

**HİDROJEN ATOMUYLA (H) LİTYUM HİDRÜR
MOLEKÜLÜ (LiH) ARASINDAKİ ETKİLEŞMENİN
İNCELENMESİ**

Sevim DEMİR

Yüksek Lisans Tezi

Fizik Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Sinan AKPINAR

ELAZIĞ-2014

T.C.
FIRAT ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**HİDROJEN ATOMUYLA (H) LİTYUM HİDRÜR MOLEKÜLÜ (LiH)
ARASINDAKİ ETKİLEŞMENİN İNCELENMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Sevim DEMİR

Ana Bilim Dalı: Fizik

Programı: Atom ve Molekül Fiziği

Danışman: Prof. Dr. Sinan AKPINAR

EYLÜL-2014

T.C.
FIRAT ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

HİDROJEN ATOMUYLA (H) LİTYUM HİDRÜR MOLEKÜLÜ (LiH)
ARASINDAKİ ETKİLEŞMENİN İNCELENMESİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Sevim DEMİR

(112114103)

Ana Bilim Dalı : Fizik

Programı : Atom ve Molekül Fiziği

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Sinan AKPINAR(F.Ü.)

Diğer Jüri Üyeleri:Prof.Dr.Sefa KAZANÇ(F.Ü.)

Doç.Dr.Ali YEŞİL(F.Ü.)

EYLÜL - 2014

ÖNSÖZ

“Hidrojen atomuyla (H) Lityum Hidrür molekülü (LiH) arasındaki etkileşmenin incelenmesi” adlı yüksek lisans tezimi hazırladığım sürede değerli bilgileri ile bana yön veren ve benden maddi ve manevi desteğini esirgemeyen çok değerli hocam ve danışmanım Prof. Dr. Sinan AKPINAR’ a sonsuz saygı ve teşekkürlerimi sunarım.

Tezimi hazırlarken benden hiçbir yardımı esirgemeyen ve bana her konuda yardımcı olan çok değerli hocam Arş. Gör. Seda HEKİM’ e saygı ve teşekkürlerimi sunarım.

Desteğiyle hep yanımda olan çok değerli eşim İbrahim Halil DEMİR’e ve yaşamım boyunca maddi ve manevi desteğini benden esirgemeyen çok değerli aileme, abilerim Fatih BAYKAR ve Cihan BAYKAR’a sonsuz teşekkür ederim.

Sevim DEMİR

ELAĞIĞ – 2014

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa No</u>
ÖNSÖZ	II
İÇİNDEKİLER	III
ÖZET	V
SUMMARY	VI
ŞEKİLLER LİSTESİ	VII
TABLolar LİSTESİ	VIII
KISALTMALAR LİSTESİ	IX
SEMBOLLER LİSTESİ	X
1.GİRİŞ.....	1
2. ZAMANA BAĞLI SCHRÖDİNGER DENKLEMİNİN ÇÖZÜMÜ	4
2.1.Born-Oppenheimer Yaklaşımı	5
2.2. İkinci Dereceden Diferansiyel Alma Metodu	6
2.3. Operatör Ayırma Metodu.....	8
2.4. Chebychev Polinomları Açılım Metodu	9
2.5. Reel Dalga Paketi Metodu	12
2.6. Hamiltonyen'in Dalga Fonksiyonuna Etkisi.....	16
2.7. Potansiyel Enerji Operatörü Etkisi.....	16
2.8. Radyal Kinetik Enerji Operatörünün Etkisi	17
2.9. Açısal Kinetik Enerji Operatörünün Etkisi	18
3. A+BC REAKSİYONU İÇİN HAMILTONYEN	20
3.1. Centrifugal Sudden (CS) Yaklaşımı	24
3.2. Başlangıç Dalga Fonksiyonu	24

3.3. Dalga Fonksiyonunun Analizi	26
3.3.1. Akı Analizi	26
3.4. Reaksiyon Tesir Kesiti	28
3.5. Reaksiyon Hız Sabiti.....	28
4. SONUÇ VE TARTIŞMA	30
KAYNAKLAR.....	34
ÖZGEÇMİŞ	38

ÖZET

Hidrojen Atomuyla (H) Lityum Hidrür Molekülü (LiH) Arasındaki Etkileşmenin İncelenmesi

Bu tez çalışmasında H^+ LiH reaksiyonu hem değişim hemde depletion kanalları için Centrifigul Sudden metoduyla zamana bağlı dalga paketi kullanılarak araştırılmıştır. Toplam reaksiyon ihtimaliyetleri, tesir kesitleri ve hız sabitleri bulundu. Toplam reaksiyon ihtimaliyetleri toplam açısal momentumun 0'dan 45'e kadar ki değerleri için hesaplandı.

Anahtar kelimeler : Centrifigul Sudden yaklaşımı, tesir kesiti, hız sabiti

SUMMARY

Investigation of the interaction between LiH molecule with hydrogen atom(H)

In this thesis $H+LiH$, reaction has been investigated using a time dependent quantum mechanical wave packet method within the Centrifugal Sudden(CS) approximation for both the exchange and depletion channels. Total reaction probabilities, cross section and rate constants were found for initial rotation states. Total reaction probabilities were calculated for values from 0 to 45 of the total angular momentum.

Keywords: Centrifugal Sudden approximation, cross section, rate constants,

ŞEKİLLER LİSTESİ

Sayfa No

Şekil 4.1. $j_0=0$, $K_0=0$, değerlerindeki hem değişim hemde depletion CS reaksiyon ihtimaliyetleri	32
Şekil 4.2. Değişim ve Depletion reaksiyonlarının CS reaksiyon tesir kesiti.....	33
Şekil 4.3. Değişim ve Depletion CS reaksiyon hız sabitleri.....	33

TABLÖLAR LİSTESİ

Sayfa No

Tablo 4.1. Hesaplamalarda kullanılan parametreler	30
--	----

KISALTMALAR LİSTESİ

CC : Coriolis Coupling

CS : Centrifugal Sudden

DVR : Kesikli Değişken Gösterimi

FFT : Fast Fourier Dönüşümü

RT : Renner- Teller

SEMBOLLER LİSTESİ

ΔH	: Entalpi
ΔU	: İç Enerji
Σ, Π, Δ	: Moleküler terim semblleri
S, P, D	: Atomik terim sembolleri
	: Taban elektronik durum
	: Birinci uyarılmış elektronik durum
	: Laplace operatörü
Ψ	: Dalga fonksiyonu
ν	: Titreşim kuantum sayısı
F	: Akı operatörü
$g(R)$	: Gelen atomun öteleme hareketini temsil eden dalga fonksiyonu
	: Hamiltonyen operatörü
$\hbar$	: Planck sabiti
J	: Toplam açısal momentum kuantum sayısı
j	: Dönme kuantum sayısı
	: Toplam açısal momentum operatörü alçaltma ve yükseltme operatörleri
	: Dönme açısal momentum operatörü alçaltma ve yükseltme operatörleri
K	: Toplam açısal momentumun z-eksenindeki izdüşümü
k	: Dalga sayısı
	: Reaksiyon hız sabiti
	: İndirgenmiş kütleler
σ	: Reaksiyon tesir kesiti

1.GİRİŞ

Atom molekül reaksiyonları yakıtların yanmasında, atmosfer kimyası ve atmosferin üst tarafındaki katmanlarda rol oynar. Örneğin NH ve NH₂ reaksiyonları nitrojen kimyasında önemlidir. Ozon, O+O₂, O₃ formülünde 3 oksijen atomundan oluşan bir moleküldür. Dünyayı saran atmosferde çok az ozon vardır. Ozon bu kadar az olmakla birlikte yaşam üzerinde çok önemli rol oynar. Fosil yakıtlarda bulunan karbon azot ve kükürt yanma sonucunda karbondioksit C+O₂ kükürt dioksit S+O₂ ve azot oksit NO haline dönüşmekte daha sonrada oksidasyon ve su molekülünün hidroliz etkisi altında asit oluşturmaktadır. Ayrıca, atom-molekül yanma reaksiyonları roket yakıtlarında önemlidir. Bu yakıtın yanması için gerekli olan oksijeni sağlayan oksitleyici ve yakıt arasındaki kimyasal yanma reaksiyonu sayesinde roket motoru çalışmaktadır. Polar ve doğrusal bir molekül olan Lityum hidrür (LiH) hidrojen gazı üretiminde Lityum hidroksit (LiOH) motor yağı ve gres üretiminde kullanım alanlar bulur. Bu yüzden atom molekül reaksiyonlarının teorik çalışmaları önem kazanır.

Reaksiyon dinamiğindeki atom-molekül reaksiyonları atmosferdeki hava kirliliğiyle de bağlantılıdır. Temiz hava olarak tanımlanan insan faaliyetleri ve bazı doğal süreçlerle niteliğinin değişmesi olayına hava kirliliği denmektedir. Kirletici maddeler belli bir sınır değer üzerinde bulunuyorlarsa kirli hava söz konusudur. Pek çok bilim adamı temiz havayı bileşimini aşağıda verilmiş gazların bir karışımı olarak tanımlamaktadır: Dinitrojen (%78.09), dioksijen (%20.94), argon (%0.93) karbondioksit (%0.031), neon, helyum, metan, kripton, dihidrojen, nitrozoksit, karbonmonoksit, ozon, amonyak, azotdioksit, ve kükürtdioksit. Eğer temiz hava bu ise buna karışan herhangi bileşen 'kirletici/pollutant' olarak tanımlanabilir.

