

**RENNER-TELLER TEORİSİNİN KUANTUM
DİNAMİĞİ: ND + H REAKSİYONU**

Hilal PİRİNÇÇİ

**Yüksek Lisans Tezi
Fizik Anabilim Dalı**

**Danışman: Prof. Dr. Sinan AKPINAR
ŞUBAT-2016**

**T.C
FIRAT ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**RENNER-TELLER TEORİSİNİN KUANTUM DİNAMİĞİ: ND + H
REAKSİYONU**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Hilal PİRİNÇÇİ

(131114104)

Tezin Enstitüye Verildiği Tarih: 20 Ocak 2016

Tezin Savunulduğu Tarih: 5 Şubat 2016

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

Diğer Jüri Üyeleri: Prof. Dr. Niyazi BULUT (F.Ü)

Yrd. Doç. Dr. Bilgin ZENGİN (T.Ü)

ŞUBAT-2016

ÖNSÖZ

“ **Renner - Teller Teorisinin Kuantum Dinamiği: ND + H Reaksiyonu** ” adlı yüksek lisans tez çalışmamın yürütülmesinde yardımlarını esirgemeyen danışmanım Prof. Dr. Sinan AKPINAR’ a ve hayatımın her döneminde yanımda olup beni destekleyen aileme çok teşekkür ederim.

Hilal PİRİNÇÇİ

Elazığ-2016

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa No</u>
ÖNSÖZ.....	II
ÖZET.....	IV
SUMMARY.....	V
ŞEKİLLER LİSTESİ.....	VI
KISALTMALAR.....	VII
SEMBOLLER LİSTESİ.....	VIII
1.GİRİŞ.....	1
2. ZAMANA BAĞLI SCHRÖDİNGER DALGA DENKLEMİ VE ÇÖZÜMÜ.....	4
2.1. Reel Dalga Paketi Metodu.....	5
2.2. Hamiltonyen'in Dalga Fonksiyonuna Etkisi.....	8
2.2.1. Potansiyel Enerji Operatörü Etkisi.....	9
2.2.2. Radyal Kinetik Enerji Operatörünün Etkisi.....	10
2.2.3. Açısal Kinetik Enerji Operatörünün Etkisi.....	11
2.3. Başlangıç Dalga Fonksiyonu.....	12
2.5. Dalga Fonksiyonunun Analizi.....	13
2.5.2. Akı Analizi.....	14
2.5.3. Reaksiyon Tesir Kesiti.....	16
2.5.4. Reaksiyon Hız Sabiti.....	16
3. RENNER TELLER (RT) TEORİ.....	18
4. SONUÇ VE TARTIŞMA.....	22
5. KAYNAKLAR.....	35
6. ÖZGEÇMİŞ.....	38

ÖZET

Renner - Teller Teorisinin Kuantum Dinamiği: ND + H Reaksiyonu

Bu tezde, Centrifugal Sudden metodu kullanılarak ND+H reaksiyonunun Renner-Teller (RT) zamana bağlı kuantum dinamikleri gösterildi. Bununla birlikte, NDH ($X^2 A''$ ve $A^2 A'$) molekülünün iki elektronik durumu arasındaki Renner-Teller etkileşimleri yarı deneysel Renner-Teller matris elemanları aracılığıyla hesaplandı. Renner-Teller etki sadece adyabatik reaksiyonların (depletion_A ve exchange) değil aynı zamanda adyabatik olmayan reaksiyonların da (quenching ve depletion_X) çalışılmasına imkan sağlamaktadır. Başlangıç durum reaksiyon ihtimaliyetleri, integral tesir kesitleri ve hız sabitleri belirtilen tüm reaksiyonlar için elde edildi.

Anahtar Kelimeler: Centrifugal Sudden, Renner-Teller, Tesir Kesiti, Hız Sabiti.

SUMMARY

Quantum Dynamics of Renner Teller's Theory ND + H Reaction

In this thesis, we present Renner – Teller (RT) time dependent quantum Dynamics of the ND+H reaction using Centrifugal Sudden Method (CSA). Moreover, the Renner – Teller (RT) interactions between two electronic states of NDH ($X^2 A''$ and $A^2 A'$) have been taken into account by means of semiempirical RT matrix elements. The introduction of RT effects opens the possibility of studying not only the adiabatic reactions (depletion_A and exchange) but also nonadiabatic ones (quenching and depletion_X). Initial - State resolved reaction probabilities integral cross section and rate constant are obtained all the mentioned reactions.

Key Words: Centrifugal Sudden, Renner-Teller, Cross Section, Rate Constant.

ŞEKİLLER LİSTESİ

SAYFA NO

Şekil 4.1. $j_0=2$, $K_0=0$ kuantum durumlarında taban ve uyarılmış potansiyel enerji yüzeylerinde elde edilen reaksiyon ihtimaliyetleri	24
Şekil 4.2. $j_0=2$, $K_0=1$ kuantum durumlarında taban ve uyarılmış potansiyel enerji yüzeylerinde elde edilen reaksiyon ihtimaliyetleri.....	27
Şekil 4.3. $j_0=2$, $K_0=2$ kuantum durumlarında taban ve uyarılmış potansiyel enerji yüzeylerinde elde edilen reaksiyon ihtimaliyetleri	29
Şekil 4.4. Taban ve uyarılmış potansiyel enerji yüzeylerinde elde edilen reaksiyon tesir kesitleri.....	31
Şekil 4.5. Taban ve uyarılmış potansiyel enerji yüzeylerinde elde edilen reaksiyon hız sabitleri.....	33

KISALTMALAR

CC :Coriolis Coupling

CS :Centrifugal Sudden

RT :Renner-Teller

SEMBOLLER LİSTESİ

Σ, Π, Δ : Moleküler terim sembolleri

S, P, D : Atomik terim sembolleri

$\tilde{X}^2 B_1$: Taban elektronik durum

$A^2 A_1$: Birinci uyarılmış elektronik durum

$\hat{\nabla}$: Laplace operatörü

Ψ : Dalga fonksiyonu

ν : Titreşim kuantum sayısı

F : Akı operatörü

$g(\mathbf{R})$: Gelen atomun öteleme hareketini temsil eden dalga fonksiyonu

$\hat{H}$: Hamiltonyen operatörü

J : Toplam açısal momentum kuantum sayısı

j : Dönme kuantum sayısı

$\hat{J}_+, \hat{J}_-$: Toplam açısal momentum operatörü alçaltma ve yükseltme operatörleri

$\hat{j}_+, \hat{j}_-$: Dönme açısal momentum operatörü alçaltma ve yükseltme operatörleri

K : Toplam açısal momentumun z-eksenindeki izdüşümü

k : Dalga sayısı

k_{vj} : Reaksiyon hız sabiti

μ_R, μ_r : İndirgenmiş kütleler

σ : Reaksiyon tesir kesiti

$\hbar$: Planck sabiti

1.GİRİŞ

Pozitif bilimler sınıfında yer alan fizik, bir elektronun içindeki enerjiden evrenin oluşumuna kadar geniş bir alanda araştırmalarını sürdürür. Fiziğin bir alt çalışma alanı olan klasik fizik gözle görebildiğimiz makroskobik gözlem çerçevesinde ortaya çıkan doğa olaylarını tüm ayrıntılarıyla açıklayabilirken kuantum fiziği hem bu sonuçları hem de klasik mekanik kullanılarak kolaylıkla açıklanamayan fotoelektrik olay, compton saçılması, dalga parçacık ikilemi, girişim, kırınım, gibi mikroskobik olayları çeşitli matematiksel teoremler ve çözüm algoritmalarıyla açıklayabilir (Upadhyay, 2006).

Klasik mekaniğin en önemli niteliği deterministik (kesinlik) olmasıdır. Yani konum, momentum ve enerji zamanın her anında kesinlik derecesinde belirlenebilir. Buna karşılık, kuantum mekaniğinin en önemli özelliği belirsizliktir (ihtimaliyetler teorisidir). Bir parçacığın konumu ve momentumu aynı anda tam doğrulukla ölçülemez (Balakrishnan vd., 1997). Çünkü konum ve momentum işlemcileri yer değiştirme özelliğine sahip değildir. Kuantum mekaniğinin başarısı, Schrödinger denkleminin çözümlerinin doğanın özellikle mikro yapısında var olan pek çok deneysel gerçek ile tam uyumlu sonuçlar vermesine dayanır. Buna göre kuantum mekaniğinin temel varsayımları (postülatları) pek çok deneysel gerçeğin esasının ele alınmasıdır.

Mikroskobik moleküler seviyede gerçekleşen ve maddelerin değişime uğrayarak yeni maddelerin oluştuğu kimyasal bir olayın (kimyasal bir tepkimenin) oluşum süresince reaksiyonun yönünü ve geometrisini belirleyen kuvvetlerin yapısı hakkındaki bilgi hem deneysel hem de teorik olarak reaksiyon dinamiğiyle belirlenebilir (Skouteris vd, 2004). Reaksiyon dinamiğinde kullanılan atom ve molekül etkileşimleri yakıtların yanmasındaki reaksiyonlarda, atmosfer kimyasında ve plazma kimyasında önemli bir yere sahiptir (Meijer vd., 1998). Astrokimya bağlamında, NH molekülü atmosferde en fazla bulunan moleküldür. Lityum hidrür (LiH) hidrojen gazı üretiminde lityum hidroksit (LiOH) motor yağı ve gress üretiminde kullanılır. Deneysel olarak crossed molecular beams teknikleri kullanılarak atom ve moleküllerin reaktif saçılma deneyleri yapılabilmektedir (Chu vd.,

2006). Ayrıca, bu deneyler daha ayrıntılı ve daha doğru teorilerin ortaya çıkmasına sebep olmaktadır.

Öteleme hareketi yapan bir A atomu ile iki atomlu BC molekülü arasındaki kimyasal etkileşimler esnek saçılma, inelastik saçılma ve reaktif saçılma şeklinde sınıflandırılır. Gelen atomun enerjisi titreşim ve dönme hareketi yapan molekülün atomları arasındaki bağı koparacak kadar büyük değilse esnek saçılma ancak molekülün dönme ve titreşim kuantum durumların da bir değişiklik olması halinde inelastik saçılma meydana gelir. Gelen atomun enerjisi molekülün atomları arasındaki bağı koparacak kadar büyükse reaktif saçılma meydana gelir.

