SELÇUK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

HİDROJEN ATOMUNUN ENERJİ DÜZEYLERİNİN BELİRLENMESİ VE PERTÜRBASYON UYGULAMASI

Belma KIZILTOPRAK

YÜKSEK LİSANS TEZİ
FİZİK ANABİLİMDALI
Konya, 2009

ÖZET

YÜKSEK LİSANS TEZİ

HİDROJEN ATOMUNUN ENERJİ DÜZEYLERİNİN BELİRLENMESİ VE PERTÜRBASYON UYGULAMASI

Belma KIZILTOPRAK

Selçuk Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Fizik Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Rıza OĞUL

2009, 60 Sayfa

Jüri: Prof. Dr. Rıza OĞUL
Yrd. Doç. Dr. Nuretdin EREN
Yrd. Doç. Dr. Mehmet ERDOĞAN

Schrödinger denklemi ve bu denklemin Hidrojen ve benzeri atomlara uygulanması çalışıldı. Bunu yaparken, Hidrojen atomundaki enerji kaymalarını hesaplamak için Schrödinger dalga denkleminin küresel koordinatlardaki çözümü bulundu. Daha sonra pertürbasyon teorisi ve bunun kuantum mekaniğindeki uygulamaları araştırıldı. Dejenere ve dejenere olmayan durumlar için enerji kaymalarının hesaplanması için pertürbasyon teorisi kullanıldı ve daha sonra radyal olasılık yoğunluğu dağılımları belirlendi. Zamandan bağımsız pertürbasyon teorisi kullanılarak, sonsuz potansiyel kuyusunun enerji kaymaları hesaplandı.

Anahtar Kelimeler: Schrödinger denklemi, pertürbasyon teorisi, enerji kayması

ABSTRACT

M. Sc. Thesis

DETERMINATION OF THE ENERGY LEVELS OF HYDROGEN ATOMS AND APPLICATION OF PERTURBATION THEORY

Belma KIZILTOPRAK

Selcuk University

Graduate School of Natural and Applied Sciences

Department of Physics

Supervisor: Prof. Dr. Rıza OĞUL

2009, 60 Pages

Jury: Prof. Dr. Rıza OĞUL
Ass. Prof. Dr. Nuretdin EREN
Ass. Prof. Dr. Mehmet ERDOĞAN

We have studied Schrödinger equation and applied the theory to Hydrogen like atoms. In doing so, we have used spherical coordinates then obtained the solution of Schrödinger equation to determine the energy levels of Hydrogen atom. Later on, we discussed the perturbation theory and its applications in quantum theory. To calculate the energy shifts for degenerate and nondegenerate states we made use of perturbation theory, and then radial probability density distributions are determined. By using time independent perturbation theory, we determined the energy shifts for infinite quantum potential well.

Key Words: Schrödinger equation, , perturbation theory, energy shifts.

ÖNSÖZ

Bu çalışma Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsüne Yüksek Lisans tezi olarak sunulmuştur. Çalışmalarım süresince bilgi ve tecrübeleri ile bana her konuda yardımcı olan danışmanım Prof. Dr. Rıza OĞUL'a ve Yrd. Doç. Dr. Mehmet ERDOĞAN'a en içten teşekkürlerimi sunarım. Ayrıca, çalışmalarım süresince manevi desteklerini hiçbir zaman esirgemeyen aileme, sonsuz saygı ve teşekkürlerimi sunarım.

Bu çalışmam sırasında beni varlığıyla motive eden canım oğlum Faik'e sonsuz sevgilerimle…

Belma KIZILTOPRAK

Konya, 2009

İÇİNDEKİLER

ÖZET

ABSTRACT

ÖNSÖZ

1. GİRİŞ..... 1

2. SCHRÖDİNGER DALGA DENKLEMİ 3

2.1. Küresel Koordinatlarda Schrödinger DenkleminTemsili..... 7

2.2. Olasılık Yoğunluğu ve Yörünge Hesaplamaları..... 16

2.3. Hidrojen Atomunda Radyal Çözümler ……..... 22

2.4. Sınırlamalar 24

2.4.1. Üst limit 24

2.4.2. Alt limit..... 25

2.5. Ara Bölge Fonksiyonu 26

2.6. Bir Dalga Fonksiyonunun Paritesi ve Parite Operatörü 34

2.7. Hidrojen Atomunda Merkezcil Alan Probleminde Enerji..... 35

2.8. Hidrojen Tipi Bağlı Durum Dalga Fonksiyonları ve Olasılık Genliği. 37

3. PERTÜRBASYON TEORİSİ 44

3.1. Dejenere Olmamış Durumlar İçin Zamandan Bağımsız Pertürbasyon Teorisi 44

3.2. Dejenere Durumlar İçin Zamandan Bağımsız Pertürbasyon Teorisi ... 49

3.2.1. Bir sonsuz kuyu potansiyelinin tüm uyarılmış durumlarının birinci dereceden enerji kaymalarının hesaplanması..... 50

3.2.2. Hidrojen atomunda enerji kaymalarının pertürbasyon teorisi ile hesaplanması 53

4. SONUÇLAR..... 57

5. KAYNAKLAR 59

1. GİRİŞ

Klasik fiziğin açıklayamadığı siyah cisim ışıması, fotoelektrik olay ve Compton olayı gibi fiziksel olaylar yirminci yüzyılın başlarında kuantum mekaniğinin geliştirilmesi sonucunda tam olarak açıklanabilmiştir. Kuantum fiziğinin anlaşılması ile birlikte Schrödinger mekaniği kullanılarak atomların ve moleküllerin fiziksel özellikleri daha iyi açıklanabilmiştir. Schrödinger denkleminin çözümleri genelde küresel harmonikler cinsinden verilir. Elde edilen dalga fonksiyonları kullanılarak sistemin fiziksel gözlenebilirlerinin beklenen değerleri kuantum mekaniksel olarak hesaplanır (Eisberg and Resnick 1974, Yalçın and Buget 1981).

Kuantum mekaniğinde iki potansiyelin kesin çözümü vardır. Bunlardan birisi harmonik osilatör $U = \frac{1}{2} k\, x^2$ potansiyeli, diğeri ise $U = -\frac{e^2}{r}$ Coulomb potansiyelidir. Bu yüzden Hidrojen atomu dalga mekaniğinde temel ve önemli bir örnektir. Fakat birden fazla elektrona sahip atomların çözümlerinin zorluğundan dolayı Schrödinger denklemi yaklaşım metodları kullanılarak çözülebilmektedir. Bu sonuçlar literatürdeki sonuçlarla deney hataları içerisinde uyumlu sonuçlar vermiştir.

Hidrojen atomu için Schrödinger dalga denklemi, Coulomb potansiyeli zamandan bağımsız olduğu için değişkenlerine ayrılarak çözülmektedir(Cowan 1981). İlk olarak açılara ve yarıçapa bağlı kısımlar değişkenlerine ayrılır ve açılara bağlı kısım Küresel Harmonikler olarak adlandırılır. Küresel Harmonikleri oluşturan fonksiyon, Hidrojen atomunda elektronun sabit yarıçaplı küre yüzeyi üzerindeki harmonik hareketini temsil eder. Küresel Harmoniklerin çözümleri bulunurken, Schrödinger denklemi, değişken değiştirme işlemleri yapılarak Legendre diferansiyel denklemine dönüştürülüp bu denklemin çözümleri olan Legendre polinomları bulunur. Schrödinger denkleminin yarıçapa bağlı kısmının çözümleri de, bir asimtotik limitlerde bir de ara bölge için uygun bir fonksiyon belirlenerek

çözülmektedir. Ara bölge için Schrödinger denklemi, bazı değişken değişiklikleri yapılarak, Laguerre diferansiyel denklemine dönüştürülür ve bu denklemin çözümleri olan Laguerre polinomları bulunur (Cowan 1981, Bransden and Joachain 1989, Mandl 1992, Gros 1993, Modinos 1996).

Hidrojen atomunun enerji düzeyleri, Schrödinger dalga denkleminin çözümünden elde edilmektedir(Eisberg ve Resnick 1974, Köksal ve Gümüş 1999). Hidrojen atomunun $n = 3$ ve $\ell = 0, 1, 2$ durumları için radyal olasılık yoğunluğunun ve radyal fonksiyonların konuma göre değişim grafikleri çizilmiştir.

Schrödinger denkleminin tam olarak çözülebildiği $U(r)$ potansiyellerinin sayısının az olmasından dolayı hesaplamalar yaklaşım yöntemleri kullanılarak yapılır(Gasiorowicz 1996, Eugen 1998, Liboff 1998). Bu yaklaşım yöntemlerinden biri pertürbasyon teorisidir. Pertürbasyon İngilizce bir kelime olup, Türkçe karşılığı 'rahatsız etme' anlamına gelir. Pertürbasyon teorisi kullanılırken, mevcut potansiyellere pertürbe potansiyeller eklenerek mevcut sistem rahatsız edilir. Dolayısı ile sistemin mevcut enerji seviyelerinde ve dalga fonksiyonlarında değişimler olur. Bu değişimler, pertürbasyon potansiyelinin yeterince küçük olması durumunda pertürbasyon teorisi ile hesaplanabilmektedir. Sonsuz potansiyel kuyusu ve Hidrojen atomu için enerji kaymaları zamandan bağımsız pertürbasyon teorisi kullanılarak dejenere durumlar ve dejenere olmayan durumlar için hesaplanabilmektedir.

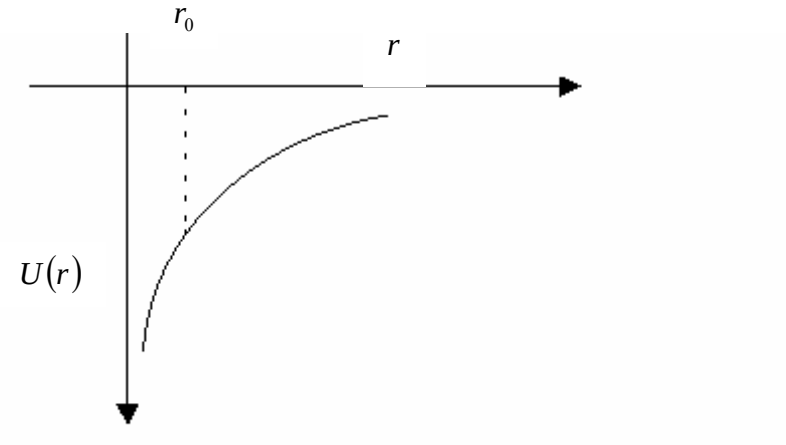
2. SCHRÖDİNGER DALGA DENKLEMİ

Kuantum mekaniği ile atomik yapılar çok iyi bir şekilde açıklanabilmektedir. Bu amaçla yapılan teorik açıklamalar deneysel gözlemlerle çok iyi uyum göstermektedir. Böylece ortaya çıkan atom modeline Dalga Modeli denir. Bu yeni model tüm atomları kapsar. Bir elektronlu Hidrojen atomunun en basit atom olması, Coulomb potansiyelinin küresel simetrik olması sebebiyle dalga modelinin en basit uygulamasını oluşturur.

Coulomb potansiyeli kartezyen koordinat sisteminde,

$$U(x,y,z) = -\frac{Ze^2}{(4\pi\varepsilon_0)\sqrt{x^2+y^2+z^2}} = -\frac{Ze^2}{(4\pi\varepsilon_0)\ r} \tag{2.1}$$

şeklinde yazılır. Denk.(2.1) deki potansiyel enerjinin r'ye göre değişimi Şekil(2.1) de gösterildiği gibidir.



Şekil 2.1. Coulomb potansiyel kuyusunda $U(r)$ 'nin r'ye göre değişimi

Grafikte dikkat edilmesi gereken husus Coulomb potansiyel enerjisinin hep negatif değerler alması ve $r \to 0$ iken $U(r) \to -\infty$ olmasıdır. Diğer taraftan $r \to \infty$ iken $U(r)$ asimtotik olarak $(U(r) \to 0)$ sıfıra gitmektedir. Coulomb potansiyel enerjisinin bu özelliği r'nin her doğrultusu için aynı olduğundan Şekil(2.1) küresel olarak her doğrultu için aynıdır. Bu tür potansiyellere Küresel Simetrik potansiyel denir.

Küresel simetrik bir potansiyelin uyguladığı kuvvet merkezcildir. Merkezcil bir kuvvetin en önemli özelliği ise, açısal momentumun korunumlu olmasıdır. Açısal momentum operatörü hamiltonyenle sıra değiştirme özelliğine sahip olur ve ortak özvektörlere sahiptirler (Cowan 1981).

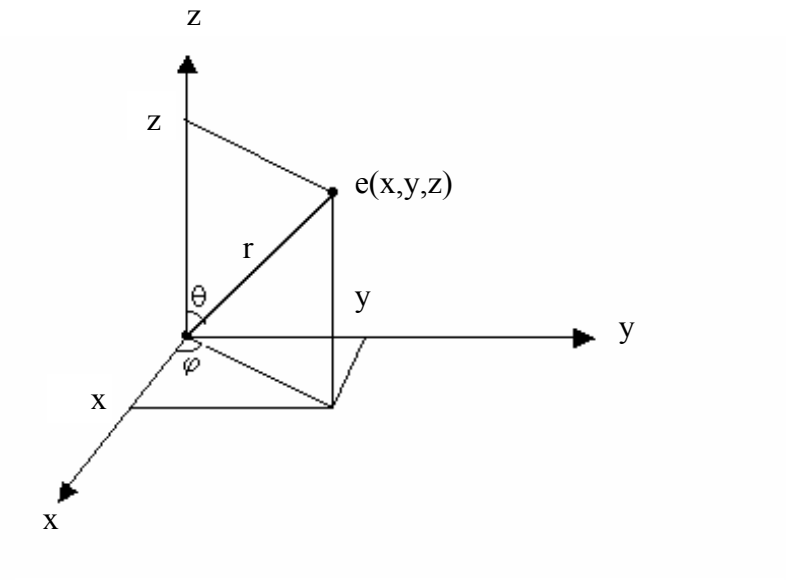
Küresel simetrinin en iyi ifade edildiği koordinat sistemi küresel koordinatlardır. Şekil (2.2) de küresel koordinatlar (r, θ, φ) verilmiştir. Koordinat sisteminde

r : radyal uzaklık

θ : kutupsal açı

φ : azimutal veya boylam açısı

olup, (x, y, z) kartezyen koordinatlarıyla



Şekil 2.2. Kutupsal Koordinatlarda r, θ *ve* φ

$$x = r\,Sin\theta\;Cos\varphi \tag{2.2}$$

$$y = r\,Sin\theta\;Sin\varphi \tag{2.3}$$

$$z = r\,Cos\varphi \tag{2.4}$$

şeklinde ilişkilidirler.

