

GERMENYUM MONOHİDRİD İN DÖNME ENERJİLERİNİN RİJİT OLMAYAN
ROTATOR, TİTREŞİM ENERJİLERİNİN DE HARMONİK OLMAYAN OSİLATÖR
MODELLERİ İLE HESAPLANMASI

Mustafa KUMRU

Selçuk Üniversitesi, Fen - Edebiyat Fakültesi, Fizik Bölümü, 42079 KONYA

İzzet KARA

Fırat Üniversitesi, Fen - Edebiyat Fakültesi, Fizik Bölümü 23169 ELAZIĞ

ÖZET

Germanyum monohidridin dönme enerjileri rijit olmayan rotator, titreşim enerjileri harmonik olmayan osilatör modelleri ile, kuantum sayılarının fonksiyonu olarak ve bilgisayar yardımı ile hesaplanmıştır. Rijit olmayan rotator modelinde; dönme enerjileri, $3,46 \times 10^{-22}$ joule ($= 2,162 \times 10^{-3}$ eV) ile $3,507 \times 10^{-19}$ joule ($= 2,192$ eV) arasında değişirken, harmonik olmayan osilatör modelinde titreşim enerjileri; $1,930 \times 10^{-20}$ joule ($= 1,206 \times 10^{-1}$ eV) ile $9,695 \times 10^{-19}$ joule ($= 6,060$ eV) arasında değişmektedir.

SUMMARY

Rotational energies with non-rigid rotator and vibrational energies with anharmonic oscillator models of monohydride germanium were calculated, as functions of quantum numbers, by using a computer. In the non-rigid rotator model; while the rotational energies change between; $3,507 \times 10^{-19}$ Joule ($= 2,192$ eV) and $3,46 \times 10^{-22}$ Joule ($= 2,162 \times 10^{-3}$ eV), in the anharmonic oscillator model the vibrational energies change between; $9,695 \times 10^{-19}$ Joule ($= 6,060$ eV) and $1,930 \times 10^{-20}$ Joule ($= 1,206 \times 10^{-1}$ eV).

1. GİRİŞ

Germanyum atomu, yarı iletkenlik özellikleri sebebiyle teknolojik öneme sahiptir. Özellikle; hidrojen veya karbon ile bağlanmış haldeki Germanyum'un, enerji yasak band aralığı arttığından fotovoltaik aletlerde kullanıma şansı da artmaktadır. Bununla ilgili çalışmalara literatürde oldukça sık rastlanmaktadır [1- 5]

Önceki bir çalışmada, Germanyum monohidrid molekülünün dönme enerjileri rijit rotator, titreşim enerjileri harmonik osilatör modelleri ile incelenmiştir [6]. Bu çalışmada ise; gerçek moleküler davranışlara daha uygun olan, rijit olmayan rotator ve harmonik olmayan osilatör modellerine göre problem ele alınmıştır. Yapılan hesaplamalarda, r. f. sputtering metodu ile elde edilen hidrojenlenmiş germanyum'un infrared spektrumlarından bulunan Ge - H gerilme titreşim frekansı [7] ile periyodik tablodan Ge ve H atomlarının diğer temel özellikleri gözönüne alınmıştır. Önce, iki atomlu bir molekülün dönmesi, rijit olmayan rotator ve titreşimi, harmonik olmayan osilatör modellerine göre incelenerek germanyum monohidride uygulanmıştır. Sonuç ve tartışma kısmında ise bilgisayar yardımıyla hesaplanan değerler verilip tartışılmış ve yorumları yapılmıştır.

2. RİJİT OLMAYAN ROTATOR

Rijit olmayan rotatorun rijit olandan en belirgin farkı dönme sırasında bağ uzunluğunun değişmesidir. Bağ uzunlukları, dönme kuantum sayısı J ile artar. Tüm bağlar gerçekte bir miktar esnektir. J ye bağlı olarak bağ uzunluğundaki artış; iki atomlu bir molekül ne kadar hızlı dönerse, atomları hareket ettiren merkezkaç kuvvetinin o kadar büyük olması gerçeğini yansıtır. Burada esnekliğin iki sonucu ifade edilebilir. Birincisi, esnek bir bağ, atom kütlelerine ve kuvvet sabitine bağlı olan temel bir frekans ile periyodik olarak gerilip sıkışacaktır. J ye bağlı olarak, dönme sabiti B nin değişmesinde kuvvet sabiti de belirli bir rol oynar. Bunun sebebi; bağ ne kadar zayıf olursa, merkezkaç kuvvetleri etkisi ile o kadar kolay eğilip bükülür. İkincisi ise; r ve B niceliklerinin titreşim süresince değişmesidir. Bir dönme süresince birkaç yüz titreşim meydana geldiğinden, r ve B niceliklerinin mikrodalga teknikleri ile ölçülen değerleri, ortalama bir değerdir. B ,

