

T.C.
FIRAT ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

HİDROJEN İLE KARARSIZ FLOROKSİT MOLEKÜLÜNÜN
REAKSİYONUNUN ZAMANA BAĞLI KUANTUM METODU İLE
İNCELENMESİ

Rukiye TUTUK

Tez Yöneticisi:

Prof. Dr. Fahrettin GÖKTAŞ

DOKTORA TEZİ

FİZİK ANABİLİM DALI

ELAZIĞ-2009

T.C.
FIRAT ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

HİDROJEN İLE KARARSIZ FLOROKSİT MOLEKÜLÜNÜN
REAKSİYONUNUN ZAMANA BAĞLI KUANTUM METODU İLE
İNCELENMESİ

Rukiye TUTUK

DOKTORA TEZİ
FİZİK ANABİLİM DALI

Bu Tez 03/07/2009 Tarihinde, Aşağıda Belirtilen Jüri Tarafından Oy Birliği / Oy Çokluğu ile Başarılı / Başarısız Olarak Değerlendirilmiştir.

Danışman: Prof Dr. Fahrettin GÖKTAŞ

Üye: Prof.Dr. Hasan ERDOĞAN

Üye: Prof.Dr. Sinan SAYDAM

Üye: Prof.Dr. Abdulkadir YILDIZ

Üye: Doç.Dr. Fatih KÜLAHÇI

Bu Tezin Kabulü, Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun / / 2009 Tarih ve Sayılı Kararıyla Onaylanmıştır.

TEŞEKKÜR

Tez çalışmamın planlanması ve yürütülmesinde destek olan ve tezin tüm aşamalarında, tez konusunun seçiminde yardımcı olan ve bu çalışmayı hazırlarken değerli vakitlerini bana ayıran, bütün çalışmalarımı titizlikle inceleyip bu seviyeye gelmesini sağlayan, değerli önerileri ile bana yön veren ayrıca aldığım bu akademik katkıların yanı sıra kendi ağır sorumluluklarına karşın benden desteklerini esirgemeyen, her türlü imkânı sağlayarak bana yardımcı olan danışman hocam sayın Prof.Dr. Fahrettin GÖKTAŞ'a hoşgörülü yaklaşımından ve anlayışlı tutumundan dolayı en derin saygılarımı ve teşekkürlerimi sunarım.

Akademik çalışmalarım sürecinde, üzerimde büyük emekleri olduğunu düşündüğüm ve manevi desteğini her zaman yanımda hissettiğim, ihtiyacım olduğu anlarda yardımlarını esirgemeyen bölümümüzün Atom ve Molekül Fiziği Anabilim Dalı Öğretim Üyesi kıymetli hocam sayın Doç.Dr. Sinan AKPINAR'a teşvik ve desteklerinden dolayı en içten teşekkürlerimi sunarım.

Hayatımın her aşamasında olduğu gibi, bu çalışma sürecinde de maddi ve manevi desteklerini esirgemeyen sevgili anne ve babama teşekkür ediyorum.

Rukiye TUTUK

Haziran 2009

Sevgili Anne ve Babama İthaf Ediyorum.....

İÇİNDEKİLER

TEŞEKKÜR

İÇİNDEKİLER	I
ŞEKİLLER LİSTESİ	II
SİMGELER LİSTESİ	III
ÖZET	IV
ABSTRACT	V
1. GİRİŞ	1
2. ZAMANA BAĞLI KUANTUM DİNAMİĞİ.....	8
2.1. Schrödinger Dalga Denklemi	8
2.2. Born- Oppenheimer Yaklaşımı	12
2.3. Zamana Bağlı Schrödinger Denkleminin çözümü	14
2.3.1. İkinci Dereceden Diferansiyel Alma Metodu.....	17
2.3.2. Operatör Ayırma Metodu	19
2.3.3. Chebychev Polinomları Açılım Metodu.....	21
2.3.4. Reel Dalga Paketi Yaklaşımı	24
2.4. Hamiltonyen Operatörünün Dalga Fonksiyonu Üzerine Etkisi.....	28
2.4.1. Fourier Dönüşüm ve Kesikli Değişken Gösterimi Teknikleri	28
2.4.2. Sürekli Değişkenlerden Kesikli Değişkenlere Geçiş.....	31
2.5. Dalga Paketinin Grid Kenarında Sonlanması.....	33
3. ÜÇ BOYUTTA REAKTİF SAÇILMA	35
3.1. A+BC Reaktif Saçılma Problemi İçin Hareket Denklemi.....	35
3.2. Başlangıç Dalga Fonksiyonu.....	38
3.3. Analiz İşlemi, Tesir Kesitleri Ve Termal Hız Sabitlerinin Hesaplanması	40
3.4. $J>0$ İçin Reaksiyon Olasılıklarının ve Tesir Kesitlerinin Hesaplanması	45
3.5. Capture Modeli.....	46
3.6. Reaksiyon Hız Sabiti	47
4. $H(^2S)+FO(^2II) \rightarrow OH(^2II) + F(^2P)$ REAKTİF SAÇILMA PROBLEMİ	48
5. SONUÇ VE TARTIŞMA	49
6. KAYNAKLAR	69

ŞEKİLLER LİSTESİ

Sayfa No

Şekil 3.1. Cisim merkezli bir referans sisteminde giriş ve çıkış kanalı Jacobi koordinatları.....	36
Şekil 4.1. Reaktant ve ürün molekülünün potansiyel enerji fonksiyonu.....	50
Şekil 4.2. Potansiyel enerji yüzeyinin $\gamma=180^\circ$ için üç boyutlu ve kontur çizimi.....	51
Şekil 4.3. $H(^2S)+FO(^2\Pi)\rightarrow OH(^2\Pi)+F(^2P)$ reaksiyonun minimum enerji yolu.....	52
Şekil 4.4. Potansiyel enerji yüzeyi üzerinde başlangıç parametrelerinin belirlenmesi.....	54
Şekil 4.5. $H(^2S) + FO(^2\Pi)(v = 0, j) \rightarrow OH(^2\Pi)(v' = 0, j') + F(^2P)$ reaksiyonu için reaksiyon ihtimaliyetleri.....	57
Şekil 4.6. $H(^2S) + FO(^2\Pi)(v = 0, j) \rightarrow OH(^2\Pi)(v', j' = 0) + F(^2P)$ reaksiyonu için reaksiyon ihtimaliyetleri.....	58
Şekil 4.7. $H(^2S) + FO(^2\Pi)(v = 0, j) \rightarrow OH(^2\Pi)(v', \Sigma j') + F(^2P)$ reaksiyonu için reaksiyon ihtimaliyetleri.....	59
Şekil 4.8. Bütün enerji aralığı üzerinden ortalama alınarak hesaplanan ürün dönme kuantum durumu dağılımları.....	61
Şekil 4.9. Toplam reaksiyon ihtimaliyetleri.....	63
Şekil 4.10. $v=0, j=0$ Başlangıç kuantum durumu için toplam reaksiyon tesir kesitlerinin çarpışma enerjisine göre değişimi.....	64
Şekil 4.11. $v=0, j=0$ Başlangıç kuantum durumu için reaksiyon hız sabitinin sıcaklığa göre değişimi.....	65
Şekil 4.12. N_x grid noktalarının farklı değerleri için toplam reaksiyon ihtimaliyetleri.....	66
Şekil 4.13. N_j grid noktalarının farklı değerleri için toplam reaksiyon ihtimaliyetleri.....	67
Şekil 4.14. Farklı yayılım zamanları için toplam reaksiyon ihtimaliyetleri.....	68

SİMGELER LİSTESİ

$\hat{H}$	: Hamiltonyen operatörü
$\hat{V}$	: Potansiyel enerji operatörü
$\hat{T}$	: Kinetik enerji operatörü
$\hbar$	: Planck sabiti
Ψ	: Dalga fonksiyonu
$\hat{\nabla}$	: Laplace operatörü
p	: Lineer Momentum
P_n	: Kompleks Chebychev Polinomları
J_k	: Bessel fonksiyonları
j	: Dönme kuantum sayısı
j'	: Ürün dönme kuantum sayısı
J	: Toplam açısal momentum kuantum sayısı
v	: Titreşim kuantum sayısı
k	: Dalga Vektörü
w	: Açısal frekans
μ_R ve μ_r	: İndirgenmiş kütleler
$\chi(R_g)$	: Gelen atomun öteleme hareketini temsil eden dalga fonksiyonu
$\phi_{vj}(r_g)$	: Hedef molekülünün titreşim hareketini temsil eden dalga fonksiyonu
$\hat{P}_j(\gamma_g)$	: Dönme hareketini temsil eden dalga fonksiyonu
a.b.	: Atomik birim

ÖZET
DOKTORA TEZİ

**HİDROJEN İLE KARARSIZ FLOROKSİT MOLEKÜLÜNÜN
REAKSİYONUNUN ZAMANA BAĞLI KUANTUM METODU İLE
İNCELENMESİ**

Rukiye TUTUK

Fırat Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Fizik Anabilim Dalı

2009 Sayfa : 83

Bu çalışmada $1^3A'$ adiyabatik potansiyel enerji yüzeyi üzerinde $H(^2S)+FO(^2II)\rightarrow OH(^2II)+F(^2P)$ reaksiyonu kuantum mekaniksel reel dalga paketi metodu kullanılarak incelendi. Zamana bağlı Schrödinger denklemi Gray ve Balint-Kurti tarafından geliştirilen Reel Dalga Paketi metodu kullanılarak çözüldü. Asimptotik dalga fonksiyonu Fourier Grid metodu kullanılarak analiz edildi ve toplam açısız momentum kuantum sayısı $J = 0$ için bireysel kuantum seviyeleri arasındaki reaksiyon ihtimaliyetleri hesaplandı. Capture modeli kullanılarak $J > 0$ durumları için toplam reaksiyon olasılıkları elde edildi. Bütün J değerleri için reaksiyon olasılıkları toplanarak integral tesir kesitleri hesaplandı. Toplam reaksiyon tesir kesitlerinin Maxwell Boltzmann dağılımına göre bütün enerji değerleri üzerinden toplanmasıyla belli başlangıç kuantum durumu için termal reaksiyon hız sabitleri elde edildi.

Bölüm 1 de zamana bağlı kuantum dinamiği genel olarak ele alınmış ve ilgili literatür verilmiştir. İkinci bölümde, zamana bağlı Schrödinger denkleminin çözümü için geliştirilen metotlar, üçüncü bölümde reaktif saçılma için zamana bağlı kuantum mekaniksel hareket denklemleri ve çözümleri, dördüncü ve beşinci bölümlerde ise $H(^2S)+FO(^2II)\rightarrow OH(^2II)+F(^2P)$ reaksiyonu için elde edilen sonuçlar tartışılmıştır.

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

ABSTRACT

PhD THESIS

TIME DEPENDENT QUANTUM STUDY OF THE REACTION OF HYDROGEN AND FLOUROXIDE

Rukiye TUTUK

Firat University
Graduate School of Science and Technology
Department of Physics

2009 Page: 83

The dynamics of the $H(^2S)+FO(^2II)\rightarrow OH(^2II)+F(^2P)$ reaction on the adiabatic potential energy surface of the ground $^3A'$ state is investigated by using the quantum mechanical real wave packet method. Time dependent Schrödinger equation was solved by means of the Real wave packet method of Gray and Balint-Kurti. The asymptotic wave packet was analysed by Fourier Grid method and the state-to-state and state-to-all reaction probabilities were calculated at zero total angular momentum quantum number. Capture model was used to calculate the total reaction probabilities for $J > 0$ and the integral cross sections were calculated by summing the total reaction probabilities over the all J values. The initial state selected thermal rate constants were calculated by Boltzmann averaging of the integral cross sections over all energies.

In chapter 1, the time dependent quantum dynamics has been discussed in general and basic concepts related to the reaction kinetics were summarised. In section 2, the methods used to solve the time-dependent Schrödinger equation were given while in chapter 3 the equations of motion for reactive scattering and their solutions were explained in details. In chapters 4 and 5 the the method was applied to the $H(^2S)+FO(^2II)\rightarrow OH(^2II)+F(^2P)$ reaction and the results were discussed.

Keywords: Reactive Scattering, Reaction Probability, Cross Sections, Rate Constants

1.GİRİŞ

Bilimde en büyük gelişme yirminci yüzyılda, fizik alanında meydana gelmiştir. Atomun iç yapısına girilmiş ve atomu meydana getiren elektron, proton, nötron gibi mikroskobik boyutlardaki parçacıkların davranışına açıklık getirme zorunluluğu doğmuştur. Bu gibi özellikleriyle temel parçacıkların bugün bilinen bütün özellikleri atomik saçılma veya kimyasal reaksiyonlarla ilgili deneysel ve teorik çalışmalardan elde edilmiştir. Moleküler reaksiyon dinamiğinin gelişmesinde deneysel çalışmalar kadar teorik çalışmalarında çok büyük katkısı olmuştur. Özellikle serbest radikalleri içeren atom –molekül veya molekül-molekül etkileşmelerinin çoğu 10^{-15} sn gibi çok kısa sürelerde oluşmaktadır. Dolayısıyla bu tür etkileşmeler süresince oluşan reaksiyonların denge geometrileri, geçiş durumu özellikleri, bireysel kuantum seviyeleri arasındaki geçiş ihtimaliyetleri, reaksiyon tesir kesitleri ve termal hız sabitleri gibi kuantum mekaniksel özellikleri deneysel olarak ölçmek oldukça zordur. Reaksiyon kinetiğinin bu önemli konularını incelemek için teorik metotlara ihtiyaç duyulmaktadır. Başlangıçta bu amaç için klasik [1-2] ve yarı-klasik [1-4] metotlar geliştirilmişse de, temelde kuantum mekaniksel olan bu olaylar için günümüzde hem zamandan bağımsız hem de zamana bağlı kuantum mekaniksel metotlar geliştirilmiştir [5].

1926 yılında Schrödinger tarafından türetilen Schrödinger denklemi, mikroskobik sistemler için temel hareket denklemidir. İki bilinmeyenli bir denklem olan Schrödinger denkleminin çözülmesiyle sistemi temsil eden dalga fonksiyonu elde edilir. Dalga fonksiyonu boyutsuz ve birimsiz bir büyüklük olmasına rağmen temsil ettiği sistemle ilgili bütün bilgileri içerir. Schrödinger denkleminin relativistik ve relativistik olmayan iki şekli vardır. Dirac denklemi olarak da bilinen relativistik Schrödinger denkleminin tam bir çözümü henüz yoktur. Ancak, günümüzde etkileşme potansiyelinin zamandan bağımsız olarak kabul edildiği relativistik olmayan Schrödinger denkleminin çözümü için birçok metot geliştirilmiştir. Relativistik olmayan Schrödinger denklemi zamana bağlı ve zamandan bağımsız olarak iki şekilde ifade edilmektedir.

Zamandan bağımsız Schrödinger denklemi bir sınır değer problemidir. Bu denklemi çözmek için iki teknik geliştirilmiştir. Bunlardan birincisi, Varyasyon prensibine dayanan ve matrislerin köşegen hale getirilmesini gerektiren “Kapalı Kuplaj” metodudur. Bu metotta, sistemin hareketini ifade eden dalga fonksiyonu bir baz seti cinsinden seriye açılır ve bu açılım

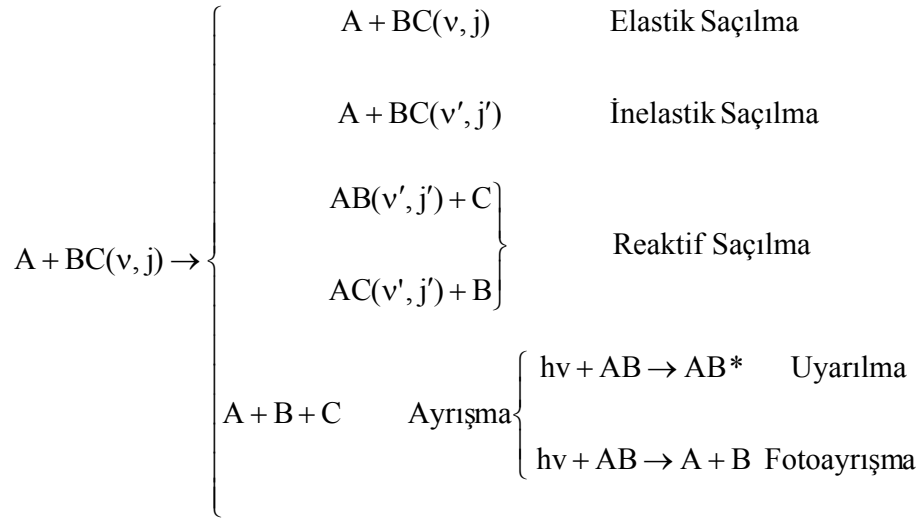
özdeğer denkleminde yerine yazılarak Seculer denklemleri elde edilir. Hamiltonyen matrisinin köşegen hale getirilmesiyle enerji özdeğerleri elde edilir ve elde edilen özdeğerler Seculer matrisinde kullanılarak açılım katsayıları belirlenir. Açılım katsayıları cinsinden edilen dalga fonksiyonunun asimptotik davranışından saçılma genlikleri ve bu genliklerin mutlak karelerinde kuantum seviyeleri arasındaki reaksiyon olasılıkları hesaplanır. Ancak bu metot, reaksiyona giren atomların kütleleri, sayıları ve etkileşme enerjileri arttıkça daha çok baz vektörlerinin kullanılmasını gerektirir. Böylece denklemin çözümünde ortaya çıkan bütün matrislerin boyutları artar. Zamandan bağımsız kuantum metodunda ikinci çözüm yolu ise zamandan bağımsız Schrödinger denkleminin tekrarlanan integrasyonudur. Zamandan bağımsız Schrödinger denklemi bir sınır değer problemidir ve birçok sistem için tam olarak çözümü mevcuttur [6,7]. Bu metodun en önemli dezavantajı çarpışma enerjisinin her farklı değeri için Schrödinger denkleminin ayrı çözümünü gerektirmesidir. Zamandan bağımsız metodun en büyük avantajı ise deneysel sonuçlarla doğrudan karşılaştırma imkânı sağlamasıdır. Zamandan bağımsız kuantum metodu uzun yıllar reaksiyon kinetiğini (inelastik saçılma, reaktif saçılma ve foto-ayırışma) incelemek için tek alternatif metot olmuştur ve bu metotla daha ziyade en az bir atomu (H, He, Li gibi) olan sistemler için çalışılmıştır [8,9]. Zamandan bağımsız kuantum metodu kullanılarak, kuantum seviyeleri arasındaki reaksiyon olasılıklarının, tesir kesitlerinin ve reaksiyon hız sabitlerinin hesaplanması için atom-iki atom reaksiyonlarına dayanan birçok çalışma yapılmıştır.

Zamandan bağımsız kuantum metodlarının çoğunda, spektroskopik verilerin elde edilmesiyle atom molekül etkileşmelerini daha gerçekçi bir şekilde temsil eden yarı deneysel potansiyeller (Morse ve Mie gibi) kullanılmıştır. Ayrıca başlangıçta genellikle bütün atomlarının bir doğru üzerinde hareket ettiği kolineer saçılma modelleri çalışılmıştır. Geliştirilen tekniklerin çoğu en basit sistem olan $H+H_2$ sistemine uygulanmıştır [10-13]. Kolineer olmayan durumlarda ise, yüksek-küresel koordinatların kullanımına dayanan ve sadece güçlü etkileşme bölgesindeki kuantum mekaniksel olayların incelenebildiği metotlar elde edilmiştir [14]. Baer ve Kouri integral denklem metodunu geliştirmiş ve bu metot üç boyutta hafif atomları içeren atom-iki atom sistemlerine uygulanmıştır [15]. Kapalı Kuplaj (Close- Coupling) metodunu ağır atomları ihtiva eden sistemlere uygulamak oldukça zordur. Bunun sebebi çok sayıda titreşim ve dönme enerji seviyesinin oluşu ve yakınsaklığı sağlamak için çok geniş sayıda baz vektörünün

kullanılması gereksinimidir. Bu nedenle ağır atomları içeren sistemlere uygulanabilen Çiftlenimli Kanal Metodu geliştirilmiştir[16].

20.yüzyılın sonlarına gelindiğinde zamana bağlı Schrödinger denkleminin kimyasal reaksiyonlar için çözülebileceği ve bu yeni metodun zamandan bağımsız kuantum metotlarına göre birçok avantajının olduğu gösterildi [17]. Zamana bağlı Schrödinger denklemi bir başlangıç değer problemidir. Yani denklemin çözümü için sadece başlangıç dalga fonksiyonunun bilinmesi yeterlidir. Bir başlangıç değer problemi olması denklemin çözümünü kolaylaştırırken, diğer taraftan dinamiksel bir değişken olan zaman parametresini içermesi, Heisenberg belirsizlik ilkesine göre zamandan bağımsız metot ile karşılaştırıldığında geniş bir enerji aralığına karşılık gelen bütün bilgileri vermesini sağlamaktadır. Zamana bağlı Schrödinger denklemi ilk olarak Mazur ve Rubin tarafından bir model potansiyel kullanılarak çözülmüştür [18]. Daha sonra zamana bağlı kuantum metodu Mc.Collough ve Wyatt tarafından en basit kimyasal reaksiyon olan kolinear $H+H_2$ sisteme uygulandı [19]. Zamana bağlı Schrödinger denkleminin çözümü için birçok yayılım tekniği geliştirilmiştir. Bunlardan en çok kullanılanları Aşkar ve Çakmak tarafından geliştirilen ikinci dereceden diferansiyel alma metodu [20]. Feit ve diğerleri tarafından geliştirilen operatör ayırma metodu [21] ve Kosloff ve Tall-Ezer tarafından geliştirilen Kompleks Chebychev polinomları cinsinde açılım metotlarıdır. Zamana bağlı kuantum metodundaki en önemli gelişme Fourier dönüşüm metodunun Kosloff tarafından kullanılması ile olmuştur [17]. Ayrıca Kosloff ve Tal-Ezer zamana bağlı Schrödinger denklemini çözmek için Kompleks Chebychev polinomlarının kullanılmasına dayanan bir çözüm metodu geliştirmiştir [22]. Bu metot zamana bağlı Schrödinger denkleminin reaksiyon kinetiğindeki problemler için çözülmesinde uzun yıllar alternatifsiz tek metot olmuştur. Ancak Kompleks Chebychev polinomları cinsinden açılım metodunun ağır atomları veya üçten fazla atom içeren sistemlere uygulanması pratikte oldukça güçtür. Bunun zor olmasının başında özellikle çok büyük bilgisayar zamanı ve hafızası gereksinimi gelmektedir. Bu gibi güçlükleri ortadan kaldırmak için son yıllarda yaygın olarak kullanılan ve dalga fonksiyonunun sadece reel kısmının yayılımına dayanan bir metot Gray ve Balint-Kurti tarafından geliştirilmiştir [23]. Reel dalga paketi metodu olarak adlandırılan bu metot ayrıca her bir zaman adımı için Hamiltonyen operatörünün dalga fonksiyonu üzerinde bir tek operasyonunu gerektirdiği için bilgisayar zamanı açısından da oldukça büyük avantaj sağlamaktadır.

