BÖLÜM 16

3B KUANTUM : AYRILABİLEN SİSTEMLER

Tek boyutlu sistemler	Üç boyutlu sistemler
$\hat{x}$	$\hat{\mathbf{r}} = (\hat{x} \quad \hat{y} \quad \hat{z}) = \vec{\mathbf{i}}\,\hat{x} + \vec{\mathbf{j}}\,\hat{y} + \vec{\mathbf{k}}\,\hat{z}$
$\hat{p} = \frac{\hbar}{i}\frac{d}{dx}$	$\hat{\mathbf{p}} = (\hat{p}_x \quad \hat{p}_y \quad \hat{p}_z) = \vec{\mathbf{i}}\frac{\hbar}{i}\frac{\partial}{\partial x} + \vec{\mathbf{j}}\frac{\hbar}{i}\frac{\partial}{\partial y} + \vec{\mathbf{k}}\frac{\hbar}{i}\frac{\partial}{\partial y}$
$[\hat{x}, \hat{p}] = i\hbar$	$[\hat{x}, \hat{p}_x] = i\hbar \qquad [\hat{y}, \hat{p}_y] = i\hbar \qquad [\hat{z}, \hat{p}_z] = i\hbar$
$\hat{T} = \frac{\hat{p}^2}{2m} = \frac{-\hbar^2}{2m}\frac{d^2}{dx^2}$	$\hat{T} = \frac{\hat{\mathbf{p}}^2}{2m} = \frac{-\hbar^2}{2m}\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{-\hbar^2}{2m}\frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{-\hbar^2}{2m}\frac{\partial^2}{\partial y^2}$
$\psi(x)$	$\psi(x, y, z)$
$\langle \hat{O} \rangle = \int \psi^*(x)\hat{O}\,\psi(x)\,dx$	$\langle \hat{O} \rangle = \int \psi^*(x, y, z)\hat{O}\,\psi(x, y, z)\,dx\,dy\,dz$

Farklı eksenlere karşılık gelen operatörler, komut verilerek birbiriyle komute olabilir.

$$\hat{x}\hat{y} = \hat{y}\hat{x} \qquad \hat{p}_z\hat{y} = \hat{y}\hat{p}_z \qquad \hat{p}_z\hat{p}_x = \hat{p}_x\hat{p}_z \qquad \text{vb.}$$

Ayrıca, bir değişken için olan operatör, başka bir operatörün fonksiyonu üzerine etkili değildir.

$$\hat{x}f(y) = f(y)\hat{x} \qquad \hat{p}_z f(x) = f(x)\hat{p}_z \qquad f^*(z)\hat{p}_x = \hat{p}_x f^*(z) \qquad \text{vb.}$$

Bu durumda zamandan bağımsız Schrödinger Denklemi, aşağıdaki şekilde verilir:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\underbrace{\left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}\right)}_{\nabla^2 \ \text{Laplacian}} + V(\hat{x}, \hat{y}, \hat{z})\right]\psi(x, y, z) = E\psi(x, y, z)$$

$$\Rightarrow \qquad \underbrace{\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V(\hat{x}, \hat{y}, \hat{z})\right]}_{\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V(\hat{x}, \hat{y}, \hat{z}) \ \text{Üç boyutlu Hamilton operatörü}}\psi(x, y, z) = E\psi(x, y, z)$$

$$\boxed{\hat{H}\psi(x, y, z) = E\psi(x, y, z)}$$

Üç boyutlu Schrödinger denklemi
(Zamandan bağımsız)

Değişkenlerin ayrılması

$$V(\hat{x},\hat{y},\hat{z}) = V_x(\hat{x}) + V_y(\hat{y}) + V_z(\hat{z}) \quad \text{ise}$$

$$\hat{H}(x,y,z) = \left[-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\partial^2}{\partial x^2} + V_x(\hat{x})\right] + \left[-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\partial^2}{\partial y^2} + V_y(\hat{y})\right] + \left[-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\partial^2}{\partial z^2} + V_z(\hat{z})\right]$$

$$= \quad \hat{H}_x \quad + \quad \hat{H}_y \quad + \quad \hat{H}_z$$

$\Rightarrow$ Schrödinger denklemi

$$\left[\hat{H}_x + \hat{H}_y + \hat{H}_z\right]\psi(x,y,z) = E\psi(x,y,z) \quad \text{haline gelir.}$$

Sonra $\psi(x,y,z) = \psi_x(x)\psi_y(y)\psi_z(z)$ bağıntısı çözümlenir.