$$B = \frac{h}{8\pi^2 I c} = \frac{h}{8\pi^2 c \mu r^2} \quad (1)$$

eşitliği ile verilir [8]. Burada I ve μ ; sistemin sırasıyla eylemsizlik momenti ve indirgenmiş kütesidir. r dışındaki tüm nicelikler titreşimden bağımsız olduğundan,

$$B \propto 1/r^2 \quad (1')$$

şeklinde yazılabilir. Basit harmonik harekette; moleküler bağ, denge uzaklığının her iki tarafında da eşit miktarda sıkışıp genişlediğinden, uzaklığın ortalama değeri değişmese de, $1/r^2$ nin ortalama değeri, $1/r_d^2$ ye eşit değildir. Burada; r_d , denge uzaklığıdır. Bu fark küçük olsa da, spektroskopik olarak ölçülebilen B deki fark ile karşılaştırıldığında ihmal edilemez.

Bu durumda, B ve r değerleri için, üç farklı değer tanımlamak uygun olur. Denge durumunda çekirdekler arasındaki uzaklık r_d ise, dönme sabiti B_d dir; titreşim taban durumunda ortalama çekirdekler arası uzaklık r_0 ise, dönme sabiti B_0 ; molekülün fazladan bir de titreşim enerjisi varsa, nicelikler r_v ve B_v dir. Burada v , titreşim kuantum sayısıdır. Schrödinger dalga denklemi rijit olmayan bir molekül için çözüldüğünde, dönme enerji düzeyleri,

$$E_J = \frac{h^2}{8\pi^2 I} J(J+1) - \frac{h^4}{32\pi^4 I^2 r^2 k} J^2(J+1)^2 \text{ joule}$$

veya

$$\epsilon_J = E_J / hc = BJ(J+1) - D J^2(J+1)^2 \text{ cm}^{-1} \quad (2)$$

olarak bulunur [8]. Burada , D merkezkaç bükülme sabiti olup,

$$D = \frac{h^3}{32\pi^4 I^2 r^2 k c} \text{ cm}^{-1} \quad (3)$$

şeklinde verilen pozitif bir niceliktir. Denklem (2) yalnızca basit harmonik kuvvet alanı için uygulanır. Kuvvet alanı harmonik olmadığı durumda; ifade,

$$\epsilon_J = BJ(J+1) - DJ^2(J+1)^2 + HJ^3(J+1)^3 + KJ^4(J+1)^4 \dots \text{ cm}^{-1} \quad (4)$$

haline gelir. Burada, H, K, v. b . . . , molekülün geometrisine bağlı sabitlerdir. Bu sabitler, D ile karşılaştırıldığında ihmal edilebilir.

B ve D nin Denklem (1) ve (3) de tanımlanan değerlerinden,

$$D = \frac{16 E^3 \pi^2 \mu c^2}{k} = \frac{4 E^3}{\omega^2} \quad (5)$$

elde edilir. Burada, ω ; bağın titreşim frekansı, k ise kuvvet sabitidir. Titreşim frekansları genellikle 10^3 cm^{-1} ve B de 10 cm^{-1} mertebesinde olduğu bilinmektedir. Dolayısıyla 10^{-3} cm^{-1} mertebesinde olan D , B ye göre çok küçük olur. Bu nedenle, küçük J değerleri için, $D J^2 (J+1)^2$ düzeltme terimi ihmal edilebilir. Fakat, 10 veya daha büyük J değerleri için bu terim fark edilir hale gelir.

