

Yaklaşık Hesaplamalar

Fiziksel bir devrim niteliğinde olan çok ünlü kuantum mekaniği ile de yalnızca yukarıda incelediğimiz bazı potansiyel problemleri tam olarak çözülebilmektedir. Çok elektronlu atomlar, moleküller ve diğer kuantum mekaniksel sistemler ancak yaklaşık olarak çözülebilmektedir.

Perbütasyon Yöntemi

Bu yöntem uyarınca, bilinen bir sistem için yazılan Schrödinger denkleminin tam doğru çözümüne küçük terimler eklenerek benzeri sistemlerin yaklaşık çözümleri bulunmaktadır. Eklenen terimlere *pertürbasyon* eklenen terimlerin sayısına ise *pertürbasyon mertebesi* denir.

Tam olarak çözülebilen bir sistemin Hamiltonien operatörü ve özdeğer denklemini sırayla

$$\mathcal{H}^0 = -\left(\frac{\hbar^2}{2m}\right)\nabla^2 + V$$

ve

$$\mathcal{H}^0\Psi^0 = E^0\Psi^0$$

şeklinde gösterelim.

Bu sisteme benzeyen ikinci bir sistemin Hamiltonien operatörü, dalga fonksiyonu ve enerjisi sırayla aşağıdaki gibi olsun.

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}^0 + \lambda\mathcal{H}' + \lambda^2\mathcal{H}'' + \dots$$

$$\Psi_k = \Psi_k^0 + \lambda\Psi_k' + \lambda^2\Psi_k'' + \dots$$

$$E_k = E_k^0 + \lambda E_k' + \lambda^2 E_k'' + \dots$$

Burada, Hamiltonien operatöründeki $\mathcal{H}' + \lambda^2\mathcal{H}'' + \dots$ terimlerine *perbütasyon* denir.

Buradaki k indisi sistemin herhangi bir halini göstermektedir.

Keyfi bir parametre olan $\lambda \rightarrow 0$ iken

$$\mathcal{H} \rightarrow \mathcal{H}^0$$

$$\Psi_k \rightarrow \Psi_k^0$$

$$E_k \rightarrow E_k^0$$

olacağı açıktır.

Yukarıda verilen \mathcal{H} , Ψ_k ve E_k bağıntıları yaklaşık çözümü yapılacak sistemin özdeğer eşitliğinde yerine yazılarak sırayla aşağıdaki işlemler yapılır.

$$\mathcal{H} \Psi_k = E \Psi_k$$

$$\begin{aligned} & (\mathcal{H}^0 + \lambda \mathcal{H}' + \lambda^2 \mathcal{H}'' + \dots)(\Psi_k^0 + \lambda \Psi' + \lambda^2 \Psi'' + \dots) \\ & = (E_k^0 + \lambda E' + \lambda^2 E'' + \dots)(\Psi_k^0 + \lambda \Psi' + \lambda^2 \Psi'' + \dots) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} & \mathcal{H}^0 \Psi_k^0 + \lambda \mathcal{H}^0 \Psi' + \lambda^2 \mathcal{H}^0 \Psi'' + \lambda \mathcal{H}' \Psi_k^0 + \lambda^2 \mathcal{H}' \Psi' + \lambda^2 \mathcal{H}'' \Psi_k^0 + \lambda^3 \mathcal{H}' \Psi'' + \dots \\ & = E_k^0 \Psi_k^0 + \lambda E_k^0 \Psi' + \lambda^2 E_k^0 \Psi'' + \lambda^2 E' \Psi' + \lambda^3 E' \Psi'' + \dots \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} & (\mathcal{H}^0 \Psi_k^0 - E_k^0 \Psi_k^0) + (\mathcal{H}^0 \Psi' + \mathcal{H}' \Psi_k^0) \lambda + (\mathcal{H}^0 \Psi'' + \mathcal{H}' \Psi' + \mathcal{H}'' \Psi_k^0) \lambda^2 + \dots \\ & = (E_k^0 \Psi' + E' \Psi_k^0) \lambda + (E_k^0 \Psi'' + E' \Psi' + E'' \Psi_k^0) \lambda^2 + \dots \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} & (\mathcal{H}^0 \Psi_k^0 - E_k^0 \Psi_k^0) + (\mathcal{H}^0 \Psi' + \mathcal{H}' \Psi_k^0 - E_k^0 \Psi' - E' \Psi_k^0) \lambda \\ & + (\mathcal{H}^0 \Psi'' + \mathcal{H}' \Psi' + \mathcal{H}'' \Psi_k^0 - E_k^0 \Psi'' - E' \Psi' - E'' \Psi_k^0) \lambda^2 + \dots = 0 \end{aligned}$$