Kimyasal bir reaksiyon olan saçılma olayları zamana bağlı ve zamandan bağımsız Schrödinger denklemlerinin çözümlerine uygulanabilir. Zamana bağlı Schrödinger denklemi bir başlangıç değeri problemiyken zamandan bağımsız Schrödinger denklemi bir sınır değeri problemidir. Zamana bağlı Schrödinger denkleminin çözümünde enerji özdeğerleri ve öz fonksiyonları birbirinden bağımsız olarak hesaplanmaktadır. Zamana bağlı dalga fonksiyonu belli bir enerji aralığına karşılık gelirken zamandan bağımsız dalga fonksiyonu ise bir tek enerji değerine karşılık gelir. Zamana bağlı Schrödinger denkleminin bir tek çözümünden geniş bir enerji aralığı büyüklüğünü bulunabileceğinden zamandan bağımsız Schrödinger denkleminin çözümünden daha avantajlıdır. 2000'li yıllarda geliştirilen yeni metodlarla zamandan bağımsız kuantum metoduyla yapılan çalışmalarda belli bir enerji aralığına karşılık gelen sonuçlar elde edilmiştir (Hu, W. and Schatz, G.C., 2006).

Günümüze kadar zamana bağlı Schrödinger denklemi kimyasal reaksiyonlar için çözülebilmiştir. 1990'lı yıllarda atom ve moleküller arasındaki saçılma olayları tek bir potansiyel enerji yüzeyi kullanarak toplam açısal momentumun ($J=0$) sıfır değeri için yalnızca reaksiyon ihtimaliyetleri hesaplanabilmekteydi (Zhu vd., 1997). Daha sonraki yıllarda toplam açısal momentumun ($J>0$) sıfırdan büyük değerleri için reaksiyon ihtimaliyetleri J-shifting ve Capture metodları ile $J=0$ reaksiyon ihtimaliyet değerleri kullanılarak hesaplanmıştır. J-shifting metodu ile bariyerli potansiyel yüzeye sahip $H+Li_2$, $N+H_2$, $O+O_2$ reaksiyonlarının birçok kuantum dinamikleri hesaplanmıştır. Potansiyel enerji yüzeyi bariyersiz olan $N+NH$, $N+NO$, $S+H_2$ reaksiyonları Capture metodu ile

incelenmiştir (Gray, S ve Balint-Kurti, G., 1998). Günümüzde ise ($J>0$) reaksiyon ihtimaliyetleri Centrifugal Sudden (CS) ve Coriolis Coupling (CC) metotları ile doğrudan hesaplanabilmektedir. Ayrıca 2010'lu yıllardan itibaren reaksiyon dinamiği daha da gelişerek taban ve uyarılmış potansiyel enerji yüzeylerinin kullanıldığı Renner–Teller (RT) ve spin yörünge çalışmaları yapılmaktadır. Bu tezde iki farklı ürün (sonuç) oluşmasını sağlayan ND+H izotop reaksiyonu incelenmiştir. Günümüzde, NH+H reaksiyonu ve izotopları üzerinde teorik ve deneysel çalışmalar yapılmaktadır

Ayrıca molekülün titreşim ve dönme enerjisini Newton ve Lagrange hareket denklemlerinden faydalananarak tanımlayan yarı klasik metotlarda tesir kesitleri ve hız sabitleri elde edilmiştir. NH+H reaksiyonu için düşük enerjilerde hatalı sonuçlar veren potansiyel ifadeleri eksponansiyel bir ifadeyle tekrar tanımlanmıştır. Yeni tanımlanan potansiyel enerji fonksiyonu kullanılarak elektronik olarak uyarılan NH ($a^1\Delta$, $v=0$) ve hem elektronik olarak hem de molekülün bir üst titreşim seviyesinde bulunduğu NH ($a^1\Delta$, $v=1$) reaksiyonları için deneysel yarı klasik metot ve kuantum mekaniksel dalga paketi metodu ile reaksiyon ihtimaliyetleri, tesir kesitleri ve termal hız sabitleri hesaplanmıştır (Defazio vd., 2011). Bu çalışmalarda deneysel ve teoriksel termal hız sabitinde iyi bir uyum sağlanmıştır.

Bu tez çalışmasında Exchange reaksiyonunun $v_0=0$ titreşim kuantum sayısı ve $j_0=2$ dönme kuantum sayıları için bariyersiz bir taban ve uyarılmış potansiyel enerji yüzeylerini kullanarak reel dalga metoduna bağlı olarak akı analiz metoduyla ve Centrifugal Sudden (CS) teoriyle Renner Teller (RT) ihtimaliyetleri, tesir kesitleri ve hız sabitleri hesaplanacaktır (Balakrishnan vd., 1997).

2. ZAMANA BAĞLI SCHRÖDİNGER DALGA DENKLEMİ VE ÇÖZÜMÜ

Zamandan bağımsız Hamiltonyen ($\hat{H}$) 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. t_0 başlangıç zamanında normalize edilmiş bir dalga paketine bağlı olarak,

$$\Psi(x,t) = e^{\left(-i\hat{H}(t-t_0)/\hbar \right)} \Psi(x,t_0) = U(t) \Psi(x,t_0) \quad (2.2)$$

elde edilir. Burada, $U(t)$ Schrödinger denklemi için zaman yayılım operatörüdür. Zamana bağlı dalga paketi metodunda tek bir hesaplama ile tüm enerji aralığında meydana gelmesi muhtemel durumlar için bilgiler edinilir (Defazio vd., 2011).

Kuantum mekaniksel olaylarda, zamana bağlı Schrödinger denkleminin çok küçük zaman adımlarında geniş yayılım zamanı için çözülmesi gerekmektedir. Geniş zaman yayılımı ise dalga fonksiyonunun koordinat sonlarına ulaşmasıyla istenmeyen 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 Sathiyamurthy, 1997). Bunun pratikte kullanılmasının oldukça zor olmasından dolayı günümüzde zamana bağlı Schrödinger denkleminin çözümü için, İkinci Dereceden Diferansiyel Alma Metodu, Operatör Ayırma Metodu, Chebychev Polinomları Açılım Metodu ve Reel Dalga Paketi Metodu gibi birkaç metot geliştirilmiştir. Bu tez çalışmasında Reel Dalga Paketi Metodu kullanılmıştır (Chu vd., 2006).

2.1. Reel Dalga Paketi Metodu

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

$$\Psi(x, t + \Delta t) = e^{\left(-i\hat{H}\Delta t/\hbar\right)} \Psi(x, t) \quad (2.3)$$

elde edilir. Diferansiyel operatör olan Hamiltonyen operatörünün üstel değerini alıp dalga fonksiyonuna uygulama işlemini kolaylaştırmak için Denklem (2.3)' deki üstel ifade trigonometrik fonksiyonlar cinsinden yazılabilir.

$$\Psi(x, t + \Delta t) = \left\{ \cos\left(\hat{H}\Delta t/\hbar\right) - i \sin\left(\hat{H}\Delta t/\hbar\right) \right\} \Psi(x, t) \quad (2.4)$$

Benzer işlemler $t - \Delta t$ anındaki dalga fonksiyonu için yapıldığında

$$\Psi(x, t - \Delta t) = \left\{ \cos\left(\hat{H}\Delta t/\hbar\right) + i \sin\left(\hat{H}\Delta t/\hbar\right) \right\} \Psi(x, t) \quad (2.5)$$

elde edilir. Denklem (2.4) ve (2.5)'in taraf tarafa toplanıp çıkartılmasıyla

$$\Psi(x, \Delta t) = 2 \cos\left(\hat{H}\Delta t/\hbar\right) \Psi(t) - \Psi(t - \Delta t) \quad (2.6)$$

$$\Psi(t + \Delta t) = 2i \sin\left(\hat{H}\Delta t/\hbar\right) \Psi(t) + \Psi(t - \Delta t) \quad (2.7)$$

elde edilir. Denklem (2.6) ve (2.7)'deki sin ve cos terimleri dalga paketi yayılımını belirler. Herhangi bir $t + \Delta t$ zaman adımında dalga fonksiyonunun belirlenmesi önceki iki zaman adımındaki dalga paketine bağlıdır (Gbosal vd., 2007). Yukarıdaki denklemlerde imajiner birim $\Psi(t)$ dalga fonksiyonun kompleks olduğunu gösterir. Kompleks dalga paketinin reel ve imajiner kısmı

$$Q(x, t) = \text{Re}[\Psi(x, t)] \quad (2.8)$$

$$P(x, t) = \text{Im}[\Psi(x, t)] \quad (2.9)$$

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 $Q(x, t)$ reel kısmını zaman içerisinde yayılımını sağlayarak hesaplamaları basite indirgeyerek yapmışlardır. Dalga paketinin sadece reel kısmı alınarak yazılırsa,

$$Q(x, t + \Delta t) = 2 \cos\left(\hat{H}\Delta t/\hbar\right) Q(x, t) - Q(x, t - \Delta t) \quad (2.10)$$

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 $\hat{H}$ 'in $f(\hat{H})$ ile yeniden tanımlanmasıyla Schrödinger denklemi

$$i \hbar \frac{\partial \Psi(x,t)}{\partial t} = f(\hat{H}) \Psi(x,t) \quad (2.11)$$

haline gelir. Burada, $f(\hat{H})$

$$f(\hat{H}) = -\frac{\hbar}{\Delta t} \cos^{-1}(\hat{H}_s) \quad (2.12)$$

Schrödinger denkleminin iterasyonu basitleştirecek şekilde seçilir.

$$H_s = a_s \hat{H} + b_s \quad (2.13)$$

H_s , Hamiltonyen operatörünün minimum ve maksimum öz değerlerinin -1 ile +1 aralığında olmasını sağlayan bir ölçeklemedir. Burada $a_s = 2/\Delta E$ ve $b_s = -1 - a_s E_{min}$ şeklindedir. E_{min} ve E_{max} , $\hat{H}$ hamiltonyen operatörünün öz değer aralığıdır ve $\Delta E = E_{max} - E_{min}$ olur. Denklem (2.11)' in genel çözümü

$$\Psi(x, t + \Delta t) = 2 \cos \left[\frac{f(\hat{H})\Delta t}{\hbar} \right] \Psi(x, t) - \Psi(x, t - \Delta t) \quad (2.14)$$

şeklindedir. $f(\hat{H})$ ' in değeri yerine yazılıp gerekli düzenlemelerin yapılmasıyla,

$$\Psi(x, t + \Delta t) = 2\hat{H}_s \Psi(x, t) - \Psi(x, t - \Delta t) \quad (2.15)$$

ifadesi elde edilir. Dalga fonksiyonunun reel kısmının yayılımı için

$$Q(x, t + \Delta t) = 2\hat{H}_s Q(x, t) - Q(x, t - \Delta t) \quad (2.16)$$

şeklindedir. Sayısal hesaplamalarda sonlu koordinat aralığının kullanılması dalga fonksiyonunun koordinat sonlarında yansımaya neden olacaktır (Hankel vd., 2003). Bu yansımaların engellenmesi için koordinat aralığı sonlarına yok edici potansiyeller yerleştirilir. Yok edici potansiyeller dikkate alındığında dalga fonksiyonunun yayılımı

$$Q(x, t + \Delta t) = \hat{A}(-\hat{A}Q(x, t - \Delta t) + 2\hat{H}_s Q(x, t)) \quad (2.17)$$

olarak yazılabilir. $\hat{A}$ dalga fonksiyonun koordinat sonlarından yansımaları engelleyen yok edici potansiyeldir.