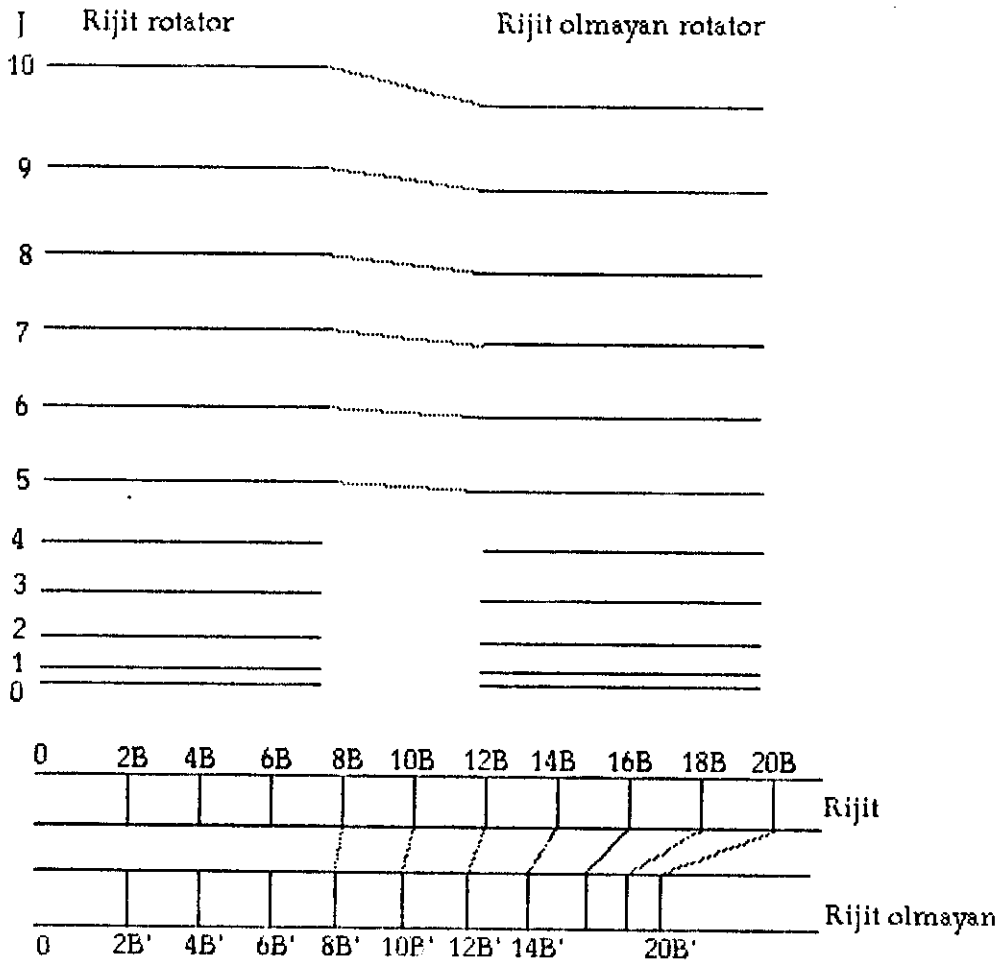
Rijit iki atomlu molekülden rijit olmayan iki atomlu moleküle geçildiğinde, dönme düzeylerinin daralması abartılı olarak Şekil 1 de görülmektedir. Spektrumlar, rijit ve rijit olmayan moleküllere karşılık gelen enerji düzeylerini göstermektedir. Bunlar, geçişleri birleştiren kesikli çizgilerle de karşılaştırılabilir. Rijit olmayan durum için de $\Delta J = \pm 1$ seçim kuralı geçerlidir.

Geçişler için analitik ifade,

$$\begin{aligned} \epsilon_{J+1} - \epsilon_J &= \bar{\nu}_J = B [(J+1)(J+2) - J(J+1)] - D [(J+1)^2 (J+2)^2 - J^2 (J+1)^2] \\ &= 2B (J+1) - 4D (J+1)^3 \quad \text{cm}^{-1} \end{aligned} \quad (6)$$

şeklinde yazılabilir. Burada, $\bar{\nu}_J$; J den $J+1$ e olan yukarı geçişe veya $J+1$ den J ye aşağı geçişe eşit biçimde karşılık gelir. Böylece, esnek rotator spektrumunun, her bir çizgisinin düşük frekanslara yavaşca kayması, yani, $(J+1)^3$ ile artan yer değiştirme dışında, rijit molekülün spektrumuna benzediği, analitik olarak ve Şek. 1 de de görülmektedir.

