

T.C.
FIRAT ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

77610

**REAKTİF SAÇILMANIN ZAMANA BAĞLI KUANTUM
DİNAMİĞİ**

77610

Niyazi BULUT

T.C. FİRAT ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
FİZİK ANABİLİM DALI
DOKÜMANTASYON MERKEZİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ
FİZİK ANABİLİM DALI

ELAZIĞ - 1998

T.C.
FIRAT ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

REAKTİF SAÇILMANIN ZAMANA BAĞLI KUANTUM
DİNAMIĞI

Niyazi BULUT

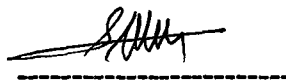
YÜKSEK LİSANS TEZİ

FİZİK ANABİLİM DALI

Bu Tez 01.03.2022 Tarihinde, Aşağıda Belirtilen Jüri Tarafından Oy Birliği/ Oy
Çokluğu ile Başarılı/ Başarısız Olarak Değerlendirilmiştir.



Doç. Dr. Fahrettin GÖĞTAŞ
Danışman



Doç. Dr. Osman ÖZCİBİN



Yrd. Doç. Dr. Abdulkadir YILMAZ

TEŞEKKÜR

"Reaktif Saçılmanın Zamana Bağlı Kuantum Dinamiği" isimli Yüksek Lisans tez çalışmamın yürütülmesinde ve böyle bir çalışmada değerli bilgileri ile her an bana yön veren, maddi ve manevi her türlü yardımını esirgemeyen çok değerli hocam Doç.Dr.Fahrettin GÖĞTAŞ'a minnet ve şükranlarımı sunmayı bir borç bilirim.

Çalışmam boyunca her türlü yardımını esirgemeyen ve çeşitli tartışmalarla bana yön veren sayın hocam Yrd.Doç.Dr. Abdulkadir YILDIZ'a ve Arş. Gör. Sinan AKPINAR'a şükranlarımı sunarım.

Ayrıca bir çok konuda yardımlarını gördüğüm ve düşüncelerinden istifade ettiğim bütün Fizik Bölümü öğretim üyeleri ve diğer personeline minnettarım.

Bu tez çalışması B.02.1.BAK.0.09.00.00./3813 numaralı TÜBİTAK bursu ile desteklenmiştir. Tez çalışmam süresince bana Lisans Üstü Burs desteği sağlayan **Türkiye Bilimsel ve Teknik Araştırma Kurumuna** teşekkürlerimi sunarım.

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

REAKTİF SAÇILMANIN ZAMANA BAĞLI KUANTUM DİNAMİĞİ

Niyazi BULUT

**Fırat Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Fizik Anabilim Dalı**

1998 Sayfa:69

Moleküller arasındaki bağların koptuğu ve yeni bağların oluştuğu reaktif saçılma, kuantum kimyasının en zor problemlerinden biridir. Saçılma problemlerinin incelenmesinde şimdiye kadar zamandan bağımsız kuantum metotları kullanılmıştır. Fakat son zamanlarda zamana bağlı kuantum metodunun da saçılma problemleri için kullanılabileceği ve zamandan bağımsız kuantum metodu ile karşılaştırıldığında bir çok avantaja sahip olduğu görülmüştür.

Bu çalışmada Göğtaş ve Balint-Kurti tarafından geliştirilen zamana bağlı kuantum dalga paketi metodu iki-boyutlu $O+HCl(v=0, 1, 2, 3, 4) \rightarrow ClO(v')+H$ reaktif saçılma problemine uygulandı ve bireysel kuantum seviyeleri arasındaki reaksiyon ihtimaliyetleri hesaplandı. Zamana-bağlı kuantum dinamiği zamana-bağlı Schrödinger denkleminin çözümüne dayanmaktadır ve zamana-bağlı Schrödinger denkleminin bir tek çözümü geniş bir enerji aralığındaki reaksiyon ihtimallerini vermektedir.

Zamana-bağlı Schrödinger denklemini çözmek için Chebychev açılımı metodu kullanıldı. Bu açılım Hamiltonyen operatörünün defalarca başlangıç dalga fonksiyonu üzerinde operasyonunu gerektirir. Bu operasyon için Fast Fourier Metodu kullanıldı.

Anahtar Kelimeler: Reaksiyon Dinamiği, Reaktif Saçılma, Zamana-Bağlı Kuantum Dinamiği.

SUMMARY**Master Thesis****TIME DEPENDENT QUANTUM DYNAMICS OF REACTIVE
SCATTERING****Niyazi BULUT****Fırat University****Institute of Science, Physics Department****1998 Page:69**

Reactive scattering in which molecular bonds break and new bond are formed is one of the most difficult problems of quantum chemistry. So far, time-independent quantum methods have been used to study quantum scattering problems. However, it has been shown that the time-dependent quantum methods can also be used to investigate such problems and they possesses more advantages as compared with the time-independent method.

In this thesis we have applied the time-dependent quantum wave packet method developed by Göğtaş and Balint-Kurti to two dimensional reactive scattering of $O+HCl(v=0, 1, 2, 3, 4) \rightarrow ClO(v')+H$. The state-to state reaction probabilities are calculated for a broad range of collision energy. The time-dependent quantum method used here is based on the solution of the time-dependent Schrödinger equation and the reaction probabilities for a range of collision energy are extracted from a single solution of the time-dependent Schrödinger equation.