(değişkenlerin ayrılması)

Burada tek boyutlu fonksiyonların, uygun, tek boyutlu, zamandan bağımsız Schrödinger denklemini karşıladığı kabul edilir.

$$\hat{H}_x\psi_x(x) = E_x\psi_x(x)$$
$$\hat{H}_y\psi_y(y) = E_y\psi_y(y)$$
$$\hat{H}_z\psi_z(z) = E_z\psi_z(z)$$

Birinci terim:

$$\hat{H}_x\psi_x(x)\psi_y(y)\psi_z(z) = \psi_y(y)\psi_z(z)\hat{H}_x\psi_x(x) = \psi_y(y)\psi_z(z)E_x\psi_x(x)$$
$$= E_x\psi_x(x)\psi_y(y)\psi_z(z)$$

$\hat{H}_y$ ve $\hat{H}_x$ için aynıdır. $\Rightarrow$

$$\underset{\hat{H}}{\left[\hat{H}_x + \hat{H}_y + \hat{H}_z\right]}\underset{\psi}{\left[\psi_x(x)\psi_y(y)\psi_z(z)\right]} = \underset{E}{\underbrace{\left(E_x + E_y + E_z\right)}_{E = E_x + E_y + E_z}}\underset{\psi}{\left[\psi_x(x)\psi_y(y)\psi_z(z)\right]}$$

Böylece, Hamiltonyen bu özel halde ise, üç boyutlu Hamiltonyen için özfonksiyonlar, sadece tek boyutlu Hamiltonyen özfonksiyonların çarpımıdır ve bu durum, üç ayrı tek boyutlu problem çözmeye eş değerdir.

Sonuç : Dalga fonksiyonları çarpılabilir ve $\hat{H} = \hat{H}_x + \hat{H}_y + \hat{H}_z$ şeklinde ayrılabilirse enerjiler toplanabilir.

Tek boyutlu (1B) dalga fonksiyonları normalize edilirse üç boyutlu (3B) çarpım ifadesi de normalize edilir:

$$\iiint \psi_x^*(x)\psi_y^*(y)\psi_z^*(z)\psi_x(x)\psi_y(y)\psi_z(z)\,dx\;dy\;dz =$$

$$\underbrace{\int \psi_x^*(x)\psi_x(x)\,dx}_{1} \times \underbrace{\int \psi_y^*(y)\psi_y(y)\,dy}_{1} \times \underbrace{\int \psi_z^*(z)\psi_z(z)\,dz}_{1} = 1$$

ψ için $\hat{H}_y$' nin herhangi bir özfonksiyonu (ψ_{ny}) ve $\hat{H}_z$' nin herhangi bir özfonksiyonu (ψ_{nz}) ile birlikte $\hat{H}_x$' in herhangi bir özfonksiyonunu (ψ_{nx}) seçmek serbesttir.

Böylece, 1B' de bir kuantum sayısı varken 3B' de üç kuantum sayısı (n_x, n_y, n_z) vardır. Ayrıca, ortogonal olan iki çarpım ifadesi için, birbirinden farklı üç 1B fonksiyonuna sahip olmak zorunluluğu yoktur. Üç adet 1B dalga fonksiyonundan (x, y veya z) herhangi biri yakınındaki fonksiyonla ortogonalse, iki adet 3B dalga fonksiyonu da ortogonaldir. Örneğin; iki dalga fonksiyonunu ele alalım:

$$\psi_{111}(x,y,z) = \psi_{x1}(x)\psi_{y1}(y)\psi_{z1}(z) \quad \text{ve} \quad \psi_{311}(x,y,z) = \psi_{x3}(x)\psi_{y1}(y)\psi_{z1}(z).$$

$$\iiint \psi_{111}^*(x,y,z)\psi_{311}(x,y,z)\,dx\;dy\;dz$$

$$\Rightarrow \iiint \psi_{x1}^*(x)\psi_{y1}^*(y)\psi_{z1}^*(z)\psi_{x3}(x)\psi_{y1}(y)\psi_{z1}(z)\,dx\;dy\;dz$$

$$\Rightarrow \underbrace{\int \psi_{x1}^*(x)\psi_{x3}(x)\,dx}_{0} \times \underbrace{\int \psi_{y1}^*(y)\psi_{y1}(y)\,dy}_{1} \times \underbrace{\int \psi_{z1}^*(z)\psi_{z1}(z)\,dz}_{1} = 0$$