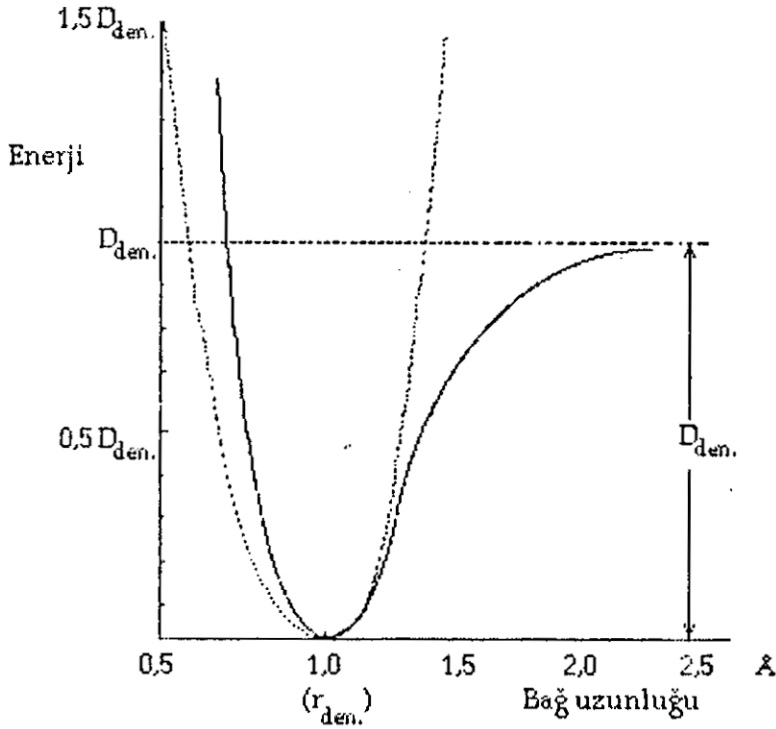
D nin bilinmesi, gözlenen bir spektrumdaki çizgilerden J değerlerinin belirlenmesini sağlar. Bir kaç yalıtılmış geçiş ölçüldüğünde, çizgilerin ortaya çıktığı yeri J değerlerinden belirlemek her zaman kolay değildir. Bununla birlikte, ardışık üç çizginin ölçülmesi şartı ile, geçişlere Denklem (6) nin uygulanması ; B , D ve J için tek değerler verir. Ayrıca D nin bilinmesi; kısmen, iki atomlu bir molekülün titreşim frekansını belirlemede kolaylık sağlar.



Şekil 1 Rijit iki atomlu molekülden rijit olmayan iki atomlu moleküle geçildiğinde, dönme enerji düzeyleri ve dönme spektrumlarındaki değişim. Sağ taraftaki düzeyler $D = 10^{-3}B$ eşitliğini sağlamaktadır.

3. HARMONİK OLMAYAN OSİLATÖR

Gerçek moleküller, her ne kadar esnek olsalar da Hook Kanununa uyacak kadar homojen değildir. Meselâ, atomlar arasındaki bağ gerildiğinde; molekülün atomlarına ayrıldığı yani bağın kopacağı bir noktaya gelir. Böylece, küçük sıkışmalar ve uzamalar için bağ ideal olarak esnek alınsa da, bağ uzunluğunun % 10 undan daha büyük genlikler için oldukça karmaşık bir davranışın gözleneceği kabul edilmelidir. Şekil 2, iki atomlu bir molekülün enerji eğrisinin şeklini, noktalı çizilmiş ideal basit harmonik parabol ile birlikte göstermektedir.



Şekil 2 Harmonik olmayan uzama ve sıkışmalar yapan iki atomlu bir molekülün enerjisi.