2.2. Hamiltonyen'in Dalga Fonksiyonuna Etkisi

Atom ile iki atomlu molekülden oluşan bir sistemin Hamiltonyen operatörü kinetik ve potansiyel enerji operatörlerinin toplamı

$$\hat{H} = \hat{T}(R) + \hat{T}(r) + \hat{T}(\gamma) + \hat{V}(R, r, \gamma) \quad (2.18)$$

şeklinde ifade edilebilir. Burada $\hat{T}(R)$ ve $\hat{T}(r)$ radyal kinetik enerji operatörlerini, $\hat{T}(\gamma)$ açısal kinetik enerji operatörünü ve $\hat{V}(R, r, \gamma)$ potansiyel enerji operatörünü göstermektedir. Saçılma olaylarında hesaplamalar yapılırken Hamiltonyen operatörü ile dalga fonksiyonunun zamana bağlı yayılımının etkileşimi 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 operatördür. Potansiyel enerji operatörü ise koordinat uzayında bir lokal operatördür (Meijer vd., 1998). 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, açısal kinetik enerji teriminin dalga fonksiyonu üzerindeki etkisini incelemede ise kesikli değişken gösterimi kullanılarak dönüşümler yapılmaktadır (Hu, W. ve Schatz, G.C., 2006).

2.2.1. 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.

2.2.2. Radyal Kinetik Enerji Operatörünün Etkisi

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

$$\hat{\mathcal{O}}(r) = -\frac{1}{2\mu_r} r \frac{\partial^2}{\partial r^2} \Psi(r) \quad (2.19)$$

ve

$$\hat{\mathcal{O}}(R) = -\frac{1}{2\mu_R} \frac{\partial^2}{\partial R^2} \Psi(R) \quad (2.20)$$

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

$$\Psi(k) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-ikR} \Psi(R) \quad (2.21)$$

ifadesi momentum uzayındaki dalga fonksiyonunu verir. Bu ifade momentum uzayında lokal çarpım operatörü olan radyal kinetik enerji $k^2/2\mu_r$ ifadesiyle çarpılır. Son olarak ters Fourier dönüşümü kullanılarak tekrar koordinat uzayına dönüştürülür. Bu işlemler genel olarak

$$T(r) \Psi(R, r, \gamma, t) = \frac{\hbar^2}{2\mu_r} \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{k=-\infty}^{\infty} k^2 e^{ikr} \left[\frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{r=-\infty}^{\infty} e^{ikr} \Psi(R, r, \gamma, t) dr \right] dk \quad (2.22)$$

$$T(R) \Psi(R, r, \gamma, t) = \frac{\hbar^2}{2\mu_R} \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{k=-\infty}^{\infty} k^2 e^{ikR} \left[\frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{r=-\infty}^{\infty} e^{ikr} \Psi(R, r, \gamma, t) dr \right] dk$$

şeklinde gösterilebilir.

2.2.3. Açısal Kinetik Enerji Operatörünün Etkisi

Açısal kinetik enerji operatörünün öz fonksiyonu $P_j(\cos \gamma)$ Legendre polinomlarıdır.

$$\left\{ -\frac{1}{\sin \gamma} \frac{\partial}{\partial \gamma} \sin \gamma \frac{\partial}{\partial \gamma} \right\} P_j(\cos \gamma) = j(j+1) P_j(\cos \gamma) \quad (2.23)$$

Koordinat uzayında γ 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 kullanılır. Dalga fonksiyonu,

$$\phi_i = \Psi(R, r, \gamma, t) \sqrt{w_i} \quad (2.24)$$

şeklinde gösterilir. Burada $w_i = \sin(\gamma_i)$ olup Gauss Legendre ağırlık fonksiyonudur. Kesikli değişken gösterimi metodunda dalga fonksiyonu açısal uzaydan j uzayına $U_{i,j}$ dönüşüm matrisi

$$U_{i,j} = P_j(\cos(\gamma_i)) \sqrt{w_i} \quad (2.25)$$

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

$$T = \frac{j(j+1)}{2} \left(\frac{1}{\mu_r R^2} + \frac{1}{\mu_r r^2} \right) \quad (2.26)$$

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

$$T(\gamma) \Psi(R, r, \gamma, t) = \sum_i \left\{ \sum_j U_{i,j}^+ \frac{j(j+1)}{2} \left(\frac{1}{\mu_R R^2} + \frac{1}{\mu_r r^2} \right) U_{i,j} \right\} \phi_i \quad (2.27)$$

şeklinde gösterilebilir.

2.3. Başlangıç Dalga Fonksiyonu

t_0 başlangıç anında kuantum mekaniksel sistemi temsil eden dalga fonksiyonu bilinirse, sistemin herhangi bir t anındaki dalga fonksiyonu zamana bağılı 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

$$\Psi(R, r, \gamma, t) = g(R) \phi_{vj}(r) P_j(\gamma) \quad (2.28)$$

bileşenleri içerir ve $g(R)$, A atomunun öteleme hareketini, $\phi_{vj}(r)$, BC molekülünün titreşim hareketini, $P_j(\gamma)$ ise BC molekülünün dönme hareketini gösterir.

Saçılma olaylarındaki hesaplamalarda, başlangıç dalga fonksiyonu belirli bir enerji aralığında tanımlanır (Nakamura ve Kato, 2000). 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

$$g(R) = N_g e^{-ik_0(R-R_0)} e^{-\beta_g(R-R_0)^2} \quad (2.29)$$

şeklinde verilir. $N_g = (2\beta_g/\pi)^{1/4}$ olup Gaussian dalga için normalizasyon sabitidir. β_g dalga fonksiyonunun ilgili enerji aralığında yayılımını sağlar. Ancak, Gaussian dalga paketinin genliğinin düşük ve yüksek enerjilerde çok küçük olması sayısal hesaplamalarda hatalara yol açabilmektedir (Kosloff, 1998). Sinüs dalga paketi ise

$$g(R) = N_s e^{-ik_0(R-R_0)} e^{-\beta(R-R_0)^2} \frac{\sin(\alpha(R-R_0))}{R-R_0} \quad (2.30)$$

şeklindedir. Burada $N_s = \frac{1}{(\alpha\pi)^{1/2}}$ sinüs dalga paketinin normalizasyon sabitidir (Hankel vd., 2003). Başlangıç dalga fonksiyonunu enerji aralığı k_0 α ve β değerlerine bağlı olarak belirlenir. Bu parametreleri değiştirerek farklı enerji aralıklarında saçılma olayları incelenebilir.

2.5. 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 kısımda asimptotik analiz ve akı analizi yöntemlerinden bahsedilerek, aralarındaki

farklar ortaya koyulmaktadır. Bu tez çalışmasında da reaksiyon ihtimaliyetleri akı analizi metodu kullanılarak elde edilmiştir.

2.5.2. Akı Analizi

Ürün koordinatları kullanılarak, asimptotik analizle ürün dağılım durumları ya da bireysel kuantum durumları arasındaki reaksiyon ihtimaliyetleri hesaplanmaktadır (Legaua vd., 2004). Ancak, birçok saçılma olaylarında, başlangıçta giriş kanalı koordinatlarında tanımlanan dalga paketini ürün koordinatlarına dönüştürmeden toplam reaksiyon ihtimaliyetleri hesaplanabilmektedir (Gomez-Carrasco, S. ve Roncero, O., 2006). Dalga paketinin bütün yayılımının giriş kanalında yapılmasıyla toplam saçılma ihtimaliyetleri akı analizi metodu olarak adlandırılan yöntemle elde edilebilir. Akı analizi,

$$\hat{F} = -\frac{i\hbar}{2\mu} \left[\frac{\partial}{\partial r} \delta(r - r_d) + \delta(r - r_d) \frac{\partial}{\partial r} \right] \quad (2.31)$$

şeklinde tanımlanan (Meijer vd., 1998) akı operatörü ile ilgili matris elemanlarını hesaplar. Burada, r_d potansiyel enerji yüzeyini çıkış kanalında bölen noktadır (Pamanaban ve Mahapatra, 2002; Meijer vd., 1998). Akı analizinde v, j başlangıç kuantum durumları için reaksiyon ihtimaliyetleri saçılma dalga fonksiyonu cinsinden,

$$\begin{aligned} P_{vj}(E) &= \langle \Psi_{vj}^+(E) | \hat{F} | \Psi_{vj}^+(E) \rangle = \frac{\hbar}{2i\mu} \langle \Psi_{vj}^+(E) | \delta(r - r_d) \frac{\partial}{\partial r} | \Psi_{vj}^+(E) \rangle - \frac{\partial}{\partial r} \langle \Psi_{vj}^+(E) | \delta(r - r_d) | \Psi_{vj}^+(E) \rangle \\ &= \frac{\hbar}{\mu} \text{Im} \langle \Psi_{vj}^+(E) | \delta(r - r_d) \frac{\partial}{\partial r} | \Psi_{vj}^+(E) \rangle \end{aligned} \quad (2.32)$$

olarak elde edilir. $\Psi_{vj}^+(E)$ saçılma fonksiyonu kompleks $\Psi_{vj}(E)$ dalga fonksiyonunun Fourier dönüşümüyle

$$\Psi_{vj}^+(E) = \frac{1}{a_{vj}(E)} \int_0^\infty dt e^{iEt/\hbar} \Psi_{vj}(t) \quad (2.33)$$

