

T.C.
FIRAT ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**HİDROJEN İYONU İLE HİDROJEN MOLEKÜLÜ ETKİLEŞMESİNDE
KUASİKLASİK YÖRÜNGE METODU KULLANILARAK REAKSİYON TESİR
KESİTLERİNİN HESAPLANMASI**

İskender MUZ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

FİZİK ANABİLİM DALI

ELAZIĞ - 2009

T.C.
FIRAT ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**HİDROJEN İYONU İLE HİDROJEN MOLEKÜLÜ ETKİLEŞMESİNDE
KUASİKLASİK YÖRÜNGE METODU KULLANILARAK REAKSİYON TESİR
KESİTLERİNİN HESAPLANMASI**

İskender MUZ

YÜKSEK LİSANS TEZİ
FİZİK ANABİLİM DALI

Bu tez, tarihinde aşağıda belirtilen jüri tarafından oybirliği /oyçokluğu ile başarılı / başarısız olarak değerlendirilmiştir.

Danışman: Doç. Dr. Niyazi BULUT

Üye: Prof. Dr. Memet ŞEKERCİ

Üye: Yrd. Doç. Dr. Esat GÜZEL

Bu tezin kabulü, Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun/...../..... tarih ve sayılı kararıyla onaylanmıştır.

TEŞEKKÜR

Hidrojen İyonu ile Hidrojen Molekölü Etkileşmesinde Kuasiklasik Yörünge Metodu Kullanılarak Reaksiyon Tesir Kesitlerinin İncelenmesi' adlı yüksek lisans tez çalışmalarım süresince ilgi ve desteğini esirgemeyen, derin bilgi ve tecrübelerinden yararlandığım hocam Doç. Dr. Niyazi BULUT' a saygı ve teşekkürlerimi sunarım.

Yüksek lisans ders semineri aşamasında yardımını gördüğüm Sayın Doç. Dr. Sinan AKPINAR' a saygılarımı sunarım.

Tez çalışmam süresince zaman zaman bilgilerinden yaralandığımız İspanya Complutense Üniversitesi öğretim üyelerinden Prof. F. J. Aoiz, Prof. L. Banares ve Dr. J. F. Castillo ya teşekkür ederiz.

Bu tez çalışması Fırat Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri (FÜBAP-1775) tarafından desteklenmiştir.

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa No</u>
İÇİNDEKİLER.....	I
ŞEKİLLER LİSTESİ.....	III
ÖZET.....	V
ABSTRACT.....	VI
1. GİRİŞ.....	1
2. KLASİK MEKANİĞİN TEMELLERİ.....	3
2.1. NEWTON DENKLEMLERİ.....	3
2.2. LAGRANGE DENKLEMLERİ.....	4
2.2.1. GENELLEŞTİRİLMİŞ KOORDİNATLAR.....	5
2.2.2. GENELLEŞTİRİLMİŞ LAGRANGE DENKLEMLERİ.....	6
2.3. HAMILTON DENKLEMLERİ.....	7
3. KUASİKLASİK YÖRÜNGE METODUNDA RASTGELE SEÇME VE SAYISAL ANALİZ YÖNTEMLERİ.....	10
3.1. MONTE-CARLO YÖNTEMLERİ.....	10
3.1.1. MONTE-CARLO METODUNUN MATEMATİKSEL ANALİZİ.....	11
3.2. RUNGE-KUTTA YÖNTEMLERİ.....	14
3.2.1. İKİNCİ DERECEDEKİ RUNGE-KUTTA YÖNTEMİ.....	16
3.2.2. DÖRDÜNCÜ DERECEDEKİ RUNGE-KUTTA YÖNTEMİ.....	17
3.3. HAMMING PREDİCTOR CORRECTOR(KESTİRME-DÜZELTME) YÖNTEMLERİ.....	18
4. KUASİKLASİK YÖRÜNGE METODU ve HAREKET DENKLEMLERİ.....	21
4.1. BAŞLANIÇ ŞARTLARI.....	30
4.2. YÖRÜNGENİN HESAPLANMASI.....	34
4.3. ÜRÜN ANALİZİ.....	36
5. REAKSİYON TESİR KESİTLERİ ve HIZ SABİTLERİ.....	42
6. $H^+ + H_2 \rightarrow H_2^+ + H$ REAKTİF SAÇILMA PROBLEMİ.....	45

6.1. BORN-OPPENHEIMER YAKLAŞIMI.....	45
6.2. $H^+ + H_2$ SİSTEMİNİN POTANSİYEL ENERJİ YÜZEYİ.....	48
7. SONUÇLAR ve TARTIŞMA.....	51
8. KAYNAKLAR.....	67
9. ÖZGEÇMİŞ.....	71

ŞEKİLLER LİSTESİ

Sayfa No:

Şekil3.1. Gelişi güzel sayıların frekansa bağlı grafiği.....	11
Şekil3.2. Bir adımlı Runge – Kutta Yönteminin grafik gösterimi.....	15
Şekil3.3. Dördüncü dereceden Runge-Kutta yöntemiyle eğim tahminlerinin grafikte açıklanması.....	18
Şekil3.4. Adi diferansiyel denklemlerin çözümü (a) bir adımlı (b) çok adımlı yöntemler arasındaki temel farkın grafik açıklaması.....	19
Şekil4.1. A+BC etkileşmesinde uzay merkezli referans kartezyen koordinatlardaki konumlar.....	22
Şekil4.2. A+BC etkileşmesinde herhangi bir eksen üzerinde seçilen cisim merkezli referans sisteminin şematik gösterimi.....	25
Şekil4.3. A+BC etkileşmesinde çekirdekler arası uzaklıkların şematik görünümünü.....	27
Şekil4.4. Bir A atomu ile iki atomlu bir BC molekülü etkileşmesinde değişkenlerin gösterimi.....	31
Şekil4.5. Tek adımlı yöntemiyle eğim tahmininin yapılması.....	35
Şekil4.6. Ani değişim gösteren yörünge örneği.....	36
Şekil5.1. A+BC→A+BC reaktif olmayan saçılması için çekirdekler arası uzaklıkların zamanla değişimi.....	43
Şekil5.2. A+BC→AB+C reaktif saçılması için çekirdekler arası uzaklıkların zamana bağlı olarak değişimi.....	43
Şekil7.1. Giriş kanalında (a) İki atomlu molekülün(H ₂) potansiyel eğrisi. (b) İyon(H ⁺) ile iki atomlu molekül(H ₂) sisteminin etkileşme potansiyel eğrisi. (c) Her iki potansiyel eğrisinin karşılaştırılması.....	52
Şekil7.2. H ⁺ +H ₂ potansiyel enerji yüzeyinin üç boyutlu ve kontür çizimi.....	53
Şekil7.3. Jacobi koordinatlarda H ⁺ +H ₂ etkileşmesinin potansiyel enerji yüzeyinin kontür çizimi.....	55

Şekil7.4. Şekil 3 ile aynı fakat sabit R ve θ değerleri için tek boyutta potansiyel enerjinin değişim grafiği.....	56
Şekil7.5. $H^+ + H_2$ etkileşmesinde kuasiklasik yörünge metodu kullanılarak elde edilen birkaç farklı yörünge. a) ve c) reaksiyonla sonuçlanan yörünge b) ise inelastik-elastik yörüngeyi göstermektedir.....	57
Şekil7.6. $v=0, j=0$ başlangıç kuantum durumundan ürün molekülün ($v'=0, 1, 2, 3$) titreşim dönme kuantum durumlarına geçiş için reaksiyon ihtimaliyeti.....	59
Şekil7.7. Şekil 6 ile aynı olup kuantum mekaniksel sonuçlar ile kuasiklasik yörünge metodu sonuçlarının karşılaştırılması.....	60
Şekil7.8. $v=0, j=0$ başlangıç kuantum durumundan ürün molekülün bütün dönme ve titreşim kuantum durumlarına geçiş için toplam reaksiyon ihtimaliyeti.....	61
Şekil7.9. $v=0, j=0$ başlangıç kuantum durumundan ürün molekülün bütün dönme ve titreşim kuantum durumlarına geçiş için kuantum mekaniksel metotlar ile klasik metodun toplam reaksiyon ihtimaliyetinin karşılaştırılması.....	62
Şekil7.10. $v=0, j=0, 1, 2, 3$ kuantum durumları için toplam reaksiyon tesir kesitleri.....	63
Şekil7.11. $v=0, j=0, 1, 2, 3$ kuantum durumları için toplam reaksiyon tesir kesitleri.....	64
Şekil7.12. $v=0, j=0, 1, 2, 3$ kuantum durumları için reaksiyon hız sabitleri.....	65

ÖZET

YÜKSEK LİSANS TEZİ

HİDROJEN İYONU İLE HİDROJEN MOLEKÜLÜ ETKİLEŞMESİNDE KUASİKLASİK YÖRÜNGE METODU KULLANILARAK REAKSİYON TESİR KESİTLERİNİN HESAPLANMASI

İskender MUZ

Fırat Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Fizik Anabilim Dalı

2009, Sayfa:70

Bu çalışmada Kuasiklasik yörünge metodu kullanılarak $H^+ + H_2$ reaksiyonu için reaksiyon ihtimaliyetleri, toplam tesir kesitleri ve reaksiyon hız sabitleri hesaplandı.

Reaksiyon ihtimaliyetleri, tesir kesitleri ve hız sabitlerinin hesaplanması için F. J. Aoiz in geliştirdiği kuasiklasik yörünge kodları kullanıldı. Potansiyel enerji yüzeyi detaylı olarak test edildi. Kuasiklasik yörünge metodu hesaplamalarında, başlangıç şartları Monte-Carlo deneme metodu kullanılarak ve Hamilton denklemlerini integre etmek için her bir zaman adımında Hamming metodu kullanıldı. Hem toplam enerji hem de açısal momentumun korunumu dikkatli bir şekilde kontrol edildi.

0.005 – 1.6 eV enerji aralığında reaksiyon ihtimaliyetlerini hesaplamak için rastgele ve düzenli olarak seçilen 200.000 yörünge grubu hesaplandı.

Kuasiklasik yörünge metodunda reaksiyon ihtimaliyetlerinden toplam tesir kesitleri elde edildi. Belli bir başlangıç kuantum durumu için bütün enerjiler üzerinden toplam tesir kesitinin Boltzman dağılımı yardımıyla ortalaması alınarak reaksiyon hız sabitleri hesaplandı.

Anahtar Kelimeler: Reaktif Saçılma, Reaksiyon İhtimaliyetleri, Reaksiyon Tesir Kesitleri, Reaksiyon Hız Sabitleri.

ABSTRACT

MASTER THESIS

THE CALCULATION OF REACTION CROSS SECTIONS FOR INTERACTION OF HYDROGEN ION WITH HYDROGEN MOLECULE USING THE QUASICLASSICAL TRAJECTORY METHOD

İskender MUZ

Fırat University

Graduate School of Natural Applied Sciences

Department of Physics

2009, Page:70

In this study, the reaction probabilities, total cross section and rate constants of the $H^+ + H_2$ reaction have been calculated by means of the quasiclassical trajectory method.

The quasiclassical trajectory code developed by F. J. Aoiz has been used for the calculation of reaction probabilities, cross-sections and rate coefficients. Potential energy surfaces were tested in detail. The quasiclassical trajectory method calculations employed a standard Monte Carlo sampling of the initial conditions and the step adoptive Hamming method has been used to integrate the set of Hamilton equations. We have carefully checked the conservation of both the total energy and angular momentum.

Reaction probabilities as a function of collision energy have been calculated by running a batch of 2×10^5 trajectories at randomly and uniformly sampled collision energies for the range of 0.005 – 1.6 eV for a zero impact parameter.

Total cross sections have been obtained from the corresponding quasiclassical reaction probabilities. The initial state selected reaction rate constants were calculated by Boltzmann averaging of the total cross section over all energies.

Key Words: Reactive Scattering, Reaction Probability, Reaction Cross Section, Reaction Rate Constants.

1. GİRİŞ

Reaktif saçılmanın dinamiği üzerine ilk teorik çalışmalar 1930 lu yıllarda klasik yörünge hesaplamaları ile başlamıştır [1,2]. 1960 lı yıllardan beri ise hızlı gelişmeler neticesinden kuasiklasik metot geliştirilmiştir.

Kuasiklasik metot ilk olarak 1965 yılında Karplus tarafından kullanıldı [3]. Karplus H_3 molekülünün potansiyel enerji yüzeyini göz önüne alarak bu potansiyel enerji yüzeyi üzerinde çekirdeklerin hareketleri için hareket denklemlerini çözmek suretiyle reaksiyon tesir kesitleri ve hız sabitleri gibi fiziksel büyüklükleri hesapladı. Yine burada başlangıç şartları Monte Carlo metodu ile belirlendi. Karplus' un bu çalışmasından sonra kuasiklasik yörünge metodu reaksiyon dinamiği çalışmalarında kullanılabilir standart bir metot haline geldi [41-43].

Kuasiklasik kelimesindeki 'Kuasi' ön eki, başlangıç şartı anlamına gelmektedir. Kuasiklasik yörünge metodunda, reaksiyona girecek olan molekül başlangıçta belli bir kuantum seviyesinde kabul edilir ve molekül üzerine belli bir kinetik enerjiye sahip olan atom gönderilir.

Bir A atomu ile iki atomlu bir BC molekülünün etkileşmesi düşünüldüğünde, A atomu ve BC iki atomlu molekülü için bütün hareket denklemleri klasik olarak tanımlanır. Fakat burada reaksiyona başlamadan önce ön şart olarak BC hedef molekülünün bir kuantum seviyesinde olduğu kabul edilir. Reaksiyona giren atom ve iki atomlu molekülün Kuasiklasik yörünge metodu ile incelenmesinde çekirdeklerin hareketi klasik Hamiltonyen cinsinden tanımlanır. Bu Hamiltonyen denklemlerinin konuma ve momentuma göre değişimi Hamilton hareket denklemlerini verir. Atom molekül etkileşme problemlerinin klasik olarak incelenmesi bu Hamilton hareket denklemlerinin nümerik olarak çözümüne dayanır. Atom molekül etkileşmeleri süresince Hamilton hareket denklemlerinin çözümü sonucunda her bir atomun konumu ve momentumu belirlenebilir. Atomun her bir zaman adımında belirlenen konumlarının birleştirilmesiyle atomun yörüngesi elde edilebilir.

Kuasiklasik yörünge metodunda başlangıç şartları belirlendikten sonra farklı başlangıç şartları için, Hamilton hareket denklemlerinin çözülmesi sonucu çok sayıda atom yörüngesi elde edilir. Bu yörüngelerin incelenmesi sonucunda atom molekül etkileşmesinin reaktif saçılma ile sonuçlanıp sonuçlanmadığına karar verilir ve reaksiyon olasılıkları hesaplanır.

1970 ve 1980 li yıllarda kuantum mekaniksel bazı yaklaşımların gelişmesi ile reaksiyon dinamiği hem Kuasiklasik yörünge metodu hem de kuantum mekaniksel metotlar ile incelenmeye başlandı [4]. Kuasiklasik veya klasik metot ile elde edilen sonuçlar deneysel sonuçlar ile doğrudan karşılaştırma imkânına sahiptir.

Son yıllarda atom moleköl etkileşmelerinin Kuasiklasik yörünge metodu ile incelenmesi sonucu elde edilen fiziksel sonuçların kuantum mekaniksel ve deneysel sonuçlar ile karşılaştırıldığında uyum içerisinde olduğu görülmüştür [5,6,7].

Bu tez çalışmasında kuasiklasik yörünge metodu kullanılarak toplam açısal momentum kuantum sayısının sıfır ve sıfırdan büyük bazı değerleri için reaksiyon hesaplandı. Bu tez çalışmasında amaç reaksiyon tesir kesitlerini hesaplamaktır. Bunun için önce reaksiyon ihtimaliyetleri elde edilecektir. Bu ihtimaliyetlerden faydalanarak toplam tesir kesitleri hesaplanacaktır. Bu hesaplamalar, inceleyeceğimiz sistem için ($H^+ + H_2$) daha önceden hesaplanmış bir potansiyel enerji yüzeyi üzerinde yapılacak ve elde edilecek olan klasik sonuçlar kuantum mekaniksel sonuçlar ile karşılaştırılacaktır.

2. KLASİK MEKANİĞİN TEMELLERİ

Uygulanan kuvvet etkisiyle duran cisimlerin ezilmesi, burulması, uzaması, elastikliği, plastikliği ve kopması gibi şekil değiştirme özellikleri yanında hareket eden cisimlerin konumu, hızı, ivmesi, momentumu, kinetik enerjisi, potansiyel enerjisi ve yaptıkları iş klasik mekanik içinde incelenir. Enerjinin sürekli olarak alınıp verilebildiği varsayımına uyan klasik mekaniksel incelemeler birbirine özdeş olan Newton, Lagrange ya da Hamilton denklemlerinden biri ile yapılır.

2.1. Newton Denklemleri

Kütlesi m_i olan bir parçacığın x yönündeki kinetik enerjisinden yola çıkılarak sırasıyla;

$$T = \frac{m_i \dot{x}_i^2}{2} \quad (2.1.1)$$

$$\frac{\partial T}{\partial \dot{x}_i} = m_i \dot{x}_i \quad (2.1.2)$$

ve

$$\frac{d}{dt} \frac{\partial T}{\partial \dot{x}_i} = \frac{d(m_i \dot{x}_i)}{dt} = m_i \left(\frac{dx_i}{dt} \right) = m_i \ddot{x}_i = F_x \quad (2.1.3)$$

momentum ve kuvvet eşitlikleri, mekanik enerjinin korunduğu sistemlerdeki potansiyel enerji için ise

$$F_x = -\nabla_x V \quad (2.1.4)$$

eşitliği yazılabilir. y ve z yönleri içinde benzer denklemler geçerli olacağından mekanik enerjinin korunduğu sistemler için Newton' un ikinci yasasından yola çıkarak sırasıyla aşağıdaki

$$F_x = m_i \ddot{x}_i = \left(\frac{d}{dt} \right) \left(\frac{\partial T}{\partial \dot{x}_i} \right) = -\frac{\partial V}{\partial x_i} , \left(\frac{d}{dt} \right) \left(\frac{\partial T}{\partial \dot{x}_i} \right) + \frac{\partial V}{\partial x_i} = 0 \quad (2.1.5)$$

$$F_y = m_i \ddot{y}_i = \left(\frac{d}{dt} \right) \left(\frac{\partial T}{\partial \dot{y}_i} \right) = -\frac{\partial V}{\partial y_i} , \left(\frac{d}{dt} \right) \left(\frac{\partial T}{\partial \dot{y}_i} \right) + \frac{\partial V}{\partial y_i} = 0 \quad (2.1.6)$$

$$F_z = m_i \ddot{z}_i = \left(\frac{d}{dt} \right) \left(\frac{\partial T}{\partial \dot{z}_i} \right) = -\frac{\partial V}{\partial z_i} , \left(\frac{d}{dt} \right) \left(\frac{\partial T}{\partial \dot{z}_i} \right) + \frac{\partial V}{\partial z_i} = 0 \quad (2.1.7)$$

eşitlikler bulunur. Buna göre, bir sistemdeki her parçacık için üç Newton denklemi yazılmaktadır. Son eşitliklerde hem kinetik enerji hem de potansiyel enerji yer almaktadır.

2.2. Lagrange Denklemleri

Lagrange, hızlara bağlı kinetik enerji ile konumlara bağlı potansiyel enerji ifadesi arasındaki farkı alarak hem konumlara hem de hızlara bağlı olan

$$L(x_i, y_i, z_i, \dot{x}_i, \dot{y}_i, \dot{z}_i) = T(\dot{x}_i, \dot{y}_i, \dot{z}_i) - V(x_i, y_i, z_i) \quad (2.2.1)$$

şeklinde bir nicelik tanımlamıştır. Lagrange fonksiyonu adı verilen bu niceliğin Newton denklemleri olarak bilinen son üç eşitlik ile birleştirilmesinden sırasıyla

$$\left(\frac{d}{dt}\right)\left(\frac{\partial L}{\partial \dot{x}_i}\right) - \frac{\partial L}{\partial x_i} = 0 \quad (2.2.2)$$

$$\left(\frac{d}{dt}\right)\left(\frac{\partial L}{\partial \dot{y}_i}\right) - \frac{\partial L}{\partial y_i} = 0 \quad (2.2.3)$$

$$\left(\frac{d}{dt}\right)\left(\frac{\partial L}{\partial \dot{z}_i}\right) - \frac{\partial L}{\partial z_i} = 0 \quad (2.2.4)$$

şeklindeki Lagrange denklemleri bulunur. Buna göre, her parçacık için üç Lagrange denklemi yazılabilmektedir.

2.2.1. Genelleştirilmiş Koordinatlar

Kartezyen koordinatlarda bir parçacık için x, y ve z olmak üzere üç bağımsız koordinat, N bağımsız parçacık için ise 3N bağımsız koordinat vardır. Eğer, moleküllerdeki atomlarda olduğu gibi parçacıklar birbirine bağlı ise yani bu koordinatları birbirine bağlayan k bağımsız denklem yazılabiliyorsa geriye 3N-k bağımsız koordinat kalır. Bağımsız koordinatların sayısına parçacıklardan oluşan sistemin serbestlik derecesi denir. Bu nedenle kartezyen koordinatlara bağlı olan 3N-k tane yeni koordinat seçilir. Zamana bağlı olarak da değişen ve genelleştirilmiş koordinatlar adı verilen bu nicelikler genel olarak $q_1, q_2, \dots, q_{3N-k}$ şeklinde gösterilmektedir. Silindirik, küresel ve kutupsal koordinat sistemlerinde olduğu gibi genelleştirilmiş koordinatlar bir uzunluk ya da bir açı olarak seçilebilmektedir. Her m_i kütleli parçacık için kartezyen koordinatları genelleştirilmiş koordinatların hepsine ya da birkaçına bağlayan

$$x_i = x_i(q_1, q_2, \dots, q_{3N-k}) \quad (2.2.1.1)$$

$$y_i = y_i(q_1, q_2, \dots, q_{3N-k}) \quad (2.2.1.2)$$

$$z_i = z_i(q_1, q_2, \dots, q_{3N-k}) \quad (2.2.1.3)$$

şeklinde üç eşitlik yazılabilmektedir. Tersine, genelleştirilmiş koordinatlarda sistemi oluşturan parçacıkların kartezyen koordinatların hepsine ya da birkaçına ve zamana bağlı olarak

$$q_j = q_j(x_1, y_1, z_1, \dots, z_N, t) \quad (2.2.1.4)$$

şeklinde yazılabilmektedir. Buna göre, q_j genelleştirilmiş koordinatlarının zamana göre türevine eşit olan genelleştirilmiş hız $dq_j / dt = \dot{q}_j$ şeklinde gösterilir. Potansiyel enerji $V \equiv V(q_j, t)$ şeklinde genelleştirilmiş koordinatlara ve zamana, kinetik enerji, ise $T \equiv T(\dot{q}_j)$ şeklinde genelleştirilmiş hızlara bağlıdır. Nabla operatörünün tanımı göz önüne alınarak mekanik enerjinin korunduğu sistemler için genelleştirilmiş kuvvet

$$F_i = \sum_j F_j \cdot \left(\frac{\partial r_j}{\partial q_i} \right) = - \sum_j \nabla_j V \cdot \left(\frac{\partial r_j}{\partial q_i} \right) = - \frac{\partial V}{\partial q_i} \quad (2.2.1.5)$$

şeklinde tanımlanır.