Reaksiyon kinetiğinin en önemli amacı; kimyasal reaksiyonlar (esnek saçılma, inelastik saçılma, reaktif saçılma ve foto ayrışma) için reaksiyon olasılıkları, tesir kesitleri, reaksiyon hız sabitleri ve geçiş durumu (transition state) parametrelerini hesaplamak ve oldukça pahalı olan deneysel tekniklere alternatif teori ve algoritmalar geliştirmektir [24]. Reaksiyon dinamiğinde, molekülleri oluşturan atomlar arasındaki bağların koparak yeni bağların oluştuğu veya molekülün farklı titreşim veya dönme kuantum durumlarına uyarıldığı kimyasal reaksiyonlar, kuantum mekaniğinin en zor konularını oluşturmaktadır. Kimyasal bir reaksiyonda gelen atomun öteleme enerjisine bağlı olarak bir A atomu ile bir BC molekülü arasındaki farklı kuantum durumları



dört farklı saçılma olayından biriyle sonuçlanabilir. Kimyasal bir reaksiyonda gelen atomun enerjisi hedef molekülün kimyasal bağını koparacak kadar büyük değilse esnek (elastik) veya esnek olmayan (inelastik) saçılma meydana gelir. Esnek saçılma hedef molekülün kuantum durumlarında bir değişiklik olmaması durumunda, inelastik saçılmada ise hedef molekülün farklı kuantum durumlarına uyarılması durumunda gerçekleşir. İnelastik saçılmada, gelen atomun öteleme hareketi ile hedef molekülün titreşim, dönme ve elektronik durumları arasında bir enerji alış verişi meydana gelir. Ancak yük veya atom alış verişi oluşmaz. Bu tür saçılma olayları genel olarak; dönme, titreşim ve elektronik durumlarının uyarılması ile ilgilenir. Gelen atomun enerjisinin hedef molekülün kimyasal bağını koparacak kadar büyük olması durumunda ise reaktif saçılma veya foto-ayrışma meydana gelir. Reaktif saçılma kimyasal bağın bozulması ile gelen atom, moleküldeki atomlardan herhangi biri ile yeni bir bağ oluşturmaktadır. Foto-

ayrışma olayında ise kimyasal bağların kopması ile molekül tamamen parçalanır [25]. Foto ayrışma olayı molekülün taban elektronik durumdan daha üst elektronik durumlara uyarılması ve burada ayrışması olayıdır. Elektronik durumların uyarılması titreşim ve dönme durumlarına göre daha yüksek enerji gerektiren bir olaydır. Genellikle dönme ve titreşim durumlarının uyarılması birlikte oluşur. Fakat çok düşük öteleme enerjisi titreşim durumlarının uyarılması için yeterli olmayabilir. Teorik olarak titreşim ve dönme uyarılmalarını birbirinden ayırmak için “Coriolis ve Merkezci” kuvvetlerini ihmal etmek yeterli olacaktır.

Kimyasal bir reaksiyonun nasıl sonuçlanabileceği potansiyel enerji yüzeyinin reaksiyona göstereceği bariyere bağlı olarak gelişmektedir. Buna göre bir A atomu bir BC molekülüne yaklaşıncı bir potansiyel engeli ile karşılaşacaktır. Klasik olarak, eğer A atomunun enerjisi potansiyel engelini aşacak büyüklükte ise reaktif saçılma veya foto-ayrışma olaylarından biri meydana gelebilir. A atomunun enerjisi bariyeri aşabilecek büyüklükte değil ise potansiyel engelinden geri yansiyacak ve bu özelliğinden dolayı esnek veya esnek olmayan saçılma olaylarından biri oluşacaktır. Elastik saçılmada, kinetik enerji korunur fakat gelen parçacık yön değiştirir. İnelastik saçılma olayı, çarpışan parçacıkların iç enerjilerinde bir değişime neden olur. Reaktif saçılma olayında ise, çarpışmadan önceki moleküler bağlar bozulur ve yeni kimyasal bağlar oluşur.

Temel bir kimyasal reaksiyon $A + BC \rightarrow [A..B..C] \rightarrow AB + C$ şeklinde gösterilebilir. Burada $A + BC$ giriş (reactant) kanalı, $AB + C$ çıkış (product) kanalı olarak adlandırılır. $[A..B..C]$ ise geçiş durumu (transition state) adını alır. Klasik olarak eğer $A + BC$ sisteminin asimptotik enerjisi, $AB + C$ sisteminin asimptotik enerjisinden daha yüksek olursa ($\Delta H > 0$) reaksiyon ekzotermik(ısı veren), daha düşük olursa ($\Delta H < 0$) reaksiyon endotermik(ısı alan) reaksiyon adını alır. Eğer her iki kanalın enerjileri birbirine eşit ise ($\Delta H = 0$) reaksiyon termonötral reaksiyon olarak isimlendirilir. Fakat kuantum mekaniğinde sistemin sıfır nokta enerjisine göre değerlendirme yapılmaktadır. Buna göre $A + BC$ sisteminde asimptotik enerji (A atomu sonsuz uzaklıkta iken BC molekülünün sıfır nokta enerjisi), $AB + C$ sisteminin asimptotik enerjisinden (C atomu sonsuz uzakta iken AB molekülünün sıfır nokta enerjisi) daha yüksek ise reaksiyon ekzoercik (enerji salan), daha düşük olması durumunda ise reaksiyon endoercik (enerji soğuran) reaksiyon olarak adlandırılır.

Zamana bağılı Schrödinger denklemi son yıllarda birçok fiziksel probleme kolaylıkla uygulanabilmektedir [26-29]. Denklemin çözümü için sistemin herhangi bir başlangıç anındaki durumunu temsil eden dalga fonksiyonunun bilinmesi yeterlidir. Şimdiye kadar yapılan çalışmalarda genellikle Schrödinger denkleminin çözümü, ikinci- dereceden diferansiyel metodu [20] operatör ayırma metodu [21] veya Kompleks Chebychev polinomları cinsinden açılım metodu [22] gibi tekniklerden birisi kullanılarak yapılmaktaydı. Bu metotlarda dalga fonksiyonunun hem reel hem de sanal kısmı birlikte alınmaktadır. Bu nedenle zamana bağılı Schrödinger denkleminin çözümü oldukça büyük hesaplama sürelerini gerektirmektedir. Diğer taraftan, fiziksel büyüklükler dalga fonksiyonunun mutlak karesi cinsinden hesaplandıklarından, kompleks bir dalga fonksiyonunun sanal kısmının kuantum mekaniksel olarak ölçülebilir fiziksel büyüklükler üzerinde hiçbir etkisi yoktur. Bu nedenle herhangi bir çözüm tekniğinde dalga fonksiyonunun sanal kısmının ihmal edilmesi bilgisayar zamanı ve hafızası açısından büyük avantajlar sağlamaktadır. Gray ve Balint-Kurti son yıllarda sadece dalga fonksiyonunun reel kısmını içeren bir çözüm tekniği geliştirmişlerdir [23]. Bu teknikte, ayrıca zamana bağılı Schrödinger denkleminin çözümünde karşılaşılan Hamiltonyen operatörünün exponansiyel hali fonksiyon dönüşüm (Functional Mapping) tekniği ile lineer bir terime dönüştürülmektedir.

Zamana- bağılı Schrödinger denklemi bir başlangıç değer problemi olup, çözümü zamandan bağımsız Schrödinger denklemine göre daha basittir. Ayrıca denklemin bir tek çözümü geniş bir enerji aralığı için saçılma bilgilerinin tümünü en ince ayrıntılarıyla verebilmektedir. Zamana-bağılı Schrödinger denkleminin çözümü dalga fonksiyonunun zaman içinde yayılımından ibaret olduğundan dalga fonksiyonunun resimsel gösterimi saçılmanın oluş mekanizması hakkında da bilgi verebilmektedir.

Bu çalışmanın amacı, taban $1^3A'$ durumu potansiyel enerji yüzeyi üzerinde $H(^2S)+FO(^2II) \rightarrow OH(^2II) + F(^2P)$ reaksiyonunun zamana bağılı reel dalga paketi kullanarak incelemek ve bireysel kuantum seviyeleri arasındaki reaksiyon olasılıkları, kısmi diferansiyel tesir kesitleri ve integral tesir kesitleri ile reaksiyon hız sabitleri hesaplamaktır. Çalışmada zamana bağılı Schrödinger denkleminin çözümü için Gray ve Balint-Kurti tarafından geliştirilen Reel Dalga Paketi Metodu kullanılacaktır. Bu metot her zaman adımında Hamiltonyen operatörünün sadece bir defa dalga fonksiyonu üzerinde operasyonunu gerektirir. Hamiltonyen operatörü kinetik ve potansiyel enerji operatörleri toplamından ibarettir. Bu operatörler aynı uzayda eş zamanlı olarak diyagonal hale getirilemezler. Bu yüzden, bu iki operatörün başlangıç

dalga fonksiyonu üzerindeki etkisi diyagonal oldukları uzayda yapılacaktır. Potansiyel enerji koordinat uzayında, radyal kinetik enerji operatörü momentum uzayında, açısal kinetik enerji operatörü ise j-uzayında birer yerel çarpım operatörüdür. Bu nedenle potansiyel enerji operatörünün dalga fonksiyonu üzerine etkisi koordinat uzayında yapılırken, radyal kinetik enerji operatörünün etkisi momentum uzayında ve açısal kinetik enerjinin dalga fonksiyonu üzerindeki etkisi ise Legendre Polinomlarının baz uzayı oluşturdukları j-uzayında gerçekleştirilecektir. Koordinat ve momentum uzayları arasındaki dönüşüm ise Fourier dönüşüm metodu ile gerçekleştirecektir.

Hesaplamalarda; Dunning ve diğerleri [30,31] tarafından hesaplanan ab initio verileri kullanarak, Gomez-Carrasco ve diğerleri [32] tarafından geliştirilen analitik $1^3A'$ potansiyel enerji yüzeyi kullanılacaktır. Zamana bağlı Schrödinger denklemi başlangıçta toplam açısal momentum kuantum sayısının sıfır değeri ($J = 0$) için çözülecek ve böylece $J = 0$ kuantum durumu için kısmi diferansiyel tesir kesitleri elde edilecektir. Daha sonra Balint-Kurti ve diğerleri [33] tarafından geliştirilen Capture Metodu kullanılarak $J > 0$ durumları için kısmi diferansiyel tesir kesitleri elde edilecek ve bütün J değerleri için kısmi diferansiyel tesir kesitleri toplanarak integral tesir kesitleri bulunacaktır. Son olarak, integral tesir kesitleri Maxwell Boltzmann dağılımına göre; bütün enerji değerleri üzerinden integre edilerek [34] önceden belirlenen başlangıç kuantum durumu için reaksiyon hız sabitleri hesaplanacaktır.

2. ZAMANA BAĞLI KUANTUM DİNAMİĞİ

2.1. Schrödinger Dalga Denklemi

Üç boyutlu uzayda lineer momentumu p ve kütlesi m olan serbest bir parçacık (herhangi bir potansiyel alanı içinde olmayan parçacığın) için toplam enerji

$$E = \frac{p^2}{2m} \quad (2.1.1)$$

olarak sadece kinetik enerjiden ibarettir. De Broglie bağıntılarına göre, parçacığın enerjisi ve lineer momentumu bu parçacığı temsil eden dalga paketinin dalga sayısı (k) ve açısal frekansı (w) cinsinden

$$p = \hbar k \quad \text{ve} \quad E = \hbar w \quad (2.1.2)$$

olarak yazılabilir. m kütleli maddesel parçacığa eşlik eden dalga fonksiyonu $\Psi(\vec{r}, t)$

$$\Psi(\vec{r}, t) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \phi(\vec{k}) e^{i(\vec{k} \cdot \vec{r} - wt)} d\vec{k} \quad (2.1.3)$$

şeklinde Fourier serisine açılabilir. Bu ifade enerji ve momentum cinsinden yeniden yazılırsa,

$$\Psi(\vec{r}, t) = \frac{1}{2\pi\hbar} \int_{-\infty}^{\infty} \phi(\vec{p}) e^{i(\vec{p} \cdot \vec{r} - Et)/\hbar} d\vec{p} \quad (2.1.4)$$

olur. (2.1.4) denkleminin zamana göre 1.türevi ve konuma göre 2.türevi alınırsa:

$$\frac{\partial \Psi}{\partial t} = \frac{-i}{2\pi \hbar^2} \int_{-\infty}^{\infty} E \phi(\vec{p}) e^{i(\vec{p} \cdot \vec{r} - Et)/\hbar} d\vec{p} \quad (2.1.5)$$

$$\hat{\nabla}_r^2 \Psi = \frac{-1}{2\pi \hbar^3} \int_{-\infty}^{\infty} p^2 \phi(\vec{p}) e^{i(\vec{p} \cdot \vec{r} - Et)/\hbar} d\vec{p} \quad (2.1.6)$$

denklemleri elde edilir. $p^2 = 2mE$ bağıntısı kullanıldığında

$$i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2m} \hat{\nabla}_r^2 \Psi \quad (2.1.7)$$

olduğu görülür. Bu bağıntı 1926 yılında Erwin Schrödinger tarafından elde edilen Schrödinger denklemdir. Operatör kavramı açısından bakıldığında, toplam enerji (Hamiltonyen) operatörü

$\hat{H} \rightarrow i\hbar \frac{\partial}{\partial t}$ veya serbest parçacık için $\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \hat{\nabla}_r^2$ şeklinde ifade edilir. Diğer taraftan

$U(r,t)$ gibi bir potansiyel alanı içerisinde hareket eden bağlı bir parçacık için Hamiltonyen operatörü

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \hat{\nabla}_r^2 + \hat{U}(r,t) \quad (2.1.8)$$

olur. Bu durumda (2.1.7) denklemi

$$i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} = \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_r^2 + \hat{U}(r,t) \right] \Psi(\vec{r}, t) \quad (2.1.9)$$

olur. Bu denklem relativistik Schrödinger denklemi veya Dirac denklemi olarak adlandırılır. Eğer $U=V(r)$ şeklinde zamandan bağımsız ise potansiyel enerji olarak adlandırılır. Böylece $V(r)$ gibi bir potansiyelin etkisinde hareket eden bir parçacık için (2.1.7) denklemi

$$i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} = \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_r^2 + \hat{V}(r) \right] \Psi(\vec{r}, t) \quad (2.1.10)$$

şeklini alır. Bu denklem relativistik olmayan veya kararlı durum Schrödinger denklemi olarak adlandırılır. Her ne kadar bu iki denklemin her sistem için çözümü şimdiye kadar mümkün olmamış ise de, Dirac denkleminin relativistik olmayan Schrödinger denklemine göre çözümü daha karmaşıktır. Diğer taraftan relativistik olmayan Schrödinger denklemi birçok model ve basit sistem için çözülebilmektedir.

Relativistik olmayan Schrödinger denkleminin çözümü için en genel yol Kapalı-Kuplaj (Close-Coupling) metodunu kullanmaktır. Kapalı-Kuplaj metoduna göre, eğer Hamiltonyen operatörü

$$\hat{H} = \hat{H}(\vec{r}) + \hat{H}(t) \quad (2.1.11)$$

şeklinde bir birinden bağımsız değişkenlerin fonksiyonu olan terimlerin toplamı şeklinde yazılabilirse, dalga fonksiyonu da aynı değişkenlerin fonksiyonu olan terimlerin çarpımları şeklinde yazılabilir.

$$\Psi(\vec{r}, t) = \psi(\vec{r}) \cdot \psi(t) \quad (2.1.12)$$

(2.1.10) denklemindeki Hamiltonyen operatörü zamandan bağımsız olduğundan

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi(r) \cdot \psi(t) = \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_r^2 + \hat{V}(r) \right] \psi(r) \cdot \psi(t) \quad (2.1.13)$$

yazılabilir. Denklemin her iki tarafı $\psi(r) \cdot \psi(t)$ ye bölünürse

$$\frac{i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi(t)}{\psi(t)} = \frac{\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_r^2 + \hat{V}(r) \right] \psi(r)}{\psi(r)} \quad (2.1.14)$$

elde edilir. Bu denklemin her r ve t değeri için sağlanabilmesi ancak her iki tarafın aynı sabite eşit olması ile mümkündür.

$$\frac{i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi(t)}{\psi(t)} = E \quad \Rightarrow \quad i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi(r, t) = E \psi(r, t) \quad (2.1.15)$$

$$\frac{\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_r^2 + \hat{V}(r) \right] \psi(r)}{\psi(r)} = E \quad \Rightarrow \quad \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_r^2 + \hat{V}(r) \right] \psi(r) = E \psi(r) \quad (2.1.16)$$

Bu denklemlerden ilki zamana bağlı, ikincisi de zamandan bağımsız Schrödinger denklemi olarak adlandırılır. Zamandan bağımsız kuantum dinamiğinde genel olarak zamandan bağımsız Schrödinger denklemi çözülerek atomların, moleküllerin ve katıların sahip olduğu enerji özdeğerleri ve özfonksiyonları hesaplanır. Daha sonra sistemin dinamiği bu özdeğerler ve özfonksiyonlar cinsinden açıklanır.

2.2. Born- Oppenheimer Yaklaşımı

Bir kimyasal reaksiyon için kuantum mekaniksel denklemlerinin hem elektronlar hem de çekirdeklerin hareketleri aynı anda göz önünde bulundurularak çözülmesi gerekir. Ancak, en basit ve temel kimyasal reaksiyon olan $A + BC$ sistemi için her üç atomun hidrojen atomu olması durumunda bile elektronlar için 9 ve çekirdekler için 9 olmak üzere 18 tane serbestlik derecesi vardır. Bu nedenle, 18 tane değişkenin fonksiyonu olan hareket denklemlerini çözmek imkânsızdır. Ancak, hafif ve aynı zamanda hareketli elektronlarla, ağır ve aynı zamanda çok yavaş olan çekirdekler arasında büyük bir kütle farkı vardır (örneğin; en hafif atom olan hidrojen için çekirdeğin kütlesi elektronun kütlesinin 1836 katı kadar daha büyüktür). Bu nedenle çekirdeklerin kinetik enerjileri elektronların kinetik enerjileri yanında ihmal edilip, çekirdeklerin elektronlara göre durgun olduğu kabul edilebilir. Bu yaklaşım Born-Oppenheimer yaklaşımı olarak adlandırılır [35]. Bu yaklaşıma göre; elektronlar çekirdeklere göre çok hareketli olduklarından çekirdeklerin her yeni pozisyonu için elektronlar kendilerini hızlı bir şekilde ayarlayabilir. Böylece elektronların hareketleri, sanki çekirdeklerin sabit pozisyonlarda durgun olduğu kabul edilerek incelenebilir. Diğer taraftan, çekirdeklerinde elektronların oluşturduğu ortalama bir alan içerisinde hareket ettikleri düşünülebilir.

Bir molekülü meydana getiren elektron ve çekirdeklerden oluşan sistem için toplam Hamiltonyen operatörü, bir kinetik enerji ve bir potansiyel enerji operatörünün toplamı olarak

$$\hat{H} = \hat{T}_e + \hat{T}_n + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{nn} + \hat{V}_{en} \quad (2.2.1)$$

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

şeklinde ifade edilebilir. Burada, Q_{α} ve q_i sırasıyla çekirdekler ve elektronların konumları, $\hat{T}_e$ ve $\hat{T}_n$ sırasıyla elektron ve çekirdeğin kinetik enerjileri, $\hat{V}_{ee}$ elektronlar arasındaki etkileşmeyi, $\hat{V}_{nn}$ çekirdekler arasındaki etkileşmeyi ve $\hat{V}_{en}$ elektronlar ile çekirdekler arasındaki etkileşmeyi temsil eden potansiyel enerji operatörleridir. M_{α} , Q_{α} konumunda bulunan α . çekirdeğin

kütlesi ve m_i de q_i koordinatında bulunan i. elektronun kütlesidir. Böylece, çekirdek ve elektronların hareketleri için Schrödinger denklemi

$$\left[-\sum_{\alpha} \frac{\hbar^2}{2M_{\alpha}} \nabla_{Q_{\alpha}}^2 - \sum_i \frac{\hbar^2}{2m_i} \nabla_{q_i}^2 + V(Q_{\alpha}, q_i) \right] \Psi(Q_{\alpha}, q_i) = E \Psi(Q_{\alpha}, q_i) \quad (2.2.2)$$

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

$$\Psi(Q_{\alpha}, q_i) = \sum_k \Psi_k^n(Q_{\alpha}) \Psi_k^e(Q_{\alpha}, q_i) \quad (2.2.3)$$

yazılır. Çekirdekler elektronlara göre daha ağır oldukları için çekirdeklerin kinetik enerjileri elektronların kinetik enerjileri yanında ihmal edilebilir. Böylece (2.2.1) denkleminde verilen Hamiltonyen operatörü durgun çekirdekler etrafında hareket eden elektronların hareketini temsil eder ve

$$\hat{H}_e = \hat{T}_e + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{nn} + \hat{V}_{en} \quad (2.2.4)$$

şeklinde ifade edilir. (2.2.3) ve (2.2.4) denklemleri (2.2.2) denkleminde kullanılıp gerekli işlemler yapılırsa sadece elektronların hareketini temsil eden

$$\hat{H}_e \Psi_k^e(Q_{\alpha}; q_i) = E_k^e \Psi_k^e(Q_{\alpha}; q_i) \quad (2.2.5)$$

Schrödinger denklemi elde edilir [35]. Elektronik Schrödinger denklemi olarak adlandırılan bu denklem çekirdeklerin koordinatlarına parametrik olarak bağlıdır. Burada, Ψ_k^e elektronik dalga fonksiyonlarını, E_k^e de elektronik enerjileri temsil etmektedir. (2.2.4) ve (2.2.5) denklemlerinde çekirdeklerin belli konumlarda durgun olduğu kabul edilmiştir. Eğer çekirdekler yeni konumlara hareket ettirilirse hem Ψ_k^e hem de E_k^e değişecektir. Bu durumda Ψ_k^e ve E_k^e çekirdekler arası mesafeye parametrik olarak bağlı olacaktır. Böylece (2.2.1) denkleminde T_n haricindeki terimler yerine E_k^e yazılırsa, Hamiltonyen operatöründe tek değişken nükleer koordinat Q_α olur. Bu durumda gerekli işlemler yapılırsa çekirdek hareketleri için Schrödinger denklemi

$$(T_n + E_k^e)\Psi_k^n(Q_\alpha) = E\Psi_k^n(Q_\alpha) \quad (2.2.6)$$

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

2.3. Zamana Bağlı Schrödinger Denkleminin Çözümü

Reaksiyon dinamiğinde zaman önemli bir parametredir. Bazı reaksiyonlar femtosaniye (10^{-15}) mertebesindeki çok küçük zaman diliminde oluştukları için reaksiyon hakkında gerekli olan bilgilerin deneysel olarak ölçülmesi oldukça güçtür. Bu nedenle reaksiyon dinamiğinde zamanı içeren çözümlerin elde edildiği teorik çalışmalar oldukça önemlidir. Kuantum mekaniğinde temel hareket denklemi Schrödinger denklemidir. Schrödinger denkleminin çözümü olan dalga fonksiyonu sistemin hareketini temsil eder. Dolayısıyla dalga fonksiyonunun zamana bağlı olarak hesaplanması zamandan bağımsız çözümlere göre ek

bilgiler içerir. Zaman ve enerji uzayları birbirlerinin tersi olduklarından zamana bağlı çözümler enerji açısından ilave bilgileri içerir. Örneğin; zamandan bağımsız dalga fonksiyonu bir tek enerji değerine karşılık gelirken, zamana bağlı dalga fonksiyonu belli bir enerji aralığını kapsar.