Yaklaşık 40 yıldır Lityum (Li) atomuyla Hidrojen (H) atomunu içeren iki atomlu molekül reaksiyonlarının etkileşmesi çalışılmaktadır. Bu reaksiyonlardan biride H+LiH reaksiyonudur. 1984 yılında Lepp ve Shull'un ilk çalışmaları sonucunda, "Büyük Patlama" ya da "Big Bang", dünyanın yaklaşık 13.7 milyar yıl önce aşırı yoğun ve sıcak bir noktadan meydana geldiğini savunur. Bu patlamada üretilen elementler Helyum (He), Hidrojen (H), Döteryum (D), Lityum (Li) ve bunların iyonlarıdır. Lityum hem büyük

patlama hem de yıldızlararası bulutlara giren kozmik ışınlarca üretilmiştir. Bu atom yıldızlararası karbon, azot ve oksijen molekülleri ile rastgele çarpıştığında nükleer reaksiyon başlatan yüksek enerjili parçacıklar etrafa saçılır. Daha sonra yer kürenin ilk evrelerinde var olan bu maddelerin etkileri farklı araştırmacılar tarafından tartışılmıştır (Dalgarno and Lepp, 1987; Black, 1988). LiH'nin oluşumu ve tüketimi içinde bulunan iyonik benzerleri Steller'in evrim teorisinde Lityum oluşumunda önemli rol oynadığı kanısına varılmıştır (Dalgarno and Fox, 1994; Signore, 1994). Ayrıca ortaya çıkan fotonlar ve bu tür moleküller önemli kozmik radyasyona sebep olabilmektedir (Dubrovich, 1993; Maoli vd., 1994). Son zamanlarda Dalgarno ve ekibi yıldızlararası bulutlarda bulunan H₂ ve H'nin Li ile çarpışması sonucu LiH'in oluştuğu belirlediler (Dalgarno and Stancil, 1997; Stancil vd., 1996).

Gaz safhasındaki H atomu ile HLi molekülünün çarpışma işlemi atmosferin üst tabakasında gerçekleşmesinden dolayı reaksiyon dinamiğinde önemlidir. Bu çarpışma aşağıda iki tepkime ve bir tepkimesiz şekilde açıklanabilir.



(1.1) reaksiyonu *LiH* molekülünün bozulmasına katkı sağlayan olaylardan birisi olduğu düşünüldüğünde hidrojen değişimi olan (1.2) reaksiyonu *LiH*' in tutulmasına neden olan bir termonötral (thermoneutral) bir reaksiyodur. Termonötral bir reaksiyonun entalpi değeri 'dır. Bunun yanında reaktif olmayan (inelastik reaksiyon) (1.3) reaksiyonu H atomuyla *LiH* molekülünün çarpışmasını ve *LiH*'in tutulmasına sebep olan başka bir yol olduğunu göstermiştir. (1.1) reaksiyonun olası zıt endotermik yapısı (entalpi değerinin olması), *LiH*'in oluşumuna kısmen de olsa etki ettiği

belirtilmiş ve bu literatüre geçmiştir. İstenilen ısı aralığındaki sıcaklıkta (1.1) reaksiyon oranları Dalgarno ve ekibi tarafından beklenen düzeyde tahmin edilmiştir (Dalgarno and Stancil, 1997; Stancil vd., 1996). Bugüne kadar $H + HLi$ çarpışma hareketi hakkında hem teorik hemde deneysel olarak çok fazla şey bilinmemektedir.



Reaksiyonu hakkında yapılan birkaç teorik çalışma yapılmıştır. Chen ve ekibi (Chen vd., 2001) $Li(2^2 + P_j) + H_2$ reaksiyonu ile ilgili pumb-probe tekniği kullanılarak LiH ($\nu = 0$) elde edilmesini rapor etmişlerdir. (Lee vd., 1999) HLi oluşum reaksiyonu C_{2v} geometrisine yakın ilave bir mekanizma ile domine edilmektedir. HLi oluşumu (1.4) oldukça yüksek bir endotermiktir ($\sim 1680 \text{ cm}^{-1}$). Bu yüzden Li atomu hareketli elektronik durumda olabilir. Bu reaksiyon için tahmin edilen aktivasyon enerjisi ısı ölçümlerine bağlı olarak ayarlanır.(Chen vd., 2001) Bu reaksiyonda kullanılacak olan enerjinin toplamı Monte-Carlo yörünge similasyonu kullanılarak hesaplanmıştır. McCaffery (McCaffery, 2004) reaktif açılal momentum (AM) modelini kullanarak (1.4) reaksiyonundan ($X^1\Sigma^+$) $LiH(\nu = 0)$ dönmeye bağlı reaksiyon ihtimaliyetlerini hesaplamışlardır. Onların bu sonucu Chen ‘in deneysel sonuçlarıyla büyük bir uyum sağlamaktadır.

Sonuç olarak teorik çalışmaların yapılma nedenleri deney yapmanın imkansız olduğu durumlar (Dünya ve Güneş çekirdeğinin hareketleri), deney yapmanın çok tehlikeli olduğu durumlar (sel, deprem ve benzeri durumların simülasyonları), deney yapmanın çok pahalı olduğu durumlar (Nükleer araştırmalar ve benzeri durumlar) ve deney yapmanın maliyet ve zaman etkenleridir. Bu tez çalışmasında yukarıdaki sebeplerin bazılarından dolayı H atomuyla LiH môlekülü arasındaki saçılma olayı incelenmiştir.

2. ZAMANA BAĞLI SCHRÖDİNGER DENKLEMİNİN ÇÖZÜMÜ

Zamandan bağımsız Hamiltonyen ()operatörü ile tanımlanan moleküler bir sistem için zamana bağlı Schrödinger denklemi

$$i\hbar \frac{\partial \psi(x,t)}{\partial t} = \hat{H}\psi(x,t) \quad (2.1)$$

şeklindedir. başlangıç zamanında normalize edilmiş bir dalga paketi belirleyerek, Denklem (2.1)'in genel çözümüyle

$$\psi(x,t) = e^{(-iH(t-t_0)/\hbar)} \psi(t_0) = U(t)\psi(x,t_0) \quad (2.2)$$

ifadesi t_0 anındaki dalga paketine bağlı olarak elde edilir. $U(t)$ Schrödinger denklemi için zaman yayılım operatörüdür. Zamana bağlı dalga paketi metodu genellikle tek bir dağılımla tüm olası durumlar hakkında bilgi vermesinden dolayı zamandan bağımsız saçılma yaklaşımlarından daha avantajlıdır.

Kuantum mekaniksel olaylarda, moleküler kuantum durumları, çekirdekler arası enerji dağılımı, inelastik ve reaktif saçılma gibi hem spektroskopik hem de dinamiksel özelliklerin incelenmesi için zamana bağlı Schrödinger denkleminin çok küçük zaman adımlarında geniş yayılım zamanı için çözülmesi gerekmektedir. Geniş zaman yayılımı ise dalga fonksiyonunun koordinat sonlarına ulaşmasıyla istemeyen yansımalarla neden olmaktadır. Bu yansımaları engellemek için dalga fonksiyonunun grid sonlarına ulaşımını geciktirecek çok büyük bir grid aralığı belirlenebilir. Ancak böyle bir durumda yeterli bilgisayar hafızasına ve uzun zaman yayılımına ihtiyaç duyulur (Mahapatra ve Sathyamurthy,1997). Bunun pratikte kullanılmasının oldukça zor olmasından dolayı

günümüzde zamana bağlı Schrödinger denkleminin çözümü için birkaç metot geliştirilmiştir.

2.1.Born-Oppenheimer Yaklaşımı

Bir sistemin içerisindeki elektronların oluşturduğu çok parçacık sisteminin Schrödinger denklemini çözmek için çeşitli yaklaşımlara ihtiyaç duyulmaktadır. Born – Oppenheimer yaklaşımı bir veya iki elektronlu sistemlerden daha karmaşık yapılara sahip olan sistemlerin Schrödinger denklemini çözmeye çalışan yaklaşımlardan biridir. Bu yaklaşımda ana düşünce, çekirdeğin kütlesinin elektron kütlesinden daha fazla olması nedeniyle çekirdekleri sabit, çakılı parçacıklar olarak düşünülmesi temeline dayanmaktadır. Elektronlar çekirdeğin konumundaki değişimlerden ani olarak etkilenirler. Bir moleküler sistem için tam Hamiltonyen denklemi aşağıdaki şekilde verilir.(Mutlugeldi, 2009)

$$H = T^{elek}(\mathbf{r}) + T^{çekirdek}(\mathbf{R}) + V^{çekirdek-elek}(\mathbf{R}, \mathbf{r}) + V^{elek}(\mathbf{r}) + V^{çekirdek}(\mathbf{R}) \quad (2.3)$$

Burada ilk iki terim sırasıyla elektron ve çekirdeğin kinetik enerjileri, üçüncü terim çekirdek-elektron etkileşme potansiyeli, dördüncü terim elektron-elektron etkileşme potansiyeli ve son terim ise çekirdek-çekirdek etkileşme potansiyelidir. Elektronik Hamiltonyen denklemi,

$$H^{elek} = -\frac{1}{2} \sum_i^{elek} \left(\frac{\partial^2}{\partial x_i^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_i^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_i^2} \right) - \sum_i^{elek} \sum_j^{çek} \left(\frac{Z_j}{|\mathbf{R}_j - \mathbf{r}_i|} \right) + \sum_i^{elek} \sum_{j \neq i}^{elek} \left(\frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} \right) + \sum_i^{çek} \sum_{j \neq i}^{çek} \left(\frac{Z_j Z_i}{|\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j|} \right) \quad (2.4)$$

eşitliğiyle verilir. Burada, çekirdekler sabit parçacıklar olması nedeniyle, çekirdeğin kinetik enerjisi ihmal edilir. Sabitlenmiş çekirdeğin alanındaki elektronların hareketini açıklamak için, Schrödinger denkleminde kullanılan Hamiltonyen aşağıdaki şekilde verilebilir.

