

**H-X (X=H, F, Cl, Br, I) İKİ ATOMLU MOLEKÜLLERİN  
ANHARMONİK POTANSİYEL PARAMETRELERİNİN TAYİNİ**

**Pamukkale Üniversitesi  
Fen Bilimleri Enstitüsü  
Yüksek Lisans Tezi  
Fizik Ana Bilim Dalı**

---

**Hülya ÜKTE**

**Danışman: Prof. Dr. Nuri KOLSUZ**

**Ocak, 2010  
DENİZLİ**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ ONAY FORMU**

Hülya ÜKTE tarafından Prof. Dr. Nuri KOLSUZ yönetiminde hazırlanan “**H-X (X=H, F, Cl, Br, I) İki Atomlu Moleküllerin Anharmonik Potansiyel Parametrelerinin Tayini**” başlıklı tez tarafımızdan okunmuş, kapsamı ve niteliği açısından bir Yüksek Lisans Tezi olarak kabul edilmiştir.

Prof. Dr. Nuri KOLSUZ

Juri Başkanı (Danışman)

Yard. Doç. Dr. Hasan Hüseyin KART

Jüri Üyesi

Yard. Doç. Dr. İzzet KARA

Jüri Üyesi

Pamukkale Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun

.../.../..... tarih ve ..... sayılı kararıyla onaylanmıştır.

**Prof. Dr. Halil KARAHAN**

**Müdür**

Bu tezin tasarımı, hazırlanması, yürütülmesi, araştırmalarının yapılması ve bulgularının analizlerinde bilimsel etiğe ve akademik kurallara özenle riayet edildiğini; bu çalışmanın doğrudan birincil ürünü olmayan bulguların, verilerin ve materyallerin bilimsel etiğe uygun olarak kaynak gösterildiğini ve alıntı yapılan çalışmalara atfedildiğini beyan ederim.

İmza:

Öğrenci Adı Soyadı: Hülya ÜKTE

## TEŞEKKÜR

“H-X (X=H, F, Cl, Br, I) İki Atomlu Moleküllerin Anharmonik Potansiyel Parametrelerinin Tayini” adlı yüksek lisans tezimin hazırlanmasında beni araştırmaya yönelten, ilgi ve yardımlarını esirgemeyen saygıdeğer hocam ve danışmanım Prof. Dr. Nuri KOLSUZ’a teşekkürlerimi sunarım.

Üniversite ve yüksek lisans eğitimim boyunca emek sarf ederek bilgi ve yardımlarını esirgemeyen saygıdeğer hocalarıma, beni her zaman destekleyen sevgili aileme teşekkürü bir borç bilirim.

MATLAB® bilgisayar programlama dilini bana öğrettiği ve çalışmalarımda beni desteklediği için eşim Araş. Gör. Adem ÜKTE’ye ve son olarak kızım İpek ÜKTE’ye teşekkür ederim.

## ÖZET

### H-X (X=H, F, Cl, Br, I) İKİ ATOMLU MOLEKÜLLERİN ANHARMONİK POTANSİYEL PARAMETRELERİNİN TAYİNİ

Ükte, Hülya

Yüksek Lisans Tezi, Fizik ABD

Tez Yöneticisi: Prof. Dr. Nuri KOLSUZ

Ocak 2010, 54 Sayfa

Bu çalışmada H-X (X=H, F, Cl, Br, I) moleküllerin anharmonik potansiyel parametreleri, Morse potansiyelinin seri açılımı ve perturbasyon teorisi yardımıyla hesaplandı. Elde edilen  $k_2$  ve  $k_4$  değerleri kullanılarak H-X (X=H, F, Cl, Br, I) moleküllerin titreşim enerjileri hesaplandı ve bulunan değerler spektroskopik titreşim enerjileri ile karşılaştırıldı.

H-X (X=H, F, Cl, Br, I) moleküllerin enerji özdeğerleri  $D_e$  ayrışma enerjileri ile karşılaştırılarak moleküllerin alabilecekleri enerji özdeğerleri (açık kanal sayıları) belirlendi.

H-X (X=H, F, Cl, Br, I) moleküllerin titreşim enerjilerini hesaplamak ve Morse potansiyel enerji grafiklerini çizdirmek üzere bir MATLAB® bilgisayar programı yazıldı. Elde edilen sonuçlar tablolar ve grafikler halinde verildi.

Özellikle  $n$  kuantum sayısının büyük değerleri için, hesapladığımız  $k_2$  ve  $k_4$  anharmonik potansiyel parametrelerinin güvenilir olduğu tespit edildi.

**Anahtar Kelimeler:** İki atomlu moleküller, anharmonik potansiyel parametreleri, Morse potansiyeli

Prof. Dr. Nuri KOLSUZ

Yard. Doç. Dr. Hasan Hüseyin KART

Yard. Doç. Dr. İzzet KARA

**ABSTRACT****DETERMINATION OF ANHARMONIC POTENTIAL PARAMETERS OF  
H-X (X=H, F, Cl, Br, I) DIATOMIC MOLECULES**

Ükte, Hülya

M. Sc. Thesis in Physics

Supervisor: Prof. Dr. Nuri KOLSUZ

January 2010, 54 Pages

In this thesis, anharmonic potential parameters of H-X (X=H, F, Cl, Br, I) molecules are calculated by using series expansion of Morse potential and perturbation theory. Vibrational energies of H-X (X=H, F, Cl, Br, I) molecules are calculated by using the determined  $k_2$  and  $k_4$  values and results are compared with spectroscopic vibrational energies.

The allowed vibrational energy levels (number of open channels) of H-X (X=H, F, Cl, Br, I) molecules are determined by comparing these energy levels with  $D_e$  dissociation energies.

A MATLAB<sup>®</sup> computer program is written in order to calculate vibrational energies of H-X (X=H, F, Cl, Br, I) molecules and to plot the graph of Morse potential energy. The results obtained from calculations are given in tabular form and in graphics.

It is determined, in particularly for big values of  $n$  quantum number, that the calculated  $k_2$  and  $k_4$  anharmonic potential parameters are reliable.

**Keywords:** Diatomic molecules, anharmonic potential parameters, Morse potential

Prof. Dr. Nuri KOLSUZ

Asst. Prof. Dr. Hasan Hüseyin KART

Asst. Prof. Dr. İzzet KARA

## İÇİNDEKİLER

### Sayfa

Yüksek Lisans Tezi Onay Formu.....	i
Bilimsel Etik Sayfası.....	ii
Teşekkür.....	iii
Özet.....	iv
Abstract.....	v
İçindekiler.....	vi
Şekiller Dizini.....	vii
Tablolar Dizini.....	viii
Simgeler ve Kısaltmalar Dizini.....	ix
1. GİRİŞ.....	1
2. KURAMSAL BİLGİLER VE LİTERATÜR TARAMASI.....	5
2.1 Harmonik Salıncı ve Anharmonik Salıncı.....	5
2.2 Perturbasyon Teorisi.....	8
2.2.1 BirinciDereceden Perturbasyon Çözümleri.....	11
3. MATERYEL VE METOD.....	14
3.1 H-X (X=H, F, Cl, Br, I) Moleküllerinin Titreşim Enerjilerinin Perturbasyon Teorisi Yardımla Hesaplanması.....	14
3.2 Morse Potansiyeli ve Seri Açılımı.....	22
3.3 Titreşim Enerjilerinin ve Anharmonik Potansiyel Parametrelerinin Bilgisayar Programı İle Hesaplanması.....	26
3.3.1 Bilgisayar Programı.....	28
4. BULGULAR VE TARTIŞMA.....	31
4.1 H <sub>2</sub> Molekülü İçin Bulgular.....	31
4.2 HCl Molekülü İçin Bulgular.....	33
4.3 HF Molekülü İçin Bulgular.....	35
4.4 HBr Molekülü İçin Bulgular.....	37
4.5 HI Molekülü İçin Bulgular.....	39
5. SONUÇ.....	42
KAYNAKLAR.....	44
EKLER.....	46
ÖZGEÇMİŞ.....	54

**ŞEKİLLER DİZİNİ****Sayfa**

Şekil 2.1 Basit harmonik salıncı .....	5
Şekil 4.1 H <sub>2</sub> molekülü için Morse potansiyeli ve enerji özdeğerleri.....	33
Şekil 4.2 HCl molekülü için Morse potansiyeli ve enerji özdeğerleri .....	35
Şekil 4.3 HF molekülü için Morse potansiyeli ve enerji özdeğerleri.....	37
Şekil 4.4 HBr molekülü için Morse potansiyeli ve enerji özdeğerleri.....	39
Şekil 4.5 HI molekülü için Morse potansiyeli ve enerji özdeğerleri .....	41
Şekil 4.6 H-X molekülleri için Morse potansiyel eğrileri.....	41



**TABLolar DİZİNİ****Sayfa**

Tablo 3.1 Tüm moleküller için kullanılacak ortak sabitler .....	27
Tablo 3.2 H-X molekülleri için spektroskopik sabitler.....	27
Tablo 3.3 H-X molekülleri için $\beta$ , $D_e$ ve $R_e$ değerleri.....	27
Tablo 4.1 H <sub>2</sub> molekülünün titreşim enerjileri .....	32
Tablo 4.2 HCl molekülünün titreşim enerjileri .....	34
Tablo 4.3 HF molekülünün titreşim enerjileri .....	36
Tablo 4.4 HBr molekülünün titreşim enerjileri.....	38
Tablo 4.5 HI molekülünün titreşim enerjileri .....	40
Tablo 5.1 H-X moleküllerinin anharmonik potansiyel parametreleri ve açık kanal sayıları.....	43

## SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

$A_n$	Normalizasyon katsayısı
BETA	$\beta$ 'nin bilgisayar programındaki temsili
$c$	Işık hızı
$c_{jn}$	$\Psi_n^{(i)}$ dalga fonksiyonları ve $E_n^{(i)}$ enerji özdeğerleri için katsayı
$D_e$	Ayrışma enerjisi (kohesif enerji)
DE	$D_e$ 'nin bilgisayar programındaki temsili
$E$	Enerji
$E_n^{(i)}$	Gerçek enerji fonksiyonuna i. dereceden katkı
$E_n$	Titreşim enerjisi
$E_n^0$	H hamiltonyeninin çözümü bilinen kısmı için enerji özdeğeri
ENERJ1	Spektroskopik enerji ifadesindeki 1. terim
ENERJ2	Spektroskopik enerji ifadesindeki 2. terim
eV	Elektron Volt
<b>F</b>	Kuvvet
$H$	Hamiltonyen
$H_0$	Hamiltonyen ifadesinin çözümü bilinen kısmı
$h$	Planck sabiti
$k$	Yay sabiti
$k_1, k_2, k_3, k_4$	Anharmonik potansiyel parametreleri
$m$	İndirgenmiş kütle
$m_{Br}$	Brom atomunun kütlesi
$m_{Cl}$	Klor atomunun kütlesi
$m_F$	Flor atomunun kütlesi
$m_H$	Hidrojen atomunun kütlesi
$m_I$	İyot atomunun kütlesi
$n$	Titreşim kuantum sayısı

$v_0$	Frekans
$p$	Momentum
PT1	TERM1 ile TERM2( $k_2$ )'nin toplamı
PT2	TERM1, TERM2( $k_2$ ) ve TERM3( $k_4$ )'ün toplamı
PT3	TERM1'den, TERM2( $k_2$ ) ve TERM3( $k_4$ )'ün toplamının çıkarılması
PT4	TERM1 ile TERM2( $k_2$ )'nin toplamından TERM3( $k_4$ )'ün çıkarılması
PT5	TERM1 ile TERM2( $k_2$ )'nin farkına TERM3( $k_4$ )'ün eklenmesi
PT6	TERM1 ile TERM2( $k_2$ )'nin farkı
$R$	atomlar arası mesafe
$R_e$	İki atomlu molekülün denge bağ uzunluğu
RE	$R_e$ 'nin bilgisayar programındaki temsili
SET	Spektroskopik enerji toplamı
TERM1	Teorik enerji ifadesindeki 1. terim
TERM2( $k_2$ )	Teorik enerji ifadesindeki 2. terim ( $k_2$ kullanılarak hesaplanan)
TERM3( $k_4$ )	Teorik enerji ifadesindeki 3. terim ( $k_4$ kullanılarak hesaplanan)
$u$	Atomik kütle birimi
$u_n$	Dalga fonksiyonu
$V$	Perturbasyon terimi
$x$	Uzaklık
$\alpha$	Bir sabiti
$\beta$	Morse potansiyel parametresi
$\delta_{ij}$	Dirac delta fonksiyonu
$\epsilon_n$	Enerji özdeğeri
$\hbar$	$h/2\pi$
$\lambda$	Reel bir parametre
$\Psi_n^{(i)}$	Gerçek dalga fonksiyonuna i. dereceden katkı

$\Psi_n^0$	H hamiltonyeninin çözümleri bilinen kısmı için enerji özfonksiyonu
$\omega$	Açısal frekans
$\omega_e \chi_e$	Spektroskopik bir sabit

## 1. GİRİŞ

19. yy'ın sonlarına doğru, bilinen klasik fizik teorilerinin, kütleli cisimlerin ve elektromanyetik dalgaların hareketleri, termodinamik olaylar gibi tüm fiziksel olayları açıklamakta yeterli olduğuna inanılıyordu; ancak 20. yy'ın başlarına gelindiğinde artık klasik fizik ile açıklanamayan bir dizi gözlem bulunmaktaydı. Üstelik bu gözlemlerin anlaşılması için, klasik fizikte yeri olmayan, ışığın parçacık özelliği, maddenin dalga özelliği ve fiziksel niceliklerin kesikli (kuantumlu) yapısı gibi yeni kavramlardan söz edilmekteydi. Problemler özellikle atomlar ve elektronlar gibi küçük parçacıkların işe karıştığı ve bunların elektromanyetik alanlar ile etkileştiği süreçlerde ortaya çıkmaktaydı. Bu olayların en önemlileri şunlardır (Karaoğlu, 1998):

- i) Siyah cisim ışıması (1900, Max Planck)
- ii) Fotoelektrik olay (1905, Albert Einstein)
- iii) Alfa saçılması ve atom modeli (1911, Ernest Rutherford)
- iv) Atom spektrumunun kuantal açıklaması (1913, Niels Bohr)
- v) Madde dalgası kavramı (1925, Louis de Broglie)
- vi) Dalga denklemi (1926, Erwin Schrödinger)
- vii) Belirsizlik ilkesi (1927, Werner Heisenberg)

Başlangıçta bu olaylar özel ve o zamanlar garip görünen birtakım varsayımlarla açıklandı. Bu varsayımların sayıları arttıkça ve aralarındaki ilişkiler belirginleştikçe mekaniğin yepyeni bir formülasyonu olan kuantum fiziği doğdu. Kuantum fiziği mikroskobik sistemleri matematiksel nesnelere (dalga fonksiyonları) cinsinden tanımlayan ve matematiksel nesnelere fiziksel içeriğe dönüştürmek üzere bir dizi kurallar veren bilimsel bir yöntemdir. Kuantum teorisinin en doğru ve tam tanımlayabildiği alan atomun özellikleridir. Bilinen yüze yakın atomun özelliklerini doğrulukla verebilmektedir. Bunun yanında, kuantum fiziği atomlardan daha küçük

sistemlere (çekirdek ve temel parçacıklar) veya daha büyük sistemlere (moleküller ve katılar) de başarıyla uygulanabilmektedir. Bu tez çalışmasında da kuantum fiziğinin bulgularından yararlanılarak, H-X (X=H, F, Cl, Br, I) moleküllerinin anharmonik potansiyel parametreleri tayin edilecektir.