şeklinde hesaplanır. $a_{vj}(E)$ normalizasyon sabitidir ve asimptotik saçılma fonksiyonlarından elde edilir.

$$k_{vj}(E) = -\left(\frac{\mu_R}{\hbar k_{vj}}\right)^{1/2} g(k_{vj}) \quad (2.34)$$

$$a_{vj}(E) = k_{vj}(E) g(R) = -2\pi \left(\frac{\mu_R}{\hbar k_{vj}}\right)^{1/2} g(k_{vj}) \quad (2.35)$$

olarak bulunur. Burada $g(R)$ başlangıçta A atomunun öteleme enerjisini gösteren dalga fonksiyonu ve $g(k_{vj})$ Fourier dönüşümüdür (Pamanaban ve Mahapatra, 2006). $\Psi_{vj}^+(E)$ saçılma fonksiyonu Denklem (2.32)' de yerine yazılırsa reaksiyon olasılıkları

$$P_{vj}(E) = \frac{\hbar}{\mu |a_{vj}(E)|^2} \text{Im} < \int_0^\infty dt e^{iEt/\hbar} \Psi_{vj}(t) \left| \int_0^\infty dt e^{iEt/\hbar} \delta(r - r_d) \frac{\partial}{\partial r} \Psi_{vj}(t) > \quad (2.36)$$

şeklinde elde edilir. Dalga paketinin sadece reel kısmı alındığında $r = r_\infty$ ile tanımlanan yüzeydeki akı değerlendirilir. Bu durumda reel dalga fonksiyonu için reaksiyon ihtimaliyeti

$$P_{vj}(E) = \frac{4\hbar^3 a_s^2}{\mu_r(1-E_s)^2 |a_{vj}(E)|^2} \text{Im} < \int_0^\infty dt e^{it \cos^{-1} E_s} q_{vj}(R, r, \gamma, t) \Big| \int_0^\infty dt e^{it \cos^{-1} E_s} \delta(r - r_\infty) \frac{\partial}{\partial r} q_{vj}(R, r, \gamma, t) > \quad (2.37)$$

olarak hesaplanır.

2.5.3. Reaksiyon Tesir Kesiti

Reaktif saçılma olaylarında integral tesir kesitleri şeklinde saçılma matrisine bağlı olarak verilir (Skouteris vd., 2004). Bu nedenle tesir kesitlerini elde etmek için birçok J değeri için reaktif saçılma matrisini hesaplamak gerekir. Saçılma olaylarında saçılma matrisi reaksiyon ihtimaliyetlerini verdiği için tesir kesiti

$$\sigma_{v'j',vj}(E) = \frac{\pi}{(2j+1)2\mu_R E_{col}/\hbar} \sum_J (2J+1) \sum_K P_{v'j',vj}^{JK}(E) \quad (2.38)$$

şeklinde elde edilir (Padmanaban, 2005).

2.5.4. Reaksiyon Hız Sabiti

Reaksiyon hızı, klasik olarak reaksiyona giren ya da reaksiyonda oluşan ürün moleküllerinin miktarının birim zamandaki değişimi olarak tanımlanır (Miquel vd., 2003).

$$-\frac{dn_R}{dt} = \frac{dn_P}{dt} \quad (2.39)$$

şeklinde gösterilir. Burada dn_R ve dn_P sırasıyla dt zaman adımlarındaki giriş ve ürün molekülleri miktarındaki değişimdir (Lin ve Guo, 2004).

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 (Morari ve Jaquet, 2005).

$$k_{v'j',vj}(T) = \left(\frac{8}{\pi \mu_R k_B^3 T^3} \right)^{1/2} \int_0^\infty E \sigma_{v'j',vj}(E) e^{(-E/k_B T)} dE \quad (2.40)$$

(Chu vd., 2006). Burada k_B Boltzmann sabitidir ve $k_{v'j',vj}(T)$, T sıcaklığında bireysel kuantum seviyeleri arasındaki hız sabitini gösterir.

3. RENNER TELLER (RT) TEORİ

Born Oppenheimer yaklaşımı kullanılarak reaksiyon kinetiklerinin (reaksiyon hızı, reaksiyon tesir kesiti ve termal hız sabiti) hesaplamaları reaksiyon sisteminin tek bir taban durum potansiyel enerji yüzeyi üzerinde yapılmaktadır. Son zamanlarda çalışılan kimyasal reaksiyonların, taban ve uyarılmış elektronik durumlarının reaksiyon hızına olan katkısının incelenmesinde elde edilen deneysel sonuçlar, farklı elektronik durumları temsil eden potansiyel enerji yüzeyleri arasındaki geçişlerin ve spin yörünge etkileşimlerinden kaynaklanan adyabatik olmayan etkilerin kimyasal reaksiyon dinamiklerinde önemli bir rol oynadığını ortaya çıkarmıştır (Ghosal vd., 2007). Adyabatik durumlar arasındaki geçiş olarak bilinen adyabatik olmayan geçişler fen ve teknoloji alanındaki tüm sistemlerde ortaya çıkmaktadır. Teorik çalışmalarda zor bir alan olarak kabul edilen adyabatik olmayan geçişlerin kuantum mekaniksel olarak incelenmesine her geçen gün ilgi artmaktadır. Adyabatik olmayan süreçleri tanımlamak için Born Oppenheimer yaklaşımının ötesine gitmek ve farklı potansiyel enerji yüzeylerindeki adyabatik olmayan geçişler için adyabatik olmayan çiftlenimleri hesaba katmak gerekmektedir (Liu vd., 2009).

Aynı spin durumuna sahip elektronik durumlara karşılık gelen potansiyel enerji yüzeylerindeki izinsiz geçişler genellikle iki atomlu moleküllerde ortaya çıkmaktadır. Bu durum söz konusu potansiyel enerji yüzeylerinin belirli bir geometrik yapıya bağımlılığına göre değişmektedir. Bunun yanı sıra, RT simetrik moleküllerin dejenere elektronik durumlarında ortaya çıkmaktadır. RT etki lineer molekül geometrisinde (Π , Δ ,) dejenere bir elektronik durumun potansiyel enerji yüzeyi farklı iki duruma karşılık geldiği durumda görülür. Lineerlik bozulduğunda, ilgili potansiyel enerji yüzeylerine karşılık gelen dejenere olmayan iki elektronik durum eğrileri birbirlerine çok yakın olduğundan dolayı bu durum güçlü titreşim ve elektronik çiftlenimlere neden olur (Zhu vd., 1997). RT etki deneysel olarak molekülle ilgili spektrumun karmaşık dönme ve titreşim yapısında açıkça ortaya çıkmaktadır. RT etkinin temeli elektronik ve dönme Coriolis etkileşimler sayesinde iki farklı elektronik durumun etkileşimi olarak ya da sıfırdan farklı açıl momentum durumları ile birlikte bir elektronik durumun iki bileşeni arasındaki elektrostatik etkileşmelerin sonucu olarak yorumlanabilir.

Elektronik duruma bağılı olarak lineer bir molekülde RT etkinin incelenmesi etkili bir efektif Hamiltonyenin tanımlanmasıyla sağlanmaktadır (Defazio vd., 2011). Denklem (2.18)'de tanımlanan Hamiltonyen ifadesindeki açısal kinetik enerji terimini Centrifugal Sudden metoduna uygun olarak RT için,

$$\hat{T}(\theta) = (B+b)\hat{j}^2 + B(\hat{J}^2 - 2\hat{J}_z^2) + \left(\frac{B+b}{\sin^2 \theta} - B \right) (\hat{L}_z^2 - 2\hat{J}_z \hat{L}_z) \quad (3.1)$$

olarak elde edilir (Padmanaban, 2005). Burada, B ve b dönme katsayıları çekirdek ve elektron koordinatlarına ve indirgenmiş kütlelerine bağılı olarak

$$B = \frac{1}{2\mu_R \mathbf{R}^2} \quad b = \frac{1}{2\mu_r \mathbf{r}^2} \quad (3.2)$$

şeklinde gösterilir. $\frac{B+b}{\sin^2 \theta} \hat{J}_z \hat{J}_z$ terimi molekül lineer durumdayken elektronik durumların iki bileşeninin etkileşmesiyle oluşan RT etkiye neden olmaktadır (Meijer ve Goldfield, 1998). RT etkinin $\hat{L}_z$ operatörü cinsinden matris elemanları

$$\langle \sigma' | \hat{L}_z | \sigma \rangle = \delta_{\sigma', -\sigma} \sigma i L_{\sigma' \sigma}, \quad \langle \sigma' | \hat{L}_z^2 | \sigma \rangle = \delta_{\sigma', \sigma} \sigma i L^2 \sigma_\sigma \quad (3.3)$$

olarak ifade edilir. $L_{\sigma' \sigma} = L_{\sigma \sigma'}$ ve $L^2_{\sigma \sigma}$ çekirdek Jacobi koordinatların reel fonksiyonları olarak tanımlanır ve lineerlik durumunda sırasıyla Λ ve Λ^2 ifadelerine eşittir (Defazio vd., 2010, Defazio vd., 2011). Burada Λ spin durumlarının ihmal edildiği elektronik açısal momentum kuantum sayısını temsil etmektedir ve lineer durumdaki moleküllerin sırasıyla

$\Sigma, \Pi, \Delta \dots$ elektronik durumları için $\Lambda=0, 1, 2, \dots$ şeklinde değerler almaktadır. σ adyabatik elektronik durum için pariteyi göstermektedir. $K=\Lambda$ durumunda çekirdeklerin açısal momentumunun z bileşeni sıfır olduğundan K (toplam) ile Λ (elektronik) arasında herhangi bir ilişki bulunmamaktadır. Aşağıda tanımlanan $\hat{L}_z$ matris elemanı,

$$\langle \sigma' | \hat{L}_z | \sigma \rangle = \delta_{\sigma', -\sigma} \sigma i L_{\sigma'\sigma} \cos \alpha \quad (3.4)$$