Zamana bağlı kuantum metodu bir başlangıç değer problemi olan zamana bağlı Schrödinger denkleminin çözümüne dayanmaktadır. Zamana bağlı Schrödinger denkleminin tek bir çözümü bütün enerji aralığındaki kuantum mekaniksel bilgileri verir. Ancak, zamandan bağımsız kuantum metodunda zamandan bağımsız Schrödinger denklemi her bir çarpışma enerjisi için ayrı ayrı çözülmesi gerekir. Zamana bağlı kuantum metodunda, zamandan bağımsız hesaplamalarda karşılaşılan büyük matrislerin köşegen hale getirilmeleri gerekmediğinden ağır atomları içeren kuantum mekaniksel sistemlere uygulanması oldukça kolaydır. Zamana bağlı Schrödinger denkleminin bir başlangıç değer problemi olması problemin çözümünün sadece başlangıç dalga fonksiyonunun belirlenmesi ve bu dalga fonksiyonunun potansiyel enerji yüzeyi üzerinde yayılımının sağlanması anlamındadır.

Zamana bağlı Schrödinger denklemi radyal ve açısal terimleri ihtiva edecek şekilde en basit haliyle

$$\hat{H} \Psi(R, \gamma, t) = i\hbar \frac{\partial \Psi(R, \gamma, t)}{\partial t} \quad (2.3.1)$$

şeklinde yazılabilir. Hamiltonyen operatörü en genel şekilde

$$\hat{H} = \hat{T}_R + \hat{T}_\gamma + \hat{V} = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_R^2 + \hat{V}(R, \gamma) \quad (2.3.2)$$

şeklinde kinetik ve potansiyel enerji operatörlerinin toplamı ile verilir. Burada, ∇^2 Laplace operatörüdür. Zamana bağlı Schrödinger denkleminin çözümü başlangıç dalga fonksiyonu $\Psi(R, \gamma, t_0)$ olmak üzere

$$\Psi(R, \gamma, t_0 + \Delta t) = e^{\frac{-i\hat{H}\Delta t}{\hbar}} \Psi(R, \gamma, t_0) \quad (2.3.3)$$

ile verilir. Burada Δt zaman adımıdır. Başlangıç dalga fonksiyonu üzerine uygulanmakta olan Hamiltonyen operatörü komütatif olmayan iki operatörü (kinetik ve potansiyel enerji operatörleri) içermektedir. Hamiltonyen operatörünün köşegen hale getirilmesi zamandan bağımsız Schrödinger denkleminin çözümünü gerektirdiğinden, Hamiltonyen operatörünü köşegen hale getirerek, (2.3.3) denklemini çözmek özellikle geniş boyutlu problemler için kolay değildir. Bunun yerine üstel ifade $(iH\Delta t/\hbar)$ bir polinom cinsinden seriye açılabilir. Örneğin Taylor serisi cinsinden açılımı

$$e^{\frac{-i\hat{H}\Delta t}{\hbar}} = \left[1 + \left(\frac{-i\hat{H}\Delta t}{\hbar} \right) + \left(\frac{-i\hat{H}\Delta t}{\hbar} \right)^2 \left(\frac{1}{2!} \right) + \left(\frac{-i\hat{H}\Delta t}{\hbar} \right)^3 \left(\frac{1}{3!} \right) \dots \right] \quad (2.3.4)$$

şeklinde ifade edilebilir [35]. Böylece zamana bağlı Schrödinger denkleminin çözümü

$$\begin{aligned} \Psi(R, \gamma, t_0 + \Delta t) = & 1 - i \left\{ \hat{H} \Psi(R, \gamma, t_0) \right\} \left(\frac{\Delta t}{\hbar} \right) - \left\{ \hat{H} \left[\hat{H} \Psi(R, \gamma, t_0) \right] \right\} \left(\frac{\Delta t}{\hbar} \right)^2 \left(\frac{1}{2!} \right) \\ & + i \left\{ \hat{H} \left[\hat{H} \left[\hat{H} \Psi(R, \gamma, t_0) \right] \right] \right\} \left(\frac{\Delta t}{\hbar} \right)^3 \left(\frac{1}{3!} \right) + \dots \end{aligned} \quad (2.3.5)$$

şeklinde olacaktır. Bu denklemin pratikte kullanılması güç olmasına rağmen zamana bağlı Schrödinger denkleminin çözümünün Hamiltonyen operatörünün defalarca tekrarlanan operasyonunu içerdiğini göstermesi bakımından önemlidir

Zamana-bağılı kuantum metodu uzun yıllar Kulender ve Heller tarafından moleküler spektroskopideki çeşitli problemlere uygulandı [36]. Zamana bağlı Schrödinger denklemi bir model potansiyel kullanılarak kolinear bir reaksiyon için (atomlar aynı doğrultuda dizilmiş) ilk

olarak Mazur ve Rubin tarafından çözülmüştür [18]. Daha sonra McCullough ve Wyatt aynı kolineer reaksiyon için gerçek bir potansiyel enerji yüzeyini kullanarak zamana-bağılı Schrödinger denklemini çözdüler [19]. McCullough ve Wyatt kinetik enerji operatörünün dalga fonksiyonu üzerinde operasyonunu hesaplamak için Sonlu Fark Metodunu ve dalga paketinin yayılımını sağlamak için de Crank-Nicholson tekniğini kullandılar. Aşkar ve Çakmak ikinci-dereceden diferansiyelleri ihtiva eden bir yayılım metodunun Crank-Nicholson yayılım metodu ile aynı sonuçları verdiğini ve bu yeni tekniğin çok daha hızlı olduğunu gösterdi [20]. Feit ve arkadaşları zamana bağlı Schrödinger denklemini çözmek için operatör ayırma metodu adı verdikleri bir metot geliştirdiler. Ayrıca, kinetik enerji operatörünün dalga fonksiyonu üzerindeki etkisini Fourier dönüşüm metodunu kullanılarak momentum uzayında hesapladılar [21]. Son yıllarda Kosloff ve Kosloff zamana-bağılı Schrödinger denkleminin hızlı Fourier metodu [17,37] ve Chebychev açılımı metodu kullanılarak çok etkin bir şekilde çözülebileceğini gösterdi [22].

Dalga fonksiyonunun zamana-bağılı yayılımında önemli iki problem ortaya çıkmaktadır. Bu problemlerden birincisi, femtosaniye mertebesindeki çok küçük zaman adımlarını kullanarak çok geniş zaman aralıklarına kadar yayılımın tekrarlanması ihtiyacı, ikincisi ise dalga fonksiyonu üzerinde Hamiltonyen operatörünün tekrarlanan operasyonudur. Günümüzde güçlü bilgisayarların kullanım alanına girmesi ile bu problemlerin çözümü büyük ölçüde mümkün olmuştur [35].

2.3.1. İkinci Dereceden Diferansiyel Alma Metodu

Zamana bağlı Schrödinger denklemini çözmek için geliştirilen ilk metot McCoulough ve Wyatt tarafından geliştirilen sonlu fark metodu [19] ile bu metodun geliştirilmesi sonucu Aşkar ve Çakmak tarafından elde edilen ikinci dereceden diferansiyel alma metodudur [20]. Aşkar ve Çakmak $\exp(-i\hat{H}\Delta t)$ operatörünün başlangıç dalga fonksiyonu üzerinde etkisini hesaplamak için Taylor açılımının kullanılabileceğini ve bunun için üstel ifadede,

$$e^{-iHt} = 1 - i\hat{H}\Delta t \quad (2.3.1.1)$$

şeklinde sadece birinci dereceden terimlerin kullanılmasının yeterli olacağını ifade etmişlerdir [20]. Burada Δt zaman adımı için üstel operatör

$$\hat{U}(\Delta t) = e^{-iH \Delta t} \quad (2.3.1.2)$$

ve kompleks eşleniği

$$\hat{U}^+(\Delta t) = e^{iH \Delta t} \quad (2.3.1.3)$$

olmak üzere, $t + \Delta t$ ve $t - \Delta t$ anındaki dalga fonksiyonları

$$\psi(R, \gamma, t + \Delta t) = \hat{U}(\Delta t)\psi(R, \gamma, t) \quad (2.3.1.4)$$

$$\psi(R, \gamma, t - \Delta t) = \hat{U}^+(\Delta t)\psi(R, \gamma, t) \quad (2.3.1.5)$$

olarak yazılır. Denklem (2.3.1.4) ve (2.3.1.5) taraf tarafa çıkarılarak $e^{-iH \Delta t}$ ve $e^{iH \Delta t}$ terimleri Taylor serisine açılarak, birinci mertebeden sonraki terimler ihmal edildiğinde

$$\psi(R, \gamma, t + \Delta t) = \psi(R, \gamma, t - \Delta t) - 2i\hat{H}\Delta t\psi(R, \gamma, t) \quad (2.3.1.6)$$

elde edilir. Eğer Hamiltonyen operatörü Hermityen ise ikinci dereceden yayılım metodunda hem dalga fonksiyonunun normu hem de enerji korunur. İkinci dereceden yayılım metodunda yakınsaklığın sağlanması için zaman adımı Δt 'nin yeterince küçük seçilmesi gerekir. Pratikte

$\Delta t \langle \frac{0,2\hbar}{E_{\max}}$ seçiminin iyi sonuçlar verdiği görülmüştür. Ancak zaman adımının çok küçük seçilmesi çok boyutlu problemlere bu metodun uygulanmasını zorlaştırmaktadır. Diğer taraftan, Taylor serisi açılımındaki yüksek dereceden terimlerin ihmal edilmesinden dolayı hatalar zamanla artmaktadır.

Genellikle sayısal uygulamalarda zamana bağlı Schrödinger denkleminin çözümünde sonlu koordinat aralıkları kullanılmaktadır. Halbuki dalga fonksiyonunun geniş yayılım zamanları için hesaplanması gerekir. Bu bakımdan sonlu bir koordinat aralığının sonunda dalga fonksiyonunun yansımaları engellemek için negatif üstel sönümlü bir potansiyel kullanılır. Bu metotta böyle bir potansiyelin kullanılması ile normdaki hata üstel olarak artmaktadır. Normalizasyonun artması kuantum fiziği postulatlarına aykırı bir durumdur.

2.3.2. Operatör Ayırma Metodu

Zamana bağlı Schrödinger denkleminin çözümünde en önemli gelişme, kinetik enerji operatörünün dalga fonksiyonu üzerindeki etkisinin hesaplanmasında Fourier Dönüşüm tekniğinin kullanılmasıdır. Feit ve Fleck [21] zamana bağlı Schrödinger denkleminin çözümü için Fourier Dönüşüm tekniğine dayanan operatör ayırma metodunu geliştirdiler.

Eğer Hamiltonyen operatörü zamandan bağımsız ise basitçe $\hat{H}$ operatörü yerine $\hat{H} = \hat{T} + \hat{V}$ olarak alınabilir. Böylece $t + \Delta t$ anındaki dalga fonksiyonu

$$\psi(R, \gamma, t + \Delta t) = e^{-i(\hat{T} + \hat{V})\Delta t} \psi(R, \gamma, t) \quad (2.3.2.1)$$

şeklinde ifade edilebilir. Potansiyel ve kinetik enerji operatörleri komutatif (yerdeğiştirebilir) operatörler olmadığından $e^{-i(\hat{T} + \hat{V})\Delta t}$ terimi basitçe $e^{-i\hat{T}\Delta t}$ ve $e^{-i\hat{V}\Delta t}$ terimlerinin çarpımı şeklinde yazılamaz. Ancak, Hamiltonyen operatöründe yeni bir düzenleme $e^{-i(\hat{T} + \hat{V})\Delta t}$ teriminin ayrıl terimler cinsinden yazılmasına imkân verir. Bunun için Baker-Campbell-Hausdorf teoremi kullanılabilir. Bu teoreme göre $\hat{A}, \hat{B}$ ve $\hat{C}$ birer operatör olmak üzere ,

$$\exp(\hat{A})\exp(\hat{B})\exp(\hat{C}) = \exp\left(\hat{A} + \hat{B} + \hat{C} + \frac{1}{2}[\hat{A}, \hat{B}] + \frac{1}{2}[\hat{A}, \hat{C}] + \frac{1}{2}[\hat{B}, \hat{C}] + \frac{1}{2}[[\hat{A}, \hat{B}], \hat{A} + \hat{B} + \hat{C}] + \dots\right) \quad (2.3.2.2)$$

eşitliği yazılabilir. $\hat{A}$, $\hat{B}$ ve $\hat{C}$ operatörleri

$$\hat{A} = \hat{C} = -i\frac{\hat{T}}{2}\Delta t \quad \hat{B} = -i\hat{V}\Delta t \quad (2.3.2.3)$$

olarak seçilirse, denklem (2.3.3.1) den

$$e^{-i\frac{\hat{T}}{2}\Delta t} e^{-i\hat{V}\Delta t} e^{-i\frac{\hat{T}}{2}\Delta t} = e^{-i(\frac{\hat{T}}{2} + \hat{V} + \frac{\hat{T}}{2})\Delta t + O(\Delta t)^3} \approx e^{-i\hat{H}\Delta t} \quad (2.3.2.4)$$

elde edilir. Böylece kinetik ve potansiyel enerji operatörleri birbirinden ayrılmış olarak zamana bağlı Schrödinger denkleminin çözümü

$$\psi(R, \gamma, t + \Delta t) = e^{-i\frac{\hat{T}}{2}\Delta t} e^{-i\hat{V}\Delta t} e^{-i\frac{\hat{T}}{2}\Delta t} \psi(R, \gamma, t) \quad (2.3.2.5)$$

şeklinde bulunur. Son denklem potansiyel ve radyal kinetik enerji operatörlerinin dalga fonksiyonu üzerindeki etkisinin sırasıyla koordinat ve momentum uzayında hesaplanmasını mümkün kılmaktadır.

Açısal kinetik enerji operatörü'nün T_γ dalga fonksiyonu üzerine etkisi ise açısal kinetik enerji operatörünün lokal olduğu bir uzayda yapılır. Operatör Ayırma metodunda hata Δt^3 mertebesiyle değişmektedir. Yapılan çalışmalarda $\Delta t \langle \frac{\pi\hbar}{3\Delta V}$ şeklinde yeterince küçük seçildiğinde iyi sonuçların elde edileceği görülmüştür [38, 39]. Burada $\Delta V = V_{\max} + V_{\min}$ olup

potansiyel aralığını tanımlar. Bu metod ayrıca bir negatif potansiyelin kullanılmasına imkân verir ve norm kısa yayım zamanları için korunmaktadır. Bu özelliğinden dolayı Operatör Ayırma metodu, ikinci dereceden yayılım metoduna göre daha kullanışlı bir metottur.

Diğer taraftan Hamiltonyen operatörünün zamana bağlı olması durumunda (2.3.2.5) denklemi geçerli değildir. Ancak Kouri ve arkadaşları [40,41] tarafından Hamiltonyen operatörünün zamana bağlı olması durumunda Operatör Ayırma metodunda yayılım bağıntısının

$$\psi(R, \gamma, t + \Delta t) = e^{-i\frac{\hat{V}(t+\Delta t)}{2}\Delta t} e^{-i\hat{T}\Delta t} e^{-i\frac{\hat{V}(t)}{2}\Delta t} \psi(R, \gamma, t) \quad (2.3.2.6)$$

şeklinde yazılabileceğini göstermişlerdir.

2.3.3. Chebychev Polinomları Açılım Metodu

(2.3.3) denkleminde görüldüğü gibi zamana bağlı Schrödinger denkleminin çözülebilmesi için, (2.3.1.2) denklemindeki üstel ifadenin uygun polinomlar cinsinden seriye açılması gerekir. Kosloff ve Tal-Ezer üstel terimin seriye açılımında en uygun polinomların Kompleks Chebychev polinomları olduğunu gösterdi [22]. Kosloff ve Tal-Ezer $e^{-ix\Delta t}$ şeklindeki bir üstel ifadenin Kompleks Chebychev polinomları cinsinden

$$e^{-ix\Delta t} \cong \sum_{n=0}^N a_n(\Delta t) \times P_n(-ix) \quad (2.3.3.1)$$

şeklinde seriye açılabilceğini gösterdi. Burada a_n açılım katsayıları ve P_n ise Kompleks Chebychev polinomlarını göstermektedir. Kompleks Chebychev polinomları argümanlarının $[-i, +i]$ aralığında olması durumunda tanımlıdır. Bu nedenle x argümanının aldığı değerlerin $[-1, 1]$ aralığında olması gerekir. Benzer bir denklem olan $e^{-iH\Delta t}$ nin de kompleks chebychev

polinomları cinsinden seriye açılabilmesi için Hamiltonyen operatörünün özdeğer aralığının $[-1,1]$ aralığında olacak şekilde skalalandırılması gerekir. Hamiltonyen operatörünün skalalandırılmış şekli

$$\hat{H}_{norm} = \frac{\hat{H} - (\tau + V_{min})}{\tau} = \frac{\hat{H} - V_{min}}{\tau} - 1 \quad (2.3.3.2)$$

şeklinde ifade edilir. Burada V_{min} potansiyel enerjinin minimum değeridir. Hamiltonyen operatörünü skalalandırılmış Hamiltonyen ile yer değiştirmek için

$$\begin{aligned} e^{-iH\Delta t} &= e^{-iH\Delta t} \cdot e^{-i(\tau+V_{min})\Delta t} \cdot e^{i(\tau+V_{min})\Delta t} = e^{-i(\tau+V_{min})\Delta t} e^{-i\left[\frac{\hat{H}-(\tau+V_{min})}{\tau}\right]\Delta t \tau} \\ &= e^{-i(\tau+V_{min})\Delta t} e^{-i\left[\frac{\hat{H}-(\tau+V_{min})}{\tau}\right]\tau\Delta t} \\ &= e^{-i(\tau+V_{min})\Delta t} e^{-iH_{norm}\tau\Delta t} \end{aligned} \quad (2.3.3.3)$$

şeklinde yazabiliriz. Burada E_{max} ve E_{min} enerji özdeğerleri aralığının maksimum ve minimumu

$$E_{max} = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2m(\Delta R)^2} + \frac{\hbar^2 j_{max}(j_{max} + 1)}{2mR^2} + V_{max}, \quad E_{min} = V_{min} \quad (2.3.3.4)$$

olmak üzere,

$$\tau = (E_{max} - E_{min}) / 2 \quad (2.3.3.5)$$

ile verilir. Böylece üstel ifade

$$e^{-i\hat{H}\Delta t} = e^{-i(\tau+V_{\min})\Delta t} \sum_{k=0}^N C_k J_k(\tau\Delta t) i^k P_n(-i\hat{H}_{norm}) \quad (2.3.3.6)$$

olur. Burada J_k Bessel fonksiyonlarını, P_n ise Kompleks Chebychev polinomlarını göstermektedir. C_k katsayıları ise

$$C_k = \begin{cases} 1 & k=0 \\ 2 & k>2 \end{cases} \quad (2.3.3.7)$$

olarak tanımlanır. Üstel ifade yerine yazılırsa $t_0 + \Delta t$ anındaki dalga fonksiyonu t_0 anındaki dalga fonksiyonu cinsinden

$$\Psi(R, \gamma, t_0 + \Delta t) = e^{-i\hat{H}\Delta t} \Psi(R, \gamma, t_0) = e^{-i(\tau+V_{\min})\Delta t} \sum_{k=0}^N C_k J_k(\tau\Delta t) i^k P_n(-i\hat{H}_{norm}) \Psi(R, \gamma, t_0) \quad (2.3.3.8)$$

şeklinde yazılır. Ayrıca, buradaki $P_n(-i\hat{H}_{norm})\Psi(R, \gamma, t)$ çarpımını Φ_n ile gösterilirse

$$\Psi(R, \gamma, t_0 + \Delta t) = e^{-i(\tau+V_{\min})\Delta t} \sum_{k=0}^N C_k J_k(\tau\Delta t) i^k \Phi_n \quad (2.3.3.9)$$

Φ_n fonksiyonları

$$\Phi_{n+1} = -2i\hat{H}_{norm} \Phi_n + \Phi_{n-1} \quad (2.3.3.10)$$

şeklinde bir tekrarlama bağıntısından elde edilirler. Tekrarlama bağıntısının kullanılabilmesi için en az iki terimin bilinmesi gerekir. Bu iki terim

$$\Phi_0 = \Psi(R, \gamma, t) \quad (2.3.3.11)$$

$$\Phi_1 = -i\hat{H}_{norm} \Psi(R, \gamma, t) \quad (2.3.3.12)$$

olarak tanımlanır [42]. Bessel fonksiyonları $J_k(\tau\Delta t)$, $k=\tau\Delta t$ değerinde sıfıra gitmektedir. Bu özellik serinin açılımında kullanılan terim sayısını belirlemektedir. Dolayısıyla (2.3.3.9) denklemi $N=\tau\Delta t$ değerinde yakınsayacaktır.

Bu metot dalga fonksiyonun sonlu grid noktalarından yansımaları engellemek için kompleks yok edici potansiyelin kullanılmasına izin verir. Ayrıca genlik ve fazdaki hata Hamiltonyen'in bütün enerji öz değerleri üzerinde eşit olarak dağılmaktadır. Bu nedenle metot doğru sonuçlar vermektedir. Ancak, ağır atomlu sistemlere uygulandığında enerji özdeğerlerinin aralığı $E_{max}-E_{min}$ artacağından, Chebychev açılımındaki terimlerin sayısı, $N=\tau\Delta t$ anormal derecede artacaktır [43]. Bu nedenle son yıllarda geliştirilen ve Chebychev açılımından çok daha etkili olan Reel Dalga Paketi Metodu geliştirilmiştir [23].