Aynı ya da farklı cins atomların aralarında bir bağ kurarak oluşturdukları yapıya molekül denir. Moleküller;

- a) Atom sayılarına göre (2 atomlu, 3 atomlu, ..., çok atomlu)
- b) Atom türlerine göre
  - i. Aynı cins atomlu moleküller (H<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, ...)
  - ii. Farklı cins atomlu moleküller (HCl, NaCl, H<sub>2</sub>O, ...)

olarak sınıflandırılabilir.

Bu çalışmada H<sub>2</sub>, HF, HCl, HBr, HI molekülleri üzerinde durulacaktır.

Molekülleri Spektroskopi biliminden faydalanarak tanıırız. Belli bir molekülün; bağ uzunlukları, kuvvet sabitleri ve bağ açısını içeren ayrıntılı yapısını ve anharmonik potansiyel parametrelerini, çoğu zaman o molekülün tayfindan elde edebiliriz. Bu parametreler, moleküller için ayırt edici ve molekülü tanıttıcı olması açısından önemlidir.

İki atomlu bir molekülün titreşim enerjileri spektroskopik veriler kullanılarak

$$E_n = \left(n + \frac{1}{2}\right) hc\omega_e - \left(n + \frac{1}{2}\right)^2 hc\omega_e x_e \quad , \quad n = 0, 1, 2, \dots \quad (1.1)$$

formülüyle hesaplanır (David 2002, Shalhoub 1998). Bu çalışmada, teorik enerji değerleri hesaplanırken (1.1) formülüyle elde edilen spektroskopik enerji değerleri referans alınmıştır.

İkinci bölümde H-X moleküllerinin teşkil ettiği fiziksel sistemlerin temel yapısını anlamak üzere harmonik salınıcı problemi incelenmiştir. Ancak harmonik salınıcı

çözümleri sistemin hamiltonyeninin harmonik olması durumunda geçerlidir. Gerçekte ise iki atomlu moleküllerin titreşim hamiltonyeni saf bir harmonik salıncı olmayıp, küçük bir anharmonik katkı içerir (Dereli 1995, Taylor ve Zafaritos 1996). Anharmonik terimler içeren hamiltonyen

$$H = \frac{p^2}{2m} + \frac{1}{2}kx^2 + k_1x^3 + k_2x^4 + k_3x^5 + k_4x^6$$

şeklinde ifade edildi (Denklem 2.11) ve eşitlikte görülen  $k$  yay sabiti, indirgenmiş kütle ve açısal frekans cinsinden  $k = m\omega^2$  değerinde olup;  $k_1, k_2, k_3$  ve  $k_4$  sabitleri iki atomlu moleküllerin anharmonik potansiyel parametreleri olarak tanımlandı. Bu durumda Schrödinger denklemi analitik olarak çözümlenemediği için kuantum fiziğinde yaklaşık yöntemler olarak bilinen perturbasyon teorisinden faydalanıldı. Perturbasyon teorisine göre H-X moleküllerinin titreşim enerjilerinin birinci dereceden yaklaşık değeri

$$E_n = \left(n + \frac{1}{2}\right)\hbar\omega + \frac{3k_2}{4\alpha^4}(2n^2 + 2n + 1) + \frac{5k_4}{8\alpha^6}[4n^3 + 6n^2 + 8n + 3], \quad n = 0,1,2, \dots$$

olarak bulundu (Denklem 3.12). Bu ifadeye bakıldığında, 3. bölümde de açıklanacağı gibi,  $\langle u_n | k_1 x^3 | u_n \rangle = 0$  ve  $\langle u_n | k_3 x^5 | u_n \rangle = 0$  olduğundan  $k_1$  ve  $k_3$  anharmonik potansiyel parametrelerinin H-X moleküllerinin enerjisine bir katkısının olmadığı görülür.

P. M. Morse, iki atomlu molekülleri oldukça iyi temsil eden

$$V(\rho) = D_e[1 - e^{-\beta\rho}]^2$$

şeklinde deneysel bir potansiyel tanımlamıştır. 3. bölümde Morse potansiyeli,  $k_2$  ve  $k_4$  anharmonik potansiyel parametrelerini tayin etmek amacıyla Maclaurin serisine açıldı.

$$V(\rho) = D_e \left\{ \beta^2 \rho^2 - \beta^3 \rho^3 + \frac{7}{12} \beta^4 \rho^4 - \frac{1}{4} \beta^5 \rho^5 + \frac{31}{360} \beta^6 \rho^6 + \dots \right\}$$

şeklinde elde edilen potansiyel ifadesi (2.11) denklemi ile verilen sistemin hamiltonyeni ile karşılaştırılarak H-X moleküllerinin Morse potansiyel parametresi  $\beta = \sqrt{k/2D_e}$  ve anharmonik potansiyel parametreleri  $k_1 = -\beta^3 D_e$ ,  $k_2 = \frac{7}{12}\beta^4 D_e$ ,  $k_3 = -\frac{1}{4}\beta^5 D_e$ ,  $k_4 = \frac{31}{360}\beta^6 D_e$  şeklinde formüle edildi. Ardından  $k_2$  ve  $k_4$  anharmonik potansiyel parametrelerinin sayısal değerleri,  $\beta$  Morse potansiyel parametresi ve  $D_e$  ayrışma enerjisi literatürden alınarak hesaplandı.

Bulunan  $k_2$  ve  $k_4$  değerleri kullanılarak, H-X moleküllerinin titreşim enerjileri perturbasyon teorisine göre hesaplandı. Perturbasyon teorisine göre titreşim enerjileri hesaplanırken, (3.12) denklemindeki her bir terim ayrı ayrı hesaplandı. Bu terimlerin çeşitli toplam ve fark kombinasyonları denenerek, (1.1) denklemiyle elde edilen spektroskopik titreşim enerjilerine en uygun olanları seçildi. Böylece H-X moleküllerinin titreşim enerjilerine (3.12) denklemindeki hangi perturbe terimlerin ne yönde katkısı olduğu tespit edildi.

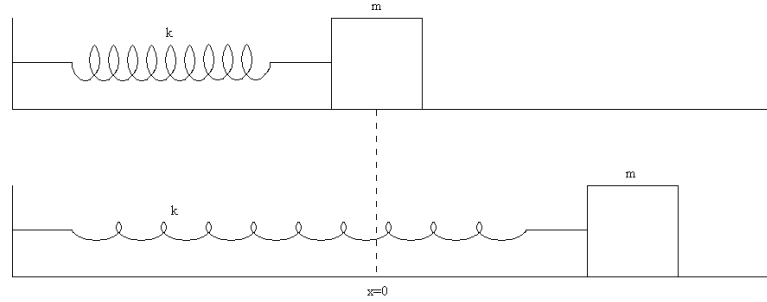
Sözünü ettiğimiz tüm bu teorik ve spektroskopik hesaplamalar bir MATLAB® bilgisayar programı yazılarak yapılmıştır. Bu program ayrıca H-X moleküllerinin Morse potansiyel enerji grafiklerini çizdirmekte ve grafik üzerinde moleküllerin izinli enerji özdeğerlerini de göstermektedir.



## 2. KURAMSAL BİLGİLER VE LİTERATÜR TARAMASI

### 2.1 Harmonik Salıncı ve Anharmonik Salıncı

$F=-kx$  kuvvetinin etkisi altında  $x=0$  denge noktası civarında, sürtünmesiz olarak  $\omega = (k/m)^{1/2}$  açısal frekansı ile basit harmonik hareket yapan, bir esnek yayın ucundaki  $m$  kütesinden oluşan bir boyutlu basit harmonik salıncı, klasik mekanikte temel bir sistemdir (Şekil 2.1).



**Şekil 2.1** Basit harmonik salıncı

İki atomlu moleküllerin titreşimi, kristal örgülerde atomların veya çekirdek içinde nükleonların salınımları gibi değişik birçok fiziksel sistemin temel yapısı bir harmonik salıncı problemidir. Harmonik salıncının kuantum mekaniksel incelemesi, tüm bu fiziksel sistemlerin davranışını yaklaşık olarak tanımlayabilmektedir.

Salıncı problemine iki farklı şekilde yaklaşılabilir: Bir yöntem, salıncı hamiltonyenini bir takım operatörler cinsinden yazmak ve operatör cebri yardımıyla sonuca varmaktır. Diğer bir yöntemde ise salıncı sisteminin toplam enerjisi yazılır;

$$E = \frac{p^2}{2m} + \frac{1}{2}kx^2 \quad (2.1)$$

olur. Burada  $\omega = \sqrt{k/m}$  açısal frekanstır. İki atomlu molekül sistemi için  $m$  indirgenmiş kütedir ve  $m = m_1 m_2 / (m_1 + m_2)$  formülü ile hesaplanır. Kuantum mekaniksel çözümlü bulmak üzere, Schrödinger denklemleri yazılırsa;

$$H\Psi_n = E_n\Psi_n$$

$$\frac{-\hbar^2}{2m} \frac{d^2\Psi}{dx^2} + \frac{1}{2} kx^2\Psi(x) = E\Psi(x) \quad (2.2)$$

olur. (2.2) ile verilen bu diferansiyel denklemler çözülürse,  $n$  kuantum sayısına bağılı olarak, harmonik salıncı enerji özdeğerleri

$$E_n = \left(n + \frac{1}{2}\right) \hbar\omega \quad n = 0, 1, 2, \dots \quad (2.3)$$

ve harmonik salıncı dalga fonksiyonları (enerji özfonksiyonları)

$$\Psi_n(x) = A_n H_n(\alpha x) e^{-\frac{\alpha^2 x^2}{2}}, \quad n=0, 1, 2, \dots \quad (2.4)$$

olur (Erkoç 1996, Karaoğlu 1998). Burada  $A_n = \sqrt{\alpha / (\sqrt{\pi} 2^n n!)}$ , normalizasyon katsayısı,  $\alpha = \sqrt{m\omega/\hbar}$  diferansiyel denklemler çözümü kolaylaştırmak için belirlenen bir sabit,  $H_n(\alpha x)$  ise, matematikte bilinen özel polinomlar ailesinden Hermite polinomlarıdır.  $\rho = \alpha x$  olmak üzere ilk birkaç Hermite polinomunun açık ifadesi

$$H_0(\rho) = 1$$

$$H_1(\rho) = 2\rho$$

$$H_2(\rho) = 4\rho^2 - 2$$

$$H_3(\rho) = 4\rho^3 - 12\rho$$

şeklindedir.

Hermite polinomlarının özellikleri aşağıdaki gibidir:

**i) Parite özelliği:** Her  $H_n$  polinomunun mertebesi  $n$  olup,  $n$ 'nin tek veya çift oluşuna göre, tek veya çift fonksiyondur:

$$H_n(-\rho) = \begin{cases} -H_n(\rho) & n \text{ tek ise} \\ H_n(\rho) & n \text{ çift ise} \end{cases} \quad (2.5)$$

**ii) Tekrarlama bağıntısı:** Ardışık Hermite polinomları arasında

$$H_{n+1} = 2\rho H_n - 2nH_{n-1} \quad (2.6)$$

bağıntısı vardır.

**iii) Türev bağıntısı:**

$$H'_n = 2nH_{n-1} \quad (2.7)$$

**iv) Diklik bağıntısı:**

$$\int_{-\infty}^{\infty} d\rho e^{-\rho^2} H_n(\rho) H_m(\rho) = \sqrt{\pi} 2^n n! \delta_{nm} \quad (2.8)$$

Bu ifadeye göre, iki Hermite polinomu  $e^{-\rho^2}$  gibi bir ağırlık fonksiyonu ile çarpılıp tüm uzaydaki integrali alınır,  $m \neq n$  ise sonuç sıfır bulunur. Başka deyişle, Hermite polinomları dik (ortogonal) dirler.

**v) Üretici fonksiyon:**

$$G(\rho, s) = e^{-s^2 + 2\rho s} \quad (2.9)$$

**vi) Rodrigues formülü:** Öyle bir basit fonksiyon vardır ki, bunun  $n$  kez türevi alınırsa  $H_n(\rho)$  polinomuyla orantılı olur. Hermite polinomları için bu basit fonksiyon;

$$H_n(\rho) = (-1)^n e^{\rho^2} \frac{d^n}{d\rho^n} e^{-\rho^2} \quad (2.10)$$

şeklindedir.

(2.3) denklemine bakılırsa,  $E_n$  enerji özdeğerlerinin kesikli olduğu ve eşit  $\hbar\omega$  aralıkla sıralandıkları görülür. Gerçekten de, iki atomlu moleküllerin titreşim yoluyla uyarılması sonucu elde edilen spektrumlarda her bir radyasyonun frekansı, doğal frekans denilen bir  $\nu_0$  değerinin tam katları olmaktadır.

(2.3) ve (2.4) ile verilen bu çözümler sistemin hamiltonyeninin harmonik olması durumunda geçerlidir. Gerçekte ise iki atomlu moleküllerin titreşim hamiltonyeni saf bir harmonik salıncı olmayıp küçük bir anharmonik katkı içerir. Anharmonik terimler içeren hamiltonyeni

$$H = \frac{p^2}{2m} + \frac{1}{2}kx^2 + k_1x^3 + k_2x^4 + k_3x^5 + k_4x^6 \quad (2.11)$$

şeklinde ifade ettik. Burada  $k_1, k_2, k_3$  ve  $k_4$ 'ü iki atomlu moleküllerin anharmonik potansiyel parametreleri olarak tanımladık. Bu durumda Schrödinger denklemini analitik olarak çözümlenemiyor, yani  $\Psi_n$  enerji öz fonksiyonları ve  $E_n$  enerji özdeğerleri bulunamıyorsa sistemin hamiltonyenine bakılır. Eğer bu hamiltonyen, çözümünü bilinen

## 2.2 Perturbasyon Teorisi

Bir sistemin hamiltonyeni için Schrödinger denklemi

$$H\Psi_n = E_n\Psi_n \quad (2.12)$$

analitik olarak çözümlenemiyor, yani  $\Psi_n$  enerji öz fonksiyonları ve  $E_n$  enerji özdeğerleri bulunamıyorsa sistemin hamiltonyenine bakılır. Eğer bu hamiltonyen, çözümünü bilinen

bir  $H_0$  hamiltonyeni ile çözümlü güçleştirilen bir  $V$  perturbasyon teriminin toplamı olarak yazılabiliyorsa

$$H = H_0 + V \quad (2.13)$$

bu durumda hamiltonyen operatörünün yaklaşık bir çözümü bulunabilir. İki atomlu moleküller için sistemin hamiltonyeni (2.11) denklemi ile belirlenmişti:

$$H = \frac{p^2}{2m} + \frac{1}{2}kx^2 + k_1x^3 + k_2x^4 + k_3x^5 + k_4x^6$$

Burada

$$H_0 = \frac{p^2}{2m} + \frac{1}{2}kx^2 \quad (2.14)$$

ve perturbasyon terimi

$$V = k_1x^3 + k_2x^4 + k_3x^5 + k_4x^6 \quad (2.15)$$

olur.  $H_0$  hamiltonyeninin özdeğer problemi

$$H_0u_n = \varepsilon_nu_n \quad (2.16)$$

için  $u_n$  özfonksiyonları ve  $\varepsilon_n$  özdeğerleri sırasıyla Denklem (2.3) ve Denklem (2.4) şeklinde idi. Gerçek problemin hamiltonyeni;

$$H = H_0 + \lambda V \quad (2.17)$$

şeklinde bir  $\lambda$  reel parametresine bağlı olarak yazılır. Burada  $\lambda$  parametresi seri açılımını kolaylaştırmak içindir ve işlemler sonunda  $\lambda = 1$  alınacaktır.  $H$  hamiltonyeninin özdeğerlerini ve özfonksiyonlarını bu  $\lambda$  parametresine bağlı bir seri olarak arayalım.

$$E_n = E_n^{(0)} + \lambda E_n^{(1)} + \lambda^2 E_n^{(2)} + \dots = \sum_{i=0}^{\infty} \lambda^i E_n^{(i)} \quad (2.18)$$

$$\Psi_n = \Psi_n^{(0)} + \lambda \Psi_n^{(1)} + \lambda^2 \Psi_n^{(2)} + \dots = \sum_{i=0}^{\infty} \lambda^i \Psi_n^{(i)} \quad (2.19)$$