Buna göre

$$\mathcal{H}^0 \Psi_k^0 - E_k^0 \Psi_k^0 = 0$$

$$\mathcal{H}^0 \Psi' + \mathcal{H}' \Psi_k^0 - E_k^0 \Psi' - E' \Psi_k^0 = 0$$

$$\mathcal{H}^0 \Psi'' + \mathcal{H}' \Psi' + \mathcal{H}'' \Psi_k^0 - E_k^0 \Psi'' - E' \Psi' - E'' \Psi_k^0 = 0$$

Son üç denklemden birincisi k hali için çözümü tam olarak yapılabilen özdeğer eşitliğini, ikincisi birinci mertebeden perbüstasyon denklemini, üçüncüsü ise ikinci mertebeden perbüstasyon denklemini göstermektedir.

Birinci mertebeden perbüstasyon denklemindeki Ψ' dalga fonksiyonu, çözümü tam olarak yapılabilen sistemin ortonormal Ψ_j^0 dalga fonksiyonlarının lineer kombinasyonundan bulunarak yeni bir eşitliğe aşağıdaki gibi geçilir.

$$\Psi' = \sum a_j \Psi_j^0$$

$$\mathcal{H}^0 \Psi' = \sum a_j \mathcal{H}^0 \Psi_j^0 = \sum a_j E_j^0 \Psi_j^0$$

$$E' \Psi_k^0 - \mathcal{H}' \Psi_k^0 = \sum (a_j E_j^0 \Psi_j^0 - a_j E_k^0 \Psi_j^0)$$

$$(E' - \mathcal{H}') \Psi_k^0 = \sum a_j (E_j^0 - E_k^0) \Psi_j^0$$

Bu eşitliğin her iki yanını soldan Ψ_k^{0*} çarpıldıktan sonra tüm uzay üzerinden integral alınarak

$$\int \Psi_k^{0*} (E' - \mathcal{H}') \Psi_k^0 d\tau = \int \Psi_k^{0*} \sum a_j (E_j^0 - E_k^0) \Psi_j^0 d\tau$$

$$\int \Psi_k^{0*} \Psi_k^0 d\tau = 0$$

$j = k$ iken

$$E_{j=k}^0 - E_k^0 = 0$$

ve

$$\int \Psi_k^{0*} (E' - \mathcal{H}') \Psi_k^0 d\tau = 0$$

$$E' \int \Psi_k^{0*} \Psi_k^0 d\tau - \int \Psi_k^{0*} \mathcal{H}' \Psi_k^0 d\tau = 0$$

$$E' = \int \Psi_k^{0*} \mathcal{H}' \Psi_k^0 d\tau$$

eşitliğine geçilir. Buna göre, çözümü tam olarak yapılan sistemin k hali için bulunan Ψ_k^0 dalga fonksiyonları kullanılarak \mathcal{H}' perbüstasyonunun ortalama değerine eşit olan E' enerjisi bulunmaktadır.

Yalnızca birinci mertebeden perbüstasyonlar için $\lambda = 1$ alındığından yaklaşık olarak çözünen sistemin herhangi bir k halinin düzeltilmiş toplam enerjisi

$$E_k = E_k^0 + E' = E_k^0 + \int \Psi_k^{0*} \mathcal{H}' \Psi_k^0 d\tau$$

eşitliğinden bulunur.