2.2.2. Genelleştirilmiş Lagrange denklemleri

Lagrange fonksiyonu $L \equiv L(q_1, q_2, \dots, q_{3N-k}, \dot{q}_1, \dot{q}_2, \dots, \dot{q}_{3N-k})$ şeklinde genelleştirilmiş koordinatlara ve genelleştirilmiş hızlara bağlı olarak yazılabilmektedir. Kartezyen koordinatlardan genelleştirilmiş koordinatlara geçildiğinde Lagrange denklemi şekil olarak değişmeden kalmaktadır. Buna göre, kartezyen koordinatlar için yazılanlardan sezgi ile genelleştirilmiş Lagrange denklemi için doğrudan

$$\frac{d}{dt} \left(\frac{\partial L}{\partial \dot{q}_j} \right) - \frac{\partial L}{\partial q_j} = 0 \quad (2.2.2.1)$$

eşitliği yazılabilir. $L = T - V$ şeklinde tanımlanan Lagrange fonksiyonundaki T kinetik enerjisinin yalnızca $\dot{q}_j$ genelleştirilmiş hıza, V potansiyel enerjisinin ise yalnızca q_j genelleştirilmiş koordinatlara bağlı olduğu göz önüne alınarak genelleştirilmiş momentum ve genelleştirilmiş kuvvet için yukarıda türetilen diğer bağıntılardan da yararlanılarak sırasıyla

$$p_j = \left(\frac{\partial T}{\partial \dot{q}_j} \right) = \left(\frac{\partial L}{\partial \dot{q}_j} \right) \quad (2.2.2.2)$$

$$\dot{p}_j \equiv F_j = -\frac{\partial V}{\partial q_j} = \frac{\partial L}{\partial q_j} \quad (2.2.2.3)$$

eşitlikleri yazılabilir. Böylece, bir parçacık için ikinci mertebeden üç diferansiyel denklem yerine birinci mertebeden altı diferansiyel denklem yazılarak daha kolay çözüm yapılır.

2.3. Hamilton Denklemleri

Hamilton, Lagrange fonksiyonu genelleştirilmiş momentum ve genelleştirilmiş kuvvet tanımlarından yola çıkarak kendi adına izafeten Hamiltonyen adı verilen $H(p, q, t)$ fonksiyonu ve Hamilton hareket denklemleri adı verilen eşitlikleri sırasıyla aşağıdaki gibi türetmiştir.

$$L(q, \dot{q}, t) = T(\dot{q}) - V(q, t), \quad \frac{\partial L}{\partial \dot{q}_j} = p_j, \quad -\frac{\partial V}{\partial q_j} = \left(\frac{d}{dt} \right) \left(\frac{\partial L}{\partial \dot{q}_j} \right) = \dot{p}_j = F_j \quad (2.3.1)$$

$$dL = \sum \left(\frac{\partial L}{\partial q_j} \right) dq_j + \left(\frac{\partial L}{\partial \dot{q}_j} \right) d\dot{q}_j + \left(\frac{\partial L}{\partial t} \right) dt \quad (2.3.2)$$

$$dL = \sum (\dot{p}_j dq_j + p_j d\dot{q}_j) + \left(\frac{\partial L}{\partial t} \right) dt \quad (2.3.3)$$

$$d \sum p_j \dot{q}_j \equiv \sum (p_j d\dot{q}_j + \dot{q}_j dp_j) \quad (2.3.4)$$

$$dH \equiv d \sum (p_j \dot{q}_j - L) = \sum (\dot{q}_j dp_j - \dot{p}_j dq_j) - \left(\frac{\partial L}{\partial t} \right) dt \quad (2.3.5)$$

$$H(p, q, t) \equiv \sum p_j \dot{q}_j - L \quad (2.3.6)$$

$$dH = \left(\frac{\partial H}{\partial p_j} \right) dp_j + \left(\frac{\partial H}{\partial q_j} \right) dq_j + \left(\frac{\partial H}{\partial t} \right) dt \quad (2.3.7)$$

$$\frac{\partial H}{\partial p_j} = \dot{q}_j, \quad \frac{\partial H}{\partial q_j} = -\dot{p}_j, \quad \frac{\partial H}{\partial t} = -\frac{\partial L}{\partial t} \quad (2.3.8)$$

Son üç eşitlikte verilen ve birinci mertebeden basit birer diferansiyel denklem olan Hamilton hareket denklemleri Newton ve Lagrange denklemlerine göre daha kolay çözülebilmektedir.

Euler teorisine göre $\sum x_i \left(\frac{\partial f}{\partial x_i} \right) = kf$ koşulunu sağlayan k. dereceden bir

$f = f(x_i, y_i, z_i, \dots, z_N)$ fonksiyonu homojen fonksiyon olarak tanımlanmıştır. Kinetik enerji de

$T = \sum \frac{m_i v_i^2}{2}$ şeklinde ikinci dereceden bir homojen fonksiyon olduğundan

$\sum v_i \left(\frac{\partial T}{\partial v_i} \right) = \sum v_i (m_i v_i) = \sum m_i v_i^2 = 2T$ koşulunu sağlamaktadır. Benzer şekilde,

genelleştirilmiş hıza bağlı olarak yazılan kinetik enerji için de $\sum \dot{q}_j \left(\frac{\partial T}{\partial \dot{q}_j} \right) = 2T$ eşitliği

geçerli olduğundan mekanik enerjinin korunduğu sistemlerdeki Hamiltonyen fonksiyonu

$$H = \sum p_j \dot{q}_j - L = \sum \dot{q}_j \left(\frac{\partial T}{\partial \dot{q}_j} \right) - L = 2T - L = 2T - (T - V) = T + V = E \quad (2.3.9)$$

şeklindeki kinetik enerji ve potansiyel enerjilerin toplamına eşit olur. Korunumlu sistemlerde $\partial H / \partial t = 0$, yani toplam enerji zamandan bağımsızdır [8].

3. KUASİKLASİK YÖRÜNGE METODUNDA RASTGELE SEÇME VE SAYISAL ANALİZ YÖNTEMLERİ

Kuasiklasik yörünge metodunda, yörünge denklemlerini çözmeden önce başlangıç şartları belirlenmelidir. Başlangıç şartları için genellikle Monte-Carlo Metodu kullanılır. Atomun yörüngesini tanımlayan diferansiyel denklemler genellikle analitik olarak çözülmesi zor olan denklemlerdir. Bu denklemlerin çözümü için çeşitli sayısal analiz yöntemleri kullanılarak sonuca gidilir. Bu sayısal yöntemlerin yanı sıra, özellikle bilgisayarların gelişmesi ile Monte Carlo Yöntemi kullanılmaya başlanmıştır. Monte Carlo yöntemi, deneysel ve istatistiksel problemlerin çözümüne yönelik rastgele sayılarla yaklaşımlara verilen genel bir isim olup, matematiksel problemlerin çözümünde kullanılan nümerik bir metot olarak bilinir [9]. Başlangıçta elle yapılan rastgele sayı üretimi bilgisayarların gelişmesi ile bilgisayarlarla yapılmaya başlandı. Bu gelişme Monte Carlo Metodunun birçok alanda uygulanmasına imkân verdi.

3.1. Monte Carlo Yöntemleri

Monte Carlo metodu, olasılık teorisi üzerine kurulu bir sistemdir. Monte Carlo metodunda istatistiksel ve matematiksel tekniklerle bir deneyi veya çözülmesi gereken bir fiziksel olayı tesadüfî sayıları defalarca kullanarak simülasyon edilip çözmek esastır. Günümüzde bu metot, fizik ve matematik problemlerinin çözümünde iyi sonuçlar vermektedir.

Monte Carlo yönteminde her eleman için rastgele sayılar üretilir ve üretilen rastgele sayılar için sistemin sağlanıp sağlanmadığı incelenir. Rastgele sayıların üretimi için çeşitli matematiksel yöntemler olduğu gibi elle uygulanabilen pratik yöntemler de vardır. Çözümlenecek sistemin durumuna göre, Monte Carlo isminden de anlaşılacağı üzere, zar atma, yazı-tura, tombala uygulanabilecek pratik yöntemlerden birkaç tanesidir.

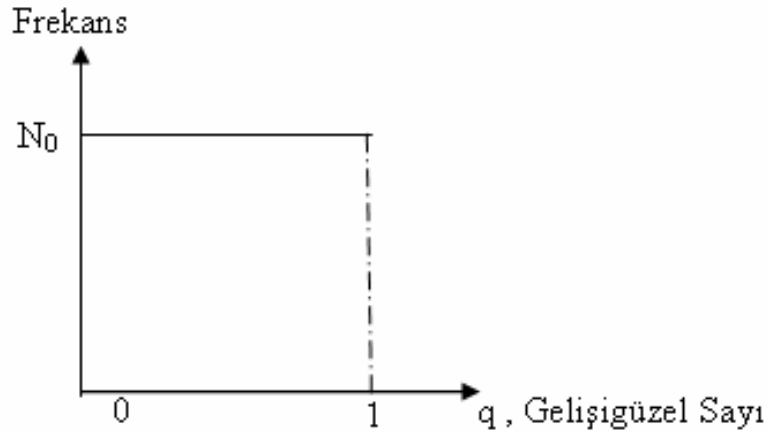
Monte Carlo Metodu, analitik yollarla çözülemeyen problemleri simülasyon yöntemiyle “yaklaşık” olarak çözmemize yarar. Özellikle çok zor bir problemi, analitik yollarla çözebilmek

için aşırı basitleştirmek yerine Monte Carlo metotları ile yaklaşık olarak çözmek daha doğru olacaktır.

3.1.1. Monte Carlo Metodunun Matematiksel Analizi

Monte Carlo metodunda sayısal olarak bir deneyi veya olayı taklit etmek için temel araç 0-1 arasında değerler alan düzgün dağılımlı sayıları kullanmaktır. Bu sayılar bir bilgisayar programı ile türetilir. Belli bir ölçü veya deneyde bulunabilecek değerler kümesi bir gelişigüzel sayı kümesi oluşturur. Gelişigüzel sayılar kümesinde herhangi bir sayının gelme olasılığı ötekilerden farklı olabilir. Olasılıklar aynı ise böyle bir kümeye düzgün dağılımlı gelişigüzel sayılar kümesi denir [10]. Gelişigüzel Sayılar her bir rakamı aynı olasılıkla seçilmiş ve birbirinden bağımsız sayılardan oluşmuş bir kümenin elemanlarıdır. Monte Carlo Metodunda çok sayıda gelişigüzel sayı gerektiğinden bu sayılar bilgisayarda üretilir. Bilgisayarda tümüyle belirli bir yönteme göre ardı ardına oluşturulan bu sayılar gerçekte gelişigüzel olmamakla birlikte gelişigüzel sayıların istatistiksel özelliklerini içerirler. Bu formülden elde edilen gelişigüzel sayı dizisine, sözde gelişigüzel sayılar denir.

Şekil 3.1’ de q gelişigüzel sayılarına karşın, bu sayıların $N(q)$, sıklık(frekans) dağılımı görülmektedir.



Şekil 3.1: Gelişigüzel sayıların frekansa bağlı grafiği.

Gelişigüzel sayılar

$$P_i = \text{tamsayı} \times (ax_i / br_i) \quad (3.1.1)$$

$$X_{i+1} = ax_i - br_i \quad (3.1.2)$$

$$q_i = x_{i+1} / b \quad (3.1.3)$$

şeklindeki formüllerden elde edilebilir [11]. Bu gelişigüzel sayıları elde etmek için gerekli olan algoritma; $x_i = a x_{i-1} \pmod{m}$ matematiksel bağıntısıyla gösterilebilir. Burada x_i , pozitif tamsayı dizisi olup başlangıç değeri x_0 dır. a ve b ise pozitif bir tamsayılardır. Bu sayılardan daha büyük başka bir pozitif tamsayı ise m dir. x_i pozitif tamsayılar dizisi, x_{i-1} a ile çarpılıp çıkan sayının m' ye göre modu hesaplanarak

$$x_i = (a x_{i-1} + c) \pmod{m} \quad (3.1.4)$$

şeklinde elde edilebilir [11,12].

Gelişigüzel sayı üretme metodu adı verilen bu yöntemde başlangıç değeri olarak x pozitif bir tamsayı alınır. Üretilen sayı dizisinin her sayısı m' ye bölünerek 0-1 aralığındaki sayılardan yeni bir dizi elde edilebilir. a ve c iki tam sayı m' de bu sayıların ikisinden de büyük bir tamsayıdır. a, b, c, m ve x_0 ' ın farklı değerleriyle üretilen diziler gelişigüzeldir ve bir x_i dizisi, x_0 , a, c, m ile tümüyle belirlenir. Dizin en çok m adet farklı sayıdan oluştuğu ve sonuçta kendisini tekrarlayacağı açık olmakla birlikte periyot, m, a ve c' nin uygun değerleri seçilerek mümkün olduğunca büyütülebilir [13].

$f(x)$ bir sıklık fonksiyonu olmak üzere herhangi bir $a \leq x \leq b$ aralığında, her bir x sonucunun x ile $x+dx$ arasında bir değer alma olasılığı,

$$P(x) = f(x)dx \quad (3.1.5)$$

olarak verilebilir. Burada, $P(x)$ fonksiyonuna olasılık yoğunluk fonksiyonu adı verilir.

$Q(x)$, toplam olasılık fonksiyonu olmak üzere,

$$Q(x) = P(x')dx \quad (3.1.6)$$

şeklinde tanımlanır.

$a \leq x \leq b$ aralığındaki her x değerine karşılık $Q(x)$, toplam olasılık yoğunluk fonksiyonu 0-1 aralığında gelişigüzel değerler alır. $Q(x)$ değerlerinin ortaya çıkma sayısı yani sıklık fonksiyonu düzgün bir dağılım gösterir. O halde $P(x)$ ' i T ye eşitleyebiliriz,

$$T = Q(x) \quad (3.1.7)$$

(3.1.1), (3.1.2) ve (3.1.3) denklemlerini kullanarak Temel Monte Carlo ilkesine ulaşabiliriz.

$$T = \int_a^x f(x')dx' / \int_a^b f(x)dx \quad (3.1.8)$$

elde edilir. Denklem (3.1.4) Temel Monte Carlo ilkesi olarak bilinir. Denklem (3.1.4) den X tersine çözülürse T' ye bağlı olarak,

$$X = P^{-1}(T) \quad (3.1.9)$$

ters dönüşüm denklemi elde edilir.

Sonuç olarak diyebiliriz ki,

- a) Monte Carlo yöntemi bilgisayarlar kullanıldığında analitik yöntemlere göre daha kısa zamanda sonuç verir fakat bilgisayarlar maliyeti artırır.
- b) Analitik metotlar aynı sistem için her zaman aynı sonucu verirken, Monte Carlo metodu üretilen rastgele sayılara bağlı olarak birbirine yaklaşık sonuç verir.
- c) Monte Carlo metodunu kullanırken uygun örnekleme sayısını seçmek önemlidir. Örnekleme sayısını artırmak hem simülasyon süresini artırır hem de daha gelişmiş bilgisayarlar gerektirdiğinden maliyeti artır.

3.2. Runge – Kutta Yöntemleri

Runge-Kutta yöntemleri, yüksek dereceli türevlerin hesaplamasına gerek duymadan Taylor serisi yaklaşımının doğruluğunu yakalamaktadır. Bu yöntemlerin iki adımlı, üç adımlı ve dört adımlı gibi çok çeşidi vardır.

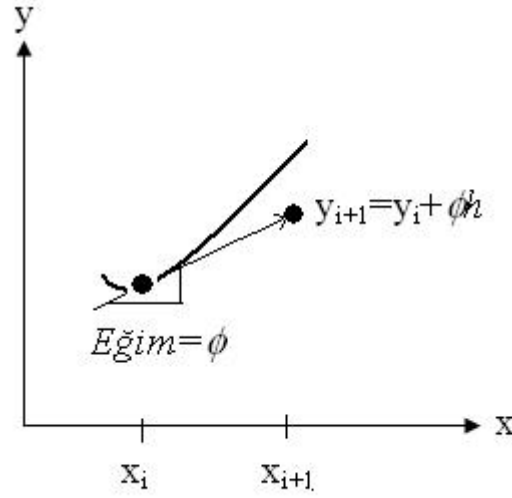
$$y' = f(x, y) \quad y(x_0) = y_0 \quad (3.2.1)$$

denklemlerle tanımlanan başlangıç değer probleminde, $x=x_0$ noktasından sonraki noktada fonksiyon değeri bu $x=x_0$ noktası civarında fonksiyonun Taylor seri açılımı yapılarak hesaplanabilir. Ancak bu tür bir hesaplamada karşımıza çıkacak yüksek mertebeden türevler bulmak oldukça zaman alıcı olacaktır. Bu nedenle Taylor açılımı yerine bu serinin endirekt kullanıldığı Runge-Kutta yöntemlerini kullanmak açısından büyük kolaylık getirecektir. Runge-Kutta yöntemleri bir anlamda toplamalarının yaklaşık hesabına ait Simpson kurallarına dayanır. 1891 yılında Carl Runge tarafından teklif edilmiş ve kullanıldığı yıllarda diğer yöntemlere nazaran daha hassas sonuçlar vermiştir. 1901 yılında, Kutta bazı değişiklikler yaparak yöntemin daha iyi sonuçlar verecek hale sokmuştur. Bu yöntemin çok değişik şekillere mevcut olup, genel olarak fonksiyonun bir sonraki değeri

$$y_{i+1} = y_i + \phi(x_i, y_i, h) \cdot h \quad (3.2.2)$$

formunda hesaplanmaktadır. Buradaki $\phi(x_i, y_i, h)$ ifadesi eğim olarak yorumlanabilir. (3.2.2) denklemlerle verilen eşitlikte h adım aralığı olup bu aralık boyunca eski bir y_i değerinden yeni

bir y_{i+1} değerini bulmak için eğim hesaplanmalıdır(Şekil 3.2). Bu formül, ileriye doğru adım adım uygulanarak bir atomun reaksiyon boyunca yörüngesi çizilebilir.



Şekil 3.2: Bir adımlı Runge – Kutta Yönteminin grafik gösterimi.

Bütün bir adımlı yöntemler bu genel formda ifade edilebilir, aralarındaki tek fark eğim tahminindeki yöntemin farklı olmasıdır [14].

Runge – Kutta Yöntemlerindeki eğim ifadesinin genel şekli

$$\phi = a_1 k_1 + a_2 k_2 + \dots + a_n k_n \quad (3.2.3)$$

olarak yazılabilir. Buradaki k' lar, Runge - Kutta yönteminin mertebesine göre değişmektedir.

3.2.1. İkinci Dereceden Runge-Kutta Yöntemi

İkinci dereceden Runge – Kutta yönteminde denklem (3.2.3) deki terimlerden sadece ilk iki terim alınarak

$$k_1 = f(x_i, y_i) \quad (3.2.1.1)$$

$$k_2 = f(x_i + h, y_i + k_1 h) \quad (3.2.1.2)$$

şeklinde tanımlanır. (3.2.1.1) ve (3.2.1.2) denklemlerinin kullanılmasıyla

$$y_{i+1} = y_i + \left(\frac{1}{2} k_1 + \frac{1}{2} k_2 \right) h \quad (3.2.1.3)$$

ikinci mertebeden Runge-Kutta formülü elde edilebilir.

Dikkat edilirse, k_1 aralığın başındaki eğimi, k_2 de sonundaki eğimi gösterip eğimlerin aritmetik ortalaması,

$$\Delta y_i = \frac{k_1 + k_2}{2} \cdot h \quad (3.2.1.4)$$

şeklinde hesaplanır.

3.2.2. Dördüncü Dereceden Runge-Kutta Yöntemi

Atom molekül etkileşmelerinin klasik olarak incelenmesinde en çok kullanılan Runge-Kutta yöntemi dördüncü dereceden olanıdır. İkinci dereceden yaklaşımlarda olduğu gibi, sonsuz sayıda versiyon vardır. Aşağıdaki form en yaygın kullanılanıdır ve bu nedenle klasik dördüncü dereceden Runge-Kutta yöntemi diye bilinir.

$$y_{i+1} = y_i + (k_1 + 2k_2 + 2k_3 + k_4)h \quad (3.2.2.1)$$

Denklem (3.2.2.1) de,

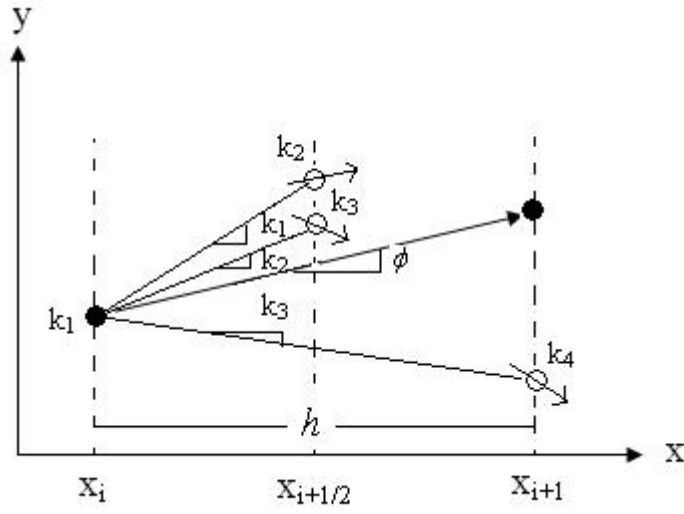
$$k_1 = f(x_i, y_i) \quad (3.2.2.2)$$

$$k_2 = f(x_i + h/2, y_i + k_1h/2) \quad (3.2.2.3)$$

$$k_3 = f(x_i + h/2, y_i + k_2h/2) \quad (3.2.2.4)$$

$$k_4 = f(x_i + h, y_i + k_3h) \quad (3.2.2.5)$$

olarak verilir. Şekil 3.3' te görüldüğü gibi k' ların her biri bir eğimi göstermektedir.