Burada  $E_n^{(i)}$  ve  $\Psi_n^{(i)}$  gerçek enerji ve dalga fonksiyonuna  $i$  mertebesinden olan katkıları göstermektedir. Bu katkılar için bir ifade bulunursa, istenilen  $i$  mertebesine kadar olan terimleri ekleyerek gerçek problem çözülebilir. (2.18) ve (2.19) ifadeleri (2.12) denkleminde kullanılırsa

$$(H_0 + \lambda V)(\Psi_n^{(0)} + \lambda \Psi_n^{(1)} + \dots) = (E_n^{(0)} + \lambda E_n^{(1)} + \dots)(\Psi_n^{(0)} + \lambda \Psi_n^{(1)} + \dots) \quad (2.20)$$

$$\begin{aligned} & H_0 \Psi_n^{(0)} + \lambda H_0 \Psi_n^{(1)} + \lambda^2 H_0 \Psi_n^{(2)} + \lambda^3 H_0 \Psi_n^{(3)} + \dots \\ & + \lambda V \Psi_n^{(0)} + \lambda^2 V \Psi_n^{(1)} + \lambda^3 V \Psi_n^{(2)} + \lambda^4 V \Psi_n^{(3)} + \dots = \\ & E_n^{(0)} \Psi_n^{(0)} + \lambda E_n^{(0)} \Psi_n^{(1)} + \lambda^2 E_n^{(0)} \Psi_n^{(2)} + \lambda^3 E_n^{(0)} \Psi_n^{(3)} + \dots \\ & + \lambda E_n^{(1)} \Psi_n^{(0)} + \lambda^2 E_n^{(1)} \Psi_n^{(1)} + \lambda^3 E_n^{(1)} \Psi_n^{(2)} + \lambda^4 E_n^{(1)} \Psi_n^{(3)} + \dots \\ & + \lambda^2 E_n^{(2)} \Psi_n^{(0)} + \lambda^3 E_n^{(2)} \Psi_n^{(1)} + \lambda^4 E_n^{(2)} \Psi_n^{(2)} + \lambda^5 E_n^{(2)} \Psi_n^{(3)} + \dots \end{aligned}$$

olur. Bu eşitlikteki terimler  $\lambda$  parametresinin kuvvetlerine göre yazılırsa

$$\begin{aligned} & [H_0 \Psi_n^{(0)} - E_n^{(0)} \Psi_n^{(0)}] + \lambda [H_0 \Psi_n^{(1)} + V \Psi_n^{(0)} - E_n^{(0)} \Psi_n^{(1)} - E_n^{(1)} \Psi_n^{(0)}] \\ & + \lambda^2 [H_0 \Psi_n^{(2)} + V \Psi_n^{(1)} - E_n^{(0)} \Psi_n^{(2)} - E_n^{(1)} \Psi_n^{(1)} - E_n^{(2)} \Psi_n^{(0)}] + \dots = 0 \end{aligned}$$

olur. Bu eşitliğin  $\lambda$  parametresinin her değeri için doğru olabilmesi için her bir  $\lambda$  kuvvetinin katsayısı sıfır olmalıdır. Böylece her bir dereceden perturbasyon çözümleri için ifadeler elde edilir:

$$[H_0 - E_n^{(0)}] \Psi_n^{(0)} = 0$$

$$[H_0 - E_n^{(0)}] \Psi_n^{(1)} = [E_n^{(1)} - V] \Psi_n^{(0)}$$

$$\left[ H_0 - E_n^{(0)} \right] \Psi_n^{(2)} = \left[ E_n^{(1)} - V \right] \Psi_n^{(1)} + E_n^{(2)} \Psi_n^{(0)}$$

Bu denklemler sırasıyla 0,1,2,... mertebesinden yaklaşık çözümleri verir. Örneğin, 0. mertebeden çözüme bakalım. Bu çözümünü bildiğimiz  $H_0$  hamiltonyeninin özdeğer denklemdir.

$$H_0 \Psi_n^{(0)} = E_n^{(0)} \Psi_n^{(0)}$$

$$H_0 u_n = \varepsilon_n u_n$$

idi. O halde;

$$\begin{aligned} E_n^{(0)} &= \varepsilon_n \\ \Psi_n^{(0)} &= u_n \end{aligned} \tag{2.21}$$

olur. Daha yüksek mertebeden bulunacak terimler bu ifadeye eklenecektir.

### 2.2.1 Birinci Dereceden Perturbasyon Çözümleri

Birinci dereceden perturbasyon denklemini ele alalım.

$$\left[ H_0 - E_n^{(0)} \right] \Psi_n^{(1)} = \left[ E_n^{(1)} - V \right] \Psi_n^{(0)}$$

Bu ifadede 0. derece çözümleri kullanılırsa;

$$\left[ H_0 - \varepsilon_n \right] \Psi_n^{(1)} = \left[ E_n^{(1)} - V \right] u_n \tag{2.22}$$

olur.  $H_0$  hamiltonyeninin özfonksiyonları  $\{u_j\}$ 'ler ortonormal bir baz oluşturdukları için her dalga fonksiyonu bu bazda bir seri açılımı olarak yazılabilir. Özel olarak  $\Psi_n$  dalga fonksiyonuna 1. dereceden katkı sağlayan  $\Psi_n^{(1)}$  fonksiyonu bu bazda yazılırsa

$$\Psi_n^{(1)} = \sum_j c_{jn}^{(1)} u_j \quad (2.23)$$

olur.  $c_{jn}^{(1)}$  katsayıları problemin çözümünü verirler.  $\Psi_n^{(1)}$  değeri (2.22)'te yerine yazılırsa 1. derece denklemi;

$$[H_0 - \varepsilon_n] \sum_j c_{jn}^{(1)} u_j = [E_n^{(1)} - V] u_n$$

$$H_0 u_j = \varepsilon_j u_j$$

$$\sum_j [\varepsilon_j - \varepsilon_n] c_{jn}^{(1)} u_j = [E_n^{(1)} - V] u_n \quad (2.24)$$

olur. Bu denklemin bir  $u_i$  baz vektörüyle skaler çarpımı alınırsa;

$$\sum_j [\varepsilon_j - \varepsilon_n] c_{jn}^{(1)} (u_i, u_j) = E_n^{(1)} (u_i, u_n) - (u_i, V u_n)$$

olur. Ortonormal bazda  $(u_i, u_j) = \delta_{ij}$  olduğundan;

$$\sum_j [\varepsilon_j - \varepsilon_n] c_{jn}^{(1)} \delta_{ij} = E_n^{(1)} \delta_{in} - (u_i, V u_n)$$

şeklindedir.  $i=j$  alınırsa;

$$i=j \Rightarrow \delta_{ij} = 1$$

$$[\varepsilon_i - \varepsilon_n] c_{in}^{(1)} = E_n^{(1)} \delta_{in} - (u_i, V u_n)$$

olur. Bu denklemden hem enerji hem de dalga fonksiyonuna 1. dereceden katıklar bulunabilir.  $i=n$  seçilirse eşitliğin sol tarafı sıfır olacağından;



$$E_n^{(1)} = (u_n, Vu_n) \quad (2.25)$$

bulunur. Bu sonuca göre, enerji özdeğerine 1. dereceden katkı, perturbasyon terimi  $V$ 'nin,  $H_0$  hamiltonyeninin  $u_n$  öz durumundaki beklenen değeri olur. O halde gerçek enerji özdeğerinin 1. dereceden yaklaşık değeri;

$$E_n = \varepsilon_n + (u_n, Vu_n) \quad (2.26)$$

olur. Aynı denklemde,  $i \neq n$  alınırsa dalga fonksiyonuna 1. dereceden katkı bulunur. Bu durumda  $(u_i, u_n) = 0$  olacağından;

$$[\varepsilon_i - \varepsilon_n]c_{in}^{(1)} = 0 - (u_i, Vu_n)$$

$$c_{in}^{(1)} = \frac{(u_i, Vu_n)}{(\varepsilon_n - \varepsilon_i)}$$

bulunur. Bu katsayılar cinsinden dalga fonksiyonuna katkı;

$$\Psi_n^{(1)} = \sum_{i \neq n} c_{in}^{(1)} u_i = \sum_{i \neq n} \frac{V_{in}}{\varepsilon_n - \varepsilon_i} u_i$$

olur. Burada  $V_{in} = (u_i, Vu_n)$  matris elemanıdır.

Sonuç olarak dalga fonksiyonu ve enerji özdeğerlerine 1.dereceden yaklaşık çözümler şöyle yazılabilir (Dereli 1995, Karaoğlu 1998):

$$E_n = \varepsilon_n + V_{nn} \quad (2.27)$$

$$\Psi_n = u_n + \sum_{i \neq n} \frac{V_{in}}{\varepsilon_n - \varepsilon_i} u_i \quad (2.28)$$

### 3. MATERYEL VE METOD

#### 3.1 H-X (X=H, F, Cl, Br, I) Moleküllerinin Titreşim Enerjilerinin Perturbasyon Teorisi Yardımıyla Hesaplanması

Bölüm 2’de iki atomlu moleküllerin enerji özdeğerlerini bulmak üzere 1.dereceden perturbasyon çözümleri yapılmış,

$$E_n = \varepsilon_n + (u_n, Vu_n)$$

olarak bulunmuştu (Denklem 2.26). Yine Bölüm 2’de sistemin Hamiltoniyeni (2.11) ifadesiyle belirlenmişti:

$$H = \frac{p^2}{2m} + \frac{1}{2}kx^2 + k_1x^3 + k_2x^4 + k_3x^5 + k_4x^6$$

$H_0 = \frac{p^2}{2m} + \frac{1}{2}kx^2$  enerjinin harmonik olan ve çözümü bilinen kısmı,  $V = k_1x^3 + k_2x^4 + k_3x^5 + k_4x^6$  ise anharmonik katkı idi. Şimdi H-X moleküllerinin enerji özdeğerlerini (titreşim enerjilerini) bulalım.

$$(u_n, Vu_n) = \langle u_n | V | u_n \rangle$$

$$\begin{aligned} (u_n, Vu_n) = & \langle u_n | k_1x^3 | u_n \rangle + \langle u_n | k_2x^4 | u_n \rangle + \langle u_n | k_3x^5 | u_n \rangle \\ & + \langle u_n | k_4x^6 | u_n \rangle \end{aligned} \quad (3.1)$$

Denklem 2.4'ü hatırlarsak;  $u_n(x) = \sqrt{\alpha/(\sqrt{\pi}2^n n!)} H_n(\rho) e^{-\frac{\rho^2}{2}}$ ,  $\rho = \alpha x$  ve  $\alpha = \sqrt{m\omega/\hbar}$  olmak üzere (3.1) ifadesindeki her bir terim ayrı ayrı hesaplanırsa tek fonksiyonun simetrik aralıktaki integrali sıfır olacağından birinci ve üçüncü terim sıfır olur. İkinci terimi hesaplırsak:

$$\begin{aligned} \langle u_n | k_2 x^4 | u_n \rangle &= k_2 \int_{-\infty}^{+\infty} u_n^* x^4 u_n dx \\ &= k_2 \int_{-\infty}^{+\infty} x^4 |u_n|^2 dx \\ &= k_2 \frac{\alpha}{\sqrt{\pi} 2^n n!} \int_{-\infty}^{+\infty} x^4 H_n^2(\rho) e^{-\rho^2} dx \end{aligned}$$

$$\rho = \alpha x \Rightarrow x = \frac{1}{\alpha} \rho \Rightarrow dx = \frac{1}{\alpha} d\rho, \quad x^4 = \frac{1}{\alpha^4} \rho^4$$

$$\langle u_n | k_2 x^4 | u_n \rangle = \frac{k_2}{\alpha^4} \frac{\alpha}{\sqrt{\pi} 2^n n!} \frac{1}{\alpha} \int_{-\infty}^{+\infty} \rho^4 H_n^2(\rho) e^{-\rho^2} d\rho \quad (3.2)$$

Hermite polinomlarının tekrarlama bağıntıları hatırlanırsa;

$$H_{n+1} = 2\rho H_n - 2n H_{n-1}$$

(3.2) eşitliğindeki integralde  $\rho^4 H_n^2$  terimi tekrarlama bağıntısı kullanılarak indirgenebilir.

$$\rho H_n = n H_{n-1} + \frac{1}{2} H_{n+1}$$

$$\rho^2 H_n = n\rho H_{n-1} + \frac{1}{2} \rho H_{n+1} \quad (3.3)$$

$$H_n = 2\rho H_{n-1} - 2(n-1)H_{n-2}$$

$$\rho H_{n-1} = \frac{1}{2}H_n + (n-1)H_{n-2} \quad (3.4)$$

$$H_{n+2} = 2\rho H_{n+1} - 2(n+1)H_n$$

$$\rho H_{n+1} = (n+1)H_n + \frac{1}{2}H_{n+2} \quad (3.5)$$

(3.4) ve (3.5) (3.3)'te yerine yazılırsa;

$$\rho^2 H_n = \frac{1}{2}nH_n + n(n-1)H_{n-2} + \frac{1}{2} \left[ (n+1)H_n + \frac{1}{2}H_{n+2} \right]$$

$$\rho^2 H_n = \frac{1}{2}nH_n + n(n-1)H_{n-2} + \frac{1}{2}(n+1)H_n + \frac{1}{4}H_{n+2}$$

$$\rho^2 H_n = n(n-1)H_{n-2} + \frac{1}{2}(2n+1)H_n + \frac{1}{4}H_{n+2}$$

olur. Bu ifadenin karesi alındığında  $H_n H_m$  çarpımları oluşur.

$$\begin{aligned} \rho^4 H_n^2 &= [\rho^2 H_n]^2 \\ &= n^2(n-1)^2 H_{n-2}^2 + \frac{1}{4}(2n+1)^2 H_n^2 + \frac{1}{16}H_{n+2}^2 \\ &\quad + n(n-1)(2n+1)H_{n-2}H_n + \frac{1}{2}n(n-1)H_{n-2}H_{n+2} \\ &\quad + \frac{1}{4}(2n+1)H_n H_{n+2} \end{aligned}$$

Bu ifade (3.2) ile verilen integralde yerine yazılırsa;

$$\begin{aligned}
\langle u_n | k_2 x^4 | u_n \rangle &= \frac{k_2}{\alpha^4} \frac{1}{\sqrt{\pi} 2^n n!} \left\{ n^2 (n-1)^2 \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\rho^2} H_{n-2}^2 d\rho \right. \\
&+ \frac{1}{4} (2n+1)^2 \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\rho^2} H_n^2 d\rho + \frac{1}{16} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\rho^2} H_{n+2}^2 d\rho \\
&+ n(n-1)(2n+1) \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\rho^2} H_{n-2} H_n d\rho \\
&+ \frac{1}{2} n(n-1) \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\rho^2} H_{n-2} H_{n+2} d\rho \\
&\left. + \frac{1}{4} (2n+1) \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\rho^2} H_n H_{n+2} d\rho \right\}
\end{aligned}$$

olur. Hermite polinomlarının diklik bağıntıları;

$$\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\rho^2} H_n(\rho) H_m(\rho) d\rho = \sqrt{\pi} 2^n n! \delta_{nm}$$