Bu eğriyi iyi bir yaklaşım haline koyan bir ampirik ifade, P. M. Morse tarafından türetildiğinden Morse Fonksiyonu olarak adlandırılmıştır [8]. Bu,

$$E = D_{den} [1 - \exp\{a(r_{den} - r)\}]^2 \quad (7)$$

şeklinde verilmiştir. Burada a ; moleküle ait bir sabit, D_{den} ise; ayrışma enerjisidir. (7) denklemi, Schrödinger Denklemi içersinde ($E = 1/2 k (r - r_{den})^2$) değerinin yerine kullanıldığı zaman; izinli titreşim enerji seviyeleri,

$$\epsilon_v = (v + \frac{1}{2}) \omega_{den} - (v + \frac{1}{2})^2 \omega_{den} \chi_{den} \text{ cm}^{-1} \quad (v = 0, 1, 2, \dots) \quad (8)$$

olarak bulunur. Burada ω_{den} ; dalga sayısı cinsinden ifade edilen titreşim frekansı, χ_d ; gerilen bağ titreşimleri için daima küçük ve pozitif ($\approx + 0,01$) olan anharmoniklik sabitidir. Bu nedenle, titreşim seviyeleri artan v ile birlikte hızlı bir şekilde sıklaşır. Bu seviyelerden bazıları Şek. 3 de kabaca gösterilmiştir.

Denklein(8) harmonik olmayan osilâtör için yeniden yazıldığında,

$$\varepsilon_v = \varpi_{den} \left\{ 1 - \chi_{den} \left(v + \frac{1}{2} \right) \right\} \left(v + \frac{1}{2} \right) \quad (9)$$

elde edilir. Bu, harmonik osilâtörün enerji seviyeleri ($\varepsilon_v = (v + 1/2) \varpi_{tit}$) ile karşılaştırılarak,

$$\varpi_{tit.} = \varpi_{den} \left\{ 1 - \chi_{den} \left(v + \frac{1}{2} \right) \right\} \quad (10)$$

yazılabilir. Böylece; harmonik olmayan osilâtör, harmonik osilâtör gibi davranır. Fakat artan v ile azalan bir osilâsyon frekansına sahiptir. $v = -1/2$ ile elde edilen teorik enerji durumu gözönüne alınarak, molekül; sıfır titreşim enerjisi ile denge noktasında olacaktır. Molekülün titreşim frekansı cm^{-1} cinsinden,

$$\varpi_{tit} = \varpi_{den}$$

olur.

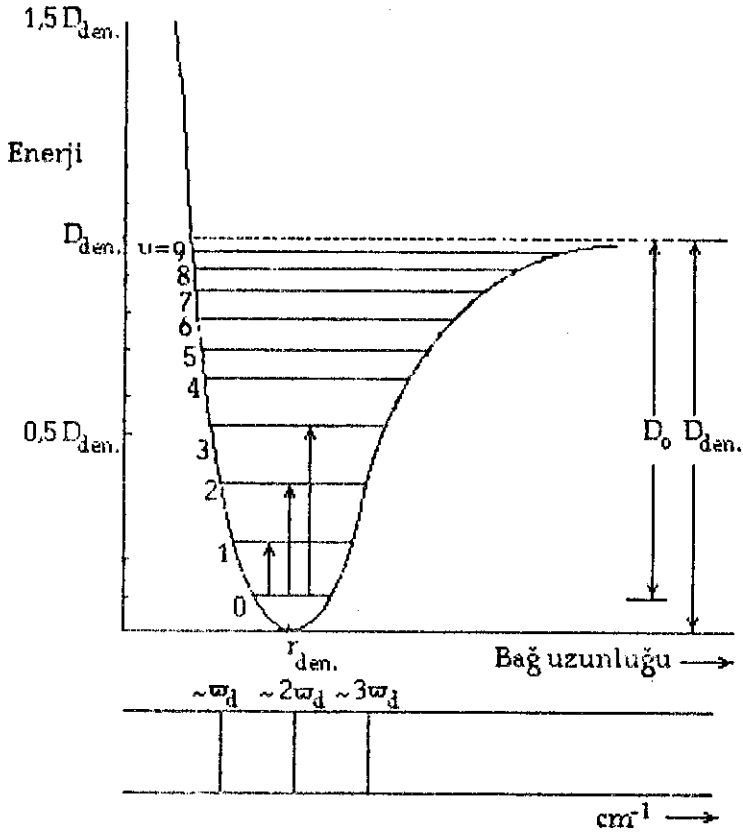
Böylece ϖ_{den} ; harmonik olmayan sistemin deney ile bulunan denge titreşim frekansı olarak tanımlanabilir. Pozitif bir v tam sayısı ile belirlenen herhangi gerçek durum için titreşim frekansı, Denklem (10) ile verilmektedir. Taban durumunda ($v = 0$);

