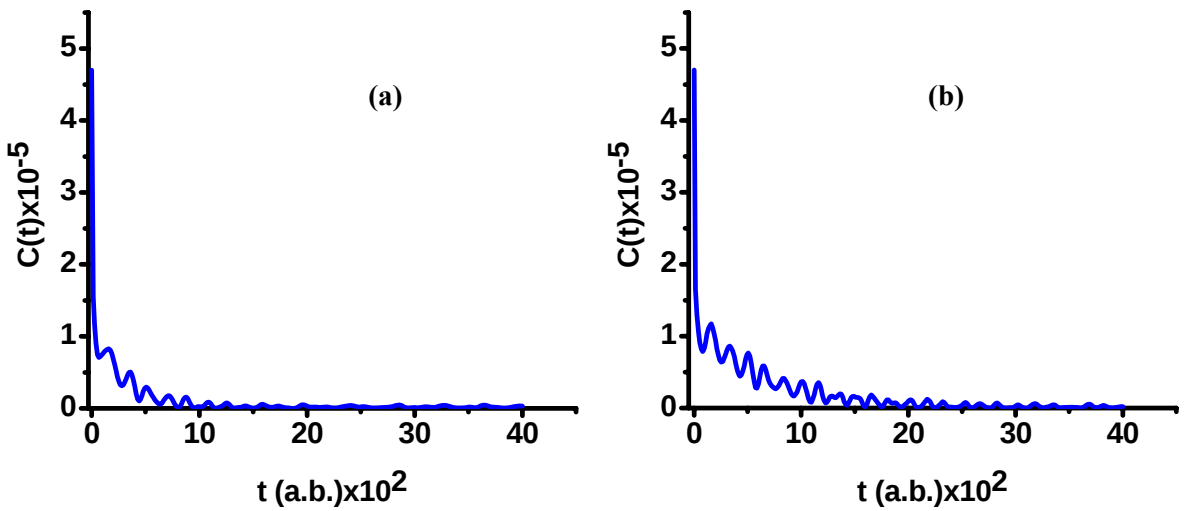
Şekil 5.1. NH^+ ve ND^+ için taban $X^2\Pi$ ve uyarılmış $C^2\Sigma^+$ elektronik durum potansiyel enerji fonksiyonları.

Şekil 5.2 de bu moleküllerin $X^2\Pi \rightarrow C^2\Sigma^+$ elektronik geçişine karşılık gelen ve Hartree-Fock metodu ile hesaplanan geçiş dipol momentleri verilmiştir. Geçiş dipol momentleri şekilden de görülebileceği gibi itici bir forma sahiptir. Dolayısıyla ayrışma olayında geçiş dipol momentinden kaynaklanan bir gecikme olmayacaktır. Bu yüzden elektronik seviyeler arasındaki geçiş Franck-Condon ilkesine uygun olarak molekülün bağ mesafesi değişmeksizin gerçekleşir.



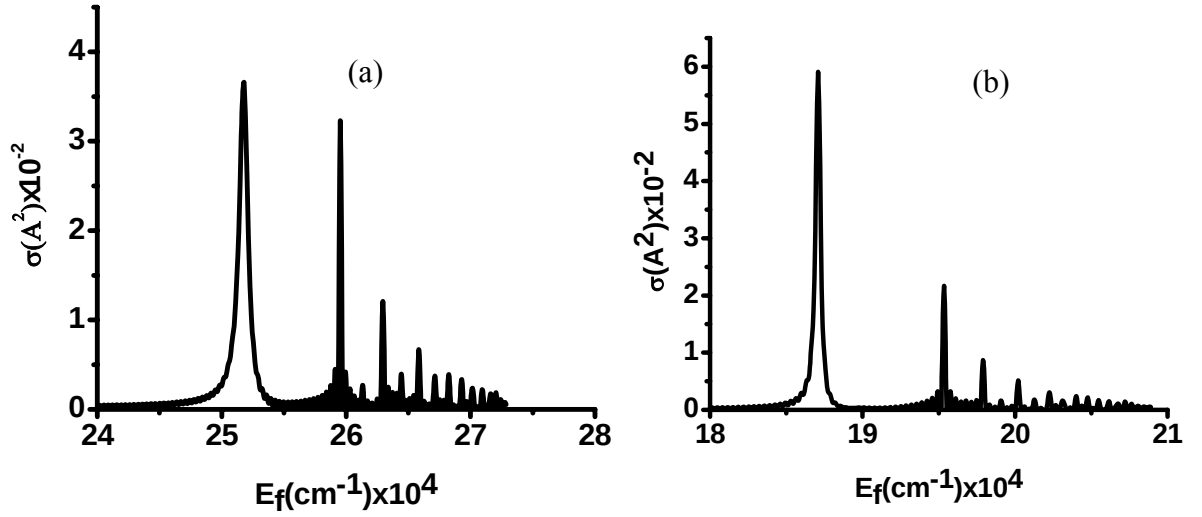
Şekil 5.2. NH^+ ve ND^+ moleküllerinin $X^2\Pi \rightarrow C^2\Sigma^+$ elektronik geçişine karşılık gelen geçiş dipol momenti.