şeklinde idi. Diklik bağıntısına göre farklı indisli Hermite polinomlarının integrali sıfır olur:

$$\begin{aligned}
\langle u_n | k_2 x^4 | u_n \rangle &= \frac{k_2}{\alpha^4} \frac{1}{\sqrt{\pi} 2^n n!} \left\{ n^2 (n-1)^2 \sqrt{\pi} 2^{n-2} (n-2)! \delta_{n-2, n-2} \right. \\
&+ \frac{1}{4} (2n+1)^2 \sqrt{\pi} 2^n n! \delta_{n, n} + \frac{1}{16} \sqrt{\pi} 2^{n+2} (n+2)! \delta_{n+2, n+2} \\
&+ n(n-1)(2n+1) \sqrt{\pi} 2^{n-2} (n-2)! \delta_{n-2, n} \\
&\left. + \frac{1}{2} n(n-1) \sqrt{\pi} 2^{n-2} (n-2)! \delta_{n-2, n+2} + \frac{1}{4} (2n+1) \sqrt{\pi} 2^n n! \delta_{n, n+2} \right\} \\
&= \frac{k_2}{\alpha^4} \frac{1}{\sqrt{\pi} 2^n n!} \left\{ n^2 (n-1)^2 \sqrt{\pi} 2^{n-2} (n-2)! + \frac{1}{4} (2n+1)^2 \sqrt{\pi} 2^n n! \right. \\
&\left. + \frac{1}{16} \sqrt{\pi} 2^{n+2} (n+2)! \right\}
\end{aligned}$$

Gerekli sadeleştirmeler yapılırsa

$$\langle u_n | k_2 x^4 | u_n \rangle = \frac{3k_2}{4\alpha^4} [2n^2 + 2n + 1] \quad (3.6)$$

olur. (3.1) eşitliğindeki dördüncü terimi hesaplırsak:

$$\begin{aligned} \langle u_n | k_4 x^6 | u_n \rangle &= k_4 \int_{-\infty}^{+\infty} u_n^* x^6 u_n dx = k_4 \int_{-\infty}^{+\infty} x^6 |u_n|^2 dx \\ &= k_4 \frac{\alpha}{\sqrt{\pi} 2^n n!} \int_{-\infty}^{+\infty} x^6 H_n^2(\rho) e^{-\rho^2} dx \end{aligned}$$

$$\rho = \alpha x \Rightarrow x = \frac{1}{\alpha} \rho \Rightarrow dx = \frac{1}{\alpha} d\rho \quad , \quad x^6 = \frac{1}{\alpha^6} \rho^6$$

$$\langle u_n | k_4 x^6 | u_n \rangle = \frac{k_4}{\alpha^6} \frac{\alpha}{\sqrt{\pi} 2^n n!} \frac{1}{\alpha} \int_{-\infty}^{+\infty} \rho^6 H_n^2(\rho) e^{-\rho^2} d\rho \quad (3.7)$$

Yukarıdaki integralde  $\rho^6 H_n^2(\rho)$  terimi tekrarılama bağıntısı kullanılarak indirgenir.

$$H_{n+1} = 2\rho H_n - 2n H_{n-1}$$

$$\rho H_n = n H_{n-1} + \frac{1}{2} H_{n+1}$$

$$\rho^3 H_n = n \rho^2 H_{n-1} + \frac{1}{2} \rho^2 H_{n+1} \quad (3.8)$$

$$H_n = 2\rho H_{n-1} - 2(n-1) H_{n-2}$$

$$\rho H_{n-1} = \frac{1}{2} H_n + (n-1) H_{n-2} \quad (3.9)$$

$$H_{n+2} = 2\rho H_{n+1} - 2(n+1) H_n$$

$$\rho H_{n+1} = (n+1)H_n + \frac{1}{2}H_{n+2} \quad (3.10)$$

(3.9) ve (3.10) (3.8)'de yerine yazılırsa;

$$\begin{aligned} \rho^3 H_n &= \rho[n\rho H_{n-1}] + \rho \left[ \frac{1}{2} \rho H_{n+1} \right] \\ &= \rho \left[ n \frac{1}{2} H_n + n(n-1)H_{n-2} \right] + \rho \left[ \frac{1}{2} (n+1)H_n + \frac{1}{4} H_{n+2} \right] \\ &= \rho \frac{1}{2} n H_n + \rho n(n-1)H_{n-2} + \rho \frac{1}{2} (n+1)H_n + \rho \frac{1}{4} H_{n+2} \end{aligned}$$

$$\rho^3 H_n = \rho \left( n + \frac{1}{2} \right) H_n + \rho n(n-1)H_{n-2} + \rho \frac{1}{4} H_{n+2}$$

olur. Buradaki  $H_{n-2}$  ve  $H_{n+2}$  terimleri tekrarlarba bağıntısı yeniden düzenlenerek elde edilir ve yerine yazılırsa;

$$H_{n-1} = 2\rho H_{n-2} - 2(n-2)H_{n-3}$$

$$\rho H_{n-2} = \frac{1}{2} H_{n-1} + (n-2)H_{n-3}$$

$$H_{n+3} = 2\rho H_{n+2} - 2(n+2)H_{n+1}$$

$$\rho H_{n+2} = \frac{1}{2} H_{n+3} + (n+2)H_{n+1}$$

$$\begin{aligned} \rho^3 H_n &= n \left( n + \frac{1}{2} \right) H_{n-1} + \frac{1}{2} \left( n + \frac{1}{2} \right) H_{n+1} + n(n-1) \left[ \frac{1}{2} H_{n-1} + (n-2)H_{n-3} \right] \\ &\quad + \frac{1}{4} \left[ \frac{1}{2} H_{n+3} + (n+2)H_{n+1} \right] \end{aligned}$$

$$\rho^3 H_n = \frac{3}{2} n^2 H_{n-1} + \left( \frac{3n+3}{4} \right) H_{n+1} + n(n-1)(n-2)H_{n-3} + \frac{1}{8} H_{n+3}$$

olur. Bu ifadenin karesi alındığında  $H_n H_m$  çarpımları oluşur.

$$\begin{aligned}
[\rho^3 H_n]^2 &= \frac{9}{4} n^4 H_{n-1}^2 + \left(\frac{3n+3}{4}\right)^2 H_{n+1}^2 + n^2(n-1)^2(n-2)^2 H_{n-3}^2 + \frac{1}{64} H_{n+3}^2 \\
&+ \frac{9}{4} (n^3 + n^2) H_{n-1} H_{n+1} + 3n^3(n-1)(n-2) H_{n-1} H_{n-3} \\
&+ \frac{3}{8} n^2 H_{n-1} H_{n+3} + \frac{3}{2} (n^2 + n)(n-1)(n-2) H_{n+1} H_{n-3} \\
&+ \left(\frac{3n+3}{16}\right) H_{n+1} H_{n+3} + \frac{1}{4} n(n-1)(n-2) H_{n-3} H_{n+3}
\end{aligned}$$

Bu ifade (3.7) ile verilen integralde yerine yazılırsa;

$$\begin{aligned}
\langle u_n | k_4 x^6 | u_n \rangle &= \frac{k_4}{\alpha^6} \frac{1}{\sqrt{\pi} 2^n n!} \left\{ \frac{9}{4} n^4 \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\rho^2} H_{n-1}^2 d\rho + \left(\frac{3n+3}{4}\right)^2 \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\rho^2} H_{n+1}^2 d\rho \right. \\
&+ n^2(n-1)^2(n-2)^2 \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\rho^2} H_{n-3}^2 d\rho + \frac{1}{64} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\rho^2} H_{n+3}^2 d\rho \\
&+ \frac{9}{4} (n^3 + n^2) \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\rho^2} H_{n-1} H_{n+1} d\rho \\
&+ 3n^3(n-1)(n-2) \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\rho^2} H_{n-1} H_{n-3} d\rho \\
&+ \frac{3}{8} n^2 \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\rho^2} H_{n-1} H_{n+3} d\rho \\
&+ \frac{3}{2} (n^2 + n)(n-1)(n-2) \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\rho^2} H_{n+1} H_{n-3} d\rho \\
&+ \left(\frac{3n+3}{16}\right) \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\rho^2} H_{n+1} H_{n+3} d\rho \\
&\left. + \frac{1}{4} n(n-1)(n-2) \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\rho^2} H_{n-3} H_{n+3} d\rho \right\}
\end{aligned}$$

olur. Hermite polinomlarının diklik bağıntısına göre farklı indisli hermite polinomlarının integrali sıfır olur.



$$\begin{aligned}
\langle u_n | k_4 x^6 | u_n \rangle &= \frac{k_4}{\alpha^6} \frac{1}{\sqrt{\pi} 2^n n!} \left\{ \frac{9}{4} n^4 \sqrt{\pi} 2^{n-1} (n-1)! \delta_{n-1, n-1} \right. \\
&+ \left( \frac{3n+3}{4} \right)^2 \sqrt{\pi} 2^{n+1} (n+1)! \delta_{n+1, n+1} \\
&+ n^2 (n-1)^2 (n-2)^2 \sqrt{\pi} 2^{n-3} (n-3)! \delta_{n-3, n-3} \\
&+ \frac{1}{64} \sqrt{\pi} 2^{n+3} (n+3)! \delta_{n+3, n+3} + \frac{9}{4} (n^3 + n^2) \sqrt{\pi} 2^{n-1} (n-1)! \delta_{n-1, n+1} \\
&+ 3n^3 (n-1)(n-2) \sqrt{\pi} 2^{n-1} (n-1)! \delta_{n-1, n-3} \\
&+ \frac{3}{8} n^2 \sqrt{\pi} 2^{n-1} (n-1)! \delta_{n-1, n+3} \\
&+ \frac{3}{2} (n^2 + n)(n-1)(n-2) \sqrt{\pi} 2^{n+1} (n+1)! \delta_{n+1, n-3} \\
&+ \left( \frac{3n+3}{16} \right) \sqrt{\pi} 2^{n+1} (n+1)! \delta_{n+1, n+3} \\
&+ \left. \frac{1}{4} n(n-1)(n-2) \sqrt{\pi} 2^{n-3} (n-3)! \delta_{n-3, n+3} \right\} \\
&= \frac{k_4}{\alpha^6} \frac{1}{\sqrt{\pi} 2^n n!} \left\{ \frac{9}{4} n^4 \sqrt{\pi} 2^{n-1} (n-1)! + \left( \frac{3n+3}{4} \right)^2 \sqrt{\pi} 2^{n+1} (n+1)! \right. \\
&+ \left. n^2 (n-1)^2 (n-2)^2 \sqrt{\pi} 2^{n-3} (n-3)! + \frac{1}{64} \sqrt{\pi} 2^{n+3} (n+3)! \right\}
\end{aligned}$$

Gerekli sadeleştirmeler yapıldığında,

$$\langle u_n | k_4 x^6 | u_n \rangle = \frac{5 k_4}{8 \alpha^6} [4n^3 + 6n^2 + 8n + 3] \quad (3.11)$$

olur.

(3.6) ve (3.11) ifadeleri (2.26) denkleminde yerine yazılırsa H-X moleküllerinin teorik enerji özdeğerleri

$$\begin{aligned}
E_n &= \left( n + \frac{1}{2} \right) \hbar \omega + \frac{3k_2}{4\alpha^4} (2n^2 + 2n + 1) \\
&+ \frac{5k_4}{8\alpha^6} [4n^3 + 6n^2 + 8n + 3], \quad n = 0, 1, 2, \dots
\end{aligned} \quad (3.12)$$

olur. Bu eşitlikteki  $k_2$  ve  $k_4$  anharmonik potansiyel parametreleri hesaplanırsa, H-X moleküllerinin titreşim enerjilerinin sayısal değerleri bulunur.

### 3.2 Morse Potansiyeli ve Seri Açılımı

Bölüm 2’de, iki atomlu bir molekülün hareketinin Anharmonik salınıcı problemi vasıtasıyla incelenebileceğini söylemiştik. Anharmonik salınıcıya Morse salınıcısı (Morse osilatörü) da denir. P. M. Morse, bu sistem için;

$$V(R) = D_e [1 - e^{-\beta(R-R_e)}]^2 \quad (3.13)$$

veya  $\rho = R - R_e$  tanımı ile

$$V(\rho) = D_e [1 - e^{-\beta\rho}]^2 \quad (3.14)$$

şeklinde verilen deneysel bir potansiyel tanımlamıştır (Morse, 1929). Burada  $\beta$  Morse potansiyel parametresi,  $D_e$  ise ayrışma enerjisidir. Ayrışma enerjisi, serbest haldeki atomların toplam enerjisi ile molekülün  $R_e$  denge konumundaki kristal (veya katı) enerjisi arasındaki farka eşittir (Bransden ve Joachain, 1989).

$$D_e = E_s(\infty) - E_s(R_e) \quad (3.15)$$

Herhangi bir  $f(x)$  fonksiyonunun  $x=0$  civarında Maclaurin serisine açılımı

$$\begin{aligned} f(x) = f(0) + \frac{1}{1!} \frac{df(x)}{dx} \Big|_{x=0} x + \frac{1}{2!} \frac{d^2f(x)}{dx^2} \Big|_{x=0} x^2 \\ + \frac{1}{3!} \frac{d^3f(x)}{dx^3} \Big|_{x=0} x^3 + \dots + \frac{1}{n!} \frac{d^nf(x)}{dx^n} \Big|_{x=0} x^n \end{aligned} \quad (3.16)$$

şeklindedir. (3.14) ifadesi ile verilen Morse potansiyeli  $\rho = 0$  civarında Maclaurin serisine açılırsa;

$$\begin{aligned}
V(\rho) = V(0) + \frac{1}{1!} \frac{dV}{d\rho} \Big|_{\rho=0} \rho + \frac{1}{2!} \frac{d^2V}{d\rho^2} \Big|_{\rho=0} \rho^2 + \frac{1}{3!} \frac{d^3V}{d\rho^3} \Big|_{\rho=0} \rho^3 \\
+ \frac{1}{4!} \frac{d^4V}{d\rho^4} \Big|_{\rho=0} \rho^4 + \frac{1}{5!} \frac{d^5V}{d\rho^5} \Big|_{\rho=0} \rho^5 + \frac{1}{6!} \frac{d^6V}{d\rho^6} \Big|_{\rho=0} \rho^6 + \dots
\end{aligned} \tag{3.17}$$

olur.

$$V(\rho) = D_e [1 - e^{-\beta\rho}]^2 \text{ olduğundan}$$

$$V(0) = 0 \tag{3.18}$$

olur.

$$\frac{dV(\rho)}{d\rho} = D_e 2\beta e^{-\beta\rho} (1 - e^{-\beta\rho})$$

$$\frac{dV(\rho)}{d\rho} \Big|_{\rho=0} = D_e 2\beta e^{-\beta \cdot 0} (1 - e^{-\beta \cdot 0})$$

$$\frac{dV(\rho)}{d\rho} \Big|_{\rho=0} = 0 \tag{3.19}$$

$$\frac{d^2V(\rho)}{d\rho^2} = D_e [-2\beta^2 e^{-\beta\rho} (1 - e^{-\beta\rho}) + 2\beta^2 e^{-2\beta\rho}]$$

$$\frac{d^2V(\rho)}{d\rho^2} \Big|_{\rho=0} = D_e [-2\beta^2 e^{-\beta \cdot 0} (1 - e^{-\beta \cdot 0}) + 2\beta^2 e^{-2\beta \cdot 0}]$$

$$\frac{d^2V(\rho)}{d\rho^2} \Big|_{\rho=0} = D_e \cdot 2\beta^2 \tag{3.20}$$

$$\frac{d^3V(\rho)}{d\rho^3} = D_e [2\beta^3 e^{-\beta\rho} (1 - e^{-\beta\rho}) - 6\beta^3 e^{-2\beta\rho}]$$

$$\left. \frac{d^3V(\rho)}{d\rho^3} \right|_{\rho=0} = D_e [2\beta^3 e^{-\beta \cdot 0} (1 - e^{-\beta \cdot 0}) - 6\beta^3 e^{-2\beta \cdot 0}]$$

$$\left. \frac{d^3V(\rho)}{d\rho^3} \right|_{\rho=0} = -D_e \cdot 6\beta^3 \quad (3.21)$$

$$\frac{d^4V(\rho)}{d\rho^4} = D_e [-2\beta^4 e^{-\beta\rho} (1 - e^{-\beta\rho}) + 14\beta^4 e^{-2\beta\rho}]$$

$$\left. \frac{d^4V(\rho)}{d\rho^4} \right|_{\rho=0} = D_e [-2\beta^4 e^{-\beta \cdot 0} (1 - e^{-\beta \cdot 0}) + 14\beta^4 e^{-2\beta \cdot 0}]$$

$$\left. \frac{d^4V(\rho)}{d\rho^4} \right|_{\rho=0} = D_e 14\beta^4 \quad (3.22)$$

$$\frac{d^5V(\rho)}{d\rho^5} = D_e [2\beta^5 e^{-\beta\rho} (1 - e^{-\beta\rho}) - 30\beta^5 e^{-2\beta\rho}]$$

$$\left. \frac{d^5V(\rho)}{d\rho^5} \right|_{\rho=0} = D_e [2\beta^5 e^{-\beta \cdot 0} (1 - e^{-\beta \cdot 0}) - 30\beta^5 e^{-2\beta \cdot 0}]$$

$$\left. \frac{d^5V(\rho)}{d\rho^5} \right|_{\rho=0} = -D_e 30\beta^5 \quad (3.23)$$

$$\frac{d^6V(\rho)}{d\rho^6} = D_e [-2\beta^6 e^{-\beta\rho} (1 - e^{-\beta\rho}) + 62\beta^6 e^{-2\beta\rho}]$$

$$\left. \frac{d^6V(\rho)}{d\rho^6} \right|_{\rho=0} = D_e [-2\beta^6 e^{-\beta \cdot 0} (1 - e^{-\beta \cdot 0}) + 62\beta^6 e^{-2\beta \cdot 0}]$$

$$\left. \frac{d^6V(\rho)}{d\rho^6} \right|_{\rho=0} = D_e 62\beta^6 \quad (3.24)$$