Ortogonal ve normalize edilmiş olduklarından çarpım ifadeleri ortonormaldir ve bunu aşağıdaki gibi yazarak özetlemek mümkündür:

$$\iiint \psi_{n_x n_y n_z}^*(x,y,z)\psi_{m_x m_y m_z}(x,y,z)\,dx\;dy\;dz = \delta_{n_x,m_x}\delta_{n_y,m_y}\delta_{n_z,m_z}$$

<u>Örnek 1: 3B Harmonik osilatör</u>

3B boyutta bir parçacık, x, y ve z konumunda bir harmonik potansiyele tâbi tutulsun. Ayrıca, her konumdaki kuvvet sabitleri de farklı olsun. Bu doğru olabilir, örneğin; bir protein içinde tutuklanmış bir parçacık: x konumunda taneciği hareket ettirmek için gereken kuvvet y veya z konumdakinden farklı olacaktır çünkü protein x konumunda, y veya z konumundakinden farklı bir geometriye sahiptir (aşağıda sağda). Çok atomlu moleküllerin titreşimlerini tanımlarken de çok boyutlu harmonik potansiyeller önemlidir. Örneğin; HCO molekülünde x, CH gerilmesine karşılık gelirken y, C-O gerilmesine ve z, H-C-O bükülmesine karşılık gelebilir.

Herhangi bir durumda genel potansiyel ifadesi aşağıdaki gibi verilir:

$$V(x,y,z)=\frac{1}{2}k_x x^2+\frac{1}{2}k_y y^2+\frac{1}{2}k_z z^2=V_x(x)+V_y(y)+V_z(z)$$

Potansiyel, bir x potansiyeli ile bir y potansiyeli ve bir z potansiyelinin toplamı olduğundan Hamiltonyen operatörü toplam şeklinde aşağıdaki gibi kolaylıkla yazılabilir:

$$\begin{aligned}
\hat{H} &= \hat{H}_x+\hat{H}_y+\hat{H}_z \\
\hat{H}_x &= \frac{\hat{p}_x^{\,2}}{2m}+\frac{1}{2}k_x\hat{x}^2 \\
\hat{H}_y &= \frac{\hat{p}_y^{\,2}}{2m}+\frac{1}{2}k_y\hat{y}^2 \\
\hat{H}_z &= \frac{\hat{p}_z^{\,2}}{2m}+\frac{1}{2}k_z\hat{z}^2
\end{aligned}$$

Burada; her 1B Hamiltonyen operatörü, uygun bir yay sabiti (k_x, k_y veya k_z) ile bir harmonik potansiyele maruz kalan parçacığı tanımlar. Yukarıda verilen sonuçlara göre bütün özfonksiyonlar ve özdeğerler aşağıdaki gibi yazılır:

$$\psi_{n_x n_y n_z}(x,y,z)=N_x H_{n_x}\left(\alpha_x^{1/2}x\right)e^{-\frac{\alpha_x x^2}{2}}N_y H_{n_y}\left(\alpha_y^{1/2}y\right)e^{-\frac{\alpha_y y^2}{2}}\left(\frac{\alpha_z}{\pi}\right)^{\frac{1}{4}}N_z H_{n_z}\left(\alpha_z^{1/2}z\right)e^{-\frac{\alpha_z z^2}{2}}$$

$$E_{n_x n_y n_z}=\left[\left(n_x+\frac{1}{2}\right)\hbar\omega_x\right]+\left[\left(n_y+\frac{1}{2}\right)\hbar\omega_y\right]+\left[\left(n_x+\frac{1}{2}\right)\hbar\omega_z\right]$$

$$\alpha_x=\frac{(mk_x)^{1/2}}{\hbar}\quad \omega_x=\sqrt{\frac{k_x}{m}}\quad \text{vb.}$$

Tekrar hatırlamak gerekirse 3B problemlerde 3 kuantum sayısı vardır, enerji ve dalga fonksiyonları, bu üç kuantum sayısına eş zamanlı olarak bağlıdır.