Elektronun Coulomb potansiyeli altındaki Schrödinger denklemi,

$$\nabla^2\;\psi(r,\theta,\varphi) + \frac{2\mu}{\hbar^2}\left(E + \frac{Ze^2}{(4\pi\varepsilon_0)r}\right)\psi(r,\theta,\varphi) = 0 \tag{2.5}$$

olur. Coulomb potansiyeli zamandan bağımsız olduğu için Denk.(2.5) değişkenlerine ayrılarak çözülebilir. ∇^2 kartezyen koordinatlarda

$$\nabla^2 = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \tag{2.6}$$

biçiminde tanımlanan bir operatördür. Denk.(2.2), (2.3) ve (2.4) kullanılarak ∇^2 operatörünün küresel koordinatlardaki ifadesi

$$\nabla^2(r,\theta,\varphi) = \frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\frac{\partial}{\partial r}\right) + \frac{1}{r^2 Sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(Sin\theta\frac{\partial}{\partial\theta}\right) + \frac{1}{r^2 Sin^2\theta}\frac{\partial^2}{\partial\varphi^2} \tag{2.7}$$

biçiminde yeniden yazılır. Denk.(2.7) deki operatör, Denk.(2.5) de yerine yazılırsa Hidrojen atomunun elektronunun Schrödinger dalga denklemi, küresel koordinatlarda

$$\frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\frac{\partial\psi}{\partial r}\right) + \frac{1}{r^2 Sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(Sin\theta\frac{\partial\psi}{\partial\theta}\right) + \frac{1}{r^2 Sin^2\theta}\frac{\partial^2\psi}{\partial\varphi^2} + \frac{2\mu}{\hbar^2}\left(E - U(r)\right)\psi = 0 \tag{2.8}$$

olur. Burada $U(r)$, Hidrojen atomu için Coulomb potansiyel enerjisini temsil eder ve sadece r'ye bağımlıdır. Coulomb potansiyeli (Denk. 2.1) θ ve φ açılarından

bağımsızdır. Yani çözüm fonksiyonu ψ, simetrik olup sadece r'nin fonksiyonudur. Denk.(2.8) i değişkenlerine ayırarak çözmek için yöntemin kuralı olarak dalga fonksiyonu değişkenlerine ayrılarak yazılırsa

$$\psi(r,\theta,\varphi) = R(r)Y(\theta,\varphi) \tag{2.9}$$

olur (Eisberg ve Resnick 1974, Cowan 1981). Denk.(2.9), Denk.(2.8) de yerine yazılıp tekrar düzenlendiğinde elektronun bağıl hareketinin küresel koordinatlardaki diferansiyel denklemi

$$\begin{aligned} &\frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\frac{\partial R(r)}{\partial r}\right)Y(\theta,\varphi)+\frac{2\mu}{\hbar^2}\big(E-U(r)\big)R(r)Y(\theta,\varphi)= \\ &-\left[\frac{1}{r^2 Sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(Sin\theta\frac{\partial Y(\theta,\varphi)}{\partial\theta}\right)R(r)+\frac{1}{r^2 Sin^2\theta}\frac{\partial^2 Y(\theta,\varphi)}{\partial\varphi^2}R(r)\right] \end{aligned} \tag{2.10}$$

halini alır. Denk.(2.10), $R(r)Y(\theta,\varphi)$ ile bölünüp r^2 ile çarpıldığında

$$\begin{aligned} &\frac{1}{R(r)}\frac{d}{dr}\left(r^2\frac{dR(r)}{dr}\right)+\frac{2\mu r^2}{\hbar^2}\big(E-U(r)\big)= \\ &-\frac{1}{Y(\theta,\varphi)}\left[\frac{1}{Sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(Sin\theta\frac{\partial Y(\theta,\varphi)}{\partial\theta}\right)+\frac{1}{Sin^2\theta}\frac{\partial^2 Y(\theta,\varphi)}{\partial\varphi^2}\right] \end{aligned} \tag{2.11}$$

elde edilir. Denk.(2.11) in sol tarafı radyal bileşenleri sağ tarafı ise açısal bileşenleri içermektedir. Bu denklemin, (r,θ,φ) bağımsız değişkenlerinin değişim sınırları içinde her değeri için doğrulanabilmesi, ancak denklemin bir sabite eşit olması ile mümkündür ve bu sabite ayırma sabiti denir. Bu sabite geçici olarak C denirse

$$\frac{1}{R(r)}\frac{d}{dr}\left(r^2\frac{dR(r)}{dr}\right)+\frac{2\mu r^2}{\hbar^2}\big(E-U(r)\big)=C \tag{2.12}$$

$$-\frac{1}{Y(\theta,\varphi)}\left[\frac{1}{Sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(Sin\theta\frac{\partial Y(\theta,\varphi)}{\partial\theta}\right)+\frac{1}{Sin^2\theta}\frac{\partial^2 Y(\theta,\varphi)}{\partial\varphi^2}\right]=C \qquad (2.13)$$

olur. Açılara bağlı kısmın çözümü $Y(\theta,\varphi)$ ile gösterilir ve Küresel Harmonik adını alır.

2.1. Küresel Koordinatlarda Schrödinger DenkleminiTemsili

Hidrojen atomunda elektronun protona göre bağıl hareketine ait diferansiyel denkleminin küresel koordinatlardaki çözüm fonksiyonu olan $\psi(r,\theta,\varphi)$ nin açılara bağlı olan kısmına Küresel harmonikler denir. Küresel harmonikler, sabit yarıçaplı bir küre yüzeyi üzerinde açıların, $0\le\theta\le\pi$ ve $0\le\varphi\le2\pi$ aralıklarında harmonik değişimlerini temsil etmesinden dolayı Küresel Harmonik adını alır. Bu açılara bağlı olan $Y(\theta,\varphi)$ fonksiyonu, Denk.(2.13) düzenlendiğinde

$$\frac{1}{Sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(Sin\theta\frac{\partial Y(\theta,\varphi)}{\partial\theta}\right)+\frac{1}{Sin^2\theta}\frac{\partial^2 Y(\theta,\varphi)}{\partial\varphi^2}=-CY(\theta,\varphi) \qquad (2.14)$$

elde edilir. Bu denklem de θ ve φ bağımsız değişkenlerine ayrılabilir. Buna göre

$$Y(\theta,\varphi)=\Theta(\theta)\Phi(\varphi) \qquad (2.15)$$

olmalıdır. Denk.(2.15), Denk.(2.14) de yerine yazıldığı zaman ve her terim $Sin^2\theta$ ile çarpılıp, $\Theta(\theta)\Phi(\varphi)$ ile bölündüğünde, θ ya bağlı terimleri solda φ ye bağlı terimleri de sağda toplayacak şekilde düzenleme yapılırsa

$$-\frac{1}{\Theta}Sin\theta\frac{d}{d\theta}\left(Sin\theta\frac{d\Theta}{d\theta}\right)-CSin^2\theta=\frac{1}{\Phi}\frac{d^2\Phi}{\partial\varphi^2} \qquad (2.16)$$

elde edilir. Bu denklemin θ ve φ değişim aralıklarının her değeri için doğru olabilmesi, ancak bir sabite eşit olması ile mümkün olur. Bu sabit $-m^2$ ile gösterilir ve Denk.(2.16) nın her iki tarafı, ayrı ayrı bu sabite eşitlenerek küresek harmonik fonksiyon çarpanları bulunur.

$$-\frac{1}{\Theta}\,Sin\theta\,\frac{d}{d\theta}\left(Sin\theta\,\frac{d\Theta}{d\theta}\right)-CSin^2\theta=-m^2 \tag{2.17}$$

$$\frac{1}{\Phi}\,\frac{d^2\Phi}{\partial\varphi^2}=-m^2 \tag{2.18}$$

Denk.(2.18) in $0\le\varphi\le 2\pi$ aralığındaki normalize edilmiş çözümü

$$\Phi_m(\varphi)=Ae^{im\varphi} \tag{2.19}$$

şeklindedir.

$$\varphi\to\varphi+2\pi$$

olduğunda tekrar aynı noktaya geldiğine göre sınır şartı

$$\Phi(\varphi+2\pi)=\Phi(\varphi)$$

olur . Burada Φ nin değeri yerine yazıldığında

$$Ae^{im(\varphi+2\pi)}=Ae^{im\varphi}$$

elde edilir. $e^{im\varphi}=1$ olarak alınır. Bu bağıntının sağlanabilmesi için m'nin değerlerinin

$$m=0,\pm1,\pm2,\pm3,.....$$

olması gerekir. Normalizasyon şartı kullanılarak A'nın değeri hesaplanırsa

$$\int_0^{2\pi}\Phi_m^*(\varphi)\Phi_{m'}(\varphi)\,d\varphi=1$$

$$A^* A \int_0^{2\pi} e^{im\varphi} e^{-im\varphi} d\varphi = 1$$

$$|A|^2 \int_0^{2\varphi} d\varphi = A^2 2\pi = 1$$

$$A = \frac{1}{\sqrt{2\pi}}$$

bulunur. Denk.(2.19) un son hali

$$\Phi_m(\varphi) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{im\varphi} \tag{2.20}$$

şekline dönüşür. Burada m kuantum sayısıdır. Elde edilen $\Phi_m(\varphi)$ fonksiyonları ortanormal bir küme oluşturur. Yani,

$$\int_0^{2\pi} \Phi_m^*(\varphi)\Phi_{m'}(\varphi) d\varphi = \delta_{mm'} \tag{2.21}$$

olur.

θ ya bağlı çarpanı belirlemek için Denk.(2.17) nin her terimi $Sin^2\theta$ ile bölünerek yeniden düzenlendiğinde

$$\frac{1}{Sin\theta} \frac{d}{d\theta}\left(Sin\theta \frac{d\Theta}{d\theta} \right) + \left(C - \frac{m^2}{Sin^2\theta} \right)\Theta = 0 \tag{2.22}$$

olur. Bu diferansiyel denklemi çözmek için

$$\xi = Cos\theta \tag{2.23}$$

değişken değiştirmesi yapılır. Denk.(2.23) den türev alarak Denk.(2.22) nin ilk teriminin parantez dışındaki $\frac{1}{Sin\theta}$ ve $d\theta$ yerine eşdeğerleri yazıldığında ve gerekli kısaltmalar yapıldığında

$$\frac{1}{d\xi}\left(Sin^2\theta\,\frac{d\Theta}{d\xi}\right)+\left(C-\frac{m^2}{Sin^2\theta}\right)\Theta=0 \tag{2.24}$$

elde edilir. Öte yandan

$$Sin^2\theta=1-\xi^2 \tag{2.25}$$

olduğundan diferansiyel denklemin son hali

$$\frac{d}{d\xi}\left[\left(1-\xi^2\right)\frac{d\Theta}{d\xi}\right]+\left[C-\frac{m^2}{1-\xi^2}\right]\Theta=0 \tag{2.26}$$

olur. Bu denklemde $m=0$, $C=\ell(\ell+1)$ ve $\Theta=P_\ell$ değişimi yapılıp, denklem yeniden düzenlendiğinde

$$\frac{d}{d\xi}\left[\left(1-\xi^2\right)\frac{dP_\ell}{d\xi}\right]+\ell(\ell+1)P_\ell=0 \tag{2.27}$$

olur. Burada ℓ de yine bir kuantum sayısıdır. Denk.(2.27) deki P_ℓ Legendre polinomu olup normal Legendre polinomu adını alır. Denk.(2.27) de gösterilen türev işlemi yapılıp, denklem tekrar düzenlendiğinde

$$\left(1-\xi^2\right)\frac{d^2P_\ell}{d\xi^2}-2\xi\frac{dP_\ell}{d\xi}=-\ell(\ell+1)P_\ell \tag{2.28}$$

olur. Buna Legendre diferansiyel denklemi ve çözümü olan $P_\ell(\xi)$ fonksiyonlarına da Legendre polinomları denir. Böylece bağıl hareketin θ ya bağlı kısmının diferansiyel denklemi Legendre diferansiyel denklemine dönüştürülmüş olmaktadır.

Ancak $m\neq 0, C=\ell(\ell+1)$ ve $\Theta(\xi)=P_{\ell m}(\xi)$ şeklinde alarak, Denk.(2.26) üzerindeki benzer işlemler tekrarlandığında

$$\left[\left(1-\xi^2\right)\frac{d^2}{d\xi^2}-2\xi\frac{d}{d\xi}+\ell\left(\ell+1\right)-\frac{m^2}{1-\xi^2}\right]P_{\ell m}=0 \tag{2.29}$$

elde edilir. Bu denkleme de birleşik Legendre diferansiyel denklemi ve çözümü olan $P_{\ell m}(\xi)$ fonksiyonlarına da birleşik Legendre polinomları denir. Legendre polinomları, Rodrigues formülünden başlayarak türetilir. Rodrigues formülü Legendre polinomunu, ξ ve türevlerine

$$P_\ell(\xi)=\frac{1}{2^\ell\,\ell!}\;\frac{d^\ell}{d\xi^\ell}\left(\xi^2-1\right)^\ell \tag{2.30}$$

şeklinde bağlanır. Buna Rodrigues formülü denir. Görüldüğü gibi ℓ kuantum sayısına ℓ=0,1,2,3..... gibi değerler vererek karşılık gelen normal Legendre polinomları buradan belirlenebilir. Birleşik Legendre polinomları da, normal Legendre polinomlarından

$$P_{\ell m}(\xi)=\left(1-\xi^2\right)^{m/2}\;\frac{d^m P_\ell(\xi)}{d\xi^m} \qquad \left(\ell\geq m\geq 0\right) \tag{2.31}$$

bağıntısı yardımı ile türetilir.

Denk.(2.28) ve Denk.(2.29), yeniden düzenlenerek sağ tarafları sıra ile $\ell\left(\ell+1\right)P_\ell$ ve $\ell\left(\ell+1\right)P_{\ell m}$ olacak şekilde yazıldığında ve sol tarafları da fonksiyon (polinom) parantezine alındığında bir özdeğer denklemi görünümü alırlar. Bu işlem yapılarak Legendre operatörleri belirlenmiş olur. Legendre operatörleri özdeğer denklemlerinin her biri ilgili Legendre polinomları kümeleri tarafından sağlanır. Bu bakımdan Legendre polinomlarının her iki türü de ilgili diferansiyel denklemi sağlayan deneme fonksiyonu olarak da düşünülebilir. Denk.(2.30) ve Denk.(2.31) kullanılarak her iki tür Legendre polinomlarının $\ell=0,1,2,3,...$ için tablosu Çizelge (2.1) de verilmiştir.

Rodrigues formülünden doğru türetilen Legendre polinomları normalize değildir. Dolayısıyla Çizelge(2.1) de verilen ifadeler normalize olmayan Legendre polinomlarına aittir. Legendre polinomlarının normalizasyon sabitinin genel ifadesi, ℓ ve m kuantum sayılarına bağlı olarak,

$$N_{\ell m} = (-1)^{(m+|m|)/2}\left[\frac{2\ell+1}{2}\frac{(\ell-|m|)!}{(\ell+|m|)!}\right]^{1/2} \tag{2.32}$$

ve

$(-1)^{(m+|m|)/2} \rightarrow$ Faz çarpanı

ile verilir. Denk.(2.32) deki faz çarpanı terimi sadece $(\mp)$ şeklinde bir işaret belirler. $N_{\ell m}$ ile $P_{\ell m}(\xi)$nin çarpımı normalize olmuş Legendre polinomlarıdır. Başka bir deyişle, normalize olmuş $\Theta_{\ell m}(\xi)$ fonksiyonları

$$\Theta_{\ell m}(\xi) = N_{\ell m} P_{\ell m}(\xi) \tag{2.33}$$

ya da daha açık ifadesi ile

$$\Theta_{\ell m}(\xi) = (-1)^{(m+|m|)/2}\left[\frac{2\ell+1}{2}\frac{(\ell-|m|)!}{(\ell+|m|)!}\right]^{1/2} P_{\ell m}(\xi) \tag{2.34}$$

olur. Dolayısıyla Denk.(2.34) ün de $\ell = 0,1,2,3,....$ için bir çizelgesi yapılabilir. Çizelge(2.2) de normalize Legendre polinomlarına karşılık gelen ve Denk.(2.34) de verilen $\Theta_{\ell m}(\xi)$ fonksiyonlarının, $\ell = 0,1,2,3,....$ için açık ifadeleri verilmiştir. Çizelge(2.2) de m'nin işaretinin, faz çarpanının işaretini nasıl belirlediği görülmektedir.

Çizelge 2.1. Normalize Olmamış Legendre Polinomları

ℓ	$P_\ell(Cos\theta) \rightarrow$ Denk.(2.30)	m	$P_{\ell m}(Cos\theta) \rightarrow$ Denk.(2.31)
0	$P_0 = 1$	0	$P_{00} = 1$
1	$P_1 = Cos\theta$	0	$P_{10} = Cos\theta$
		1	$P_{11} = Sin\theta$
2	$P_{20} = \frac{1}{2}\left(3Cos^2\theta - 1\right)$	0	$P_{20} = \frac{1}{2}\left(3Cos^2\theta - 1\right)$
		1	$P_{21} = 3Sin\theta Cos\theta$
		2	$P_{22} = 3Sin^2\theta$
3	$P_3 = \frac{1}{2}\left(5Cos^3\theta - 3Cos\theta\right)$	0	$P_{30} = \frac{1}{2}\left(5Cos^3\theta - 3Cos\theta\right)$
		1	$P_{31} = \frac{3}{2}Sin\theta\left(5Cos^2\theta - 1\right)$
		2	$P_{32} = 15Sin^2\theta Cos\theta$
		3	$P_{33} = 15Sin^3\theta$

Böylece, küresel harmonikleri oluşturan fonksiyon çarpanları belirlenmiş olmaktadır. Denk.(2.20) ve Denk.(2.34), Denk.(2.15) te yerine yazılırsa

$$Y_{\ell m}(\theta,\varphi) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}}\, e^{im\varphi}\left(-1\right)^{(m+|m|)/2}\left[\frac{2\ell+1}{2}\,\frac{(\ell-|m|)!}{(\ell+|m|)!}\right]^{1/2} P_{\ell m}(\xi) \qquad (2.35)$$

Çizelge 2.2. Hidrojen atomunda elektrona eşlik eden dalga fonksiyonunun θ ya bağlı kısmını temsil eden normalize Legendre polinomları.