Hesaplanan türev ifadeleri (3.17)'de yerine yazılırsa Morse potansiyelinin Maclaurin serisine açılımı;

$$\begin{aligned}
 V(\rho) &= 0 + \frac{1}{1!} 0 \cdot \rho + \frac{1}{2!} (D_e 2\beta^2) \rho^2 + \frac{1}{3!} (-D_e 6\beta^3) \rho^3 + \frac{1}{4!} (D_e 14\beta^4) \rho^4 \\
 &\quad + \frac{1}{5!} (-D_e 30\beta^5) \rho^5 + \frac{1}{6!} (D_e 62\beta^6) \rho^6 \\
 V(\rho) &= D_e \left\{ \beta^2 \rho^2 - \beta^3 \rho^3 + \frac{7}{12} \beta^4 \rho^4 - \frac{1}{4} \beta^5 \rho^5 + \frac{31}{360} \beta^6 \rho^6 \right\} \quad (3.25)
 \end{aligned}$$

olur. Bu ifadeyi kullanarak sistemin hamiltonyenini yeniden yazarsak;

$$H = \frac{p^2}{2m} + D_e \left\{ \beta^2 \rho^2 - \beta^3 \rho^3 + \frac{7}{12} \beta^4 \rho^4 - \frac{1}{4} \beta^5 \rho^5 + \frac{31}{360} \beta^6 \rho^6 + \dots \right\} \quad (3.26)$$

olur. Bölüm 2'te sistemin hamiltonyenini

$$H = \frac{p^2}{2m} + \frac{1}{2} k x^2 + k_1 x^3 + k_2 x^4 + k_3 x^5 + k_4 x^6$$

(2.11) denklemi ile belirlemiştik. (3.26) denklemi ile (2.11) denklemi karşılaştırılarak Morse potansiyel parametreleri aşağıdaki gibi bulunur:

$$D_e \beta^2 \rho^2 = \frac{1}{2} k x^2 \quad \Rightarrow \quad \beta^2 = \frac{k}{2D_e} \quad (3.27)$$

$$-D_e \beta^3 \rho^3 = k_1 x^3 \quad \Rightarrow \quad \beta^3 = -\frac{k_1}{D_e} \quad (3.28)$$

$$D_e \frac{7}{12} \beta^4 \rho^4 = k_2 x^4 \quad \Rightarrow \quad \beta^4 = \frac{12 k_2}{7 D_e} \quad (3.29)$$

$$-D_e \frac{1}{4} \beta^5 \rho^5 = k_3 x^5 \quad \Rightarrow \quad \beta^5 = -4 \frac{k_3}{D_e} \quad (3.30)$$

$$D_e \frac{31}{360} \beta^6 \rho^6 = k_4 x^6 \Rightarrow \beta^6 = \frac{360 k_4}{31 D_e} \quad (3.31)$$

Burada  $k$  yay sabiti ve  $k_1, k_2, k_3, k_4$  iki atomlu moleküllerin anharmonik potansiyel parametreleridir ve

$$k_1 = -D_e \beta^3 \quad (3.32)$$

$$k_2 = \frac{7}{12} D_e \beta^4 \quad (3.33)$$

$$k_3 = -\frac{1}{4} D_e \beta^5 \quad (3.34)$$

$$k_4 = \frac{31}{360} D_e \beta^6 \quad (3.35)$$

olur.

### 3.3 Titreşim Enerjilerinin ve Anharmonik Potansiyel Parametrelerinin Bilgisayar Programı İle Hesaplatılması

Bu çalışmada H-X moleküllerinin titreşim enerjileri spektroskopik veriler kullanılarak

$$E_n = \left(n + \frac{1}{2}\right) hc\omega_e - \left(n + \frac{1}{2}\right)^2 hc\omega_e \chi_e \quad n = 0, 1, 2, \dots$$

formülü yardımıyla hesaplanır (Denklem 1.1). Bu kesimde MATLAB<sup>®</sup> programı kullanılarak, spektroskopik enerji değerleri ve perturbasyon teorisi yardımıyla elde edilen enerji değerleri hesaplatılacak ve H-X moleküllerinin Morse potansiyel enerji grafikleri çizdirilecektir.

Programda kullanılan giriş parametreleri aşağıdaki tablolarda verilmiştir.

**Tablo 3.1** Tüm moleküller için kullanılacak ortak sabitler (David, 2002)

Atomik kütle birimi	$u = 1,66053873 \times 10^{-27} \text{ kg}$
Işık hızı (boşlukta)	$c = 2,99792458 \times 10^8 \text{ m/s}$
Planck sabiti	$h = 6,62606876 \times 10^{-34} \text{ Js}$ $\hbar = 1,054571596 \times 10^{-34} \text{ Js}$
Birimler arası dönüşümler	$1 \text{ eV} = 1,602176462 \times 10^{-19} \text{ J}$ $1 \text{ bohr} = 0,5291772083 \text{ Å}$ $1 \text{ hartree} = 4,35974381 \times 10^{-18} \text{ J}$
Atom kütleleri	$m_H = 1,00794 \text{ u}$ $m_F = 18,9984032 \text{ u}$ $m_{Cl} = 35,453 \text{ u}$ $m_{Br} = 79,904 \text{ u}$ $m_I = 126,90447 \text{ u}$

**Tablo 3.2** H-X molekülleri için spektroskopik sabitler (David, 2002)

Molekül	$\omega_e (\text{cm}^{-1})$	$\omega_e \chi_e (\text{cm}^{-1})$	$f (\text{N/cm})$
H <sub>2</sub>	4401,21	121,34	5,75
HF	4138,32	89,88	9,66
HCl	2990,95	52,82	5,16
HBr	2648,97	45,22	4,12
HI	2309,01	39,64	3,14

**Tablo 3.3** H-X molekülleri için  $\beta$ ,  $D_e$  ve  $R_e$  değerleri (Tanaka, 1989)

	H <sub>2</sub>	HF	HCl	HBr	HI
$D_e$ (hartree)					
Expt	0,1749	0,2242	0,1714	0,1500	0,1297
$\beta$ (bohr <sup>-1</sup> )	1,050	1,181	0,989	0,958	0,913
$R_e$ (bohr)					
Expt	1,400	1,733	2,410	2,672	3,041

### 3.3.1 Bilgisayar Programı

Program temel olarak aşağıdaki adımlardan oluşmaktadır ve programın akış şeması Ek-1’de, kodları ise Ek-2’de verilmiştir.

i) Programın başında tüm moleküller için kullanılacak olan ortak sabitler programa tanıtıldı.

ii) Program içinde verileri daha etkin bir biçimde kullanabilmek için, satırları H-X (X=H, F, Cl, Br, I) moleküllerini, sütunları bu moleküllere ait  $\omega_e$ ,  $\omega_e \chi_e$ ,  $f$ ,  $D_e$ ,  $\beta$ ,  $R_e$  değerlerini belirten bir **S** matrisi ve atomik kütleleri belirten bir **m** vektörü tanımlandı. Örneğin; **S** matrisinin 2. satır 4. sütunundaki elemanı HF molekülünün  $D_e$  ayrışma enerjisini, **m** vektörünün 2. elemanı ise F atomunun atomik kütlelerini belirtir.

iii) H-X (X=H, F, Cl, Br, I) molekülleri arasından titreşim enerjilerinin hesaplanması istenen molekülün kullanıcı tarafından girilmesini sağlayacak program kodları yazıldı. Molekül adı literatürdeki yazımıyla girilmelidir. Bu aşamada program kullanıcı tarafından girilen molekül adının doğru olup olmadığını, küçük-büyük harf duyarlılığı ile denetler ve bu noktadan sonra, **S** matrisi ve **m** vektörünün ilgili satır ve sütunlarını seçmek suretiyle, hesaplamalarda girilen moleküle ait verileri kullanır.

iv) Denklem (3.33) ve Denklem (3.35) ile verilen  $k_2$  ve  $k_4$  anharmonik potansiyel parametreleri  $J/m^4$  ve  $J/m^6$  birimlerinde hesaplatıldı ve sırasıyla  $eV/\text{Å}^4$  ve  $eV/\text{Å}^6$  birimlerine çevrildi.

v) Program çıktılarını yazdırmak için, seçilen moleküle ait metin dosyası oluşturuldu.

vi) Seçilen moleküle ait giriş verileri ile  $k_2$  ve  $k_4$  anharmonik potansiyel parametreleri metin dosyasına yazdırıldı.

vii) Seçilen molekülün  $\omega$  açısal frekansı,  $m$  indirgenmiş kütlesi ve  $\alpha$  sabiti hesaplatıldı. Ayrıca titreşim enerjileri,  $D_e$  ayrışma enerjisinden küçük kaldığı müddetçe, aşağıdaki eşitliklere göre joule cinsinden hesaplatılıp elektronvolta dönüştürüldü.

$$E_n = \left(n + \frac{1}{2}\right) \hbar\omega + \frac{3k_2}{4\alpha^4} (2n^2 + 2n + 1) + \frac{5k_4}{8\alpha^6} (4n^3 + 6n^2 + 8n + 3); n = 0, 1, 2, \dots$$

$$E_n = \left(n + \frac{1}{2}\right) hc\omega_e - \left(n + \frac{1}{2}\right)^2 hc\omega_e \chi_e \quad n = 0, 1, 2, \dots$$



Anharmonik terimlerin toplam enerjiye katkılarını yorumlayabilmek için, bu enerji ifadelerindeki her terime aşağıda belirtilen isimler verildi ve ayrı ayrı hesaplatılarak metin dosyasına bir tablo halinde yazıldı.

$$\text{ENERJ1} = \left(n + \frac{1}{2}\right) hc\omega_e$$

$$\text{ENERJ2} = \left(n + \frac{1}{2}\right)^2 hc\omega_e\chi_e$$

$$\text{TERM1} = \left(n + \frac{1}{2}\right) \hbar\omega$$

$$\text{TERM2}(k_2) = \frac{3k_2}{4\alpha^4} (2n^2 + 2n + 1)$$

$$\text{TERM3}(k_4) = \frac{5k_4}{8\alpha^6} (4n^3 + 6n^2 + 8n + 3)$$

$$\text{PT1} = \text{TERM1} + \text{TERM2}(k_2)$$

$$\text{PT2} = \text{TERM1} + \text{TERM2}(k_2) + \text{TERM3}(k_4)$$

$$\text{PT3} = \text{TERM1} - [\text{TERM2}(k_2) + \text{TERM3}(k_4)]$$

$$\text{PT4} = \text{TERM1} + \text{TERM2}(k_2) - \text{TERM3}(k_4)$$

$$\text{PT5} = \text{TERM1} - \text{TERM2}(k_2) + \text{TERM3}(k_4)$$

$$\text{PT6} = \text{TERM1} - \text{TERM2}(k_2)$$

$$\text{SET} = \text{ENERJ1} - \text{ENERJ2}$$

Burada; SET, spektroskopik enerji terimlerinin toplamını belirtir. PT1, PT2, PT3, PT4, PT5 ve PT6 ifadeleri ise SET ile karşılaştırılmak yoluyla, sistemin enerjisine hangi perturbasyon teriminin ne yönde katkısının olduğunu belirlemek için hesaplanmıştır.

viii) Seçilen molekülün  $D_e$ ,  $R_e$ ,  $\beta$  ve  $m$  değerleri de metin dosyasına yazdırıldı ve dosya kapatıldı.

ix) Seçilen molekül için Morse potansiyel enerji fonksiyonu,  $0,4R_e$  ile  $6,25R_e$  aralığında 100000 adım kullanılarak hesaplatıldı ve yatay eksen  $0 \text{ \AA}$  ile  $4 \text{ \AA}$  aralığında, dikey eksen  $0 \text{ eV}$  ile  $10 \text{ eV}$  aralığında kalacak şekilde çizdirildi. Aynı grafik üzerinde molekülün enerji özdeğerlerine ait açık kanal çizgileri de çizdirildi.

x) Tüm moleküllerin Morse potansiyel eğrileri, ikinci bir program yazılarak tek şekil üzerinde gösterildi.

## 4. BULGULAR VE TARTIŞMA

Bir önceki bölümde sözü edilen ve Ek-2’de kodları verilen bilgisayar programı çalıştırıldığında H-X (X=H, F, Cl, Br, I) molekülleri için titreşim enerjileri,  $k_2$  ve  $k_4$  anharmonik potansiyel parametreleri ve Morse potansiyel enerji grafikleri aşağıdaki gibi bulunur.

### 4.1 H<sub>2</sub> Molekülü İçin Bulgular

H<sub>2</sub> molekülünün anharmonik potansiyel parametreleri

$$k_2(\text{J/m}^4) = 6,89478\text{e}+022$$

$$k_4(\text{J/m}^6) = 4,00718\text{e}+042$$

$$k_2(\text{eV/Å}^4) = 43,03382$$

$$k_4(\text{eV/Å}^6) = 25,01086$$

olarak bulunmuştur.