2.3.4. Reel Dalga Paketi Yaklaşımı

$(t + \Delta t)$ anındaki dalga fonksiyonu t anından dalga fonksiyonu cinsinden;

$$\begin{aligned} \psi(R, \gamma, t + \Delta t) &= e^{\left[-i\hat{H}/\hbar\right]} \psi(R, \gamma, t) \\ &= \left\{ \cos\left[\hat{H}t/\hbar\right] - i \sin\left[\hat{H}t/\hbar\right] \right\} \psi(R, \gamma, t) \end{aligned} \quad (2.3.4.1)$$

olarak ifade edilebilir. Benzer şekilde t anındaki dalga fonksiyonu da $(t - \Delta t)$ anındaki dalga fonksiyonu cinsinden

$$\psi(R, \gamma, t - \Delta t) = \left\{ \cos \left[\frac{\hat{H}t}{\hbar} \right] + i \sin \left[\frac{\hat{H}t}{\hbar} \right] \right\} \psi(R, \gamma, t) \quad (2.3.4.2)$$

şeklinde yazılabilir. (2.3.4.1) ve (2.3.4.2) denklemlerinin taraf tarafa toplanması ile

$$\psi(R, \gamma, t + \Delta t) = -\psi(R, \gamma, t - \Delta t) + 2 \cos \left[\frac{\hat{H}\Delta t}{\hbar} \right] \psi(R, \gamma, t) \quad (2.3.4.3)$$

elde edilir. Bu tekrarlama bağıntısı kompleks ifade içermediğinden, $\psi(R, \gamma, t + \Delta t)$ dalga fonksiyonu reel bir fonksiyondur. Ancak bu haliyle denklemin kullanılması zordur. Denklem (2.3.4.3)'teki trigonometrik fonksiyondan kurtulmak için Hamiltonyen operatörünü

$$f(\hat{H}_s) = -\frac{\hbar}{\Delta t} \cos^{-1}(\hat{H}_s) \quad (2.3.4.4)$$

olarak yeniden tanımladılar. Böylece Schrödinger denklemi

$$i\hbar \frac{\partial \psi(R, \gamma, t)}{\partial t} = f(\hat{H}_s) \psi(R, \gamma, t) \quad (2.3.4.5)$$

haline gelir. Bu denklemin çözümü

$$\psi(R, \gamma, t + \Delta t) = -\psi(R, \gamma, t - \Delta t) + 2 \cos \left[\frac{f(\hat{H}_s) \Delta t}{\hbar} \right] \psi(R, \gamma, t) \quad (2.3.4.6)$$

şeklindedir. $f(\hat{H}_s)$ 'nin değeri yerine yazılırsa

$$\begin{aligned} \psi(R, \gamma, t + \Delta t) &= -\psi(R, \gamma, t - \Delta t) + 2 \cos \left[\frac{\Delta t}{\hbar} \left(-\frac{\hbar}{\Delta t} \cos^{-1}(\hat{H}_s) \right) \right] \psi(R, \gamma, t) \\ &= -\psi(R, \gamma, t - \Delta t) + 2 \hat{H}_s \psi(R, \gamma, t) \end{aligned} \quad (2.3.4.7)$$

elde edilir. Kuantum mekaniğinde, dalga fonksiyonunun sanal kısmının dinamiksel değişkenlere karşılık gelen operatörlerin ölçülebilir değerleri üzerinde doğrudan bir etkisi yoktur. Bu nedenle yukarıdaki denklemlerden dalga fonksiyonunun sanal kısmı çıkarılabilir.

$$q = \text{Re}(\psi) \quad \text{ve} \quad p = \text{Im}(\psi) \quad (2.3.4.8)$$

olmak üzere dalga fonksiyonunun reel kısmı cinsinden yayılım şeması

$$q(R, \gamma, t + \Delta t) = -q(R, \gamma, t - \Delta t) + 2 \hat{H}_s q(R, \gamma, t) \quad (2.3.4.9)$$

olarak yazılabilir. Dalga fonksiyonunun koordinat aralığı sonlarından yansımaları engellemek için kullanılan yok edici potansiyeli dikkate alındığında yayılım şeması

$$q_{n+1} = \hat{A}(-\hat{A}q_{n-1} + 2\hat{H}_s q_n) \quad (2.3.4.10)$$

olarak yazılabilir. Burada $n=1,2,\dots,N$ olmak üzere tekrarlama basamağıdır. $\hat{A}$ dalga fonksiyonunun koordinat aralığı sonlarından yansımaları engellemek için kullanılan yok edici potansiyeldir. Tekrarlama bağıntısını başlatmak için ilk iki değer

$$q_0 = \text{Re}[\psi(R, \gamma, t)] \quad (2.3.4.11)$$

$$q_1 = \hat{A} \left(\hat{H}_s q_0 - \sqrt{1 - \hat{H}_s^2} p_0 \right) \quad (2.3.4.12)$$

olarak alınmaktadır. $\sqrt{1 - \hat{H}_s^2}$ operatörünün dalga fonksiyonu üzerine etkisi Chebychev açılımı metodu kullanılarak hesaplanabilir.

$$\sqrt{1 - \hat{H}_s^2} p_0 = \frac{2}{\pi} \left[1 - 2 \sum_{s=1}^{s_{\max}} (4s^2 - 1)^{-1} T_{2s}(\hat{H}_s) \right] p_0 \quad (2.3.4.13)$$

şeklinde seriye açılır. Burada $T_{2s}(x)$ birinci dereceden Chebychev polinomlarıdır. Chebychev polinomları, argümanlarının -1 ile $+1$ aralığında olması durumunda tanımlıdır. Bu nedenle Hamiltonyen operatörü, özdeğerleri -1 ile $+1$ aralığında olacak şekilde ölçeklendirilir. Ancak burada Hamiltonyen operatörü ($\hat{H}$), kendisinin bir fonksiyonu olan $f(\hat{H}_s)$ ile yer değiştirdiğinden, $f(\hat{H}_s)$ fonksiyonunun da skalalandırılması gerekir. Bu skalalandırma,

$$\hat{H}_s = a_s \hat{H} + b_s \quad (2.3.4.14)$$

şeklinde yapılır. Burada $a_s = 2/\Delta E$ ve $b_s = -1 - a_s E_{\min}$ ile verilir. $E_{\min}$ ve $E_{\max}$, $\hat{H}$ operatörünün özdeğer aralığı ve $\Delta E = E_{\max} - E_{\min}$ dir. Denklem (2.3.4.10)'daki iterasyonda görüldüğü gibi dalga fonksiyonunun yayılımı her bir zaman adımı için sadece $\hat{H}_s$ operatörünün bir defa q_n fonksiyonu üzerine etkisi yeterlidir. Bu durum, elde edilmek istenen kuantum mekaniksel büyüklüklere ulaşmada zaman açısından büyük bir avantaj sağlar.

2.4. Hamiltonyen Operatörünün Dalga Fonksiyonu Üzerine Etkisi

2.4.1. Fourier Dönüşüm ve Kesikli Değişken Gösterimi Teknikleri

Zamana bağlı yayılım Hamiltonyen operatörünün başlangıç dalga fonksiyonu üzerinde defalarca tekrarlanan operasyonunu gerektirir. Bu çalışmada grid kullanımına dayanan bir teknik kullanılmıştır. Bu maksatla, R , r ve γ koordinatlarının düzenli grid noktalarından oluştuğu kabul edilmiştir.

Eğer Hamiltonyen operatörü açık olarak zamana bağlı değil ise kinetik enerji ve potansiyel enerji operatörlerinin toplamı olarak

$$\hat{H} = \hat{T}_R + \hat{T}_\gamma + \hat{V}(R, \gamma) \quad (2.4.1.1)$$

şeklinde ifade edilebilir. Koordinat uzayında (2.4.1.1) denkleminin dalga fonksiyonu üzerindeki operasyonu

$$\hat{H}\psi(R, \gamma, t) = \hat{T}_R\psi(R, \gamma, t) + \hat{T}_\gamma\psi(R, \gamma, t) + \hat{V}(R, \gamma)\psi(R, \gamma, t) \quad (2.4.1.2)$$

şeklinde elde edilir. Burada, $\hat{T}_R$, radyal kinetik enerji operatörü, $\hat{T}_\gamma$ açısal kinetik enerji operatörü ve $\hat{V}(R, \gamma)$ ise potansiyel enerji operatörüdür. Bu operatörler komutatif olmadıklarından aynı uzayda diyagonize edilemezler.

Potansiyel enerji operatörü koordinat uzayında lokal (skaler) bir çarpım operatörüdür.

$$\langle R', \gamma' | V(R, \gamma) | R, \gamma \rangle = V(R, \gamma) \delta(R - R') \delta(\gamma - \gamma') \quad (2.4.1.3)$$

Bu nedenle potansiyel enerjinin dalga fonksiyonu üzerine etkisi doğrudan koordinat uzayı grid noktaları üzerinde potansiyel enerji fonksiyonunun aldığı değerler ile aynı grid noktaları üzerinde dalga fonksiyonunun değerinin çarpımını gerektirir.

$$V(R, \gamma) \psi(R, \gamma, t) = V(R, \gamma) \psi(R, \gamma, t) \delta(R - R') \delta(\gamma - \gamma') \quad (2.4.1.4)$$

Kinetik enerji operatörü, R cinsinden ikinci dereceden bir türev operatörü olan radyal kinetik enerji ile γ cinsinden ikinci dereceden bir türev operatörü olan açısal kinetik enerji terimlerinin toplamından ibarettir. Radyal kinetik enerji operatörü momentum uzayında ve açısal kinetik enerji operatörü de Legendre polinomlarının baz setini oluşturduğu j-uzayında lokal çarpım operatörüdür. Bu nedenle bu kinetik enerji terimlerinin dalga fonksiyonu üzerindeki etkileri ilgili uzaylarda yapılabilir. Radyal kinetik enerji operatörün momentum uzayındaki değeri

$$\langle k' | \hat{K}_R | k \rangle = \frac{\hbar^2 k^2}{2\mu} \delta(k - k') \quad (2.4.1.5)$$

ile ifade edilmektedir.

Kosloff ve Kosloff [17] Fourier dönüşümü tekniği ile dalga fonksiyonunun koordinat uzayından momentum uzayına dönüştürülebileceğini ve momentum uzayında $\frac{\hbar^2 k^2}{2\mu}$ şeklinde lokal bir çarpım operatörü olan radyal kinetik enerji operatörünün aynı momentum grid

noktaları üzerindeki değerleri ile bu uzayda çarpılabileceğini gösterdi. Radyal kinetik enerji operatörü ile çarpıldıktan sonra sonuç tekrar koordinat uzayına ters Fourier dönüşümü ile çevrilmektedir. Bu işlem genel olarak,

$$\hat{K}(R)\Psi(R, \gamma, t) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{k=-\infty}^{\infty} e^{ikR} \left\{ \frac{\hbar^2 k^2}{2\mu} \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{R=-\infty}^{\infty} \Psi(R, \gamma, t) dR \right\} dk \quad (2.4.1.6)$$

şeklinde gösterilebilir.

Açısal kinetik enerji operatörünün dalga fonksiyonu üzerindeki etkisi Bacic ve Light tarafından [44] geliştirilen Gaus Legendre Guadature şemasına dayanan DVR metoduyla hesaplanabilir. Koordinat uzayında γ cinsinden ikinci dereceden bir diferansiyel olan açısal kinetik enerji operatörü Legendre polinomlarının baz setini oluşturduğu j uzayında

$$T_\gamma = \frac{\hbar^2 j(j+1)}{2\mu r^2} \quad (2.4.1.7)$$

şeklinde lokal bir çarpım operatörüdür ve açısal kinetik enerji operatörünün öz fonksiyonları Asosiyel Legendre Polinomlarıdır $(P_j(\cos \gamma_k))$. Burada j dönme kuantum sayısı ve γ_k Gaus Legendre quadrature grid noktalarını göstermektedir. DVR tekniğinde dalga fonksiyonu bir dönüşüm matrisi ile açısal uzaydan (FBR- uzayı), j - uzayına (DVR- uzayı) dönüştürülür. Bu uzayda lokal çarpım operatörü olan açısal kinetik enerji operatörü ile çarpılır ve sonuç tekrar DVR uzayından FBR uzayına dönüştürülür. Bu işlem kısaca

$$\hat{T}_\gamma \Psi(R, \gamma, t) = \sum_k U_{k,j}^+ \left\{ \sum_j \frac{\hbar^2 j(j+1)}{2\mu r^2} U_{j,k} \omega(\gamma_k)^{1/2} \Psi_k(R, \gamma, t) \right\} \quad (2.4.1.8)$$

şeklinde gösterilir. Burada dönüşüm matrisi

$$U_{j,k} = \omega(\gamma_k)^{1/2} \hat{P}_j(\cos \gamma_k) \quad (2.4.1.9)$$

şeklinde verilir [35]. Benzer bir bağıntıda ters dönüşüm matrisi için yazılabilir.

2.4.2. Sürekli Değişkenlerden Kesikli Değişkenlere Geçiş

Pratikte yukarıda verilen işlemlerin yapılabilmesi için değişkenlerin sürekli uzaylarının kesikli ve düzenli bir grid ile değiştirilmesi gerekir. Bu amaçla dalga fonksiyonu koordinat uzayında bu düzenli grid noktaları üzerinde hesaplanır. Bunun için sürekli bir değişken olan yer değiştirme vektörü R , N_R tane kesikli değer ile yer değiştirmelidir, yani

$$R_i = i\Delta R \quad (2.4.2.1)$$

Burada ΔR grid noktaları arasındaki mesafedir. Bu durumda grid uzunluğu $L_R = N_R \Delta R$ olur. Ayrıca koordinat uzayında seçilen grid büyüklüğü ve aralığı momentum uzayındaki grid büyüklüğünü belirler.

$$\Delta k_R = \frac{2\pi}{L_R} \quad (2.4.2.2)$$

Momentum uzayındaki merkez noktasında $k=0$ olarak alınır ve grid noktalarının bu merkez noktası etrafında düzgün olarak dağıldıkları kabul edilir. Momentum gridinin minimum ve maksimum değerleri

$$k_{\min} = \frac{N_R \pi}{L_R} \quad \text{ve} \quad k_{\max} = \frac{N_R \pi}{L_R} \quad (2.4.2.3)$$

olarak tanımlanır. Momentum grid noktaları bu kesikli grid üzerinde

$$k_l = l \Delta k_R - k_{\min} \quad (2.4.2.4)$$

değerlerini alır. Açısal uzayının ise 0 ile 180 derece aralığında düzenli dağılan grid noktalarından oluştuğu kabul edilir. Böylece dalga fonksiyonu koordinat uzayından momentum uzayına

$$\begin{aligned} \psi(k, \gamma, t) &= \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \sum_{j=1}^N e^{\left(\frac{-i2\pi j l}{N}\right)} \psi(R_j, \gamma, t) \Delta R \\ &= \left(\frac{L}{2\pi}\right)^{\frac{1}{2}} \left[\left(\frac{1}{N}\right)^{\frac{1}{2}} \sum_{j=1}^N e^{\left(\frac{-i2\pi j l}{N}\right)} \psi_j(t) \right] \end{aligned} \quad (2.4.2.5)$$

ifadesi ile nümerik olarak dönüştürülebilir. Burada j ve l sırasıyla koordinat ve momentum grid noktalarını temsil etmektedir. Ters Fourier dönüşümü ise

$$\psi(R, \gamma, t) = \left(\frac{L}{2\pi}\right)^{\frac{1}{2}} \left[\left(\frac{1}{N}\right)^{\frac{1}{2}} \sum_{j=1}^N e^{\left(\frac{-i2\pi j l}{N}\right)} \psi_l(t) \right] \quad (2.4.2.6)$$

ifadesi ile gerçekleştirilir.

Fourier dönüşümü metodu nümerik olarak çok etkilidir ve optimize edilmiş programlar birçok bilgisayarın kütüphanelerinde mevcuttur. Bu dönüşüm yardımıyla zamana bağlı Schrödinger denkleminde gerekli olan ve defalarca tekrarlanan Hamiltonyen operasyonu çok zor olan diferansiyeller alınmaksızın gerçekleştirilebilmektedir.

2.5. Dalga Paketinin Grid Kenarında Sonlanması

Zamana bağlı kuantum dinamiğinde ideal olan giriş kanalının çok geniş bir bölgesinden (asimptotik bölge) dalga fonksiyonunu başlatmak ve bütün dalga paketi ürün kanalının geniş bir bölgesine (asimptotik bölge) ulaşınca kadar veya reaksiyon sonlanınca kadar dalga fonksiyonunun yayılımına devam etmektir. Ancak bu işlem çok geniş koordinat aralığının kullanımını gerektirir.

Eğer dalga paketi geniş r değerindeki koordinat aralığının sonunda sıfırdan farklı ise Fourier Dönüşüm tekniği küçük r değerinde de dalga fonksiyonunun aynı değere sahip olduğunu kabul eder. Bu fiziksel olarak kabul edilemez. Çünkü küçük r değerindeki koordinat aralığının sonu klasik olarak yasak olan konfigürasyon uzayıdır. Eğer bu şekliyle Fourier dönüşüm tekniği kullanılırsa çok büyük hatalar ortaya çıkacaktır. Bu durumu engellemek için dalga fonksiyonunun grid sonuna ulaşması engellenmelidir. Bunun için grid sonlarında kompleks yok edici potansiyeller kullanılır. Kompleks potansiyellerin dalga fonksiyonunu nasıl absorbladığını görmek için Hamiltonyen operatörüne $-iV$ şeklinde negatif bir kompleks potansiyeli ekleyelim.

$$\hat{H} = \hat{H}_0 - iV \quad (2.5.1)$$

Bu durumda zamana bağlı Schrödinger denkleminin çözümü

$$\begin{aligned}
\psi(R, \gamma, t + \Delta t) &= e^{-i \frac{(\hat{H}_0 - iV)\Delta t}{\hbar}} \psi(R, \gamma, t) \\
&= e^{-\frac{V\Delta t}{\hbar}} e^{-i \frac{\hat{H}_0 \Delta t}{\hbar}} \psi(R, \gamma, t)
\end{aligned} \tag{2.5.2}$$

Bu denklemde V ile H operatörlerinin yer değiştirebilir operatörler olduğu kabul edilmektedir. Bu denklemden görüleceği gibi $\exp(-V\Delta t/\hbar)$ terimi uygulandığı grid sonlarındaki bölgede dalga fonksiyonunun sıfıra gitmesine sebep olacaktır.

En basit yok edici potansiyel

$$V(R) = \alpha R \tag{2.5.3}$$

olarak verilen lineer formdadır. Ancak lineer form çok tercih edilmemektedir.

$$V(R) = A e^{\left[-\frac{2L}{R}\right]} \tag{2.5.4}$$

ile verilen üstel ifadenin en uygun damping potansiyeli olduğu ispatlanmıştır. Diğer taraftan Vibok ve Balint-Kurti [45] tarafından kullanılan

$$V_{damp} = \left\{ \begin{array}{ll} 0.0 & ; R < R_{damp} \\ -iA_{damp} \left(\frac{R - R_{damp}}{R_{max} - R_{damp}} \right)^{n_{damp}} & ; R_{damp} \leq R \leq R_{max} \end{array} \right\} \tag{2.5.5}$$

şeklindeki yok edici potansiyelin de çok iyi sonuçlar verdiği görülmüştür. Burada n_{damp} 2 yada 3'e eşittir.

3. ÜÇ BOYUTTA REAKTİF SAÇILMA

3.1. A+BC Reaktif Saçılma Problemi İçin Hareket Denklemi

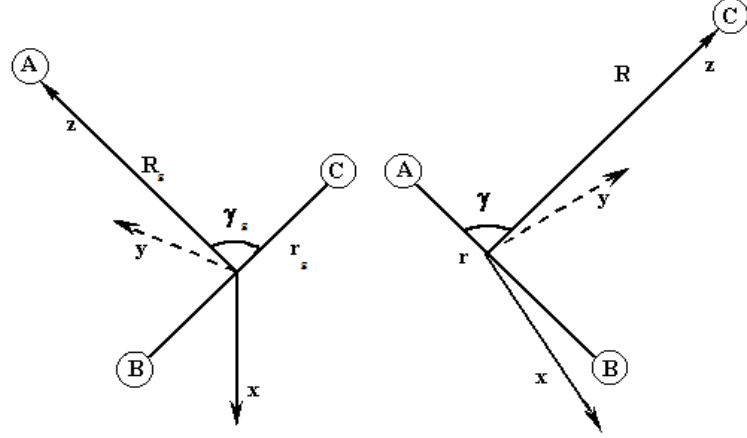
Reaktif saçılma probleminde uzay merkezli veya cisim merkezli bir referans sistemi kullanılır. Ancak Wigner matrisi ve Euler açıları ($w = \alpha, \beta, \gamma$) kullanılarak dalga fonksiyonu bir uzaydan diğer bir uzaya dönüştürülebilir. Her iki referans sisteminde de dalga fonksiyonu toplam açısal momentum kuantum sayısı ve onun z- ekseni üzerindeki iz düşümüne bağlıdır. Toplam açısal momentum kuantum sayısı her iki koordinat sisteminde aynıdır, ancak uzay merkezli z- ekseni ile cisim merkezli z- eksenleri üzerindeki iz düşümleri birbirinden farklıdır. Uzay merkezli referans sisteminde bir atom ile iki atomlu bir molekülün reaktif saçılmasını tanımlayan dalga fonksiyonu ($\Psi^{JM}(x, y, z, w, t)$) cisim merkezli referans sistemindeki dalga fonksiyonu ($\Psi^{JK}(R, r, \gamma, t)$) cinsinden

$$\Psi^{JM}(x, y, z, w, t) = \sum_K \Psi^{JK}(R, r, \gamma, t) \frac{1}{Rr} D_{KM}^J(w) \quad (3.1.1)$$

olarak hesaplanır. Burada J toplam açısal momentum kuantum sayısı, M toplam açısal momentumun uzay merkezli z- bileşeni, K toplam açısal momentumun cisim merkezli z- bileşeni ve $D_{KM}^J(w)$ Wigner dönüşüm matrisidir. Bu tez çalışmasında cisim merkezli referans sistemi seçilmiştir.