şeklinde ifade edilir. Sistemin toplam paritesine ($p = \pm 1$) bağlı olarak Hamiltonyen ifadesi elektronik, açısal ve dönme simetrisine göre $\sigma^{1/2} | \sigma \rangle | jK \rangle | K\sigma p \rangle$ ifadesiyle gösterilebilir. Burada $| jK \rangle$ ilgili Legendre durumlarını, $| K\sigma p \rangle$ simetri adapted Wigner durumlarını temsil eder ve $K \geq 0$ durumu $\hat{J}_z$ toplam açısal momentumun öz değeridir. Böylece Hamiltonyen operatörünün dönme elektronik matris elemanları

$$\begin{aligned} \langle \sigma'^{1/2}(\sigma') | \langle j'K' | \langle K'\sigma'p | \hat{H} | K\sigma p \rangle | jK \rangle | \sigma^{1/2}(\sigma) \rangle &= \delta_{\sigma\sigma'} \{ \delta_{K'K} [\delta_{jj'} (\hat{T}^{rad} + (B+b)j(j+1) \\ &+ B(J(J+1) - 2K^2)) + \langle j'K | \frac{B \cos^2 \theta + b}{\sin^2 \theta} L_{\sigma'\sigma}^2 \cos^2 \alpha + V_\sigma | jK \rangle \} \\ &- \delta_{\sigma', -\sigma} [\delta_{K'K} 2K \langle j'K | \frac{B \cos^2 \theta + b}{\sin^2 \theta} L_{\sigma'\sigma} \cos \alpha | jK \rangle] \end{aligned} \quad (3.5)$$

olarak yazılmaktadır. Burada V_σ , $| \sigma \rangle$ durumu için tanımlanan potansiyel enerji yüzeyidir. Denklem elektronik durum üzerinde diyagonal ve diyagonal olmayan iki farklı RT etkiyi göstermektedir.

$\sigma' = \sigma$ olması durumunda, denklemdeki ikinci terimden dolayı diyagonal RT etki oluşmaktadır ve

$$V_{\sigma}^{eff} = \frac{B \cos^2 \theta + b}{\sin^2 \theta} L_{\sigma'\sigma}^2 \cos^2 \alpha + V_{\sigma} \quad (3.6)$$

şeklinde tanımlanan $\hat{L}_z^2$ matris elemanını içeren efektif potansiyele bağlıdır. $\sigma' = -\sigma$ olduğunda ise denklem (3.5) deki son üç terim elektronik durumlar arasındaki RT çiftlenimini tanımlamaktadır. Bu terimlerden birincisi diyagonal K terimlerini son ikisi ise CC etkileşmelerini temsil etmektedir. Ayrıca bu şekilde tanımlanan RT çiftlenimi lineer durumdan farklıdır ve dik geometrilerde minimum olur.

RT için elde edilen efektif Hamiltonyen ifadesi Centrifugal terim $\frac{1}{2\mu_R R^2} (J(J+1) - 2K^2)$ ve $\Delta K = \pm 1$ teriminden dolayı diyagonal olmayan CC terimlerini kapsamaktadır. Tanımlanan bu denklemler adyabatik ya da diyabatik gösterimde herhangi bir molekül yapısı içerisinde iki ya da daha fazla elektronik durumun etkileşmesini incelemek için kullanılmaktadır. Ayrıca iki elektronik durumu temsil eden iki adyabatik potansiyel yüzeylerinin kesişim noktasında titreşim çiftlenimleri çok büyük olmaktadır. Bu durum kesişim noktasında titreşim hareketini engelleyen çok yüksek bir potansiyel bariyerinin olduğunu göstermektedir. Bunun yanı sıra bu titreşim terimlerinden bazılarının minimize edildiği adyabatik gösterimde büyük elektronik etkileşimler olmaktadır.

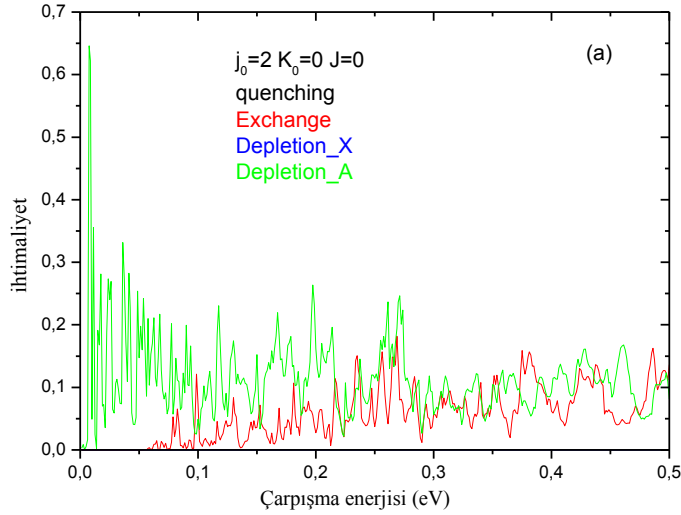
4. SONUÇ VE TARTIŞMA

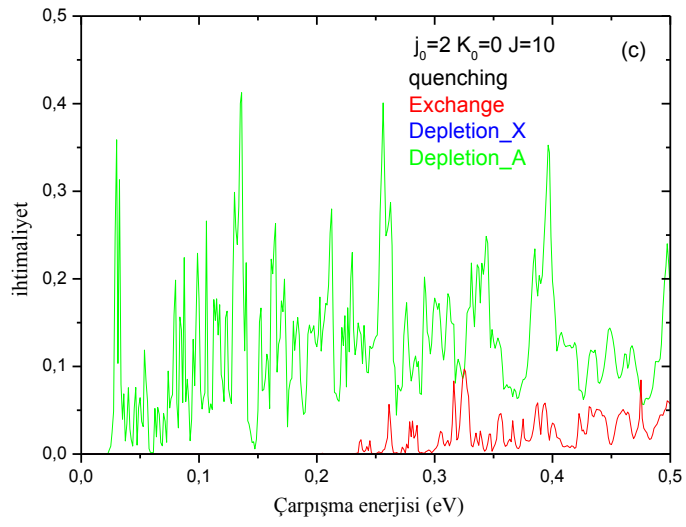
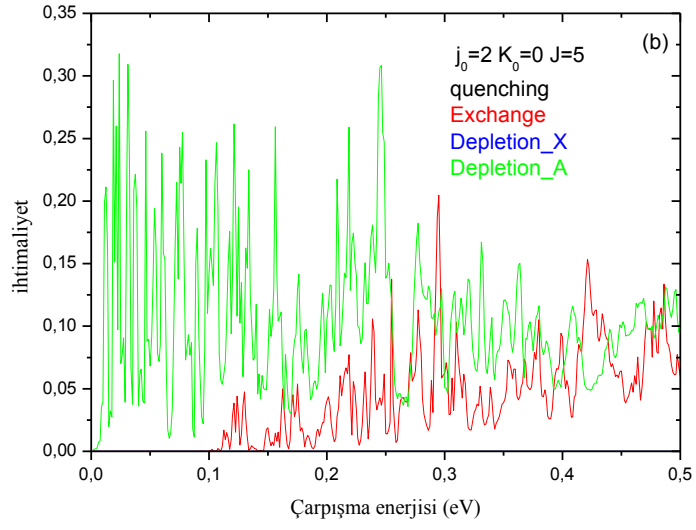
Bu tezde, $ND(a^1\Delta)+H(^2S)$ reaksiyon sistemi için iki farklı potansiyel enerji yüzeyinde (taban X^2B_1 ve uyarılmış A^2A_1) gerçekleşen quenching, exchange, depletion_X ve depletion_A reaksiyon kanalları incelenmiştir. $ND(a^1\Delta)+H(^2S)$ reaksiyonu için zamana bağlı Schrödinger denkleminin çözümüne RT ve CS terimleri dahil edilerek reaksiyon ihtimaliyetleri, tesir kesitleri ve hız sabitleri hesaplamaları yapılmıştır. Reaksiyon tesir kesitleri ve reaksiyon hız sabitlerini hesaplamak için tüm J değerlerinin reaksiyon ihtimaliyetleri hesaplanmıştır. Bu hesaplamalar sonuçların doğruluğu için bir avantaj olmasına rağmen bilgisayar hafızası ve zamanın kullanımı açısından dezavantajdır.