ℓ	m	$\Theta_{\ell m} \rightarrow$ Denk.(2.34)
0	0	$\Theta_{00} = \frac{1}{2}\sqrt{2}$
1	0	$\Theta_{10} = \frac{1}{2}\sqrt{6}\, Cos\theta$
	± 1	$\Theta_{1\pm1} = \mp\frac{1}{2}\sqrt{3}\, Sin\theta$
2	0	$\Theta_{20} = \frac{1}{4}\sqrt{10}\left(3Cos^2\theta - 1\right)$
	± 1	$\Theta_{2\pm1} = \mp\frac{1}{2}\sqrt{15}\, Sin\theta\, Cos\theta$
	± 2	$\Theta_{2\pm2} = \frac{1}{4}\sqrt{15}\, Sin^2\theta$
3	0	$\Theta_{30} = \frac{1}{4}\sqrt{14}\left(5Cos^3\theta - 3Cos\theta\right)$
	± 1	$\Theta_{3\pm1} = \mp\frac{1}{8}\sqrt{42}\, Sin\theta\left(5Cos^2\theta - 1\right)$
	± 2	$\Theta_{3\pm2} = \frac{1}{4}\sqrt{105}\, Sin^2\theta\, Cos\theta$
	± 3	$\Theta_{3\pm3} = \mp\frac{1}{8}\sqrt{70}\, Sin^3\theta$

Çizelge 2.3. Küresel harmoniklerin, $\ell = 0,1,2,3,$ için açık ifadeleri

ℓ	m	$Y_{\ell m}(\theta,\varphi) \rightarrow$ Denk.(2.35)
0	0	$Y_{00} = \frac{1}{\sqrt{4\pi}}$
1	0	$Y_{10} = \sqrt{\frac{3}{4\pi}}\, Cos\theta$
	±1	$Y_{1\pm1} = \mp\sqrt{\frac{3}{8\pi}}\, Sin\theta\, e^{\pm i\varphi}$
2	0	$Y_{20} = \left(\frac{5}{16\pi}\right)^{1/2}\left(3Cos^2\theta - 1\right)$
	±1	$Y_{2\pm1} = \mp\left(\frac{15}{8\pi}\right)^{1/2} Sin\theta Cos\theta\, e^{\pm i\varphi}$
	±2	$Y_{2\pm2} = \left(\frac{15}{32\pi}\right)^{1/2} Sin^2\theta\, e^{\pm 2i\varphi}$
3	0	$Y_{30} = \left(\frac{7}{16\pi}\right)^{1/2}\left(5Cos^3\theta - 3Cos\theta\right)$
	±1	$Y_{3\pm1} = \mp\left(\frac{21}{64\pi}\right)^{1/2} Sin\theta\left(5Cos^2 - 1\right) e^{\pm i\varphi}$
	±2	$Y_{3\pm2} = \left(\frac{105}{32\pi}\right)^{1/2} Sin^2\theta Cos\theta\, e^{\pm 2i\varphi}$
	±3	$Y_{3\pm3} = \mp\left(\frac{35}{64\pi}\right)^{1/2} Sin^3\theta\, e^{\pm 3i\varphi}$

olur. Bu fonksiyon, Hidrojen atomunda elektronun, sabit yarıçaplı küre yüzeyi üzerindeki harmonik hareketlerini temsil eder. Küresel harmonik fonksiyonlar kompleks eşlenikleri ile

$$Y_{\ell,-m}(\theta,\varphi) = (-1)^m Y^*{}_{\ell,m}(\theta,\varphi) \tag{2.36}$$

şeklinde bağlantılıdırlar. Denk.(2.35) ile verilen küresel harmonik fonksiyonların bir çizelgesi oluşturulabilir. Çizelge(2.3) te $\ell = 0,1,2,3,....$ için küresel harmonikler, Denk.(2.35) de de ifade edildiği gibi normalize edilmiştir. Bu dalga fonksiyonları türetilirken, sağlamaları gereken sınır şartlarından dolayı $m \le \ell$ olmak durumundadır. Herhangi bir ℓ değerine karşın $m \to (2\ell+1)$ farklı değer almaktadır.

2.2 Olasılık Yoğunluğu ve Yörünge Hesaplamaları

Bu kesimde, genel dalga fonksiyonunun yarıçapa bağlı olmayan kısmının, sadece θ ve φ açılarına bağımlılığını inceleyeceğiz. O halde bir küresel harmoniğin mutlak değer karesi, yani $|Y_{\ell m}(\theta,\varphi)|^2$, elektronun, söz konusu θ ve φ yönünde birim hacimde bulunma olasılığını verir. Yani, θ ve φ ye bağlı elektron yoğunluğu

$$\rho_{\ell m}(\theta,\varphi) = |Y_{\ell m}(\theta,\varphi)|^2 = Y_{\ell m}(\theta,\varphi) Y^*{}_{\ell m}(\theta,\varphi) \tag{2.37}$$

ile tanımlanır. Öte yandan Denk.(2.37) deki küresel harmoniklerde $\Theta(\theta)$ ve $\Phi(\varphi)$ cinsinden yazıldığında

$$\rho_{\ell m}(\theta,\varphi) = \Theta_{\ell m}(\theta)\Theta^*{}_{\ell m}(\theta)\Phi_m(\varphi)\Phi*_m(\varphi)$$

$$\rho_{\ell m}(\theta,\varphi) = \rho_{\ell m}(\theta)\rho_m(\varphi)$$

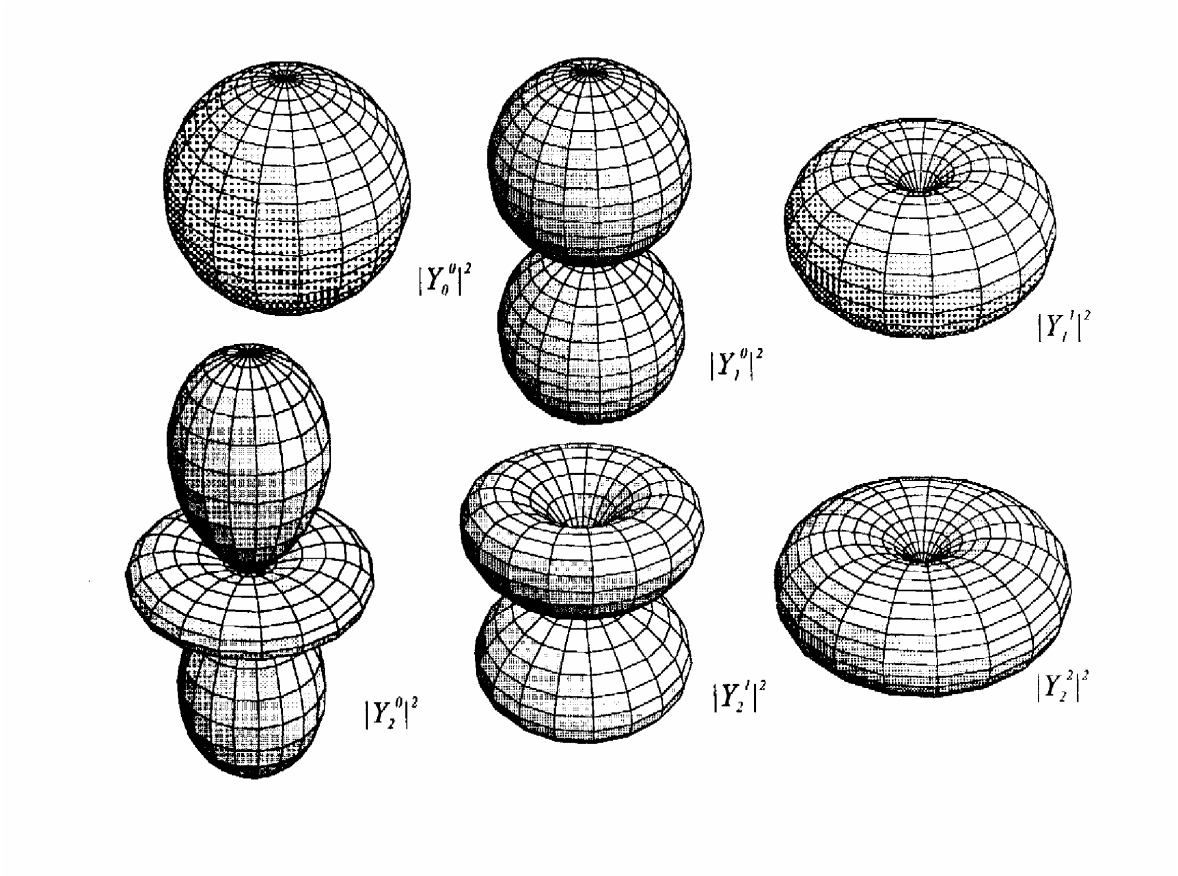
olur. Burada ise

$$\rho_m(\varphi) = \Phi_m(\varphi)\Phi*_m(\varphi) \tag{2.38a}$$

$$\rho_m(\varphi) = \frac{1}{2\pi} \tag{2.38b}$$

olan $\rho_m(\varphi)$, m'den bağımsız bir sabit olduğundan, $\rho_{\ell m}(\theta,\varphi)$ grafiklerinin şeklini $\rho_{\ell m}(\theta)$ çarpanı belirler. Yani $\rho_{\ell m}(\theta,\varphi)$ nin θ ve φ değişkenlerine bağlı grafiği çizilirken grafiğe şeklini veren $\rho_{\ell m}(\theta)$ çarpanıdır. $\rho_m(\varphi)$ nin etkisi sabit olup, her φ açısı için $1/2\pi$ çarpanı kadardır. Buna göre

$$\rho_{\ell \mathrm{m}}(\theta,\varphi) = (1/2\pi)\rho_{\ell m}(\theta) \tag{2.39}$$



Şekil 2.3. Farklı ℓ ve m değerleri için kutupsal grafikler

olur. Buna göre her θ açısı için, φ den dolayı $1/2\pi$ sabit çarpanı geldiğinden $\rho(\theta,\varphi)$ yerine $\rho(\theta)$ grafiklerinin çizilmesi de yeterlidir. θ kutupsal açı olduğundan, herhangi ℓ ve m değerleri için $\rho_{\ell m}(\theta)$ nın grafiklerine kutupsal grafik denir. Böyle bir grafik Şekil (2.3) te çeşitli ℓ ,m değerleri için gösterilmiştir. Bu şekil,

$$\rho_{\ell m}(\theta) = \Theta_{\ell m}(\theta)\Theta^{*}{}_{\ell m}(\theta) \tag{2.40}$$

bağıntısı ve Çizelge(2.2) kullanılarak çizilebilir. Şekil (2.3)'te gösterilen grafikler kutupsal eksen (z-ekseni) etrafında 180° döndürüldüğünde hidrojen atomunda elektron dağılımının üç boyutlu görüntüsü elde edilir. Bu şekilde elde edilecek üç boyutlu şekil kutupsal eksene göre simetriktir. Düzlemsel ya da üç boyutlu kutupsal grafikler, yörüngeye yerleşmiş elektron bulutlarını temsil ettiğinden bunlara orbital (yörüngemsi) denir ve bunlar yörünge kuantum sayısının değerine göre spektral dil ile s(ℓ=0), p(ℓ=1), d(ℓ=2), f(ℓ=3),.... şeklinde kodlanır ya da söylenir. Kutupsal grafikler φ den bağımsız oldukları halde orbital grafikleri φ'ye de bağımlıdır. Bu bağımlılık Çizelge(2.4) de verilen orbitallerin fonksiyon ifadelerinden görülebilir. Orbital grafikleri üç boyutlu olup bu tanımı ile orbital, matematiksel olarak dalga fonksiyonu anlamına gelir. Bir ℓ alt kabuğunda $2\ell+1$ tane orbital (dalga fonksiyonu) vardır. Yani m kuantum sayısının

$$m = +\ell,+(\ell-1),.....0,.....,-(\ell-1),-\ell$$

olmak üzere her değerine bir orbital karşılık gelir. Dikkat edilirse burada $m \to (2\ell+1)$ farklı değer alır. Orbital indislemeleri dik koordinat sisteminin değişkenleri ile yapılır. İndisin anlamı küresel harmoniğin reel kısmının dik koordinat sisteminin eksenlerine göre yönelmelerini ifade eder. Bu indisler spektral harfin altına $x, y, z, xy, xz, yz,\ x^2, y^2, z^2$, vb. şeklinde kodlanır.

Orbitallerin fonksiyon ifadeleri

$$\Phi_m(\varphi) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{\pm im\varphi} = \frac{1}{\sqrt{2\pi}}(Cosm\varphi \pm iSinm\varphi) \tag{2.41}$$

şeklinde elde edilir. Buradaki Cosinüslü ve Sinüslü terimler ayrı ayrı

$$Cos|m|\varphi = \frac{1}{2}\left(e^{im\varphi} + e^{-im\varphi}\right) \tag{2.42a}$$

$$Sin|m|\varphi = \frac{1}{2i}\left(e^{im\varphi} - e^{-im\varphi}\right) \tag{2.42b}$$

olduğundan $m = 0, \pm 1, \pm 2, \pm 3, ...$ için $\Phi_m(\varphi)$ fonksiyonları çifterli yazımla reel fonksiyonlar olarak

$$\Phi_0(\varphi) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \tag{2.43a}$$

$$\Phi_{\pm 1}(\varphi) = \begin{cases} \frac{1}{\sqrt{\pi}} Cos\varphi \\ \frac{1}{\sqrt{\pi}} Sin\varphi \end{cases} \tag{2.43b}$$

$$\Phi_{\pm 2}(\varphi) = \begin{cases} \left(1/\sqrt{\pi}\right) Cos2\varphi = \frac{1}{\sqrt{\pi}}\left(2Cos^2\varphi - 1\right) \\ \left(1/\sqrt{\pi}\right) Sin2\varphi = \frac{1}{\sqrt{\pi}}\left(2Sin\varphi Cos\varphi\right) \end{cases} \tag{2.43c}$$

$$\Phi_{\pm 3}(\varphi) = \begin{cases} 1/\sqrt{\pi}\, Cos3\varphi = \frac{1}{\sqrt{\pi}}(4Cos^3\theta - 3Cos\varphi) \\ 1/\sqrt{\pi}\, Sin3\varphi = \frac{1}{\sqrt{\pi}}\left(3Sin\varphi - 4Cos^3\varphi\right) \end{cases} \tag{2.43d}$$

yazılır.

Bu ifadeler, Çizelge(2.2) de kuantum sayısının aynı değerine karşılık gelen $\Theta_{\ell|m|}(\xi)$ ifadeleri ile çarpılarak orbitaller çizelgesi elde edilir. Çizelge(2.4) te xyz indislerinin üstlerinin toplamı kuantum sayısı ℓ nin değerini verir.

Küresel harmonikler atom ve molekül fiziğinde önemli bir yer tutarlar. Potansiyel fonksiyonu ne olursa olsun, parçacığın açısal konumu ve olasılığı hep bu fonksiyonlarla verilir.

Küresel harmoniklerin özelliklerinden çıkarılacak başlıca sonuçlar şu şekilde özetlenebilir:

Çizelge 2.4. Orbitallerin fonksiyon ifadelerinin reel kısımları

ℓ	m	Orbital	$\mathrm{Re}\left[\rho_{\ell m}(\theta,\varphi)\right] \rightarrow$ Spektral sembolle
0	0	s	
1	0	P_z	$P_z = (3/4\pi)^{1/2}\, Cos\theta$
	± 1	P_x, P_y	$P_x = (3/4\pi)^{1/2}\, Sin\theta\, Cos\varphi$ $P_y = (3/4\pi)^{1/2}\, Sin\theta\, Sin\varphi$
2	0	d_{z^2}	$d_{z^2} = (5/16\pi)^{1/2}\, \left(2Cos^2\theta - 1\right)$
	± 1	d_{zx}, d_{zy}	$d_{zx} = (15/4\pi)^{1/2}\, Cos\theta\, Sin\theta\, Cos\varphi$ $d_{zy} = (15/4\pi)^{1/2}\, Cos\theta\, Sin\theta\, Sin\varphi$
	± 2	$d_{x^2-y^2}, d_{xy}$	$d_{x^2-y^2} = (15/4\pi)^{1/2}\, Sin^2\theta\left(2Cos^2\varphi - 1\right)$ $d_{xy} = (15/4\pi)^{1/2}\, Sin^2\theta\, Sin\varphi\, Cos\varphi$

* ℓ indisine yörünge kuantum sayısı ve m indisine magnetik kuantum sayısı denir. Atom fiziğinde kullanılan notasyona göre, ℓ=0, 1, 2, 3, ... kuantum sayılı durumlara s, p, d, f, ... yörüngeleri adı verilir.

* $|Y_{\ell m}|^2$ olasılık yoğunluğu φ açısından bağımsızdır. Buna göre, verilen bir z ekseni etrafında dönme simetrisi her yörünge için vardır.

* s yörüngelerinde ($\ell = 0$), parçacığın olasılığı (θ ve φ) den bağımsız olup her yönde aynıdır. s yörüngeleri küresel simetriktir.

* Belirli bir ℓ değeri için, $\pm m$ durumlarında bulunma olasılıkları aynıdır.

* Belirli bir ℓ değeri için, m kuantum sayısı arttıkça olasılık, ($\theta = 0$) olan $z-$ekseninden uzaklaşıp ($\theta = 90^\circ$) olan xy-düzleminde yoğunlaşır. Klasik olarak düşünülürse, parçacık z-ekseni üzerindeyse ($x = y = 0$) açısal momentumunun $L_z = xp_y - yp_x$ bileşeninin sıfır olması doğaldır. Öte yandan, xy-ekseninde bir yörünge L_z bileşeninin maksimum olmasını sağlar.