Şekil 5.3-a ve b de sırasıyla NH^+ ve ND^+ moleküllerinin foto-ayrışması olayında korelasyon fonksiyonunun zamana bağlı değişimi gösterilmiştir. Görüldüğü gibi korelasyon fonksiyonları birkaç geniş salınımdan sonra hızlıca sifıra düşmektedir. Dolayısıyla moleküller foton soğurarak $X^2\Pi$ elektronik durumundan $C^2\Sigma^+$ elektronik durumuna geçiş yaptığı zaman, dalga fonksiyonu $C^2\Sigma^+$ elektronik durumundaki yarı kararlı titreşim enerji seviyelerinden dolayı kısa bir süre gecikmekte ve bu gecikme korelasyon fonksiyonunda bazı küçük salınımlara sebep olmaktadır.



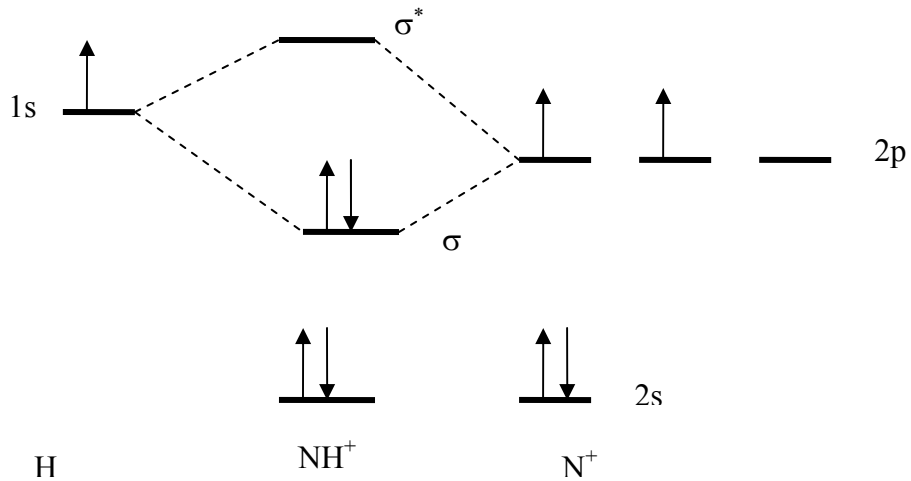
Şekil 5.3. NH^+ ve ND^+ moleküllerinin foto-ayrışmasında korelasyon fonksiyonlarının zamana bağlı değişimi.

Şekil 5.4-a ve b de NH^+ ve ND^+ moleküllerinin foto-ayrışmasında toplam soğurma tesir kesitlerinin fotonun enerjisine bağlı değişimleri verilmiştir. Uyarılmış elektronik duruma ait potansiyel dikkate alındığında foto-ayrışmanın direkt olmayan ayrışma olduğu ve piklerin sebebinin uyarılmış elektronik durumun yarı kararlı enerji seviyelerinde dalga fonksiyonunun belli bir süre hapsolmesi şeklinde açıklanabilir.



Şekil 5.4. NH^+ ve ND^+ moleküllerinin foto-ayrışmasında toplam soğurma tesir kesitleri.