The time-dependent Schrödinger equation is solved by using an expansion in terms of modified complex Chebychev polynomials which requires repeatedly operation of the Hamiltonian operator on the wave function. The operation of the Hamiltonian operator is carried out by Fast Fourier Transformation Method.

Key words: Reaction Dynamics, Reactive Scattering, Time-Dependent Quantum Dynamics.

İÇİNDEKİLER

Sayfa No

TEŞEKKÜR	III
ÖZET	 IV
SUMMARY	V
İÇİNDEKİLER	VI
ŞEKİLLER LİSTESİ	VII
1. GİRİŞ	1
2. ZAMANA BAĞLI KUANTUM METODU	5
2.1. Born-Oppenheimer Yaklaşımı.....	6
2.2. Çekirdeklerin Hareketi İçin Schrödinger Denkleminin Çözümü	9
3. ZAMANA- BAĞLI YAYILIM METOTLARI	11
3.1. İkinci Dereceden Differansiyel Metodu.....	11
3.2. Operatör Ayırma Metodu	14
3.3. Kısa Tekrarlayıcı Lanczos Metodu.....	17
3.4. Chebychev Polinomları Açılım Metodu	19
3.5. Diğer Yayılım Metotları.....	22
4. HAMILTONYEN OPERASYONU	22
5. FOURIER DÖNÜŞÜM TEKNİĞİ	23
6. İKİ BOYUTLU REAKTİF SAÇILMA : $O(^1D) + HCl \rightarrow ClO + H$	27
6.1. Problemin Formülasyonu	27
6.2. $O(^1D) + HCl \rightarrow ClO + H$ Reaktif Saçılma problemi	30
6.3. Başlangıç Dalga Fonksiyonu	32
6.4. Asimtotik Dalga Paketinin Analizi ve Reaksiyon İhtimaliyetlerinin Hesaplanması.....	34
7. SONUÇ VE TARTIŞMA	38
8. KAYNAKLAR	57

SEKİLLER LİSTESİ

Savfa No

Şekil 6.1: Model $O + HCl$ reaktif saçılma sistemi için Jacobi koordinatları	32
Şekil 7.1: $O+HCl$ sistemi için potansiyel enerji yüzeyinin kontür çizimi.	39
Şekil 7.2: Potansiyel enerji yüzeyi üzerinde dalga fonksiyonunun zamanla yayılımı.....	41
Şekil 7.3: Farklı titreşim kuantum durumları için zamana bağlı katsayıların zamanla değişimi.....	46
Şekil 7.4: $O+HCl(v=0) \rightarrow ClO(v')+H$ reaksiyon ihtimalleri ($v'=0, 1, 2, 3, 4$).	47
Şekil 7.5: $O+HCl(v=1) \rightarrow ClO(v')+H$ reaksiyon ihtimalleri ($v'=0, 1, 2, 3, 4$).	48
Şekil 7.6: $O+HCl(v=2) \rightarrow ClO(v')+H$ reaksiyon ihtimalleri ($v'=0, 1, 2, 3, 4$).	49
Şekil 7.7: $O+HCl(v=3) \rightarrow ClO(v')+H$ reaksiyon ihtimalleri ($v'=0, 1, 2, 3, 4$).	50
Şekil 7.8: $O+HCl(v=4) \rightarrow ClO(v')+H$ reaksiyon ihtimalleri ($v'=0, 1, 2, 3, 4$).	51
Şekil 7.9: $O+HCl(v=0) \rightarrow ClO(v')+H$ reaksiyonunda sabit enerji değerleri için reaksiyon ihtimaliyetinin ürün titreşim kuantum sayılarına göre değişim grafikleri.	52
Şekil 7.10: $O+HCl(v=1) \rightarrow ClO(v')+H$ reaksiyonunda sabit enerji değerleri için reaksiyon ihtimaliyetinin ürün titreşim kuantum sayılarına göre değişim grafikleri.	53
Şekil 7.11: $O+HCl(v=2) \rightarrow ClO(v')+H$ reaksiyon sabit enerji değerleri için reaksiyon ihtimaliyetinin ürün titreşim kuantum sayılarına göre değişim grafikleri.	54
Şekil 7.12: $O+HCl(v=3) \rightarrow ClO(v')+H$ reaksiyonunda sabit enerji değerleri için reaksiyon ihtimaliyetinin ürün titreşim kuantum sayılarına göre değişim grafikleri.	55
Şekil 7.13: $O+HCl(v=4) \rightarrow ClO(v')+H$ reaksiyonunda sabit enerji değerleri için reaksiyon ihtimaliyetinin ürün titreşim kuantum sayılarına göre değişim grafikleri.	56