(2.5)

Elektronik dalga fonksiyonu için bu denklemin çözümü etkin nükleer potansiyel fonksiyonu olarak aşağıdaki gibi üretilecektir.

(2.6)

2.2. İkinci Dereceden Diferansiyel Alma Metodu

Denklem (2.2) deki $U(t) = e^{-i\hat{H}\Delta t/\hbar}$ zaman yayılım ifadesinin Taylor serisi açılımından faydalananarak,

$$U(t) = e^{-i\hat{H}\Delta t/\hbar} = 1 - \frac{iH\Delta t}{\hbar} \quad (2.7)$$

şeklindeki terimlerin kullanılmasıyla (t) operatörünün dalga fonksiyonu üzerindeki operasyonu yapılabilmektedir (Tal-Ezer ve Kosloff, 1984). Zaman yayılım operatörü ve kompleks eşleniği ($\hbar$ kullanılarak dalga fonksiyonunun yayılım ifadesi

$$\psi(x, t + \Delta t) = e^{-i\hat{H}\Delta t} \psi(t) \quad (2.8)$$

$$\psi(x, t - \Delta t) = e^{i\hat{H}\Delta t} \psi(t) \quad (2.9)$$

şeklinde yazılabilir. (2.8) ve (2.9) denklemleri kullanılarak

$$\psi(x, t + \Delta t) - \psi(x, t - \Delta t) = (e^{-i\hat{H}\Delta t/\hbar} - e^{i\hat{H}\Delta t/\hbar}) \psi(t) \quad (2.10)$$

elde edilir $e^{-i\hat{H}\Delta t/\hbar}$ ve $e^{i\hat{H}\Delta t/\hbar}$ terimlerinin Taylor serisi yazıldığında ikinci dereceden diferansiyel metodundaki yayılım ifadesi

$$\psi(x, t - \Delta t) = \psi(t - \Delta t) - \frac{2i\Delta t}{\hbar} \hat{H} \psi(t) \quad (2.11)$$

$$\psi(x, t + \Delta t) = \left[e^{-i\hat{H}\Delta t/\hbar} - \frac{2i\hat{H}\Delta t}{\hbar} \right] \psi(t) \quad (2.12)$$

elde edilir (Hu ve Schatz, 2006, Tal-Ezer ve ,Kosloff, 1984). İkinci dereceden diferansiyel metodunda, özellikle zaman adımlarının çok küçük olduğu durumlarda ($\hbar$)

Kararlılığın zaman yayılımı boyunca korunduğu ve pratikte $\hbar$ değerinde iyi sonuçların elde edildiği gösterilmiştir (Mahapatra ve Sathyamurthy, 1997).

Sayısal hesaplamalarda, Schrödinger denkleminin çözümünde sonlu koordinat sistemi kullanıldığından, koordinat sonlarında dalga fonksiyonunun yansımaları engellemek için negatif kompleks potansiyel kullanılır. İkinci dereceden diferansiyel alma metodunda Hamiltonyene $-iV_0$ negatif kompleks potansiyel eklendiğinde yayılım ifadesi

$$\psi(x, t + \Delta t) = \left[e^{-i(\hat{H} - i\nu_0)\Delta t / \hbar} - \frac{2i\Delta t(\hat{H} - i\nu_0)}{\hbar} \right] \psi(t) \quad (2.13)$$

şeklinde yazılabilir. dalga fonksiyonunun

$$\hbar \quad \frac{\hbar}{\hbar} \quad (2.14)$$

şeklindeki normunda büyük zaman adımlarında üstel ifadesinin de artmasından dolayı ikinci dereceden diferansiyel alma metodu kompleks potansiyel ifadesinin kullanılmasına imkan vermemektedir.

2.3. Operatör Ayırma Metodu

Yayılim operatörü uygulamasında, kinetik ve potansiyel enerji operatörlerinin komütatif (yer değiştirebilir) olmamasından kaynaklanan bir hata oluşmaktadır.(Kosloff, 1988). Operatör ayırma metodu, zaman yayılım operatörünün simetrik olarak ayrılmasıyla bu sorunu ortadan kaldıran bir metot olarak bilinir (Mahapatra ve Sathya murthy, 1997). operatörü

$$e^{(-i\hat{H}\Delta t/\hbar)} = e^{(-i\hat{T}\Delta t/2\hbar)} e^{(-i\tilde{V}\Delta t/\hbar)} e^{(-i\hat{T}\Delta t/2\hbar)} + O(\Delta t^3) \quad (2.15)$$

şeklinde yazılabilir. , kinetik enerji operatörünün, , potansiyel enerji operatörünü, , hata miktarını göstermektedir. Operatör ayırma metodunda Denklem (2.15) kullanılarak,

$$\psi(x, t + \Delta t) = e^{(-i\tilde{T}\Delta t/2\hbar)} e^{(-i\tilde{V}\Delta t/\hbar)} e^{(-i\hat{T}\Delta t/2\hbar)} \psi(x, t) \quad (2.16)$$

dalga fonksiyonu yayılım ifadesi elde edilir. Potansiyel enerji operatörü koordinat uzayında lokal çarpım operatörüken, kinetik enerji operatörü koordinat uzayında ikinci dereceden bir türev operatörü, fakat momentum uzayında lokal çarpım operatörüdür. Bu nedenle Denklem (2.16)'daki üstel ifadelerin dalga fonksiyonu üzerine etkilerinin operatörlerin skaler oldukları uzayda yapılması gerekmektedir. Bunun için öncelikle dalga fonksiyonu momentum uzayına dönüştürülür. Daha sonra $\hbar$ ifadesiyle çarpılıp Fourier dönüşümü kullanılarak yeniden koordinat uzayına dönüşüm yapılır.

Operatör ayırma metodunda, zaman adımı değerleri potansiyel enerjinin maksimum değerine bağlı olarak seçilmelidir. $\frac{\hbar}{\Delta t}$ seçildiğinde en iyi sonuçlar elde edilmektedir. Δt olup, potansiyel aralığını göstermektedir (Mahapatra ve Sathyamurthy, 1997). İkinci dereceden diferansiyel alma metodunda olduğu gibi koordinat sonlarındaki yansımayı engellemek için negatif kompleks potansiyel operatörünü kullanarak dalga fonksiyonunun normu alındığında,

$$\hbar \quad (2.17)$$

elde edilir. Denklem (2.17)'de görüldüğü gibi dalga fonksiyonunun normu üstel olarak azalmaktadır. Bu nedenle, operatör ayırma metodu küçük zaman yayılımlarında negatif kompleks potansiyel operatörünün kullanılmasına imkan verdiğinden ikinci dereceden diferansiyel metoduna göre daha kullanışlı bir metottur.

2.4. Chebychev Polinomları Açılım Metodu

İkinci dereceden diferansiyel alma metodu ve operatör ayırma metodu kısa zaman adımları için geçerli olup dalga fonksiyonunun uzun zaman adımlarındaki yayılımını

gerektiren uzun ömürlü reaktif saçılma rezonansları ya da kompleks oluşumlar içeren çarpışmalarda yetersizdir. Bu gibi durumlarda, Chebychev polinomları yaklaşımı, diğer yaklaşımlarla karşılaştırıldığında hesaplamalarda elde edilen hatanın minimum olmasından dolayı en uygun yaklaşımdır (Kosloff, 1988). Bu yaklaşımda

$\hbar$ zaman yayılım ifadesinin en uygun polinom olan Chebychev polinomları cinsinden seriye açılması gerekir. Chebychev polinomları $(-1,1)$ aralığında sınırlandırıldığından, şeklindeki skaler bir fonksiyon Chebychev polinomları cinsinden,

$$e^{ax} = \sum_{n=0}^x (2 - \delta_{n_0}) J_n(a) T_n(x) \quad (2.18)$$

olarak ifade edilebilir (Mahapatra ve Sathyamurthy, 1997). Kronecker delta ve $\hbar$ olarak tanımlanır. Bessel fonksiyonları, kompleks Chebychev polinomlarıdır. Yayılım operatörünün etkisi Chebychev polinomlarının tanımlı olduğu $(-1,1)$ aralığında tanımlanarak, Hamiltonyen ifadesi bu aralıkta öz değerleri ile değiştirilerek yeniden normalize edilmelidir (Balakrishnan vd., 1997). Normalize edilmiş Hamiltonyen operatörü

$$\hat{H}_{norm} = 2 \frac{\hat{H} - \hat{I}(\frac{1}{2}\Delta E + V_{min})}{\Delta E} \quad (2.19)$$

şeklinde ifade edilir. Denklem (2.19)'da birim vektör, olup Hamiltonyen operatörünün öz değer aralığını göstermektedir. Hamiltonyen operatörünün öz değer aralığını bu şekilde tanımlamak için maksimum ve minimum enerji değerleri

$$E_{\max} = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2m(\Delta x)^2} + V_{\max} \quad (2.20)$$

$$E_{\min} = V_{\min} \quad (2.21)$$

olarak tanımlanabilir (Balakrishnan vd., 1997). Zaman yayılım operatörü, normalize edilmiş cinsinden

$$e^{(-i\hat{H}\Delta t/\hbar)} = e^{(-i\hat{H}\Delta t/\hbar)} e^{(-ia\hat{H}_{\text{norm}})} \quad (2.22)$$

yazılır. Denklem (2.22)' deki ilk terim, enerji aralığındaki değişime denk gelen bir faz farkıdır (Kosloff, 1988; Mahapatra ve Sathyamurthy, 1997). İkinci terim ise Chebychev polinomları cinsinden

$$(2.23)$$

şeklinde ifade edilir. Bu ifadeyle, Chebychev polinomları cinsinden Ψ dalga fonksiyonunun yayılım ifadesi

$$\hbar \quad (2.24)$$

olarak yazılabilir. yayılım ifadesinin kullanılması her bir zaman adımı için teriminin başlangıç dalga fonksiyonu üzerine etkisinin hesaplanmasını gerektirir. Bu nedenle,

$$(2.25)$$

Chebychev polinomlarının tekrarlama bağıntısı kullanılır. Burada şeklinde ifade edilir. Yayılım ifadesinde kullanılan terimlerin sayısı $\hbar$ değerine bağlı olarak belirlenir. Yayılım operatörü Chebychev polinomları serisi cinsinden yazıldığında, hata enerji öz değerleri üzerinde eşit olarak yayılmaktadır. olduğunda Bessel fonksiyonları üstel olarak azalır ve hata çok küçük bir değer alır (Koslof, 1988; Mahapatra ve Sthiyamurthy, 1997). Bu nedenle, Chebychev polinomları açılım metodu diğer metotlara göre daha doğru sonuçları vermektedir.