$$\varpi_0 = \varpi_{den} \left(1 - \frac{1}{2} \chi_{den} \right) \text{cm}^{-1}$$

ve

$$\varepsilon_0 = \frac{1}{2} \varpi_{den} \left(1 - \frac{1}{2} \chi_{den} \right) \text{cm}^{-1}$$

eşitliği elde edilir. Dolayısı ile sıfır nokta enerjisinin harmonik osilâtördekinden çok az farklı olduğu görülmektedir. harmonik olmayan osilâtör için seçim kuralları; $\Delta v = \pm 1, \pm 2, \pm 3, \dots$ olacak şekilde bulunur. Böylece, daha büyük atlamaları belirleyen ihtimallerle birlikte harmonik osilâtör ile aynı seçim kuralı geçerlidir. Bunlar teorik olarak gösterilmiş ve hızlı bir şekilde azalan ihtimalle pratikte de gözlenmiştir .



Şekil 3 Harmonik olmayan titreşimler yapan iki atomlu bir molekül için izinli titreşim enerji seviyeleri ve bu seviyeler arasındaki geçişler.

3. SONUÇ VE TARTIŞMA

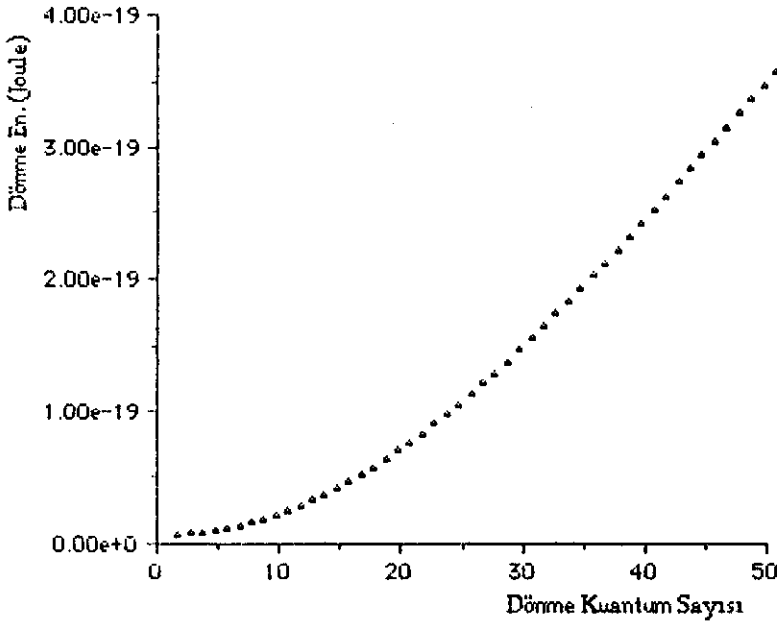
Germanyum monohidridin dönme enerjileri rijit olmayan rotator, titreşim enerjileri harmonik olmayan osilatör modeline göre ve kuantum sayılarına bağlı olarak hesaplanmıştır. Fortran programı yardımı ile yapılan hesaplamada; J dönme ve v titreşim kuantum sayısı olarak; 0 ile 50 arasındaki tamsayılar seçilmiştir. Atomik kütleler; H : 1,00 a. k. b., Ge : 72,59 a. k. b., Ge - H gerilme titreşim frekansı; 1950 cm^{-1} , anharmoniklik sabiti χ_d ; 0,01 olarak alınmıştır. Atomlar arası uzaklığın J dönme kuantum sayısına bağlı olarak değişimi diğer parametreler yanında ihmal edilebilecek kadar küçük olduğundan, $1,4 \text{ \AA}$ olarak sabit kabul edilmiştir.

Şekil 4 ve Şekil 5 de; yukardaki şartlar çerçevesinde joule ve eV cinsinden hesaplanan Ge - II dönme enerjilerinin dönme kuantum sayısına bağlı olarak değişimini veren grafikler görülmektedir. Denklem (2) gözönüne alındığında bu beklenen bir sonuçtur.