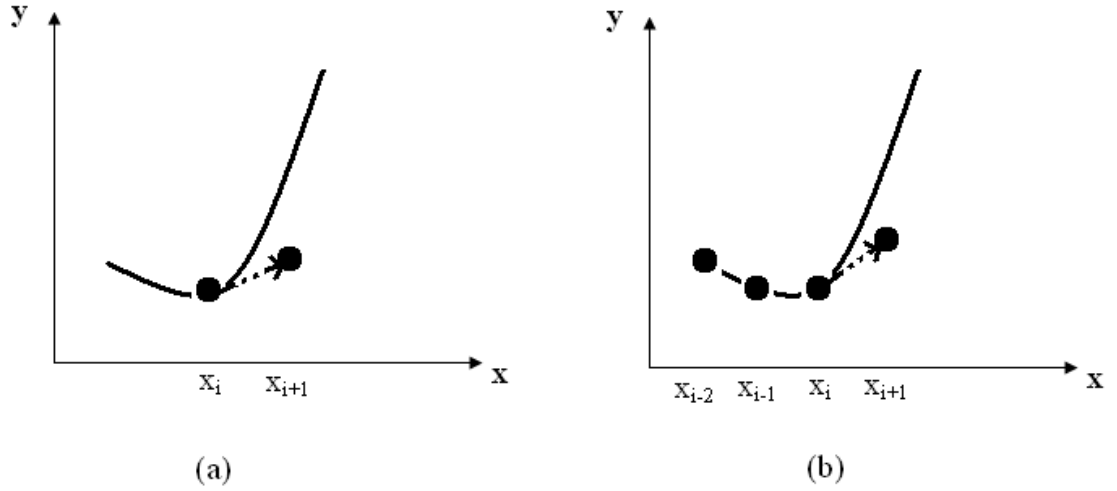


Şekil 3.3: Dördüncü dereceden Runge-Kutta yöntemiyle eğim tahminlerinin grafikte açıklanması.

Runge-Kutta yöntemi her adımda çok sayıda hesaplama gerektirdiğinden uygulamada çok zaman alan bir yöntemdir. Bu nedenle, genellikle çözümü başlatmada kullanılır. Yaklaşık çözüm daha sonra birçok adım yöntemiyle(Adamsh, Hamming yöntemleri gibi) sürdürülebilir.

3.3. Hamming Kestirme Düzeltme(Predictor – Corrector) Yöntemleri

Bir adımlı yöntemler, ilerdeki bir x_{i+1} noktasında bağımlı değişkenin y_{i+1} değerini tahmin etmek için tek bir x_i noktasındaki bilgiyi kullanır. Çok adımlı yöntemler diye adlandırılan alternatif yaklaşımlarda hesaplama bir kez başlamışsa, önceki noktalardan elde edilmiş bilgiler bizim kontrolümüzdedir görüşüne dayanmaktadır(Şekil 3.4). Önceki değerleri birleştiren çizginin eğriliği çözümün yörüngesi hakkında bilgi sağlar. Çok adımlı yöntemler adi diferansiyel denklemleri çözmek için bu bilgiyi kullanır.



Şekil 3.4: Adi diferansiyel denklemlerin çözümü (a) bir adımlı (b) çok adımlı yöntemler arasındaki temel farkın grafik açıklaması.

Kestirme-Düzeltilme yöntemleri olarak bilinen çok adımlı yöntem kullanımı, Runge-Kutta yöntemlerine göre daha karmaşık olmasına rağmen daha verimli sonuçlar vermektedirler. Çok adımlı yöntemler hesaplamaya kendi kendilerine başlayamadıkları için ilk dört terim Runge-Kutta yöntemleriyle hesaplanabilmektedir. Çok adımlı yöntemleri kullanmamızın amaçları;

1. Runge-Kutta yönteminde bir sonraki hata tahmin edilemezken Hamming Kestirme - Düzeltilme yöntemiyle her bir adımda yerel kesme hatası belirlenip gerekli olan düzeltmeler yapıldıktan sonra iterasyona devam edilebilir.
2. Runge-Kutta yönteminde bir adım ilerlemek için dört tane türev ifadesi hesap edilmesi gerekirken Hamming Kestirme - Düzeltilme yöntemiyle iki tane türev ifadesi hesaplanır. Bu da hesap süresinin azalması anlamına gelmektedir.

Bu yüzden hesaplamada çok adımlı yöntem olan Hamming yönteminin kullanılması daha mantıklıdır.

Bu yöntemde kestirici (predictor) denilen kısımda bir sonraki adım için oluşacak hata tahmin edilmekte, düzeltici (corrector) denilen kısımda ise tahmin edilen hatayla birlikte düzeltme yapılarak işleme devam edilmektedir.

Kestirme;

$$p_{k+1} = y_{k-3} + \frac{4h}{3}(2f_{k-2} - f_{k-1} + 2f_k) \quad (3.3.1)$$

ifadesiyle ve düzeltme ise ;

$$y_{k+1} = \frac{-y_{k-2} + 9y_k}{8} + \frac{3h}{8}(-f_{k-1} + 2f_k + f_{k+1}) \quad (3.3.2)$$

formülüyle hesaplanır. Kestirme ve düzeltme sırasıyla $O(h^2)$ ve $O(h^3)$ mertebesinde yerel kesme hatasına sahiptir. Yöntemin zayıf yanı en büyük hataya sahip olan deneme adımıdır. Bu zayıflık önemlidir, çünkü iteratif düzeltme adımının etkililiği başlangıçtaki denemenin doğruluğuna bağlıdır. Dolayısıyla çok adımlı yöntemleri iyileştirmenin bir yolu yerel kesme hatası $O(h^3)$ olan bir deneme geliştirmektir. Bu Euler veya Runge-Kutta yöntemlerini ve y_i deki eğim ile bir önceki y_{i-1} gibi noktalardaki ek bilgiyi kullanarak yapılabilir.

4. KUASIKLASİK YÖRÜNGE METODU ve HAREKET DENKLEMLERİ

Bu bölümde Kuasiklasik yörünge metodunun atom moleköl etkileşmelerinde kullanılan hareket denklemleri üzerinde durulacaktır.

Hareket denklemlerini belirlemek için, ilk önce bir koordinat sistemi seçilmeli sonra konum ve momentum cinsinden Hamiltonyen ifadesi tanımlanmalıdır. Atom moleköl etkileşme problemleri için genellikle iki çeşit referans sistemi kullanılır. Bunlar uzay merkezli ve cisim merkezli referans sistemlerdir. Uzay merkezli referans sisteminde N parçacıktan oluşan bir sistemin $3N$ serbestlik derecesi vardır. Cisim merkezli referans sisteminde ise, N parçacıktan oluşan bir sistemin $3N-3$ serbestlik derecesi vardır. Serbest olarak hareket eden m kütleli bir parçacığın üç serbestlik derecesi olduğundan dolayı $A+BC$ etkileşmesi için, üç ayrı parçacık söz konusu olacağından dokuz serbestlik derecesi mevcuttur.

Bir kimyasal reaksiyon üç aşamalı bir basamaklar zincirinden oluşur. Bunlar; reaksiyona giren atom moleköl etkileşmeleri, geçiş durumu ve reaksiyondan çıkan yeni ürünlerdir. İfade edilen bu üç aşamalı süreç kimyasal olarak $A+BC \rightarrow AB+C$ şeklinde belirtilir. Kimyasal olarak ifade edilen bu reaksiyonda sol taraf reaksiyona girenler ya da başka bir deyişle giriş kanalı, sağ taraf reaksiyon sonucunda oluşan ürünleri ya da çıkış kanalı olarak isimlendirilir. Reaksiyona girenler ile çıkanlar arasındaki bölge ise geçiş durumu olarak tanımlanır. Bir A atomu ile BC iki atomlu molekölünün etkileşmesinde giriş kanalı koordinatlarını belirlemek üzere kartezyen koordinat sisteminde konumlar q_i , momentumlar ise p_i olmak üzere her bir atomun konum ve momentumları sırasıyla;

(q_1, q_2, q_3) : A parçacığının sırasıyla x , y ve z koordinatlarındaki konumu

(q_4, q_5, q_6) : B parçacığının sırasıyla x , y ve z koordinatlarındaki konumu

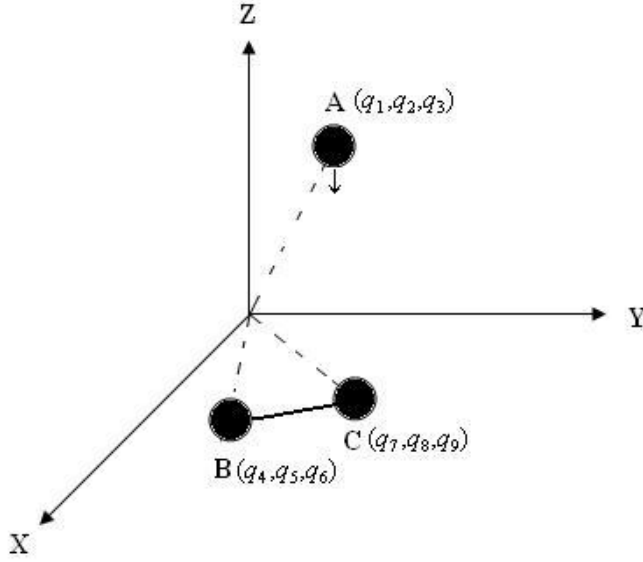
(q_7, q_8, q_9) : C parçacığının sırasıyla x , y ve z koordinatlarındaki konumu

(p_1, p_2, p_3) : A parçacığının sırasıyla x , y ve z koordinatlarındaki momentumu

(p_4, p_5, p_6) : B parçacığının sırasıyla x , y ve z koordinatlarındaki momentumu

(p_7, p_8, p_9) : C parçacığının sırasıyla x , y ve z koordinatlarındaki momentumu

şeklinde tanımlanır. Kartezyen koordinatlar cinsinden ifade edilen bu konumlar Şekil 4.1 de görüldüğü gibidir.



Şekil 4.1: A+BC etkileşmesinde kartezyen koordinatlarda parçacıkların konumları

Tanımlanan koordinat sisteminde atom ve molekülün toplam enerjisi Hamiltonyen cinsinden

$$H'(q, p) = \frac{1}{2m_A} \sum_{i=1}^3 p_i^2 + \frac{1}{2m_B} \sum_{i=4}^6 p_i^2 + \frac{1}{2m_C} \sum_{i=7}^9 p_i^2 + V[q_1, q_2, \dots, q_9] \quad (4.1)$$

olarak verilir [15]. (4.1) denklemiyle verilen Hamiltonyen ifadesi, kinetik ve potansiyel enerjinin toplamı şeklinde verilmiştir. Burada sistemin toplam kinetik enerjisi,

$$T(p) = \frac{1}{2m_A} \sum_{i=1}^3 p_i^2 + \frac{1}{2m_B} \sum_{i=4}^6 p_i^2 + \frac{1}{2m_C} \sum_{i=7}^9 p_i^2 \quad (4.2)$$

ifadesiyle verilir. Ancak problemin yapı ve şartlarına göre uygun koordinat sistemi seçilmelidir çünkü çoğu zaman parçacığın yerini kartezyen veya bir başka bilinen koordinatlarda yazmak uygun olmayabilir. Atomlar arası etkileşmelerden kaynaklanan yeni bazı parametrelerin (dönme hareketini tanımlayan θ , ϕ ve titreşim hareketini tanımlayan R gibi) ortaya çıkmasından dolayı molekülün hareketini kartezyen koordinatlarda tanımlayamayız. Atom molekül etkileşmelerinde ortaya çıkan bu yeni parametreleri de hesaba katmak gerekir. Kartezyen koordinatlarda bu tanımlamaları yaptıktan sonra uygun koordinat sistemine geçmek üzere üç atomlu sistem için genelleştirilmiş koordinatlar cinsinden konum ve momentumlar yazılır. Tanımlanacak genelleştirilmiş koordinatlar problemimizdeki hareket denklemlerini çözmek için kullanılan en uygun koordinatlar olacaktır. Genelleştirilmiş koordinatları Q olarak temsil edeceğiz. Kartezyen koordinatları, genelleştirilmiş koordinatlara dönüştürmek için

$$Q_j = q_{j+6} - q_{j+3} \quad (j=1,2,3) \quad (4.3)$$

$$Q_{j+3} = q_j - (m_B q_{j+3} + m_C q_{j+6}) / (m_B + m_C) \quad (j=1,2,3) \quad (4.4)$$

$$Q_{j+6} = 1/M (m_A q_j + m_B q_{j+3} + m_C q_{j+6}) \quad (j=1,2,3) \quad (4.5)$$

denklemleri kullanılır. (4.5) denklemindeki M , sistemin toplam kütlesi olup

$$M = m_A + m_B + m_C \quad (4.6)$$

şeklinde verilir. (4.3), (4.4) ve (4.5) denklemlerinden de görüldüğü gibi (Q_1, Q_2, Q_3) ; B parçacığı orijin olmak üzere C parçacığının B ye göre kartezyen koordinatları, (Q_4, Q_5, Q_6) ; (B,C) parçacıklarının kütle merkezi orijin olmak üzere A parçacığının (B,C) çiftine göre kartezyen koordinatları, (Q_7, Q_8, Q_9) ; ise üç atomlu tüm sistemin kütle merkezinin kartezyen koordinatları cinsinden ifade edilen genelleştirilmiş koordinatlardır.

(4.3), (4.4) ve (4.5) denklemlerinin ters dönüşümü alınarak kartezyen koordinatlar, genelleştirilmiş koordinatlar cinsinden

$$q_i = [(m_B + m_C)/M]Q_{i+3} + Q_{i+6} \quad (i=1,2,3) \quad (4.7)$$

$$q_{i+3} = -[m_C/(m_B + m_C)]Q_i - (m_A/M)Q_{i+3} + Q_{i+6} \quad (i=1,2,3) \quad (4.8)$$

$$q_{i+6} = -[m_B/(m_B + m_C)]Q_i - (m_A/M)Q_{i+3} + Q_{i+6} \quad (i=1,2,3) \quad (4.9)$$

şeklinde yazılabilir. Her bir parçacığın genelleştirilmiş koordinatlardaki konumunu Q_j ($j=1,2,\dots,9$) cinsinden tanımlandıktan sonra, momentumun da P_j ($j=1,2,\dots,9$) cinsinden tanımlanması için kartezyen koordinatlar ile genelleştirilmiş koordinatlar arasında

$$p_i = \sum_j P_j (\partial Q_j / \partial q_i) \quad (4.10)$$

bağıntısı kullanılır. Genelleştirilmiş koordinatlar ile kartezyen koordinatlar arasındaki dönüşümler göz önüne alınarak (4.3), (4.4), (4.5) ve (4.7), (4.8), (4.9) denklemlerinin kullanılması sonucu

$$p_i = m_A \dot{q}_i = P_{i+3} + (m_A/M)P_{i+6} \quad (i=1,2,3) \quad (4.11)$$

$$p_{i+3} = m_B \dot{q}_{i+3} = -P_i - [m_B/(m_B + m_C)]P_{i+3} + (m_B/M)P_{i+6} \quad (i=1,2,3) \quad (4.12)$$

$$p_{i+6} = m_C \dot{q}_{i+6} = P_i - [m_C/(m_B + m_C)]P_{i+3} + (m_C/M)P_{i+6} \quad (i=1,2,3) \quad (4.13)$$

denklemleri bulunur.

Kartezyen koordinatlardaki Hamiltonyen ifadesi $H'(q_i, p_i)$ ile genelleştirilmiş koordinatlardaki Hamiltonyen ifadesi $H(Q_j, P_j)$ arasındaki ilişki

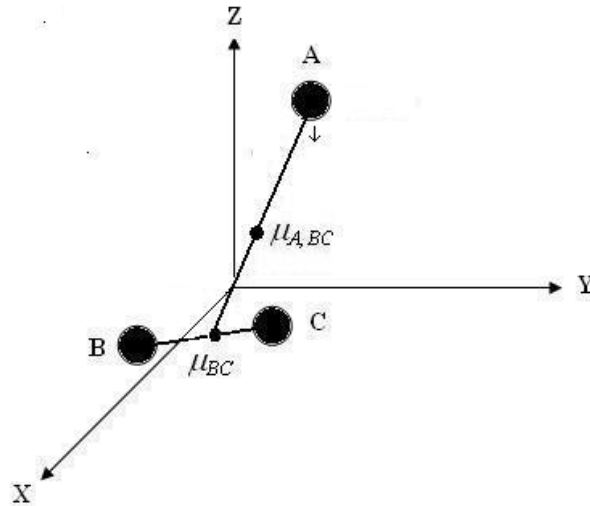
$$H(Q_i, P_i) = H'[(q_i(Q_j), p_i(P_j))] \quad (4.14)$$

şeklinde verilir. (4.14) denklemindeki ifade, kartezyen koordinatlarda tanımlanmış olan Hamiltonyen' in genelleştirilmiş koordinatlara dönüşümünü verir.

Genelleştirilmiş koordinatlar cinsinden konum ve momentumlar bulunduktan sonra (4.1) denklemiyle verilen Hamiltonyen ifadesi;

$$H(Q, P) = \frac{1}{2\mu_{BC}} \sum_{j=1}^3 P_j^2 + \frac{1}{2\mu_{A,BC}} \sum_{j=4}^6 P_j^2 + V(Q_1, Q_2, \dots, Q_6) \quad (4.15)$$

şeklinde yazılabilir.



Şekil 4.2: A+BC etkileşmesinde herhangi bir eksen üzerinde seçilen cisim merkezli referans sisteminin şematik gösterimi

(4.15) denklemindeki, μ_{BC} ve $\mu_{A,BC}$ sırasıyla iki atomlu BC molekülünün ve A+BC sisteminin indirgenmiş kütlesi;

$$\frac{1}{\mu_{BC}} = \frac{1}{m_B} + \frac{1}{m_C} \quad (4.16)$$

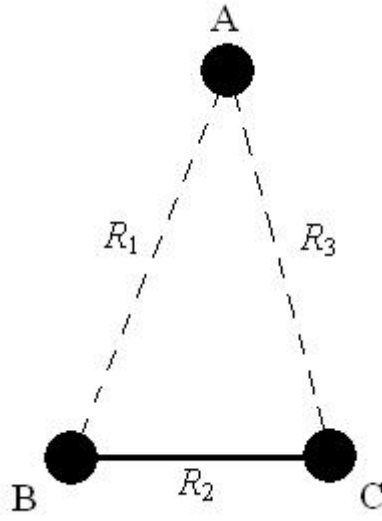
$$\frac{1}{\mu_{A,BC}} = \frac{1}{m_A} + \frac{1}{m_B + m_C} \quad (4.17)$$

olarak verilir ve bunları Şekil 4.2 deki gibi şematik olarak gösterebiliriz. Potansiyel enerji fonksiyonu V , kütle merkezi koordinatlarından bağımsız olup sadece Q_j ($j=1,2,...,6$) koordinatlarına bağlıdır. (4.15) denklemiyle verilen Hamiltonyen ifadesinin konuma ve momentuma göre değişimleri alınarak Hamilton hareket denklemleri;

$$\frac{dQ_j}{dt} = \dot{Q}_j = \frac{\partial H}{\partial P_j} \quad (4.18)$$

$$\frac{dP_j}{dt} = \dot{P}_j = -\frac{\partial H}{\partial Q_j} = -\frac{\partial V}{\partial Q_j} \quad (4.19)$$

şeklinde verilir. Potansiyel enerji fonksiyonu, Q_j konumlarına bağlı olarak değişmesine rağmen Şekil 4.3 te görülen çekirdekler arası uzaklıkların R_1 , R_2 ve R_3 bir fonksiyonu olarak değişir.



Şekil 4.3: A+BC etkileşmesinde çekirdekler arası uzaklıkların şematik görünümünü

Çekirdekler arası uzaklıklar ile Q_j ($j = 1, 2, \dots, 6$) arasındaki ilişki

$$R_1 = [(q_4 - q_1)^2 + (q_5 - q_2)^2 + (q_6 - q_3)^2]^{1/2}$$

$$= \left[\left(\frac{m_C}{m_B + m_C} Q_1 + Q_4 \right)^2 + \left(\frac{m_C}{m_B + m_C} Q_2 + Q_5 \right)^2 + \left(\frac{m_C}{m_B + m_C} Q_3 + Q_6 \right)^2 \right]^{1/2} \quad (4.20)$$

$$R_2 = [(q_7 - q_4) + (q_8 - q_5)^2 + (q_9 - q_6)^2]^{1/2}$$

$$= (Q_1^2 + Q_2^2 + Q_3^2)^{1/2} \quad (4.21)$$

$$R_3 = [(q_7 - q_1)^2 + (q_8 - q_2)^2 + (q_9 - q_3)^2]^{1/2}$$

$$= \left[\left(\frac{m_B}{m_B + m_C} Q_1 - Q_4 \right)^2 + \left(\frac{m_B}{m_B + m_C} Q_2 - Q_5 \right)^2 + \left(\frac{m_B}{m_B + m_C} Q_3 - Q_6 \right)^2 \right]^{1/2} \quad (4.22)$$

şeklinde verilir. Zincir kuralı kullanılarak,

$$\frac{\partial V}{\partial Q_j} = \sum_{k=1}^3 \frac{\partial V}{\partial R_k} \frac{\partial R_k}{\partial Q_j} \quad (j=1,2,\dots,6) \quad (4.23)$$

(4.18) ve (4.19) denklemleri ile verilen Hamilton hareket denklemleri

$$\dot{Q}_j = \left(\frac{1}{\mu_{BC}} \right) P_j \quad (j=1,2,3) \quad (4.24)$$

$$\dot{Q}_j = \left(\frac{1}{\mu_{A,BC}} \right) P_j \quad (j=4,5,6) \quad (4.25)$$

$$\dot{Q}_j = \left(\frac{1}{M} \right) P_j \quad (j=7,8,9) \quad (4.26)$$

$$\begin{aligned} -\dot{P}_j &= \frac{1}{R_1} \frac{m_C}{m_B + m_C} \left(\frac{m_C}{m_B + m_C} Q_j + Q_{j+6} \right) \frac{\partial V}{\partial R_1} + \frac{Q_j}{R_2} \frac{\partial V}{\partial R_2} \\ &\quad + \frac{1}{R_3} \frac{m_B}{m_B + m_C} \left(\frac{m_B}{m_B + m_C} Q_j - Q_{j+3} \right) \frac{\partial V}{\partial R_3} \quad (j=1,2,3) \end{aligned} \quad (4.27)$$

$$\begin{aligned}
-\dot{P}_j &= \frac{1}{R_1} \frac{m_C}{m_B + m_C} \left(\frac{m_C}{m_B + m_C} Q_j + Q_{j+3} \right) \frac{\partial V}{\partial R_1} \\
&\quad - \frac{1}{R_3} \frac{m_B}{m_B + m_C} \left(\frac{m_B}{m_B + m_C} Q_j - Q_{j+3} \right) \frac{\partial V}{\partial R_3} \quad (j=4,5,6) \quad (4.28)
\end{aligned}$$

$$\dot{P}_j = 0 \quad (j=7,8,9) \quad (4.29)$$

şeklinde elde edilir. P_7 , P_8 ve P_9 hareket sabitleri olduğu için Hamiltonyen' den onları içeren terimler silinebilir. Tüm sistemin potansiyel enerjisi de, üç atomun çekirdeği arasındaki uzaklığın bir fonksiyonu olarak $V \equiv V(R_1, R_2, R_3)$ şeklinde yazıldığında toplam Hamiltonyen ifadesi;

$$H = \frac{1}{2\mu_{BC}} \sum_{j=1}^3 P_j^2 + \frac{1}{2\mu_{A,BC}} \sum_{j=4}^6 P_j^2 + V(R_1, R_2, R_3) \quad (4.22)$$

şeklinde olur.