2.5. Reel Dalga Paketi Metodu

Zaman bağlı Schrödinger denkleminin doğrudan çözümü t anında tanımlanan dalga fonksiyonunun küçük zaman adımlarında yayılımı sağlanarak Denklem (2.1) in tekrar eden çözümleriyle

$$\psi(x, t + \Delta t) = e^{(-i\hat{H}\Delta t/\hbar)} \psi(x, t) \quad (2.26)$$

elde edilir. Diferansiyel operatör olan Hamiltonyen operatörünün üstel değerini alıp dalga fonksiyonuna uygulama işlemini kolaylaştırmak için Denklem (2.26)'daki üstel ifade trigonometrik fonksiyonlar cinsinden yazılabilir.

$$\psi(x, t + \Delta t) = \left\{ \cos\left(\frac{\hat{H}\Delta t}{\hbar}\right) - i \sin\left(\frac{\hat{H}\Delta t}{\hbar}\right) \right\} \psi(x, t) \quad (2.27)$$

Benzer işlemler anındaki dalga fonksiyonu için yapıldığında

$$\psi(x, t - \Delta t) = \left\{ \cos\left(\frac{\hat{H}\Delta t}{\hbar}\right) + i \sin\left(\frac{\hat{H}\Delta t}{\hbar}\right) \right\} \psi(x, t) \quad (2.28)$$

elde edilir. Denklem (2.27) ve (2.28)'ün taraf tarafa toplanıp çıkartılmasıyla

$$\psi(t + \Delta t) = 2 \cos\left(\frac{\hat{H}\Delta t}{\hbar}\right) \psi(t) - \psi(t - \Delta t) \quad (2.29)$$

$$\psi(t + \Delta t) = -2i \sin\left(\frac{\hat{H}\Delta t}{\hbar}\right) \psi(t) + \psi(t - \Delta t) \quad (2.30)$$

elde edilir. (2.29) ve (2.30) denklemleri (2.26) denklemine eşittir ve sin ve cos terimleri dalga paketi yayılımını belirler. Herhangi bir zaman adımı dalga fonksiyonunun belirlenmesi önceki iki zaman adımıdaki dalga paketine bağlıdır. Yukarıdaki denklemlerde imajiner birim $\Psi(t)$ dalga fonksiyonun kompleks olduğunu gösterir. Kompleks dalga paketinin reel ve imajiner kısmı

$$(2.31)$$

$$(2.32)$$

şeklinde gösterebilir. Gray ve Balint-Kurti dalga paketinin ve yayılma operatörünü reel ve imajiner kısımlarına ayırarak dalga paketinin reel ve imajiner kısımlarının birbirinden bağımsız olarak yayıldığını elde etmişlerdir (Gray ve Balint-Kurti, 1998). Yalnızca dalga paketinin reel kısmını zaman içerisinde yayılımını sağlayarak hesaplamaları basite indirgeyerek yapmışlardır. (2.29) denklemini dalga paketinin sadece reel kısmı alınarak yazılırsa,

$$Q(x, t + \Delta t) = 2 \cos\left(\frac{\hat{H}\Delta t}{\hbar}\right)Q(x, t) - Q(x, t - \Delta t) \quad (2.33)$$

elde edilir. Reaksiyon tesir kesiti ve hız sabiti gibi zamandan bağımsız niceliklerin hesaplanmasında kullanılan zamana bağlı metotlar başlangıç değer problemi olur ve tek bir hesaplamayla geniş bir enerji aralığında tüm bilgiler elde edilir. Zamanın herhangi bir temel şekilde hesaplanması gereken niceliklere dahil olmaması zamana bağlı Schrödinger denkleminde geliştirilmiş zaman yayılımı fonksiyonunun kullanılmasına olanak sağlar (Gray ve Balint-Kurti, 1998). Denklem (2.1)' de 'in ile yeniden tanımlanmasıyla Schrödinger denklemi

$$i\hbar \frac{\partial \psi(x, t)}{\partial t} = f(\hat{H})\psi(x, t) \quad (2.34)$$

haline gelir. Burada,

$$f(\hat{H}) = -\frac{\hbar}{\Delta t} \cos^{-1}(\hat{H}_s) \quad (2.35)$$

Schrödinger denkleminin iterasyonu basitleştirecek şekilde seçilir.

(2.36)

, Hamiltonyen operatörünün minimum ve maksimum öz değerlerinin -1 ile +1 aralığında olmasını sağlayan bir skalandırmadır. Burada ve
şeklindedir. ve , hamiltonyen operatörünün öz değer aralığıdır ve
olur. Denklem (2.34)' ün genel çözümü

$$\overline{h} \quad (2.37)$$

şeklindedir. ' in değeri yerine yazılıp gerekli düzenlemelerin yapılmasıyla,

(2.38)

ifadesi elde edilir. Dalga fonksiyonunun reel kısmının yayılımı için

(2.39)

şeklindedir. Sayısal hesaplamalarda sonlu koordinat aralığının kullanılması dalga fonksiyonunun koordinat sonlarında yansımasına neden olacaktır. Bu yansımaların engellenmesi için koordinat aralığı sonlarına yok edici potansiyeller yerleştirilir. Yok edici potansiyeller dikkate alındığında dalga fonksiyonunun yayılımı

(2.40)

olarak yazılabilir. dalga fonksiyonun koordinat sonlarından yansımaları engelleyen yok edici potansiyeldir.

2.6. Hamiltonyen'in Dalga Fonksiyonuna Etkisi

Atom moleköl saçılma olaylarında Hamiltonyen operatörü kinetik ve potansiyel enerji operatörlerinin toplamı

$$\hat{H} = \hat{T}(\mathbf{R}) + \hat{T}(\mathbf{r}) + \hat{T}(\gamma) + \hat{V}(\mathbf{R}, \mathbf{r}, \gamma) \quad (2.41)$$

şeklinde yazılabilir. Burada ve radyal kinetik enerji operatörlerini, açısal kinetik enerji operatörünü ve potansiyel enerji operatörünü göstermektedir. Saçılma olaylarında hesaplamalar yapılırken dalga fonksiyonunun zamana bağlı yayılımında Hamiltonyen operatörü ile dalga fonksiyonunun etkileşimini dikkate alınmaktadır. Ancak Hamiltonyen ifadesindeki kinetik ve potansiyel enerji operatörleri komutatif olmadıklarından aynı koordinat uzayında köşegen matris haline getirilemezler. Koordinat uzayında kinetik enerji operatörü ikinci dereceden bir diferansiyel operatörüdür. Potansiyel enerji operatörü ise koordinat uzayında bir lokal operatörüdür. Bu operatörlerin dalga fonksiyonuna etkilerinin hesaplanabilmesi operatörlerin bir lokal çarpım operatörü oldukları koordinat uzayında yapılabilir. Bu nedenle, radyal kinetik enerji teriminin dalga fonksiyonu üzerindeki etkisini değerlendirmek için Fast Fourier Dönüşümü (FFT), açısal kinetik enerji teriminin dalga fonksiyonu üzerindeki etkisini incelemede ise kesikli değişken gösterimi (DVR) kullanılarak dönüşümler yapılmaktadır (Skouteris vd., 2004; Padmanaban ve Manapatra, 2002).

2.7. Potansiyel Enerji Operatörü Etkisi

Potansiyel enerji operatörü koordinat uzayında skaler bir büyüklüktür. Bu nedenle dalga fonksiyonu üzerindeki etkisi doğrudan koordinat uzayındaki grid noktalarında

potansiyelin aldığı değerlerle aynı grid noktalarındaki dalga fonksiyonunun aldığı değerlerin çarpılmasıyla hesaplanır.

2.8. Radyal Kinetik Enerji Operatörünün Etkisi

Radyal kinetik enerji operatörü koordinat uzayında ikinci dereceden bir türev operatörüdür.

$$\phi(\mathbf{R}) = -\frac{1}{2\mu_{\mathbf{R}}} \frac{\partial^2}{\partial \mathbf{R}^2} \psi(\mathbf{R}) \quad (2.42)$$

eşitliğinde radyal kinetik enerji operatörünün lokal çarpım operatörü olmaması dalga fonksiyonu üzerine uygulanması oldukça zorlaştırır. Fakat radyal kinetik enerji operatörü momentum uzayında skaler olduğundan Fourier dönüşümü kullanılarak dalga fonksiyonunun koordinat uzayından momentum uzayına dönüşümü yapılır.

$$= \quad (2.43)$$

ifadesi momentum uzayındaki dalga fonksiyonunu verir. Bu ifade momentum uzayında lokal çarpım operatörü olan radyal kinetik enerji ifadesiyle çarpılır. Son olarak ters Fourier dönüşümü kullanılarak tekrar koordinat uzayına dönüştürülür. Bu işlemler genel olarak

$$\frac{\hbar}{2\mu_{\mathbf{R}}} = \quad (2.44)$$

şeklinde gösterilebilir.