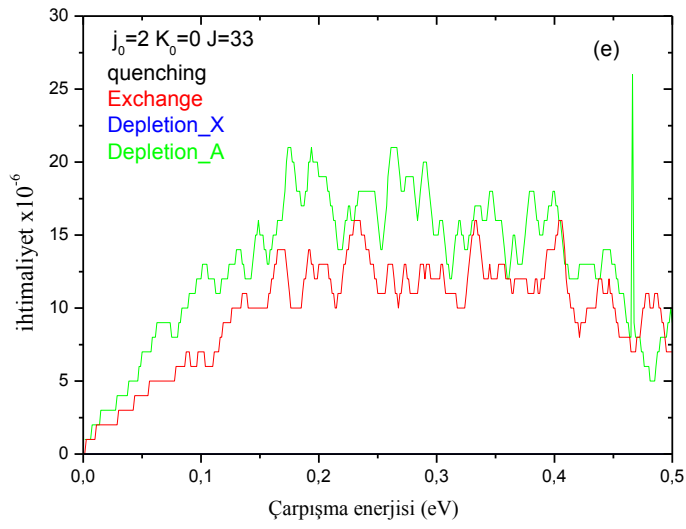
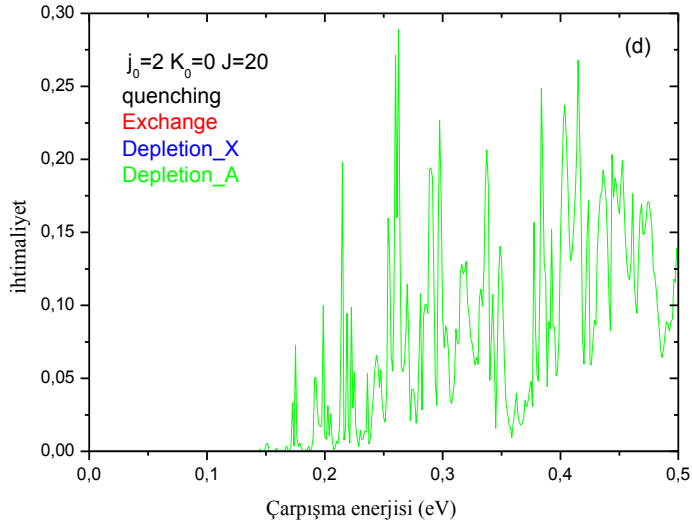
Şekil 4.1' de $j_0=2$, $K_0=0$ ve J toplam açısal momentumun belirli değerlerinde taban ve uyarılmış potansiyel enerji yüzeylerindeki reaksiyon kanalları için elde edilen reaksiyon ihtimaliyetleri gösterilmektedir. Uyarılmış potansiyel enerji yüzeyinde oluşan depletion_A ve exchange reaksiyonlarının ihtimaliyet değerlerinin taban potansiyel enerji yüzeyinde gerçekleşen depletion_X ve quenching reaksiyonlarının ihtimaliyet değerlerinden daha büyük olduğu şekillerde görülmektedir. Şekil 4.1 (a)' da $J=0$ kuantum durumunda depletion_A reaksiyonu bariyersiz bir potansiyel enerji yüzeyinin tüm özelliklerini göstermektedir. Ayrıca, Şekil 4.1 (a)'da exchange reaksiyonunun bariyersiz bir reaksiyon olmasına rağmen bir eşik değeri göstermesi reaksiyonun endotermik bir reaksiyon olmasındandır. Hem depletion_A hem de exchange reaksiyonu özellikle düşük enerji değerlerinde keskin piklere ve rezonanslı yapıya sahiptir. Bunun nedeni, potansiyel enerji kuyusunun derin olmasıdır. Şekil 4.1 (b),(c) ve (d)'de artan J değerleriyle ihtimaliyet değerlerinin yüksek çarpışma enerjilerine doğru kaydığı görülmektedir. Bu kayma merkezci bariyerin artan J değerlerine bağlı olarak artmasından kaynaklanmaktadır. Depletion_A reaksiyonu için toplam açısal momentum kuantum sayısı, Şekil 4.1 (e) 'de görüldüğü gibi $J=33$ değerine kadar ihtimaliyet değeri elde edilirken exchange reaksiyonunda $J=20$ değerinde reaksiyon ihtimaliyeti görülmemektedir. Bunun nedeni, exchange reaksiyonunda oluşan atom ve ürün molekülünün kütle merkezi arasındaki uzaklık değerinin (R) depletion_A reaksiyonuna göre daha küçük olmasıdır. Şekil 4.2 ve

4.3' den görüldüğü gibi K_0 kuantum durumuna bağlı olarak quenching ve depletion_X reaksiyonları için reaksiyon ihtimaliyetlerinin oluştuğu görülmektedir.

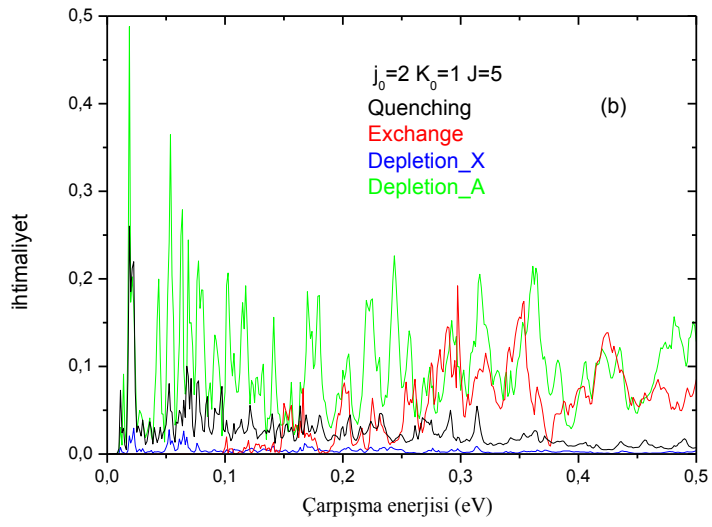
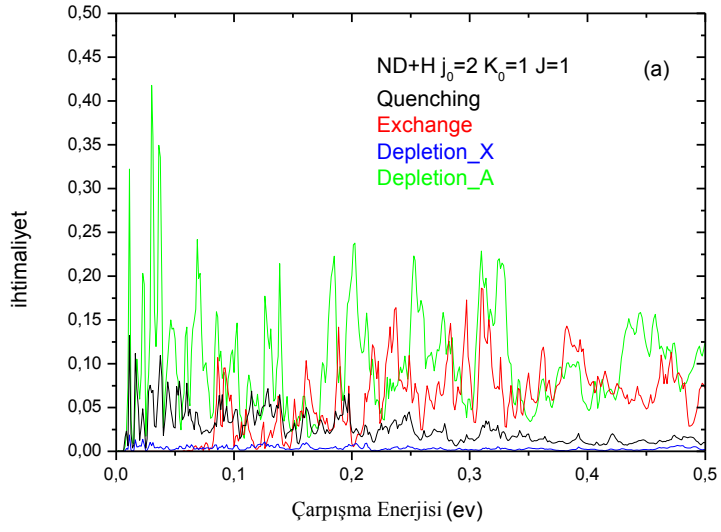
Benzer şekilde şekil 4.3' de de quenching ve depletion_X reaksiyonu görülmektedir. Bundan başka exchange ve depletion_A reaksiyon ihtimaliyetlerinin enerjiye bağlı değişimi şekil 4.1 ile benzerdir. Şekil 4.1, 4.2 ve 4.3'de oluşan quenching ve depletion_X reaksiyon ihtimaliyetlerinin küçük olmasının sebebi dalga fonksiyonunun uyarılmış potansiyel enerji yüzeyinde daha fazla akıya sahip olmasıdır. $j_0=2$, $K_0=2$, $J=33$ değerlerinde quenching reaksiyonu görülmesine rağmen reaksiyon ihtimaliyet değeri çok küçük olduğundan reaksiyon kinetiklerine katkısı çok azdır.

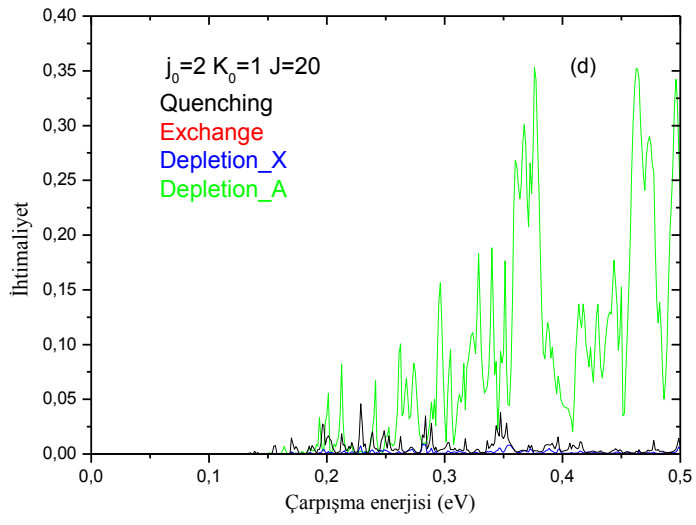
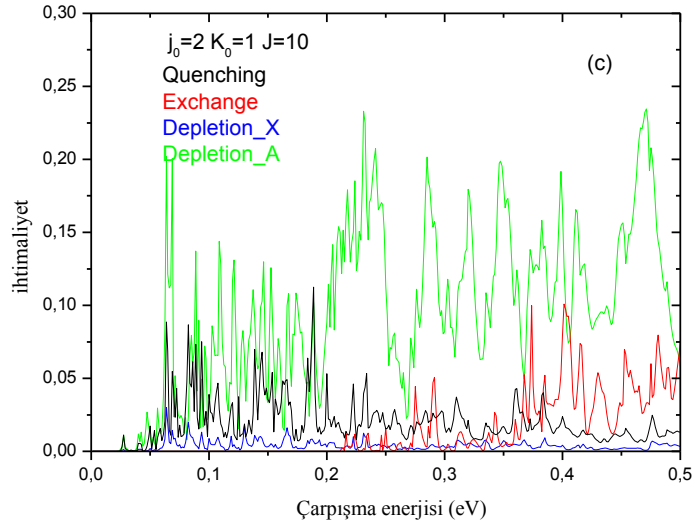


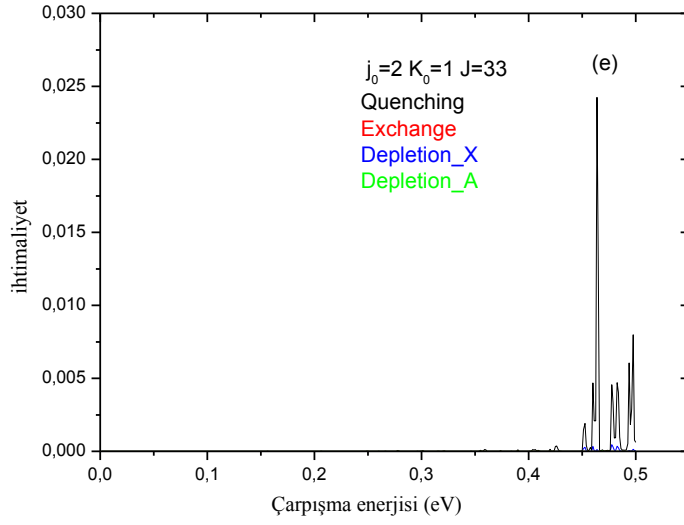




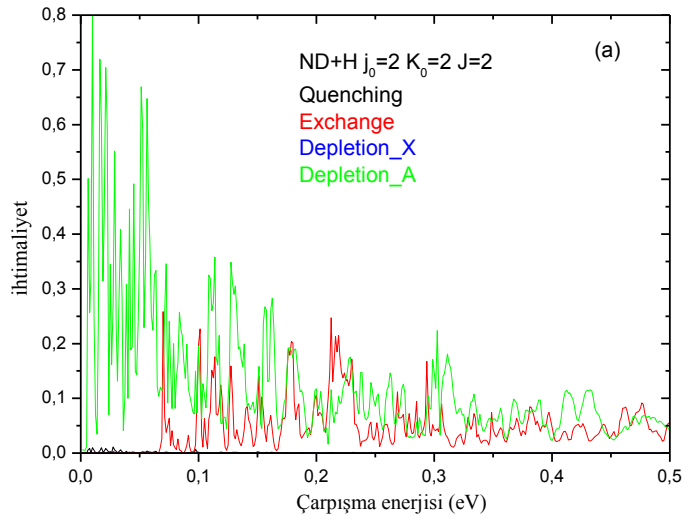
Şekil 4.1. $j_0=2, K_0=0$ kuantum durumlarında taban ve uyarılmış potansiyel enerji yüzeylerinde elde edilen reaksiyon ihtimaliyetleri