Tablo 4.1’de görüldüğü gibi H<sub>2</sub> molekülü için, spektroskopik enerji değerlerine en uygun sonuçlar PT6 formülüyle elde edilmiştir.

$$\text{PT6} = \text{TERM1} - \text{TERM2}(k_2)$$

olduğundan, H<sub>2</sub> molekülünün titreşim enerjilerine, Denklem (3.12)’deki terimlerden birinci ve ikinci terimin katkısı olduğu söylenebilir. Birinci terimin katkısı pozitif, ikinci terimin katkısı ise negatiftir. Böylece H<sub>2</sub> molekülü için uygun enerji ifadesi

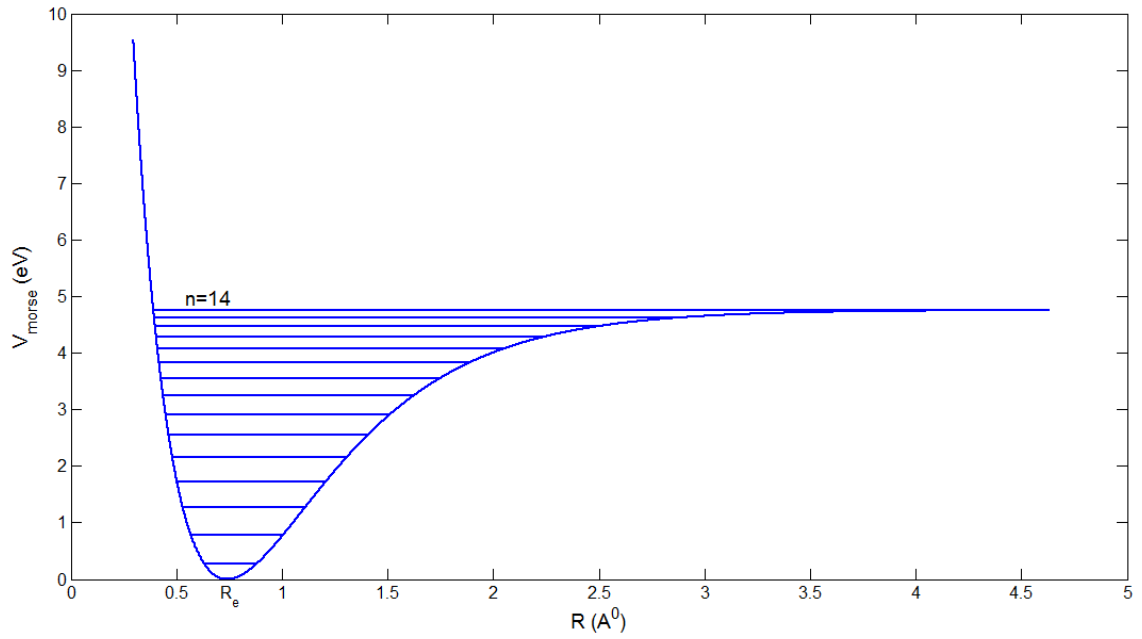
$$E_n = \left(n + \frac{1}{2}\right) \hbar\omega - \frac{3k_2}{4\alpha^4} (2n^2 + 2n + 1) \quad (4.1)$$

olur.

**Tablo 4.1** H<sub>2</sub> molekülünün titreşim enerjileri

n	ENRJ1 (eV)	ENRJ2 (eV)	TERM1 (eV)	TERM2 (k2)(eV)	TERM3 (k4)(eV)	SET (eV)	PT6 (eV)
0	0,273	0,004	0,273	0,007	0,000	0,269	0,265
1	0,819	0,034	0,818	0,037	0,001	0,785	0,781
2	1,364	0,094	1,364	0,097	0,004	1,270	1,267
3	1,910	0,184	1,910	0,186	0,010	1,726	1,723
4	2,456	0,305	2,455	0,306	0,021	2,151	2,149
5	3,001	0,455	3,001	0,455	0,038	2,546	2,546
6	3,547	0,636	3,546	0,634	0,062	2,911	2,912
7	4,093	0,846	4,092	0,843	0,095	3,246	3,249
8	4,638	1,087	4,638	1,082	0,137	3,551	3,556
9	5,184	1,358	5,183	1,350	0,191	3,826	3,833
10	5,730	1,659	5,729	1,649	0,257	4,071	4,080
11	6,275	1,990	6,274	1,977	0,337	4,286	4,298
12	6,821	2,351	6,820	2,335	0,433	4,470	4,485
13	7,367	2,742	7,366	2,723	0,544	4,625	4,643
14	7,912	3,163	7,911	3,140	0,674	4,749	4,771
DE(eV)= 4,759		RE(Å)= 0,7408		BETA(1/ Å)= 1,9842			
INDIRGENMIS KUTLE(Kg)= 8,36862e-028							

Şekil 4.1’de görüldüğü gibi H<sub>2</sub> molekülünün titreşim enerjisi  $n=0$ ’dan  $n=14$ ’e kadar değer alır ve açık kanal sayısı 15’dir. Benzer şekilde Herzberg de 1950 yılında yaptığı çalışmada H<sub>2</sub> molekülü için açık kanal sayısını 15 olarak bulmuştur (Noggle, 1997).



**Şekil 4.1** H<sub>2</sub> molekülü için Morse potansiyeli ve enerji özdeğerleri

## 4.2 HCl Molekülü İçin Bulgular

HCl molekülünün anharmonik potansiyel parametreleri

$$k_2(\text{J/m}^4) = 5,31826\text{e}+022$$

$$k_4(\text{J/m}^6) = 2,74222\text{e}+042$$

$$k_2(\text{eV}/\text{Å}^4) = 33,19395$$

$$k_4(\text{eV}/\text{Å}^6) = 17,11558$$

olarak bulunmuştur.

Tablo 4.2'de görüldüğü gibi H<sub>2</sub> molekülüne benzer şekilde HCl molekülü için de, spektroskopik enerji değerlerine en uygun sonuçlar PT6 formülüyle elde edilmiştir. Bu durumda HCl molekülü için de en uygun enerji ifadesi

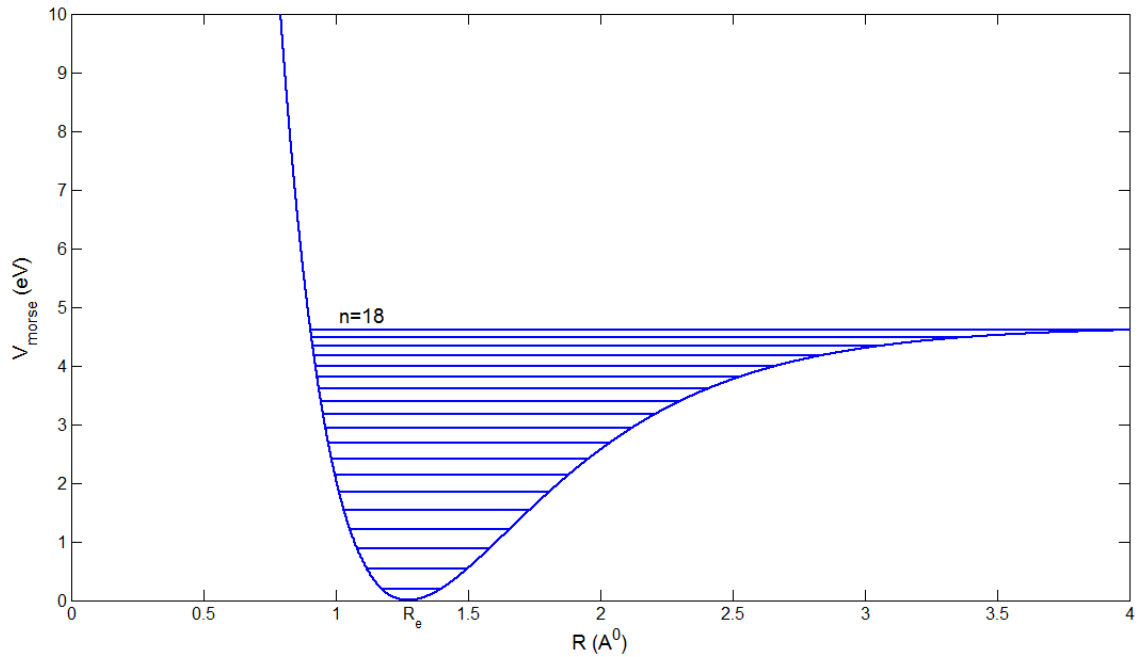
$$E_n = \left(n + \frac{1}{2}\right) \hbar\omega - \frac{3k_2}{4\alpha^4} (2n^2 + 2n + 1) \quad (4.2)$$

olur.

**Tablo 4.2** HCl molekülünün titreşim enerjileri

n	ENRJ1 (eV)	ENRJ2 (eV)	TERM1 (eV)	TERM2 (k2)(eV)	TERM3 (k4)(eV)	SET (eV)	PT6 (eV)
0	0,185	0,002	0,185	0,003	0,000	0,184	0,182
1	0,556	0,015	0,556	0,016	0,000	0,542	0,539
2	0,927	0,041	0,927	0,043	0,001	0,886	0,884
3	1,298	0,080	1,297	0,082	0,003	1,218	1,215
4	1,669	0,133	1,668	0,135	0,006	1,536	1,533
5	2,040	0,198	2,038	0,201	0,011	1,841	1,837
6	2,410	0,277	2,409	0,280	0,018	2,134	2,129
7	2,781	0,368	2,780	0,373	0,028	2,413	2,407
8	3,152	0,473	3,150	0,478	0,041	2,679	2,672
9	3,523	0,591	3,521	0,597	0,057	2,932	2,924
10	3,894	0,722	3,892	0,729	0,076	3,172	3,163
11	4,265	0,866	4,262	0,874	0,100	3,398	3,389
12	4,635	1,023	4,633	1,032	0,128	3,612	3,601
13	5,006	1,194	5,003	1,203	0,162	3,813	3,800
14	5,377	1,377	5,374	1,388	0,200	4,000	3,986
15	5,748	1,573	5,745	1,586	0,244	4,175	4,159
16	6,119	1,783	6,115	1,797	0,294	4,336	4,318
17	6,490	2,006	6,486	2,021	0,351	4,484	4,465
18	6,860	2,241	6,857	2,258	0,414	4,619	4,598
DE(eV)= 4,664		RE(Å)= 1,2753		BETA(1/Å)= 1,8689			
INDIRGENMIS KUTLE(Kg)= 1,62745e-027							

Şekil 4.2’de görüldüğü gibi HCl molekülünün titreşim enerjisi  $n=0$ ’dan  $n=18$ ’e kadar değer alır ve açık kanal sayısı 19’dur.



**Şekil 4.2** HCl molekülü için Morse potansiyeli ve enerji özdeğerleri

### 4.3 HF Molekülü İçin Bulgular

HF molekülünün anharmonik potansiyel parametreleri

$$k_2(\text{J/m}^4) = 1,41452\text{e}+023$$

$$k_4(\text{J/m}^6) = 1,04004\text{e}+043$$

$$k_2(\text{eV/Å}^4) = 88,28727$$

$$k_4(\text{eV/Å}^6) = 64,91395$$

olarak bulunmuştur.

Tablo 4.3'te görüldüğü gibi HF molekülü için, spektroskopik enerji değerlerine en uygun sonuçlar PT3 formülüyle elde edilmiştir.

$$PT3 = \text{TERM1} - [\text{TERM2}(k_2) + \text{TERM3}(k_4)]$$

olduğundan, HF molekülünün titreşim enerjilerine Denklem (3.12)'deki her üç terimin de katkısı olduğu söylenebilir. Birinci terimin katkısı pozitif, ikinci ve üçüncü terimlerin katkıları ise negatiftir. Böylece HF molekülü için uygun enerji ifadesi

$$E_n = \left(n + \frac{1}{2}\right) \hbar\omega - \frac{3k_2}{4\alpha^4} (2n^2 + 2n + 1) - \frac{5k_4}{8\alpha^6} [4n^3 + 6n^2 + 8n + 3] \quad (4.3)$$

olur.

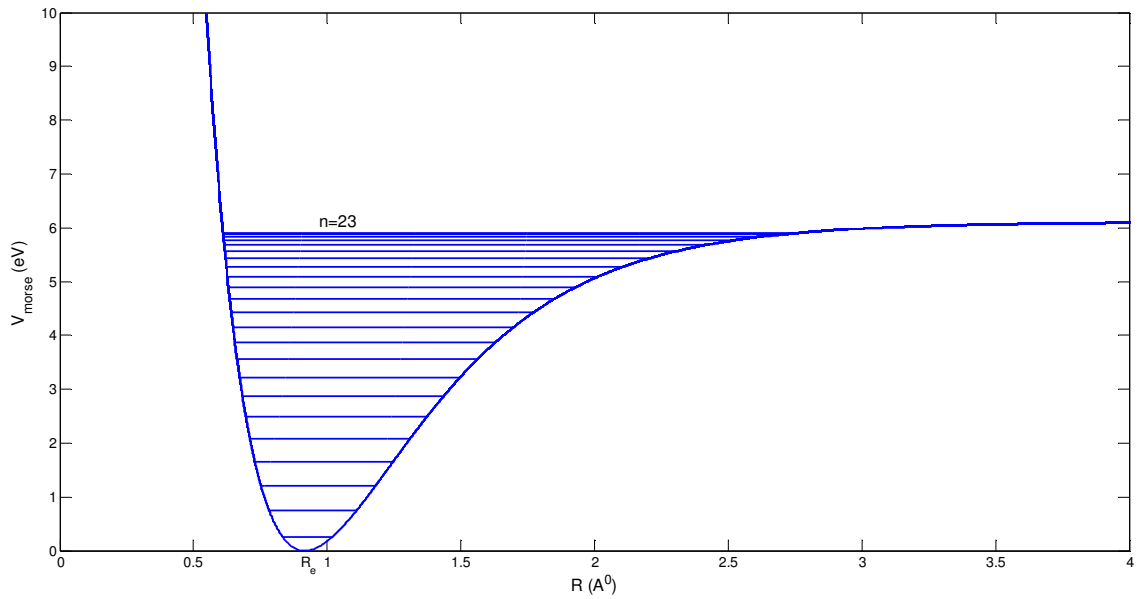
**Tablo 4.3** HF molekülünün titreşim enerjileri

n	ENRJ1 (eV)	ENRJ2 (eV)	TERM1 (eV)	TERM2 (k2)(eV)	TERM3 (k4)(eV)	SET (eV)	PT3 (eV)
0	0,257	0,003	0,257	0,005	0,000	0,254	0,252
1	0,770	0,025	0,770	0,024	0,001	0,745	0,745
2	1,283	0,070	1,283	0,062	0,002	1,213	1,219
3	1,796	0,137	1,796	0,120	0,005	1,659	1,671
4	2,309	0,226	2,309	0,197	0,010	2,083	2,103
5	2,822	0,337	2,822	0,293	0,017	2,485	2,512
6	3,335	0,471	3,335	0,408	0,028	2,864	2,899
7	3,848	0,627	3,849	0,542	0,043	3,221	3,263
8	4,361	0,805	4,362	0,695	0,063	3,556	3,604
9	4,874	1,006	4,875	0,868	0,087	3,869	3,920
10	5,387	1,229	5,388	1,060	0,117	4,159	4,211
11	5,900	1,474	5,901	1,271	0,154	4,427	4,477
12	6,414	1,741	6,414	1,501	0,197	4,672	4,716
13	6,927	2,031	6,927	1,751	0,248	4,896	4,929
14	7,440	2,343	7,441	2,019	0,307	5,097	5,115
15	7,953	2,677	7,954	2,307	0,374	5,276	5,272
16	8,466	3,034	8,467	2,614	0,451	5,432	5,401
17	8,979	3,413	8,980	2,940	0,538	5,566	5,502
18	9,492	3,814	9,493	3,285	0,636	5,678	5,572
19	10,005	4,237	10,006	3,650	0,744	5,768	5,612
20	10,518	4,683	10,519	4,034	0,864	5,835	5,621
21	11,031	5,151	11,033	4,437	0,997	5,880	5,599
22	11,544	5,641	11,546	4,859	1,142	5,903	5,545
23	12,058	6,154	12,059	5,300	1,301	5,903	5,458
DE(eV)= 6,101		RE(Å)= 0,9171			BETA(1/Å)= 2,2318		
INDIRGENMIS KUTLE(Kg)= 1,58940e-027							

Şekil 4.3'te görüldüğü gibi HF molekülünün atomlarına ayrışmaması için, enerjisinin  $D_e = 6,101 \text{ eV}$  ayrışma enerjisinden küçük kalması gerekir. Ancak HF molekülü için hesaplanan titreşim enerjileri,  $D_e$ 'den küçük olan bir doyum değerine ulaşmadan ıraksamakta, bilgisayar programı sonsuz bir döngüye girmektedir. Bu yüzden açık kanal sayısını belirleyebilmek için, programda ayrı bir denetim yazdırılmıştır. Bu denetimde, molekülün enerjisinin alabileceği en son değer olarak,  $D_e$ 'den küçük kalmak kaydıyla,



enerjinin aldığı en büyük değer programa seçtirilmiştir. Bu durumda HF molekülünün titreşim enerjisi  $n=0$ 'dan  $n=23$ 'e kadar değer alır ve açık kanal sayısı 24'ür.