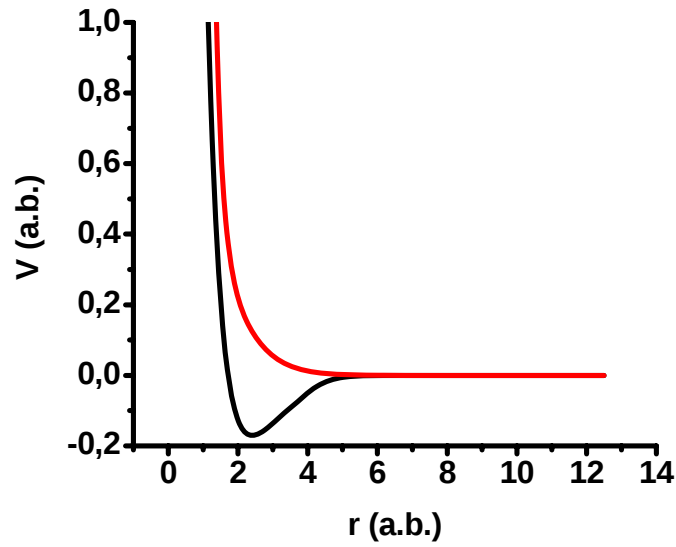
Moleküler enerji diyagramı dikkate alındığında bu moleküllerin foto-ayrışmasında toplam soğurma tesir kesitlerinin şekli daha açık olarak anlaşılabilir. NH^+ ve ND^+ için moleküler enerji diyagramı Şekil 5.5 de verilmiştir.



Şekil 5.5 NH^+ molekülünün enerji diyagramı

Şekil 5.5 e göre elektronik konfigürasyonları $H(1s)$ ve $N^+ (1s^2 2s^2 2p^2)$ olan iki atomun birleşmesiyle, son yörüngelerindeki birer elektronu ortaklaşa kullanarak bir kovalent bağ oluşturduğu görülmektedir. Bu bağa σ bağ orbitali denir ve bu molekül tek bağ yapmıştır. σ^* orbitaline ise antibağ orbitali denir. Bağ oluşumundan sonra N^+ atomunun 2p orbitalinde bir eşleşmemiş elektron kalmaktadır. Molekülün foton yoluyla uyarılmasıyla σ orbitalindeki bir elektron σ^* orbitaline geçme eğilimi gösterir. σ^* orbitalindeki elektron sayısı σ bağ orbitalindeki elektron sayısına eşit veya fazlaysa ayrışma meydana gelir. Ancak eğer molekül yeterince büyük bir enerji ile uyarılmazsa σ orbitalindeki elektronun, 2p orbitalindeki eşleşmemiş elektron ile bağ yapma olasılığı olur. Molekülün ışıma yapması sonucu bu elektron tekrar σ bağına geri döner. Eğer yeterince büyük enerji ile molekül uyarılırsa elektron σ den σ^* orbitaline geçer ve ayrışma gerçekleşir.

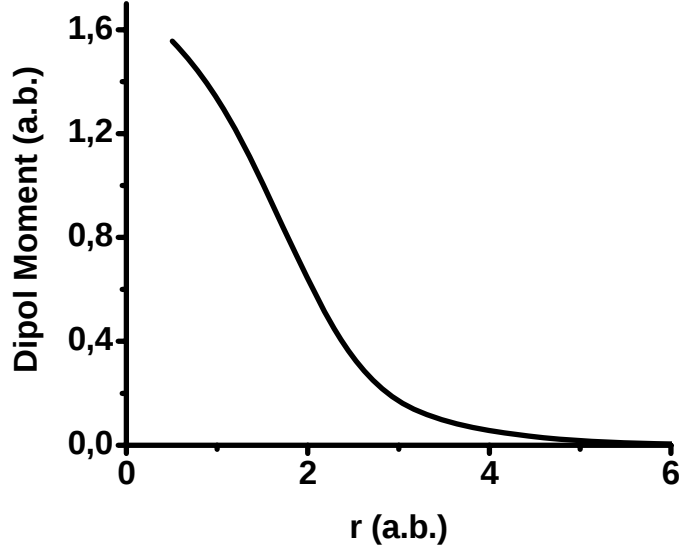
HCl ve DCl molekülü için taban ($X^1\Sigma^+$) ve uyarılmış ($A^1\Pi$) durumları için potansiyel enerji fonksiyonları Givertz ve Balint-Kurti tarafından hesaplanmıştır [40]. HCl ve DCl için $X^1\Sigma^+$ ve $A^1\Pi$ elektronik durumlarına ait potansiyel enerji fonksiyonları Şekil 5.6 da verilmiştir. Şekilden görülebileceği gibi uyarılmış $A^1\Pi$ elektronik potansiyel enerji yüzeyi tamamen itici bir forma sahiptir.