* Gerçekte, tek başına bir atom için, 3-boyutlu uzayda hangi yönün z ekseni olacağı belirsizdir. Ancak, bir dış etken varsa (örneğin, bir magnetik alan), bunun yönü uzayda tercihli bir doğrultu oluşturur. L_z nin özdeğerlerine magnetik kuantum sayısı denmesinin sebebi budur.

* m kuantum sayısının maksimum değeri ℓ olduğu için L_z^2 operatörünün maksimum özdeğeri $\ell^2\hbar^2$ olabilir. Oysa, L^2 operatörünün maksimum özdeğeri $\ell(\ell+1)\hbar^2$ dir. Bu bir çelişki gibi görünürse de, belirsizlik ilkesine göre doğrudur. Eğer, L_z^2 nin maksimum değeri $L^2 = L_x^2 + L_y^2 + L_z^2$ ye eşit olsaydı, o zaman $L_x = L_y = 0$ olurdu. Yani, her üç bileşen aynı anda kesin olarak bilinmiş olurlardı. Oysa, açısal momentum operatörlerinin bileşenleri sıra değiştirme özelliğine sahip değildirler(Eisberg ve Resnick 1974, Cowan 1981, Gasiorowicz 1996, Eugen 1998).

2.3. Hidrojen Atomunda Radyal Çözümler

Daha önceki bölümlerde, değişkenlere ayırma yöntemi ile çözümü yapılmakta olan Schrödinger denklemi yarıçapa ve açılara bağlı kısımlarına ayrılmıştı. Denk.(2.12) kullanılarak $C = \ell(\ell+1)$ olarak yazılıp, elde edilen ifade r^2 ile bölünüp denklem yeniden düzenlendiğinde

$$\left[\frac{1}{r^2}\frac{d}{dr}\left(r^2\frac{d}{dr}\right) - \frac{\ell(\ell+1)}{r^2} + \frac{2\mu}{\hbar^2}(E - U(r))\right]R_{n,\ell}(r) = 0 \tag{2.44}$$

olur. Bu denklemde ilk terim radyal kinetik enerji ile, geriye kalan tüm terimler ise E hariç, etkin potansiyel enerji ile ilgili olduğundan, denklem yeniden düzenlendiğinde

$$\left\{\frac{1}{r^2}\frac{d}{dr}\left(r^2\frac{d}{dr}\right) + \frac{2\mu}{\hbar^2}\left[E - \left(U(r) + \frac{\ell(\ell+1)}{2\mu r^2}\right)\right]\right\}R_{n,\ell}(r) = 0 \tag{2.45}$$

olur.Buradaki Coulomb potansiyeli ile r yarıçaplı yörüngede dönmeden kaynaklanan ve ilgili açısal momentumun karesi ile orantılı olan potansiyel enerji terimlerinin toplamına etkin potansiyel denir. Yani,

$$U_{et.}(r) = U_c(r) + \frac{\ell(\ell+1)\hbar^2}{2\mu r^2} \tag{2.46}$$

olmak üzere Denk.(2.45), yeniden yazıldığında

$$\left[\frac{1}{r^2}\frac{d}{dr}\left(r^2\frac{d}{dr}\right) + \frac{2\mu}{\hbar^2}\left(E - U_{et.}(r)\right)\right]R_{n,\ell}(r) = 0 \tag{2.47}$$

olur. Denk.(2.44) te Coulomb potansiyel enerjisi kullanılırsa ve

$$b = \frac{2}{\hbar}\sqrt{-2\mu E_{n\ell}} \tag{2.48}$$

yer değiştirmesi yapılıp denklem b^2 ile bölündüğünde

$$\left[\frac{d^2}{d(br)^2} + \frac{2}{(br)}\frac{d}{d(br)} + \frac{2\mu}{\hbar^2 b^2}E + \frac{2\mu}{\hbar^2}\left(\frac{1}{4\pi\varepsilon_0}\frac{Ze^2}{b(br)}\right) - \frac{\ell(\ell+1)}{(br)^2}\right]R_{n\ell}(r) = 0 \tag{2.49}$$

olur. Denk.(2.49) da

$$\rho = br$$

değişken değiştirmesi yapılarak ve boyutsuz bir sabit olan

$$\frac{2\mu Ze^2}{4\pi\,\varepsilon_0\hbar^2 b} = \gamma = n \tag{2.50}$$

ile gösterilerek, yarıçapa bağlı diferansiyel denklem çözülür. Söz konusu yer değiştirmeler yapıldığında Denk.(2.49)

$$\left[\frac{d^2}{d\rho^2} + \frac{2}{\rho}\frac{d}{d\rho} - \frac{1}{4} + \frac{\gamma}{\rho} - \frac{\ell(\ell+1)}{\rho^2}\right]R_{n\ell}(\rho) = 0 \tag{2.51}$$

halini alır. Burada ρ bağımsız değişken (ara değişken), γ ise boyutsuz bir sabittir. Bu sabit baş kuantum sayısı $(\gamma = n)$ olarak adlandırılır. Atomlarda daima $E_{n\ell}$<0 olduğundan Denk.(2.48) ile tanımlanan b daima reel bir sayıdır. Bu denklem bir asimtotik limitlerde ele alınarak, bir de ara bölge için uygun bir fonksiyon belirleyerek çözülür.

2.4. Sınırlamalar

Denk.(2.51), bir $\rho \to \infty$ iken bir de $\rho \to 0$ iken ele alınarak ara değişken ρ'nun ($\rho = br$ olduğuna göre aynı zamanda r'nin) bu iki bölgesi için temsilci çözüm fonksiyon çarpanları bulunur. Bu işlem üç bölümde yapılır.

2.4.1. Üst limit ($\rho \to \infty$)

Bu halde elektron, hidrojen atomunun çekirdeğinden çok uzaklardadır. Üst limit bölgesinde Denk.(2.51) de paydasında ρ ve ρ^2 bulunan terimler sıfıra gider ve söz konusu denklem

$$\left(\frac{d^2}{d\rho^2} - \frac{1}{4}\right) R_{n\ell}(\rho) = 0 \tag{2.52}$$

olur. Yani yarıçapının $r \to \infty$ olduğu bölgede yarıçapa bağlı diferansiyel denklem bu basit şekle kadar indirgenebilir. Bu denklemin çözümü ise, parantez içini sıfıra eşitleyerek bulunan operatörün, kökleri $= \pm\frac{1}{2}$ olduğundan çözüm fonksiyon

$$R_{n\ell}(\rho \to \infty) = (Sabit)\, e^{\pm \rho/2}$$

olarak bulunur. Ancak $e^{+\rho/2}$ şeklindeki fonksiyon $\rho \to \infty$ için $R_{n\ell} \to \infty$ olduğundan çözüm fonksiyon olarak kabul edilemez. Çünkü kuantum mekanik teorinin temel postülalarından birisi olan, 'dalga fonksiyonunun sonlu olması' ilkesine aykırıdır. Ayrıca başlangıç koşulları da öyle ayarlanabilir ki 'integral sabiti'=1 yapılabilir. Bu durumun da yarıçapın ∞ civarındaki değerleri için çözüm fonksiyonu

$$R_{n\ell}(\rho \to \infty) = e^{-\rho/2} \tag{2.53}$$

olmaktadır. Söz konusu bölgede fonksiyonun genel davranışı önemli olduğundan, başlangıç sabitinin bir birim olarak seçilmesinin bir sakıncası yoktur.

2.4.2. Alt limit $(\rho \to 0)$

Yarıçapın çok küçük olduğu durum için ise hidrojen atomunun elektronu çekirdeğe en yakın bölgelerde düşünülmektedir. Denk.(2.51), bu alt limit bölgesi için yorumlandığında $\frac{1}{4}$ ve $\frac{\gamma}{\rho}$ terimleri diğer terimler yanında ihmal edilebilir. Bu halde Denk.(2.51) in son durumu

$$\left[\frac{d^2}{d\rho^2} + \frac{2}{\rho}\frac{d}{d\rho} - \frac{\ell(\ell+1)}{\rho^2}\right] R_{n\ell}(\rho \to 0) = 0 \tag{2.54}$$

olur. Denk.(2.54) de söz konusu operatörler $R_{n\ell}$ fonksiyonuna uygulanırsa

$$\frac{d^2}{d\rho^2}\left(\rho R_{n,\ell}\right) - \frac{\ell(\ell+1)}{\rho^2}\left(\rho R_{n,\ell}\right) = 0 \tag{2.55}$$

olur. Bu diferansiyel denklemin çözümü ise

$$R_{n\ell}(\rho \to 0) = \rho^{\ell} \tag{2.56}$$

olarak bilinir. Dolayısıyla yarıçapın sıfıra yakın olduğu bölgede de temsilci fonksiyon çarpanı bu son denklem ile belirlidir.

Yarıçapın çok büyük ya da çok küçük olduğu limit bölgeler için bulunan ve Denk.(2.53) ve Denk.(2.56) ile verilen fonksiyon şeklindeki ifadeler temsilci çarpanlardır. Yani gerçek $R_{n\ell}(\rho)$ fonksiyonu bu iki temsilci ifadeyi çarpan olarak

içermelidir. Bir de ara bölgeyi temsil etmek üzere bir ara çarpan fonksiyon $f_{n\ell}(\rho)$ düşünülürse gerçek fonksiyon, yani $0 \le r \le \infty$ aralığında ρ 'nun her değeri için

$$R_{n\ell}(\rho) = e^{-\rho/2}\rho^{\ell} f_{n\ell}(\rho) \tag{2.57}$$

yazılır. Burada $f_{n\ell}(\rho)$ öyle bir fonksiyon olmalı ki $\rho \to \infty$ ve $\rho \to 0$ limitlerinde $f_{n\ell}(\rho)$ sonlu olsun. Ya da $f_{n\ell}(\rho)$, söz konusu limitlerde $R_{n\ell}(\rho)$ gerçek fonksiyonu sonlu tutsun.

2.5. Ara Bölge Fonksiyonu $\left(f_{n,\ell}(\rho)\right)$

Denk.(2.57) de verildiği şekli ile belirlenen fonksiyon, $0 \le r \le \infty$ aralığını temsil eden Denk.(2.51) de yerine konulduğunda

$$\left[\frac{d^2}{d\rho^2} + \frac{2}{\rho}\frac{d}{d\rho} - \frac{1}{4} + \frac{\gamma}{\rho} - \frac{\ell(\ell+1)}{\rho^2}\right] e^{-\rho/2}\rho^{\ell} f_{n,\ell}(\rho) = 0 \tag{2.58}$$

olur. Buradaki operatörler, ifadeleri açık olan fonksiyon çarpanlarına, yani $e^{-\rho/2}\rho^{\ell}$ ye uygulanırsa Denk.(2.58) ifadesine dönüşür.

$$\left\{\rho\frac{d^2}{d\rho^2} + [2(\ell+1) - \rho]\frac{d}{d\rho} + [\gamma - (\ell+1)]\right\} f_{n,\ell}(\rho) = 0 \tag{2.59}$$

Dikkat edilirse parantez dışında sadece belirlenmesi gereken $f_{n,\ell}(\rho)$ ara bölge fonksiyonu kalmaktadır. Bu diferansiyel denklemde kuantum sayıları üzerinde aşağıdaki değişikliği yaparak denklem, standart bir diferansiyel denkleme dönüştürülür. Bunun için,

$$j = 2\ell + 1 \tag{2.60a}$$

$$q = \gamma + \ell = n + \ell \tag{2.60b}$$

$$f_{n\ell}(\rho) \to L_{qj}(\rho) \tag{2.60c}$$

olsun. Söz konusu kuantum sayılarının, tanım ve değişimini kullanarak Denk.(2.59)

$$\left[\rho\frac{d^2}{d\rho^2} + (j+1-\rho)\frac{d}{d\rho} + (q-j)\right] L_{qj}(\rho) = 0 \tag{2.61}$$

olur. Bu denklem ise birleşik Laguerre diferansiyel denklemi olarak bilinir. Denk.(2.61) in çözümü olan $L_q^j(\rho)$ fonksiyonlarına birleşik Laguerre polinomları denir.

Laguerre polinomlarının bulunmasında da Legendre polinomlarındakine benzer şekilde ve yine ilgili Rodrigues formülü yardımı ile çözüm fonksiyonlar, yani Laguerre polinomları bulunur. O halde Denk.(2.61) de $j = 0$ alınarak

$$\left[\rho\frac{d^2}{d\rho^2} + (1-\rho)\frac{d}{d\rho} + q\right] L_q(\rho) = 0 \tag{2.62}$$

elde edilir. Denk.(2.62) Laguerre diferansiyel denklemi ve çözümü olan $L_q(\rho)$ fonksiyonları da normal Laguerre polinomları olarak bilinir. Normal Laguerre polinomları,

$$L_q(\rho) = e^{\rho}\frac{d^q}{d\rho^q}\left(\rho^q e^{-\rho}\right) \tag{2.63}$$

Rodrigues formülünden türetilir. Burada q, daha önce de belirtildiği gibi bir kuantum sayısıdır. O halde $q = 0,1,2,3,...$ için Denk.(2.63) yardımı ile bir Laguerre polinomları tablosu yapılabilir. (Çizelge2.5)

Kuantum sayısı $j \neq 0$ olduğu zaman ise çözüm fonksiyon Denk.(2.61) den belirlenmek durumundadır. Bu denklemin çözümlerine de birleşik Laguerre polinomları denir. Birleşik Laguerre polinomları, normal Laguerre polinomlarından

$$L_{qj}(\rho) = \frac{d^{\,j}}{dq^{\,j}} L_q(\rho) \tag{2.64}$$

formülü yardımı ile türetilir. Bu formül Laguerre polinomlarını kullanarak, yani Çizelge(2.5) te verilen ifadeleri kullanarak, birleşik Laguerre polinomları için de bir tablo yapılabileceğini göstermektedir(Çizelge (2.6)). Böylece Denk.(2.59) un çözümü olarak, $f_{n\ell}(\rho)$ lar yerine $L_{qj}(\rho)$ lar, yani birleşik Laguerre polinomları belirlenmiş olmaktadır. Ancak θ'ya bağlı kısmı çözerken Legendre polinomlarında olduğu gibi, burada da $\rho = br$ üzerinden yarıçapa bağlı olarak bulunan Laguerre polinomları da normalize değildir. İlgili literatürde Laguerre polinomlarının normalizasyon katsayısı n ve ℓ kuantum sayılarına bağlı olarak

$$N_{n\ell} = -\left\{ b^3 \frac{(n-\ell-1)!}{2n[(n+\ell)!]^3} \right\}^{1/2} \tag{2.65}$$

ile verilir. Burada b, Denk.(2.48) ile tanımlanan ifade olup, Denk.(2.51) den yararlanarak

$$b = \frac{2Z}{na_0} \tag{2.66}$$

bulunur. Bu durumda ara değişken ρ ise

$$\rho = \left(\frac{2Z}{na_0} \right) r \tag{2.67}$$

olur. Burada a_0,

$$a_0 = 4\pi\varepsilon_0 \frac{\hbar^2}{me^2} \tag{2.68}$$

ile tanımlı Bohr yarıçapıdır(Eisberg ve Resnick 1974, Cowan 1981).

Çizelge 2.5. Kuantum sayısı $j = 0$ için normal Laguerre polinomları

q	$L_q(\rho) \rightarrow$ Denk.(2.63)
0	$L_0(\rho) = 1$
1	$L_1(\rho) = -\rho + 1$
2	$L_2(\rho) = \rho^2 - 4\rho + 2$
3	$L_3(\rho) = -\rho^3 + 9\rho^2 - 18\rho^2 + 6$

Çizelge2.6. Kuantum sayısı $q = 0,1,2,3,$ ve $j \leq q$ için birleşik Laguerre polinomları

q	j	$L_{qj}(\rho) \rightarrow$ Denk.(2.64) ve Çizelge(2.5)
0	0	$L_{00}(\rho) = 1$
1	0	$L_{10}(\rho) = 1 - \rho$
	1	$L_{11}(\rho) = -1$
2	0	$L_{20}(\rho) = 2 - 4\rho + \rho^2$
	1	$L_{21}(\rho) = 2\rho - 4$
	2	$L_{22}(\rho) = 2$
3	0	$L_{30}(\rho) = 6 - 18\rho + 9\rho^2 - \rho^3$
	1	$L_{31}(\rho) = -18 + 18\rho - 3\rho^2$
	2	$L_{32}(\rho) = 18 - 6\rho$
	3	$L_{33}(\rho) = -6$

Bu sonuçlara göre, hidrojen atomunun dalga fonksiyonunun yarıçapa bağlı olan kısmının, yarıçapın üst ve alt limitler arasında kalan bölgesini temsil etmekte olan $f_{n\ell}(\rho)$ fonksiyonunun normalize şekli, normalize edilmiş birleşik Laguerre polinomlarına eşit, yani,

$$f_{n\ell}(\rho) = N_{n\ell} L_{qj}(\rho) \tag{2.69}$$

olmalıdır. O halde genel çözüm fonksiyonunun yarıçapa bağlı olan kısmının açık ifadesi

$$R_{n\ell}(\rho) = -\left\{ \left(\frac{2Z}{na_0} \right)^3 \frac{(n-\ell-1)!}{2n[(n+\ell)!]^3} \right\}^{1/2} e^{-\rho/2} \rho^{\ell} L_{qj}(\rho) \tag{2.70}$$

olur. Burada, $q = n + \ell$ ve $j = 2\ell + 1$ dir. Denk.(2.70) kullanılarak, $n = 1,2$ ve 3 için normalize radyal dalga fonksiyonlarının tablosu yapılabilir (Çizelge2.7).