Bir atom ile iki atomlu bir molekülün reaktif saçılması, giriş kanalından ($A+BC(v, j)$) çıkış kanalına ($AB(v', j') + C$) kadar sistemin bütün kuantum mekaniksel hareketinden oluşur. Şekil 3.1 de giriş ve çıkış kanalları için kullanılan koordinat sistemleri cisim merkezli referans sisteminde gösterilmiştir. Reaktif saçılmada giriş ve çıkış kanalları farklı atom dizilişlerini içerdiğinden her iki kanal farklı koordinatlarla gösterilmek zorundadır. Güçlü etkileşme bölgesinde her iki kanalı birlikte temsil eden Hiper Küresel Koordinatlar geliştirilmiş olmasına rağmen bu koordinatlar sistemin asimptotik davranışını incelemek için uygun değildir. Yapılan çalışmalarda Jacobi koordinatlarının, saçılma problemlerinde hareket denklemlerini yazmak için

en uygun koordinatlar olduğu belirtilmiştir [35]. Bu çalışmada $A+BC$ giriş kanalı Jacobi koordinatları R_g, r_g, γ_g ile, $AB+C$ çıkış kanalı Jacobi koordinatları ise R, r, γ ile gösterilmiştir



Şekil 3.1. Cisim merkezli bir referans sisteminde giriş ve çıkış kanalı Jacobi koordinatları [35]

Elektronların oluşturduğu potansiyel enerji yüzeyi üzerinde sadece çekirdeklerin hareketleri için üç boyutta zamana bağlı Schrödinger denklemi ürün kanalı Jacobi koordinatları cinsinden,

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2\mu_R} \frac{\partial^2}{\partial R^2} - \frac{\hbar^2}{2\mu_r} \frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{1}{2} \left(\frac{1}{\mu_R R^2} + \frac{1}{\mu_r r^2} \right) j^2 + \frac{\hbar^2}{2\mu_R R^2} \{J(J+1) - 2K^2\} + V(R, r, \gamma) \right\} \Psi^{JK}(R, r, \gamma, t) \\ + C_{K, K-1}^J \Psi^{JK-1}(R, r, \gamma, t) + C_{K, K+1}^J \Psi^{JK+1}(R, r, \gamma, t) = i\hbar \frac{\partial \Psi^{JK}(R, r, \gamma, t)}{\partial t} \quad (3.1.2)$$

olarak yazılabilir [46]. Burada

$$C_{K, K\pm 1}^J = - \frac{[J(J+1) - K(K\pm 1)]^{1/2} [j(j+1) - K(K\pm 1)]^{1/2}}{2\mu_R R^2} \quad (3.1.3)$$

ile verilir. Burada μ_R ve μ_r indirgenmiş kütleler olup

$$\mu_r = \frac{m_A m_B}{m_A + m_B} \quad \text{ve} \quad \mu_R = \frac{m_C (m_A + m_B)}{m_A + m_B + m_C} \quad (3.1.4)$$

ifadeleriyle verilir. Burada $\mathbf{j}$, iki atomlu molekülün kendi kütle merkezi etrafındaki dönme hareketine ait dönme açısal momentum operatörüdür. R vektörü cisim merkezli koordinat sisteminin z-eksenine paralel seçildiği için, hem J_z hem de j_z operatörlerinin özdeğerleri $\hbar K$ olur. Her ne kadar günümüzde toplam açısal momentum kuantum sayısının sıfırdan farklı değerleri için zamana bağlı Schrödinger denkleminin doğrudan çözümü için bazı metotlar [47-50] geliştirilmiş ise de, bu metotların uygulanması çok işlemcili güçlü bilgisayarların kullanımını gerektirmektedir. Ancak $J=0$ durumu için denklemin çözümü kolaylıkla yapılabilmekte ve bazı yaklaşım teknikleri kullanılarak $J>0$ durumları için kuantum mekaniksel bilgiler elde edilebilmektedir. Denklem (3.1.2) de $J = 0$ alınırsa, onun z- eksenini üzerindeki iz düşümü ve dolayısıyla $K = 0$ olur. Bu durumda Hamiltonyen operatörü

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2\mu_R} \frac{\partial^2}{\partial R^2} - \frac{\hbar^2}{2\mu_r} \frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{1}{2} \left(\frac{1}{\mu_R R^2} + \frac{1}{\mu_r r^2} \right) j^2 + V(R, r, \gamma) \quad (3.1.5)$$

halini alır.

3.2. Başlangıç Dalga Fonksiyonu

Başlangıç dalga fonksiyonu en uygun giriş kanalı ($A+BC$) Jacobi koordinatları cinsinden ifade edilir. $A+BC$ sistemi için başlangıç dalga fonksiyonunu gelen atomun öteleme hareketini tanımlayan bir bileşen ile hedef molekülün titreşim ve dönme hareketlerini tanımlayan bileşenlerin çarpımından ibarettir.

$$\psi(R_g, r_g, \gamma_g, t=0) = \chi(R_g) \phi_{vj}(r_g) \hat{P}_j(\gamma_g) \quad (3.2.1)$$

Burada $\chi(R_g)$ gelen atomun öteleme hareketini, $\phi_{vj}(r_g)$ hedef molekülünün titreşim hareketini ve $\hat{P}_j(\gamma_g)$ ise dönme hareketini temsil etmektedir. Titreşim dalga fonksiyonu iki atomlu molekül için zamandan bağımsız Schrödinger denklemi

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2\mu_{BC}} \frac{d^2}{dr_g^2} + U(r_g) \right\} \phi_{vj}(r_g) = \varepsilon_{vj} \phi_{vj}(r_g) \quad (3.2.2)$$

çözülerek hesaplanır. Bunun için Fourier Grid Hamiltonyen metodu (FGH) kullanılabilir [51].

Dönme dalga fonksiyonu ise,

$$P_j^K(\cos \gamma_g) = (1 - \cos \gamma_g)^{2|K|/2} \frac{d^{|K|}}{d \cos \gamma_g^{|K|}} P_l(\cos \gamma_g) \quad (3.2.3)$$

ve

$$P_l(\cos \gamma_g) = \frac{1}{2^j j!} \frac{d^j}{d \cos \gamma_g^j} (\cos^2 \gamma_g - 1)^j \quad (3.2.4)$$

ile verilen bağıntılarla hesaplanabilen normalize edilmiş Legendre polinomları olarak alınmaktadır.

Zamana bağlı kuantum dinamiğinde dalga paketinin çok geniş yayılım zamanları için yayılımının sağlanması gerekir. Dalga paketi, zaman yayılımı boyunca genişler ve bundan dolayı çok geniş grid uzaylarının kullanımını gerektirir. Ancak eğer başlangıç dalga fonksiyonu uygun bir biçimde seçilirse, dalga fonksiyonunun hızlı genişlemesi engellenip daha küçük grid'lerin kullanımı sağlanabilir. Uygun başlangıç dalga fonksiyonunun belirlenmesi için son yıllarda birçok teknik geliştirilmiştir [26,52]. Bu çalışmada gelen atomun öteleme hareketi için Hankel ve diğ. [52] tarafından önerilen sinc-Gausiyen tipi bir dalga fonksiyonu kullanılmıştır.

$$\chi(R_g) = e^{-\sigma(R_g - R_0)^2} e^{ik_0(R_g - R_0)} \frac{\sin[\beta(R_g - R_0)]}{(R_g - R_0)} \quad (3.2.5)$$

Bu fonksiyon $\hbar k$ ortalama momentumu ile ilerleyen bir Gausiyen dalga paketini göstermektedir. Bu momentuma karşılık gelen kinetik enerji $K_{\text{öteleme}} = \hbar^2 k^2 / 2\mu$ ile verilir ve Heisenberg belirsizlik prensibine göre dalga paketi bir momentum ve dolayısıyla enerji aralığına sahiptir. Enerji bir hareket sabitidir. Dolayısıyla belirli enerji değerlerine sahip her bir dalga paketi bileşeni dalga paketinde farklı enerjilere sahip diğer bileşenlerden bağımsız olarak saçılır. Zamana bağlı reaktif saçılma teorisinde dalga paketinin bu farklı enerjili bileşenlerine ne olduğunu görmek için asimptotik dalga paketi (final wave packet) analiz edilir. Reaksiyon olasılıklarını hesaplayabilmek için orijinal dalga paketinin aynı özel enerji değerlerine sahip bileşenlerini bilmek gerekir. Başlangıç dalga paketinin özel bir momentuma veya enerji değerine karşılık gelen bileşeni başlangıç dalga fonksiyonunun Fourier bileşeni alınarak hesaplanır.

$$\chi(k) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{R=0}^{\infty} e^{-ikR_g} \chi(R_g) dR_g \quad (3.2.6)$$

Reaktif saçılma problemlerinde çıkış kanalının asimptotik bölgesinde saçılma ile ilgili bütün bilgileri ihtiva eden dalga fonksiyonu en kolay çıkış kanalının koordinatları cinsinden ifade edilir. Dolayısıyla, dalga fonksiyonunun herhangi bir zamanda, çıkış kanalı koordinatlarına dönüştürülmesi gerekir. Bu çalışmada başlangıç dalga fonksiyonu $t=0$ anında, denklem (3.2.5) de verildiği gibi giriş kanalı koordinatları cinsinden hesaplandı ve yayılıma başlamadan önce çıkış kanalı koordinatlarına dönüştürüldü. Dalga fonksiyonu giriş kanalı koordinatlarından çıkış kanalı koordinatlarına

$$\psi(R, r, \cos \gamma, t = 0) = \left[\frac{R r}{R_g r_g} \psi(R_g, r_g, \cos \gamma_g, t = 0) \right] \quad (3.2.7)$$

ifadesi kullanılarak dönüştürüldü [35].

3.3. Analiz İşlemi, Tesir Kesitleri ve Termal Hız Sabitlerinin Hesaplanması

Reaktif saçılma ile ilgili zamana bağlı kuantum mekaniksel hesaplamalarda genel olarak potansiyel enerji yüzeyi üzerinde, etkileşmenin olmadığı bir bölgede (giriş kanalı asimptotik bölgesi), bir başlangıç dalga paketi tanımlanır. Bu dalga paketi analitik veya nümerik olarak çıkış kanalı koordinatlarına dönüştürülür. Daha sonra dalga paketine bir momentum verilerek güçlü etkileşme bölgesine doğru hareketi sağlanır. Zamana bağlı Schrödinger denklemi çıkış kanalı koordinatları cinsinden tekrarlanan zaman adımları ile Bölüm 2 de açıklanan zamana bağlı yayılım metotlarından biri kullanılarak çözülür. Her zaman adımında çıkış kanalının asimptotik bölgesinde seçilen bir analiz çizgisi (veya düzlemi) üzerinde dalga paketi analiz edilir. Yayılım işlemine bütün dalga fonksiyonu güçlü etkileşme bölgesini terk edinceye kadar devam edilir.

Bu çalışmada zamana bağlı Schrödinger denklemi Bölüm 2 de anlatılan Reel Dalga Paketi metodu kullanılarak çözüldü. Bu nedenle dalga paketinin reel kısmı analiz edildi. Analiz çizgisi üzerinde dalga fonksiyonun reel kısmının ürün molekülün dönme kuantum durumları üzerinde iz düşümü

$$\phi_{v',j'}(r,t) = \int q(R = R_\infty, r, \gamma, t) \hat{P}_{j'}(\cos \gamma) \sin \gamma d\gamma \quad (3.3.1)$$

ile verilir. Zamana bağlı bu fonksiyonun ürün titreşim kuantum durumları üzerindeki iz düşümü ise

$$C_{v',j'}(t) = \int_{r=0}^{\infty} \phi_{v',j'}(r,t) \phi_{v',j'}(r) dr \quad (3.3.2)$$

şeklinde zamana bağlı katsayıları verir. Zamana bağlı katsayıların Fourier dönüşümü alınarak enerjiye bağlı genlikler

$$A_{v',j'}(E) = \frac{1}{2\pi} \int_{r=0}^{\infty} e^{\frac{iEt}{\hbar}} C_{v',j'}(t) dt \quad (3.3.3)$$

olarak elde edilir. Enerjiye bağlı genlikler başlangıç ve saçılan dalga fonksiyonları cinsinden

$$A_{v',j'}(R_\infty, E) = 4\pi\hbar \left[\frac{\mu_R}{2\pi\hbar^2 k_{v'}} \right]^{1/2} \frac{1}{2i} e^{ik_{v'}R} < \bar{\psi}_{v',j'}(R_\infty, r, \gamma, E) | \psi_{v,j}(R, r, \gamma, t=0) > \quad (3.3.4)$$

şeklinde gösterilir [53]. Burada $\bar{\psi}(R_\infty, r, \gamma, E)$, saçılma probleminde asimptotik davranışı temsil eden zamandan bağımsız bir düzlem dalgadır. Giriş kanalı koordinatları cinsinden asimptotik dalga fonksiyonu aşağıdaki şekilde ifade edilebilir [53].

$$\bar{\psi}_{\nu', j'}(R_g, r_g, \gamma_g, E) = -4\pi \left[\frac{\mu_{R_g}}{\hbar^2 2\pi k_{\nu'}} \right]^{\frac{1}{2}} \frac{1}{2i} \sum_{\nu', j'} S_{\nu', j'}^* \left[\frac{k_{\nu'}}{k_{\nu''}} \right]^{\frac{1}{2}} e^{ik_{\nu'} R_g} \phi_{\nu''}(r_g) \hat{P}_{j'}(\cos \gamma_g) \quad (3.3.5)$$

Denk.3.3.5 deki dalga fonksiyonunun değeri denk.3.3.4' da yerine yazılırsa enerjiye bağlı genlik ifadesi

$$A_{\nu', j'}(R_\infty, E) = 4\pi \hbar \left[\frac{\mu_R}{\hbar^2 2\pi k_{\nu'}} \right]^{\frac{1}{2}} \frac{1}{2i} e^{ik_{\nu'} R} \int_{R=0}^{\infty} \int_{r=0}^{\infty} \int_{\gamma} \left[-4\pi \left(\frac{\mu_{R_g}}{\hbar^2 2\pi k_{\nu'}} \right)^{\frac{1}{2}} \frac{1}{2i} \sum_{\nu', j'} S_{\nu', j'}^* \left[\frac{k_{\nu'}}{k_{\nu''}} \right]^{\frac{1}{2}} e^{-ik_{\nu'} R_g} \phi_{\nu''}(r_g) \hat{P}_{j'}(\cos \gamma_g) \right] \psi(R, r, \gamma, t=0) \sin \gamma d\gamma dR dr \quad (3.3.6)$$

olur. Başlangıç dalga fonksiyonunun değeri denk. 3.3.6 de yerine yazılırsa

$$A_{\nu', j'}(R_\infty, E) = 4\pi^2 \hbar \frac{(\mu_R \mu_{R_g})}{\hbar^2 2\pi k_{\nu'}} \cdot e^{ik_{\nu'} R_\infty} \int_{R=0}^{\infty} \int_{r=0}^{\infty} \int_{\gamma} \hat{P}_{j'}(\cos \gamma_g) \sin \gamma d\gamma \left[\sum_{\nu', j'} S_{\nu', j'}^* \left[\frac{k_{\nu'}}{k_{\nu''}} \right]^{\frac{1}{2}} \phi_{\nu''}(r) \chi(R) \phi_{\nu''}(r) \hat{P}_{j'}(\cos \gamma_g) dR dr \right] \quad (3.3.7)$$

elde edilir. Eğer $\nu'' \neq \nu'$ ise denklem(3.3.7)' deki $\int \phi_{\nu''}(r) \phi_{\nu'}(r) dr$ integrali sıfır olur. Böylece,

$$A_{\nu',j'}(R_\infty, E) = 4\pi^2 \hbar \frac{(\mu_R \mu_{R_g})}{\hbar^2 2\pi k_{\nu'}} \cdot e^{ik_{\nu'} R_\infty} \left[\frac{k_{\nu'}}{k_{\nu''}} \right]^{1/2} S_{\nu',j'}^* \int_{R=0}^{\infty} \int_{r=0}^{\infty} e^{-ik_{\nu'} R} \phi_{\nu''}(r) \phi_{\nu}(r) \chi(R) dR dr \quad (3.3.8)$$

$$A_{\nu',j'}(R_\infty, E) = 4\pi^2 \hbar \frac{(\mu_R \mu_{R_g})}{\hbar^2 2\pi k_{\nu'}} \cdot e^{ik_{\nu'} R_\infty} \left[\frac{k_{\nu'}}{k_{\nu''}} \right]^{1/2} S_{\nu',j'}^* \int_{r=0}^{\infty} \phi_{\nu}(r) dr \frac{1}{2\pi} \int_{R=0}^{\infty} e^{-ik_{\nu'} R} \psi(R, r, t=0) dR \quad (3.3.9)$$

bu denklemdeki $\frac{1}{2\pi} \int_{R=0}^{\infty} e^{-ik_{\nu'} R} \psi(R, r, t=0) dR = \chi(-k) \phi_{\nu}(r)$ ifadesi kullanılırsa

$$A_{\nu',j'}(R_\infty, E) = 4\pi^2 \hbar \frac{(\mu_R \mu_{R_g})}{\hbar^2 k_{\nu'}} \cdot e^{ik_{\nu'} R_\infty} \left[\frac{k_{\nu'}}{k_{\nu''}} \right]^{1/2} S_{\nu',j'}^* \chi(-k) \int_{r=0}^{\infty} \phi_{\nu}(r) \phi_{\nu}(r) dr \quad (3.3.10)$$

burada $\chi(-k)$ başlangıç öteleme dalga fonksiyonunun Fourier dönüşümüdür. İntegralin değeri 1'e eşit olduğundan enerjiye bağlı genlikler

$$A_{\nu',j'}(R_\infty, E) = 4\pi^2 \hbar \frac{(\mu_R \mu_{R_g})}{\hbar^2 k_{\nu'}} \cdot e^{ik_{\nu'} R_\infty} \left[\frac{k_{\nu'}}{k_{\nu''}} \right]^{1/2} S_{\nu',j'}^* \chi(-k) \quad (3.3.11)$$

olarak bulunur. Diğer taraftan Reel Dalga Paketi metodunda H operatörü $f(H)$ ile yer değiştirdiğinden yukarıdaki denklemlerde H ve E yerine sırasıyla

$$f(H) = -\frac{\hbar}{\Delta t} \cos^{-1}(H_s) \quad \text{ve} \quad f(E) = -\frac{\hbar}{\Delta t} \cos^{-1}(E_s) \quad (3.3.12)$$

yazılmalıdır. Denklem (3.3.12) dikkate alındığında dalga fonksiyonları arasında

$$\Psi(E) = \left| \frac{df}{dE} \right| \Psi(f) \quad \text{ve} \quad S_{vj,v'j'}(E) = \left| \frac{df}{dE} \right| S_{vj,v'j'}(f) \quad (3.3.13)$$

olduğu görülür. Böylece (3.3.11), (3.3.12) ve (3.3.13) denklemleri dikkate alındığında reel dalga paketi metodunda gelen ve saçılan dalgaların genliklerini birbirine bağlayan saçılma matrisi elamanlar

$$S_{v',j',v,j}(E) = \frac{\hbar^2 a_s}{\Delta t (1 - E_s)} \left(\frac{k_{v',j'} k_{v,j}}{\mu_R \mu_{R_g}} \right)^{1/2} \times \exp(-ik_{v',j'} R_{\beta,\infty}) \frac{2A_{v',j',v,j}(f)}{\chi(-k)} \quad (3.3.14)$$

olarak bulunur. Burada Δt zaman adımıdır. $E_s = a_s E + b_s$, ve $A_{v',j',v,j}(f)$, enerjiye bağlı genlikler ve $\chi(-k)$ ise başlangıç dalga fonksiyonun Gaussian kısmının Fourier dönüşümüdür.

$$\chi(-k) = \frac{1}{2\pi} \int_0^\infty e^{ikR_g} \chi(R_g) dR_g \quad (3.3.15)$$

saçılma matrisinin elemanlarının mutlak karesi kuantum seviyeleri arasındaki reaktif saçılma olasılıklarını verir.

$$P_{v'j',vj}(E) = \left| S_{v'j',vj}(E) \right|^2 \quad (3.3.16)$$

3.4. J>0 İçin Reaksiyon Olasılıklarının ve Tesir Kesitlerinin Hesaplanması

Toplam tesir kesitinin hesaplanabilmesi için bütün J (toplam açısal momentum kuantum sayısı) ve aynı zamanda K (Helicity kuantum sayısı) değerleri için saçılma matrisi elemanlarının bilinmesi gerekir. Böylece kısmi integral tesir kesitleri

$$P_{v,j}^J(E) = \frac{1}{2j+1} \sum_{v'} \sum_{j'} \sum_{K, K'} \left| S_{v'j'K' \leftarrow vjK}^J(E) \right|^2 \quad (3.4.1)$$

olarak hesaplanır. Toplam tesir kesitleri ise, kısmi tesir kesitlerin bütün J değerleri üzerinden toplanmasıyla bulunur.

$$\sigma_{v,j}(E) = \frac{\pi}{k_{v,j}^2} \sum_{J=0}^{\infty} (2J+1) P_{vj}^J(E) \quad (3.4.2)$$

Ancak kuantum mekaniksel olarak J>0 değerleri için zamana bağlı Schrödinger denklemini çözmek çok güçtür. Son yıllarda J>0 değerleri için reaksiyon olasılıklarını hesaplamak için bazı metotlar geliştirilmiş ise de bu metotlar gelişmiş bilgisayarların kullanımını gerektirmektedir. Bu nedenle bir takım yaklaşım teknikleri geliştirilmiştir. Bu tekniklerde J=0 kuantum durumu için hesaplanan S- matrisi elemanlarından faydalanılarak J > 0 kuantum durumlarına karşılık gelen S-matrisi elemanları hesaplanmaktadır. Ancak bu metotlarda Helicity kuantum sayısı dikkate alınmamaktadır. Bu tekniklerden en basiti J- kayma metodudur. Bu metotta J>0 için toplam reaksiyon ihtimaliyetleri J=0 kuantum durumu için hesaplanan reaksiyon ihtimaliyetleri cinsinden

$$P^J(E) = P^{J=0}(E - E_{shift}^J) \quad (3.4.3)$$

olarak hesaplanmaktadır [54,33]. Tanımlanan shifting enerjisi;

$$E_{shift}^J = \frac{\hbar^2 J(J+1)}{2\mu_R R_0^2} \quad (3.4.4)$$

ile verilir. Burada R_0 , A-BC 'nin denge mesafesi ve μ_R A-BC sisteminin indirgenmiş kütlesidir. J- kayma metodu minimum enerji yolu üzerinde bariyeri olan potansiyeller için iyi sonuçlar vermekte ancak bariyersiz potansiyeller için doğru sonuçlar vermemektedir [33].

3.5. Capture Modeli

Balint-Kurti ve diğ. [33] tarafından minimum enerji yolu üzerinde bariyeri olmayan potansiyeller için, $J > 0$ kuantum durumları için reaksiyon ihtimaliyetleri $J = 0$ durumu ihtimaliyetleri cinsinden

$$P^J(E) = P^{J=0}(E - V_J^*) \quad (3.5.1)$$

olarak hesaplanmıştır. Burada V_J^* , herhangi bir J değeri için

$$V_J^{eff}(R) = \langle vj|V|v'j' \rangle + \frac{\hbar^2}{2\mu_R R^2} J(J+1) \quad (3.5.2)$$

ile verilen efektif potansiyelin bariyer yüksekliğidir. Giriş kanalında efektif potansiyel her J değerinde farklı bir bariyer gösterir.

3.6. Reaksiyon Hız Sabiti

Genel olarak termal hız sabiti, herhangi bir sıcaklıkta reaktant ($A+BC$) veya ürün ($AB+C$) parçacıklarının konsantrasyonundaki değişim olarak tanımlanır. Bir $A+BC \rightarrow AB+C$ reaksiyonu için termal hız sabiti

$$-\frac{d[n_A]}{dt} = -\frac{d[n_{BC}]}{dt} = -\frac{d[n_C]}{dt} = -\frac{d[n_{AB}]}{dt} = \sum_{i,j} k_{i,j} [n_A][n_{BC}] \quad (3.6.1)$$

şeklinde yazılabilir [55]. Reaksiyon dinamiğinde kuantum mekaniksel olarak termal hız sabitleri, Maxwell Boltzmann dağılımı baz alınarak, bütün enerjiler veya hız vektörleri üzerinden toplam tesir kesitlerinin integre edilmesiyle elde edilir. $A + BC$ reaktif saçılma probleminde termal hız sabitleri

$$k_{v,j}(T) = \left(\frac{8k_B T}{\pi \mu} \right)^{1/2} (k_B T)^2 \int E_C e^{-E_C/k_B T} \sigma_{v,j}(E_C) dE_C \quad (3.6.2)$$

olarak hesaplanır. Burada k_B Boltzmann sabitidir ve $E_C = E - \epsilon_{v,j}$ çarpışma enerjisini temsil etmektedir.