**Şekil 4.3** HF molekülü için Morse potansiyeli ve enerji özdeğerleri

#### 4.4 HBr Molekülü İçin Bulgular

HBr molekülünün anharmonik potansiyel parametreleri

$$k_2(\text{J/m}^4) = 4,09757\text{e}+022$$

$$k_4(\text{J/m}^6) = 1,98243\text{e}+042$$

$$k_2(\text{eV}/\text{Å}^4) = 25,57503$$

$$k_4(\text{eV}/\text{Å}^6) = 12,37335$$

olarak bulunmuştur.

Tablo 4.4'te görüldüğü gibi HBr molekülü için, spektroskopik enerji değerlerine en uygun sonuçlar PT5 formülüyle elde edilmiştir.

$$PT5 = \text{TERM1} - \text{TERM2}(k_2) + \text{TERM3}(k_4)$$

olduğundan, HBr molekülünün titreşim enerjilerine Denklem (3.12)'deki her üç terimin de katkısı olduğu söylenebilir. Birinci ve üçüncü terimlerin katkıları pozitif, ikinci terimin katkısı ise negatiftir. Böylece HBr molekülü için uygun enerji ifadesi

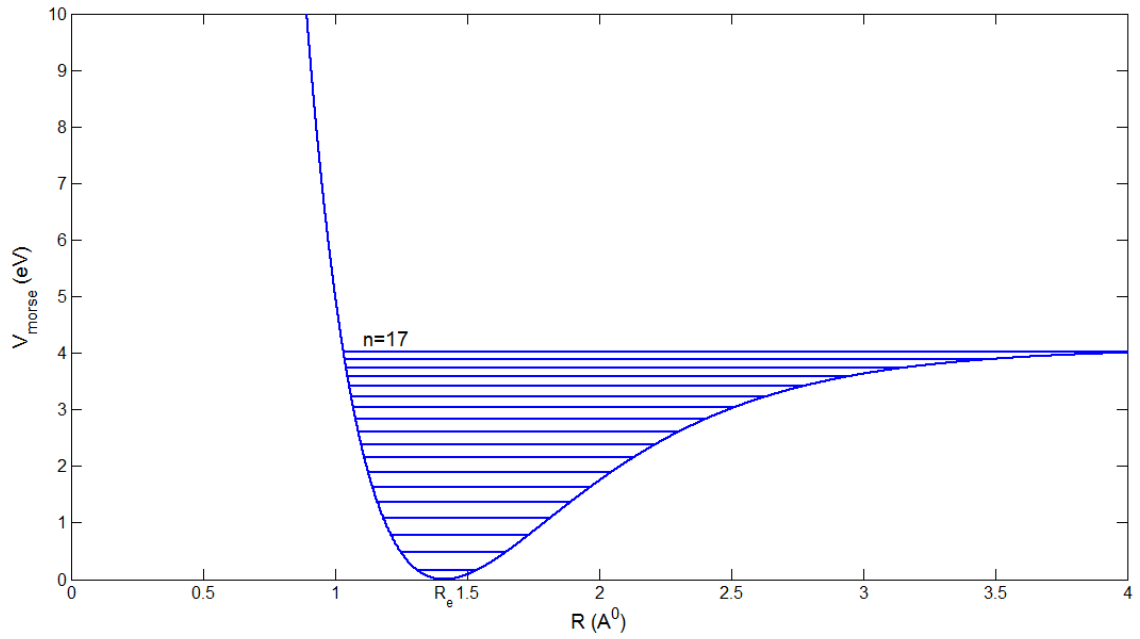
$$E_n = \left(n + \frac{1}{2}\right) \hbar\omega - \frac{3k_2}{4\alpha^4} (2n^2 + 2n + 1) + \frac{5k_4}{8\alpha^6} [4n^3 + 6n^2 + 8n + 3] \quad (4.4)$$

olur.

**Tablo 4.4** HBr molekülünün titreşim enerjileri

n	ENR1 (eV)	ENR2 (eV)	TERM1 (eV)	TERM2 (k2)(eV)	TERM3 (k4)(eV)	SET (eV)	PT5 (eV)
0	0,164	0,001	0,164	0,003	0,000	0,163	0,161
1	0,493	0,013	0,493	0,016	0,000	0,480	0,478
2	0,821	0,035	0,822	0,041	0,001	0,786	0,782
3	1,150	0,069	1,150	0,078	0,003	1,081	1,075
4	1,478	0,114	1,479	0,128	0,006	1,364	1,357
5	1,806	0,170	1,807	0,191	0,011	1,637	1,628
6	2,135	0,237	2,136	0,266	0,018	1,898	1,888
7	2,463	0,315	2,465	0,354	0,028	2,148	2,139
8	2,792	0,405	2,793	0,454	0,040	2,387	2,379
9	3,120	0,506	3,122	0,567	0,056	2,614	2,611
10	3,449	0,618	3,451	0,692	0,076	2,830	2,834
11	3,777	0,741	3,779	0,830	0,099	3,035	3,048
12	4,105	0,876	4,108	0,980	0,127	3,229	3,254
13	4,434	1,022	4,436	1,143	0,160	3,412	3,453
14	4,762	1,179	4,765	1,319	0,198	3,583	3,644
15	5,091	1,347	5,094	1,507	0,242	3,744	3,829
16	5,419	1,526	5,422	1,707	0,291	3,893	4,006
17	5,748	1,717	5,751	1,920	0,347	4,031	4,178
DE(eV)= 4,082		RE(Å)= 1,4140		BETA(1/Å)= 1,8104			
INDIRGENMIS KUTLE(Kg)= 1,65287e-027							

Şekil 4.4'te görüldüğü gibi HBr molekülünün titreşim enerjisi  $n=0$ 'dan  $n=17$ 'ye kadar değer alır ve açık kanal sayısı 18'dir.



Şekil 4.4 HBr molekülü için Morse potansiyeli ve enerji özdeğerleri

#### 4.5 HI Molekülü İçin Bulgular

HI molekülünün anharmonik potansiyel parametreleri

$$k_2(\text{J/m}^4) = 2,92278\text{e}+022$$

$$k_4(\text{J/m}^6) = 1,28433\text{e}+042$$

$$k_2(\text{eV}/\text{Å}^4) = 18,24257$$

$$k_4(\text{eV}/\text{Å}^6) = 8,01618$$

olarak bulunmuştur.

Tablo 4.5'te görüldüğü gibi HBr molekülüne benzer şekilde HI molekülü için de, spektroskopik enerji değerlerine en uygun sonuçlar PT5 formülüyle elde edilmiştir. Bu durumda HI molekülü için de en uygun enerji ifadesi

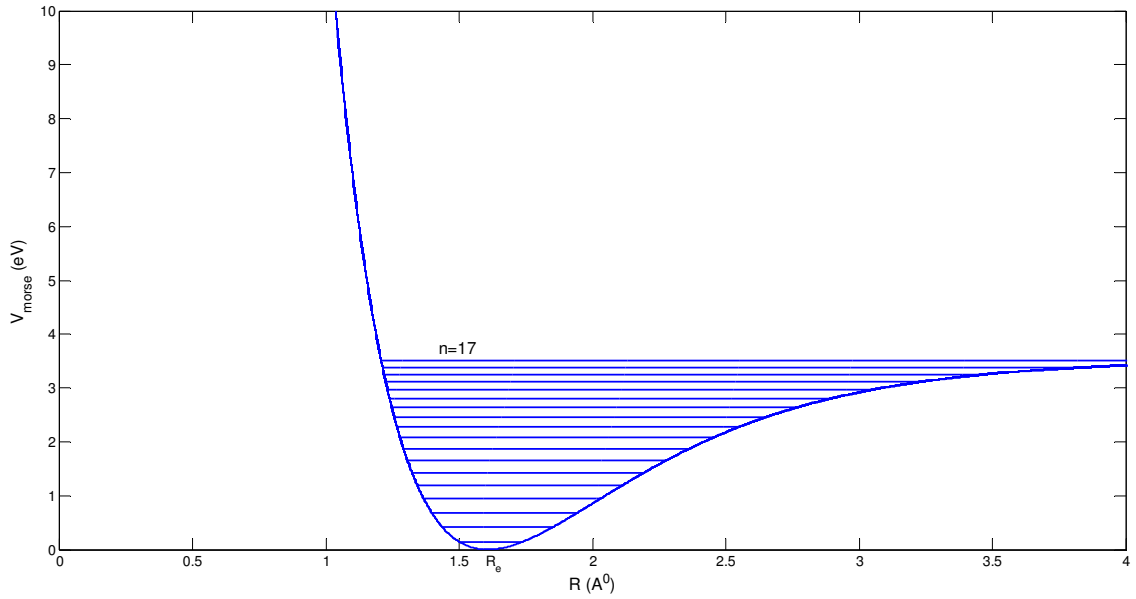
$$E_n = \left(n + \frac{1}{2}\right) \hbar\omega - \frac{3k_2}{4\alpha^4} (2n^2 + 2n + 1) + \frac{5k_4}{8\alpha^6} [4n^3 + 6n^2 + 8n + 3] \quad (4.5)$$

olur.

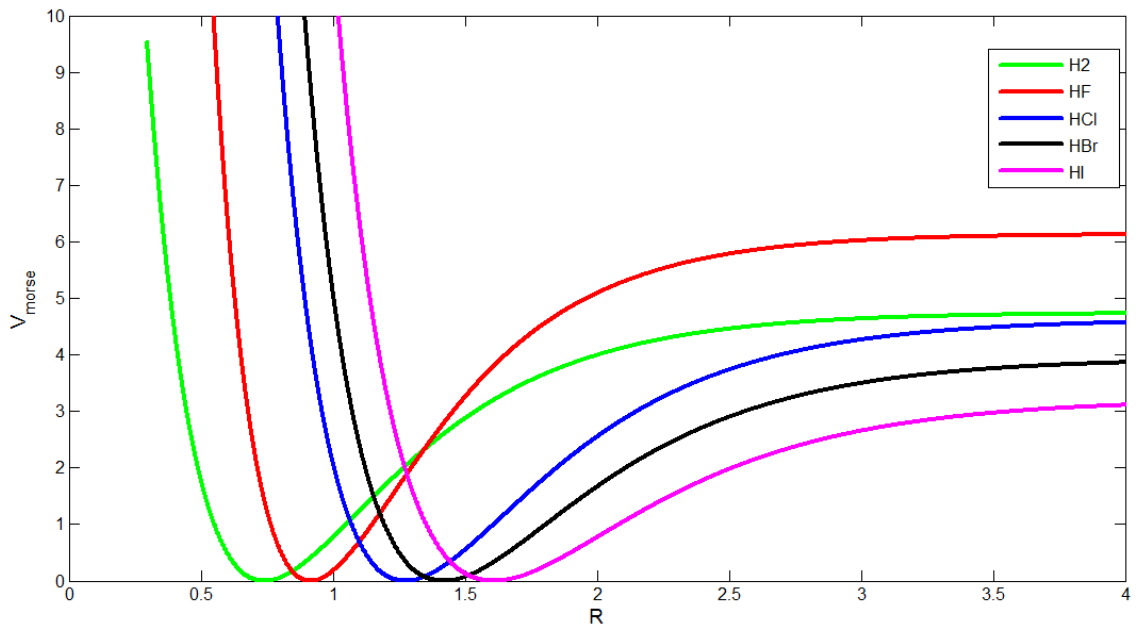
**Tablo 4.5** HI molekülünün titreşim enerjileri

n	ENRJ1 (eV)	ENRJ2 (eV)	TERM1 (eV)	TERM2 (k2)(eV)	TERM3 (k4)(eV)	SET (eV)	PT5 (eV)
0	0,143	0,001	0,143	0,003	0,000	0,142	0,140
1	0,429	0,011	0,429	0,015	0,000	0,418	0,415
2	0,716	0,031	0,716	0,038	0,001	0,685	0,679
3	1,002	0,060	1,002	0,073	0,003	0,942	0,932
4	1,288	0,100	1,288	0,120	0,006	1,189	1,174
5	1,575	0,149	1,574	0,178	0,011	1,426	1,407
6	1,861	0,208	1,860	0,248	0,018	1,653	1,630
7	2,147	0,276	2,147	0,330	0,027	1,871	1,844
8	2,433	0,355	2,433	0,423	0,039	2,078	2,049
9	2,720	0,444	2,719	0,528	0,054	2,276	2,245
10	3,006	0,542	3,005	0,645	0,073	2,464	2,434
11	3,292	0,650	3,292	0,773	0,096	2,642	2,614
12	3,579	0,768	3,578	0,913	0,123	2,811	2,787
13	3,865	0,896	3,864	1,065	0,155	2,969	2,954
14	4,151	1,033	4,150	1,229	0,191	3,118	3,113
15	4,437	1,181	4,436	1,404	0,234	3,257	3,266
16	4,724	1,338	4,723	1,590	0,282	3,386	3,414
17	5,010	1,505	5,009	1,789	0,336	3,505	3,556
DE(eV)= 3,529		RE(Å)= 1,6092		BETA(1/Å)= 1,7253			
INDIRGENMIS KUTLE(Kg)= 1,66053e-027							

Şekil 4.5'te görüldüğü gibi HI molekülünün titreşim enerjisi  $n=0$ 'dan  $n=17$ 'ye kadar değer alır ve açık kanal sayısı 18'dir.



Şekil 4.5 HI molekülü için Morse potansiyeli ve enerji özdeğerleri



Şekil 4.6 H-X molekülleri için Morse potansiyel eğrileri

Şekil 4.6'da H-X (X= H, F, Cl, Br, I) moleküllerinin Morse potansiyel eğrileri, aynı grafik üzerinde gösterilmiştir. Ayrışma enerjisinin değeri arttıkça potansiyel çukurunun derinliği artmaktadır. Ancak  $H_2$  molekülünün, potansiyel çukurunun derinliği HCl, HBr ve HI moleküllerininkinden fazla olmasına rağmen,  $H_2$  molekülünün açık kanal sayısı bu moleküllerden daha azdır. Dolayısıyla bir molekülün alabileceği enerji değerlerinin sayısının (açık kanal sayısının), molekülün ayrışma enerjisiyle doğru orantılı olmadığı söylenebilir.

## 5. SONUÇ

Bu çalışmada, H-X (H, F, Cl, Br, I) molekülleri için hesaplanan anharmonik potansiyel parametreleri ve açık kanal sayıları (n) Tablo 5.1'de verilmiştir.

**Tablo 5.1** H-X moleküllerinin anharmonik potansiyel parametreleri ve açık kanal sayıları

	$k_2$ (eV/Å <sup>2</sup> )	$k_4$ (eV/Å <sup>4</sup> )	n
H <sub>2</sub>	43,03382	25,01086	15
HF	88,28727	64,91395	24
HCl	33,19395	17,11558	19
HBr	25,57503	12,37335	18
HI	18,24257	8,01618	18

H<sub>2</sub>, HCl, HF, HBr ve HI için titreşim enerjileri, perturbasyon teorisine göre

$$\text{H}_2 \text{ için; } E_n = \left(n + \frac{1}{2}\right) \hbar\omega - \frac{3k_2}{4\alpha^4} (2n^2 + 2n + 1)$$

$$\text{HCl için; } E_n = \left(n + \frac{1}{2}\right) \hbar\omega - \frac{3k_2}{4\alpha^4} (2n^2 + 2n + 1)$$

$$\text{HF için; } E_n = \left(n + \frac{1}{2}\right) \hbar\omega - \frac{3k_2}{4\alpha^4} (2n^2 + 2n + 1) - \frac{5k_4}{8\alpha^6} [4n^3 + 6n^2 + 8n + 3]$$

$$\text{HBr için; } E_n = \left(n + \frac{1}{2}\right) \hbar\omega - \frac{3k_2}{4\alpha^4} (2n^2 + 2n + 1) + \frac{5k_4}{8\alpha^6} [4n^3 + 6n^2 + 8n + 3]$$

$$\text{HI için; } E_n = \left(n + \frac{1}{2}\right) \hbar\omega - \frac{3k_2}{4\alpha^4} (2n^2 + 2n + 1) + \frac{5k_4}{8\alpha^6} [4n^3 + 6n^2 + 8n + 3]$$

olarak bulunmuştur (Denklem 4.1-5).