Kuantum mekanksel teoride bir kuantum sisteminin Schrödinger denklemini çözmek demek, sistemin içinde bulunabileceği durumları temsil eden dalga fonksiyonları ve o durumlara karşılık gelen enerjiler için ifadeler türetmek, bulmak demektir. Hidrojen atomunda merkezcil alan (Coulomb potansiyeli ile) probleminin çözümünde de aynı sonuçlara erişilmelidir. Çünkü konu, bağıl ve küresel koordinatlarda, SI birim sistemini kullanarak hidrojen atomunda merkezcil alan probleminin çözümü şeklinde ele alınmıştır. Bunu yaparken Hamiltoniyen operatörünün kinetik enerji ile ilgili terimine ait olan ∇^2 operatörünün küresel koordinatlardaki ifadesi kullanılmış ve zamandan bağımsız Schrödinger denklemi değişkenlerine ayırma yöntemi ile çözülmüştür. Bu çözümde hidrojen atomunun durağan enerji seviyelerinin dalga fonksiyonları, parça parça bulunmuştur. Hidrojen atomunun elektronunun zamandan bağımsız Schrödinger denkleminin, başka bir deyişle hidrojen atomunun elektronunun toplam enerjisini temsil eden, zamandan bağımsız Hamiltoniyen operatörünün (koordinata bağlı operatörün) özfonksiyonları Denk.(2.9) dan yararlanarak ve kuantum sayıları ile indisleyerek

Çizelge 2.7. $n = 1,2,3$ ve $0 \le \ell \le (n-1)$ için radyal dalga fonksiyonları

n	ℓ	Durumu	$R_{n\ell}(r) \rightarrow$ Denk.(2.70) ve Çizelge2.6
1	0	1s	$R_{10}(r) = 2\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} e^{-Zr/a_0}$
2	0	2s	$R_{20}(r) = \left(\frac{Z}{2a_0}\right)^{3/2} \left(2 - \frac{Zr}{a_0}\right) e^{-Zr/2a_0}$
	1	2p	$R_{21}(r) = \frac{1}{\sqrt{3}}\left(\frac{Z}{2a_0}\right)^{3/2} \left(\frac{Zr}{a_0}\right) e^{-Zr/2a_0}$
3	0	3s	$R_{30}(r) = \left(\frac{Z}{3a_0}\right)^{3/2} 2\left[1 - \frac{2}{3}\frac{Zr}{a_0} + \frac{2}{27}\left(\frac{Zr}{a_0}\right)^2\right] e^{-Zr/3a_0}$
	1	3p	$R_{31}(r) = \left(\frac{Z}{3a_0}\right)^{3/2} \frac{4\sqrt{2}}{3}\frac{Zr}{a_0}\left(1 - \frac{1}{6}\frac{Zr}{a_0}\right) e^{-Zr/3a_0}$
	2	3d	$R_{32}(r) = \left(\frac{Z}{3a_0}\right)^{3/2} \frac{2\sqrt{2}}{27\sqrt{5}}\left(\frac{Zr}{a_0}\right)^2 e^{-Zr/3a_0}$

$$\psi_{n\ell m}(r,\theta,\varphi) = R_{n\ell}(r) Y_{\ell m}(\theta,\varphi) \tag{2.71}$$

şeklinde yazılır. $Y_{\ell m}(\theta,\varphi)$ ve $R_{n\ell}(r)$ için sıra ile Denk.(2.35) de ve Denk.(2.70) de verilen ifadeleri Denk.(2.71) de yerlerine yazıldığında, hidrojen atomunun dalga fonksiyonunun en genel ifadesi

$$\psi_{n\ell m}(r,\theta,\varphi) = -\left\{\left(\frac{2Z}{na_0}\right)^3 \frac{(n-\ell-1)!}{2n[(n+\ell)!]^3}\right\}^{1/2} e^{-\rho/2}\,\rho^{\ell}\,L_{qj}(\rho)$$

$$(-1)^{(m+|m|)/2}\left[\frac{2\ell+1}{2}\frac{(\ell-|m|)!}{(\ell+|m|)!}\right]^{1/2} P_{\ell m}(\xi)\frac{1}{\sqrt{2\pi}}\,e^{im\varphi} \qquad (2..72)$$

olur. Burada $q = n+\ell$, $j = 2\ell+1$, $\rho = br$, $b = 2Z/na_0$ ve $\xi = Cos\theta$ dır. Hidrojen atomunun durağan enerji seviyeleri için dalga fonksiyonlarını veren Denk.(2.72) nin türetiminde karşılaşılan ara kuantum sayıları (q ve j) atılarak tüm ifade, n,ℓ,m kuantum sayılarına indirgenmiş olmaktadır. Kuantum sayıları ilgili dalga fonksiyonundan ya da bu fonksiyon içindeki ilgili çarpanın sağlaması gereken sınır şartlarından kaynaklanır. Buna göre n,ℓ ve m kuantum sayılarının adları ve birbirleri ile olan ilişkileri

Baş kuantum sayısı: $n = 1,2,3,.....,\infty$ (2.73a)

Yörünge kuantum sayısı: $\ell = 0,1,2,3,.....,(n-1)$ (2.73b)

Manyetik kuantumsayısı: $m = -\ell,....,.....,0,.....+\ell, \rightarrow (2\ell+1)$ (2.73c)

şeklindedir. Görüldüğü gibi manyetik kuantum sayısı m, herhangi bir ℓ değerine karşılık $(2\ell+1)$ tane farklı değer alır ve yörünge açısal momentum vektörü L'nin, z-yönündeki bir dış manyetik alan doğrultusu üzerindeki L_z bileşenlerine karşılık gelirler.

Kuantum sayılarının yukarıda verilen olası değerlerine göre, bir tek enerji seviyesine, çok sayıda dalga fonksiyonu yazılabilir. Bu durumdaki enerji seviyeleri dejeneredir. Bir enerji seviyesinin kaç-katlı dejenere olduğuna dejenereliğin mertebesi denir ve D_n ile gösterilir. Denk.(2.73a,b,c) de verilen tanımlar kullanılarak dejenereliğin mertebesi,

$$D_n = \sum_{\ell=0}^{n-1} 2(\ell+1) = 1+3+5+...+(2n-1) = n^2 \qquad (2.74)$$

olur. Elektronun spin açısal momentumu da hesaba katıldığı zaman ve spin açısal momentumunun iki farklı değer aldığı düşünülürse, gerçek katlılık derecesi, bulduğumuz değerin iki katı olur. Yani $2n^2$ olur. Kuantum sayılarının alabileceği değerleri kullanarak $\psi_{n\ell m}$ dalga fonksiyonları Çizelge(2.8) de olduğu gibi gösterilir(Eisberg ve Resnick 1974, Cowan 1981, Bransden ve Joachain 1989, Gros 1993).

Çizelge2.8. $n = 1,2$ ve 3 için Hidrojen dalga fonksiyonları

n	ℓ	m	$\psi_{n\ell m} \rightarrow$ Denk.(2.72)
1	0	0	$\psi_{100} = \frac{1}{\sqrt{\pi}}\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} e^{-Zr/a_0}$
2	0	0	$\psi_{200} = \frac{1}{4\sqrt{2\pi}}\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2}\left(2-\frac{Zr}{a_0}\right)e^{-Zr/2a_0}$
	1	0	$\psi_{210} = \frac{1}{4\sqrt{2\pi}}\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2}\frac{Zr}{a_0}e^{-Zr/2a_0}\,Cos\theta$
		± 1	$\psi_{21\pm1} = \frac{1}{8\sqrt{\pi}}\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2}\frac{Zr}{a_0}\,e^{-Zr/2a_0}\,Sin\theta\, e^{\pm i\varphi}$
3	0	0	$\psi_{300} = \frac{1}{81\sqrt{3\pi}}\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2}\left(27-18\frac{Zr}{a_0}+2\frac{Z^2r^2}{a_0^2}\right)e^{-Zr/3a_0}$
	1	0	$\psi_{310} = \frac{\sqrt{2}}{81\sqrt{\pi}}\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2}\left(6-\frac{Zr}{a_0}\right)\frac{Zr}{a_0}\,e^{-Zr/3a_0}\,Cos\theta$
		± 1	$\psi_{31\pm1} = \frac{1}{81\sqrt{\pi}}\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2}\left(6-\frac{Zr}{a_0}\right)\frac{Zr}{a_0}\,e^{-Zr/3a_0}\,Sin\theta\, e^{\pm i\varphi}$
	2	0	$\psi_{320} = \frac{1}{81\sqrt{6\pi}}\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2}\frac{Z^2r^2}{a_0{}^2}\,e^{-Zr/3a_0}\,(Cos^2\theta-1)$
		± 1	$\psi_{32\pm1} = \frac{1}{81\sqrt{\pi}}\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2}\frac{Z^2r^2}{a_0{}^2}\,e^{-Zr/3a_0}\,Sin\theta\,Cos\theta\, e^{\pm i\varphi}$
		± 2	$\psi_{32\pm2} = \frac{1}{162\sqrt{\pi}}\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2}\frac{Z^2r^2}{a_0{}^2}\,e^{-Zr/3a_0}\,Sin^2\theta\, e^{\pm 2i\varphi}$

2.6. Bir Fonksiyonun Paritesi ve Parite Operatörü

Bir fonksiyonun paritesi onun tek-fonksiyon mu, çift-fonksiyon mu olduğunu belirler. Matematiksel olarak tüm fonksiyonlar bu açıdan ele alındığında öncelikle, çift pariteli (simetrik) ya da tek pariteli (antisimetrik) olmak üzere kesin pariteli fonksiyonlar ve bir de bunların dışında kalan karma pariteli (asimetrik) fonksiyonlarla karşılaşılır. Çizelge(2.8) de verilen hidrojen dalga fonksiyonları kesin pariteli fonksiyonlardır. Bu fonksiyonların paritesi (tek mi ya da çift mi olduğu) parite işlemi ile anlaşılır. Üç boyutlu uzayda parite işlemi (r,θ,φ) noktasının orjine göre simetriği olan $A'(r,\pi-\theta,\varphi+\pi)$ noktasını bulmak demektir. Parite işleminin anlamı daha açık olarak

$$\left.\begin{array}{l} A \to A' \\ r \to r \\ \theta \to \pi-\theta \\ \varphi \to \pi+\varphi \end{array}\right\} \quad \to \text{ Yansıtma işlemi}$$

demektir. İlgili fonksiyon çarpanlarına yansıtma işlemi uygulandığında

$$\Phi_m(\pi+\varphi) = (-1)^{|m|}\Phi_m(\varphi) \tag{2.75}$$

$$\Theta_{\ell m}(\pi-\theta) = (-1)^{\ell+|m|}\Theta_{\ell m}(\theta) \tag{2.76}$$

$$R_{n\ell}(r) = R_{n\ell}(r) \tag{2.77}$$

olur. Bu fonksiyon şeklindeki ifadeler taraf tarafa birbirleri ile çarpıldığında, $(-1)^{2|m|}$ hep çift sayı olacağından

$$\psi(r,\pi-\theta,\pi+\varphi) = (-1)^{\ell}\psi(r,\theta,\varphi) \tag{2.78}$$

olur. P, parite operatörünü temsil etmek üzere Denk.(2.78) in sol tarafı

$$\psi\left(r,\pi-\theta,\pi+\varphi\right)=P\,\psi\left(r,\theta,\varphi\right) \tag{2.79}$$

şeklinde bir işlemin sonucudur. O halde Denk.(2.78) ve Denk.(2.79) un sağ tarafları eşit olacağından

$$P\;\psi\left(r,\theta,\varphi\right)=\left(-1\right)^{\ell}\psi\left(r,\theta,\varphi\right) \tag{2.80}$$

olur. Bu da parite operatörünün özdeğer denklemidir. Parite operatörünün özdeğeri ise

$$P=\left(-1\right)^{\ell} \tag{2.81}$$

ile belirlidir. Buna göre hidrojen atomunun dalga fonksiyonları $\psi_{n\ell m}$ lerden ℓ'si çift olanlar çift pariteli (simetrik), ℓ'si tek olanlar ise tek pariteli (antisimetrik) fonksiyonlardır. Parite işlemi açısından parite operatörünün özdeğer denklemi

$$P\left|\ell\right\rangle=\left(-1\right)^{\ell}\left|\ell\right\rangle \tag{2.82}$$

olarak da yazılır(Eisberg ve Resnick 1974, Cowan 1981).

2.7. Hidrojen Atomunun Merkezcil Alan Problemi Çözümünde Enerji

Schrödinger denklemi çözümlerinde dalga fonksiyonu yanında belirlenmesi gereken ikinci bilinmeyen enerjidir. Denk.(2.48) ve Denk.(2.50) denklemlerinin her ikisinde de bir ara sabiti olan b bulunmaktadır. Bu iki denklem arasında b yok edilip gerekli kısaltmalar yapıldığında,

$$E_n = -\frac{1}{2n^2}\left(\frac{Ze^2}{4\pi\varepsilon_0}\right)^2 \frac{\mu}{\hbar^2} \tag{2.83}$$

olur. Bohr yarıçapı a_0 ile (Denk.2.68), düzeltilmiş Bohr yarıçapı ise

$$a_\mu = \frac{4\pi\varepsilon_0\hbar^2}{\mu e^2} = \frac{a_0\, m}{\mu} \tag{2.84}$$

şeklinde tanımlanır. Denk.(2.84), Denk.(2.83)'te kullanılırsa

$$E_n = -\frac{e^2}{(4\pi\varepsilon_0)a_0}\frac{\mu}{m}\frac{Z^2}{2n^2} \tag{2.85}$$

$$E_n = -\frac{e^2}{(4\pi\varepsilon_0)a_\mu}\frac{Z^2}{2n^2} \tag{2.86}$$

ifadeleri elde edilir. Burada Denk.(2.83), c ışık hızını içermeyen ve enerji düzeylerinin μc^2 durgun kütle enerjisi cinsinden ifade edildiği biçimdir. Denk.(2.85) ise enerji düzeylerine görelilikten gelen düzeltmelerde kolaylık sağlaması için yazılmış biçimdir. Denk.(2.83) ifadesi

$$E_n = -\frac{1}{2}\mu\, c^2 \frac{(Z\alpha)^2}{n^2} \tag{2.87}$$

şeklinde yazılabilir. Burada α ince yapı sabitidir ve

$$\alpha = \frac{e^2}{(4\pi\varepsilon_0\,\hbar c)} \tag{2.88}$$

ile ifade edilir(Eugen 1998).

Enerji ifadesi atomik birimler (a.b.) kullanılarak

$$E_n = -\frac{Z^2}{2n^2}\left(\frac{\mu}{m}\right) \tag{2.89}$$

olarak bulunur.

Bir elektronlu atomlar için Schrödinger denklemini çözerek elde edilen E_n enerji değerleri Bohr modeliyle tamamen uyuşmaktadır. Bu enerji spektrumu, deneysel spektrumla ana özellikleriyle uyuşur. Bununla birlikte, bu uygunluk tam değildir ve deneysel spektrumun ayrıntılarını açıklamak için göz önüne alınması gereken, göreli etkiler ve elektronun spininden doğan ince yapı, Lamb kayması ve çekirdek etkilerinden ileri gelen aşırı ince yapı gibi değişik düzeltmeler bulunmaktadır(Eisberg ve Resnick 1974, Cowan 1981).

2.8. Hidrojen Tipi Bağlı Durum Dalga Fonksiyonları ve Olasılık Genliği

Denk.(2.71) ile belirtilen hidrojen tipi dalga fonksiyonu ifadesi

$$\left|\psi_{n\ell m}(r,\theta,\varphi)\right|^2 \mathrm{d}\mathbf{r} = \psi^*_{n\ell m}(r,\theta,\varphi)\psi_{n\ell m}(r,\theta,\varphi) r^2\, dr \sin\theta\; d\theta\, d\varphi \tag{2.90}$$

şeklinde yazılırsa, sistem, (n,ℓ,m) kuantum sayıları ile tanımlanan kararlı bir durumda iken, kutupsal koordinatlarda $\mathrm{d}\mathbf{r} = r^2\, dr\, \sin\theta\; d\theta\; d\varphi$ ile verilen d**r** hacim elemanında elektronun bulunma olasılığını gösterir. $\left|\psi_{n\ell m}\right|^2 = \psi^*_{n\ell m}\,\psi_{n\ell m}$ büyüklüğü olasılık yoğunluğudur. Denk.(2.39) ve Denk.(2.71) kullanılarak

$$\begin{aligned}\left|\psi_{n\ell m}(r,\theta,\varphi)\right|^2 &= \left|R_{n\ell}(r)\right|^2 \left|Y_{\ell m}(\theta,\varphi)\right|^2 \\ &= \left|R_{n\ell}(r)\right|^2 (2\pi)^{-1} \left|\Theta_{\ell m}(\theta)\right|^2\end{aligned} \tag{2.91}$$

ifadesi elde edilir. Buna göre olasılık yoğunluğu Φ ye bağlı değildir.