Şekil 5.6. HCl ve DCl moleküllerinin taban ve uyarılmış potansiyel enerji eğrileri.

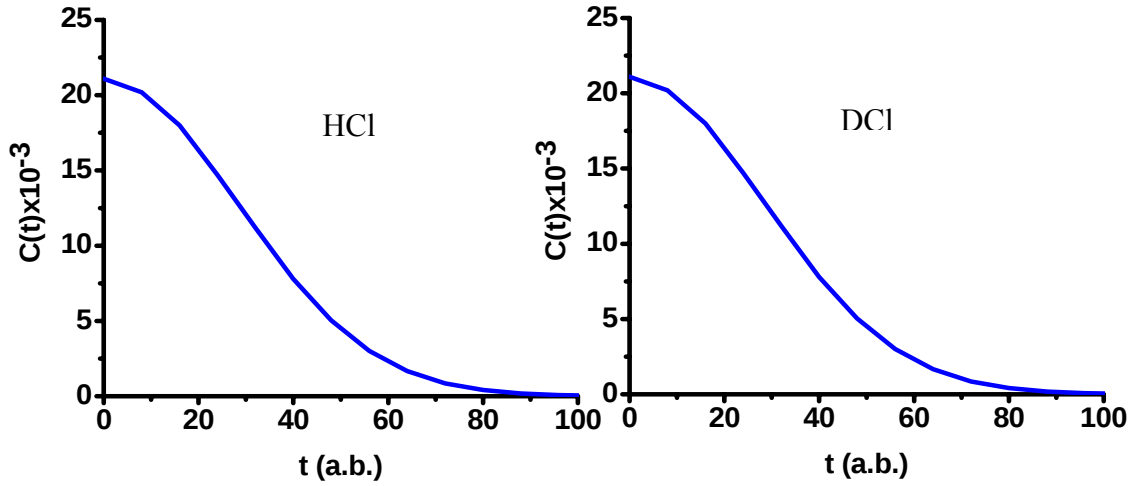
Şekil 5.7 de $X^1\Sigma^+ \rightarrow A^1\Pi$ geçişine ait elektronik dipol moment fonksiyonu gösterilmiştir. Klor atomu azot atomuna göre daha elektronegatif olduğundan dolayı HCl

molekölünün geçiş dipol momenti NH^+ molekölüne göre daha büyük bir değere sahiptir. Dipol moment NH^+ molekölündeki gibi itici bir forma sahiptir.



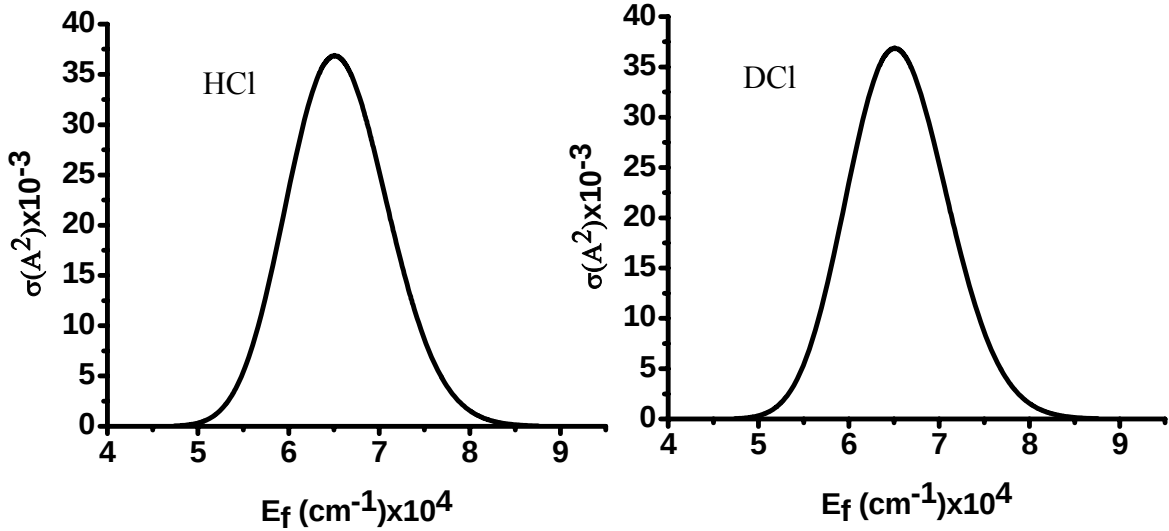
Şekil 5.7. HCl ve DCl molekülleri için geçiş dipol moment fonksiyonu.