1. GİRİŞ

Atom-molekül veya molekül-molekül etkileşimleri genellikle çok kısa sürede ($\sim 10^{-15}$ s) meydana gelmektedirler. Bu nedenle bu tür etkileşimler süresince meydana gelen fiziksel olayların deneysel olarak gözlenmesi ve fiziksel büyüklüklerin ölçülmesi çok güçtür. Buna rağmen, son yıllarda "Moleküler Demet (Molecular beam), Kimyasal Luminesans (Chemical Luminescence) ve Çok Kısa Kimyasal Lazer Teknikleri (Ultra-Short Laser Beam)" gibi deneysel metotlar geliştirilmiştir. Bu deneysel teknikler yardımıyla belli bir enerji değerinde toplam reaksiyon tesir kesitleri ve reaksiyon oran sabitleri gibi fiziksel büyüklükler ölçülebilmektedir. Diğer taraftan bireysel kuantum seviyeleri arasındaki reaksiyon ihtimalleri (state-to-state reaction probabilities), geçiş durumu (transition state) parametreleri gibi fiziksel büyüklükler henüz deneysel olarak ölçülememektedir.

Atomlar arasındaki bağların bozulduğu ve yeni bağların oluştuğu kimyasal reaksiyonlarda kuantum mekaniksel bilgilerin elde edilmesi, reaksiyonun oluşması ve kontrol edilmesi açısından önemlidir. Bu nedenle atom-molekül veya molekül-molekül etkileşimlerini incelemek için teorik metotlara ihtiyaç duyulmaktadır. Teorik metotlar gelişme sırasına göre Klasik, Yarı-Klasik ve Kuantum metotları adı altında toplanabilir.

Kimyasal reaksiyonların Klasik metot ile incelenmesinde bütün atom ve moleküllerin hareketleri (öteleme, titreşim ve dönme hareketleri) klasik mekaniğin kanunlarına göre incelenir. Atom ve moleküllerin hareketleri için çeşitli başlangıç şartları dikkate alınarak Newton'un hareket denklemleri çözülür ve bütün başlangıç durumları üzerinde ortalama alınarak bazı fiziksel büyüklükler elde edilmektedir. Kimyasal reaksiyonlar temelde kuantum mekaniksel oldukları için en basit olaylar olan tünel olayı ve sıfır nokta enerjisinin etkisi gibi kuantum etkileri bile klasik metot ile açıklanamamaktadır (Stephanie ve Chapman, 1997).

Yarı-Klasik metot ile amaç bir takım kuantum mekaniksel özellikleri hesaba katmak fakat bununla birlikte klasik yörünge metodunun basit çözüm tekniğinden faydalanmaktır. Bu nedenle Yarı-Klasik metotta atom veya moleküllerin öteleme hareketleri klasik olarak, titreşim ve dönme hareketleri ise kuantum mekaniksel olarak ele alınmaktadır (Hirst, 1985).

Kuşkusuz tamamen kuantum mekaniksel olan saçılma problemlerinin kuantum mekaniksel teorilere dayanan metotlarla incelenmesi gerekir. Ancak kuantum mekaniksel nümerik incelemeler genellikle bilgisayarların gelişmesine paralel olarak ilerlemektedirler. Atom-molekül veya molekül-molekül saçılma problemlerini incelemek için son yıllara kadar zamandan bağımsız Schrödinger denkleminin çözümüne dayanan zamandan bağımsız kuantum metodu kullanılmıştır. Bunun en önemli sebebi, zamana bağlı Schrödinger denklemi için çözüm algoritmalarının geliştirilememesidir. Zamandan bağımsız Schrödinger denklemi bir sınır değer problemidir ve bir çok problem için tam olarak çözülebilmektedir (Gordon, 1971; Baer, 1985). Denklemin çözümü Hamiltonyen matrisinin diyagonalize edilmesini gerektirir. Etkileşen parçacıkların kütleleri ve etkileşme enerjileri arttıkça Hamiltonyen matrisinin de boyutları artmaktadır. Bu nedenle bazı problemler için geniş hafızalı ve hızlı bilgisayarlarda dahi diyagonalize edilmesi imkansız bir Hamiltonyen matrisi ile karşılaşılmaktadır. Zamandan bağımsız metodun en büyük avantajı deneysel sonuçlarla doğrudan karşılaştırma imkanı sağlamasıdır. Yani gerek deneysel ölçümler gerekse zamandan bağımsız sonuçlar sabit enerji değerlerinde elde edilmektedirler. Diğer taraftan hem deneysel çalışmalarda hem de zamandan bağımsız kuantum metodunda her çarpışma enerjisi değeri için bütün ölçümlerin veya hesaplamaların tekrar edilmesi gerekir.

Son yıllarda çeşitli araştırmacılar zamana bağlı Schrödinger denkleminin bir çok kuantum mekaniksel problem için çözülebileceğini (Kosloff, 1988) ve bunun diğer metotlar ile kıyaslanamayacak şekilde büyük avantajlar sağladığını göstermiştir. Kuantum mekaniğinde Schrödinger denklemi temel hareket denklemdir. Schrödinger denkleminin çözülmesi ile, sistemin fiziksel ve kimyasal özellikleri hakkında çekirdek ve elektronların etkileşmelerine bağlı olarak bilgi edinilmiş olunur. Schrödinger denklemi şimdiye kadar genel kimyasal olaylar için tam olarak çözülememiştir. Buna rağmen az boyutlu küçük sistemler için tam çözümler yapılabilmekte ve geniş sistemler için yaklaşık çözümler elde edilmektedir.