Radyal dağılım fonksiyonu, elektronun çekirdekten r birim uzaklığında birim uzunluk başına bulunma olasılığını verir ve

$$P_{n\ell}(r) = r^2 \left|R_{n\ell}(r)\right|^2 \tag{2.92}$$

ile gösterilir. Denk.(2.90) θ ve φ açıları üzerinde integre edilir ve Denk.(2.71) kullanılırsa

$$\begin{aligned} P_{n\ell}(r)dr &= r^2 \left|R_{n\ell}(r)\right|^2 dr \int_0^{\pi} d\theta \, \sin\theta \int_0^{2\pi} d\varphi \left|Y_{\ell m}(\theta,\varphi)\right|^2 \\ &= r^2 \left|R_{n\ell}(r)\right|^2 dr \end{aligned} \tag{2.93}$$

ifadesi bulunur. Bu, doğrultudan bağımsız olarak elektronun çekirdekten r ile $r+dr$ uzaklıkları arasında bulunma olasılığını verir. Denk.(2.93) ün sağ tarafında r^2 çarpanının görünmesi, r ile $r+dr$ yarıçaplarında iki küre arasını kaplayan hacmin r^2 ile orantılı olmasındandır. Hidrojen atomu için n'in ilk üç değeri için $R_{n\ell}(r)$ radyal özfonksiyonu ve $P_{n\ell}(r)$ radyal dağılım fonksiyonları ile birlikte Şekil (2.4) de verilmiştir.

$R_{n\ell}(r)$ radyal özfonksiyonları ve $P_{n\ell}(r)$ radyal dağılım fonksiyonları ile ilgili şu sonuçlar çıkarılabilir.

1) Sadece s durumları, $r=0$ da sıfırdan farklı radyal dalga fonksiyonlarıdırlar. Ayrıca $Y_{00} = (4\pi)^{-1/2}$, θ *ve* φ den bağımsız olduğu için Denk.(2.70) ten aşırı ince yapı kuramında önemli rol oynayan

$$\left|\psi_{n00}(0)\right|^2 = \frac{1}{4\pi}\left|R_{n0}(0)\right|^2 = \frac{Z^3}{\pi a_\mu^3 n^3} \tag{2.94}$$

sonucu elde edilir. Bundan başka s durumunun $\psi_{n00} \cong \psi_{ns}$ özfonksiyonlarının herbiri için $r=0$ da $\dfrac{dR_{n0}}{dr} \neq 0$ dır. Bu garip davranış (2.1) ifadesindeki potansiyel enerjinin orijinde sonsuz olmasından dolayıdır.

2) $\ell \neq 0$ halinde, $R_{n\ell}$ nin r^ℓ ile orantılı olması gerçeği küçük r ler için ℓ ile artan dalga fonksiyonunu küçük kalmaya zorlar. Bu, Denk.(2.46) ile verilen etkin

potansiyelin elektronun çekirdeğe yaklaşmasını engelleyen $\ell(\ell+1)\hbar^2/(2\mu r^2)$ merkezkaç engeli terimini içerdiğinden dolayıdır. Aynı n değerlerine sahip olan özfonksiyonlar arasında en düşük ℓ değerine sahip olanı çekirdek civarında en büyük genliğe sahip olanıdır.

3) $L_{qj}(\rho)$ ile ilgili Laguerre polinomları n_r radyal düğümlere (sıfırlara) sahip olan n_r, $n-\ell-1$ifadesine eşit olup $n-\ell-1$ mertebeden bir polinomdur. Buna göre $P_{n\ell}(r)$ radyal dağılım fonksiyonu, $n-\ell$ tane maksimum gösterecektir. Belirli bir n için yörüngesel kuantum sayısı en büyük $\ell=n-1$ değerine sahip olduğundan yalnız bir maksimumu vardır. Bu halde $n_r=0$ dır. Burada, $n_r=n-\ell-1$ ifadesi ve Denk.(2.70) kullanılarak

$$R_{n,n-1}(r)\approx r^{n-1}\,e^{-Zr/na_\mu} \tag{2.95}$$

bulunur. Bundan dolayı $P_{n,n-1}(r)=r^2\,R^2_{n,n-1}(r)$ ifadesinin

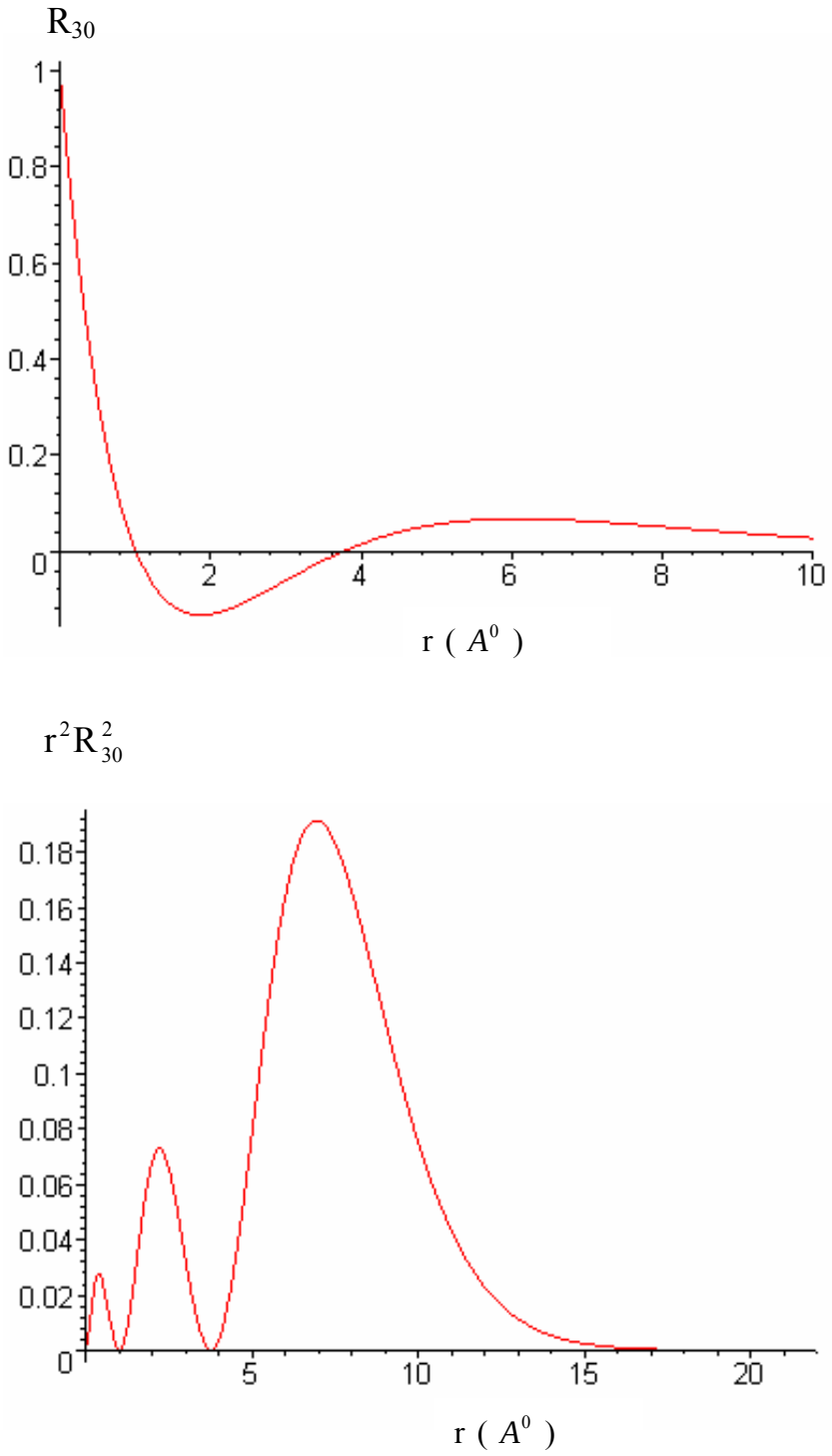
$$\frac{dP_{n,n-1}}{dr}=\left(2nr^{2n-1}-\frac{2Z}{na_\mu}r^{2n}\right)e^{-2Zr/na_\mu}=0 \tag{2.96}$$

denkleminin çözümünden bulunan bir maksimumu vardır ve bu maksimum Bohr modeliyle uyuşur. Bohr modeline göre

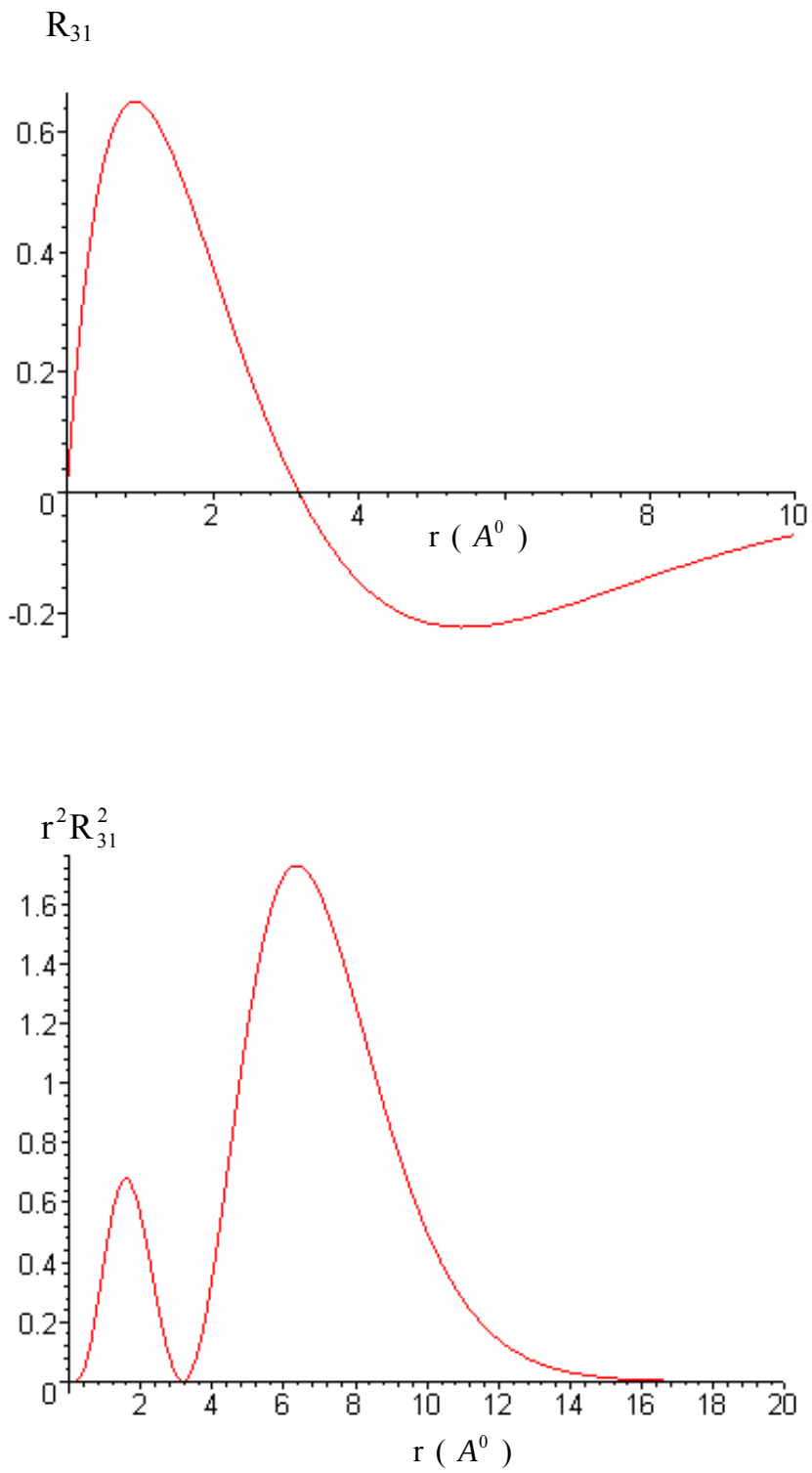
$$r=\frac{n^2\,a_\mu}{Z} \tag{2.97}$$

ile ifade edilir. Bununla birlikte, Bohr modelinin aksine, elektron bulutunun yaygınlığı, kuantum mekaniksel kuramda büyüklük kavramının daha az belirgin olduğunu ima eder. Buna göre Denk.(2.97) değeri en olası uzaklık olarak yorumlanmalıdır. Denk.(2.97) den bu en olası uzaklığın n^2 ile doğru Z ile ters orantılı olduğu görülür. Daha genel olarak $P_{n\ell}(r)$ nin maksimum değeri, n' in değeri

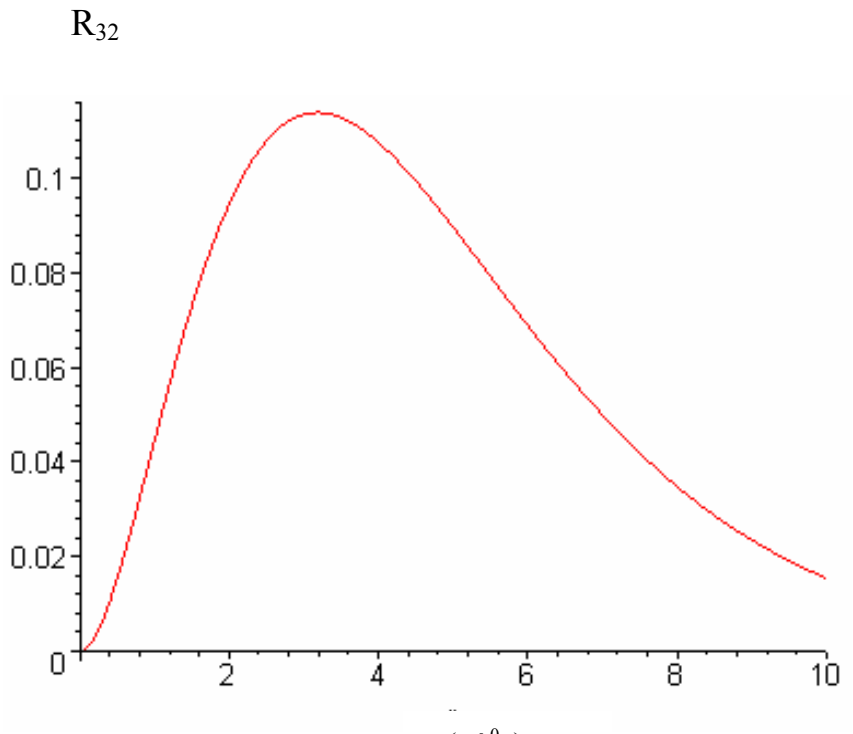
artarken azalır ve Z artarken Z^{-1} çarpanı ile çekirdeğe yaklaşır (Köksal ve Gümüş 1999). Şekil(1.4)'de bu durum görülebilir.