Dejenerelikler

3B’ de ortaya çıkan, ancak 1B’ de göremediğimiz bir kaç ilginç durum söz konusudur. Bunlardan bir tanesi, Hamiltonyen operatörünün 3B’ de aynı enerjiye sahip iki farklı özfonksiyonu mümkündür. Bu gerçekleştiğinde, enerjisi aynı iki farklı hâl, “dejenere” olarak adlandırılır. Aynı enerjiye sahip üç, dört .... hâl söz konusu ise o zaman üç kat, dört kat..... dejenere olarak adlandırılır. Böyle bir duruma Kutudaki Parçacık veya Harmonik Osilatör’ de asla rastlanmaz. Gerçekte, bunlarda biri 1B’ de bağlı hâlde gözlenebilir ancak dejenere değildir her hâlin kendine ait enerjisi vardır. Ancak 3B’ de kolayca dejenerelik saptayabiliriz. Örneğin; yay sabitlerinin hepsi aynı ise:

$$k_x = k_y = k_z \equiv k \quad \Rightarrow \quad \omega_x = \omega_y = \omega_z \equiv \omega$$
$$\Rightarrow E_{n_x n_y n_z} = \hbar\omega\left(n_x + n_y + n_z + \frac{3}{2}\right)$$

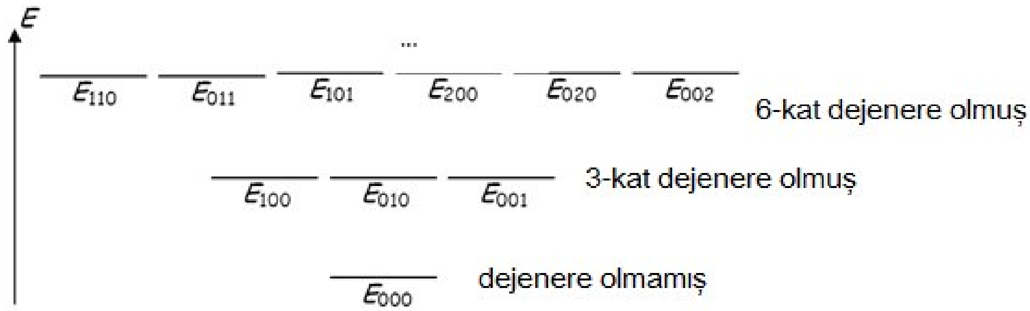
Temel düzey, E_{000} = 3/2 $\hbar\omega$ enerjisine sahiptir. Bu enerjinin dejenere olmadan alınabileceği tek bir yol (n_x = 0, n_y = 0, n_z = 0) vardır. Ancak, birinci uyarılmış düzey enerjisine (5/2 $\hbar\omega$) sahip olmanın üç yolu vardır: n_x = 1, n_y = 0, n_z = 0; n_x = 0, n_y = 1, n_z = 0 veya n_x = 0, n_y = 0, n_z = 1. Yay sabitleri eşit olarak alınırsa bu enerji bulunabilir.

$$E_{000} = \frac{3\hbar\omega}{2} \qquad \text{dejenere olmamış seviye}$$

$$E_{100} = E_{010} = E_{001} = \frac{5\hbar\omega}{2} \qquad \text{3-kat dejenere seviye}$$

vb.

Bu yöntemin diyagram üzerinde tipik olarak gösterimi aşağıdaki gibidir:



Dalga fonksiyonlarının ayrı olduğuna dikkat ediniz:

$$\psi_{100}(x,y,z) \neq \psi_{010}(x,y,z) \neq \psi_{001}(x,y,z)$$

Bu durum, ilginç bir etkiyi ortaya çıkarır. Bir dalga fonksiyonu, iki dejenere durumun toplamı olarak yazılabilir:

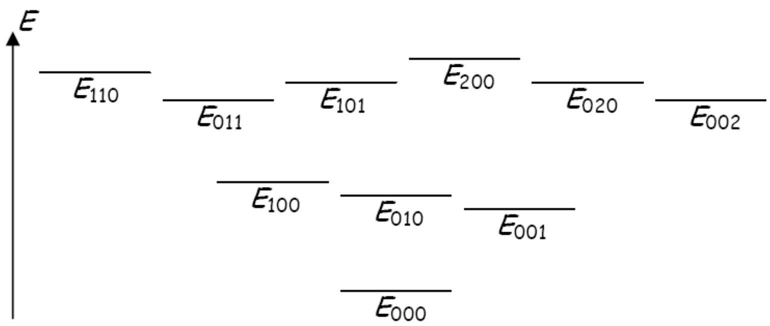
$$\psi(x,y,z) = a\,\psi_{010}(x,y,z) + b\,\psi_{001}(x,y,z)$$