Şekil 5.8 de HCl ve DCl moleküllerinin foto-ayrışması olayında korelasyon fonksiyonunun zamana bağlı değişimi gösterilmiştir. HCl ve DCl moleküllerinin uyarılmış $A^1\Pi$ elektronik potansiyel enerji durumu tamamen itici olup herhangi bir yarı kararlı titreşim enerji seviyesi bulundurmamaktadır. Bu nedenle izotop etkisinin korelasyon ve dolayısıyla tesir kesitleri üzerinde bir etkisi yoktur.



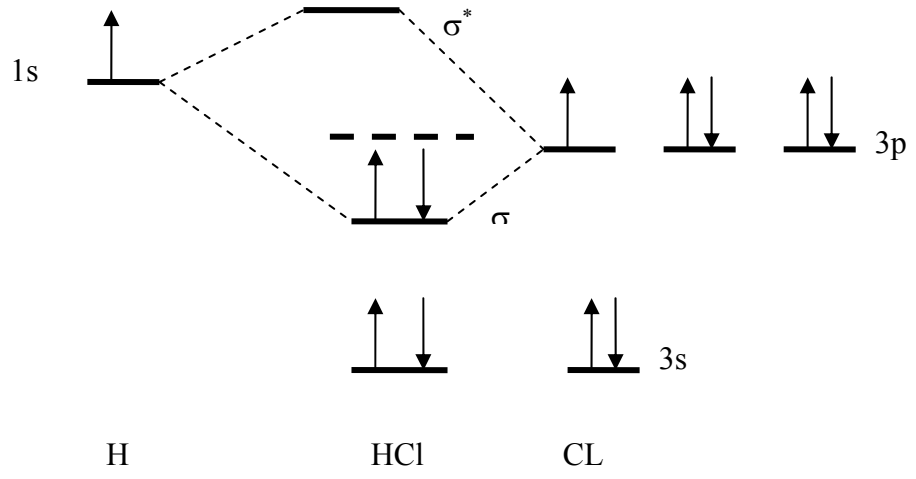
Şekil 5.8. HCl ve DCl molekülleri için korelasyon fonksiyonun zamana bağlı değişimi.

HCl ve DCl molekülleri için hesaplanan soğurma tesir kesitleri Şekil 5.9 da gösterilmektedir. Moleküllere ait potansiyel ve geçiş dipol moment eğrilerinden beklendiği gibi ayrışma direkt ayrışmadır. Yani toplam soğurma tesir kesitinde herhangi bir rezonans salınımları görünmemektedir.



Şekil 5.9. HCl ve DCl moleküllerinin foto-ayrışma tesir kesitleri gösterimi.

HCl molekülüne ait enerji diyagramı dikkate alındığında ayrışmanın direkt olmasının sebebi daha açık şekilde anlaşılmaktadır. Elektronik konfigürasyonları 1s olan H atomu ile ve $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^5$ olan Cl atomu son yörüngelerindeki birer elektronu ortaklaşa kullanarak bir bağ oluştururlar. Bu bağlanmanın mekanizması sadece açık kabuklar dikkate alınarak Şekil 5.10 da verilmiştir. HCl molekülün aktivasyon enerjisi NH^+ molekülüne göre daha düşüktür. Bu nedenle HCl molekülünün ayrışması daha düşük foton enerjisinde gerçekleşir. Diğer taraftan, molekülün foton soğurması sonucu σ bağ orbitalindeki iki elektron σ^* anti bağ orbitaline geçer. Bu geçiş esnasında Cl atomunda eşleşmemiş elektron olmadığından uyarılan elektronların başka elektronlarla eşleşmesi mümkün değildir. Yani elektronlar doğrudan σ bağ orbitalinden σ^* anti bağ orbitaline geçerler ve molekül direkt ayrışır.