Deneysel teknikler çok atomlu sistemlere uygulanabilmelerine rağmen teorik metotların henüz istenen sayıda atomu ihtiva eden sistemlere uygulanması mümkün değildir. İlk teorik kuantum mekaniksel çalışmalar üç atomlu ve en az iki atomu Hidrojen olan sistemlere uygulanmışlardır. Daha sonra hızlı ve geniş kapasiteli

bilgisayarların kullanım alanına girmesiyle birden fazla Hidrojen atomu ihtiva eden sistemler de incelenebilmiştir. İncelenen reaksiyonda atom ve moleküllerin sayısının artması veya atomların kütlelerinin artması problemin çözümünü oldukça güçleştirmiştir. En basit kimyasal reaksiyon $A+BC \rightarrow AB+C$ şeklindeki üç-atomlu sistemlerdir. Böyle bir reaksiyonun dinamiğinin incelenmesi bazı kimyasal bağların bozulması ve yeni bağların oluşumu mekanizmasını anlamak açısından önemlidir.

Gelen atomun enerjisine bağlı olarak bir A atomu ile BC molekülü arasındaki etkileşme;

$$A + BC(v, j) \rightarrow \begin{cases} A + BC(v, j) & \text{Elastik Saçılma} \\ A + BC(v', j') & \text{İnelastik Saçılma} \\ AB + C & \text{Reaktif Saçılma} \\ A + B + C & \text{Ayrışma} \end{cases}$$

olmak üzere dört farklı şekilde meydana gelebilir. Kimyasal bir reaksiyonda gelen atomun enerjisi hedef molekülün atomları arasındaki kimyasal bağı koparacak kadar büyük değil ise elastik veya inelastik saçılma meydana gelir. Hedef molekülün kuantum durumlarında bir değişiklik olmaması durumunda elastik saçılma meydana gelir. Saçılma olayı sonucunda hedef molekülün kuantum enerji durumlarında bir değişme olması halinde inelastik saçılma meydana gelir. Gelen atomun enerjisi hedef molekül arasındaki bağı koparacak kadar büyük olması durumunda reaktif saçılma veya ayrışma olayı meydana gelir. Reaktif saçılmada, bağın bozulması ile gelen atom moleküldeki atomlardan biri ile yeni bir bağ oluşturur. Ayrışma olayında ise bağın kopması ile molekül parçalanır.

Reaktif saçılma, yukarıda bahsedilen saçılma problemlerinden incelenmesi en zor olanıdır. Bunun sebebi $A + BC$ gibi en basit saçılma probleminde bile $AB + C$ ve $AC + B$ gibi iki açık kanalın olmasıdır. Yani $A + BC$ giriş kanalı ile çıkış kanalı ($AB + C$ veya $AC + B$) farklı koordinatlara sahiptir. Bu nedenle uzun yıllar reaktif saçılma problemi için Schrödinger denkleminin çözülebildiği bir metot geliştirilememiştir. Bulunan metotlar ise çok hızlı ve güçlü bilgisayarlar gerektirmiştir. Reaktif saçılma problemi için son yıllarda zamandan-bağımsız Schrödinger denkleminin çözümüne

dayanan pek çok metot geliştirilmiştir (Zvijac; 1976). Ancak bu metotların çoğu bütün atomların bir doğru üzerinde hareket ettiği düşünülen ko-lineer saçılma problemine uygulanabilmiştir (Baer, 1974; Yung, 1979). 1970'li yılların ortalarında bazı gruplar üç-boyutlu reaktif $H + H_2$ saçılmasına uygulanabilen metotlar geliştirdiler (Kupperman vd., 1975; Schatz vd., 1976; Walker vd., 1978). Giriş ve çıkış kanallarındaki koordinatların farklı olmasından kaynaklanan dalga fonksiyonu uyumsuzluğu probleminden (wave function matching problem) dolayı bu konudaki çalışmalar uzun yıllar yavaşlamıştır. Daha sonra hyperspherical koordinatlar kullanarak bu problem çözülebildi (Kupperman ve Hipes, 1986). Reaktif saçılma probleminin zamandan-bağımsız kuantum metoduyla incelenmesinde en etkili metot close-coupling metodudur. Bu metot ile saçılma dalga fonksiyonu bilinen moleküler öz fonksiyonların bir açılımı şeklinde yazılır ve Hamiltonyen matrisi diyagonalize edilerek açılım katsayıları belirlenir (Clary, 1981; Parker vd., 1987)

Diğer taraftan son yıllarda yapılan çalışmalar reaktif saçılmanın zamana-bağlı kuantum metodu ile incelenmesinin zamandan-bağımsız metotlara göre daha basit ve daha avantajlı olduğunu göstermiştir (Neuhauser vd., 1990; Zhang ve Zhang, 1994; Judson vd., 1990; Balint-Kurti vd., 1993). Geliştirilen zamana-bağlı metotlar bir çok kuantum mekaniksel probleme uygulanmış ve zamandan-bağımsız metotlar ile karşılaştırmalar yapılmıştır. Ancak bu metotlarda daha ziyade toplam reaksiyon ihtimalleri hesaplanabilmiştir.