Burada *a* ve *b* sabitlerdir. Fonksiyon, Hamiltonyenin özdurumunu da yansıtır! Aşağıdaki formülde görülmektedir:

$$\begin{aligned}\hat{H}\psi &= \hat{H}\left(a\,\psi_{010} + b\,\psi_{001}\right) = a\,\hat{H}\psi_{010} + b\,\hat{H}\psi_{001}\\ &= a\,\tfrac{5\hbar\omega}{2}\psi_{010} + b\,\tfrac{5\hbar\omega}{2}\psi_{001} = \tfrac{5\hbar\omega}{2}\left(a\,\psi_{010} + b\,\psi_{001}\right)\\ &= \tfrac{5\hbar\omega}{2}\psi\end{aligned}$$

Bu formül önemli bir noktaya ışık tutmaktadır: **Dejenere olmuş özdurumların toplamı, aynı özdeğere sahip Hamiltonyen özdurumudur.**

Yay sabitleri, x, y veya z ile simetrik olacak şekilde eşit olarak ayarlanır. Simetri "bozulursa", bir başka deyişle $k_x \neq k_y \neq k_z$ ise 100, 010, 001 hâlleri dejenere olmamış hâle karşılık gelir. Bu durum genellikle, dejenerelik "ortadan kalktı" veya dejenere durumlar "bozuldu" tabir edilir. İkinci ifade grafiksel görünümden gelmekte ve enerji seviyeleri aşağıdaki gibi görünmektedir:



Burada, n = 1 seviyelerinin hemen hemen dejenere olduğu ("bozulduğu") ve n = 2 seviyelerinin de kuvvet sabitleri çok az farklı olduğundan neredeyse dejenere olduğu ancak bozulmanın çok olmadığı görülebilir. Bazı dejenere durumların diğerlerine etki etmeden bozulabilmesi mümkündür. Örneğin;

$k_x = k_y \equiv k \neq k_z \quad \Rightarrow \quad \omega_x = \omega_y \equiv \omega \neq \omega_z$ şeklinde seçim yapılırsa

enerjiler de

$$E_{n_x n_y n_z} = \hbar\omega\left(n_x + n_y + 1\right) + \hbar\omega_z\left(n_z + \frac{1}{2}\right)$$

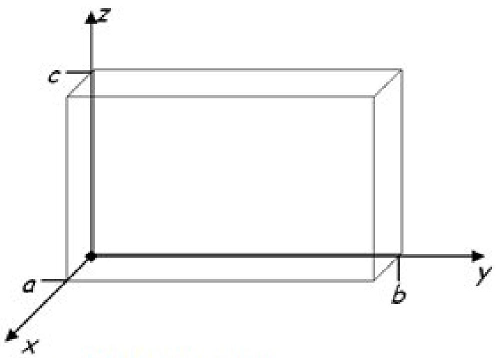
haline gelir ve enerji seviyeleri aşağıdaki gibi bulunur.

$E_{000} = \hbar\omega + \frac{1}{2}\hbar\omega_z$ dejenere olmamış seviye

$E_{100} = E_{010} = 2\hbar\omega + \frac{1}{2}\hbar\omega_z$ 2-kat dejenere olmuş seviye

$E_{001} = \hbar\omega + \frac{3}{2}\hbar\omega_z$ dejenere olmamış seviye

<u>Örnek 2: 3B kutudaki parçacık</u>



$$V(x,y,z) = V_x(x) + V_y(y) + V_z(z)$$
$$V_x(x) = 0 \quad 0 \le x \le a$$
$$V_y(y) = 0 \quad 0 \le y \le b$$
$$V_z(z) = 0 \quad 0 \le z \le c$$
$$V_x(x), V_y(y), V_z(z) = \infty \quad \text{(bunların dışında)}$$

Kutunun içinde:

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}\right)\psi(x,y,z) = E\psi(x,y,z)$$

Kutunun dışında:

$$\psi(x,y,z) = 0$$

$\hat{H} = \hat{H}_x + \hat{H}_y + \hat{H}_z$ olduğundan değişkenlerin ayrılması işlemi tekrar uygulanır.