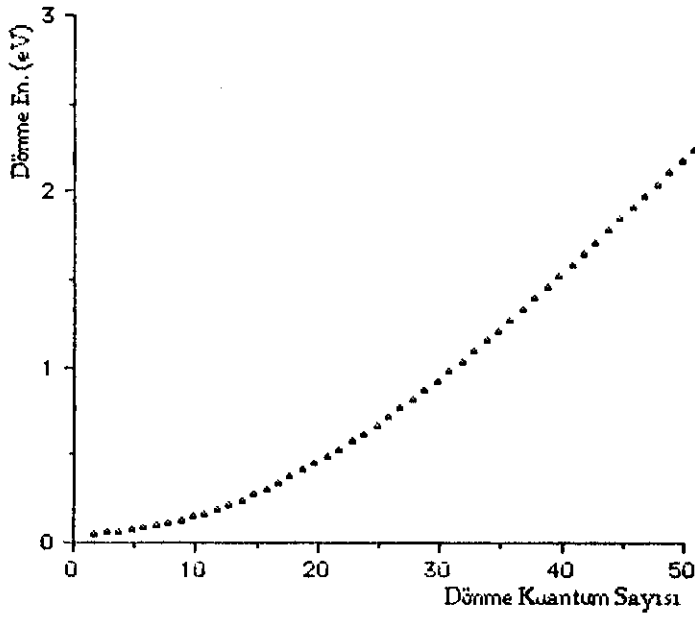
Şek. 6 ve Şek. 7 de; yine aynı şartlarda Ge - II titreşim enerjilerinin, titreşim kuantum sayısına göre değişimleri joule ve eV olarak görülmektedir. Denklem (8) gözönüne alındığında bunun da uygun bir sonuç olduğu açıktır.

Enerjilerin eV cinsinden tekrar hesaplanarak kuantum sayılarına göre grafiklerinin çizilmesinin başlıca sebebi; enerjinin bu birimlerde ifadesinin daha çok kullanılır olması ve daha anlaşılır bulunmasındandır.

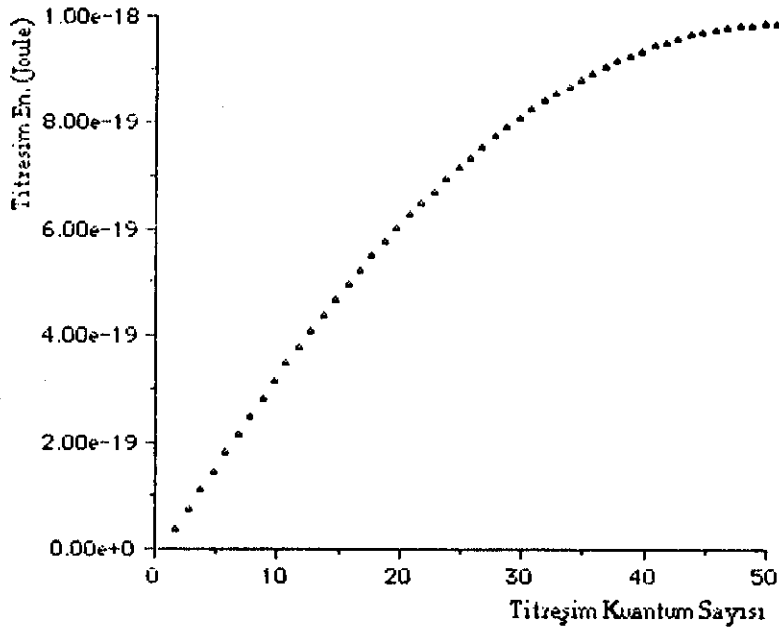
Kütleleri birbirine yakın iki atomlu moleküllerde titreşim enerjileri yaklaşık olarak dönme enerjilerinin 1000 katı olduğu bilinmektedir. Burada bu değer 10 a kadar düştüğü görülmektedir. Bunun sebebinin, germanium atomunun hidrojen atomundan yaklaşık 72 kat daha büyük olması gösterilebilir. Yapılan bu çalışma, diğer iki atomlu moleküllere de uygulanabilir.