2.9. Açısal Kinetik Enerji Operatörünün Etkisi

Açısal kinetik enerji operatörünün öz fonksiyonu

Legendre polinomlarıdır.

$$\text{---} \text{---} \text{---} \quad (2.45)$$

Koordinat uzayında cinsinden bir türev operatörü olan açısal kinetik enerji operatörü j uzayında lokal çarpım operatörüdür. Dalga fonksiyonu üzerindeki etkisi Gauss Legendre Quadrature şemasına dayanan kesikli değişken metodu (DVR) kullanılır. Dalga fonksiyonu,

$$\text{---} \quad (2.46)$$

şeklinde gösterilir. Burada olup Gauss Legendre ağırlık fonksiyonudur. DVR metodunda dalga fonksiyonu açısal uzaydan j uzayına dönüşüm matrisi

$$\text{---} \quad (2.47)$$

ile dönüştürülür. Bu uzayda dalga fonksiyonu lokal çarpım operatörü olan açısal kinetik enerjinin

$$\text{---} \text{---} \text{---} \quad (2.48)$$

değeri ile çarpılır ve tekrar açısal uzaya dönüştürülür. Yapılan bu işlemler

$$\text{---} \quad \text{---} \quad \text{---}$$

(2.49)

şeklinde gösterilebilir.

3. A+BC REAKSİYONU İÇİN HAMILTONYEN

Atom ve molekül saçılma problemlerinde hareket denklemlerini elde etmek için genellikle iki farklı gösterim kullanılır. Bunlar aynı kütle merkezi sistemine ait olan uzay ve cisim merkezli sistemine ait olan uzay ve cisim merkezli koordinat sistemleridir. Uzay merkezli koordinat sisteminde koordinatlar ve eksenlerin yönleri sabittir. Fakat cisim merkezli koordinat sisteminde parçacıkların sabit yönelimlerini korumak için eksenlerin dönüşü belirlenir (Padmanaban, 2005).

Ürün Jacobi koordinatları $J=0$ toplam açısal momentum değeri için bireysel kuantum seviyeleri arasındaki reaksiyon ihtimaliyetlerini hesaplamak için kullanılır. Ancak sıfırdan farklı J değerleri için durum daha farklıdır. Cisim merkezli koordinat sisteminde Jacobi koordinatlarda dalga paketini tam anlamıyla tanımlamak için z-ekseni üzerinde toplam açısal momentumun izdüşümü olan K kuantum sayısına ihtiyaç duyulmaktadır (Gomez-Carrasco ve Roncero, 2006).

Reaktif sistem için uzay merkezli koordinat sisteminde Jacobi koordinatları cinsinden Hamiltonyen operatörü

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2\mu_R} \frac{\partial^2}{\partial \mathbf{R}^2} - \frac{\hbar^2}{2\mu_r} \frac{\partial^2}{\partial \mathbf{r}^2} + \frac{\hat{L}^2}{2\mu_R \mathbf{R}^2} + \frac{\hat{J}^2}{2\mu_r \mathbf{r}^2} + V(\mathbf{R}, \mathbf{r}, \gamma) \quad (3.1)$$

şeklinde yazılabilir. , A atomu ve BC molekülünden oluşan sistemin ve , BC iki atomlu molekülün indirgenmiş kütleleridir.

$$\mu_r = \frac{m_B m_C}{m_B + m_C} \quad \mu_R = \frac{m_A (m_B + m_C)}{m_A + m_B + m_C} \quad (3.2)$$

şeklinde ifade edilir. , sistemin kütle merkezi etrafında dönmesinden kaynaklanan yörünge açısal momentum operatörünü, j, cisim merkezli koordinat sisteminde BC molekülünün kendi kütle merkezi etrafında dönmesini temsil etmektedir ve

$$\hat{I}^2 = -\hbar^2 \left\{ \frac{1}{\sin \gamma_R} \frac{\partial}{\partial \gamma_R} \left(\sin \lambda_R \frac{\partial}{\partial \gamma_R} \right) - \frac{1}{\sin^2 \gamma_R} \frac{\partial^2}{\partial \phi_R^2} \right\} \quad (3.3)$$

$$\hat{J}^2 = -\hbar^2 \left\{ \frac{1}{\sin \gamma_r} \frac{\partial}{\partial \gamma_r} \left(\sin \lambda_r \frac{\partial}{\partial \gamma_r} \right) - \frac{1}{\sin^2 \gamma_r} \frac{\partial^2}{\partial \phi_r^2} \right\} \quad (3.4)$$

olarak yazılabilir. Toplam açısal momentum operatörü ()

$$(3.5)$$

şeklinde ifade edilir. Burada, H atomunun yörünge açısal momentum kuantum sayısı, s H atomunun spin açısal momentum kuantum sayısıdır ve bu ifadeler hesaplamalardaki basitlikten dolayı ihmal edilir. Buradan $\hat{I}$ yörünge açısal momentum opertörü

$$(3.6)$$

olarak elde edilir. Burada J nin uzay merkezli koordinat sisteminde z eksenı üzerindeki izdüşümü K ile gösterilir ve K nın aldığı değerler $-J$ den $+J$ ye kadardır. (Zhu vd., 1997). denklem (3.6) dan yararlanarak,

$$(3.7)$$

bulunur. Burada ve sırasıyla toplam açısal momentum ve BC molekülünün dönme açısal momentum operatörünün cisim merkezli koordinat düzleminde z-ekseni üzerindeki izdüşümüdür. , ve , yükseltme ve alçaltma operatörleridir ve

(3.8)

(3.9)

olarak tanımlanır. Böylece cisim merkezli sistemde Hamiltonyen operatörü

$$\begin{aligned} \hat{H} = & -\frac{\hbar^2}{2\mu_R} \frac{\partial^2}{\partial \mathbf{R}^2} - \frac{\hbar^2}{2\mu_r} \frac{\partial^2}{\partial \mathbf{r}^2} + \frac{1}{2} \left[\frac{1}{\mu_R \mathbf{R}^2} + \frac{1}{\mu_r r^2} \right] \left(\frac{1}{\sin \gamma} \frac{\partial}{\partial \gamma} \sin \gamma \frac{\partial}{\partial y} - \frac{\hat{j}_z^2}{\sin \gamma^2} \right) \\ & + \frac{\hbar}{2\mu_R \mathbf{R}^2} \left(\hat{J}^2 - 2\hat{J}_z \hat{j}_z - \hat{J}_+ \hat{j}_- - \hat{J}_- \hat{j}_+ \right) + V(\mathbf{R}, r, \gamma) \end{aligned} \quad (3.10)$$

şeklinde yazılır (Morari ve Jaguet, 2005). Cisim merkezli koordinat sisteminde, z- eksteni R koordinatına bağlı seçildiğinden ve J toplam açısal momentum operatörünün z- eksteni üzerindeki izdüşümü K kuantum sayısı ile gösterildiğinden Hamiltonyen operatörü

$$\begin{aligned} \hat{H} = & -\frac{\hbar^2}{2\mu_R} \frac{\partial^2}{\partial \mathbf{R}^2} - \frac{\hbar^2}{2\mu_r} \frac{\partial^2}{\partial \mathbf{r}^2} + \frac{1}{2} \left[\frac{1}{\mu_R \mathbf{R}^2} + \frac{1}{\mu_r r^2} \right] \left(\frac{1}{\sin \gamma} \frac{\partial}{\partial \gamma} \sin \gamma \frac{\partial}{\partial y} - \frac{K^2}{\sin \gamma^2} \right) \\ & + \frac{J^2 - 2K^2}{2\mu_R \mathbf{R}^2} - \frac{J_+ j_- + J_- j_+}{2\mu_R \mathbf{R}^2} + V(\mathbf{R}, r, \gamma) \end{aligned} \quad (3.11)$$

olur. Denklem (3.10) ile tanımlanan Hamiltonyen'in dalga fonksiyonu üzerindeki etkisi belirlenerek reaksiyon kinetikleri elde edilir. Hamiltonyen operatörünün dalga fonksiyonu üzerine etkisi,

$$\begin{aligned}
\hat{H}\psi^{JK}(\mathbf{R},\mathbf{r},\gamma,t) = & \left\{ -\frac{\hbar^2}{2\mu_{\mathbf{R}}} \frac{\partial^2}{\partial \mathbf{R}^2} - \frac{\hbar^2}{2\mu_r} \frac{\partial^2}{\partial \mathbf{r}^2} \right\} \psi^{JK}(\mathbf{R},\mathbf{r},\gamma,t) - \frac{1}{2} \left[\frac{1}{\mu_{\mathbf{R}} \mathbf{R}^2} + \frac{1}{\mu_r \mathbf{r}^2} \right] \\
& \left(\frac{1}{\sin \gamma} \frac{\partial}{\partial \gamma} \sin \gamma \frac{\partial}{\partial \gamma} - \frac{K^2}{\sin^2 \gamma} \right) \psi^{JK}(\mathbf{R},\mathbf{r},\gamma,t) + \frac{1}{2\mu_{\mathbf{R}} \mathbf{R}^2} \\
& (J(J+1) - 2K^2) \psi^{JK}(\mathbf{R},\mathbf{r},\gamma,t) + V(\mathbf{R},\mathbf{r},\gamma) \psi^{JK}(\mathbf{R},\mathbf{r},\gamma,t) \\
& + C_{K,K-1}^J \psi^{JK-1}(\mathbf{R},\mathbf{r},\gamma,t) + C_{K,K+1} \psi^{JK+1}(\mathbf{R},\mathbf{r},\gamma,t)
\end{aligned} \tag{3.12}$$

ifadesi ile verilir (Lagana vd., 2004). Denklem (3.11) ile ifade edilen Hamiltonyen denkleminde ilk iki terim radyal kinetik enerji operatörlerini ve , üçüncü terim açılal kinetik enerji operatörünü , dördüncü terim Centrifugal Sudden (CS) ifadesini, beşinci terim potansiyel enerji fonksiyonunu ve son iki terim de Coriolis Coupling (CC) ifadesini gösterir (Nakamura ve Kato, 2000). Coriolis Coupling terimleri,

$$C_{K,K\mp 1}^J = - \frac{[J(J+1) - K(K\mp 1)]^{1/2} [j(j+1) - K(K\mp 1)]^{1/2}}{\mathbf{R}^2} \tag{3.13}$$

şeklinde ifade edilir (Lagana vd., 2004).