Burada; $\hat{H}_x$, $\hat{H}_y$, $\hat{H}_z$, bir kutudaki 1B parçacık için Hamiltonyen operatörleridir. 3B eşitliğinin çözümü, çözümleri bulunan 1B problem çözümlerinin çarpımıdır.

$$\Rightarrow \quad \psi(x,y,z) = \psi_{n_x}(x)\psi_{n_y}(y)\psi_{n_z}(z)$$

$$\psi_{n_x}(x) = \left(\frac{2}{a}\right)^{\frac{1}{2}} \sin\left(\frac{n_x \pi x}{a}\right) \qquad n_x = 1, 2, 3, \ldots \qquad E_{n_x} = \frac{\hbar^2}{8m}\frac{n_x^2}{a^2}$$

$$\psi_{n_y}(y) = \left(\frac{2}{b}\right)^{\frac{1}{2}} \sin\left(\frac{n_y \pi y}{b}\right) \qquad n_y = 1, 2, 3, \ldots \qquad E_{n_y} = \frac{\hbar^2}{8m}\frac{n_y^2}{b^2}$$

$$\psi_{n_z}(z) = \left(\frac{2}{c}\right)^{\frac{1}{2}} \sin\left(\frac{n_z \pi z}{c}\right) \qquad n_z = 1, 2, 3, \ldots \qquad E_{n_z} = \frac{\hbar^2}{8m}\frac{n_z^2}{c^2}$$

Burada enerji, üç kuantum sayısının bir fonksiyonudur.

$$E_{n_x n_y n_z} = E_{n_x} + E_{n_y} + E_{n_z} = \frac{\hbar^2}{8m}\left(\frac{n_x^2}{a^2} + \frac{n_y^2}{b^2} + \frac{n_z^2}{c^2}\right)$$

<u>Dejenerelikler</u>

Dejenerelikler, kutu içindeki parçacık için olan durumla aynı biçimde oluşur. Örneğin; 3B kutuda *a* = *b* = *c* ise

$$\Rightarrow \qquad E_{n_x n_y n_z} = \frac{h^2}{8ma^2}\left(n_x^2 + n_y^2 + n_z^2\right)$$

$$E_{111} = \frac{3h^2}{8ma^2}$$ **<u>dejenere olmamış</u>**

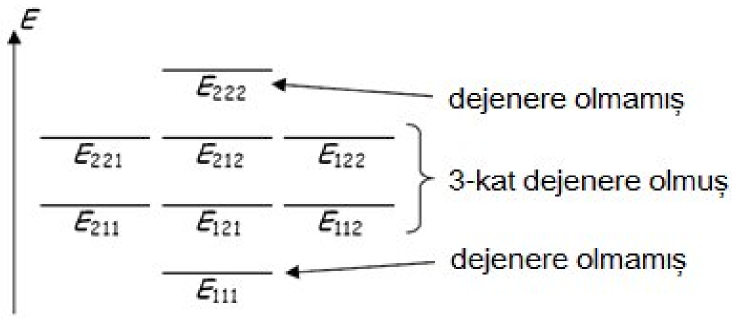
$$\psi_{111}(x, y, z) = \psi_1(x)\psi_1(y)\psi_1(z) = \left(\frac{8}{a^3}\right)^{\frac{1}{2}} \sin\left(\frac{\pi x}{a}\right)\sin\left(\frac{\pi y}{a}\right)\sin\left(\frac{\pi z}{a}\right)$$

Ancak....

$$E_{211} = E_{121} = E_{112} = \frac{h^2}{8ma^2}\left(2^2 + 1^2 + 1^2\right)$$ 3-kat dejenere olmuş

Dalga fonksiyonlarının farklı olduğu hatırlanmalıdır:

$$\psi_{211}(x, y, z) \neq \psi_{121}(x, y, z) \neq \psi_{112}(x, y, z)$$



Simetri “bozulursa” bir başka deyişle $a \neq b \neq c$ ise dejenerelik ortadan kalkar.

$$E_{112} = \frac{h^2}{8m}\left(\frac{1}{a^2}+\frac{1}{b^2}+\frac{4}{c^2}\right) \neq E_{121} = \frac{h^2}{8m}\left(\frac{1}{a^2}+\frac{4}{b^2}+\frac{1}{c^2}\right)$$

<u>Özet</u>

3B kutu

$$\psi_{n_x n_y n_z}(x, y, z) = \left(\frac{8}{abc}\right)^{\frac{1}{2}} \sin\left(\frac{n_x \pi x}{a}\right) \sin\left(\frac{n_y \pi y}{b}\right) \sin\left(\frac{n_z \pi z}{c}\right)$$

$$E_{n_x n_y n_z} = \frac{h^2}{8m}\left(\frac{n_x^2}{a^2}+\frac{n_y^2}{b^2}+\frac{n_z^2}{c^2}\right) \qquad n_x = 1, 2, 3, \ldots \quad n_y = 1, 2, 3, \ldots \quad n_z = 1, 2, 3, \ldots$$