Sonuç olarak; A+BC etkileşmesinde Hamiltonyen ifadesi, uzay merkezli referans sisteminde kartezyen koordinatlar cinsinden tanımlandığında toplam on sekiz koordinata göre değişirken cisim merkezli referans sisteminde genelleştirilmiş koordinatlar cinsinden yazıldığında sadece on iki değişkene bağlı olarak değişir.

Herhangi bir sistemin hareketinin zamana bağlı olarak çözümünü yapmak için her bir zaman adımımda Hamilton hareket denklemlerinin

$$\dot{Q}_j = \frac{dQ_j}{dt} = \frac{\partial H}{\partial P_j} = \frac{\partial T}{\partial P_j} \quad (j=1,2,\dots,6) \quad (4.23)$$

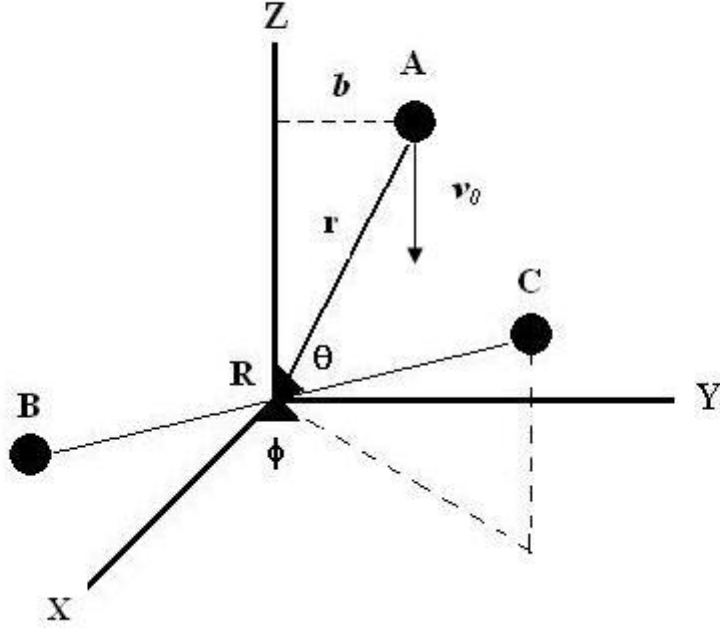
$$\dot{P}_j = \frac{dP_j}{dt} = -\frac{\partial H}{\partial Q_j} = -\frac{\partial V}{\partial Q_j} = -\sum_{k=1}^3 \frac{\partial V}{\partial R_k} \frac{\partial R_k}{\partial Q_j} \quad (j=1,2,\dots,6) \quad (4.24)$$

çözülmesi gerekir.

4.1. Başlangıç Şartları

Atomun yörüngesini elde etmek için Hamilton hareket denklemlerinin çözülmesi gerekir. Kuasiklasik metotta hareket denklemleri başlangıç değer problemi olarak düşünülür ve problemin çözümüne başlamadan önce başlangıç şartları belirlenir.

Hareket denklemlerinin çözümüne başlamadan önce genelleştirilmiş koordinatlarda konum ve momentum ($Q^0_i, P^0_i; i=1,2,\dots,6$) cinsinden tanımlanan başlangıç şartları ile bir çarpışmayı karakterize eden parametreler belirlenir. A+BC etkileşmesinde başlangıç olarak BC molekülünün kütle merkezi hareketinden kaynaklanan enerjisi (E_{rel}) belli bir dönme-titreşim (n,j) kuantum seviyesinde kabul edilir. A atomu ise belli bir v_0 hızı (kinetik enerji) ile $-Z$ yönünde hareket etmektedir. A atomu ile iki atomlu bir BC molekülü arasındaki etkileşme şematik olarak Şekil 4.4 te görüldüğü gibidir.



Şekil 4.4: Bir A atomu ile iki atomlu bir BC molekülü etkileşmesinde değişkenlerin gösterimi

A atomu ile BC iki atomlu molekülü etkileşmesinde altı tane değişken vardır. Bunlar;

b : etki parametresi

R : B ile C atomları arasındaki uzaklık

θ : azimuthal açı (R ile +Z eksenini arasındaki açı)

ϕ : polar açı (R' nin X-Y düzlemindeki izdüşümü ile +X eksenini arasındaki açı)

η : BC açısal momentumunun başlangıçtaki yönelimi ($\mathbf{R} \times \mathbf{P}$)

r : A atomunun BC kütle merkezine olan uzaklığı

olarak tanımlanır.

A atomunun BC iki atomlu molekülünün kütle merkezine göre konum ve momentumları sırasıyla

$$Q^0_4 = 0 \quad (4.1.1)$$

$$Q^0_5 = b \quad (4.1.2)$$

$$Q^0_6 = -(r^2 - b^2)^{1/2} \quad (4.1.3)$$

$$P^0_4 = 0 \quad (4.1.4)$$

$$P^0_5 = 0 \quad (4.1.5)$$

$$P^0_6 = \mu_{A,BC} v_0 \quad (4.1.6)$$

olarak verilir.

İki atomlu BC molekülünün başlangıçtaki durumunu belirlemek için konum ve momentum $Q_i, P_i (i = 1, 2, 3)$ olmak üzere altı değişkenin belirlenmesi gerekir. BC iki atomlu molekülünün hem titreşim hem de dönme hareketi yapabileceği düşünülerek en uygun koordinat sistemi olan küresel koordinatlar (R, θ, ϕ) cinsinden konum ve momentumları sırasıyla

$$Q^0_1 = R^0 \sin \theta \cos \phi \quad (4.1.7)$$

$$Q^0_2 = R^0 \sin \theta \sin \phi \quad (4.1.8)$$

$$Q^0_3 = R^0 \cos \theta \quad (4.1.9)$$

$$P_1^0 = -\rho(\sin \phi \cos \eta - \cos \theta \cos \phi \sin \eta) \quad (4.1.10)$$

$$P_2^0 = \rho(\cos \phi \cos \eta + \cos \theta \sin \phi \sin \eta) \quad (4.1.11)$$

$$P_3^0 = \rho(\sin \theta \sin \eta) \quad (4.1.12)$$

şeklinde verilir. Burada ρ , BC iki atomlu molekülü arasındaki uzaklık(R) ve molekülün dönme açısal momentumuna(j) bağlı olarak değişen bir parametre olup

$$\rho^2 = \frac{j(j+1)\hbar^2}{R^2} \quad (4.1.13)$$

şeklinde tanımlanır. (4.1.6) denklemindeki v_0 hızı sistematik olarak değiştirilerek Boltzmann dağılım fonksiyonundan rastgele seçilebilir. b etki parametresi ve polar açılar ise Monte Carlo metodu ile rastgele seçilebilir.

Sonuç olarak bir atomun ilk yörüngesi v_0 , b , r , v (titreşim kuantum sayısı), j (dönme kuantum sayısı), R , θ , ϕ parametreleri ile belirlenir. Çoğu başlangıç şartı Monte-Carlo yöntemi kullanılarak rastgele seçilir.

Monte Carlo yöntemleri rastgele sayılar üreterek belirli problem tiplerini çözerler. Teorik olarak bu yöntemlerle en sonunda tam sonuçlara yakınsamakla birlikte, pratikte sadece orta derecede doğruluk elde edilebilir. Bunun nedeni aşırı yavaş yakınsama hızlarıdır. Bazen Monte Carlo yöntemleri daha hızlı algoritmalarla iyi başlangıç yaklaşımları elde etmek için kullanılır [16].

4.2. Yörüngenin Hesaplanması

Hareket denklemleri ve başlangıç şartları belirlendikten sonra yörünge hesabı yapılabilir. Atomun konumu zamana bağlı olarak değiştiğinden dolayı her bir zaman adımında hareket denklemlerinin çözülmesi gerekir. Literatürde diferansiyel denklemleri çözmek için üç problem türü mevcuttur. Bunlar başlangıç değer, sınır değer ve öz değer problemleridir[17]. Atom molekül etkileşme problemlerinin klasik olarak çözülebilmesi için hareket denklemleri başlangıç değer problemi olarak incelenir. Nümerik analiz kitaplarında adi diferansiyel denklemlerin başlangıç değer problemi olarak sayısal çözümünü yapmak için birçok yöntem vardır. Bunlardan birkaçı;

1. Tek adım yöntemleri (Euler ve Runge-Kutta yöntemleri)
2. Çok adım yöntemleri (Açık tip ve Kapalı tip çok adım yöntemleri)
3. Predictor (Kestirme)-Corrector (Düzeltilme) yöntemleri (Milne, Adams ve Hamming yöntemleri)

olarak bilinmektedir [18].

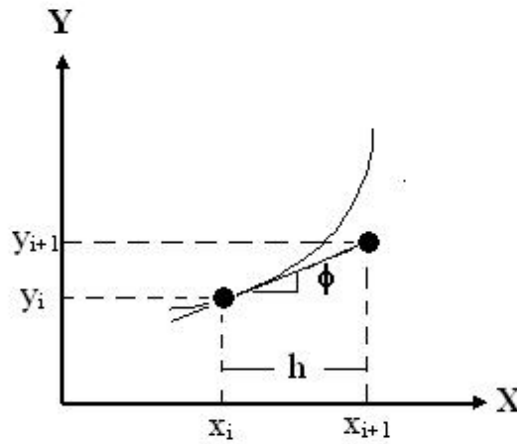
Kimyasal reaksiyonlar sonucu ortaya çıkan yörüngelerin hesaplanması için kullanılan en popüler metotlar dördüncü dereceden Runge-Kutta-Gill ve Adams-Moulton metotlarıdır [19]. Adams-Moulton metodu aynı zamanda Kestirme-Düzeltilme(Predictor-Corrector) yöntemleri olup daha yüksek mertebeli problemlerin çözümünde kullanılır. Bunun yanında dördüncü dereceden Kestirme (Predictor) ve beşinci dereceden Düzeltilme(Corrector) yöntemlerinin de kullanımı oldukça yaygındır. Pek çok problem için sabit adım büyüklüğüne sahip metotlar çözümlemede kullanılmasına rağmen değişken adım büyüklüğüne sahip Runge-Kutta yöntemleri ve Kestirme-Düzeltilme yöntemleri de yaygınca kullanılmaktadır [19]. Bu tür hesaplamalarda sabit adım büyüklüğüne sahip metotların kullanımı tercih edilirse Kestirme-Düzeltilme yöntemlerini kullanmak problem için daha verimli sonuçlar ortaya koyar [19]. Eğer problemin çözümünde sabit adım büyüklüğü tercih edilirse Kestirme-Düzeltilme yöntemlerinin kullanımı, Runge-Kutta metotlarına göre daha karmaşık olmasına rağmen daha verimli sonuçlar verebilmektedir. Runge-Kutta yöntemleri kendi kendine hesaplamaya başlayabilirler. Ancak

hesaplama zamanı Kestirme-Düzeltilme yöntemlerine göre daha uzundur. Kestirme-Düzeltilme yöntemleri daha doğru sonuçlar veren iki ayrı formülün birleştirilmesiyle oluşan metot olarak bilinir [20]. Bu yöntemler birden fazla sayıda noktanın bilinmesini gerektirir ve kendi kendine hesaplamaya başlayamazlar. Ancak daha önceden iterasyon(ardışık tekrar) şeklinde bulunan dört değer sayesinde(Runge-Kutta, Euler yöntemler vs.) Kestirme-Düzeltilme yöntemleriyle hesaplamaya kalan yerden devam edilebilir.

Kimyasal reaksiyon problemleri de dahil pek çok problemi çözmek için kullanılan bu yöntemlerin amacı, diferansiyel denklemlerin analitik çözümlerinin oldukça zor ve karmaşık olması nedeniyle problemin çözümünde tahminlerde bulunarak gerçeğe en yakın değeri bulmaya çalışmaktır. Diferansiyel denklemlerin çözümünde kullanılan yöntemlerin eğim tahminleri birbirinden farklıdır. Örneğin; tek adımlı yöntemin eğim tahmini yapılırken izlenecek yol Şekil 4.5 te görüldüğü gibidir. Yani bu işlem kısaca;

$$\text{yeni değer} = \text{eski değer} + \text{eğim} \times \text{adım büyüklüğü}$$

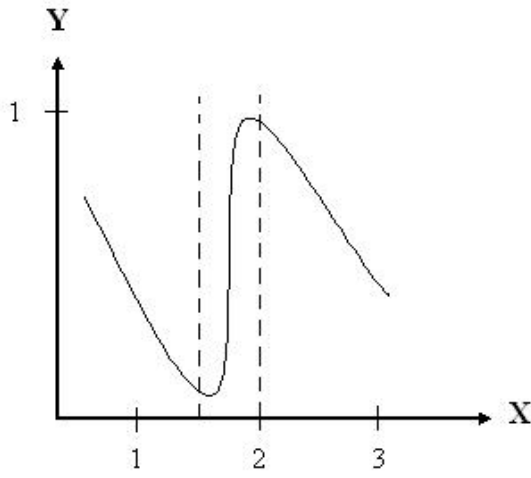
şeklinde tanımlanabilir. Bağlıtından da görüldüğü gibi bir sonraki tahmini yapmak için, yörüngenin eğimiyle çözümlemeye belirleyeceğimiz adım büyüklüğünü çarpıp, bulunmuş olan eski değerle toplamak gerekir. Her defasında bu işlemin yapılmasına da iterasyon denilir.



Şekil 4.5: Tek adım yöntemi kullanılarak eğim tahmininin yapılması

Çözümleme yapılırken üzerinde duracağımız ikinci terim ise adım büyüklüğüdür(h). Hangi yöntemi kullanırsak kullanalım en uygun adım büyüklüğü kestirildiğinde problem en az hatayla sonuçlanır. Fakat çözümleme yapılırken çok küçük adım büyüklüğü seçildiğinde

fazladan gereksiz işlem yapıldığı için problemin çözümü uzun zaman alacaktır. Bu sebepten dolayı bazen çok küçük adım büyüklükleriyle uğraşmamak için üzerinde duracağımız eğri ya da şeklin ani bir değişim gösterip göstermediği önemlidir. Örneğin Şekil 4.6 da görüldüğü gibi ani bir değişim gösteren eğri için çok küçük adım büyüklüğü gerekmektedir. Eğer küçük adım büyüklüğü seçilirse ani değişimin olduğu bölge(yani 1,5 ile 2) dahil bütün bölgede fazladan hesaplama yapılacağı için yörüngeyi elde etmek uzun zaman alacaktır[21].



Şekil 4.6: Ani değişim gösteren yörünge örneği

4.3. Ürün Analizi

Reaksiyonun oluşmasından sonra ürünlerin konum ve momentumları, reaksiyon başlamadan önceki konum ve momentumlarından farklı olacaktır. Reaksiyon sonucunda oluşan ürünlerin analiz edilip gerekli büyüklüklerin elde edilmesi için, başlangıçta giriş kanalı koordinatları $(Q_i, P_i; i = 1, \dots, 6)$ cinsinden tanımlanan atom ve iki atomlu molekül koordinatları reaksiyondan sonra ürün kanalı koordinatlarına $(Q'_i, P'_i; i = 1, \dots, 6)$ dönüştürülmelidir.

Bundan sonraki kısımlarda üs ifadesi, ürün atom ve molekülün konum ve momentumlarını gösterecektir.

Yörüngenin tamamlanmasıyla ürünler belirlenerek genelleştirilmiş koordinatlarda yeni konum ve momentumlar cinsinden Hamiltonyen ifadesi

$$H(Q'_{1,2,3}, Q'_{4,5,6}, P'_{1,2,3}, P'_{4,5,6}) \approx T_{rel}(P'_{4,5,6}) + H_{int}(Q'_{1,2,3}, P'_{1,2,3}) \quad (4.3.1)$$

şeklinde yazılabilir. Ürünler için genelleştirilmiş koordinatlarda konum ve momentumlar iki adımda bulunabilir.

(i). Ürün kanalının yeni konumları olan Q' için, başlangıç kartezyen koordinatları $(q_i; i = 1, 2, \dots, 9)$ aracılığıyla (4.3), (4.4) ve (4.5) denklemlerine benzer ifadeler yazılabilir. Bu bir T' dönüşümün matrisi yardımıyla

$$\begin{bmatrix} Q'_{1,2,3} \\ Q'_{4,5,6} \end{bmatrix} = T' q \quad (4.3.2)$$

şeklinde yapılabilir. Bunun için (4.3), (4.4) ve (4.5) denklemleriyle belirlenen T matrisi

$$\begin{bmatrix} Q_{1,2,3} \\ Q_{4,5,6} \\ Q_{7,8,9} \end{bmatrix} = T q \quad (4.3.3)$$

kullanılabilir.

(ii). (4.3.3) denkleminin verilen ifadenin her iki tarafı T^{-1} ile çarpılırsa,

$$q = T^{-1} \begin{bmatrix} Q_{1,2,3} \\ Q_{4,5,6} \\ Q_{7,8,9} \end{bmatrix} \quad (4.3.4)$$

ifadesi bulunur. Bulunan ifade (4.3.2) denkleminde yerine yazılırsa

$$\begin{bmatrix} Q'_{1,2,3} \\ Q'_{4,5,6} \end{bmatrix} = T' T^{-1} \begin{bmatrix} Q_{1,2,3} \\ Q_{4,5,6} \\ Q_{7,8,9} \end{bmatrix} \quad (4.3.5)$$

şeklinde olur. (4.3.5) denkleminin çözülmesiyle atom ve iki atomlu molekülün konumları belirlenir. Ürün kanalındaki konumlar bulunduktan sonra momentumlar da

$$P'_i = m \dot{Q}'_i \quad (i=1,2,3) \quad (4.3.6)$$

$$P'_i = \mu \dot{Q}'_i \quad (i=4,5,6) \quad (4.3.7)$$

şeklinde belirlenebilir. Ürünler için momentum ifadelerinin bulunabilmesi için

$$\begin{bmatrix} \dot{Q}'_{1,2,3} \\ \dot{Q}'_{4,5,6} \end{bmatrix} = T' T^{-1} \begin{bmatrix} \dot{Q}_{1,2,3} \\ \dot{Q}_{4,5,6} \\ \dot{Q}_{7,8,9} \end{bmatrix} \quad (4.3.8)$$

matrisinin sağ tarafındaki hızlar ($\dot{Q}_1, \dot{Q}_2, \dots, \dot{Q}_9$)

$$\dot{Q}_i = \frac{1}{\mu_{BC}} P_i \quad (i=1,2,3) \quad (4.3.9)$$

$$\dot{Q}_i = \frac{1}{\mu_{A,BC}} P_i \quad (i=4,5,6) \quad (4.3.10)$$

$$\dot{Q}_i = \frac{1}{M} P_i \quad (i=7,8,9) \quad (4.3.11)$$

denklemleriyle ayrı ayrı elde edilip (4.3.8) matrisinde yerine yazarak genelleştirilmiş koordinatlar cinsinden bulunan hız ifadelerinin (4.3.6) ve (4.3.7) denklemlerinde yerine yazılmasıyla ürünler için genelleştirilmiş koordinatlardaki momentumlar belirlenebilir.

Reaksiyon sonucunda AB+C ürünlerinin oluşması durumunda (4.3.6) denklemindeki m yerine ürün molekül olan AB nin indirgenmiş kütlesi μ_{AB} yazılır. (4.3.7) denklemindeki μ yerine ise sistemin toplam indirgenmiş kütlesi $\mu_{AB,C}$ yazılır. Bu tanımlamalardan sonra ürün atom ve iki atomlu molekülün yeni konumları

$$Q'_i = -\frac{m_C}{m_B + m_C} Q_i - Q_j \quad (i=1,2,3) ; (j=4,5,6) \quad (4.3.12)$$

$$Q'_j = -\frac{m_B M}{(m_A + m_B)(m_B + m_C)} Q_i + \frac{m_A}{m_A + m_B} Q_j \quad (i=1,2,3) ; (j=4,5,6) \quad (4.3.13)$$

şeklinde olur.

Girenler için genelleştirilmiş koordinatlardaki konum ve momentumlar aracılığıyla uygun dönüşümler yerine yazılarak ürün kanalındaki atomun iki atomlu moleküle göre hız bileşenleri, toplam enerji ifadesi, ürün molekülün açısal momentumu, atom ile molekül arasındaki etkileşme mesafesi gibi büyüklükler klasik olarak incelenebilir.

Kuasiklasik yörünge metodunda başlangıç olarak atom, moleküle oldukça uzak ve etkileşmenin olmadığı bir noktaya yerleştirilir etkileşmeden sonra ürün kanalındaki atom ve iki atomlu molekül arasındaki mesafenin de en az o uzaklığa eşit olana kadar devam ettirilir. A+BC şeklindeki bir reaksiyonda ürünlerin AB+C olmasıyla atom ile iki atomlu molekül arasındaki etkileşme mesafesi

$$\left[\frac{m_B M}{(m_B + m_C)(m_A + m_B)} \right]^2 \sum_{j=1}^3 Q_j'^2 + \left(\frac{m_A}{m_A + m_B} \right)^2 \sum_{j=4}^6 Q_j'^2 - \frac{2m_A m_B M}{(m_B + m_C)(m_A + m_B)^2} \sum_{j=1}^3 Q'_j Q'_{j+3} \geq \rho_0^2 \quad (4.3.14)$$

şeklinde verilir. Burada ρ_0 , A atomu ile BC iki atomlu molekülünün başlangıçtaki etkileşme mesafesidir. Denklemin ρ_0 dan büyük veya eşit olarak kabul edilmesinin sebebi yukarıda tanımlandığı gibi atomla molekülün etkileşmeye başlamadan önceki uzaklığının, etkileşmeden sonra yeni atomun aynı uzaklığa kadar gitmesi yani etkileşme potansiyelinin sıfır olduğu mesafeye kadar uzaklaşması anlamına gelmektedir.