4. $H(^2S)+FO(^2II)\rightarrow OH(^2II)+F(^2P)$ REAKTİF SAÇILMA PROBLEMİ

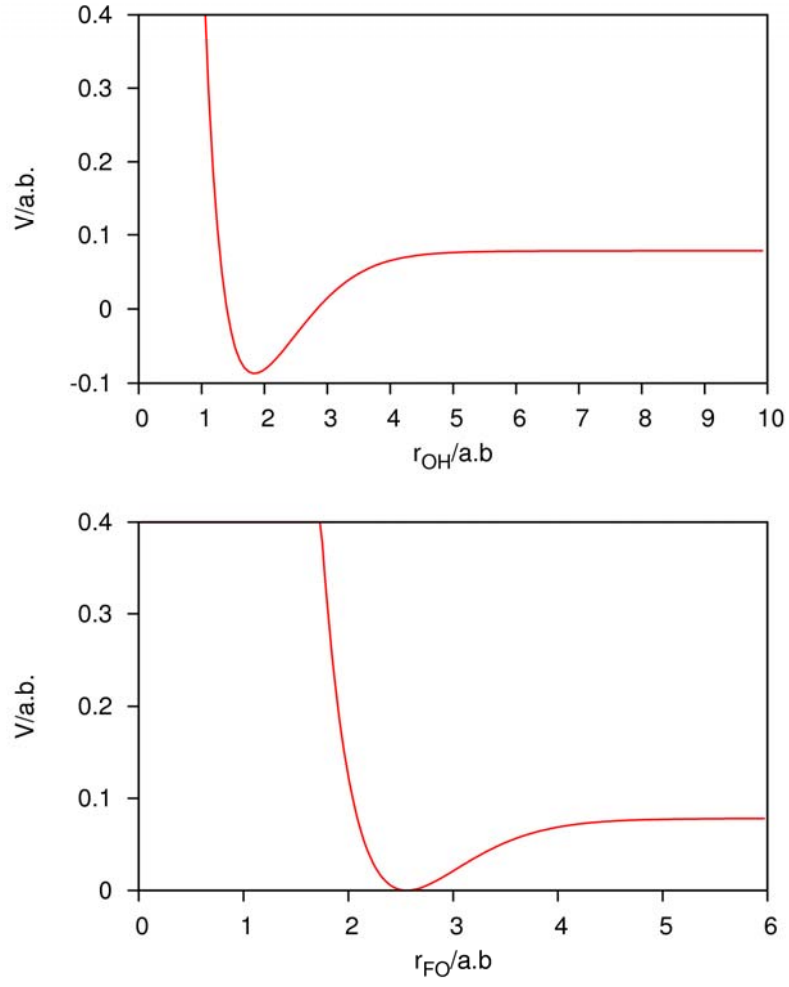
Oksijen kaynağı olan reaksiyonlar astrokimyada en önemli reaksiyonlardır. Bu reaksiyonlar içerisinde ozondaki oksijenin azalmasına sebep olan, hidrojen içeren halojenler ile oksijenin reaksiyonu özel öneme sahiptir. Bu tür reaksiyonların kuantum mekaniksel incelenmesi üç boyutlu kesişen elektronik potansiyel enerji yüzeylerini içermesinden dolayı oldukça zordur. HOF sistemi genellikle oksijen kaynağı olan reaksiyonlar için model olarak düşünülür. HOF sisteminin taban triplet $^3A''$ ve $^3A'$ durumu potansiyel enerji yüzeyleri ilk olarak MRCI tekniği kullanılarak Gomez-Carrasco ve diğerleri tarafından hesaplanmıştır [56]. Ab initio tekniği kullanılarak hesaplanan 8069 potansiyel değerine Reydbery koordinatları cinsinden iki ve üç terimli polinomlar cinsinden analitik bir fonksiyon uyarlandı. Daha sonra, Dunning ve diğerleri [57,60] tarafından yeniden hesaplanan taban $^3A''$ potansiyel enerji yüzeyi kullanılarak Gomez-Carrasco ve diğerleri tarafından $F(^2P)+OH(^2\Pi)\rightarrow O(^3P)+HF(^1\Sigma^+)$ reaksiyonu hem kuantum dalga paketi metodu ile hem de klasik yörünge metodu ile incelendi [58,59]. Bu sistem için üç boyutlu uyarılmış $2^3A''$ ve $1^3A'$ triplet potansiyel enerji fonksiyonları da aynı şekilde Dunning ve diğerleri tarafından hesaplandı [32] ve bu potansiyeller kullanılarak Centrifugal Sudden yaklaşımına dayanan kuantum dalga paketi hesapları gerçekleştirildi.

Yukarıda kısaca özetlenen çalışmaların tamamı $F(^2P)+OH(^2\Pi)\rightarrow O(^3P)+HF(^1\Sigma^+)$ reaksiyonu üzerine taban ve uyarılmış potansiyel enerji yüzeyleri kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Ancak bu şekliyle reaksiyon *ağır atom + ağır-hafif atom $\rightarrow$ ağır atom + ağır-hafif atom* düzeninde olup kuantum mekaniksel olarak çalışması kolay bir reaksiyondur. Diğer taraftan *hafif atom + ağır-ağır atom $\rightarrow$ ağır-hafif atom + ağır atom* düzeninde bir reaksiyonu kuantum mekaniksel olarak çalışmak daha zordur.

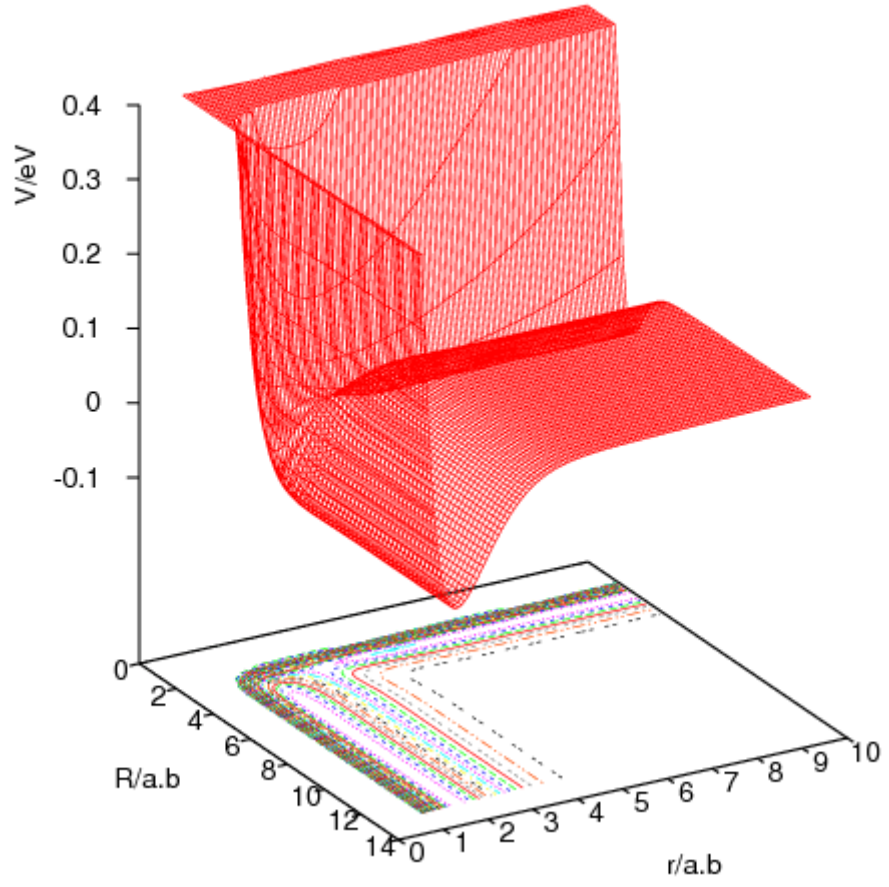
Bu nedenle bu tez çalışmasının amacı; daha önce HOF sistemi için yapılmamış *hafif atom + ağır-ağır atom $\rightarrow$ ağır-hafif atom + ağır atom* düzeninde olan $H(^2S)+FO(^2II)\rightarrow OH(^2II)+F(^2P)$ reaktif saçılma problemi kuantum dalga paketi metodu kullanılarak incelenmiştir. Böylece *hafif atom + ağır-ağır atom $\rightarrow$ ağır-hafif atom + ağır atom* düzeninde bir reaksiyonda kinematik etkiler araştırılmıştır.

5. SONUÇ VE TARTIŞMA

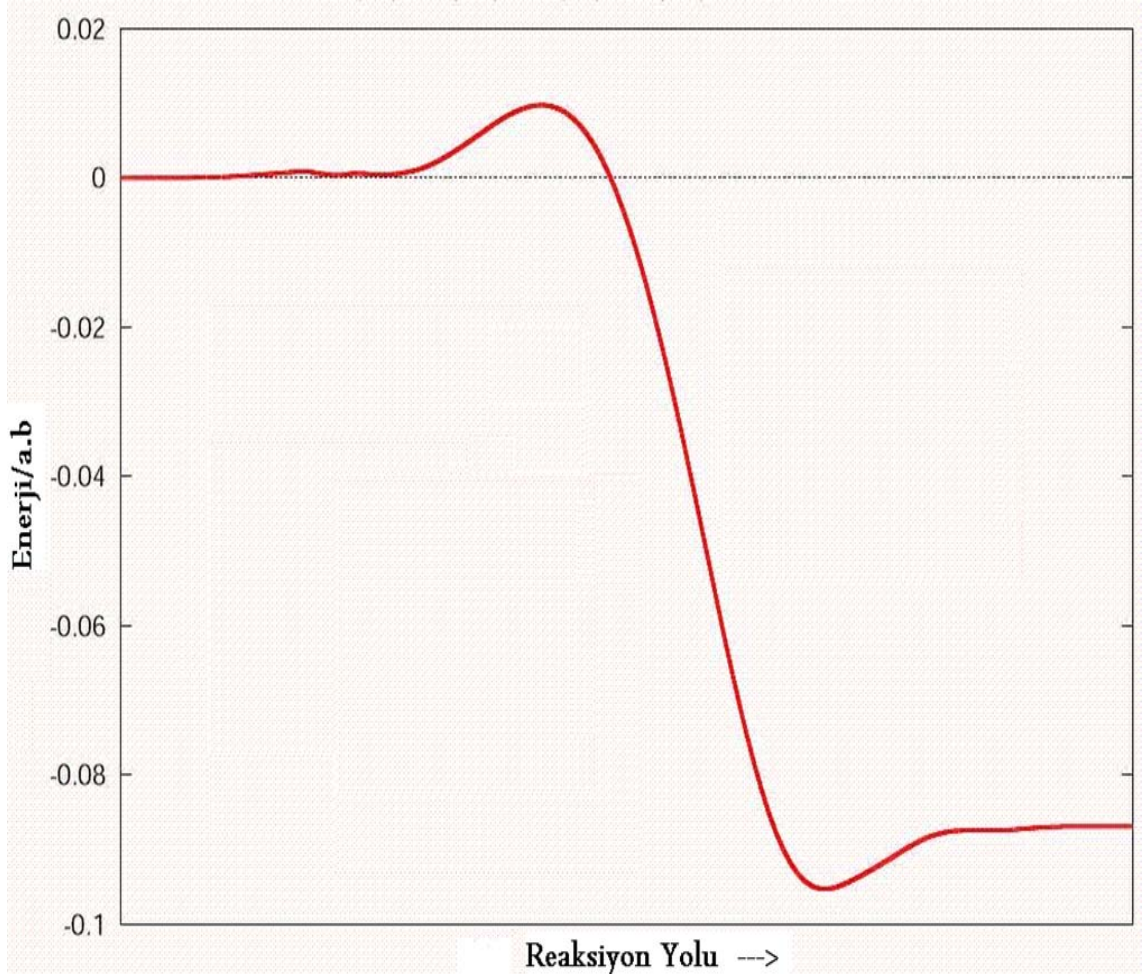
Şekil-4.1 de reaktant FO ve ürün OH molekülleri için potansiyel enerji fonksiyonları verilmiştir. Reaktant ve ürün moleküllerinin potansiyel çukurları dikkate alındığında $H(^2S)+FO(^2II) \rightarrow OH(^2II) + F(^2P)$ reaksiyonunun ekzotermik bir reaksiyon olduğu görülmektedir. Ayrıca sıfır nokta enerjileri dikkate alındığında da reaksiyonun ekzotermik olduğu görülür. Şekil-4.2 de $\gamma=180^\circ$ de Jacobi koordinatları R ve r cinsinden potansiyel enerji yüzeyinin üç boyutta ve kontür çizimleri verilmiştir. Bu şekilde de reaksiyonun ekzotermik olduğu, yani ürün kanalı potansiyel çukurunun giriş kanalı potansiyel çukurundan daha düşük olduğu görülmektedir. Şekil-4.3 de $H(^2S)+FO(^2II) \rightarrow OH(^2II) + F(^2P)$ reaksiyonunun minimum enerji yolu verilmiştir. Potansiyel enerji yüzeyinin sıfır değeri giriş kanalının asimptotik düzeninde potansiyelin minimumu sıfır olacak şekilde ayarlanmıştır. Şekilde görüldüğü gibi giriş ve çıkış kanalları açık bir şekilde bir birinden ayrılmıştır. Minimum enerji yolu üzerinde, giriş kanalında, $r_{OH}=3.214$ a.b, $r_{FO}=2.707$ a.b ve $\gamma=123.3^\circ$ geometrik düzene karşılık gelen 0.2653073 eV enerjili bir potansiyel engeli bulunmaktadır. Çıkış kanalı ise $r_{OH}=1.864$ a.b , $r_{FO}=3.561$ a.b ve $\gamma=93.5^\circ$ geometrik düzene karşılık gelen ve 2.5932083 eV derinliğindeki bir potansiyel kuyusuna sahiptir. Reaksiyon 2.3646359 eV enerjili ekzotermik bir reaksiyondur. Sıfır nokta enerjileri ilave edildiğinde ekzotermik enerjisi 0.2965999 eV olmaktadır.



Şekil 4.1. Reaktant ve ürün molekülünün potansiyel enerji fonksiyonu



Şekil 4.2. Potansiyel enerji yüzeyinin $\gamma=180^\circ$ için üç boyutlu ve kontur çizimi

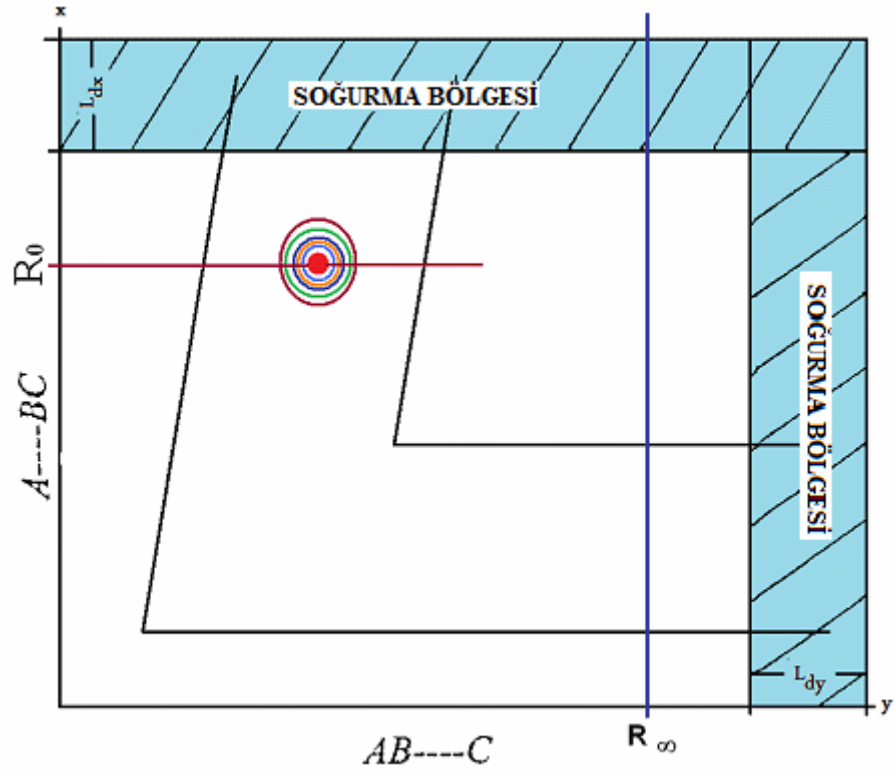


Şekil 4.3. $\text{H}(^2\text{S}) + \text{FO}(^2\Pi) \rightarrow \text{OH}(^2\Pi) + \text{F}(^2\text{P})$ reaksiyonun minimum enerji yolu

Bu çalışmada kuantum reel dalga paketi metodu kullanılarak taban $^3A'$ durumu potansiyel enerji yüzeyi üzerinde toplam açısal momentum kuantum sayısının sıfır değeri için ($J = 0$) $H(^2S)+FO(^2\Pi)\rightarrow OH(^2\Pi)+F(^2P)$ reaktif saçılmasında bireysel kuantum seviyeleri arasındaki reaksiyon ihtimaliyetleri ve toplam reaksiyon ihtimaliyetleri (kısmi diferansiyel tesir kesitleri) hesaplandı. Daha sonra Capture Modeli [33] kullanılarak, $J > 0$ kuantum durumları için toplam reaksiyon ihtimaliyetleri hesaplandı. Bütün J kuantum durumları üzerinden kısmi diferansiyel tesir kesitleri toplanarak toplam reaksiyon tesir kesitleri hesaplandı. Elde edilen toplam tesir kesitlerinin Boltzmann dağılımına göre, mevcut olan enerji aralığı üzerinden toplamı alınarak termal reaksiyon hız sabitleri hesaplandı.

Reaktif saçılmanın zamana bağlı kuantum metodu ile incelenmesinde başlangıç dalga fonksiyonu giriş kanalının asimptotik bölgesine yerleştirilir. Dalga paketinin potansiyel enerji yüzeyi üzerinde ilerlemesini sağlamak için bir kinetik enerji verildi. Zamana bağlı Schrödinger denklemi Reel Dalga Paketi metodu ile tekrarlanan küçük zaman adımları için çözülerek dalga paketinin potansiyel enerji yüzeyi üzerinde yayılımı sağlandı.

Dalga paketi potansiyel enerji yüzeyi üzerinde ilerlerken bir kısmı potansiyel bariyerini aşarak reaktif saçılmaya sebep olacaktır. Bu nedenle, kuantum mekaniksel olarak ürün kanalının (reaktif kanalın) asimptotik bölgesinde hesaplanan olasılık akı yoğunluğunun gelen akı yoğunluğuna oranı reaktif saçılma ihtimaliyetini verecektir. Bu amaçla, reaksiyonun ürün kanalının asimptotik bölgesinde Şekil-4.4' de gösterildiği gibi bir analiz çizgisi (R_∞) seçildi ve her zaman adımında bu analiz çizgisi üzerinde dalga fonksiyonu analiz edildi. Dalga paketinin yayılımına bütün dalga paketi etkileşme bölgesinden ayrılıncaya kadar devam edildi. Bunun için her zaman adımında dalga fonksiyonunun normu kontrol edildi. Hesaplamalar için kullanılan parametreler Tablo-1' de verilmiştir.



Şekil 4.4. Potansiyel enerji yüzeyi üzerinde başlangıç parametrelerinin belirlenmesi

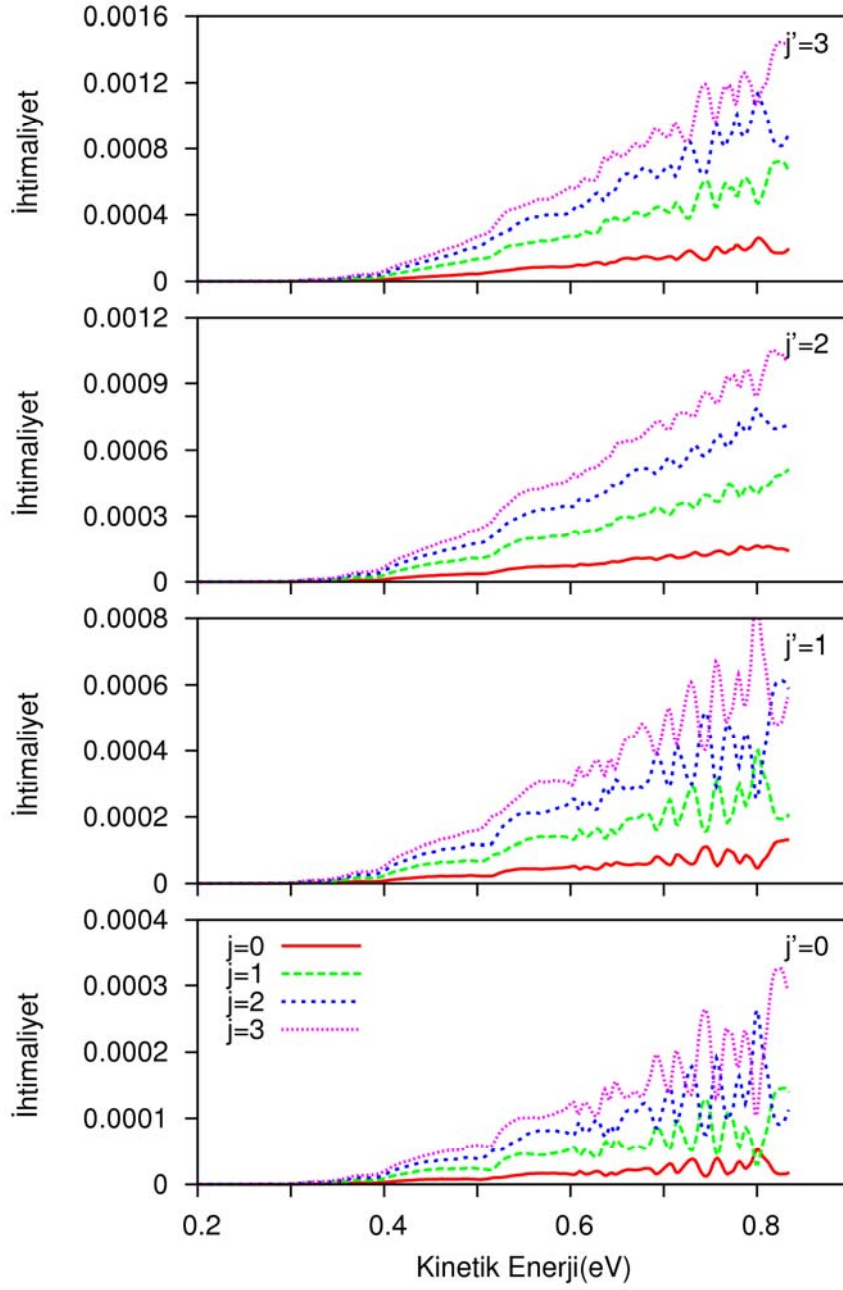
Tablo–1. Hesaplamalarda Kullanılan Parametreler