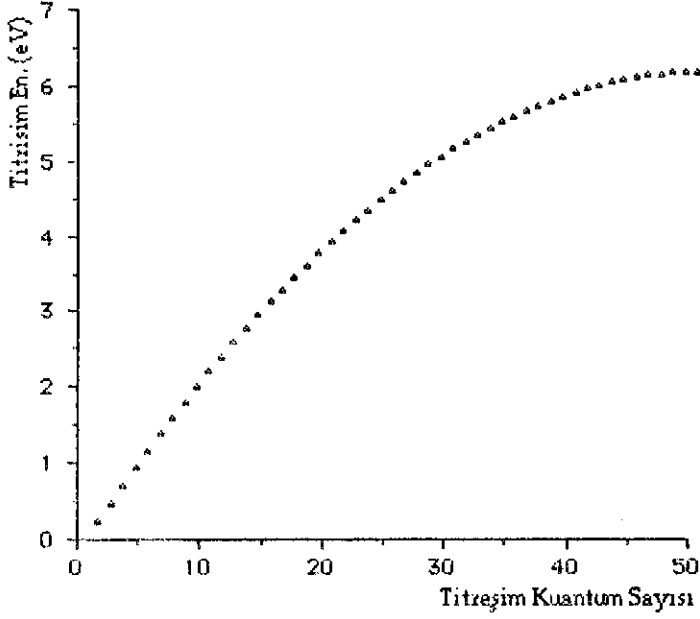
Şekil 4 Dönme enerjilerinin, J dönme kuantum sayısına göre değişimi. Enerji joule cinsinden alınmıştır.



Şekil 5 Dönme enerjilerinin, J dönme kuantum sayısına göre değişimi. Enerji eV olarak alınmıştır.



Şekil 6 Titreşim enerjilerinin, v titreşim kuantum sayısına göre değişimi. Enerji joule cinsinden alınmıştır.



Şekil 7 Titresim enerjilerinin, n titresim kuantum sayısına göre değişimi. Enerji eV olarak alınmıştır.

4. KAYNAKLAR

- [1]. D. Bermejo and M. Cardona, "Infrared Absorption in Hydrogenated Amorphous and Crystallized Germanium", *Journal of Non-Crystalline Solids* 32, 421 - 430 (1979)
- [2]. R. A. Rudder, J. W. Cook, Jr., and G. Lucovsky, "High Photoconductivity in Magnetron Sputtered Amorphous Hydrogenated Germanium Films", *Appl. Phys. Lett.* 43, 871 - 873 (1983)
- [3]. G. Lucovsky, S. S. Chao, J. Yang, J. E. Tyler, R. C. Ross, and W. Czubytyj, "Chemical Bonding of Hydrogen and Oxygen in Glow-Discharge-Deposited Thin Films of a-Ge:H and a-Ge:(H,O)", *Physical Review B* 31, 2190 - 2197 (1985)
- [4]. J. S. Payson and R. C. Ross, "Optical and Electronic Properties of Plasma Deposited a-Ge:H", *Journal of Non-Crystalline Solids*, 77 & 78, 579-582 (1985)

- [5]. D. A. Anderson and W. E. Spear, " Electrical and Optical Properties of Amorphous Silicon Carbide, Silicon Nitride and Germanium Carbide Prepared by the Glow Discharge Technique" , Plilosophical Magazine, 35, 1 - 16 (1977)
- [6]. M. Kumru , I. Kara, " Ge - H in Titreşim ve Dönme Enerjilerinin Bilgisayar Yardımıyla Karşılaştırma Olarak İncelenmesi " , Uluslararası Bilgisayar Uygulamaları Sempozyumu , Konya , 9-10 Haziran, 323 - 333 (1993).
- [7]. M. Kumru , " A Comparision of the Optical, IR , ESR and Conductivity Properties of a - Ge_{1-x} C_x: H with a - G : H and a - Ge Thin Films Prepared by R. F. Sputtering. " Thin Solid Films, 198 , 75 - 84 (1991).
- [8]. C. N. Banwell , " Fundamentals of Molecular Spectroscopy " , McGraw - Hill , London , (1983)

TEŞEKKÜR

Konu ile ilgili yararlı tartışmalar için, Prof. Dr. İsrail GUSEİNOV ve Prof. Dr. Hüseyin YÜKSEL e teşekkür ederiz.