Göğtaş ve Balint-Kurti geliştirdikleri bir metot ile zamana-bağlı Schrödinger denkleminin bir tek çözümünden bireysel kuantum seviyeleri arasındaki reaksiyon ihtimallerinin (state-to-state reaction probabilities) geniş bir enerji aralığı için hesaplanabileceğini gösterdiler. Bu metodu kullanarak iki ve üç boyutta $Li+HF \rightarrow LiF+H$ reaksiyonu için kuantum seviyeleri arasındaki reaksiyon ihtimallerini geniş bir çarpışma aralığı için hesapladılar. Elde edilen sonuçlar aynı zamanda zamandan-bağımsız metot ile karşılaştırıldı ve iki metot ile elde edilen sonuçlar arasında çok iyi uyuşmanın olduğu görüldü.

Atmosferde ozonun bozunmasına ve azalmasına yol açan farklı tepkimeler vardır. Bu tepkimelerin başlıca kaynakları kloroflorokarbon (CFC), kloroflorohidrokarbonlar (CFHC) ve atmosferde küresel ısınmaya neden olan azotoksitler (NO) dir. Kloroflorokarbon bileşikleri ve türevlerinin NO' dan daha fazla

tehlike oluşturduğu belirlenmiştir. CFC bileşikleri stratosferde morötesi ultraviyole ışınlar etkisi ile bozunarak klor radikalini oluştururlar ve bu radikal ozon ile tepkimeye girip atmosferde ozon azalmasına neden olur. Tepkimeye giren Cl atomu katalizör görevi yaptıktan sonra tekrar açığa çıkmaktadır. Bu sayede Cl atomu sürekli tepkimelerde bulunarak ozon azalmasını büyük boyutlara taşır. Bu nedenle $O+HCl \rightarrow OCl+H$ reaksiyonu bir çok teorik ve deneysel çalışmanın konusu olmuş ve özellikle deneysel olarak bütün detaylarıyla incelenmiştir (Lagana vd., 1995).

$O+HCl \rightarrow OCl+H$ reaksiyonu için potansiyel enerji yüzeyi hesaplamaları bir çok grup tarafından yapılmıştır (Nambu vd., 1991; Offer ve Balint-Kurti, 1994). Lagana ve arkadaşları bu grupların elde ettikleri sonuçlarla deneysel sonuçları kullanarak yeni bir analitik potansiyel enerji ifadesi elde ettiler (Lagana, Ochoa de Aspura ve Garcia, 1995). Analitik potansiyel enerji ifadesini deneysel verilerle uyumlu hale getirmek için daha önce Lagana ve arkadaşları tarafından geliştirilmiş olan LAGROBO tekniğini (Lagana ve Garcia, 1997) kullanıldı. Reaksiyon dinamiği ile ilgili çalışmalar bu sistem için daha önce yapılan *ab initio* hesaplamalarının yeterince doğru olmadığını ortaya çıkarmış ve Lagana *ab initio* hesaplamalarını tekrarlayarak potansiyel enerji ifadesini tekrar düzenlemiştir.

Bu çalışmada Göğtaş ve Balint-Kurti tarafından geliştirilen zamana bağlı kuantum metodu iki boyutlu $O + HCl \rightarrow OCl + H$ reaksiyonuna uygulamp bireysel kuantum seviyeleri arasındaki reaktif saçılma ihtimalleri çarpışma enerjisinin geniş bir aralığında hesaplandı. Reaksiyon için zamana bağlı Schrödinger denklemi Chebychev polinomları cinsinden çözüldü ve Hamiltonyen operasyonu Fourier dönüşüm tekniği yardımıyla gerçekleştirildi.

2. ZAMANA BAĞLI KUANTUM METODU

Reaksiyon dinamiğinde zaman önemli bir parametredir. Reaksiyonların çoğu femto-saniye (10^{-15}) mertebesindeki çok küçük zaman diliminde meydana geldikleri için bir takım bilgilerin deneysel olarak ölçülmesi çok güçtür. Bu nedenle reaksiyon dinamiğinde zamanı ihtiva eden çözümlerin elde edildiği teorik çalışmalar oldukça önemlidir. Kuantum mekaniğinde temel hareket denklemi Schrödinger denklemidir. Schrödinger denkleminin çözümü olan dalga fonksiyonu sistemin hareketini temsil

eder. Bu nedenle dalga fonksiyonunun zamana bağılı olarak hesaplanması zamandan bağımsız çözümlere göre ilave bilgiler içerir. Zaman ve enerji uzayları birbirlerinin tersi olduklarından zamana bağılı çözümler enerji açısından da ilave bilgiler ihtiva eder. Örneğin zamandan bağımsız dalga fonksiyonu bir tek enerji değerine karşılık gelirken, zamana bağılı dalga fonksiyonu belli bir enerji aralığına karşılık gelir.