C atomunun AB molekülüne göre hız bileşenleri ise;

$$V'_j = \left(\frac{M}{m_A + m_B} \right) \left[\frac{1}{m_C} P'_j - \frac{1}{m_B + m_C} P'_{j+3} \right] \quad (4.3.15)$$

olarak verilebilir. Burada; j yerine sırasıyla 1, 2 ve 3 yazıldığında C atomunun x, y ve z yönündeki hız bileşenleri elde edilir.

AB molekülünün x bileşenindeki açısal momentumu,

$$\begin{aligned} J'_x = & \frac{m_A m_C}{(m_A + m_B)(m_B + m_C)} (Q'_2 P'_3 - Q'_3 P'_2) \\ & + \frac{m_B m_C M}{(m_A + m_B)(m_B + m_C)^2} (Q'_2 P'_6 - Q'_3 P'_5) + \frac{m_A}{m_A + m_B} (Q'_5 P'_3 - Q'_6 P'_2) \\ & + \frac{m_B M}{(m_A + m_B)(m_B + m_C)} (Q'_5 P'_6 - Q'_6 P'_5) \end{aligned} \quad (4.3.16)$$

şeklinde yazılır. Benzer ifadeler y ve z bileşenlerindeki açısal momentumlar için de yazılabilir.

AB molekülünün titreşim dönme enerjisi klasik olarak

$$E'_{rel} = \frac{m_A}{2m_B(m_A + m_B)} \sum_{j=1}^3 P_j'^2 + \frac{m_B M^2}{2(m_A + m_B)m_A(m_B + m_C)^2} \sum_{j=4}^6 P_j'^2 + \frac{M}{(m_A + m_B)(m_B + m_C)} \sum_{j=1}^3 P_j' P_{j+3}' + V_{AB}(R'_1) \quad (4.3.17)$$

denklemleriyle hesaplanır. Burada $V_{AB}(R'_1)$, Morse potansiyeli olup

$$V_{AB}(R'_1) = D_{AB} \{1 - \exp[-\alpha(R'_1 - R_e)]\}^2 \quad (4.3.18)$$

olarak ifade edilir. Denklem (4.3.18) deki R'_1 , iki atomlu AB ürün molekülünün çekirdekleri arası uzaklığı; D_{AB} ve R_e ise, AB iki atomlu molekülünün sırasıyla ayrışma enerjisi ve denge mesafesidir.

Eğer reaksiyon sonucunda AC molekülü oluşursa uygun ifadeler benzer şekilde yazılabilir.

5. REAKSİYON TESİR KESİTLERİ ve HIZ SABİTLERİ

A+BC etkileşmesi için AB, BC ve AC çekirdekleri arasındaki uzaklıkları sırasıyla R_1 , R_2 ve R_3 olarak Bölüm 4 te tanımlandı. Reaksiyon ilerledikçe bu uzaklıklar zamanla değişecektir. Reaksiyona giren atom ve iki atomlu molekül birbiriyle etkileşmeden önce R_1 ve R_3 uzaklıkları, R_2 denge uzaklığına göre oldukça büyüktür. Etkileşme sonrasında ürün atomları arasındaki uzaklıklar, saçılmanın türüne göre değişir.

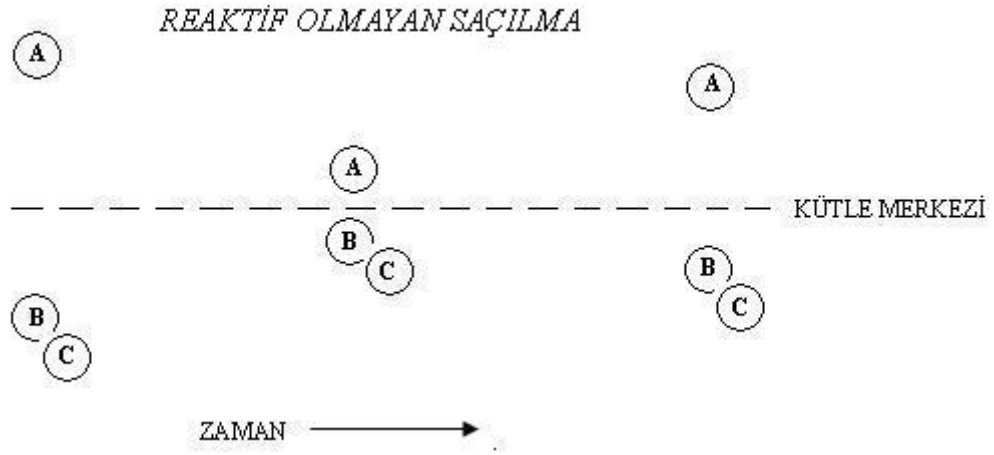
Etkileşme Şekil 5.1 de görüldüğü gibi reaktif değil ise, etkileşme esnasında R_1 ve R_3 uzaklıkları azalacak etkileşmeden sonra bu uzaklıklar tekrar artacaktır(yani reaksiyon oluşmaz). Etkileşme Şekil 5.2 de görüldüğü gibi reaktif ise etkileşmeden önce R_1 ve R_3 uzaklıkları azalacak etkileşmeden sonra R_2 ve R_3 uzaklıkları artarken R_1 uzaklığı azalacaktır(bağ oluşur). Reaksiyona giren ve reaksiyondan çıkan ürünlerin atomlar arası mesafelerinin belirlenmesiyle reaksiyonun reaktif olup olmadığına karar verilir.

A+BC etkileşmesi için, reaksiyon ihtimaliyetleri ve reaksiyon tesir kesitlerinin hesaplanması için başlangıç değerleri üzerinden uygun ortalamalar alınarak çok sayıda yörüngenin bulunması gerekir. Reaksiyon ihtimaliyeti başlangıç bağıl hızı v_0 , dönme seviyesi j ve etki parametresi b için hesaplanır[22].

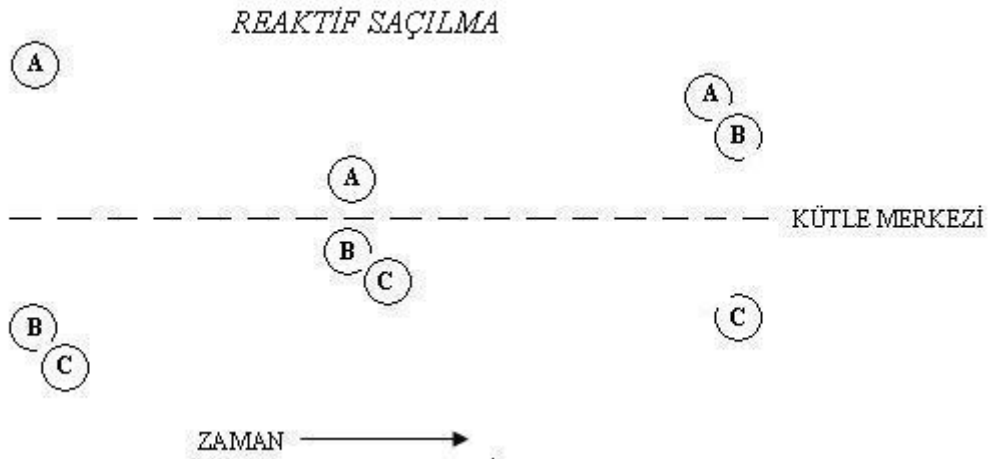
Reaksiyon ihtimaliyeti, reaktif saçılma ile sonuçlanmış yörüngelerin sayısının toplam yörünge sayısına oranından

$$P_R(v_0, J, \nu, b) = \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{N_R(v_0, j, \nu, b)}{N(v_0, j, \nu, b)} \quad (5.1)$$

şeklinde hesaplanır. Burada, N toplam yörünge sayısı N_R ise reaktif saçılma ile sonuçlanan yörünge sayısıdır. Reaksiyon ihtimaliyetinin $P_R(v_0, j, \nu, b)$ elde edilmesinden sonra etki parametresi üzerinden integral alınarak toplam reaksiyon tesir kesitleri



Şekil 5.1: $A+BC \rightarrow A+BC$ reaktif olmayan saçılması için çekirdekler arası uzaklıkların zamanla değişimi.



Şekil 5.2: $A+BC \rightarrow AB+C$ reaktif saçılması için çekirdekler arası uzaklıkların zamana bağlı olarak değişimi.

$$\sigma_R(v_0, j, \nu, b) = 2\pi \int_0^{b_{\max}} P(v_0, j, \nu, b) b db \quad (5.2)$$

şeklinde hesaplanır. Burada $b_{\max}$; reaksiyon ihtimaliyetinin $P(v_0, j, \nu, b)$ sıfır olduğu (yani herhangi bir reaksiyonun oluşmaması durumu), etki parametresinin maksimum uzaklığını temsil etmektedir[22].

Rastgele seçilen titreşim ve kuantum sayıları ν ve j geçiş enerji düzeyleri üzerinden uygun toplam reaksiyon tesir kesitlerinin $\sigma_R(E_c)$ ortalaması (5.3) denklemi kullanılarak reaksiyon hız sabitleri

$$k_{\nu, j}(T) = \left(\frac{8k_B T}{\pi \mu_R} \right)^{1/2} (k_B T)^{-2} \int_0^{\infty} E_c \sigma_R(E_c) e^{-E_c / k_B T} dE_c \quad (5.3)$$

şeklinde verilir. k_B , boltzman sabiti E_c ise çarpışma enerjisi olup μ_R , sistemin indirgenmiş kütlesi R ise reaksiyona giren molekülün kütle merkezi ile iyon arasındaki uzaklıktır.

6. $H^+ + H_2 \rightarrow H_2^+ + H$ REAKTİF SAÇILMA PROBLEMİ

Atom ve moleküllerin bilinen özelliklerinin çoğu reaksiyon dinamiği ve saçılma sonuçlarından elde edilmektedir. Reaksiyon dinamiği, bir kimyasal reaksiyonun oluşumu ve oluşum süresince reaksiyonun yönünü ve şeklini yöneten kuvvetlerin yapısı hakkında bilgi verir. Reaktif saçılma, İnelastik saçılma ve foto-ayırışma olayları reaksiyon dinamiğinin konularındandır. Bir kimyasal reaksiyonda reaksiyona giren moleküllerin reaksiyon sonucunda ürünlere dönüşmesi verilen bir elektronik düzende çekirdek üzerine etki eden kuvvetlerin tanımlandığı potansiyel enerji yüzeyi üzerinde, çekirdeklerin hareketi sonucu meydana gelir. Reaksiyonu yönlendiren bu kuvvetleri anlamamız, genel anlamda reaksiyon hız sabitlerini tahmin etmemize ve aynı zamanda reaksiyonun nasıl sonuçlanacağını anlamamıza yardımcı olur.

6.1. Born Oppenheimer Yaklaşımı

Atom-molekül veya molekül-molekül çarpışmalarının kuantum mekaniksel olarak incelenmesi iki temel basamakta yapılır. Bunlardan birincisi, çekirdeklerin sabit pozisyonları için Schrödinger denklemini çözerek potansiyel enerji yüzeylerini hesaplamak, ikincisi ise bu potansiyel enerji yüzeyleri çekirdeklerin hareketleri için kuantum mekaniksel hareket denklemlerini çözmektir.

Bir kimyasal reaksiyon için kuantum mekaniksel hareket denklemlerinin hem elektronların hem de çekirdeklerin hareketleri aynı anda göz önünde bulundurularak çözülmesi gerekir. Ancak, en basit ve temel bir kimyasal reaksiyon olan $A+BC$ için her üç atomun hidrojen atomu olması durumunda bile elektronlar için 9 ve çekirdekler için de 9 olmak üzere toplam 18 tane serbestlik derecesi vardır. Bu nedenle, 18 tane değişkenin fonksiyonu olan hareket denklemleri çözmek imkânsızdır. Ancak hafif ve aynı zamanda hareketli elektronlar ile ağır ve aynı zamanda çok yavaş olan çekirdekler arasında büyük bir kütle farkı vardır(örneğin, en hafif atom olan hidrojen atomu için çekirdeğin kütlesi elektronun kütlesinin 1836 katı kadar daha büyüktür). Bu nedenle, çekirdeklerin kinetik enerjileri elektronların kinetik enerjileri yanında ihmal edilip, çekirdeklerin elektronlara göre durgun olduğu kabul edilebilir. Bu

yaklaşım Born-Oppenheimer yaklaşımı olarak adlandırılır. Bu yaklaşıma göre elektronlar çekirdeklere göre çok hareketli olduklarından çekirdeklerin her yeni konumu için elektronlar kendilerini hızlı bir şekilde ayarlayabilir. Böylece elektronların hareketleri, sanki çekirdeklerin sabit pozisyonlarda durgun olduğu kabul edilerek incelenebilir. Diğer taraftan, çekirdeklerin ise elektronların oluşturduğu ortalama bir alan içerisinde hareket ettikleri düşünülebilir.

Bir molekül için toplam Hamiltonyen operatörü, kinetik enerji ve potansiyel enerji operatörlerinin toplamı olarak

$$H = T_e + T_n + V_{ee} + V_{nn} + V_{en}$$

$$= - \sum_{\alpha} \frac{\hbar^2}{2M_{\alpha}} \nabla^2_{Q_{\alpha}} - \sum_i \frac{\hbar^2}{2m_i} \nabla^2_{q_i} + V(Q_{\alpha}, q_i) \quad (6.1)$$

şeklinde ifade edilebilir. Burada Q_{α} ve q_i sırasıyla çekirdekler ve elektronların konumları, T_e ve T_n sırasıyla elektron ve çekirdeğin kinetik enerjileri ve elektronlar arasındaki etkileşmeyi, V_{nn} çekirdekler arasındaki etkileşmeyi temsil eden potansiyel enerji operatörleridir. M_{α} ve Q_{α} konumunda bulunan α çekirdeğin kütlesi ve m_i ise q_i koordinatında bulunan i . elektronun kütlesidir. Böylece, çekirdek ve elektronların hareketleri için Schrödinger denklemi

$$\left[- \sum_{\alpha} \frac{\hbar^2}{2M_{\alpha}} \nabla^2_{Q_{\alpha}} - \sum_i \frac{\hbar^2}{2m_i} \nabla^2_{q_i} + V(Q_{\alpha}, q_i) \right] \psi(Q_{\alpha}, q_i) = E \psi(Q_{\alpha}, q_i) \quad (6.2)$$

şeklinde ifade edilmektedir. Toplam dalga fonksiyonu çekirdek ve elektronların hareketlerini temsil eden dalga fonksiyonları cinsinden

$$\psi(Q_{\alpha}, q_i) = \sum_k \psi_k^n(Q_{\alpha}) \psi_k^e(Q_{\alpha}, q_i) \quad (6.3)$$

şeklinde açılabilir. Çekirdekler elektronlara göre daha ağır oldukları için kinetik enerjileri elektronların kinetik enerjileri yanında ihmal edilebilir. Böylece (6.1) denkleminde verilen Hamiltonyen operatörü durgun çekirdekler etrafında hareket eden elektronların hareketini temsil eder ve

$$H_e = T_e + V_{ee} + V_{nn} + V_{en} \quad (6.4)$$

şeklinde ifade edilir. (6.3) ve (6.4) denklemleri, (6.2) denkleminde kullanılıp gerekli işlemler yapılırsa sadece elektronların hareketini temsil eden

$$H_e \psi_k^e(Q_\alpha; q_i) \quad (6.5)$$

Schrödinger denklemi elde edilir. Elektronik Schrödinger denklemi olarak adlandırılan bu denklem çekirdeklerin koordinatlarına parametrik olarak bağlıdır. Burada; ψ_k^e elektronik dalga fonksiyonlarını, E_k^e de elektronik enerjileri temsil etmektedir. (6.4) ve (6.5) denklemlerinde çekirdeklerin belli konumlarda durgun olduğu kabul edilmiştir. Eğer çekirdekler yeni konumlara hareket ettirilirse hem ψ_k^e hem de E_k^e değişecektir. Bu durumda ψ_k^e ve E_k^e çekirdekler arası mesafeye parametrik bağlı olacaktır. Böylece (6.1) denkleminde T_n haricindeki terimler yerine E_k^e yazılırsa, Hamiltonyen operatöründe tek değişken nükleer koordinat Q_α olur. Bu durumda gerekli işlemler yapılırsa çekirdek hareketleri için Schrödinger denklemi

$$(T_n + E_k^e) \psi_k^n(Q_\alpha) \quad (6.6)$$

elde edilir. Burada, E_k^e çekirdeklerin hareketleri için potansiyel enerji yüzeyi görevini yapmaktadır. Böylece Born-Oppenheimer yaklaşımı kullanılarak çekirdeklerin koordinatlarına parametrik olarak bağımlı elektronik Schrödinger denklemi çözülür ve E_k^e elektronik enerji öz değerleri hesaplanır. Bu elektronik enerji öz değerlerine analitik ifadeler uydurularak potansiyel enerji fonksiyonları bulunur. Reaksiyon dinamiği hesaplamalarında bu şekilde elde edilen

potansiyel enerji yüzeyleri üzerinde çekirdeklerin hareketleri için Schrödinger denklemi çözülür.

6.2. $H^+ + H_2$ Sisteminin Potansiyel Enerji Yüzeyi

Reaksiyon dinamiği ile ilgili hesaplamaların tümü önceden belirlenmiş bir potansiyel enerji yüzeyi üzerinde moleküler çekirdeklerin hareketleri düşünülerek yapılır.

Reaksiyon dinamiği moleküler seviyedeki fiziksel ve kimyasal madde dönüşümlerini çalışır. Kimyasal bir reaksiyonun nasıl oluştuğunu anlamak için ve onların nasıl kontrol altına alınabileceği konusunda madde, nanobilim, rasyonel ilaç dizaynı, çevre ve astrokimya gibi fizik ve kimyanın belirli çalışma alanlarında önemli bir rol oynamaktadır.

Potansiyel enerji yüzeyleri deneysel, yarı deneysel veya kuantum mekaniksel olarak elde edilirler. Kuantum mekaniksel hesaplamalara dayanan (ab initio) potansiyel enerji yüzeyleri (6.6) denkleminin çözümünü gerektirir. Ancak her moleküler sistem için bu denklemin çözümü mümkün değildir. Özellikle ağır atomları ihtiva eden moleküller için, çok sayıda elektron bulunması nedeniyle kuantum mekaniksel potansiyel enerji yüzeylerini hesaplamak oldukça zordur.

Atom molekül ya da iyon molekül etkileşmelerinde temel amaç moleküller ne kadar hızlı hareket eder, çarpışmalar arasındaki uzaklıklar nedir ve ya girenlerin ne tür bir ürün oluşturacağı moleküler dünyayı anlamak için oldukça önemlidir.

İyon molekül reaksiyonları moleküler hidrojen plazmalarını oluşturan bulutlar, iyonlar, iyon kaynakları ve termonükleer deneylerde büyük öneme sahiptir. Hidrojen plazmalarında da önemli rol alan H_3^+ , yıldızlararası bölgelerde çok büyük öneme sahip önemli bir reaksiyondur. Özellikle atmosferde, yıldızlar arası bölgelerde önemli olan iyon molekül reaksiyonlarında da büyük öneme sahiptir. Yıldızlar arası ortamda $H_2^+ + D_2 \rightarrow H_3^+ + H$, reaksiyonu hidrojen plazmasında katyon özelliğine sahip olan çok önemli bir reaksiyondur ve reaksiyon sonucunda oluşan ürünlerden biri de H_3^+ molekülüdür. Son zamanlarda deneysel 'Rydberg tagging' tekniği ile bu molekülün incelenebilmesi teorik olarak mümkün olup $H^+ + D_2 \rightarrow HD + D^*$ ya da $D^* + H_2 \rightarrow DH + H^*$ reaksiyonu üzerinde çeşitli gruplar araştırma yapmaktadır. Burada (*) atomun çok yüksek bir kuantum seviyesine uyarıldığı Rydberg durumunda olduğunu göstermektedir. Son zamanlarda $H^*(n) + D_2 \rightarrow HD + D^*(n)$ reaksiyonu deneysel olarak detaylı olarak incelendi

[23,24]. Bu deney sonucunda hidrojen atomunun oldukça yüksek bir Rydberg durumuna($n=45-50$) uyarılmış olarak bulundu ve bu durumun $H^+ + D_2 \rightarrow HD + D^+$ şeklindeki iyon iki atomlu molekül etkileşmesine büyük benzerlik gösterdiği tespit edilmiştir. Bu deneyde Rydberg atom reaksiyonu için elde edilen ürün dönme dağılımının iyon atom saçılmaları için elde edilenlerle uyum içerisinde olduğu görüldü.

Hidrojen ve onun izotopu olan döteryum reaksiyonları astrofizikte büyük bir öneme sahiptir. Bunun yanında hidrojen büyük patlamadan yaklaşık 1 milyar yıl sonra oluşmaya başlayan yıldızlar ve gökadalardan hammaddesidir. Yıldız füzyonu döteryumu yok eder, burada bilinen doğal bir yöntem yoktur. Öte yandan Big Bang nükleosentezi döteryum üretir. Dolayısıyla döteryum Big Bang teorisini savunanlar ile kararlı durum(steady state) teorisini savunanlar arasında tartışma sebebidir. Döteryum kimyasal olarak hidrojen gibi davranırsa da daha büyük atomik ağırlığa sahip olduğundan reaksiyonları daha yavaş yürür. Bu iki izotop kütle spektroskopisi yöntemiyle ayrılabilir. Döteryum sudaki hidrojen molekülleriyle yer değiştirebilir ve bu durumda oluşan ağır su aslında direkt olarak toksik olmasa da yüksek konsantrasyonda olduğu zaman sağlığı tehdit edebilir.