3.1. Centrifugal Sudden (CS) Yaklaşımı

Bu tez çalışmasında kullanılan CS yaklaşımında, potansiyel matrisi tekrar düzenlenerek $J > 0$ ihtimaliyet değerleri bulunur. Denklem (3.10)' de CC ifadesi sıfır alınırsa, Hamiltonyen operatörü

$$\begin{aligned} \hat{H} = & -\frac{\hbar^2}{2\mu_R} \frac{\partial^2}{\partial \mathbf{R}^2} - \frac{\hbar^2}{2\mu_r} \frac{\partial^2}{\partial \mathbf{r}^2} + \frac{1}{2} \left[\frac{1}{\mu_R \mathbf{R}^2} + \frac{1}{\mu_r \mathbf{r}^2} \right] \left(\frac{1}{\sin \gamma} \frac{\partial}{\partial \gamma} \sin \gamma \frac{\partial}{\partial y} - \frac{K^2}{\sin^2 \gamma} \right) \\ & + \frac{J^2 - 2K^2}{2\mu_R \mathbf{R}^2} + V(\mathbf{R}, \mathbf{r}, \gamma) \end{aligned} \quad (3.14)$$

şeklinde elde edilir (Nakamura ve Kato, 2000; Lin ve Guo, 2004). Cisim merkezli koordinat sisteminde yaygın olarak kullanılan bu yaklaşımda J toplam açısal momentumun z-ekseni üzerindeki izdüşümü olan K kuantum sayısı iyi kuantum sayısıdır ve dalga paketinin yayılımı süresince korunumlu bir parametredir (Nakamura ve Kato, 2000). Ayrıca CS hesaplamalarında K kuantum sayısının aldığı değerler $K = \min(J, j)$ ifadesiyle sınırlıdır (Liu vd., 2009).

3.2. Başlangıç Dalga Fonksiyonu

t_0 başlangıç anında kuantum mekaniksel sistemi temsil eden dalga fonksiyonu bilinirse, sistemin herhangi bir t anındaki dalga fonksiyonu zamana bağlı Schrödinger denkleminin çözülmesiyle belirlenir. A+BC sistemi için Jacobi koordinatlar cinsinden ifade edilen dalga fonksiyonu A atomunun öteleme hareketini ve BC molekülünün dönme ve titreşim hareketlerini ifade eden

(3.15)

bileşenleri içerir. Denklem (3.14)' de $g(R)$, A atomunun öteleme hareketini, $\phi(R)$, BC molekülünün titreşim hareketini, $\psi(R)$ ise BC molekülünün dönme hareketini gösterir.

Saçılma olaylarındaki hesaplamalarda, başlangıç dalga fonksiyonu belirli bir enerji aralığında tanımlanır. Bu nedenle dalga paketinin genliğinin ilgili enerji aralığına düzenli bir şekilde yayılması ve bu enerji aralığı dışında genliğinin sıfır olması gerekir (Hankel vd., 2003). Saçılma hesaplamalarında gelen atomun öteleme hareketini temsil eden dalga fonksiyonu $g(R)$, Gaussian ya da Sinüs dalga fonksiyonları şeklinde belirlenmektedir. Gaussian dalga fonksiyonu

$$(3.16)$$

şeklinde verilir. N olup Gaussian dalga için normalizasyon sabitidir. dalga fonksiyonunun ilgili enerji aralığında yayılımını sağlar. Ancak, Gaussian dalga paketinin genliğinin düşük ve yüksek enerjilerde çok küçük olması sayısal hesaplamalarda hatalara yol açabilmektedir (Hankel vd., 2003). Sinüs dalga paketi ise

$$(3.17)$$

şeklinde verilir. Burada N sinüs dalga paketinin normalizasyon sabitidir (Hankel vd., 2003). Başlangıç dalga fonksiyonunu enerji aralığı k_0 ve k_1 değerlerine bağlı olarak belirlenir. Bu parametreleri değiştirerek farklı enerji aralıklarında saçılma olayları incelenebilir.

3.3. Dalga Fonksiyonunun Analizi

Atom-molekül ve molekül-molekül kimyasal reaksiyonlarında zamana bağlı reaktif saçılma hesaplamaları genellikle kompleks bir dalga fonksiyonunun yayılımını içerir. Reaksiyon ihtimaliyetleri, yayılan bu dalga paketinin uygun analizleriyle elde edilir. Bunun için kullanılan analiz teknikleri asimptotik analiz ve akı analizi şeklinde sınıflandırılabilir. Bu tez çalışmasında da reaksiyon ihtimaliyetleri akı analizi metodu kullanılarak elde edilmiştir.

3.3.1. Akı Analizi

Ürün koordinatları kullanılarak, asimptotik analizle ürün dağılım durumları ya da bireysel kuantum durumları arasındaki reaksiyon ihtimaliyetleri hesaplanmaktadır. Ancak, birçok saçılma olaylarında, başlangıçta giriş kanalı koordinatlarında tanımlanan dalga paketini ürün koordinatlarına dönüştürmeden toplam reaksiyon ihtimaliyetleri hesaplanabilmektedir (Miquel vd., 2003). Dalga paketinin bütün yayılımının giriş kanalında yapılmasıyla toplam saçılma ihtimaliyetleri akı analizi metodu olarak adlandırılan yöntemle elde edilebilir. Akı analizi,

$$\frac{\hbar}{m} \frac{\partial}{\partial r_d} \left(r_d \frac{\partial \psi}{\partial r_d} \right) \quad (3.18)$$

şeklinde tanımlanan (Meijer vd., 1998) akı operatörü ile ilgili matris elemanlarını hesaplar. Burada, r_d potansiyel enerji yüzeyini çıkış kanalında bölen noktadır (Padmanaban ve Mahapatra, 2006; Meijer vd., 1998). Akı analizinde ν , j başlangıç kuantum durumları için reaksiyon ihtimaliyetleri saçılma dalga fonksiyonu cinsinden,

$$\frac{\hbar}{\hbar} \quad \text{---} \quad \text{---} \quad \text{---} \quad (3.19)$$

olarak elde edilir. saçılma fonksiyonu kompleks dalga fonksiyonunun Fourier dönüşümüyle

$$\text{---} \quad \hbar \quad (3.20)$$

şeklinde hesaplanır. normalizasyon sabitidir ve asimptotik saçılma fonksiyonlarından elde edilir.

$$\text{---} \quad \hbar \quad (3.21)$$

$$\text{---} \quad \hbar \quad (3.22)$$

olarak bulunur. Burada $g(R)$ başlangıçta A atomunun öteleme enerjisini gösteren dalga fonksiyonu ve $g(\quad)$ Fourier dönüşümüdür. saçılma fonksiyonu Denklem (3.19)' da yerine yazılırsa reaksiyon olasılıkları

$$\text{---} \quad \hbar \quad \hbar \quad \hbar \quad \text{---} \quad (3.23)$$

şeklinde elde edilir. Dalga paketinin sadece reel kısmı alındığında ψ^* ile tanımlanan yüzeydeki akı değerlendirilir. Bu durumda reel dalga fonksiyonu için reaksiyon ihtimaliyeti

$$\frac{\hbar}{m} \frac{\partial \psi^*}{\partial x} \bigg|_{x=0} - \frac{\hbar}{m} \frac{\partial \psi}{\partial x} \bigg|_{x=0} \quad (3.24)$$

olarak hesaplanır.

3.4. Reaksiyon Tesir Kesiti

Reaktif saçılma olaylarında integral tesir kesitleri şeklinde saçılma matrisine bağlı olarak verilir. Bu nedenle tesir kesitlerini elde etmek için birçok J değeri için reaktif saçılma matrisini hesaplamak gerekir. Saçılma olaylarında saçılma matrisi reaksiyon ihtimaliyetlerini verdiğiinden tesir kesiti

$$\sigma = \frac{4\pi}{k^2} \sum_{J=0}^{\infty} (2J+1) \sin^2 \delta_J \quad (3.25)$$

şeklinde elde edilir (Padmanaban, 2005).

3.5. Reaksiyon Hız Sabiti

Reaksiyon hızı, klasik olarak reaksiyona giren ya da reaksiyonda oluşan ürün moleküllerinin miktarının birim zamandaki değişimi olarak tanımlanır ve

$$-\frac{dn_R}{dt} = \frac{dn_P}{dt} \quad (3.26)$$

şeklinde gösterilir. Burada n_R ve n_P sırasıyla dt zaman adımlarındaki giriş ve ürün molekülleri miktarındaki değişimdir (Upadhyay, 2006).

Kuantum mekaniksel olarak reaksiyon hızı verilen bir sıcaklık değerinde reaksiyonun oluşum hızıdır ve Maxwell Boltzmann dağılımına göre tüm enerji değerleri üzerinden reaksiyon tesir kesitlerinin integre edilmesiyle elde edilir.

$$\text{---} \quad (3.27)$$

(Chu vd., 2006). Burada k_B Boltzmann sabitidir ve λ , T sıcaklığında bireysel kuantum seviyeleri arasındaki hız sabitini gösterir.