Zamana bağılı kuantum metodu bir başlangıç değer problemi olan zamana bağılı Schrödinger denkleminin çözümüne dayanmaktadır. Zamana bağılı Schrödinger denkleminin bir tek çözümü bütün enerji aralığındaki kuantum mekaniksel bilgileri verir. Oysa zamandan bağımsız kuantum metodunda zamandan bağımsız Schrödinger denklemini her bir çarpışma enerjisi için ayrı ayrı çözülür. Zamana bağılı kuantum metodu, zamandan bağımsız hesaplamalarda karşılaşılan büyük matrislerin diyagonalizasyonunu içermez. Bu nedenle ağır atomları ihtiva eden kuantum mekaniksel sistemlere uygulanması kolaydır. Zamana bağılı 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 bağılı kuantum metodu bir model potansiyel kullanılarak ilk olarak Mazur ve Rubin tarafından denenmiştir (Mazur ve Rubin, 1959). Daha sonra McCullough ve Wyatt kolineer bir reaksiyon için zamana bağılı Schrödinger denklemini çözdüler (McCullough ve Wyatt, 1969). Zamana bağılı kuantum metodunda asıl gelişme Fast Fourier Transformu metodunun Kosloff tarafından kullanılmasıyla olmuştur (Kosloff ve Kosloff, 1983). Kosloff ve Ezer zamana bağılı Schrödinger denklemini çözmek için kompleks Chebychev polinomlarına dayanan bir çözüm geliştirilmiştir (Tal-Ezer ve Kosloff, 1984).

2.1. Born-Oppenheimer Yaklaşımı

Klasik, Yarı-Klasik veya Kuantum mekaniksel metotlarda saçılma problemi hesaplamaları önceden belirlenmiş bir potansiyel enerji yüzeyi üzerinde atomların hareketleri için klasik veya kuantum mekaniksel hareket denklemlerinin çözümünü gerektirir. Prensipte bir kimyasal reaksiyon için kuantum mekaniksel denklemlerin 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 imkansızdır. 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 her yeni şekillenimine karşı elektronların çok hızlı bir şekilde yeni pozisyonlar alabileceği şeklinde bir yaklaşım kullanılabilir. Bu yaklaşıma Born-Oppenheimer yaklaşımı adı verilir. Bu yaklaşım kullanılarak elektronların hareketi ile çekirdeklerin hareketleri bir birinden ayırılabilir.

Bir molekül için toplam Hamiltonyen operatörü kinetik enerji ve potansiyel enerji operatörlerinin toplamından ibarettir.

$$\hat{H} = \hat{T}_e + \hat{T}_n + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{nn} + \hat{V}_{en} \quad (2.1.1)$$

Burada $\hat{T}_e$ ve $\hat{T}_n$ sırasıyla elektron ve çekirdeğin kinetik enerjileri olup $\hat{V}_{ee}$ elektronlar arasındaki etkileşmeyi $\hat{V}_{nn}$ çekirdekler arasındaki etkileşmeyi ve $\hat{V}_{en}$ elektronlar ile çekirdekler arasındaki etkileşmeyi temsil eden potansiyel enerji operatörleridir. Böylece çekirdek ve elektronların hareketleri için Schrödinger denklemi

$$\left[-\sum_{\alpha} \frac{\hbar^2}{2M_{\alpha}} \nabla_{Q_{\alpha}}^2 - \sum_i \frac{\hbar^2}{2m_i} \nabla_{q_i}^2 + V(Q_{\alpha}, q_i) \right] \Psi(Q_{\alpha}, q_i) = E \Psi(Q_{\alpha}, q_i) \quad (2.1.2)$$

Burada M_{α} , Q_{α} konumunda bulunan α . çekirdeğin kütlesidir ve m_i de q_i koordinatında bulunan i . elektronun kütlesidir. Toplam dalga fonksiyonu çekirdek ve elektronların hareketlerini temsil eden dalga fonksiyonları cinsinden

$$\Psi(Q_{\alpha}, q_i) = \sum_k \Psi_k^n(Q_{\alpha}) \Psi_k^e(Q_{\alpha}, q_i) \quad (2.1.3)$$

şeklinde ifade edilebilir. Çekirdekler elektronlara göre daha ağır oldukları için çekirdeklerin kinetik enerjileri elektronların kinetik enerjileri yanında ihmal edilebilir. Böylece denklem-(2.1.1)'de verilen Hamiltonyen operatörü durgun çekirdekler etrafında hareket eden elektronların hareketini temsil eder ve

$$\hat{H}_e = \hat{T}_e + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{nn} + \hat{V}_{en} \quad (2.1.4)$$

şeklinde ifade edilir. Denklem-(2.1.3) ve (2.1.4) denklem-(2.1.2) de kullanılıp gerekli işlemler yapılırsa sadece elektronların hareketini temsil eden

$$\hat{H}_e \Psi_k^e(Q_\alpha; q_i) = E_k^e \Psi_k^e(Q_\alpha; q_i) \quad (2.1.5)$$