Yukarıda türetilen eşitliğin her iki yanını soldan Ψ_j^{0*} ile çarpıldıktan sonra tüm uzay üzerinden integral alınarak düzeltilmiş dalga fonksiyonu aşağıdaki gibi bulunur. ($\lambda = 1$)

$$(E' - \mathcal{H}') \Psi_k^0 = \sum a_j (E_j^0 - E_k^0) \Psi_j^0$$

$$\int \Psi_j^{0*} (E' - \mathcal{H}') \Psi_k^0 d\tau = \int \Psi_j^{0*} \sum a_j (E_j^0 - E_k^0) \Psi_j^0 d\tau$$

$$\int \Psi_j^{0*} \Psi_k^0 d\tau = \delta_{kj}$$

$$E' \int \Psi_j^{0*} \Psi_k^0 d\tau - \int \Psi_j^{0*} \mathcal{H}' \Psi_k^0 d\tau = \sum a_j (E_j^0 - E_k^0) \int \Psi_j^{0*} \Psi_j^0 d\tau$$

$$a_j (E_j^0 - E_k^0) = - \int \Psi_j^{0*} \mathcal{H}' \Psi_k^0 d\tau \equiv -\mathcal{H}'_{jk}$$

$$a_j = \frac{-\mathcal{H}'_{jk}}{(E_j^0 - E_k^0)}$$

$$\Psi_k = \Psi_k^0 + \Psi'_k$$

$$\Psi_k = \Psi_k^0 + \sum_{j=0}^{\infty} a_j \Psi_j^0$$

$$\Psi_k = \Psi_k^0 - \sum_{j=0}^{\infty} \left[\frac{\mathcal{H}'_{jk}}{(E_j^0 - E_k^0)} \right] \Psi_j^0, \quad j \neq k$$

İkinci ve daha yüksek mertebeden perbüstasyonlar için benzeri işlemler yapılır. Örneğin, ikinci mertebeden perbüstasyonda enerji düzeltmesini veren eşitlik

$$E'' = \sum \left[\frac{\mathcal{H}'_{jk} \mathcal{H}'_{jk}}{(E_k^0 - E_j^0)} \right] + \mathcal{H}''_{kk}, \quad j \neq k$$

olarak bulunur. Perbüstasyon yönteminin iyi anlaşılabilmesi için hesaplamaların ayrıntılı olarak yapılması gerekmektedir.

Varyasyon Yöntemi

Çok elektronlu atomlar ve moleküllerin yaklaşık çözümlerinde varyasyon yöntemi kullanılmaktadır.

Yaklaşık olarak çözülecek bir sistemin *deneme fonksiyonu* adı verilen dalga fonksiyonu bu sistemin oluşumuna katkısı olan elektronların temel haldeki dalga fonksiyonlarının çarpımı ya da linner kombinasyonu olarak alınır.

Seçilen deneme fonksiyonunda bir ya da daha çok değişken parametre bulunmaktadır.

Deneme fonksiyonu olarak $\Psi_i \Psi_i \dots$ çarpımı seçildiğinde Z gerçek ve sabit çekirdek yükü yerine Z_e *etkin çekirdek yükü* değişken parametre olarak alınır.

$\Psi = \sum c_j \Psi_j$ dalga fonksiyonu olarak seçildiğinde değişken parametreler c_j katsayılarıdır.

Yaklaşık olarak çözülecek sistemin temel halindeki enerjisinin minimum olması koşulundan Z_e ya da c_j parametrelerin uygun değerleri bulunarak seçilen deneme fonksiyonundan en doğru dalga fonksiyonuna geçilir.