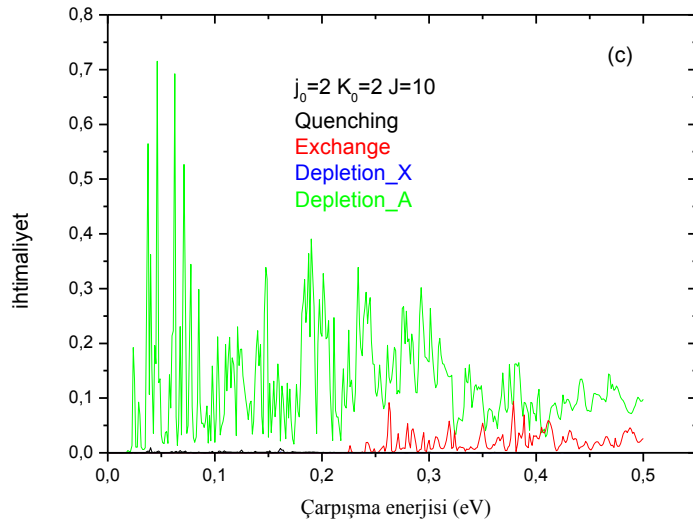
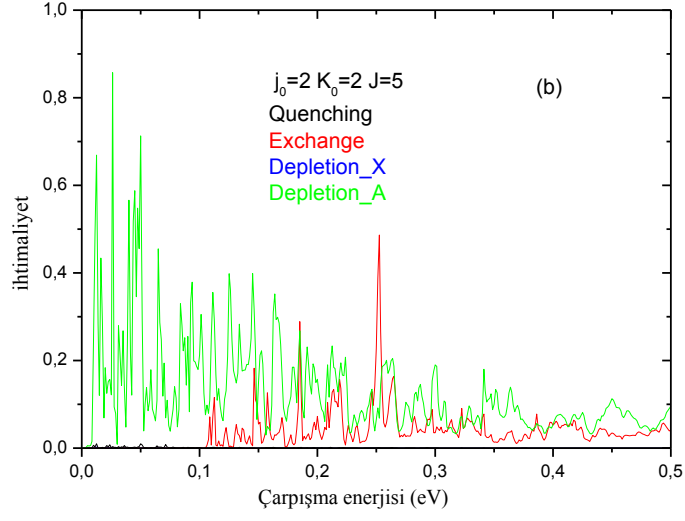


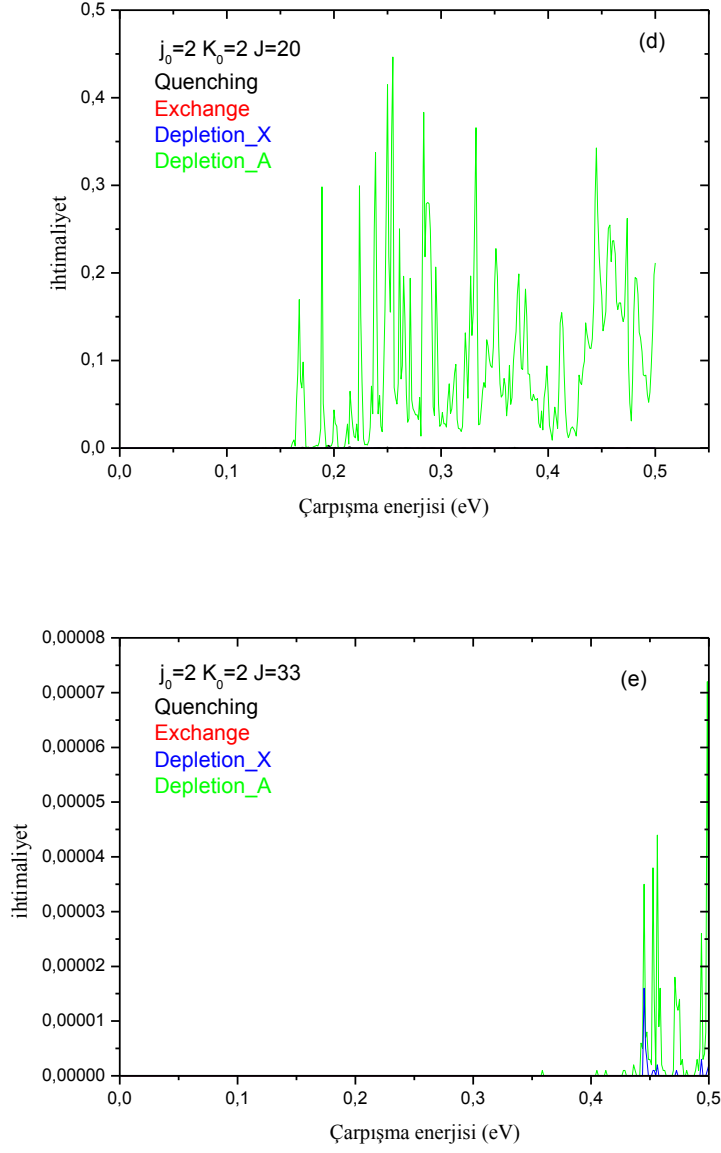




Şekil 4.2. $j_0=2$, $K_0=1$ kuantum durumlarında taban ve uyarılmış potansiyel enerji yüzeylerinde elde edilen reaksiyon ihtimaliyetleri



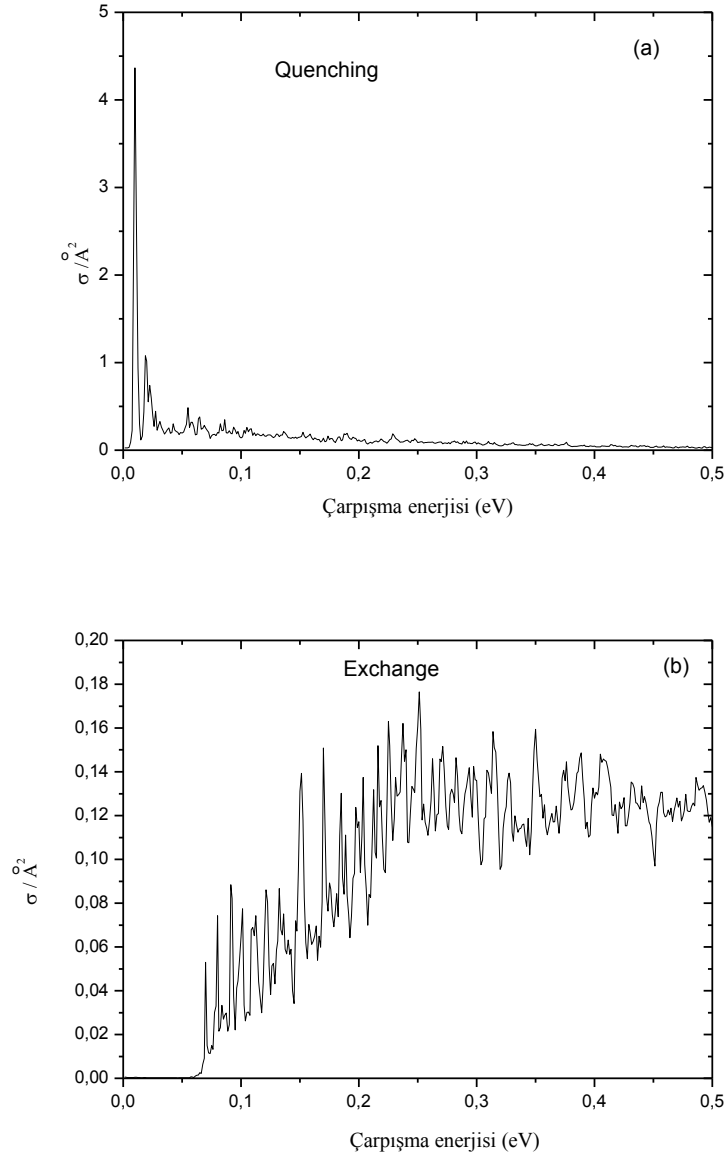


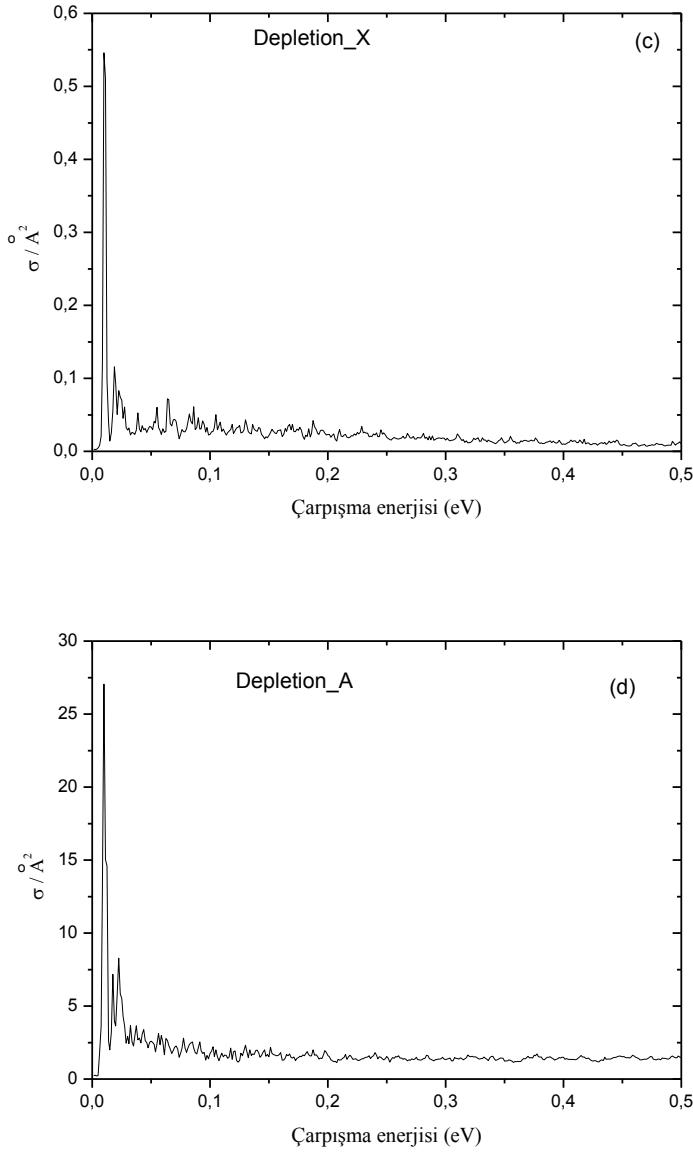


Şekil 4.3. $j_0=2$, $K_0=2$ kuantum durumlarında taban ve uyarılmış potansiyel enerji yüzeylerinde elde edilen reaksiyon ihtimaliyetleri