Hidrojen doğada en çok ve en yaygın bulunan elementtir. Hidrojen en basit atom yapısına sahiptir. Hidrojen doğada serbest halde bulunmayıp bileşik halinde bulunur. Diğer bütün elementler başlangıçtaki hidrojenden ve ya daha sonra ondan türemiş diğer elementlerden yapılmıştır. Hidrojen evrendeki atomların %90 ' dan fazlasını, toplam kütlenin dörtte üçünü oluşturmaktadır. Yıldızları oluşturan temel elementtir. Buradaki füzyon yöntemiyle birleşerek helyum atomlarının çekirdeklerini oluşturan hidrojen atomları büyük miktarlarda enerji açığa çıkarır.

Hidrojen atmosferde çok az bulunan bir gazdır. O kadar hafiftir ki diğer gazlarla çarpıştığında büyük bir hız kazanır ve süratle atmosferden dışarı fırlar. Bu sebepten dolayı astrofizikte hidrojen etkileşimleri çok büyük bir öneme sahiptir. Ayrıca hidrojen neredeyse tamamen temizdir veya bütün sentetik yakıtlar içinde en az kirletici olanıdır. Son otuz yıl içinde hidrojen enerji sisteminin çeşitli yolları ve uygulamaları giderek daha fazla araştırılmıştır.

$H^+ + D_2 \rightarrow HD + D^+$ reaksiyonu için elde edilen deneysel diferansiyel tesir kesitlerinin sergilediği davranış teorik çalışmalarda görülmemiştir. Son zamanlarda Hayes ve Skodje deneysel ve teorik sonuçlar arasındaki farkların sebebini araştırmak için bir takım çalışmalar yapmıştır[25].

H_3^+ sistemi için potansiyel enerji yüzeyi 1.6 eV a kadar adyabatik olup bu değerden sonra ise adyabatik olmayan(nonadiabatic) bir durum sergiler. H_3^+ potansiyel enerji yüzeyinin özellikleri ile ilgili detaylı bilgiler sonuç ve tartışma kısmında verilmiştir. Bu potansiyel enerji yüzeyi üzerinde çok sayıda çalışma yapılmıştır. Yapılan çalışmaların çoğu yörünge hesaplamaları [26-36] ve kuantum mekaniksel [37] hesaplamalardır. Bu sistemin reaksiyonu ile ilgili olarak özellikle düşük enerji bölgesinde aktifleşmiş kompleksin çok karmaşık ve uzun süreli(birkaç femtosaniye) olduğu tespit edilip reaksiyonun bu özelliğinden dolayı istatistiksel olarak da ele alınabileceği tespit edilmiştir [38].

$H^+ + H_2$ reaksiyonu sabit bir enerji değerlerinde(0.44, 0.53eV) istatistiksel kuantum mekanik, kuasiklasik yörünge metodu ve gerçek kuantum mekaniksel hesaplamalar yapılarak bazı kuantum mekaniksel büyüklükler elde edilmiştir [39,40]. Bu çalışmalarda elde edilen sonuçların uyum içerisinde olduğu görülmüştür.

Bu tez çalışmasında atmosferde önemli bir reaksiyon olan $H^+ + H_2$ reaksiyonu kuasiklasik yörünge metodu kullanılarak bireysel kuantum seviyeleri arasındaki reaksiyon ihtimaliyetleri, reaksiyon toplam reaksiyon tesir kesitleri ve reaksiyon hız sabitleri hesaplanıp kuantum mekaniksel sonuçlar ile karşılaştırılacaktır.

7. SONUÇLAR ve TARTIŞMA

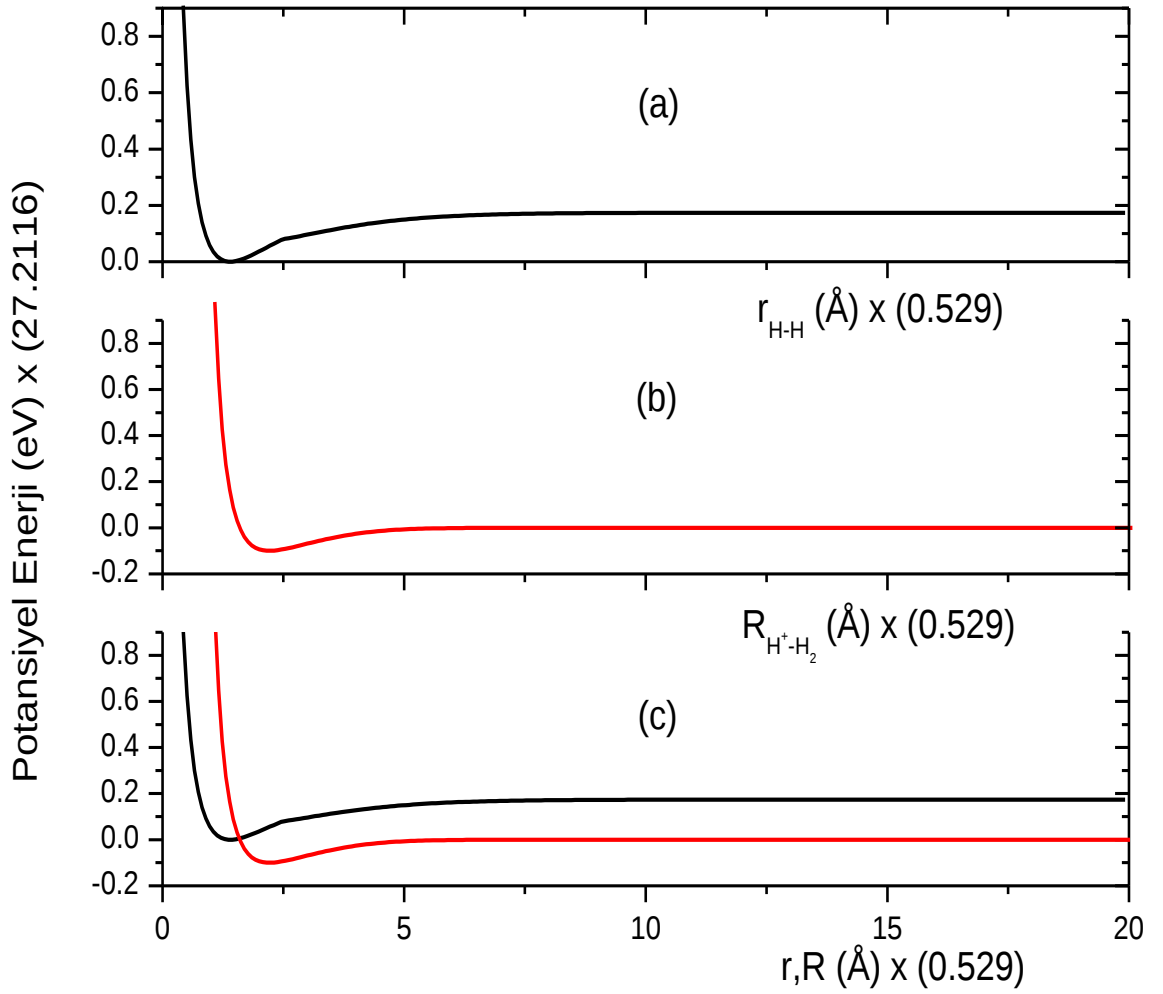
Bu çalışmada Bölüm 6 da belirtilen kuasiklasik yörünge metodu hareket denklemleri üç boyutlu $H^+ + H_2$ reaktif saçılma problemine uygulandı. Bu tez çalışmasının amacı olan toplam tesir kesitlerinin hesaplamak için ilk önce Bölüm 6 da belirtilen hareket denklemleri kullanılarak toplam reaksiyon ihtimaliyetleri elde edildi. Elde edilen bütün reaksiyon ihtimaliyetlerinin toplanması ile toplam reaksiyon tesir kesitleri elde edilir. Bu çalışmada incelenen $H^+ + H_2 \rightarrow H_2^+ + H$ reaksiyonunun giriş ve çıkış kanallarındaki sıfır nokta enerjilerinin karşılaştırılmasından bu reaksiyonun kuantum mekaniksel olarak termonötral bir reaksiyon olduğu görülmektedir.

Potansiyel enerji yüzeyinin bazı özellikleri şöyledir: H^+ iyonu çok uzak mesafede (asimptotik bir bölgede) iken hedef molekülün (H_2) etkileşme potansiyel eğrisi, Şekil 7.1a da görüldüğü gibidir. Bu potansiyel eğrisine bakıldığında, potansiyelin $r_{H^+-H_2} = 2$ a.b. civarında bir değerinde minimum olduğu ve hiçbir engele (bariyer) sahip olmadığı görülmektedir. Şekil 7.1b de ise hedef molekülün (H_2) bağ uzunluğunun denge mesafesinde sabit olması durumunda gelen iyon (H^+) ile hedef molekül arasındaki etkileşme potansiyelinin değişimi görülmektedir. Şekilden görülebileceği gibi gelen iyon yaklaşık 0.1 a.b değerine sahip bir potansiyel çukuru ile karşılaşmaktadır. Şekil 7.1c de ise her iki potansiyel eğrisi karşılaştırılmıştır. Şekilde $H^+ - H_2$ etkileşmesindeki potansiyel çukurunun H-H etkileşmesindeki potansiyel çukurundan daha derin olduğu potansiyel enerji değerine bakılarak söylenebilir.

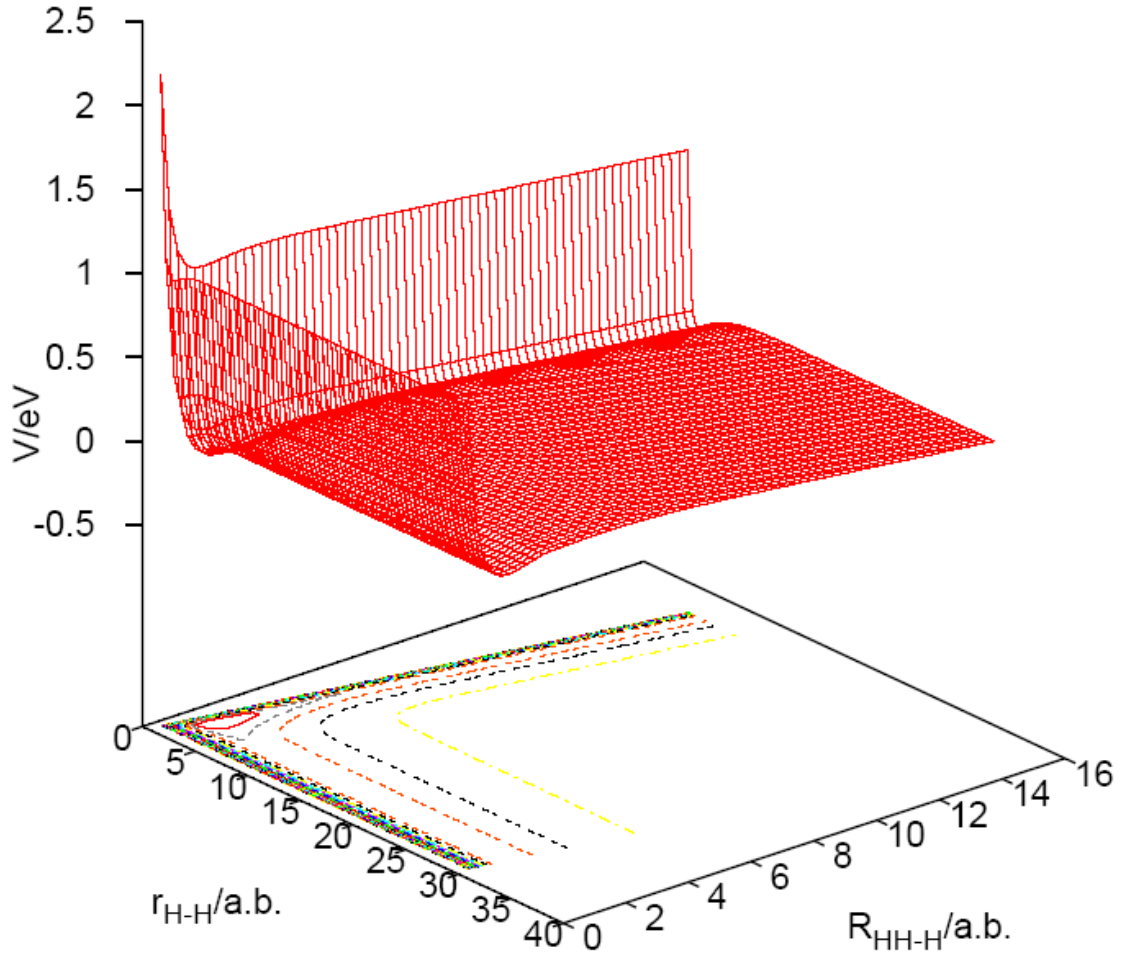
$H^+ + H_2$ potansiyel enerji yüzeyinin üç boyutlu ve kontür çizimi $H^+ - H_2$ bağ açısının sabit bir değeri için Şekil 7.2 de verilmiştir. Şekilden de görülebileceği gibi H^+ iyonu, H_2 molekülüne yaklaştıkça $R_{H^+H_2} = 2.2317$ a.b. civarında yaklaşık -0.1 a.b derinliğindeki bir potansiyel çukuruna sahiptir. Potansiyel enerji yüzeyinin bu şekilde küçük bir potansiyel çukuru ile karşılaşması gelen atomun öteleme hareketinin bir süre burada gecikmesine sebep olacaktır.

Klasik ya da kuantum mekaniksel hesaplamalarda başlangıç dalga paketinin yeri ya da klasik olarak buna karşılık gelen atomun başlangıçtaki konumu potansiyel enerji yüzeyi üzerinde etkileşmenin olmadığı bir bölgeye yerleştirilir. Hamilton hareket denklemleri çözülmek suretiyle atomun yörüngesi belirlenir. Bu iterasyon çıkış kanalının asimptotik bölgesine kadar devam ettirilir.

Başlangıçta iyon (H^+) giriş kanalının asimptotik bölgesinde $H^+ + H_2$ etkileşme mesafesinin $17 \text{ \AA}$ (32.13 a.b.) luk bir değerine yerleştirildi ve giriş kanalı boyunca başlangıç kinetik enerjisi 0.005 ile 1.6 eV arasında düzenli olarak seçildi. Bu enerji aralığında 200.000 tane yörünge için iterasyon yapıldı. İntegrasyon adım büyüklüğü $5 \times 10^{-17} \text{ s}$ olarak alındı bu değerde toplam enerjinin ve toplam açısal momentumun korunduğu görüldü.



Şekil 7.1. Giriş kanalında (a) İki atomlu molekülün (H_2) potansiyel eğrisi. (b) İyon (H^+) ile iki atomlu molekül (H_2) sisteminin etkileşme potansiyel eğrisi. (c) Her iki potansiyel eğrisinin karşılaştırılması.



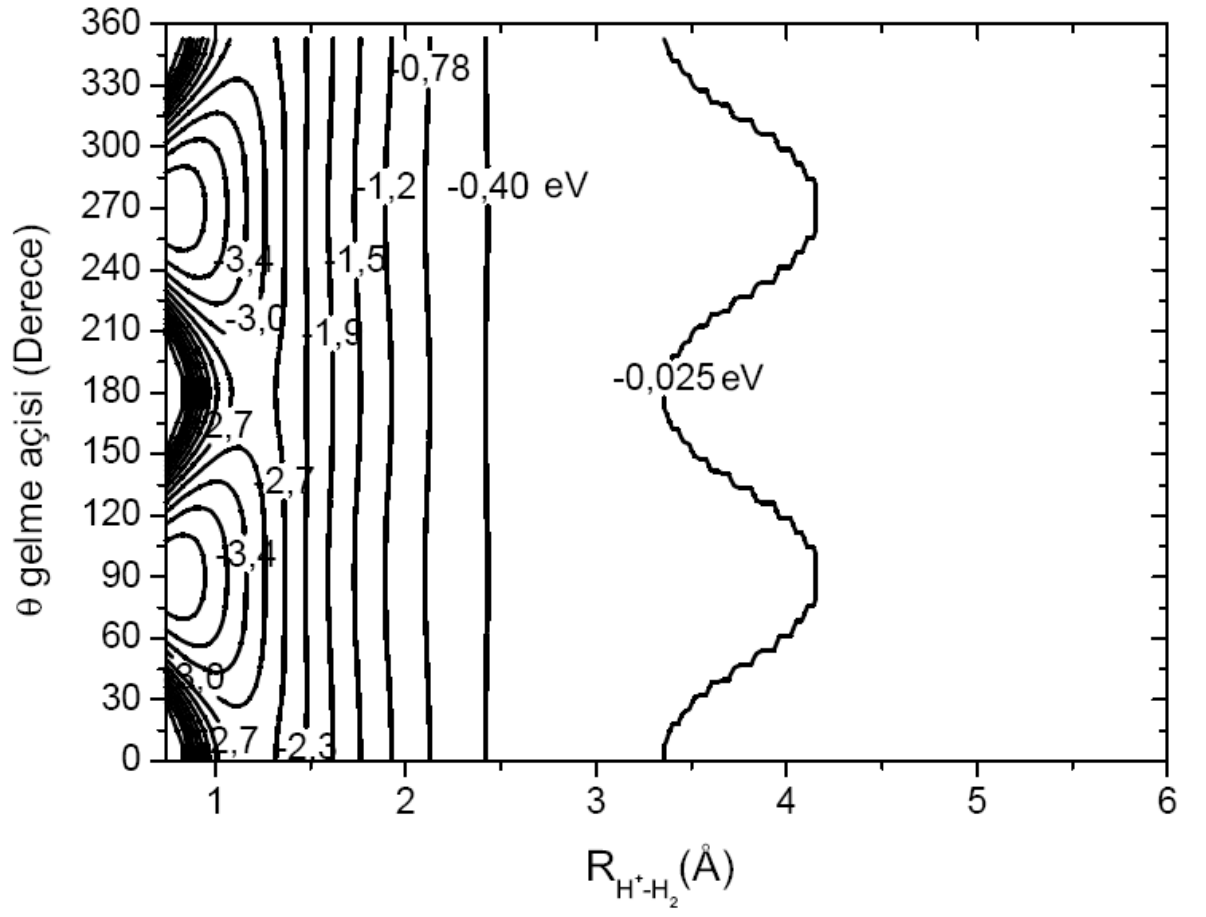
Şekil 7.2. $\text{H}^+ + \text{H}_2$ potansiyel enerji yüzeyinin üç boyutlu ve kontür çizimi.

Ürün molekülün dönme titreşim enerji özdeğerleri potansiyel enerji yüzeyinin asimptotik bir bölgesinde yarı klasik metotla hesaplandı. Elde edilen bu dönme titreşim enerjileri 20 terimli Dunham açılımına eşitlendi. Bu Dunham katsayıları aracılığıyla ürün molekülün dönme titreşim kuantum sayıları bulundu [40]. Dunham açılım metoduyla dönme ve titreşim kuantum sayıları en yakın tamsayı değerine yuvarlandı.

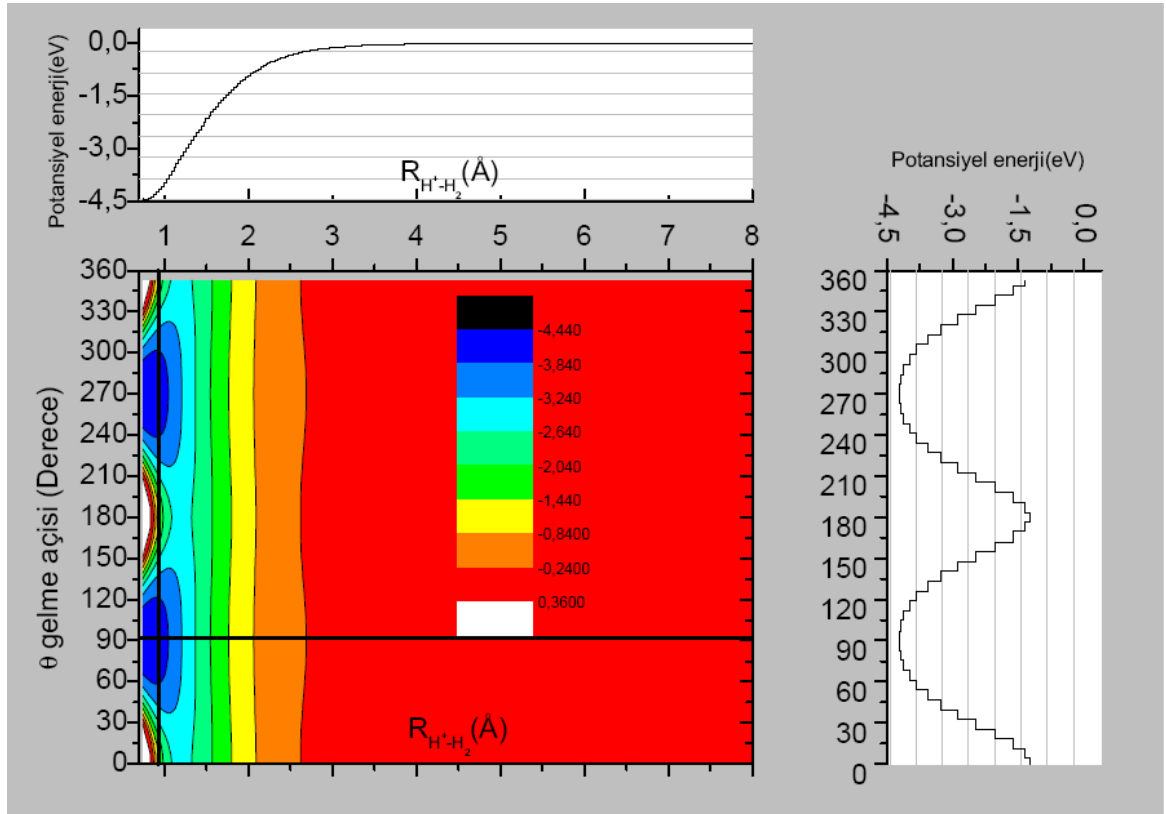
Şekil 7.3 ve Şekil 7.4 te molekülün $r = 1,42156 \text{ Å}$ sabit denge konumunda potansiyel enerji yüzeyinin $V(R, r, \theta)$ ya bağlı olarak değişim grafiği görülmektedir. Bu grafikte her bir çizgi potansiyel enerjinin bir enerji değerini gösterip 90° de potansiyelin minimum bir çukur oluşturduğu görülmektedir. 0° ve 180° derecelerde ise potansiyelin itici bir özellik gösterdiği söylenebilir. R değeri arttıkça etkileşme potansiyeli zayıflayıp asimptotik bir (etkileşmenin olmadığı) bölgeye doğru ilerlemektedir. Yaklaşık 5 Å dan sonra artık etkileşme potansiyelinin sıfır olduğu görülür. Bu dinamik çalışmalarına başlamak için başlangıç iyonunun en az 5 Å lık bir uzaklığa getirilmesi gerektiği anlamına gelir.