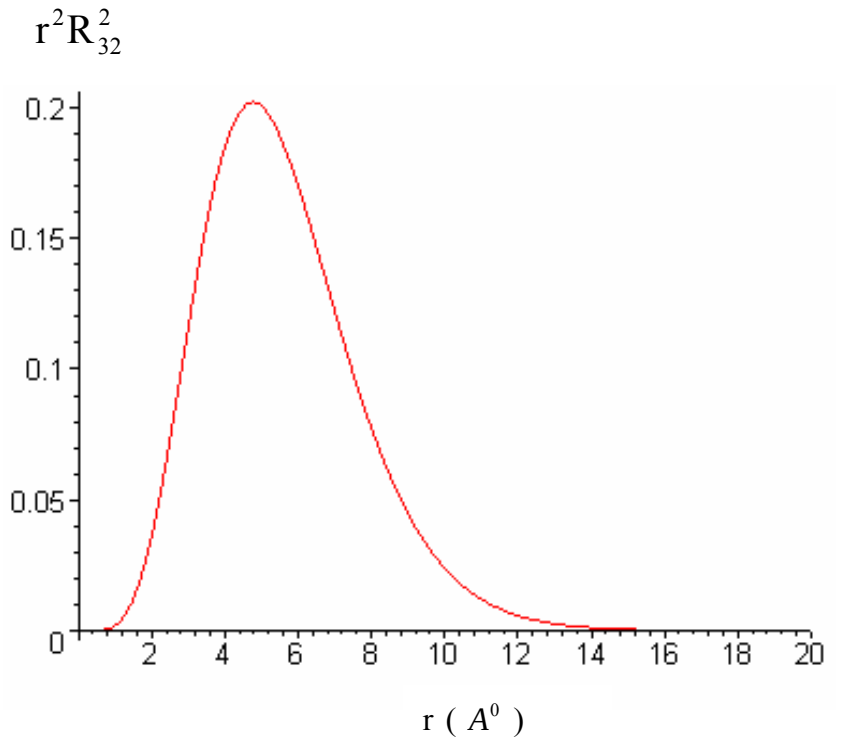


Şekil 2.4.1. Hidrojen atomu için $n=3$ ve $\ell=0$ durumlarında $R_{n\ell}(r)$ radyal fonksiyonlarının ve $r^2R_{n\ell}^2(r)$ radyal dağılım fonksiyonlarının grafikleri



Şekil 2.4.2. Hidrojen atomu için $n=3$ ve $\ell=1$ durumlarında $R_{n\ell}(r)$ radyal fonksiyonlarının ve $r^2R_{n\ell}^2(r)$ radyal dağılım fonksiyonlarının grafikleri





Şekil 2.4.3. Hidrojen atomu için $n=3$ ve $\ell=2$ durumlarında $R_{n\ell}(r)$ radyal fonksiyonlarının ve $r^2R_{n\ell}^2(r)$ radyal dağılım fonksiyonlarının grafikleri

3. PERTÜRBASYON TEORİSİ

Schrödinger denkleminin tam olarak çözülebildiği $V(r)$ potansiyellerinin sayısı azdır. Bu yüzden tam olarak çözülebilen denklemleri vermeyen potansiyellerin özdeğer ve özfonksiyonlarını bulmak için yaklaşım tekniklerinin geliştirilmesi gerekir. Bu yaklaşım tekniklerinden birisi de Pertürbasyon teorisidir.

3.1 Dejenere Olmamış Durumlar İçin Zamandan Bağımsız Pertürbasyon Teorisi

Bir sistemin ana Hamiltonyeni H_0' ın normalleştirilmiş özfonksiyonlarının tam setinin ve özdeğerlerinin bilindiği kabul edilsin, özdeğer özfonksiyon denklemi

$$H_0 \phi_n = E_n^{(0)} \phi_n \tag{3.1}$$

şeklinde yazılsın. Bu Hamiltonyenin geri kalan kısmı H_1 zamandan bağımsız pertürbasyon olarak adlandırılsın. Bu durumda sistemin toplam Hamiltonyeninin

$$H = H_0 + \lambda H_1 \tag{3.2}$$

şeklinde olduğu kabul edilir. Toplam sistem için özdeğer özfonksiyon denklemi

$$(H_0 + \lambda H_1)\psi_n = E_n \psi_n \tag{3.3}$$

şeklinde yazılır. Toplam Hamiltonyenin özdeğer ve özfonksiyonlarının çözümü için istenen niceliklerin λ'ya bağlı kuvvet serisi olarak ifade edilmesi gerekir. Serinin yakınsak olmayacağı gösterilebilse de λ'nın ilk birkaç kuvveti fiziksel sistemi tanımlar. $\lambda \to 0$ iken $E_n \to E_n^{(0)}$ ve $\psi_n \to \phi_n$ olduğu kabul edilsin.

ϕ_i tam bir küme olduğundan ψ_n, tüm ϕ_i'leri içeren bir seri içerisinde açılabilir. Yani

$$\psi_n = N(\lambda)\left\{\phi_n + \sum_{k\neq n} C_{nk}(\lambda)\phi_k\right\} \tag{3.4}$$

yazılabilir.

$N(\lambda)$ çarpanı ψ_n'i normalize etmeye yarar. ψ_n'in fazı istenildiği gibi seçilebilir. ψ_n'in fazının

$$C_{nk} = \langle \phi_k | \psi_n \rangle$$

olduğu kabul edilsin(Liboff 1998). Bu ifade reel ve pozitiftir. $\lambda \to 0$ iken $\psi_n \to \phi_n$ olması gerektiğinden

$$\begin{aligned} N(0) &= 1 \\ C_{nk}(0) &= 0 \end{aligned} \tag{3.5}$$

yazılır. Daha genel olarak,

$$C_{nk}(\lambda) = \lambda C_{nk}^{(1)} + \lambda^2 C_{nk}^{(2)} + ... \tag{3.6}$$

$$E_n = E_n^{(0)} + \lambda E_n^{(1)} + \lambda^2 E_n^{(2)} + ... \tag{3.7}$$

ifadesi yazılabilir. Böylece Schrödinger denklemi,

$$\begin{aligned} &(H_0 + \lambda H_1)\left\{\phi_n + \sum_{k\neq n} \lambda C_{nk}^{(1)}\phi_k + \sum_{k\neq n} \lambda^2 C_{nk}^{(2)}\phi_k + ...\right\} \\ &= \left(E_n^{(0)} + \lambda E_n^{(1)} + \lambda^2 E_n^{(2)} + ...\right)\left\{\phi_n + \sum_{k\neq n} \lambda C_{nk}^{(1)}\phi_k + \sum_{k\neq n} \lambda^2 C_{nk}^{(2)}\phi_k + ...\right\} \end{aligned} \tag{3.8}$$

halini alır. Bu lineer denklemde $N(\lambda)$ normalizasyon çarpanı görünmez. Bu denklemin her iki tarafında λ aynı kuvvetine sahip terimler eşit olmalıdır. Bu durum çeşitli pertürbasyon düzeltmelerinin derecesini ifade eden denklem serisinin elde edilmesini sağlar. λ'nın birinci kuvveti için yani 1. dereceden pertürbasyon içeren denklem

$$H_0 \sum_{k \neq n} C_{nk}^{(1)} \phi_k + H_1 \phi_n = E_n^{(0)} \sum_{k \neq n} C_{nk}^{(1)} \phi_k + E_n^{(1)} \phi_n \tag{3.9}$$

şeklinde elde edilir.

$$H_0 \phi_k = E_k^{(0)} \phi_k \tag{3.10}$$

denklemi Denk.(3.9) da kullanıldığında

$$E_n^{(1)} \phi_n = H_1 \phi_n + \sum_{k \neq n} \left(E_k^{(0)} - E_n^{(0)} \right) C_{nk}^{(1)} \phi_k \tag{3.11}$$

denklemi bulunur. Bu denklem ϕ_n ile skaler çarpılırsa ve

$$\langle \phi_k | \phi_\ell \rangle = \delta_{k\ell} \tag{3.12}$$

ortanormallik şartı kullanılırsa

$$\lambda E_n^{(1)} = \langle \phi_n | \lambda H_1 | \phi_n \rangle \tag{3.13}$$

bulunur. Bu formül, verilen bir durum için birinci dereceden enerji kaymasının, o durumdaki pertürbe potansiyelinin yalnızca beklenen değerini verdiğini ifade eden önemli bir formüldür. Eğer potansiyeldeki değişme tam bir işaretli ise enerji kayması da aynı işaretli olacaktır.

$$\lambda E_n^{(1)} = \int d^3 r \; \phi_n^*(r) \lambda H_1(r) \phi_n(r) \tag{3.14}$$

ifadesinin açık formu, kaymanın anlamlı olması için hem potansiyeldeki değişimin hem de $|\phi_n(r)|^2$ olasılık yoğunluğunun büyük olması gerektiğini gösterir. (3.11) denkleminde ϕ_m $(m \neq n)$ skaler çarpımı kullanılırsa

$$\langle \phi_m | H_1 | \phi_n \rangle + \left(E_m^{(0)} - E_n^{(0)}\right) C_{nm}^{(1)} = 0 \tag{3.15}$$

eşitliği bulunur. Yani

$$\lambda C_{nk}^{(1)} = \frac{\langle \phi_k | \lambda H_1 | \phi_n \rangle}{E_n^{(0)} - E_k^{(0)}} \tag{3.16}$$

bulunur. (3.16) daki ifadenin payı H_0'ın köşegen olduğu durumlar tabanındaki H_1'in matris elemanlarını gösterir. Dolayısı ile $C_{nk}^{(1)}(\lambda)$ ifadesi kullanılarak birinci dereceden pertürbe durum fonksiyonu

$$\psi_m = \phi_n + \sum_{k \neq n} \frac{\langle \phi_k | \lambda H_1 | \phi_n \rangle}{E_n^{(0)} - E_k^{(0)}} \phi_k \tag{3.17}$$

şeklinde bulunur(Gasiorowicz 1996, Eugen 1998, Liboff 1998).

Denk.(3.8) deki λ'nın ikinci kuvvetine sahip terimler eşitlenirse ikinci dereceden pertürbasyon içeren

$$H_0 \sum_{k \neq n} C_{nk}^{(2)} \phi_k + H_1 \sum_{k \neq n} C_{nk}^{(1)} \phi_k = E_n^{(0)} \sum_{k \neq n} C_{nk}^{(2)} \phi_{k1} \; E_n^{(1)} \sum_{k \neq n} C_{nk}^{(1)} \phi_k + E_n^{(2)} \phi_{n1} \tag{3 .18}$$

denklemi elde edilir. Bu denkleme ϕ_n skaler çarpımı uygulanırsa

$$E_n^{(2)} = \sum_{k \neq n} \langle \phi_n | H_1 | \phi_k \rangle \, C_{nk}^{(1)} = \sum_{k \neq n} \frac{\langle \phi_n | H_1 | \phi_k \rangle \langle \phi_k | H_1 | \phi_n \rangle}{E_n^{(0)} - E_k^{(0)}} \tag{3.19}$$

$$E_n^{(2)} = \sum_{k \neq n} \frac{|\langle \phi_k | H_1 | \phi_n \rangle|^2}{E_n^{(0)} - E_k^{(0)}} \tag{3.20}$$

denklemi elde edilir. Özellikle birinci dereceden kayma yok olduğu için bu da önemli bir formüldür. İkinci dereceden enerji kayması formülünün şiddeti, verilen bir ϕ_n seviyesini, diğer bütün seviyelere pertürbe edici potansiyelle bağlayan matris elmanının karesinin seviyeler arasındaki enerji farkına oranıdır. Bu formülden şu sonuçlar çıkar:

a) ϕ_n taban durumu yani en düşük enerjili seviye olduğunda toplamdaki payda daima negatiftir. Dolayısı ile (3.20) denklemi daima negatiftir.

b) H_1'in bütün matris elemanları genlik bakımından yaklaşık olarak aynı derecede iseler komşu seviyeler uzak seviyelerden büyük ikinci dereceden enerji kayması etkisine sahip olurlar.

c) Bir k seviyesi verilen bir n seviyesinin üzerinde bir enerji değerine sahipse, $\langle \phi_k | H_1 | \phi_n \rangle$ büyük olursa, ikinci dereceden kayma aşağı doğrudur. Eğer k seviyesi n seviyesinden düşük bir enerji değerine sahipse kayma yukarı doğru olur(Gasiorowicz 1996).

Denk.(3.18) de ϕ_m $(m \neq n)$ skaler çarpımı kullanılırsa $C_{nk}^{(2)}$ bulunabilir.

$$C_{nk}^{(2)} = \sum_{k \neq n} \frac{\langle \phi_k | H_1 | \phi_n \rangle \langle \phi_k | H_1 | \phi_k \rangle - E_n^{(1)} \langle \phi_k | H_1 | \phi_n \rangle}{\left(E_n^{(0)} - E_k^{(0)}\right)^2} \tag{3.21}$$

ifadesi bulunur. Ayrıca $N(\lambda)$ yı belirlemek için

$$\langle \psi_n | \psi_n \rangle = N^2(\lambda) \left\{ 1 + \lambda^2 \sum_{k \neq n} \left| C_{nk}^{(1)} \right|^2 + \ldots \right\} \tag{3.22}$$

$$= 1$$

ifadesi kullanılır.

3.2. Dejenere Durumlar İçin Zamandan Bağımsız Pertürbasyon Teorisi

Dejenerelik söz konusu olduğunda tek bir ϕ_n değeri yerine $\phi_n^{(i)}$ sonlu kümesi söz konusudur ve bunların herbiri $E_n^{(0)}$ enerjisine sahiptir. Bu küme, i indisine göre ortanormalleştirilebilir. Çünkü bu indis, değişme özelliğine sahip diğer hermityen operatörlerinin özdeğerleri ile ilişkilendirilebilir. Dolayısı ile $\phi_n^{(i)}$ kümesi

$$\left\langle \phi_m^{(j)} \middle| \phi_n^{(i)} \right\rangle = \delta_{mn}\ \delta_{ij} \tag{3.23}$$

şeklinde seçilebilir. Dejenereyi hesaba katmanın doğal yolu (3.4) denklemini, H_0 ın dejenere özfonksiyonlarının lineer kombinasyonlarını içeren bir ifade ile değiştirmektir. Bu da

$$\psi_n = N(\lambda) \left\{ \sum_i \alpha_i \phi_n^{(i)} + \lambda \sum_{k \neq n} C_{nk}^{(1)} \sum_i \beta_i\ \phi_k^{(i)} + \ldots \right\} \tag{3.24}$$

şeklinde yazılabilir. Denk.(3.24) deki α_i ve β_i katsayıları belirlenip, (3.3) Schrödinger denkleminde (3.24) denklemi yazılırsa ve bu denklemde λ nın birinci kuvvetine sahip terimler eşitlenirse, birinci dereceden pertürbasyon içeren

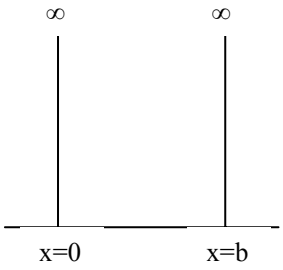
$$H_0 \sum_{k \neq n} C_{nk}^{(1)} \sum_i \beta_i \phi_k^{(i)} + H_1 \sum_i \alpha_i \phi_n^{(i)} = E_n^{(1)} \sum_i \alpha_i \phi_n^{(i)} + E_n^{(0)} \sum_{k \neq n} C_{nk}^{(1)} \sum_i \beta_i \phi_k^{(i)} \tag{3.25}$$

denklemi bulunur. Bu denklemde, $\phi_n^{(j)}$ skaler çarpımı kullanılırsa, birinci dereceden enerji kayması denklemi

$$\sum_i \alpha_i \left\langle \phi_n^{(j)} \middle| \lambda H_1 \middle| \phi_n^{(j)} \right\rangle = \lambda E_n^{(1)}\ \alpha_j \tag{3.26}$$

olarak bulunur (Gasioroowicz 1996, Liboff 1998).