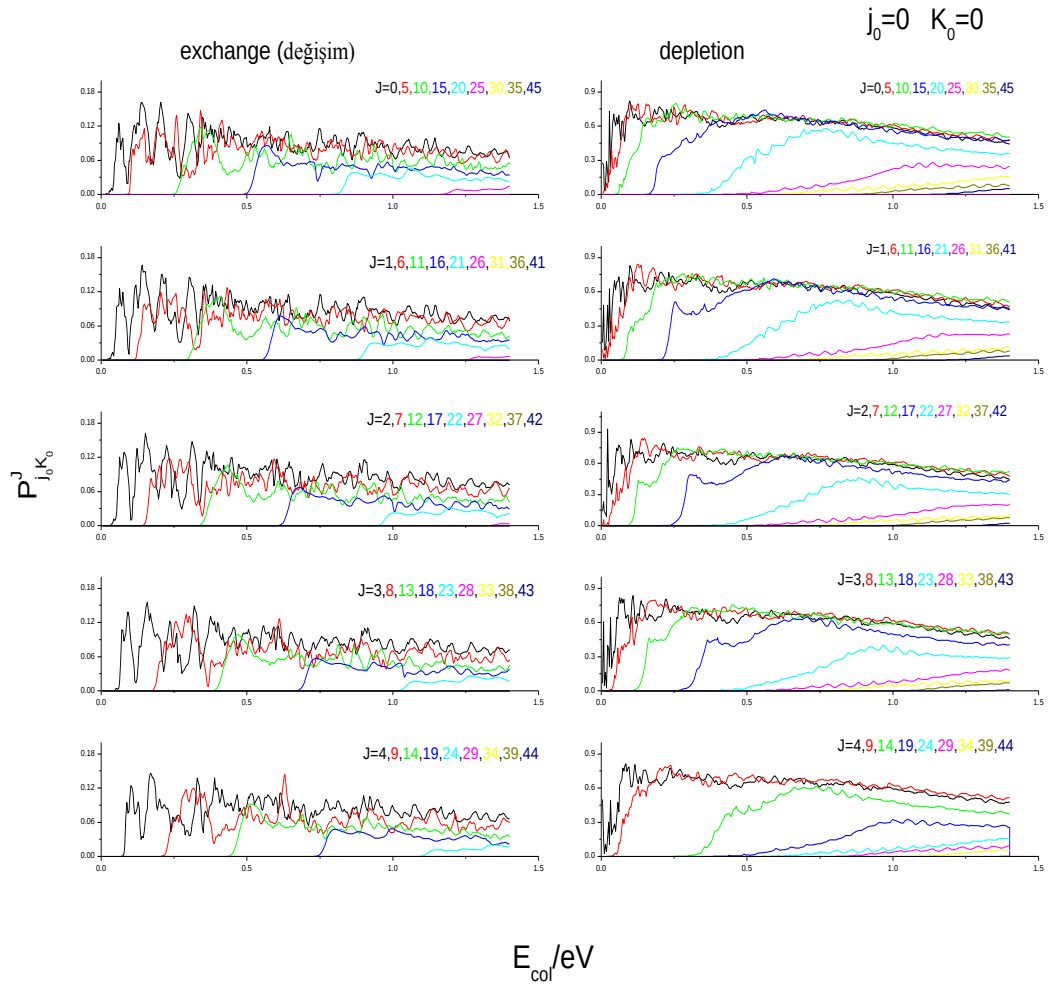
4. SONUÇ VE TARTIŞMA

Tablo 4.1 deki parametreler etkileşmesinin depletion ve Exchange (değişim) reaksiyonlarında kullanılmıştır. Bu parametreler R_0 , $j_{\max}$ için yapılan yakınsaklık hesaplamaları sonucundaki bir çok test çalışmalarından sonra bulunmuştur.

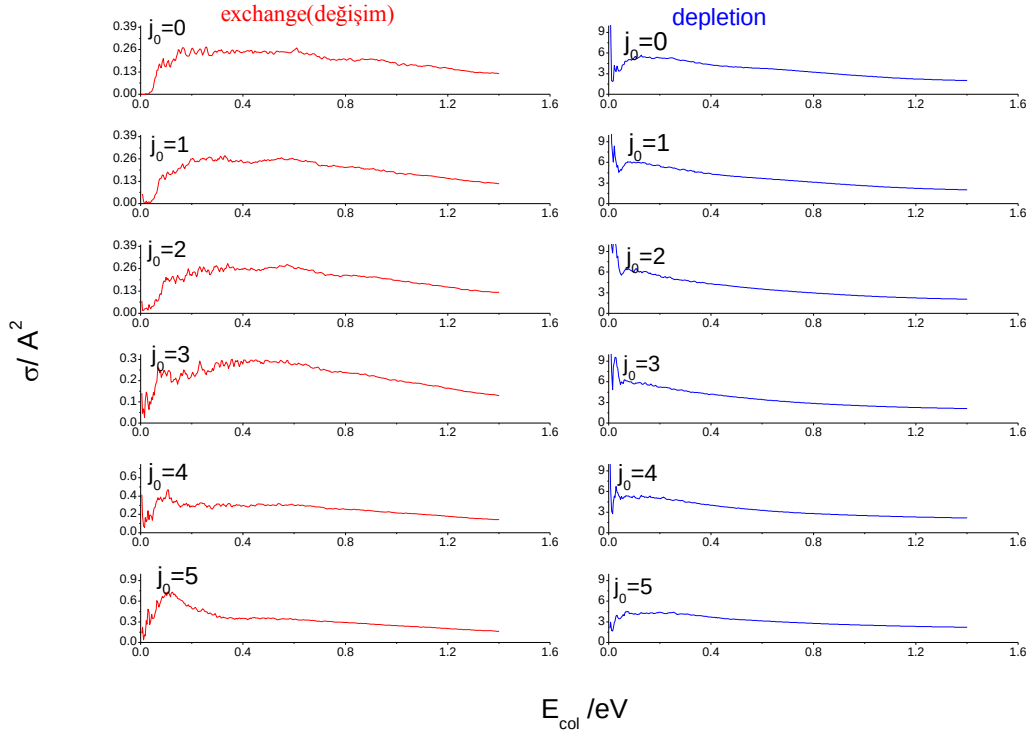
Tablo 4.1. Hesaplamalarda kullanılan parametreler (Bütün birimler atomik birim cinsinden verilmiştir.)

Değişken	Değer	Tanım
$j_{\max}$	80	Maksimum dönme açısal momentum kuantum sayısı
j_0	0-5	Başlangıç dönme kuantum sayısı
ν_0	0	Başlangıç titreşim kuantum sayısı
N_R	139	R koordinatı boyunca kullanılan grid nokta sayısı
$R_{\min}$	1.0	R grid'inin minimum değeri
$R_{\max}$	19	R grid'inin maksimum değeri
N_r	139	r koordinatı boyunca kullanılan grid noktası
$r_{\min}$	1	r grid'inin minimum değeri
$r_{\max}$	13	r grid'inin maksimum değeri
V_{cut}	0.44	Yok edici potansiyelin değeri
r_{anal}	9.0	Analiz çizgisinin yerleştirildiği
R_{damp}	15	Yok edici potansiyelin yerleştirildiği yer
r_{damp}	10	Yok edici potansiyelin R koordinatı boyunca yerleştirildiği mesafe
α	4	Başlangıç dalga paketinin genişliği
E_0	0.15	Dalga paketinin başlangıç kinetik enerjisi
R_0	9.0	$t=0$ anında dalga paketinin yerleştirildiği nokta
Δt	80000	Toplam yayılım zamanı