Schrödinger denklemi elde edilir (Göğtaş, 1995). Elektronik Schrödinger denklemi olarak adlandırılan bu denklem hem elektronların hem de çekirdeklerin konumlarına bağlıdır. Fakat çekirdekler durgun kabul edildiği için tek değişken elektronların koordinatlarıdır. Burada Ψ_k^e elektronik dalga fonksiyonlarını, E_k^e de elektronik enerjileri temsil etmektedir. Dikkat edilirse denklem-(2.1.4) ve (2.1.5) de çekirdeklerin belli konumlarda durgun olduğu kabul edilmiştir. Eğer çekirdekler yeni konumlara hareket ettirilirse hem Ψ_k^e hem de E_k^e değişecektir. O zaman Ψ_k^e ve E_k^e çekirdekler arası mesafeye parametrik olarak bağlı olacaktır. Her bir çekirdekler arası mesafe için (Q_α), elektronun konum vektörü q_i 'nin bir fonksiyonu olan $\Psi_k^e(Q_\alpha, q_i)$ ve $E_k^e(Q_\alpha)$ 'lar elde edilir. Böylece denklem-(2.1.1) de 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

$$(T_n + E_k^e) \Psi_k^n(Q_\alpha) = E_k(Q_\alpha) \Psi_k^n(Q_\alpha) \quad (2.1.6)$$

elde edilir. Burada E_k^e çekirdeklerin hareketleri için Potansiyel Enerji Yüzeyi görevini yapmaktadır. Böylece Born-Oppenheimer yaklaşımı kullanılarak çekirdeklerin koordinatlarının bir fonksiyonu olarak potansiyel enerji yüzeyi olarak adlandırılan E_k^e

elektronik enerji öz değerler hesaplanabilir. Bu enerji öz değerlerini hesaplamak için kullanılan bir çok metot vardır. Bu metotlardan en önemlisi *ab initio* metodudur. *ab initio* metodu kullanılarak E_k^e 'ler hesaplandıktan sonra elde edilen nümerik değerlere analitik ifadeler uydurularak potansiyel enerji fonksiyonları bulunur. Reaksiyon dinamiği hesaplamalarında bu şekilde elde edilen potansiyel enerji yüzeyleri üzerinde çekirdeklerin hareketleri için Schrödinger denklemi çözülür.

2.2. Çekirdeklerin Hareketi İçin Schrödinger Denkleminin Çözümü

Kuantum mekaniğinde her hangi bir t anında fiziksel bir sistemin durumu Ψ dalga fonksiyonu ile tanımlanır. Pek çok sistem için zamana bağlı çözümler ekstra bilgiler içerdiğinden, zamana bağlı Schrödinger denkleminin çözümüne ihtiyaç duyulur. Bir boyutlu bir sistemde (A+B) nükleer hareket için Zamana bağlı Schrödinger denklemi en basit şekliyle;

$$\hat{H}\Psi(\vec{r}, t) = E\Psi(\vec{r}, t) \quad (2.2.1)$$

olarak yazılabilir. Burada $\hat{H}$ sistemin toplam Hamiltonyen operatörünü, E ise toplam enerjisini ya da başka bir ifade ile öz değerleri ve $\Psi(r,t)$ ise öz vektörleri temsil etmektedir. Denklem (2.2.1)'in sağ tarafı

$$\hat{H}\Psi(\vec{r}, t) = i\hbar \frac{\partial \Psi(\vec{r}, t)}{\partial t} \quad (2.2.2)$$

şeklinde de yazılabilir. V(r) gibi bir potansiyelin etkisi altında hareket eden m kütleli bir parçacık için Hamiltonyen operatörü

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_r^2 + V(r) \quad (2.2.3)$$

şeklinde kinetik ve potansiyel enerji operatörlerinin toplamı ile verilir. Burada ∇^2 , Laplacian operatörüdür. Zamana bağlı Schrödinger denkleminin çözümü başlangıç dalga fonksiyonu $\Psi(r, t = 0)$ olmak üzere

$$\Psi(r, \Delta t) = e^{\frac{-i\hat{H}\Delta t}{\hbar}} \Psi(r, 0) \quad (2.2.4)$$

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 diyagonalizasyonu zamandan bağımsız Schrödinger denkleminin çözümünü gerektirdiğinden, Hamiltonyen operatörünü diyagonalize ederek denklem (2.2.4)'ü çözmek özellikle geniş boyutlu problemler için kolay değildir. Bunun yerine üstel ifade argümeninin $(-i\hat{H}\Delta t)$ bir polinomu cinsinden seriye açılabilir. Üstel ifade Taylor serisi cinsinden

$$e^{\frac{-i\hat{H}\Delta t}{\hbar}} = \left[1 + \left(\frac{-i\hat{H}\Delta t}{\hbar} \right) + \left(\frac{-i\hat{H}\Delta t}{\hbar} \right)^2 \left(\frac{1}{2!} \right) + \left(\frac{-i\hat{H}\Delta t}{\hbar} \right)^3 \left(\frac{1}{3!} \right) \dots \right] \quad (2.2.5)$$

şeklinde ifade edilebilir (Göğtaş, 1995). Böylece zamana bağlı Schrödinger denkleminin çözümü

$$\begin{aligned} \Psi(r, \Delta t) = & \left\{ 1 - i \left\{ \hat{H} \Psi(r, 0) \right\} \left(\frac{\Delta t}{\hbar} \right) - \left\{ \hat{H} \left[\hat{H} \Psi(r, 0) \right] \right\} \left(\frac{\Delta t}{\hbar} \right)^2 \left(\frac{1}{2!} \right) \right. \\ & \left. + i \left\{ \hat{H} \left[\hat{H} \left[\hat{H} \Psi(r, 0) \right] \right] \right\} \left(\frac{\Delta t}{\hbar} \right)^3 \left(\frac{1}{3!} \right) \dots \right\} \end{aligned} \quad (2.2.6)$$