Şekil 5.10. HCL molekülünün moleküler orbital enerji diyagramı

6. KAYNAKLAR

1. R. Schinke, Photodissociation Dynamics, Cambridge University Pres., 1993.
2. E. H. Wichmann, Kuantum Fiziği Berkeley Fizik Dersleri, Bilim Yayıncılık, Cilt 4. S.126.
3. D. R. Herschbach, Molecular Dynamics of Chemical Reactions, Department of Chemistry, Vol. 47, Harvard University, Cambridge, Massachusetts, USA, Pergamon Pres,1976.
4. P. L. Houston, Chemical Kinetics and Reaction Dynamics, McGraw-Hill International Edition, (2001).
5. G. W. Castellan, Physical Chemistry, Third Edit. , The Benjamin/Cummings Publishing Comp. , Inc. , (1983).
6. B. Karaoğlu, Kuantum Mekaniğine Giriş, BilgiTek Yayıncılık, 3. Basım, (1997).
7. M. A. Ratner, G. C. Schatz, Introduction To Quantum Mechanichs in Chemistry, Prentice-Hall, Inc., (2001).
8. J. M. Anderson, Introduction to Quantum Chemistry, W. A. Benjamin, Inc. , (1969).
9. J. L. McHale, Molecular Spectroscopy, Prentice-Hall, Inc. ,(1999).
10. H. L. Strauss, Quantum Mechanics, Prentice-Hall of India Private Limited, (1972).
11. J. I. Steinfeld, Molecules and Radiation, The MIT Pres, England, (1978).
12. S. R. La Paglia, Introductory Quantum Chemistry, Harper&Row, Publishers, (1971).
13. D. E. Manolopoulos, Quantum Theory of Molecular Photodissociation, Coulson Summer School, Oxford, U. K., (1996).
14. Ş. Erkoç ve T. Üzer, Atomic and Molecular Physics, World Scientific Publishing Com., (1996).
15. Michael Tinkham, Group Theory And Quantum Mechanics, McGraw-hill Book Company, Inc., 1964.
16. A. Lagana, A. Riganeli, Reaction and Molecular Dynamics, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2000.
17. P. Bado, P.H. Berens, J.P. Bergsma, M.H. Coladonato, C.G. Dupuy, P.M.Edelsten, J.D. Kahn, K.R. Wilson, and D.R. Fredkin. Molecular Dynamics of Chemical Reactions in Solution. Laser Chemistry, 3:231,247, 1983.