Parametre Tanımı	Parametre Gösterimi ve Değeri (Atomik Birimler cinsinden verilmiştir)
Saçılma koordinat aralığı	$R_{\min}=0$ $R_{\max}=13.5$
R üzerindeki grid noktalarının sayısı	300
İki atomlu koordinat aralığı	$r_{\min}=0.5$ $r_{\max}=11.5$
r üzerindeki grid noktalarının sayısı	128
Açısal baz fonksiyonlarının sayısı	100
Başlangıç dalga paketinin merkezi	$R_0=6.0$
Gausiyen genişlik faktörü	$\sigma = 1.2$
Başlangıç kinetik enerji	$E_0=0.25$
Analiz çizgisinin konumu	$R_\infty=9.0$
Δt	50
Toplam Yayılım Zamanı	20 000

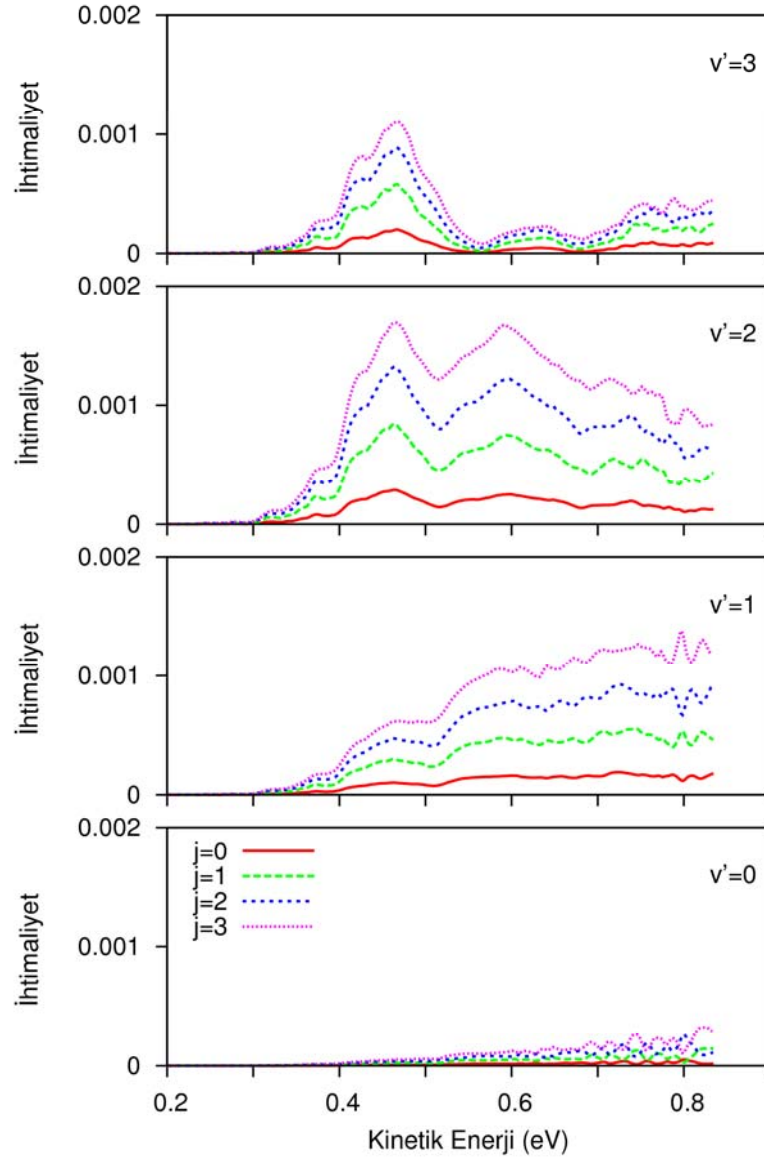
Şekil-4.5'te kinetik enerjinin bir fonksiyonu olarak $H(^2S) + FO(^2\Pi)(v=0, j) \rightarrow OH(^2\Pi)(v'=0, j') + F(^2P)$ reaksiyonu için bireysel kuantum seviyeleri arasındaki reaktif saçılma ihtimaliyetleri verilmiştir. Reaksiyon olasılıkları, ürün dönme kuantum sayısının bütün değerlerinde eşik davranışı göstermekte ve çarpışma enerjisiyle artan bir yapı göstermektedir. Diğer taraftan yüksek enerji bölgesinde reaksiyon ihtimaliyetlerinde hafif salınımlar bütün j' değerlerinde görülmektedir. Aynı grafiklerden reaksiyon ihtimaliyetlerinin reaktant dönme kuantum sayısına göre de arttıkları görülmektedir.

Şekil-4.6 $H(^2S) + FO(^2\Pi)(v=0, j) \rightarrow OH(^2\Pi)(v', j'=0) + F(^2P)$ reaksiyonu için reaksiyon ihtimaliyetleri verilmiştir. Şekilden reaksiyon ihtimaliyetlerinin aynı reaktant dönme kuantum sayısı, fakat farklı ürün titreşim kuantum sayısı değerlerinde aynı temel yapıyı gösterdikleri açık olarak görülmektedir.

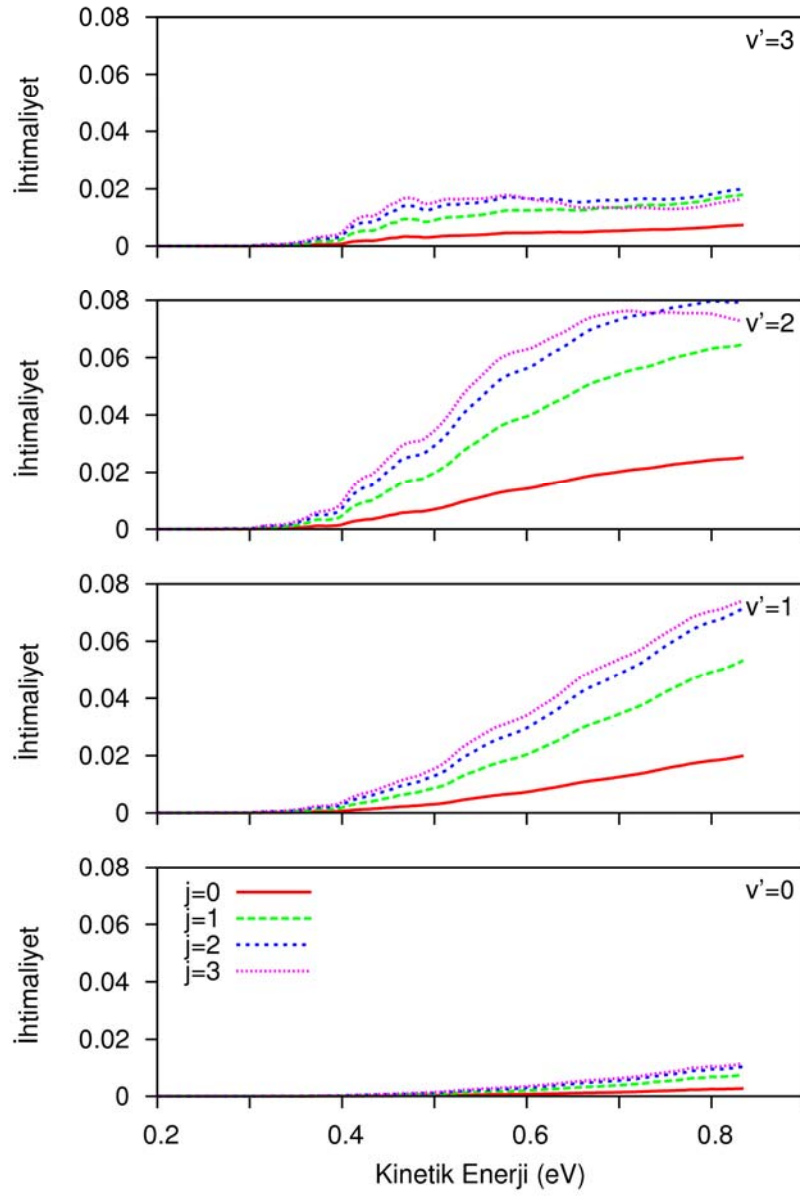
Şekil-4.7 te kinetik enerjinin bir fonksiyonu olarak $H(^2S) + FO(^2\Pi)(v=0, j) \rightarrow OH(^2\Pi)(v', \Sigma j') + F(^2P)$ için reaksiyon ihtimaliyetleri verilmiştir. Şekilde görüldüğü gibi, bütün ürün dönme kuantum durumları üzerinden toplandıklarında reaksiyon olasılıklarında Şekil-4.6 da aynı reaktant dönme kuantum durumlarında görülen temel yapının kaybolduğu görülmektedir. Dolayısıyla reaktif saçılma ihtimaliyetlerinin ürün titreşim ve dönme kuantum durumlarına bağlı olarak değiştiği görülmektedir. Şekil-4.5, 4.6 ve 4.7 birlikte değerlendirildiğinde potansiyel enerji yüzeyi ürün kanalında bir potansiyel kuyusuna sahip olduğundan, reaksiyon ihtimaliyetlerinin daha ziyade ürün titreşim ve dönme kuantum durumlarına bağımlılık göstermesi beklenen bir sonuçtur.



Şekil 4 5. $\text{H}(^2\text{S}) + \text{FO}(^2\Pi)(v=0, j) \rightarrow \text{OH}(^2\Pi)(v'=0, j') + \text{F}(^2\text{P})$ reaksiyonu için reaksiyon ihtimaliyetleri



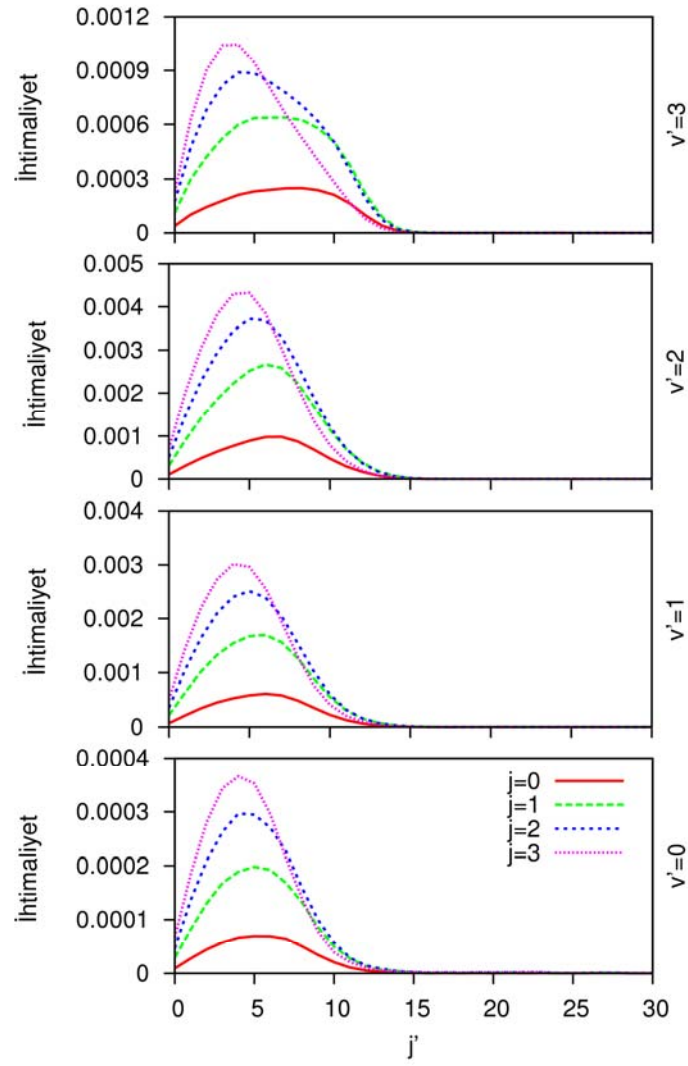
Şekil 4.6. $\text{H}(^2\text{S}) + \text{FO}(^2\Pi)(v=0, j) \rightarrow \text{OH}(^2\Pi)(v', j'=0) + \text{F}(^2\text{P})$ reaksiyonu için reaksiyon ihtimaliyetleri



Şekil 4 7. $\text{H}(^2\text{S}) + \text{FO}(^2\Pi)(v=0, j) \rightarrow \text{OH}(^2\Pi)(v', \Sigma j') + \text{F}(^2\text{P})$ reaksiyonu için reaksiyon ihtimaliyetleri

Şekil-4.8 de 0.2-0.85 eV kinetik enerji aralığında ortalaması alınmış ürün dönme kuantum dağılımları gösterilmektedir. Şekilde görüldüğü gibi aynı ürün titreşim kuantum durumuna karşılık gelen ürün dönme kuantum dağılımları benzer temel yapıyı göstermektedir. Ancak farklı ürün titreşim kuantum durumları için ürün dönme kuantum dağılımları karşılaştırıldığında, v' artıkça, daha fazla ürün dönme kuantum durumunun uyarıldığı görülmektedir.

Şekil-4.9 da $H(^2S) + FO(^2\Pi)(v = 0, j) \rightarrow OH(^2\Pi) + F(^2P)$ reaktif saçılması için bütün ürün titreşim ve dönme kuantum durumları üzerinden toplanmış reaksiyon ihtimaliyetleri (kısmi diferansiyel tesir kesitleri) verilmiştir. Şekilde görüldüğü gibi, toplam geçiş olasılıkları enerjiye bağlı olarak artmaktadır. Ayrıca, toplam reaktif saçılma ihtimaliyetlerinin bütün enerji aralığı üzerinde herhangi bir rezonans yapı sergilemedikleri görülmektedir. Reaksiyon ihtimaliyetlerinde görülen bu rezonansız yapı potansiyel enerji yüzeyinin bir karakteristiğidir. Her iki reaksiyon kanalında derin olmayan potansiyel kuyularının olması ve reaksiyonun ekzotermik olmasından dolayı kuantum mekaniksel olarak reaksiyonun direkt gerçekleşmesi beklenmektedir. Toplam reaksiyon ihtimaliyetlerinin eşik değerinden itibaren artması ve rezonans yapıların görünmemesi kuantum mekaniksel olarak beklenen sonuçla tam uyum içindedir. Aynı şekilde toplam reaksiyon ihtimaliyetlerinin 0.265 eV kinetik enerji değerinde eşik davranışı göstermesi de giriş kanalında bir reaksiyon bariyerinin bulunmasından kaynaklanmaktadır.



Şekil 4.8. Bütün enerji aralığı üzerinden ortalama alınarak hesaplanan ürün dönme kuantum durumu dağılımları

Şekil-4.10'de FO molekülünün $\nu = 0$, $j = 0$ kuantum durumuna karşılık gelen integral tesir kesitleri verilmiştir. Tesir kesitleri enerjiye bağlı olarak artmaktadır ve giriş kanalındaki bariyerden dolayı eşik (threshold) davranışı göstermektedir. Toplam reaksiyon ihtimaliyetlerine benzer şekilde tesir kesitlerinde de rezonans yapılar mevcut değildir.

Şekil-4.11'de $\nu = 0$, $j = 0$ başlangıç kuantum durumu için reaksiyon hız sabitinin sıcaklığa bağlı değişimi gösterilmektedir. Reaksiyon hız sabitleri sıcaklığa bağlı olarak lineer bir şekilde artmakta ve eşik davranışı göstermektedir.

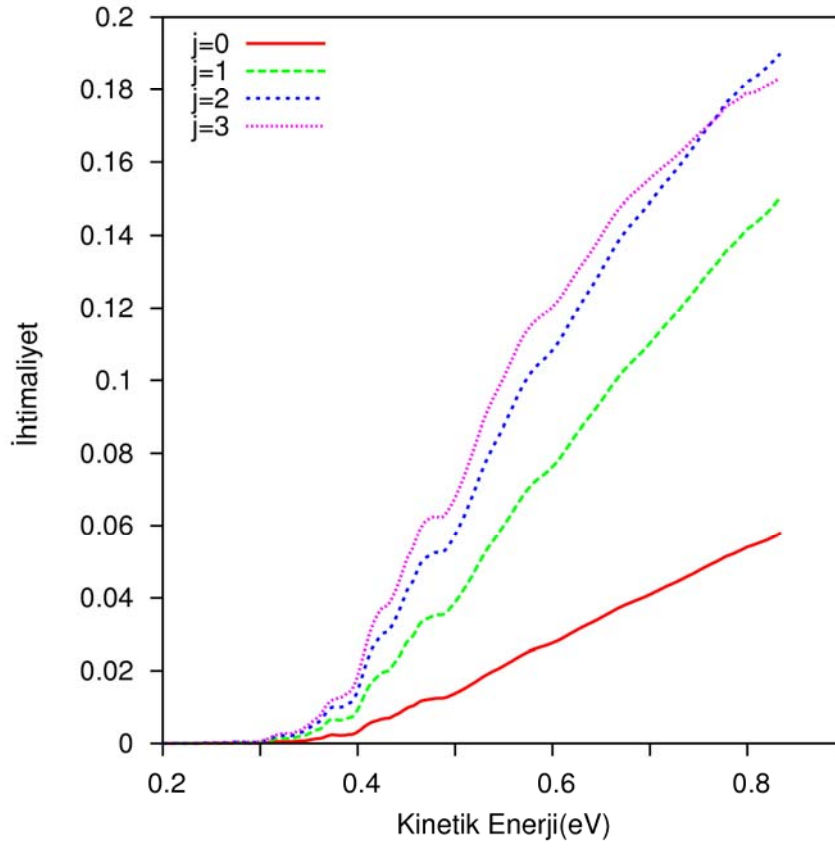
Elde edilen sonuçların doğruluğunu test etmek için reaksiyon dinamiğinde genel olarak izlenen iki yol vardır. Bunlardan ilki, kuantum mekaniksel reaksiyon tesir kesitleri ile reaksiyon hız sabitlerini aynı zamanda deneysel olarak da ölçülebilen değerler ile karşılaştırmaktır. Ancak reaksiyon kinetiğinde bir çok reaksiyon için deneysel olarak sınırlı data mevcuttur. Bu nedenle ikinci yol olarak nümerik olarak hesaplanan sonuçlar kendi içinde test edilir. Bu maksatla bu çalışmada çeşitli testler yapılmıştır. Bu testlerden ilki R , r ve γ koordinatlarında yeterli sayıda grid noktasının kullanıldığına test edilmesidir. Ancak, her üç koordinatta grid noktalarının sayısını arttırmak teknik olarak uygun değildir. Bu nedenle her bir koordinat kendi içinde test edilir.

Şekil-4.12 de R koordinatı boyunca kullanılan grid noktalarının üç farklı değeri ($N_x = 256, 300, 320$) için toplam reaksiyon ihtimaliyetleri verilmiştir. Şekilden $N_x = 256$ değerinde sonuçların yakınsamadığı, ancak $N_x = 300$ ve 320 değerlerinde sonuçların tam olarak yakınsadığı görülmektedir.

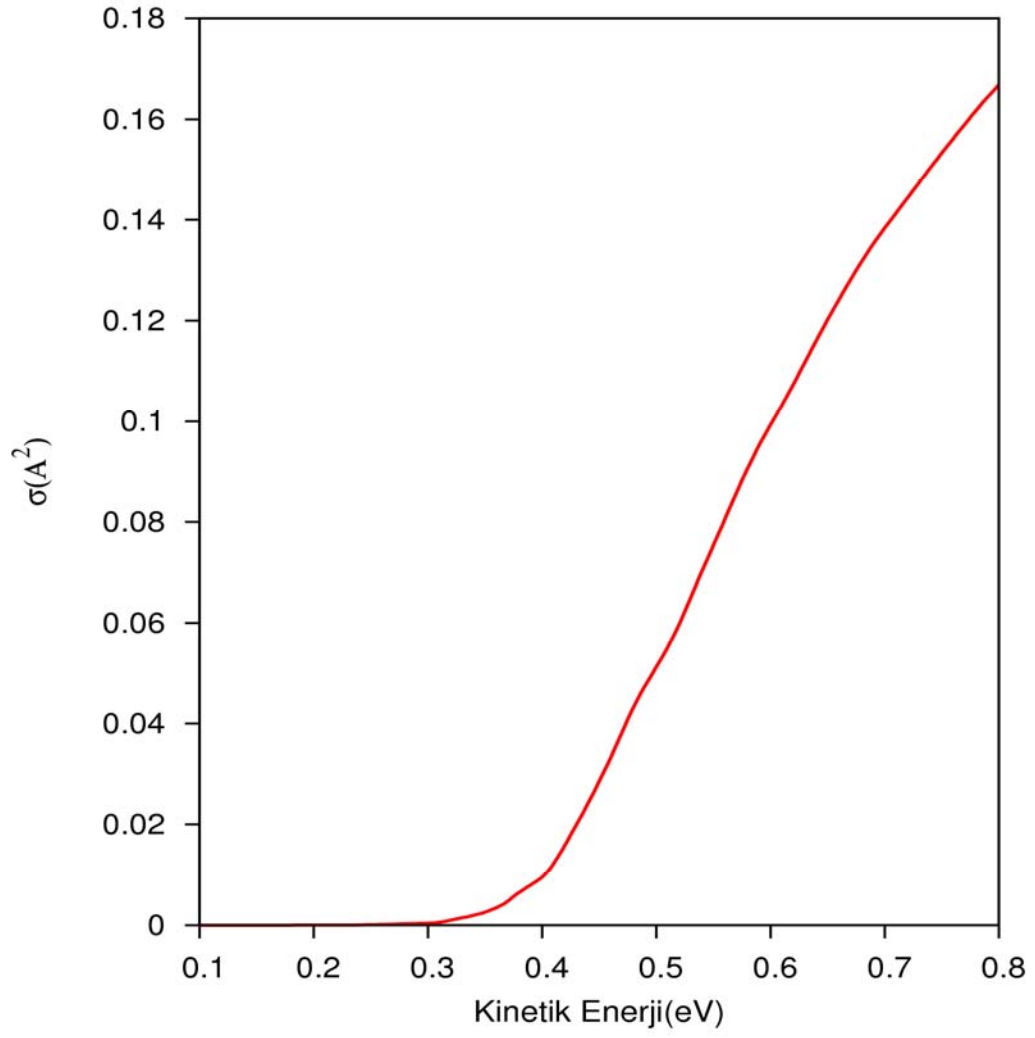
Şekil-4.13 de dönme durumu baz fonksiyonlarının (bu değer aynı zamanda açılal grid noktalarının sayısına eşit olarak alınmıştır) iki farklı değeri için ($j_{\max} = 100$ ve 130) toplam reaksiyon ihtimaliyetleri verilmiştir. Görüldüğü gibi, her iki değer için reaksiyon ihtimaliyetleri aynıdır. Dolayısıyla $j_{\max} = 100$ değeri sonuçların yakınsaması için yeterlidir.