Dalga fonksiyonunun potansiyel enerji yüzeylerinde sahip olduğu akıya bağlı olarak quenching ve depletion_X reaksiyon kanallarının reaksiyon ihtimaliyet değerlerinin çok küçük olması düşük reaksiyon kinetiklerine sahip olacağını göstermektedir. Şekil 4.4'te reaksiyon kanalları için tesir kesitleri gösterilmektedir. Quenching ve depletion_X reaksiyonlarının tesir kesitlerinin exchange ve depletion_A reaksiyon kanallarına göre daha küçük değerlere sahip olduğu görülmektedir. Quenching, depletion_X ve depletion_A

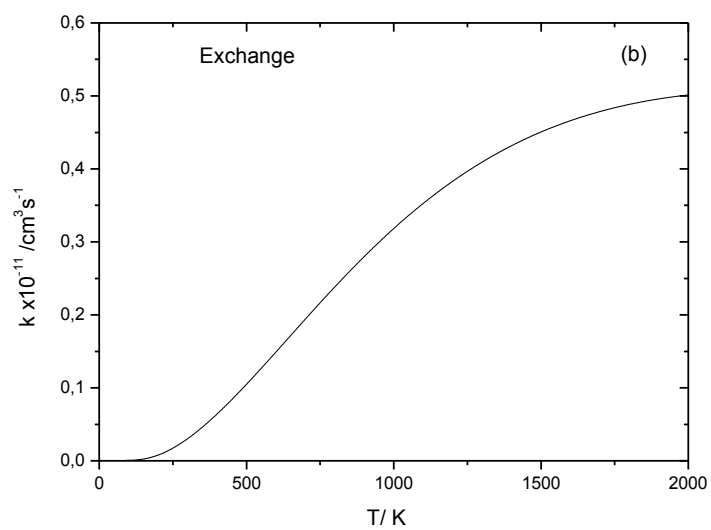
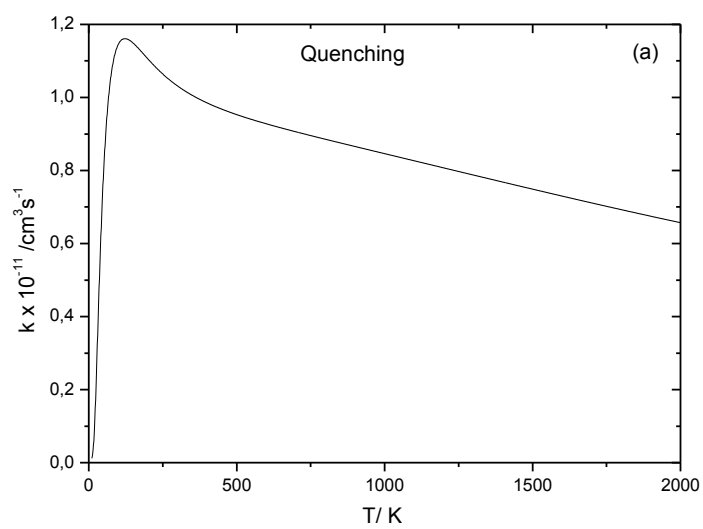
reaksiyonları için tesir kesiti değerleri herhangi bir eşik değeri göstermeyip, düşük çarpışma enerjisi değerlerinde keskin bir artış gösterip enerji değerlerinin artmasıyla azalmaktadır. Exchange reaksiyonu ise endotermik olmasından dolayı belirli bir eşik değere sahip olup artan çarpışma enerjisi değerleriyle artış göstermektedir.

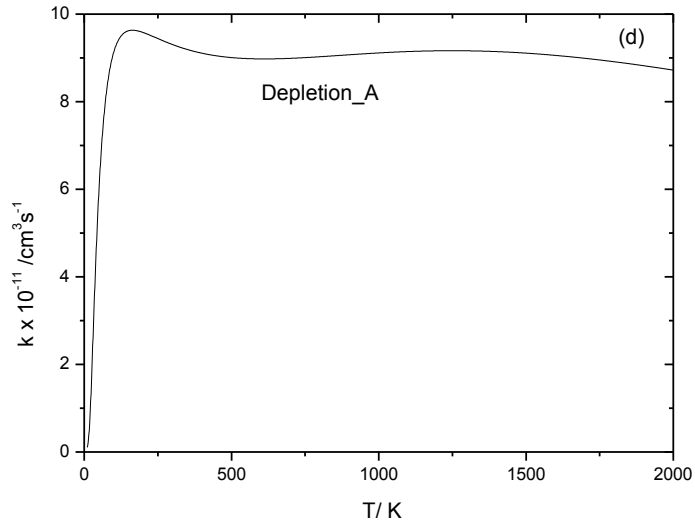
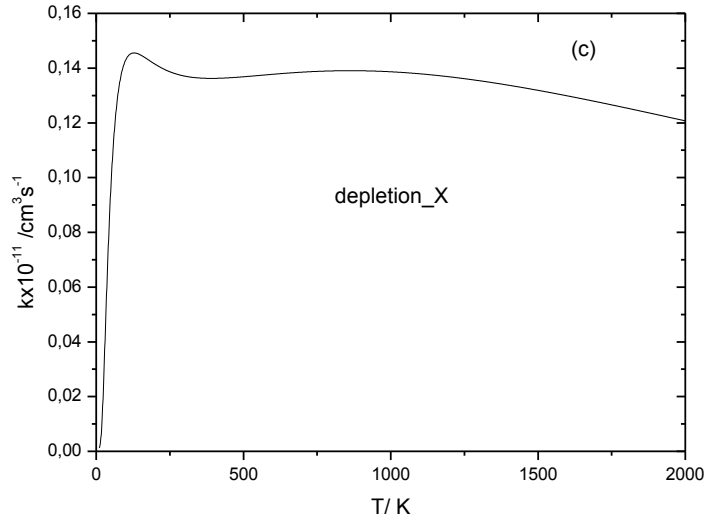




Şekil 4.4. Taban ve uyarılmış potansiyel enerji yüzeylerinde elde edilen reaksiyon tesir kesitleri

Şekil 4.5’ te taban ve uyarılmış potansiyel enerji yüzeylerinde gerçekleşen reaksiyon kanalları için elde edilen reaksiyon hız sabiti değerleri gösterilmektedir. Quenching, depletion_X ve depletion_A reaksiyonları ekzotermik reaksiyonlar olduklarından düşük sıcaklıklarda reaksiyon hız sabiti değerlerinde artış gösterip, sıcaklık değeri arttıkça hız sabiti değerleri azalmaktadır. Exchange reaksiyonu ise belli bir eşik değeri göstererek sıcaklık değeri arttıkça artmaktadır. Bu durum exchange reaksiyonunun endotermik bir reaksiyon olmasından kaynaklanmaktadır.





Şekil 4.5. Taban ve uyarılmış potansiyel enerji yüzeylerinde elde edilen reaksiyon hız sabitleri

5. KAYNAKLAR

- Balakrishnan, N., Kalyanaraman, C. and Sathyamurthy, N.,** 1997. Time dependent quantum mechanical approach to reactive and related processes, *Physics Reports*, **280**, 79-144
- 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
- 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. Parallelization strategies for quantum reactive scattering codes, *Future Generation Computer Systems*, **20**, 829-840

- 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
- 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 $N(^2D)+O_2(X^3\Sigma_g^-) \rightarrow O(^3P)+NO(X^2\Pi)$ reaction, *Journal of Chemical Physics*, **118**, 3111-3123
- Morari, C. and Jaquet, R.**, 2005. Time dependent reactive scattering for the system $H^+D_2 \leftrightarrow HD+D^+$ and comparison with $H^+H_2 \leftrightarrow H_2+H^+$, *The Journal of Physical Chemistry A*, **109**, 3396-3404
- 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 $H+HLi$ reactive scattering, *Journal of Chemical Physics*, **117**, 6469-6477
- Padmanaban, R.**, 2005. Time dependent wave packet dynamics of the $H+HLi$ reaction, *Doktora Tezi*, University of Hyderabad, India

- Padmanaban, R. and Mahapatra, S.,** 2006. Coriolis- Coupling Wave packet dynamics of H+HLi reaction, *The Journal of Physical Chemistry*, **110**, 6039-6046
- Skouteris, D., Lagana, A., Capecchi, G. and Werner, H.J.,** 2004. Wave packet calculations for the CI+H₂ reactions, *International Journal of Quantum Chemistry*, **96**, 562-567
- 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
- Ghosal, S., Jayachander Rao, B. And Mahapatra, S.,** 2007. Reactive chemical Dynamics through conical intersections, *J.Chem. Sci.*,**119**, 401-407
- Defazio, P., Bussery-Honvault, B., Honvault, P. and Petrongolo, C.,** 2011. Nonadiabatic quantum dynamics of C(¹D)+H₂→CH+H: Coupled-channel calculations including Renner-Teller and Coriolis terms, *The Journal of Chemical Physics*, **135**, 114308-114316

6. ÖZGEÇMİŞ

1992 yılında Elazığ'da doğdum. İlk ve orta öğrenimimi Elazığ'da tamamladım. 2009 yılında F.Ü Fen Fakültesi Fizik Bölümüne başladım. 2013 yılında aynı bölümden birincilikle mezun olup F.Ü Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik Anabilim Dalı, Atom ve Molekül Fiziği Bilim Dalında yüksek lisansa başladım.