18. R.M. Whitnell and K.R. Wilson. Computational Molecular Dynamics of Chemical Reactions in Solutions. In K.B. Lipkowitz and D.B. Boyd, Editors, Reviews in Computational Chemistry, Vol. IV, Pages 67{148, New York, 1993.
19. D. Ho_mann, O. Sharafeddin, R. Judson, and D. Kouri. Time-Dependent Treatment of Scattering: integral Equation Approaches Using the Time-Dependent Amplitude Density. J. Chem. Phys., 92:4167{4177, 1990.
20. D. Kouri and D. Ho_mann. Time-Dependent Integral Equation Approach to Quantum Dynamics of Systems with Time-Dependent Potentials. Chem. Phys.Lett., 186:91{99, 1991.
21. Tal-Ezer, H. and Kosloff, R., An Accurate and Efficient Scheme for Propagation the Time Dependent Schrödinger Equation, J. Chem. Phys.,81,3967, 1984.
22. T. N. Truong, J. J. Janner, P. Bala, J. A. McCammon, D. J. Kouri, B. Lesyng, D. K. Hoffman, A Comparative Study of Time Dependent Quantum Mechanical Wave Packet Evolution Methods, J. Chem. Phys., 1992.
23. Franck Jensen, Introduction to Computational Chemistry, John Wiley & Sons, 1999.
24. Jhon Zeng Hui Zhang, Theory and Application of Quantum Molecular Dynamics, Department of Chemistry, New York University, 148s,
25. J. B. Wang and T. T. Scholz, Time-Dependent Approach to Scattering by Chebychev-Polynomial Expansion and the Fast Fourier Transform Algorithm, Physics Department, University of Western Australia, Perth 6907,Australia.
26. Göğtaş, F., Time-Dependent Quantum Dynamics of Reactive Scattering $\text{LiHF} \rightarrow \text{LiHF}$, Ph. D. Thesis, University of Bristol, 195s., 1995.
27. Balint-Kurti, G. G. , Göğtaş, F., Mort, S. P., Offer, A. R., Lagona, and Garvasi, O., 1993, A Comparasion of Time-Dependent and Time-Independent Quantum Reactive Scattering $\text{Li+HF} \rightarrow \text{LiF+H}$, Model Calculations, J. Chem. Phys., 99,9567.
28. R. E. Wyatt, Dynamics of Molecules and Chemical Reactions, Marcel Dekker, Inc., 1999.
29. R. Kosloff, Propagation Methods for Quantum Molecular Dynamics, Annual Reviews Inc., 1994.
30. D. Kosloff and R. Kosloff, J. Comput. Phys. **52**, 35 (1983).
31. A. Trellakis, U. Ravaioli, Three-Dimensional Spectral Solution of Schrödinger Equation With Arbitrarily Bands, 405N. Mathews Avenue, University of Illinois, Urbana, IL 61801, USA.
32. Z. Bacic and J. C. Light, J. Chem. Phys. **85**, 4594(1986).

33. M. Munowitz and D. J. Vezzetti, Application of the Fourier Grid Method to Guided Wave Problems, *Journal of Lightwave Technology*, Vol.8. No.6. June 1990.
34. N. Goca ve Y. Şahin, Molekülün Yapısı, Cilt 1, Atatürk Üniversitesi Fen-Edeb. Fakültesi, Erzurum (1993).
35. G. G. Balint-Kurti, R. N. Dixon, C. C. Marston, Grid Methods for Solving The Schrödinger Equation and Time-Dependent Quantum Dynamics of Molecular Photofragmentation and Reactive Scattering Processes, *International Reviews In Physical Chemistry*, Vol. 11, 1992.
36. P. M. Regan, D. Ascenzi, A. Brown, G. G. Balint-Kurti and A. J. Orr-Ewing, Ultraviolet Photodissociation of HCl In Selected Rovibrational States: Experiment and Theory, *Journal of Chemical Physics*, 112,23,(2000).
37. N. Balarishnan, A. B. Alekseyev, R. J. Buenker, Ab Initio Quantum Mechanical Investigation of the Photodissociation of HI and DI, *Chemical Physics Letters* 341 (2001)594-600.
38. D. Zhang, A. Abdel-Hafiez, B. Zhang, Studies on the Photodissociation Dynamics of HI Molecule within the Band Range, *Chemical Physics* 342 (2007) 119-125.
39. J. Seong, J. K. Park, H. Sun, Ab Initio Study on NH^+ : Transition Dipole Moments, Transition Probabilities, and Radiative Lifetimes, *International Journal of Quantum Chemistry*, Vol. 57, 79-87 (1996).
40. Givertz, S. C.; Balint-Kurti, G. G. *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* 1986, 82, 1231.

Ezman Karabulut

Tel: 05342290570

Adres: Üniversite Mah. Yavuz Selim Sok. NO:2/3

Doğum Tarihi : 11.07.1985

Doğum Yeri : Muğla

Uyruğu : T.C.

Medeni Hali : Bekar

Eğitim Durumu :

2006 -	<u>Fırat Üniversitesi (Elazığ)</u> Fizik Bölümü Yüksek Lisans Eğitimi
2002 – 2006	<u>Fırat Üniversitesi (Elazığ)</u> Fizik Bölümü
1999 – 2002	<u>Milas Lisesi (Muğla)</u> Ortaöğrenim
1991 – 1999	<u>Ören İlköğretim Okulu (Muğla)</u> İlköğretim