Şekil-4.14 de çeşitli $t=20.000$ a.b ve 40.000 a.b yayılım zamanları için reaksiyon olasılıkları verilmiştir. Buna göre her iki değerde reaksiyon olasılıkları tamamen aynıdır. Bu

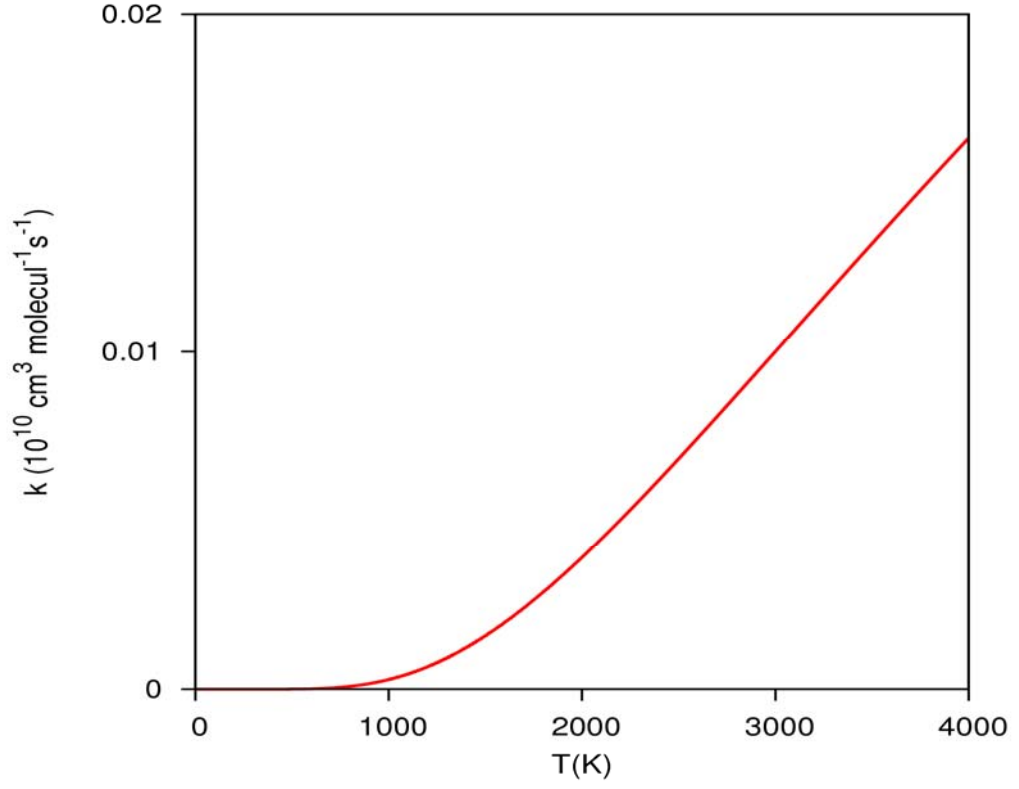
nedenle bu reaksiyonda doğru sonuçları elde edebilmek için (sonuçların yakınsaması için) toplam yayılım zamanını 20.000 a.b. seçmek yeterlidir.



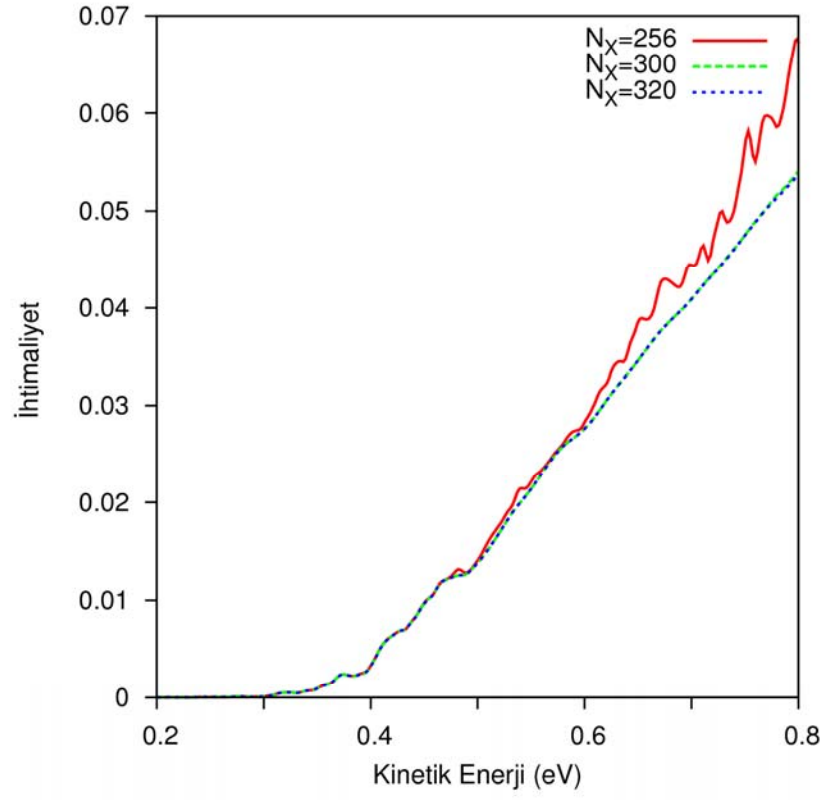
Şekil 4 9. Toplam reaksiyon ihtimaliyetleri



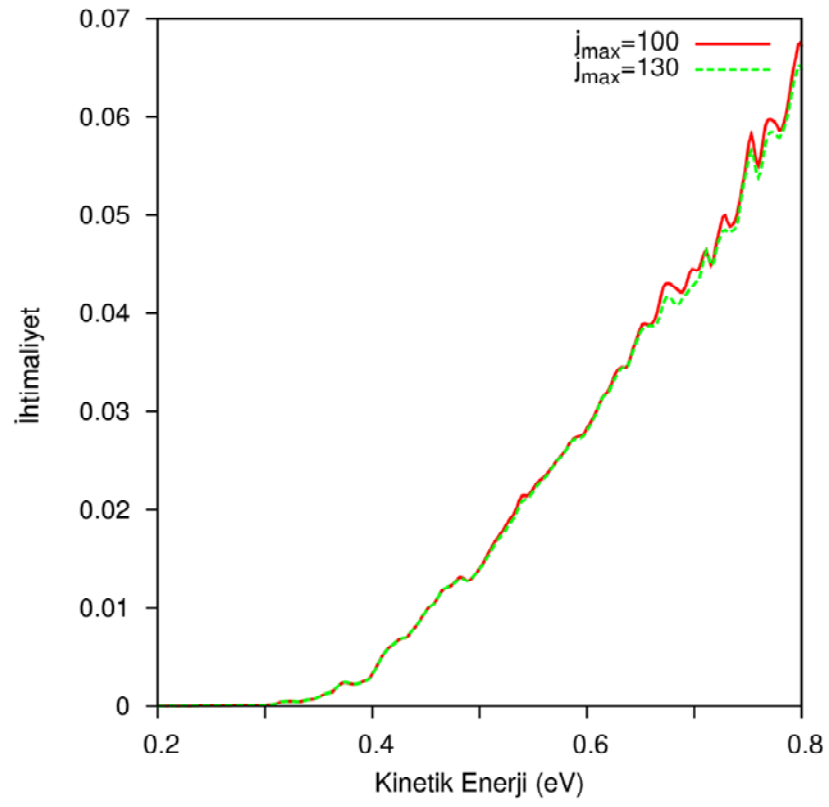
Şekil 4.10. $\nu = 0, j = 0$ başlangıç kuantum durumu için toplam reaksiyon tesir kesitlerinin çarpışma enerjisine göre değişimi



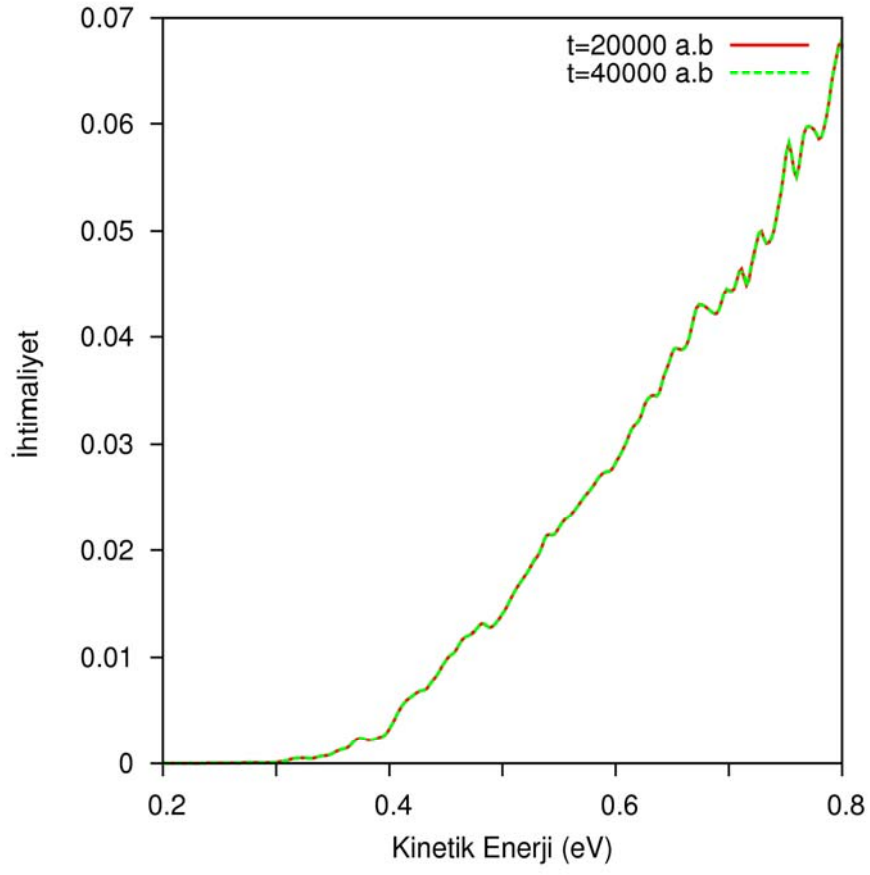
Şekil 4.11. $\nu = 0$, $j = 0$ başlangıç kuantum durumu için reaksiyon hız sabitinin sıcaklığa göre değişimi



Şekil 4.12. N_x grid noktalarının farklı değerleri için toplam reaksiyon ihtimaliyetleri



Şekil 4.13. N_j grid noktalarının farklı değerleri için toplam reaksiyon ihtimaliyetleri



Şekil 4.14. Farklı yayılım zamanları için toplam reaksiyon ihtimaliyetleri

6. KAYNAKLAR

- 1- Rapp, D. Ve Kassal, T. The Theory of Vibrational Energy Transfer Between Simple Molecules In Nonreactive Collisions, Chem. Phys.,69, 61 (1969).
- 2- Shin, H. K., Dynamics of Molecular Collisions, Part A, Plenum Press, New York, 131 (1976).
- 3- Duff, James W. Ve Truhlar, Donald G., Test of Semiclassical Treatments of Vibrational-Translational Energy Transfer In Collinear Collisions of Helium With Hydrogen Molecules, Chem. Phys., 9, 243 (1975).
- 4- Billing, G. Due, Semi-Classical Calculations of Rotational/Vibrational Transitions In He-H₂, Chem. Phys., 9, 359 (1975).
- 5- Taylor, J. R. , The Quantum Theory of Nonrelativistic Collisions (Willey, Newyork) 427s (1972).
- 6- Gordon, R.G. , Quantum Scattering Using Piecewise Analytical Solutions, Methods In Comp. Phys., 10,81 (1971).
- 7- Baer , M. , The General Theory of Reactivite Scattering: The Differancial Equation Approach, Theory Chemical Reaction Dynamics, Crc Pres, Inc., Baco Raton, Florida, 156s (1985).
- 8- Kouri, D.J. Ve Mowrey, R.C., Close Coupling-Wave Packet Formalism For Gas Phase Nonreactive Atom-Diatom Collisions, J. Chem. Phys., 86, 2087 (1987).
- 9- Clary, D.C., Coupled-Channel Calculations On Energy Transfer, Photochemistry and Reactions of Polyatomic Molecules, J. Phys. Chem., 91, 1718 (1987).
- 10- Ranking, C.C. and Light , J., Quantum Solution of Collinear Reactive Systems: H+Cl₂ To HCl+Cl, Chem.Phys.Lett., 51,1701 (1969).
- 11- Pack , R.T and Parker, G.A. , Quantum Reactive Scattering In Three Dimensional Using Hyperspherical (Aph) Coordinates Theory, J. Chem.Phys., 87,3888-3919 (1987).
- 12- Saxon , R.P. and Light , J.C. , Quantum Calculations of Planar Reactive H+H₂ . 2. Application J.Chem.Phys.,56,3835 (1972).
- 13- Elkowitz, A.B. and Wyatt, R.E., Quantum Mechanical Reaction Cross Sections For The Three – Dimensional Hydrogen Exchange Reaction J. Chem. Phys.,62,2504 (1975).

- 14- Kupperman, A. and Hipes, P.G., , Three Dimensional Quantum Mechanical Reactive Scattering Hyperspherical Coordinates, J. Chem.Phys., 84,5692 (1986).
- 15- Baer , M. And Kouri , D.J., Exact Quantum Cross Sections For A 3- Dimensional Angle Dependent Model For 3 Body Rections Chem. Phys.Lett.,11,238 (1971).
- 16- Kuppermann A., Accurate Quarntum calculation of Reactive Systems Theoretic Chmeistry, Advances and Prespectives. 6A, 79 (1981).
- 17- Kosloff, D. and Kosllof, R., A Fourier Method Solutions For The Time Dependent Schrödinger Equations As A Tool In Molecular Dynamics J. Comput.Phys., 52,35 (1983).
- 18- Mazur , J. and Rubin, J.R., Quantum- Mechanical Calculation of The Probability of An Exchange Reaction For Constrained Linear Encounters , J. Chem. Phys., 31,1395 (1959).
- 19- Edward , A. Mc Collough , Jr. and Wyatt,R.E., Quantum Dynamics of The Collinear (H, H₂) Reaction, J.Chem.Phys., 51,1253 (1969).
- 20- Aşkar, A. Ve Çakmak, C.S., Explicit Integration For The Time-Dependent Schrödinger Equation For Collision Problems, J. Chem. Phys., 68, 2794 (1978).
- 21- Feit, M.D., Fleck, J.A. Ve Steiger, A., Solution of The Schrödinger Equation By A Spectral Method, J. Comp. Phys., 47, 412 (1982).
- 22- Tal-Ezer, H. and Kosloff, R., An Accurate And Efficient Scheme For Propagation The Time Dependent Schrödinger Equation , J. Chem.Phys., 81,3967 (1984).
- 23- Gray , S.K., Balint-Kurti, G.G., Quantum Dynamics With Real Wave Packets, Including Application To Three Dimensional (J= 0) D+H₂ → HD+H Reactive Scattering J.Chem.Phys.,108,950 (1998).
- 24- Pilling, J.M., and Seakings, W.P., , Reaction, Kinetics, School of Chem., University of Leeds Oxford University Press, 305s (1999).
- 25- Oturak, H., Ne+H₂⁺ İnelastik Saçılmasının Zamana Bağlı Kuantum Metodu İle İncelenmesi, Doktora Tezi , Süleyman Demirel Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü 66s (2002).
- 26- Göğtaş ,F., Balint-Kurti, G.G., and Offer, A.R., Journal of Chem.Phys., 104(20),7927-7939 (1996).

- 27- Balint – Kurti, G.G.; Göğtaş, F.; Mort, S.P.; Offer, A.R; Lagana, A; Garvasi, O. J. Chem. Phys., 99, 9567 (1993).
- 28- Neuhauser, D., Baer M., Judson, R. S., and Kouri, D. J., J. Chem. Phys., 93, 312 (1990)
- 29- Zhang D. H., and Zhang J. Z. H., J. Chem. Phys., 101, 3671 (1994).
- 30- R. A. Kendall, T. H. Dunning, Jr., and R.J. Harrison, J. Chem. Phys., 96, 6796 (1992).
- 31- T.H. Dunning, Jr., J. Chem. Phys., 90, 1007 (1989).
- 32- S. Gomez- Carrasco, O. Roncero, L. Gonzalez-Sanchez, M.L. Hernandez, J. M. Alvarino, M. Paniagua, and A. Aguado, J. Chem. Phys., 123, 1143310 (2005).
- 33- Miquel, I., Gonzalez, M., Sayos, R., Balint-Kurti, G.G., Gray, S.K., Goldfield, E.M., Quantum Reactive Scattering Calculations of Cross Sections and Rate Constants For the $\text{He} + \text{N} + \text{O}_2 \rightarrow \text{NO} + \text{O}$ Reaction, J. Chem. Phys., 118, 3111 (2003).
- 34- R. Chen and H. Guo, J. Chem. Phys., 105, 3569 (1996).
- 35- Göğtaş, F., Time-Dependent Quantum Dynamics of Reactive Scattering: $\text{Li} + \text{Hf} \rightarrow \text{LiF} + \text{H}$, Bristol University, Doktora Tezi (1995).
- 36- Kulender, K.C. Ve Heller, E.J., Collision Induced Dissociation In Collinear $\text{H} + \text{H}_2$: Quantum Mechanical Probabilities Using The Time Dependent Wave Packet Approach, J. Chem. Phys., 69, 2439 (1978).
- 37- Leforestier, C., Bisseling, R., Cerjan, C., Feit, M.D., Friesner, R., Guldberg, A., Hammerich, A., Jolicard, G., Karrlein, W., Mayer, H.D., Lipkin, N., Roncero, O., Kosloff, R., A Comparison Of Different Propagation Schemes For The Time-Dependent Schrödinger Equation, J. Comput. Phys., 94, 128 (1991).
- 38- Balakrishnan, N., Kalyanaraman, C., Sathyamurthy, N., Time-Dependent Quantum Mechanical Approach To Reactive Scattering and Related Approach, Phys., Reports, 280, 79 (1997).
- 39- Mahaparata, S., and Sathyamurthy, N., Negative Imaginary Potentials In Time-Dependent Quantum Molecular Scattering, J. Chem. Phys., 93, 773-779 (1997).
- 40- D. Hofmann, O. Sharafeddin, R. Judson, And D. Kouri. Time-Dependent Treatment of Scattering: Integral Equation Approaches Using The Time-Dependent Amplitude Density. J. Chem. Phys., 92:4167-4177 (1990).

- 41- D. Kouri and D. Hofmann. Time-Dependent Integral Equation Approach To Quantum Dynamics of Systems with Time-Dependent Potentials. Chem. Phys. Lett., 186:91-99, (1991).
- 42- R. Kosloff, ,Propagation Methods For Quantum Molecular Dynamics, Annu Rev.Phys., Chem.**45**, 145-178 (1994).
- 43- R. Kosloff, J.Phys., Chem. 92, 2087 (1988).
- 44- Z. Bacic and J. C. Light, J. Chem. Pys., 85, 4594 (1986).
- 45- Vibok, A. and Balint-Kurti, G.G., Parametrization of Complex Absorbing Potentials For Time- Dependent Quantum Dynamics, J. Chem. Phys., 96,8712 (1992).
- 46- Marlies Hankel, Sean C. Smith, Robert J. Allan, Stephen K. Gray and Gabriel G. Balint-Kurti “State-To-State Reactive Differential Cross Sections For The $\text{H}+\text{H}_2 \rightarrow \text{H}_2+\text{H}$ Reaction On Five Different Potential Energy Surfaces Employing A New Quantum Wavepacket Computer Code: Diffrealwave”, J. Chem. Phys., 125, 164303 (2006).
- 47- D.E. Skinner, T. C. Germann, And W., H, Miller, Quantum Mechanical Rate Constants For $\text{O}+\text{OH} \rightarrow \text{H}+\text{O}_2$, J. Phys., Chem. A, 102, 3828-3834 (1998).
- 48- Bowman,J.M., Reduced Dimensionality Theory of Quantum Reactive Scattering J.Chem.Phys., 95,4960 (1991).
- 49- Bitterova ,M.,Bowman, Y.M., A Wave Packet Calculation of The Effect of Reactant Rotation and Alignment On Product Branching In The $\text{O}(^1\text{D})+\text{HCl} \rightarrow \text{ClO}+\text{H}(a^1\Delta)$ Reactions.J.Chem.Phys., 113,1 (2000).
- 50- S. Akpınar, P. Defazio, P. Gamallo,and . Petrongolo, Quantum Dynamics of $\text{NH} + \text{H}$ Reactions on the $\text{NH}_2 \text{ } ^2\text{A}_1$ Surface, J. Chem. Phys., 129, 174307 (2008).
- 51- Göğtas ,F., Balint-Kurti,G.G., and Marston,C.C.,A.R., The Fourier Grid Hamiltonyen Method Based On Even Grid Numbers,Tr.J.Physics., 21,923-929 (1997).
- 52- Hankel ,M,Balint-Kurti,G.G., Gray ,S.K., Quantum Mechanical Calculation of Product State Distributions For The $\text{O}(1\text{D})+\text{H}_2 \rightarrow \text{OH}+\text{H}$ Reaction On The Ground Electronic State Surface, J.Chem.Phys.,113, 9658 (2000).

- 53- Balint-Kurti, G.G., Dixon, R.N., Marston, C.C., Time-Dependent Quantum Dynamics of Molecular Photofragmentation Process, J. Chem. Soc. Faraday Trans., 86, 1741 (1990).
- 54- Göğtaş,F.,Time-Dependent Quantum Study of The Kinetics of The $O+CN\rightarrow CO+N$ Reaction,Chem.Phys.Lett., 425,157-162 (2006).
- 55- Hirst, D. M.,Potential Energy Surfaces ,Taylor& Francis, London and Philadelphia. 125p. (1985).
- 56- Gomez-Carrasco,S.,Gonzalez-Sanchez,L.,Aguado,A.,Panigua,M.,Roncero,O., Hernandez, M.L. , Alvarino,J.M.Chem. Phys. Lett., 383, 25 (2004).
- 57- Dunning, T.H.,Jr. J Chem .Phys., 90,1007 (1989).
- 58- Gomez-Carrasco,S.,Gonzalez-Sanchez,L.,Aguado,A.,Roncero,O.,Alvarino,J.M., Hernandez, M.L.,Paniagua,M.J Chem. Phys.,121,4605 (2004).
- 59- Gonzalez-Sanchez,L.,Gomez-Carrasco,S.,Aguado.A.,Panigua,M.,Hernandez, M.L.,Alvarino,J.M., Roncero,O.J Chem. Phys., 21, 309 (2004).
- 60- Kendall,R.A.,Dunning,T.H.,Jr.,Harrison,R.J. J Hem Phys., 96, 6796 (1992).

ÖZGEÇMİŞ

- **Doğum Tarihi / Yeri**

21 Eylül 1974 / MALATYA

- **Doktora**

2005-2009, F. Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü Atom ve Molekül Fiziği Anabilim Dalı

- **Yüksek Lisans**

2002-2004, F. Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü Atom ve Molekül Fiziği Anabilim Dalı

- **Lisans**

1997-2001, Fırat Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Fizik Bölümü

- **Orta Öğretim- Lise**

1985-1992, Malatya Atatürk Kız Lisesi

- **Mesleki Deneyim**

T.C. Milli Eğitim Bakanlığına Bağlı

2002-2004 Şırnak –Cizre İsmail Ebul-iz İlköğretim Okulu Sınıf Öğretmenliği.

2004- Elazığ 100.Yıl Anadolu Teknik Lise, Teknik Lise ve Endüstri Meslek Lisesi Fizik Öğretmeni olarak görev yapmaktayım.