Kuasiklasik yörünge metodunda hareket denklemlerinin integrasyonuna başlamadan önce Şekil 7.1 – 7.4 de olduğu gibi potansiyel enerji yüzeyi detaylı olarak test edilir ve yörünge hesaplamasına başlamak için iyon ile molekül arasındaki uzaklık asimptotik bölgede seçilir. Çalışmamızda yörünge potansiyelinin etkileşme bölgesinden etkilenmemesi için, etkileşmeden oldukça uzak olan $R_0 = 17 \text{ Å}$ luk bir bölgeden integrasyona başlandı. Giriş kanalında asimptotik bir bölgede harekete başlatılan iyon, etkileşme sonrasında yine başlangıçtaki asimptotik bölge uzaklığı kadar iterasyona devam ettirilir. Bu iterasyonda adım büyüklüğü 5×10^{-17} sn olarak seçildi. Bu iterasyon sonucunda çekirdekler arasındaki mesafeye bakılarak reaksiyonun nasıl(reaktif, inelastik gibi) bir saçılma ile sonuçlandığı belirlenebilir. Şekil 7.5 te reaktif ve inelastik saçılma ile sonuçlanan yörüngeler görülmektedir. Eğer yörünge Şekil 7.5a ve Şekil 7.5c de görüldüğü gibi reaktif ise, bir $A+BC$ etkileşmesi düşünüldüğünde $R_1(AB)$ ve $R_3(AC)$ uzaklıkları azalacak etkileşmeden sonra bu uzaklıklar tekrar artacaktır. Eğer yörünge Şekil 7.5b de görüldüğü gibi inelastik saçılmaya uğruyor ise yine bir $A+BC$ etkileşmesi için $R_1(AB)$ ve $R_3(AC)$ uzaklıkları etkileşmeye kadar azalacak etkileşmeden sonra $R_2(BC)$ ve $R_3(AC)$ uzaklıkları artarken R_1 uzaklığı azalacaktır. Reaksiyona giren ve reaksiyondan çıkan ürünlerin atomlar arası mesafelerinin belirlenmesiyle reaksiyonun reaktif olup olmadığına karar verilir.

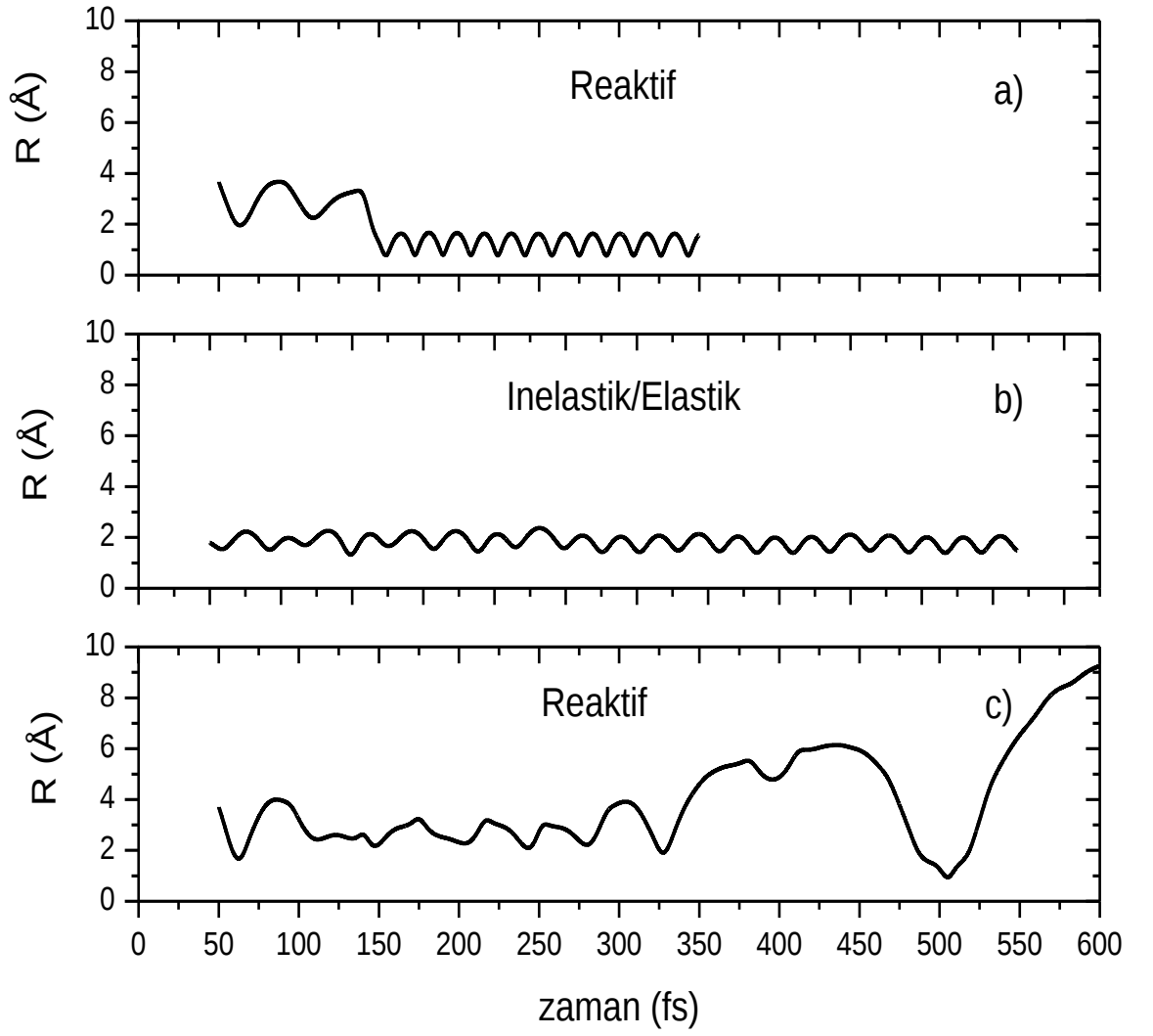
Reaksiyon sonucunda reaktif saçılma ile sonuçlanan toplam yörünge sayısı belirlendikten sonra, reaktif saçılma ile sonuçlanan yörüngelerin sayısının toplam yörünge sayısına oranlanmasıyla reaksiyon ihtimaliyetleri elde edilir.



Şekil 7.3. Jacobi koordinatlarda $H^+ + H_2$ etkileşmesinin potansiyel enerji yüzeyinin kontür çizimi



Şekil 7.4. Şekil 3 ile aynı fakat sabit R ve θ değerleri için tek boyutta potansiyel enerjinin değişim grafiği.



Şekil 7.5. $H^+ + H_2$ etkileşmesinde kuasiklasik yörünge metodu kullanılarak elde edilen birkaç farklı yörünge. a) ve c) reaksiyonla sonuçlanan yörünge b) ise inelastik-elastik yörüngeyi göstermektedir.

H_2 molekülünün $v=0$, $j=0$ başlangıç kuantum durumundan ürün molekülün farklı titreşim kuantum durumlarına reaksiyon ihtimaliyetleri geniş bir enerji aralığında $b=0$ (etki parametresi) için Şekil 7.6 da verilmiştir. Şekilden de görüldüğü gibi $v^1 = 0$ için reaksiyon ihtimaliyeti başlangıçta bir eşik davranışı göstermemektedir. Bu da termonötral bir reaksiyon için belirlenen bir durumdur. Bazı geniş salınımların bireysel kuantum seviyeleri arasındaki reaksiyon ihtimaliyetlerinde olduğu görülmektedir. Bu durum derin potansiyel kuyusuna sahip sistemler için yapılan kuasiklasik çalışmalarında genellikle görülen bir sonuç olup potansiyel çukurunun çok derin olmasından kaynaklanır. Ürün molekülün titreşim kuantum sayısı arttıkça reaksiyon ihtimaliyetleri eşik davranışı gösterip, eşik enerjisi ürün molekülün titreşim kuantum sayısının artmasına paralel olarak büyük enerji değerine doğru kaymaktadır.

Ürün molekülün dönme kuantum durumlarına reaksiyon ihtimaliyetleri karşılaştırmalı olarak Şekil 7.7 de verilmiştir. Şekilde görüldüğü gibi klasik sonuçlar ile kuantum mekaniksel sonuçların uyum içerisinde olduğu ve klasik sonuçların kuantum mekaniksel sonuçların bir ortalaması olduğu şekilden görülmektedir. Klasik sonuçlar ile elde edilen eşik değerleri kuantum mekaniksel sonuçlar ile aynıdır.

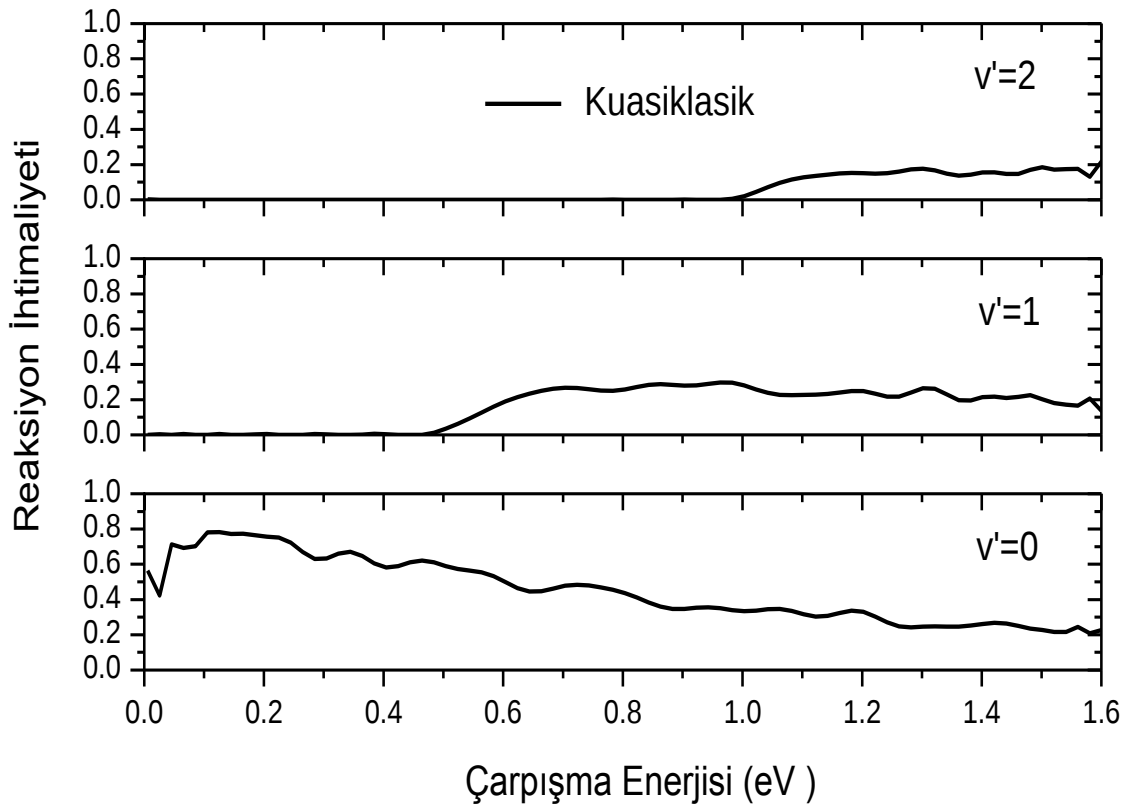
Şekil 7.8 H_2 molekülünün $v=0$, $j=0$ başlangıç kuantum durumunda ürün molekülün bütün titreşim ve dönme kuantum durumlarına toplam reaksiyon ihtimaliyeti gösterilmiştir. Reaksiyon ihtimaliyetlerinin tekrarlanan bazı salınımlar gösterdiği görülmektedir. Reaksiyonun toplam gerçekleşme ihtimaliyeti yaklaşık 0.7 iken geriye kalan 0.3 ihtimaliyetin ise inelastik + elastik saçılma ile sonuçlanacağı tahmin edilmektedir. Şekil 7.8, Şekil 7.7 de elde edilen bireysel kuantum seviyeleri arasındaki reaksiyon ihtimaliyetlerinin toplamından türetilmiştir. Bu şekilden de görüldüğü üzere reaksiyon ihtimaliyeti bir eşik davranışı göstermemektedir.

Elde edilen toplam Kuasiklasik yörünge metodu ihtimaliyetlerinin doğruluğunu test etmek için dalga paketi metodu sonuçları ile karşılaştırmalar yapılmıştır.

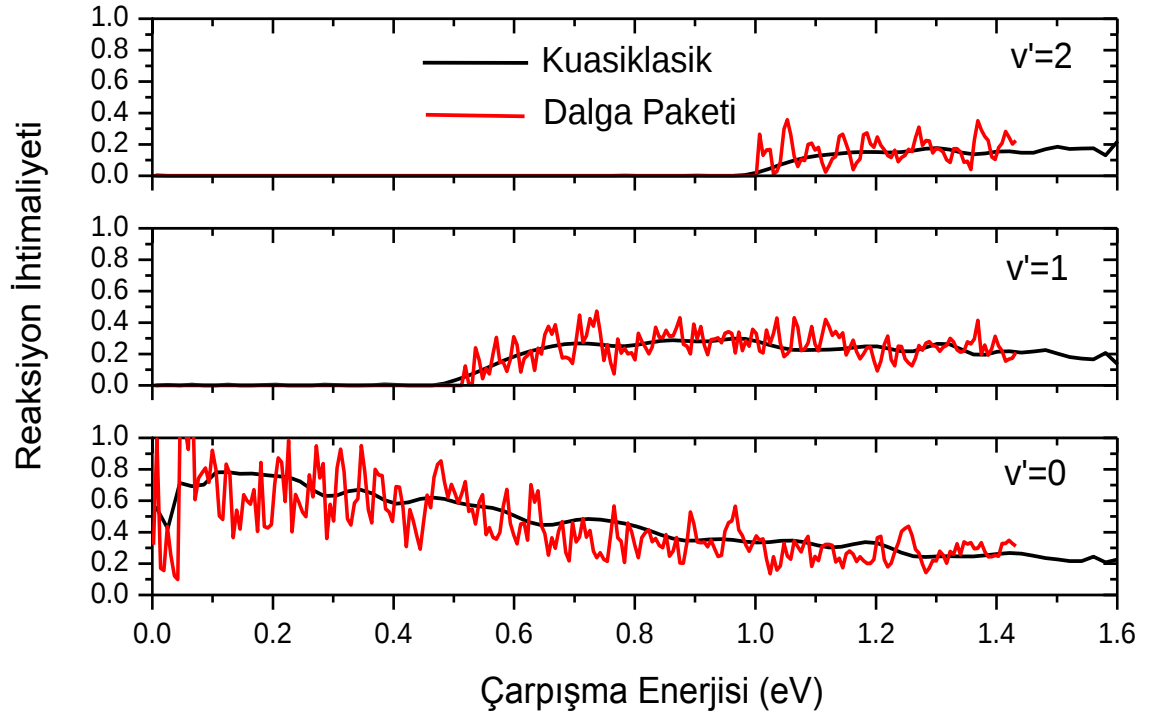
Toplam klasik reaksiyon ihtimaliyetlerinin zamandan bağımsız ve zamana bağlı kuantum mekaniksel sonuçlar ile karşılaştırılması Şekil 7.9 da verilmiştir. Çalışılan çarpışma enerjisi aralığında klasik sonuçları kuantum mekaniksel sonuçlar ile uyum içerisinde olduğu görülmektedir. Kuantum mekaniksel sonuçlarda potansiyel kuyu derinliğinden kaynaklanan çok sayıda keskin rezonans yapıları görülmektedir. Klasik sonuçlarda bu keskin yapılar görülmeyip elde edilen sonuç kuantum mekaniksel sonuçların bir ortalaması olup rezonansların gözlenmemesi kuasiklasik metodun bir dezavantajıdır.

Reaksiyon ihtimaliyetinin bütün etki parametreleri üzerinden toplamı alınarak toplam reaksiyon tesir kesitleri elde edilir. Toplam reaksiyon tesir kesitleri $v=0$ ve $j=0 - 3$ kuantum

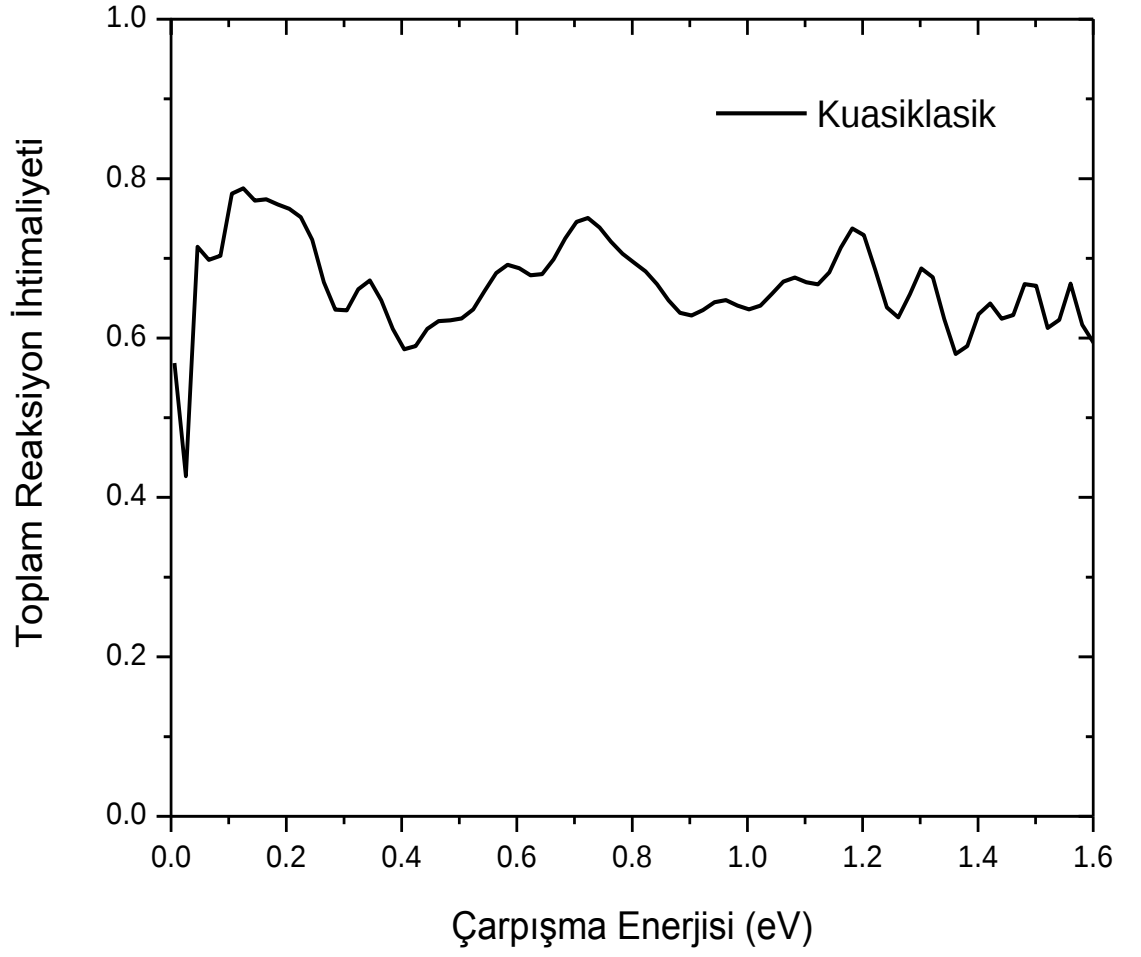
durumları için Şekil 7.10 da verilmiştir. Potansiyel enerji yüzeyi üzerinde reaksiyon yolu boyunca herhangi bir potansiyel bariyeri olmadığından toplam tesir kesitleri artan enerjiye bağlı olarak azalacağı beklenir. Elde ettiğimiz sonuçlar beklenen sonuçlarla uyum içerisinde. İntegral tesir kesitleri düşük enerji bölgesinde büyük olup çarpışma enerjisi arttıkça bir azalış göstermektedir.



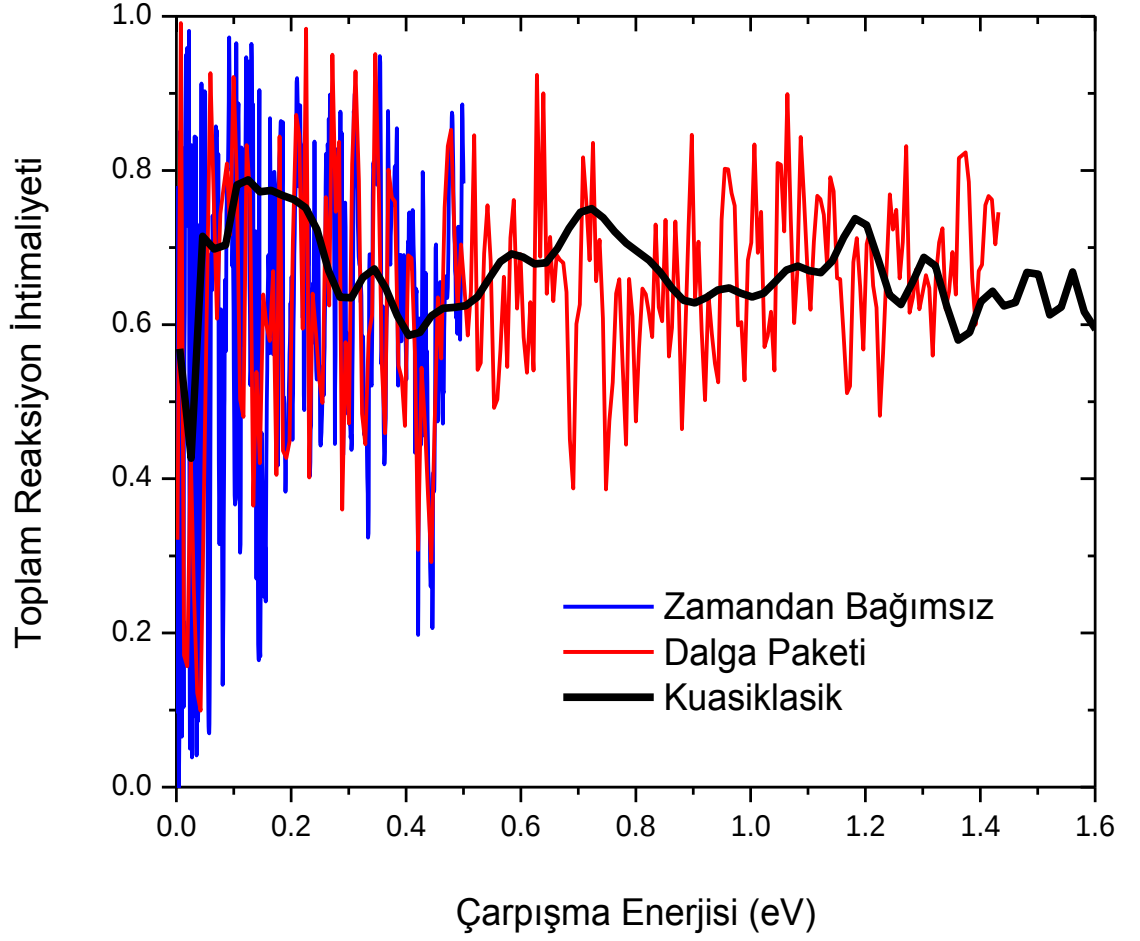
Şekil 7.6. $v=0$, $j=0$ başlangıç kuantum durumundan ürün molekülün ($v'=0, 1, 2$) titreşim dönme kuantum durumlarına geçiş için reaksiyon ihtimaliyeti.