Tablo 5.1’de verilen anharmonik potansiyel parametreleri kullanılarak, perturbasyon teorisine göre hesaplanan enerji değerleri ile spektroskopik yöntemlerle hesaplanan enerji değerleri karşılaştırılmış ve sonuçların uygun olduğu görülmüştür. Bundan sonra yapılacak hesaplamalarda, Tablo 5.1’de verilen anharmonik potansiyel parametreleri ve Denklem 4.1-5 ile verilen enerji ifadeleri kullanılabilir.

Elde ettiğimiz sonuçlara bakarak, özellikle küçük kütleli iki atomlu moleküllerin titreşim enerjilerinin pertürbasyon teorisi kullanılarak hesaplanabileceği ifade edilebilir.

Her molekül için enerji ifadeleri aynı terimlerin toplamından ya da farkından oluşmaktadır. Bu durum moleküllerin kütleleri, yay sabitleri, denge bağ uzunlukları gibi karakteristik özelliklerinin farklı olmasından ileri gelebilir.

Şekil 4.1-5’ten de görüldüğü gibi;  $H_2$  için açık kanal sayısı 15, HCl için açık kanal sayısı 19, HF için açık kanal sayısı 24, HBr için açık kanal sayısı 18 ve HI için açık kanal sayısı 18 olarak bulunmuştur.  $H_2$  molekülünün, potansiyel çukurunun derinliği ( $D_e$  ayrışma enerjisi) HCl, HBr ve HI moleküllerininkinden fazla olmasına rağmen,  $H_2$  molekülünün açık kanal sayısı bu moleküllerden daha azdır. Dolayısıyla bir molekülün alabileceği enerji değerlerinin sayısının (açık kanal sayısının), molekülün ayrışma enerjisiyle doğru orantılı olmadığı söylenebilir.

Ek-1’de kodları verilen MATLAB<sup>®</sup> programının, H-X (H, F, Cl, Br, I) moleküllerinin anharmonik potansiyel parametreleri ve titreşim enerjilerini hesaplamada ve bu moleküllerin Morse potansiyel eğrilerini, izinli enerji seviyeleriyle birlikte çizdirmede başarılı olduğu görülmüştür. Bu programın bundan sonraki çalışmalarda da kullanılabileceği düşünülmektedir.

## KAYNAKLAR

- Alberty, R. A. (1987) Physical Chemistry, 7th Edition, *John Wiley & Sons Inc*, New York, 944s.
- Aygün, E. ve Zengin, M. (2005) Atom ve Molekül Fiziği, *Bilim Yayınları*, Ankara, 273s.
- Beiser, A. (1997) Modern Fiziğin Kavramları, (Önengüt, G., Çev.), *McGraw-Hill - Akademi*, İstanbul, 537s.
- Bransden, B. H., and Joachain, C. J. (1989) Atom ve Molekül Fiziği, (Köksal, F., Ed.), (Köksal, F. ve Gümüş, H., Çev.), *Ondokuz Mayıs Üniv. Yay.*, Samsun, 678s.
- David, R. L. (2002) CRC Handbook of Chemistry and Physics, 83rd Edition, *CRC Press*, New York, 2538s.
- Dereli, T. ve Verçin, A. (1995) Kuantum Mekaniği 2, *METU Press*, Ankara, 170s.
- Erkoç, Ş. ve Uzer, T. (1996) Lecture Notes on Atomic and Molecular Physics, *World Scientific*, London, 310s.
- Karaoğlu, B. (1998) Kuantum Mekaniğine Giriş, *Güven*, İstanbul, 245s.
- McHale, J. L. (1999) Molecular Spectroscopy, *Prentice Hall*, New Jersey, 463s.
- Morse, P. M. (1929) Diatomic Molecules According to The Wave Mechanics. II. Vibrotional Levels. *Physical Review*, 34: 57-64.
- Nasser, I., Abdelmonem, M. S., Bahlouli, H., and Alhaidari, A. D. (2007) The Rotating Morse Potential Model for Diatomic Molecules In The Tridiagonal J-Matrix Representation: I. Bound States. *Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics*, 40: 4245-4257.
- Noggle, J. H. (1997) Physical Chemistry, 3rd Edition, *Prentice Hall*, New York, 1035s.
- Özeren, S. F. (1993) Moleküllerin Enerji Düzeylerinin Grup Teorisi Yöntemiyle İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, *Ege Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, İzmir, 123s.
- Shalhoub, M. G., and Zielinski, T. J. (1998) Vibronic Spectra of Diatomic Molecules and the Birge-Sponer Extrapolation. [http://www.tau.ac.il/~phchlab/experiments/iodine\\_spectroscopy/BirgeSponer.pdf](http://www.tau.ac.il/~phchlab/experiments/iodine_spectroscopy/BirgeSponer.pdf) (12.09.2009)
- Tanaka, N. (1989) Predictions of the Features of the Potential Energy Surfaces from the Diatomic Constants: A Series of Collinear Abstraction Reactions, H+HX (X=F, Cl, Br, I). *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 62: 3628-3635.

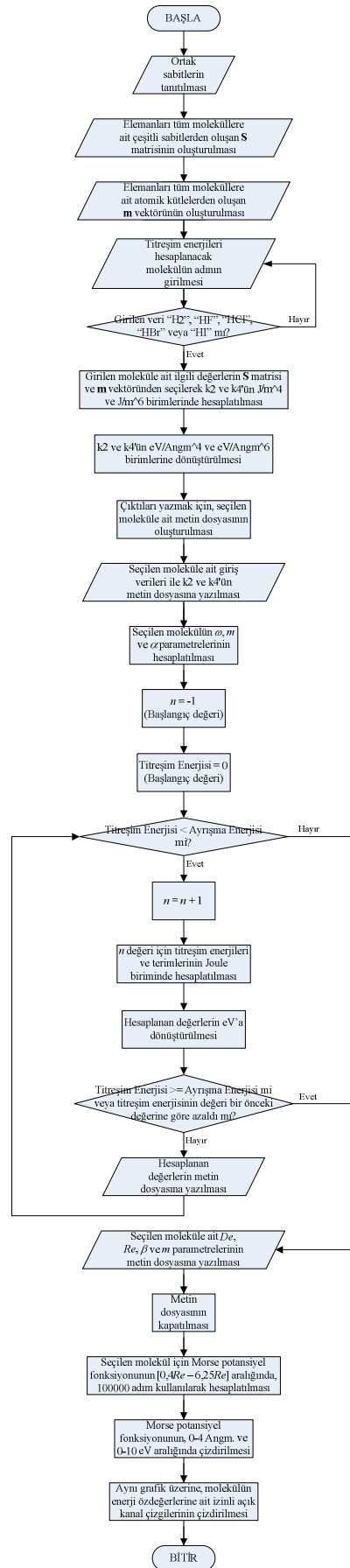


Taylor, J. R., and Zafaritos, C. D. (1996) Fizik ve Mühendislikte Modern Fizik, (Karaoğlu, B., Çev.), *Arte Güven*, İstanbul, 434s.

Varshni, Y. P. (2008) Determination of  $\alpha_e$  and  $\omega_e y_e$  From Potential Energy Functions for Diatomic Molecules. *Chemical Physics*, 353: 32-36.

**EKLER**

## Ek-1 Akış Şeması



## Ek-2 MATLAB® Program Kodları

a) Kullanıcı tarafından girilen moleküle ait titreşim enerjilerini hesaplayan ve Morse potansiyel grafiklerini çizdiren program:

```
% Yazan: Hülya ÜKTE
% Pamukkale Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik ABD
% Yüksek Lisans Tez Çalışması
%
% Bu program H-X (H, F, Cl, Br, I) moleküllerinin titreşim
% enerjilerini hesaplar ve Morse potansiyel grafiklerini çizer. Başlangıçta
% bütün değerler MKS birim sistemine göre hesaplanır. sonra potansiyel
% enerji ile titreşim enerjileri eV'a çevrilir.
%
% Bu program De, Beta, Re, we, wexe, f ve atom kütlelerinin değerlerini
% literatürden alır.
clc,clear all;
% Tüm moleküller için kullanılacak ortak sabitler
au=1.66053873e-27; % Atomik kütle birimi, [kg]
c=299792458; % Işık hızı (boşlukta), [m/s]
h=6.62606876e-34; % Plank sabiti, [J.s]
h_par=1.054571596e-34; % [J.s]
eV2J=1.602176462e-19; % 1 eV = 1.602176462e-19 J
% H-X molekülleri için Sabitler
% Bu sabitler S isimli matriste toplanacaktır.
% S MATRİSİNİN DÜZENİ:
% Satırlar molekülü belirtiyor:
%   1: H2   2: HF   3: HCl  4: HBr  5: HI
% Sütunlar ilgili sabiti belirtiyor:
%   1: we (m^-1)   2: wexe (m^-1)   3: f (N/m)   4: De (Harttree)   5: Beta (bohr^-1)   6: Re (bohr)
S=[440121,12134,575,.1749,1.050,1.400;413832,8988,966,.2242,1.181,1.733;...
    299095,5282,516,.1714,.989,2.410;264897,4522,412,.1500,.958,2.672;...
    230901,3964,314,.1297,.913,3.041];
% Atom Kütleleri
% Bu değerler m isimli vektörde toplanacaktır.
% m VEKTÖRÜNÜN DÜZENİ:
%   1: M_H   2: M_F   3: M_Cl  4: M_Br  5: M_I
m=[1.00794,18.9984032,35.453,79.904,126.90447];
```





```

    S(i,4)*4.35974381e-18/eV2J,S(i,6)*.5291772083,S(i,5)/.5291772083,nu);
fclose(fid);
% Morse Potansiyelinin RMIN, RMAX Aralığında Hesaplanması ve Çizdirilmesi
% Önce DE eV'a, BETA 1/Angstrom'a, RE Angstrom'a çevriliyor
DE=S(i,4)*4.35974381e-18/eV2J;
BETA=S(i,5)/.5291772083;
RE=S(i,6)*.5291772083;
RMAX=6.25*RE;
RMIN=.40*RE;
R=RMIN:(RMAX-RMIN)/100000:RMAX;
V=DE*(1-exp(-BETA*(R-RE))).^2;
figure,plot(R,V,'LineWidth',2),hold on
title([mol,' Molekülü İçin Morse Potansiyeli'],...
    'fontweight','bold','fontsize',16)
xlabel('R (Å)','fontsize',12),ylabel('V_{morse} (eV)','fontsize',12)
for i=2:length(toplam)-1
    V_temp=V;
    n=1;
    % Bu döngü ile titreşim enerjileri DE'den küçük kalıncaya kadar
    % Morse potansiyel grafiği üzerine çizdirilir.
    while V(n)-toplam(i)>0
        n=n+1;
        if V(n)-toplam(i)<=0
            V_set=V(n);
            r_ilk=n;
            break
        end
    end
    n=r_ilk+1;
    while V(n)-toplam(i)<0
        n=n+1;
        if V(n)-toplam(i)>=0
            r_son=n;
            break
        end
    end
    V_temp(r_ilk:r_son)=V_set;

```

```

    plot(R,V_temp,'LineWidth',2),hold on
end
axis([0 4 0 10])

```

b) Tüm moleküllerinin Morse potansiyellerini aynı grafik üzerinde gösteren program:

```

% Yazan: Hülya ÜKTE
% Pamukkale Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik ABD
% Yüksek Lisans Tez Çalışması
% H-X Moleküllerinin Morse Potansiyellerinin Aynı Grafik Üzerinde Gösterilmesi
clc,clear all;
% Tüm moleküller için kullanılacak ortak sabitler
au=1.66053873e-27; % Atomik kütle birimi, [kg]
c=299792458; % Işık hızı (boşlukta), [m/s]
h=6.62606876e-34; % Plank sabiti, [J.s]
h_par=1.054571596e-34; % [J.s]
eV2J=1.602176462e-19; % 1 eV = 1.602176462e-19 J
% H-X molekülleri için Sabitler
% Bu sabitler S isimli matriste toplanacaktır.
% S MATRİSİNİN DÜZENİ:
% Satırlar molekülü belirtiyor:
%   1: H2   2: HF   3: HCl  4: HBr  5: HI
% Sütunlar ilgili sabiti belirtiyor:
%   1: we (m-1)   2: wexe (m-1)   3: f (N/m)   4: De (Harttree)   5: Beta (bohr-1)   6: Re (bohr)
S=[440121,12134,575,.1744,1.050,1.401;413832,8988,966,.2256,1.181,1.733;...
   299095,5282,516,.1701,.989,2.410;264897,4522,412,.1447,.958,2.684;...
   230901,3964,314,.1181,.913,3.043];
% Atom Kütleleri
% Bu değerler m isimli vektörde toplanacaktır.
% m VEKTÖRÜNÜN DÜZENİ:
%   1: M_H   2: M_F   3: M_Cl  4: M_Br  5: M_I
m=[1.00794,18.9984032,35.453,79.904,126.90447];
figure;
for i=1:5
    switch i
        case 1
            s='-g';

```



```

case 2
    s='--r';
case 3
    s=':b';
case 4
    s='-.k';
case 5
    s='-m';
end
% Anharmoniklik sabitleri k2 ve k4'ün hesabı
onej=1/eV2J;
k2=(7/12)*S(i,4)*4.35974381e-18*(S(i,5)/.5291772083e-10)^4; % [J/m^4]
k2ev=k2*(onej/(1/1e-10)^4); % [eV/Angsm^4]
k4=(31/360)*S(i,4)*4.35974381e-18*(S(i,5)/.5291772083e-10)^6; % [J/m^6]
k4ev=k4*(onej/(1/1e-10)^6); % [eV/Angsm^6]
clc
toplam(1)=0;
n=-1;
nu=au*(m(1)*m(i))/(m(1)+m(i)); % Molekülün indirgenmiş kütlesi
w=sqrt(S(i,3)/nu);
alfa=sqrt(nu*w/h_par);
% Morse Potansiyelinin RMIN, RMAX Aralığında Hesaplanması ve Çizdirilmesi
% Önce DE eV'a, BETA 1/Angstrom'a, RE Angstrom'a çevriliyor
DE=S(i,4)*4.35974381e-18/eV2J;
BETA=S(i,5)/.5291772083;
RE=S(i,6)*.5291772083;
RMAX=6.25*RE;
RMIN=.40*RE;
R=RMIN:(RMAX-RMIN)/100000:RMAX;
V=DE*(1-exp(-BETA*(R-RE))).^2;
plot(R,V,s,'LineWidth',3),hold on
end
title(['H-X Molekülleri İçin Morse Potansiyel Eğrileri'],...
    'fontweight','bold','fontsize',16)
xlabel('R','fontsize',12),ylabel('V_{morse}','fontsize',12)
axis([0 4 0 10])
legend('H2','HF','HCl','HBr','HI')

```

## ÖZGEÇMİŞ

Hülya ÜKTE, 1978 yılında Almanya-Hildesheim’da doğdu. İlk ve orta öğrenimini Denizli’nin Çal ilçesinde tamamladı. Şubat 2004’te Pamukkale Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Fizik Bölümü’nden mezun oldu. Mezun olduktan sonra çeşitli eğitim kurumlarında İngilizce ve Fizik derslerine giren Hülya ÜKTE evli ve bir çocuk annesidir.