Yaklaşık olarak çözülecek sistemin oluşumuna katkısı olan elektronların temel haldeki dalga fonksiyonlarının lineer kombinasyonu olarak alınan deneme fonksiyonu,

$$\Psi = \sum c_j \Psi_j$$

sistemin Hamiltonien operatörünün deneme fonksiyonuna göre ortalama değeri ve bu ortalama değere eşit olan enerji

$$\begin{aligned} E &= \frac{\int \Psi^* \mathcal{H} \Psi d\tau}{\int \Psi^* \Psi d\tau} \\ &= \frac{\int \sum c_j^* \Psi_j^* \mathcal{H} \sum c_j \Psi_j d\tau}{\int \sum c_j^* \Psi_j^* \sum c_j \Psi_j d\tau} \\ &= \frac{\sum c_j^* c_j \int \Psi_j^* \mathcal{H} \Psi_j d\tau}{\sum c_j^* c_j \int \Psi_j^* \Psi_j d\tau} \\ &= \frac{\sum c_j^* c_j E_j}{\sum c_j^* c_j} \end{aligned}$$

ile sistemin temel halinin gerçek enerjisi E_0 arasındaki fark için

$$E - E_0 = \frac{(\sum c_j^* c_j E_j - \sum c_j^* c_j E_0)}{\sum c_j^* c_j}$$

eşitlikleri yazılabilir.

Son eşitlikteki $\sum c_j^* c_j$ toplamı daima artı işaretli ve $\sum c_j^* c_j E_j \geq \sum c_j^* c_j E_0$ olduğundan

$E \geq E_0$ olamak zorundadır. Deneme fonksiyonunun tam doğru seçildiği durumlarda $E = E_0$ eşitliği geçerlidir.

Hamiltonien operatörünün seçilen deneme fonksiyonuna göre ortalama değerine eşit olan enerjinin minimum olabilmesi için c_i parametrelerine göre alınan kısmi türevlerinin ayrı ayrı sıfır olması gerekmektedir.

Buna göre, sırayla aşağıdaki eşitliklere geçilir.

$$\Psi = \sum c_j \Psi_j$$

$$\Psi = c_1 \Psi_1 + c_2 \Psi_2 + \dots$$

$$\Psi^* = \sum c_j^* \Psi_j^* \equiv \sum c_i \Psi_i$$

$$E = \frac{\int \Psi^* \mathcal{H} \Psi d\tau}{\int \Psi^* \Psi d\tau}$$

$$E = \frac{\int (\sum c_i \Psi_i \mathcal{H} \sum c_j \Psi_j) d\tau}{\int (\sum c_i \Psi_i \sum c_j \Psi_j) d\tau}$$

$$E = \frac{\sum_i \sum_j c_i c_j \mathcal{H}_{ij}}{\sum_i \sum_j c_i c_j S_{ij}}$$

$$\mathcal{H}_{ii} \equiv \int \Psi_i \mathcal{H} \Psi_i d\tau$$

$$\mathcal{H}_{ij} = \mathcal{H}_{ji} = \int \Psi_i \mathcal{H} \Psi_j d\tau$$

$$S_{ij} = S_{ji} = \int \Psi_i \Psi_j d\tau$$

$$E \sum_i \sum_j c_i c_j S_{ij} = \sum_i \sum_j c_i c_j \mathcal{H}_{ij} \quad \text{veya} \quad E \sum_i \sum_j c_i c_j S_{ji} = \sum_i \sum_j c_i c_j \mathcal{H}_{ji}$$

$$\left(\frac{\partial E}{\partial c_i}\right) \left(\sum_i \sum_j c_i c_j S_{ij}\right) + E \left(\frac{\partial}{\partial c_i}\right) \left(\sum_i \sum_j c_i c_j S_{ji}\right) = \left(\frac{\partial}{\partial c_i}\right) \left(\sum_i \sum_j c_i c_j \mathcal{H}_{ji}\right)$$

$$\left(\frac{\partial E}{\partial c_i}\right) = \frac{\left(\frac{\partial}{\partial c_i}\right) [\sum_i \sum_j c_i c_j \mathcal{H}_{ji} - E(\sum_i \sum_j c_i c_j S_{ji})]}{\sum_i \sum_j c_i c_j S_{ij}} = 0$$

$$\left(\frac{\partial}{\partial c_i}\right) \left[\sum_i \sum_j c_i c_j \mathcal{H}_{ji} - E \left(\sum_i \sum_j c_i c_j S_{ji}\right)\right] = 0$$

$$\left(\frac{\partial}{\partial c_i}\right) \left[\sum_i \sum_j c_i c_j (\mathcal{H}_{ji} - ES_{ji})\right] = 0$$

$$\sum_j c_j (\mathcal{H}_{ji} - ES_{ji}) = 0 \quad ; \quad i = 1, 2, \dots, n \quad ; \quad j = 1, 2, \dots, n$$