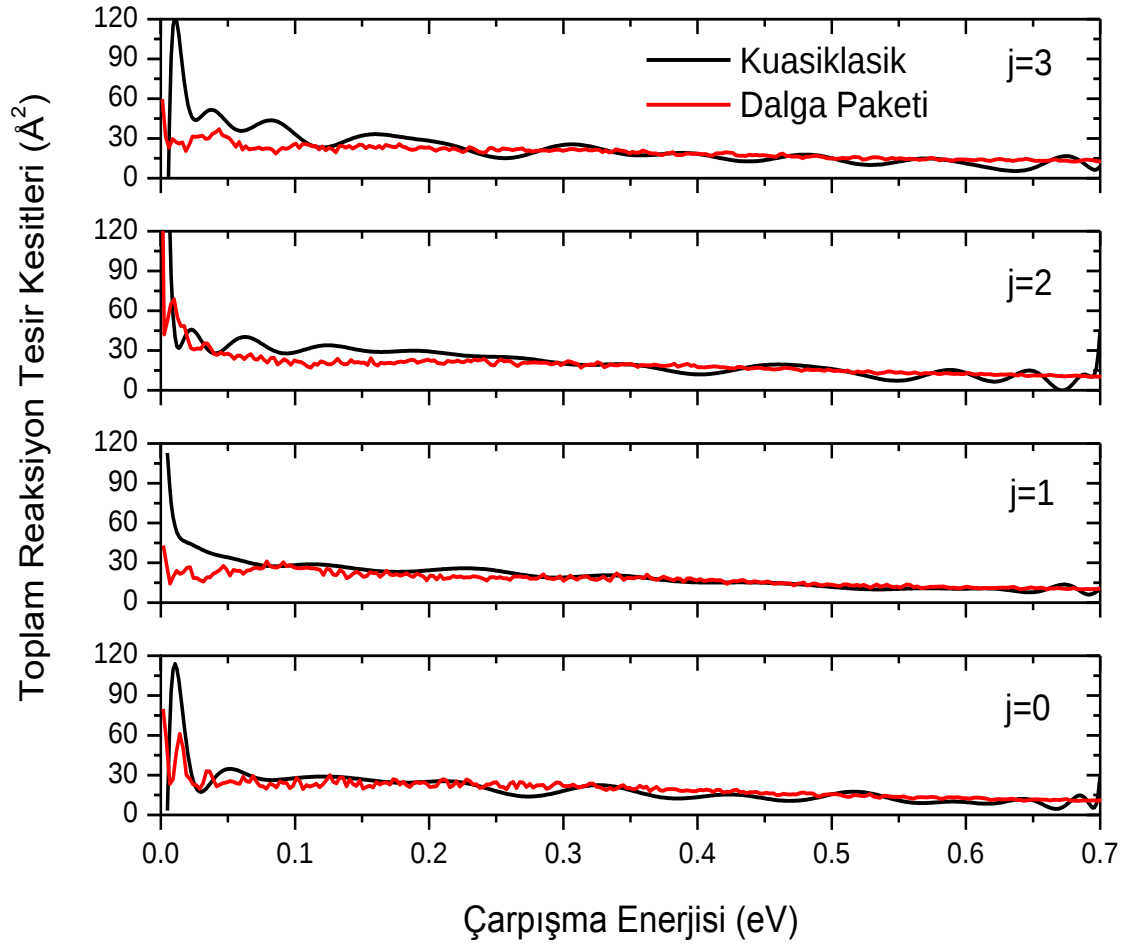
Şekil 7.7. Şekil 6 ile aynı olup kuantum mekaniksel sonuçlar ile kuasiklasik yörünge metodu sonuçlarının karşılaştırılması.



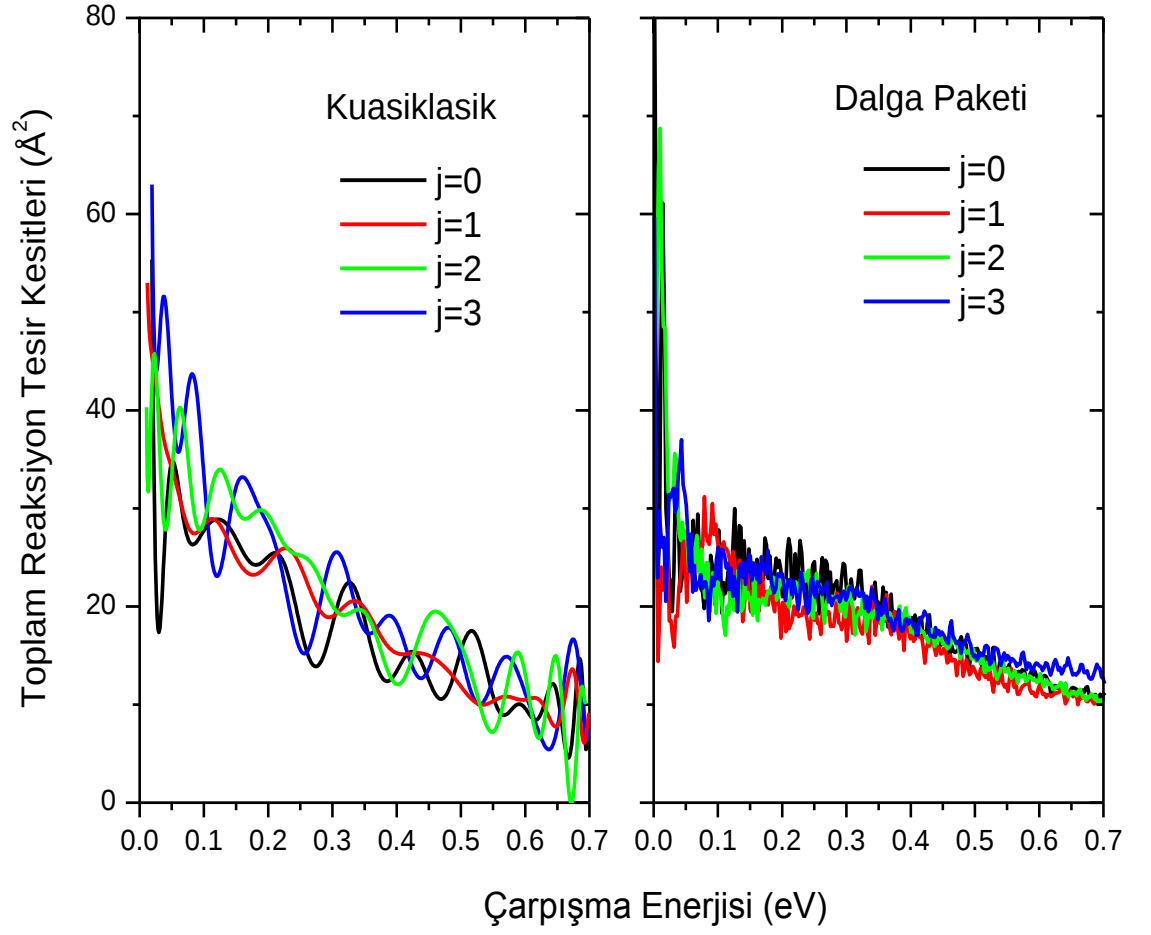
Şekil 7.8. $v=0$, $j=0$ başlangıç kuantum durumundan ürün molekülün bütün dönme ve titreşim kuantum durumlarına geçiş için toplam reaksiyon ihtimaliyeti.



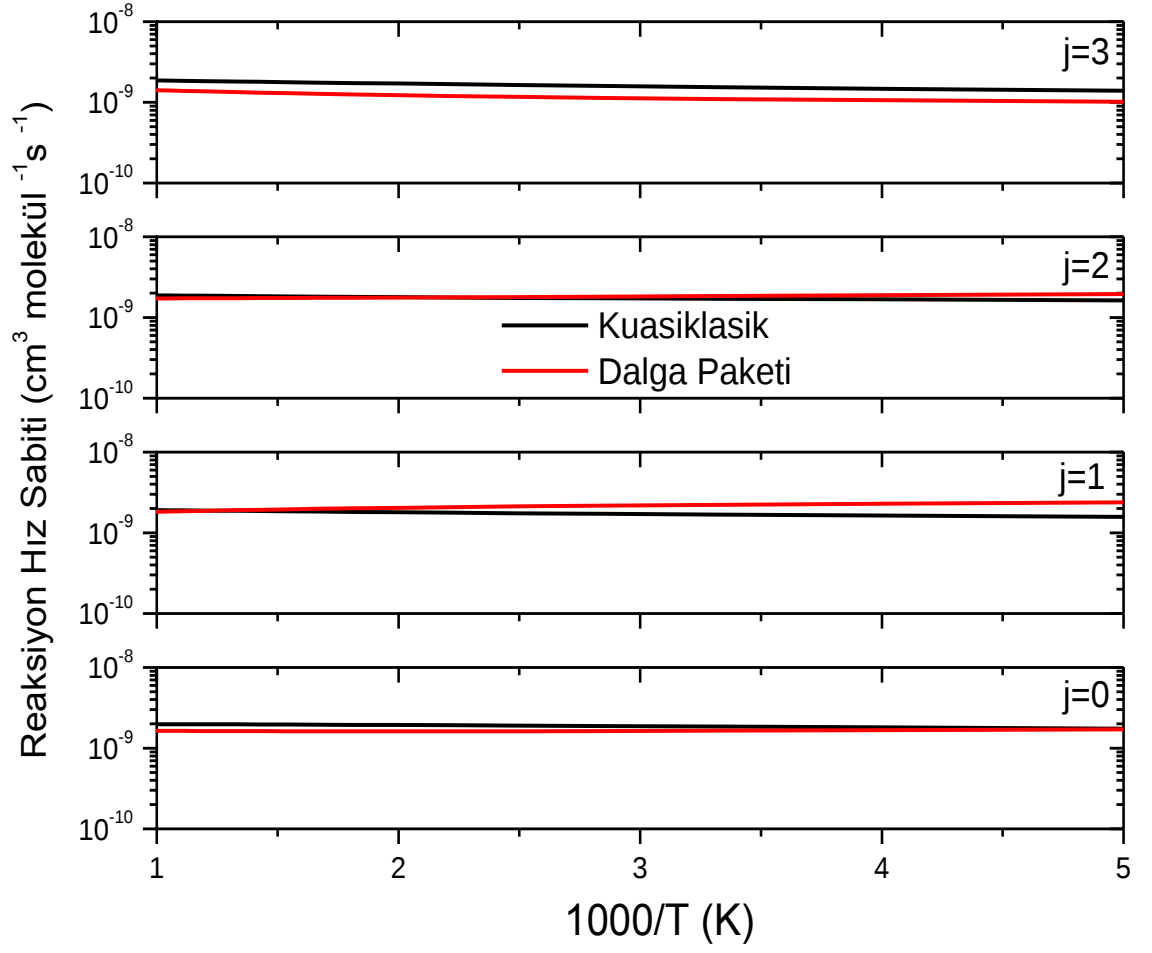
Şekil 7.9. $v=0$, $j=0$ başlangıç kuantum durumundan ürün molekülün bütün dönme ve titreşim kuantum durumlarına reaksiyon için kuantum mekaniksel metotlar ile klasik metodun ihtimaliyetinin karşılaştırılması.



Şekil 7.10. $v=0$, $j=0, 1, 2, 3$ kuantum durumları için toplam reaksiyon tesir kesitleri.



Şekil 7.11. $v=0$, $j=0, 1, 2, 3$ kuantum durumları için toplam reaksiyon tesir kesitleri.



Şekil 7.12. $v=0$, $j=0, 1, 2, 3$ kuantum durumları için reaksiyon hız sabitleri.

Toplam reaksiyon tesir kesitlerinin başlangıç molekülün dönme kuantum sayısına bağlı olarak değişimi ve kuantum mekaniksel sonuçlar ile karşılaştırılması detaylı olarak Şekil 7.11 de verilmiştir. Şekil 7.11 de klasik toplam reaksiyon tesir kesitlerinin başlangıç molekülünün dönme kuantum sayısına bariz olmasa da bağlı olduğu görülmektedir. Düşük enerji bölgesinde (0–0.05 eV) klasik toplam reaksiyon tesir kesitlerinin kuantum mekaniksel tesir kesitlerinden daha büyük olduğu ve 0.05 eV tan sonra her iki metot ile elde edilen sonuçların uyum içerisinde olduğu görülmektedir.

H₂ molekülünün çeşitli başlangıç dönme kuantum durumları için reaksiyon hız sabitleri 200 – 1000 K sıcaklık aralığında değişimi Şekil 7.12 de görülmektedir. Reaksiyon hız sabitleri, çalışılan sıcaklık aralığında bir Arrhenius davranışı göstermeyip yaklaşık olarak 1.6×10^{-9} gibi sabit bir değer almaktadır. Klasik metotla elde edilen hız sabitleri ile kuantum mekaniksel olarak elde edilen hız sabitleri arasında oldukça iyi bir uyum olduğu söylenebilir. Her iki metotla elde edilen reaksiyon hız sabitleri başlangıç molekülün dönme kuantum durumlarına bağlı olarak değişmemektedir.

8. KAYNAKLAR

1. H. Eyring and M. Polanyi, Z. Phys. Chem. (Leipzig) Abt. B, 1931, **12**, 279
2. J. O. Hirschfelder, H. Eyring and B. Topley, J. Chem. Phys., 1936, 4, 170; B. Topley and H. Eyring, Chem. Phys., 1936, **4**, 178
3. M. Karplus, R.N. Porter and R.D. Sharma, J. Chem. Phys., 1965, **43**, 3259
4. M. Baer, Theory of Chemical Reaction Dynamics, CRC Press, Boca Raton, FL, (1985)
5. N. Bulut, J.F. Castillo, F.J. Aoiz, L. Banares, Phys. Chem., **10**, 821-827, (2008).
6. E.C. Novillo, T.G. Lezena, O. Roncero, P. Honvault, J.M. Launay, N. Bulut, F.J. Aoiz, L. Banares, A. Trottier, E. Wrede, J. Chem. Phys., **128**, 014304, (2008).
7. T.G. Lezene, O. Roncero, P. Honvault, J.M. Launay, N. Bulut, F.J. Aoiz, L. Banares J.Chem. Phys., **125**, 094314, (2006).
8. Y. Sarıkaya, Fizikokimya, Gazi Kitapevi, Eylül (2004)
9. Sobol Ilya M., A Primer for the Monte Carlo Method, CRC Press, London (1994)
10. Hammersley, J. M., "Monte Carlo Methods for Solving Multivariable Problems." Ann. New York Acad. Sci. 86, 844-874
11. Briesmeister, J., "RSIC Computer Code Collection MCNP4A, Monte Carlo NParticle Transport Code System", Los Alamos National Laboratory, New Mexico, (1993).
12. Spanier, J., "Monte Carlo Methods and their application to neutron transport problems", USAEC report WAPPD-195, Bettis atomic power laboratory, July (1959)
13. Morton, K. W., "On the treatment of Monte Carlo methods in textbooks." Math. Tab. Aids Comput. **10**, 223-224

14. Yazılım ve Programlama Uygulamalarıyla Mühendisler İçin Sayısal Yöntemler Steven C. CHAPRA & Raymond P. CANALE Literatür Yayıncılık, (2003)
15. M. Karplus, R. N. Porter, and R.D.Sharma, The Journal of Chemical Physics, 1 November Volume **43**-Number 9, (1965)
16. H. Hilmi, A. Köksal, Nümerik Analiz: Teori ve Problemleri/Çevl. Hacısalihoglu, Nobel Yayıncılık
17. H. Halilov, Diferansiyel Denklemler ve Lineer Cebirin Elemanları, Literatür Yayıncılık, İstanbul (2003)
18. B. Çağal, Sayısal Analiz, Seç Yayın Dağıtım, İstanbul (1989)
19. D. G. Truhlar and J. T. Muckerman, Reactive Scattering Cross Section: Quaclassical and Semiclassical Methods, Plenum Press, New York, (1979)
20. William E. Boyce – Richard C. DiPrima, Elementary Differential Equation and Boundary Value Problems, John Wiley & Sons, Inc
21. Steven C. Chapra – Raymond P. Canale, Çev: Hasan Heperkan, Uğur Keskin, Yazılım ve Programlama Uygulamalarıyla Mühendisler İçin Sayısal Yöntemler, Literatür Yayınları
22. Santosh K. Upadhyay, Chemical Kinetics and Reaction Dynamics, Anamaya Publishers (2006)
23. D. Dai, C. C. Wang, S. A. Harich, H. Song, M. Hayes, R. T. Skodje, X. Wang, D. Gerlich, and X Yang, Phys. Rev. Lett. **95**. 013201 (2005)
24. E. Wrede, L. Schnieder, K. Seekamp-, B. Niederjohann, and K. H. Welge, Phys. Chem..Chem. Phys. **7**, 1577, (2005).
25. M. Y. Hayes and R. T. Skodje, J. Chem. Phys. **126**, 104306 (2007)

26. J. C. Tully and R. K. Preston, *J. Chem. Phys.* **55**, 562, (1971)
27. J. R. Krenos, R. K. Preston, R. Wolfgang, and J. C. Tully, *J. Chem. Phys.* **60**, 1634, (1974)
28. D. Gerlich, U. Nowotny, Ch. Schlier, and E. Teloy, *Chem. Phys.* **47**, 245, (1980)
29. Ch. Schlier and U. Vix, *Chem. Phys.* **95**, 401, (1985)
30. C. G. Schlier and U. Vix, *Chem. Phys.* **113**, 211 (1987)
31. O. Brass and C. Schlier, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **89**, 1533, (1993)
32. A. Ichihara, T. Shirai, and K. Yokoyama, *J. Chem. Phys.* **105**, 1857, (1996)
33. M. Chajia and R. D. Levine, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **1**, 1205, (1999)
34. T. Takayanagi, Y. Kurosaki, and A. Ichihara, *J. Chem. Phys.* **112**, 2615 (2000)
35. A. Ichihara, O. Iwamoto, and R. K. Janev, *J. Chem. Phys. B*, **33**, 4747 (2000)
36. V. G. Ushakov, H. Nobusada, and V. I. Osherov, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **3**, 63 (2001)
37. H. Kamisaka, W. Bian, K. Nobusada, and H. Nakamura, *J. Chem. Phys.* **116**, 654, (2002)
38. M. G. Holliday, J. T. Muckerman, and L. Friedman, *J. Chem. Phys.* **54**, 1058, (1971)
39. T. Gonzalez – Lezena, O. Roncero, P. Honvault, J. – M. Launay, N. Bulut, F. J. Aoiz, and L. Banares, *J. Chem. Phys.* **125**, 94314, (2006)
40. E. Carmano-Novilla, T. Gonzales-Lezena, and O. Roncero, P. Honvault, J. M. Lanuay, N. Bulut, F. J. Aoiz, and L. Banares, A. Trottier and E. Wrede, *The Journal of Chemical Physics*, **128**, 014304, (2008)
41. F. J. Aoiz, L. Banares and V. J. Herrero, *J. Phys. Chem. A*, **110**, 12546, (2006)
42. F. J. Aoiz, L. Banares and V. J. Herrero, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, **94**, 2483, (1998)

43. L. Banares, F. J. Aoiz, P. Honvault and J. M. Launay, J. Phys. Chem. A, **108**, 1616, (2004)

ÖZGEÇMİŞ

İskender MUZ

Tel:0505 549 3266

Mail:iskender.muz@nevsehir.edu.tr

Adres: 2000 Evler Mah. Toki 3. Etap D4 B Blok Kat:4 No:10

Nevşehir/Merkez

T.C. Kimlik No : 45655000432

Doğum Tarihi : 16.12.1985

Doğum Yeri : Adana/Ceyhan

Uyruğu : T.C.

Medeni Hali : Bekâr

Baba Adı : İbrahim

Eğitim Durumu :

2007 -

Fırat Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik Bölümü Yüksek Lisans Eğitimi

2003 – 2007

Fırat Üniversitesi (Elazığ)

Fen Edebiyat Fakültesi Fizik Bölümü Lisans Eğitimi

1999 – 2002

Denizciler Lisesi (Hatay)

Ortaöğretim

1991 – 1999

Mustafa Kemal İlköğretim Okulu (Hatay)

İlköğretim

Görevler:

2009 -

Nevşehir Üniversitesi (Nevşehir)

Fen Edebiyat Fakültesi, Fizik Bölümü, Araştırma Görevlisi

ULUSAL BİLİMSEL TOPLANTILARDA SUNULAN ve BİLDİRİ KİTABINDA
BASILAN BİLDİRİLER

1. **I. Muz**, E. Aslan, S. Akpınar and N. Bulut, 'Wave Packet Calculation of Excitation Function and Rate Constants for the $H^+ + D_2$ Reaction', 25th International Physics Congress, August 25-29, 2008, Bodrum, TURKEY
2. **I. Muz** and N. Bulut, THE $H^+ + H_2(v=0, j=0)$ REACTION: A Comparison Between Wave Packet and Kuasiklasik Yörünge Metodu, İstanbul İstatistik Fizik Günleri, 25-27 Haziran 2009, İstanbul, TÜRKİYE.

ARAŞTIRMA ve PROJELERİ

Fırat Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Birimi

Araştırmacı (Yüksek Lisans Öğrencisi)

"Temel Gaz Fazı Reaksiyonların Reaktif Saçılma Dinamiğinin Kuasiklasik ve Kuantum Mekaniksel Araştırılması, (2009–2012), Fırat Üniversitesi,

Fen-Edebiyat Fakültesi, Fizik Bölümü, ELAZIĞ