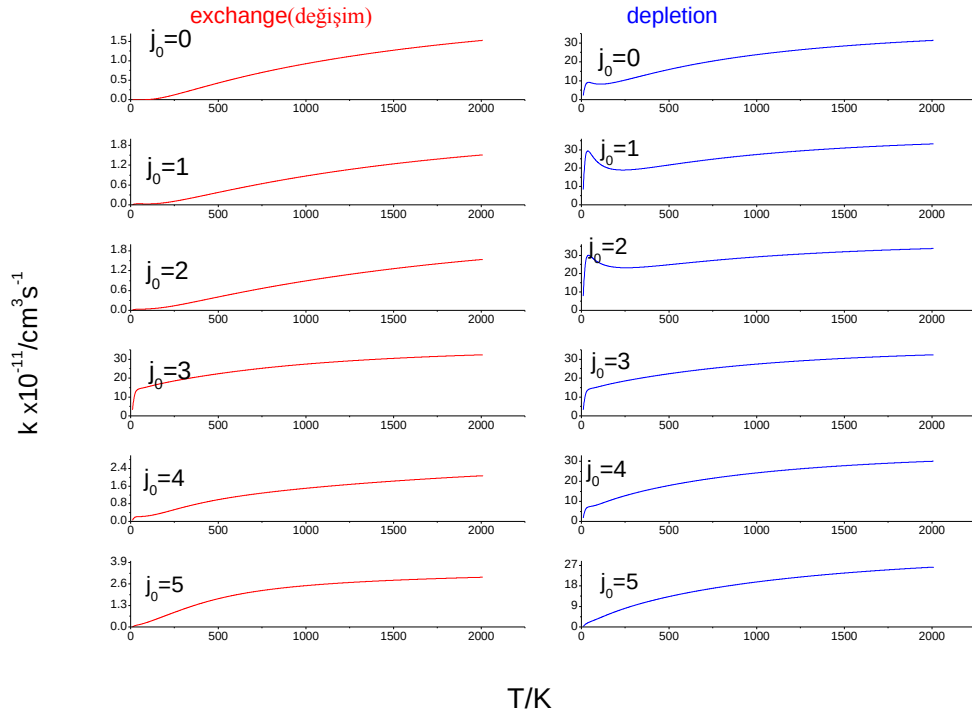
Şekil 4.1 $j_0=0$, $K_0=0$ kuantum değerlerinde hesaplanan tüm toplam açısal momentum kuantum sayısı ($J=0$ ' dan $J=45$ 'e kadar) için değişim ve depletion reaksiyon ihtimaliyetlerini göstermektedir. Hem değişim hemde depletion reaksiyonları başlangıçta bir eşik enerjisi göstermediklerinden ekzotermik reaksiyonlardır. Bununla birlikte, J ' nin artan değeriyle reaksiyon ihtimaliyetleri yüksek enerji değerlerine doğru kaymaktadır. Bu kaymanın sebebi J toplam açısal momentum değerine bağlı olarak değişen denklem 3.14' de verilen dördüncü terimdeki merkezci bariyerden kaynaklanmaktadır. Şekil 4.2' de denklem 3.25' i kullanarak elde edilen farklı j_0 dönme kuantum durumlarında değişim ve depletion reaksiyonları için hesaplanan tesir kesitlerinin çarpışma enerjisine bağlı olarak değişimi gösterilmektedir. Her iki reaksiyon için tesir kesitleri benzer bir yapı göstermektedir. Şekil 4.3' teki reaksiyon hız sabitleri Şekil 4.2' deki tesir kesitlerinden yararlanarak çizilmiştir. Reaksiyon hız sabiti sıcaklığa bağlı olarak bir reaksiyonun meydana gelmesini göstermektedir. Her iki reaksiyon içinde başlangıçta düşük sıcaklıkta reaksiyon hız sabitleri küçük daha sonra sıcaklığın artmasıyla hız sabitleri artarak düzgün bir yapı göstermektedir.



Şekil 4.1. $j_0=0$, $K_0=0$, değerlerindeki hem değişim hem de depletion CS reaksiyon ihtimaliyetleri



Şekil 4.2. Değişim ve Depletion reaksiyonlarının CS reaksiyon tesir kesiti



Şekil 4.3. Değişim ve Depletion CS reaksiyon hız sabitleri

KAYNAKLAR

- Balakrishnan, N., Kalyanaraman, C. and Sathyamurthy, N.,** 1997. Time dependent quantum mechanical approach to reactive and related processes, *Physics Reports*, **280**, 79-144
- Chen, J.J., Hung, Y.M., Liu, D.K., Fung, H.S. and Lin, K.C.,** 2001. J. Chem. Phys., **114**, 9395.
- Chu, T.S., Han, K.L. and Varandas, A.J.C.,** 2006. A Quantum Wave Packets Dynamics Study of the $N(^2D)+H_2$ Reaction, *The Journal of Physical Chemistry*, **110**, 1666-1671
- Dalgarno, A. And Fox, J.L.,** 1994. In Unimolecular and Bimolecular Reaction Dynamics edited by C.Y. Ng, T. Baer, and I. Powis. (a) **Signore, M.** And vd., 1994., *Astrophys J. Suppl. Ser.* **92**, 535.(b)
- Dalgarno, A. and Lepp, S.,** 1987. In *Astrochemistry* edited by S.P. Taraftar and M.P. Varsh, p.109. (a) **Black, J.H.,** 1988. In *Molecular Astrophysics* edited by T.W. Harquist, p.473, Cambridge.(b)
- Dubrovich, V. K.,**1993. *Astron Lett.*, **19**, 53. (a) **Maoli, R., Melchiorri, F. And Tusti, D.,** 1994. *Astrophys. J.* **425**, 372.(b)
- Gomez-Carrasco, S. and Roncero, O.,** 2006. Coordinate transformation methods to calculate state-to-state reaction probabilities with wave packet treatments, *The Journal of Chemical Physics*, **125**, 054102-054116
- Gray, S.K. and Balint-Kurti, G.G.,** 1998. Quantum Dynamics with real wave packets, including application to three-dimensional ($J=0$) $D+H_2 \rightarrow HD+H$ reactive scattering, *The Journal of Chemical Physics*, **108**, 950-962

- Hankel, M., Balint-Kurti, G.G. and Gray, S.K.,** 2003. Sinc Wave Packets: New Form of Wave Packet for Time-Dependent Quantum Mechanical Reactive Scattering Calculations, *International Journal of Quantum Chemistry*, **92**, 205-211
- Hu, W. and Schatz, G.C.,** 2006. Theories of reactive scattering, *The Journal of Chemical Physics*, **125**, 132301-132316
- Kosloff, R.,** 1988. Time –dependent quantum- mechanical methods for molecular dynamics, *The Journal of Physical Chemistry*, **92**, 2087-2100
- Lagana, A., Pacifici, L. and Bellucci, D.,** 2004. Parellelization strategies for quantum reactive scattering codes, *Future Generation Computer Systems*, **20**, 829-840
- Lee, H.S., Lee, Y.S. and Jeung, G.H.,** 1999. J. Phys. Chem.A, 103, 11080.
- Lin, S.Y. and Guo, H.,** 2004 Quantum integral cross section and rate constant of the $O(^1D)+H_2 \rightarrow OH+H$ reaction on a new potential energy surface, *Chemical Physics Letters*, **385**, 193-197
- Liu, J., Fu, B. and Zhang, D.,** 2009. Quantum wave packet study of the $C(^1D)+H_2$ reaction, *Chemical Physics Letters*, **480**, 46-48
- Mahapatra, S. and Sathyamurthy, N.,** 1997. Negative imaginary potentials in time dependent quantum molecular scattering , *Journal of the Chemical Society*, **93**, 773-779
- McCaffery, A.J.,** 2004. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **6**, 1637.
- Meijer, A.J.H.M., and Goldfield, E.M.,** 1998. Time-dependent quantum mechanical calculations on $H+O_2$ for total angular momentum $J>0$, *Journal of Chemical Physics*, **108**, 5404-5413
- Meijer, A.J.H.M., Goldfield, E.M., Gray, S.K. and Balint-Kurti, G.G.,** 1998. Flux analysis for calculating reaction probabilities with real wave packets, *Chemical Physics Letters*, **293**, 270-276

- Miquel, I., Gonzales, M., Sayos, R., Balint-Kurti, G.G, Grau, S.K. and Goldfield, E.M.,** 2003. Quantum reactive scattering calculations of cross sections and rate constant for the $\text{N}(\text{}^2\text{D})+\text{O}_2(\text{X}^3\Sigma^-_g)\rightarrow\text{O}(\text{}^3\text{P})+\text{NO}(\text{X}^2\Pi)$ reaction, *Journal of Chemical Physics*, **118**, 3111-3123
- Morari, C. and Jaquet, R.,** 2005. Time dependent reactive scattering for the system $\text{H}^+ + \text{D}_2 \leftrightarrow \text{HD} + \text{D}^+$ and comparison with $\text{H}^+ + \text{H}_2 \leftrightarrow \text{H}_2 + \text{H}^+$, *The Journal of Physical Chemistry A*, **109**, 3396-3404
- Mutlugeldi, Can.,** 2009. Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi ile Be VE Ti Bazlı Sistemlerin Elektronik Yapılarının İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Ankara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
- Nakamura, H. and Kato, S.,** 2000. State resolved reaction rates of the spin-forbidden predissociation of NO_2 : A quantum Dynamics study of the rotational effect, *Journal of Chemical Physics*, **112**, 1785-1796
- Padmanaban, R. and Mahapatra, S.,** 2002. Time-dependent wave packet dynamics of the $\text{H} + \text{HLi}$ reactive scattering, *Journal of Chemical Physics*, **117**, 6469-6477
- Padmanaban, R. and Mahapatra, S.,** 2006. Coriolis- Coupling Wave packet dynamics of $\text{H} + \text{HLi}$ reaction, *The Journal of Physical Chemistry*, **110**, 6039-6046
- Padmanaban, R.,** 2005. Time dependent wave packet dynamics of the $\text{H} + \text{HLi}$ reaction, *Doktora Tezi*, University of Hyderabad, India
- Skouteris, D., Lagana, A., Capecchi, G. and Werner, H.J.,** 2004. Wave packet calculations for the $\text{Cl} + \text{H}_2$ reactions, *International Journal of Quantum Chemistry*, **96**, 562-567
- Stancil, P.C. and Dalgarno, A.,** 1997. *Astrophys. J.* 479,543. (a) **Stancil, P.C., Lepp, S. And Dalgarno, A.,** 1996. *Astrophys. J.* 458,,401. (b)

- Tal-Ezer, H. and Kosloff, R.,** 1984. An accurate and efficient scheme for propagating the time dependent Schrödinger equation, *The Journal of Chemical Physics*, **81**, 3967-3971
- Upadhyay, S.K.,** 2006. Chemical Kinetics and Reactions Dynamics, Department of Chemistry Harcourt Butter Technological Institute, India
- Zhu, W., Wang, D. and Zhang, J.Z.H.,**1997. Quantum Dynamics study of Li+HF reaction, *Theoretical Chemistry Accounts*, **96**, 31-38

ÖZGEÇMİŞ

1987 yılında Elazığ'da doğdum. İlk ve Orta öğrenimimi Elazığ'da tamamladım. 2007 yılında F.Ü. Fen Fak. Fizik bölümüne kayıt yaptırđım. 2011 yılında aynı bölümden mezun oldum. 2012 yılında F.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik Bölümü, Atom ve Molekül Fiziğı ABD'de yüksek lisansa başladım. Evliyim.