$i = 1$ için

$$c_1(\mathcal{H}_{11} - ES_{11}) + c_2(\mathcal{H}_{21} - ES_{21}) + c_3(\mathcal{H}_{31} - ES_{31}) + \dots + c_n(\mathcal{H}_{n1} - ES_{n1}) = 0$$

$i = 2$ için

$$c_1(\mathcal{H}_{12} - ES_{12}) + c_2(\mathcal{H}_{22} - ES_{22}) + c_3(\mathcal{H}_{32} - ES_{32}) + \dots + c_n(\mathcal{H}_{n2} - ES_{n2}) = 0$$

$i = 3$ için

$$c_1(\mathcal{H}_{13} - ES_{13}) + c_2(\mathcal{H}_{23} - ES_{23}) + c_3(\mathcal{H}_{33} - ES_{33}) + \dots + c_n(\mathcal{H}_{n3} - ES_{n3}) = 0$$

...

$i = n$ için

$$c_1(\mathcal{H}_{1n} - ES_{1n}) + c_2(\mathcal{H}_{2n} - ES_{2n}) + c_3(\mathcal{H}_{3n} - ES_{3n}) + \dots + c_n(\mathcal{H}_{nn} - ES_{nn}) = 0$$

$$\begin{vmatrix} \mathcal{H}_{11} - ES_{11} & \mathcal{H}_{21} - ES_{21} & \mathcal{H}_{31} - ES_{31} & \dots & \mathcal{H}_{n1} - ES_{n1} \\ \mathcal{H}_{12} - ES_{12} & \mathcal{H}_{22} - ES_{22} & \mathcal{H}_{32} - ES_{32} & \dots & \mathcal{H}_{n2} - ES_{n2} \\ \mathcal{H}_{13} - ES_{13} & \mathcal{H}_{23} - ES_{23} & \mathcal{H}_{33} - ES_{33} & \dots & \mathcal{H}_{n3} - ES_{n3} \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \\ \mathcal{H}_{1n} - ES_{1n} & \mathcal{H}_{2n} - ES_{2n} & \mathcal{H}_{3n} - ES_{3n} & \dots & \mathcal{H}_{nn} - ES_{nn} \end{vmatrix} = 0$$

Seküler determinant adı verilen bu determinantın açılımıyla bulunan seküler denklemin çözümüyle E enerjisinin farklı değerleri bulunur. Bulunan enerjiler sırayla lineer denklem sisteminde yerine yazılarak c_j parametreleri arasındaki bağıntılara geçilir. Bu eşitlikler ve Ψ deneme fonksiyonunun normalizasyon koşulundan enerjiyi minimum yapan c_j katsayıları bulunarak en doğru dalga fonksiyonuna geçilir.

Eğer, deneme fonksiyonu ortonormal dalga fonksiyonlarının lineer kombinasyonu olarak alınır

$$S_{ij} = S_{ji} = \int \Psi_i \Psi_j d\tau = \delta_{ij}$$

olacağından seküler determinant biraz daha basitleşerek

$$\begin{vmatrix} \mathcal{H}_{11} - E & \mathcal{H}_{21} & \mathcal{H}_{31} & \dots & \mathcal{H}_{n1} \\ \mathcal{H}_{12} & \mathcal{H}_{22} - E & \mathcal{H}_{32} & \dots & \mathcal{H}_{n2} \\ \mathcal{H}_{13} & \mathcal{H}_{23} & \mathcal{H}_{33} - E & \dots & \mathcal{H}_{n3} \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \\ \mathcal{H}_{1n} & \mathcal{H}_{2n} & \mathcal{H}_{3n} & \dots & \mathcal{H}_{nn} - E \end{vmatrix} = 0$$

şeklini alır.