3.2.1. Bir sonsuz kuyu potansiyelinin tüm uyarılmış durumlarının birinci dereceden enerji kaymalarının hesaplanması



Şekil 3.1. Sonsuz potansiyel kuyusu

Şekil (3.1) ile verilen sonsuz potansiyel kuyusunun ($0 \le x \le b$ için $V_{(x)}=0$, diğer yerlerde ise $V_{(x)}=\infty$) $0 \le x \le b$ aralığı için taban potansiyelinin

$$V(x) = \in Sin\frac{\pi x}{b} \tag{3.27}$$

şeklinde değiştirilmesiyle meydana gelen sonsuz kuyuda, tüm uyarılmış durumlar için enerji kaymalarının hesaplanması için sistemin hamiltonyeni ve özdeğer denklemi

$$H_0 = \frac{\vec{p}^2}{2m} \Rightarrow H_0 U_n^0(x) = E_n^0\ U_n^0(x) \tag{3.28}$$

$$H = \frac{\vec{p}^2}{2m} + \in Sin\frac{\pi x}{b} \qquad 0 \le x \le b \tag{3.29}$$

$$H\ \Psi_n(x) = E_n \Psi_n(x) \tag{3.30}$$

şeklinde yazılır. Dalga fonksiyonu ve enerji özdeğerleri

$$\Psi_n(x) = N(\lambda)\left\{U_n^0(x) + \sum_{k\neq 0}\ C_n k(\lambda) U_k\right\} \tag{3.31}$$

$$E_n = E_n^0 + \lambda E_n^{(1)} + \lambda^2 E_n^2 + \ldots\ldots \tag{3.32}$$

şeklinde yazılır. $H_0 U_n^0(x) = E_n^0 U_n^0(x)$ denkleminin çözümünden

$$E_n^0 = \frac{\pi^2 n^2 \hbar^2}{2mb^2} \qquad U_n^0(x) = \sqrt{\frac{2}{b}}\ Sin\frac{n\pi x}{b} \tag{3.33}$$

değerleri elde edilir. Sistemin toplam hamiltonyeni

$$H = H_0 + H_1 \tag{3.34}$$

şeklinde yazılırsa birinci dereceden enerji kaymaları Denklem (3.35) in çözümünden elde edilir.

$$E_n^{(1)} = \left\langle\ U_n^0(x)\middle|H_1\middle|U_n^0(x)\ \right\rangle \tag{3.35}$$

$$E_n^{(1)} = \sqrt{\frac{2}{b}} \in \int_0^b \sin^2\frac{n\pi x}{b}.\sin\frac{\pi x}{b}dx \tag{3.36}$$

$$E_n^{(1)} = \frac{\in}{\sqrt{2b}}\left\{\int_0^b \sin\frac{\pi x}{b}dx - \int_0^b \cos\frac{2n\pi x}{b}\sin\frac{\pi x}{b}dx\right\} \tag{3.37}$$

$$E_n^{(1)} = \frac{\in}{\sqrt{2b}}\left\{\frac{2b}{\pi} - \int_0^b \cos\frac{2n\pi x}{b}\sin\frac{\pi x}{b}dx\right\};\left(\alpha = \frac{2n\pi x}{b}, \beta = \frac{\pi x}{b}\right) \tag{3.38}$$

Denklem (3.38) deki integralin çözümü için (3.39) ile verilen trigonometrik bağıntılar kullanılırsa

$$\begin{aligned}
&Sin(\alpha+\beta) = \sin\alpha\, Cos\,\beta + Cos\alpha\, Sin\beta, \qquad \alpha+\beta = \frac{(2n+1)\pi x}{b}\\
&Sin(\alpha-\beta) = Sin\alpha\, Cos\,\beta - Cos\alpha\, Sin\beta, \qquad \alpha-\beta = \frac{(2n-1)\pi x}{b}\\
&Sin(\alpha+\beta) - Sin(\alpha-\beta) = 2Cos\alpha\, Sin\beta\\
&Cos\frac{2n\pi x}{b}Sin\frac{\pi x}{b} = \frac{1}{2}\left\{Sin\frac{(2n+1)\pi x}{b} - Sin\frac{(2n-1)\pi x}{b}\right\}
\end{aligned} \tag{3.39}$$

integralin çözümü

$$\begin{aligned}
&\int_0^b Cos\frac{2n\pi x}{b} Sin\frac{\pi x}{b} dx = \frac{1}{2}\int_0^b \left[Sin\frac{(2n+1)\pi x}{b} - Sin\frac{(2n-1)\pi x}{b} \right] dx \\
&= \frac{1}{2}\left\{ -\frac{b}{(2n+1)\pi} Cos\frac{(2n+1)\pi x}{b} + \frac{b}{(2n-1)\pi} Cos\frac{(2n-1)\pi x}{b} \Big|_0^b \right\} \\
&= \frac{1}{2}\left\{ -\frac{b}{(2n+1)\pi}(1-1) + \frac{b}{(2n-1)\pi}(-1-1) \right\} \\
&= \frac{1}{2}\left[\frac{2b}{(2n+1)\pi} - \frac{2b}{(2n-1)\pi} \right]
\end{aligned} \tag{3.40}$$

şeklinde bulunur. Bulunan bu sonuç Denklem (3.37) de yerine yazılırsa birinci dereceden enerji kayması Denklem (3.41) şeklinde bulunur.

$$\begin{aligned}
E_n^{(1)} &= \frac{\in}{\sqrt{2b}} \left\{ \frac{2b}{\pi} - \frac{b}{\pi} \left[\frac{1}{(2n+1)} - \frac{1}{(2n-1)} \right] \right\} \\
&= \frac{\in}{\sqrt{2b}} \left\{ \frac{2b}{\pi} + \frac{2b}{\pi} \frac{1}{(2n-1)(2n+1)} \right\}
\end{aligned}$$

$$E_n^{(1)} = \frac{\in}{\pi}\sqrt{2b}\left[1 + \frac{1}{(2n-1)(2n+1)} \right] \tag{3.41}$$

3.2.2. Hidrojen atomunda enerji kaymalarının pertürbasyon teorisi ile hesaplanması

Bir Hidrojen atomu göz önüne alınıp, Coulomb alanının kaynağı olan protonu, düzgün yüklenmiş R yarıçaplı bir küre olarak kabul edersek Coulomb potansiyeli,

$$V(r) = -\frac{3e^2}{2R^3}\left(R^2 - \frac{1}{3}r^2\right) \qquad r \langle R \qquad (r \langle\langle a_0) \tag{3.42}$$

$$V(r) = -\frac{e^2}{r} \qquad r \rangle R \tag{3.43}$$

olarak düşünüp $n=1$, $\ell = 0$ durumu ve $n=2$ durumu için enerji kaymaları hesaplanırken, problem Hidrojene benzer bir atom için çözülüp, Z=1 yazılırsa Hidrojen atomu için çözüm bulunmuş olur. ($r \langle R$)

Sistemin toplam Hamiltonyeni,

$$H_0 = \frac{p^2}{2m} - \frac{Ze^2}{r} \tag{3.44}$$

ve

$$H_1 = \frac{Ze^2}{r} - \frac{3Ze^2}{2R^3}\left(R^2 - \frac{1}{3}r^2\right) \tag{3.45}$$

kullanılarak

$$H = \frac{p^2}{2m} - \frac{Ze^2}{r} + \frac{Ze^2}{r} - \frac{3Ze^2}{2R^3}\left(R^2 - \frac{1}{3}r^2\right) \tag{3.46}$$

şeklinde yazılabilir.

$n=1$, $\ell = 0$ durumu için birinci dereceden enerji kayması

$$E_1^{(1)} = \langle \phi_{100} | H_1 | \phi_{100} \rangle \tag{3.47}$$

formülünden hesaplanır. Bu durum için dalga fonksiyonu Çizelge(2.8) den yazılırsa

$$E_1^{(1)} = \int \left|\phi_{100}\right|^2 H_1 \, d^3r \tag{3.48}$$

integrali sonucunda

$$E_1^{(1)} = \frac{2}{5}\mu c^2 \alpha^2 \left(\frac{R}{a_0}\right)^2 \tag{3.49}$$

bulunur.

$n = 2$ durumu için 4 durum söz konusudur. Bu durumlar, $\phi_{200}^{(1)}$, $\phi_{210}^{(2)}$, $\phi_{211}^{(3)}$, $\phi_{21,-1}^{(4)}$ şeklindedir. $n = 2$ durumu için birinci dereceden enerji kayması,

$$\sum_i \alpha_i \left\langle \phi_n^j \left| H_1 \right| \phi_n^i \right\rangle = E_n^{(1)} \alpha_j \qquad i = 1,2,3,4 \tag{3.50}$$

ve

$$\left\langle \phi_n^j \left| H_1 \right| \phi_n^i \right\rangle = h_{ji} \qquad j = 1,2,3,4 \tag{3.51}$$

kullanılarak daha açık şekli

$$\sum_i \alpha_i \, h_{ji} = E_n^{(1)} \, \alpha_j \tag{3.52}$$

ile ifade edilir. 4 katlı dejenere durum için 4 tane denklem sistemi elde edilir. Bunlar,

$$\begin{aligned}
&\alpha_1 h_{11} + \alpha_2 h_{12} + \alpha_3 h_{13} + \alpha_4 h_{14} = E_n^{(1)} \alpha_1 \\
&\alpha_1 h_{21} + \alpha_2 h_{22} + \alpha_3 h_{23} + \alpha_4 h_{24} = E_n^{(1)} \alpha_2 \\
&\alpha_1 h_{31} + \alpha_2 h_{32} + \alpha_3 h_{33} + \alpha_4 h_{34} = E_n^{(1)} \alpha_3 \\
&\alpha_1 h_{41} + \alpha_2 h_{42} + \alpha_3 h_{43} + \alpha_4 h_{44} = E_n^{(1)} \alpha_4
\end{aligned} \tag{3.53}$$

şeklinde bulunur. Bu denklem sistemi matris formunda yazılırsa

$$\begin{pmatrix} h_{11} & h_{12} & h_{13} & h_{14} \\ h_{21} & h_{22} & h_{23} & h_{24} \\ h_{31} & h_{32} & h_{33} & h_{34} \\ h_{41} & h_{42} & h_{43} & h_{44} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \alpha_1 \\ \alpha_2 \\ \alpha_3 \\ \alpha_4 \end{pmatrix} = E_2^{(1)} \begin{pmatrix} \alpha_1 \\ \alpha_2 \\ \alpha_3 \\ \alpha_4 \end{pmatrix} \tag{3.54}$$

elde edilir. (3.54) denkleminin ilk terim matrisinin matris elemanları,

$$h_{11} = \langle \phi_{200} | H_1 | \phi_{200} \rangle \qquad h_{21} = \langle \phi_{210} | H_1 | \phi_{200} \rangle$$
$$h_{12} = \langle \phi_{200} | H_1 | \phi_{210} \rangle \qquad h_{22} = \langle \phi_{210} | H_1 | \phi_{210} \rangle$$
$$h_{13} = \langle \phi_{200} | H_1 | \phi_{211} \rangle \qquad h_{23} = \langle \phi_{210} | H_1 | \phi_{211} \rangle$$
$$h_{14} = \langle \phi_{200} | H_1 | \phi_{21,-1} \rangle \qquad h_{24} = \langle \phi_{210} | H_1 | \phi_{21,-1} \rangle$$

$$h_{31} = \langle \phi_{211} | H_1 | \phi_{200} \rangle \qquad h_{41} = \langle \phi_{21,-1} | H_1 | \phi_{200} \rangle$$
$$h_{32} = \langle \phi_{211} | H_1 | \phi_{210} \rangle \qquad h_{42} = \langle \phi_{21,-1} | H_1 | \phi_{210} \rangle$$
$$h_{33} = \langle \phi_{211} | H_1 | \phi_{211} \rangle \qquad h_{43} = \langle \phi_{21,-1} | H_1 | \phi_{211} \rangle$$
$$h_{34} = \langle \phi_{211} | H_1 | \phi_{21,-1} \rangle \qquad h_{44} = \langle \phi_{21,-1} | H_1 | \phi_{21,-1} \rangle$$

şeklinde yazılır ve ayrı ayrı bulunur. Dalga fonksiyonları Çizelge(2.8) den yazılarak,

$$h_{11} = \left(\frac{2e}{Z}\right)^2 \left(\frac{Z^2}{2a_0}\right)^3 \left\{\frac{1}{10} R^2 - \frac{Z}{24 a_0} R^3 + \frac{3 Z^2}{560 a_0^2} R^4\right\} \tag{3.55}$$

$$h_{12} = h_{13} = h_{14} = 0 \tag{3.56}$$

$$h_{22} = \frac{1}{30} \left(\frac{Z^2}{2a_0}\right)^3 e^2 R^2 \tag{3.57}$$

$$h_{21} = h_{23} = h_{24} = 0 \tag{3.58}$$

$$h_{33} = \frac{\pi}{8}\left(\frac{Z^2}{2\,a_0}\right)^3 e^2\ R^2 \tag{3.59}$$

$$h_{31} = h_{32} = h_{34} = 0 \tag{3.60}$$

$$h_{44} = \frac{\pi}{8}\left(\frac{Z^2}{2\,a_0}\right)^3 e^2\ R^2 \tag{3.61}$$

$$h_{41} = h_{42} = h_{43} = 0 \tag{3.62}$$

sonuçları bulunur. Buna göre sırayla 1.,2.,3. ve 4. durum için enerji kaymaları

$$E_2^{(1)} = h_{11} \qquad E_2^{(1)} = h_{22} \qquad E_2^{(1)} = h_{33} \qquad E_2^{(1)} = h_{44} \tag{3.63}$$

olarak bulunur.

4. SONUÇLAR

Bu çalışmamızda, Schrödinger dalga denkleminin çözümlerini ve kuantum fiziğindeki uygulamalarını araştırdık. Bu çözümlerden, küresel harmonikleri ve radyal fonksiyonlarını elde ettik. Ayrıca pertürbasyon teorisini kullanarak sonsuz potansiyel kuyusundaki enerji kaymalarını hesapladık. Küresel simetrik olan s yörüngeleri için olasılık yoğunluğu θ *ve* φ'den bağımsız olup her yönde aynıdır. Küresel harmoniklerde belirli bir ℓ değeri için, $\pm m$ durumlarında bulunma olasılıkları aynıdır(Eisberg ve Resnick 1974, Cowan 1981). Schrödinger denklemini çözerek Hidrojen atomu için radyal fonksiyonların ve radyal dağılım fonksiyonlarının konuma göre değişim grafikleri çizilmiştir. Radyal dalga fonksiyonları bu grafiğe göre sadece s durumu için $r = 0$'da sıfırdan farklıdır. Radyal dalga fonksiyonlarının, Denk.(2.46) ile verilen etkin potansiyelin elektronun çekirdeğe yaklaşmasını engelleyen merkezkaç engeli terimini içermesinden dolayı, $\ell \neq 0$ için aynı n değerine sahip olan özfonksiyonlar arasında en düşük ℓ değerine sahip olanı çekirdek civarında en büyük genliğe sahip olanıdır. $L_{qj}(\rho)$ ile ilgili Laguerre polinomları n-ℓ-1 mertebeden bir polinomdur. Buna göre $P_{n\ell}(r)$ Radyal dağılım fonksiyonu n-ℓ tane maksimum gösterir. Belirli bir n değeri için yörüngesel kuantum sayısı en büyük $\ell = n$-1 değerine sahip olduğundan yalnız bir maksimumu vardır ve bu maksimum Bohr modeli ile uyuşur. Bohr modeline göre,

$$r = \frac{n^2 a_\mu}{Z}$$

ile elde edilir (Köksal ve Gümüş 1999).

Schrödinger denkleminin tam olarak çözülebildiği $U(r)$ potansiyellerinin sayısının az olmasından dolayı hesaplamalar yaklaşım yöntemleri kullanılarak yapılmıştır (Gasiorowicz 1996). Bunun için zamandan bağımsız pertürbasyon teorisi kullanılarak, atomik yapılarda, dejenere ve dejenere olmayan durumlar için enerji

kaymaları hesaplanmıştır. Ayrıca harmonik osilatör için de zamandan bağımsız pertürbasyon teorisi kullanılarak enerji kaymaları hesaplanmıştır(Erdogan 2002).

Sonsuz potansiyel kuyusunda enerji kaymalarının hesaplamaları için Pertürbasyon teorisi kullanılarak elde edilen sonuçların literatürdeki sonuçlarla uyumlu olduğunu gözledik. Bu çalışmada relativistik olmayan Schrödinger denklemi kullandık, bu etkilerin göz önüne alınması için Dirac denkleminin çözümleri kullanılır(Akhiezer ve Berestetskii 1965, Eichen ve Feinberg 1981, Wong 1982, Baker, Ball ve Zakhariasen 1995, Esposito ve Santorelli 1999, Gülveren, Demirtaş ve Oğul 2001). Relativistk etkileri de içine alan hesaplamalarda daha iyi sonuçların elde edilebileceği sonucuna varılmıştır.

KAYNAKLAR

Akhiezer, A.I., Berestetskii, V.B., 1965, Quantum Electrodynamics, New York

Baker, M., Ball, J.S. ve Zakhariasen, F., 1995, Effective quark-antiquark potantial for the constituent quark model., Phys. Rev. D, 51:1968-1988

Bransden, B.H., Joachain, C.J., 1989, Introduction to Quantum Mechanics, Longman Group UK Limited and John Wiley and Sons Inc. NY10158, US.

Cowan, R.D., 1981, The Theory of Atomic Structure and Spectra, University of California Press, Berkeley and Los Angeles, California

Eichen, E., Feinberg, F., 1981, Spin-dependent forces in quantum chromodynamics, Phys. Rev. D 23:2724-2744

Eisberg, R., Resnick, R., 1974, Quantum Physics of Atoms, Molakules, Nuclei and Particles, New York

Esposito, G., Santorelli, P., 1999, Qualitative properties of the Dirac equation in a Central potantial , J. Phys.A 32:5643-5655

Eugen, M., 1998, Quantum Mechanics, John Wiley and Sons, Inc., New York

Erdoğan M., 2002, S.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü Yüksek Lisans Tezi, Konya

Gasiorowicz, S., 1996, Quantum Physics, John Wiley and Sons, Inc., New York

Gros, F., 1993, Relativistic Quantum Mechanics and Field Theory, , John Wiley, New York

Gülveren, B., Demirtaş, A., Oğul, R., 2001, Solution of the Dirac Equation for a Dirac Particle in a Yukawa Field, Physica Scripta 64:277-278

Köksal, F., Gümüş, H., 1999, Atom ve Molekül Fiziği, Samsun

Liboff, R.L., 1998, Introductory Quantum Mechanics, Addison-Wesley Publishing Company, Inc.

Mandl, F., 1992, Quantum Mechanics, , John Wiley and Sons, New York

Modinos, A., 1996, Quantum Theory of Matter: A Novel Introduction, , John Wiley and Sons, New York

Yalçın, C., Buget, N., 1981, Modern Fizik ve Atom Fiziği, M.E.B., İstanbul

Wong, M.K.F., Yeh, H.Y., 1982, Simplified Solution of the Dirac equation with a Coulomb Potantial, Phys. Rev. D 25:3396-3401