şeklinde olacaktır. Bu denklemin pratikte kullanılması güç olmasına rağmen Zamana bağlı Schrödinger denkleminin çözümünün Hamiltonyen operatörünün defalarca tekrarlanan operasyonunu içerdiğini göstermesi bakımından önemlidir. Atomik birimlerde $\hbar = 1$ olduğundan bundan sonraki formüllerde ihmal edilmiştir.

3. ZAMANA- BAĞLI YAYILIM METOTLARI

Dalga fonksiyonunun zamana-bağlı yayılımında ortaya çıkan en önemli iki problem şunlardır. Bunlardan birincisi, çok küçük zaman adımlarını kullanarak (femtosaniye $=10^{-15}$ s) 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 (Göğtaş, 1995).

Mazur ve Rubin bir model potansiyel kullanarak zamana-bağlı Schrödinger denklemini kolineer (atomları aynı doğrultuda dizilmiş) bir reaksiyon için çözdü (Mazur ve Rubin, 1959). McCullough ve Wyatt aynı şekilde bir kolineer reaksiyon için gerçek bir potansiyel enerji yüzeyini kullanarak zamana-bağlı Schrödinger denklemini çözdüler (McCullough ve Wyatt, 1969). McCullough ve Wyatt kinetik enerji operatörünün dalga fonksiyonu üzerinde operasyonunu hesaplamak için Finite Difference metodunu ve dalga paketinin yayılımını sağlamak için de Crank-Nicholson tekniğini kullandılar (Askar ve Çakmak, 1978). Askar ve Çakmak ikinci-dereceden differansiyelleri ihtiva eden bir yayılım metodunun Crank-Nicholson yayılım metodu ile aynı sonuçları verdiğini ve bu yeni tekniğin çok daha hızlı olduğunu gösterdi (Askar ve Çakmak, 1978). Feit ve arkadaşları (Feit, Fleck ve Steiger, 1982) kinetik enerji operasyonunu hesaplamak için Fourier metodunu ve zamana- bağlı yayılım için de kendilerinin geliştirdiği ve operatör ayırma metodu adı verdikleri bir metot kullandılar. Tüm bu gelişmelere ilaveten son yıllarda Fast Fourier Metodu ve Chebychev açılımı metodu kullanılarak zamana-bağlı Schrödinger denkleminin çok etkin bir şekilde çözülebileceği gösterilmiştir (Kosloff ve Kosloff, 1983, Kosloff ve Tal-Ezer, 1984). Bu bölümde en yaygın olarak kullanılan yayılım metotları üzerinde durulup avantajları ve dezavantajları kısaca tartışılacaktır.

3.1. İkinci Dereceden Differansiyel Metodu

Denklem (2.2.4)'de görüldüğü gibi $\exp[-i\hat{H}\Delta t]$ operatörü $t_0=0$ anındaki dalga fonksiyonunu $t=t_0+\Delta t$ anındaki dalga fonksiyonuna dönüştürür. Askar ve Çakmak

$\exp[-i\hat{H}\Delta t]$ operatörünün başlangıç dalga fonksiyonu üzerinde operasyonunun Taylor açılımından faydalanılarak yapılabileceğini ve bunun için sadece,

$$\exp[-i\hat{H}\Delta t] = 1 - i\hat{H}\Delta t \quad (3.1.1)$$

şeklindeki lineer terimlerin kullanılmasının yeterli olacağını gösterdiler (Aşkar ve Çakmak, 1978). Δt zaman adımı için üstel operatör

$$\hat{U}(\Delta t) = \exp[-i\hat{H}\Delta t] \quad (3.1.2)$$

ve kompleks eşleniği

$$\hat{U}^+(\Delta t) = \exp[i\hat{H}\Delta t] \quad (3.1.3)$$

olarak tanımlanabilir. $t+\Delta t$ ve $t-\Delta t$ anındaki dalga fonksiyonları

$$\psi(r, t + \Delta t) = \hat{U}(\Delta t)\psi(r, t) \quad (3.1.4)$$

$$\psi(r, t - \Delta t) = \hat{U}^+(\Delta t)\psi(r, t) \quad (3.1.5)$$

şeklinde yazılabilir. Denklem (3.1.4) ve (3.1.5)'in taraf tarafa toplanması ile

$$\psi(r, t + \Delta t) - \psi(r, t - \Delta t) = \left\{ \exp[-i\hat{H}\Delta t] - \exp[i\hat{H}\Delta t] \right\} \psi(r, t) \quad (3.1.6)$$

elde edilir. Buradan $\exp[-i\hat{H}\Delta t]$ ve $\exp[i\hat{H}\Delta t]$ terimleri Taylor serisine açılıp lineer terimin dışındaki diğer terimler ihmal edildiğinde

$$\psi(r, t + \Delta t) = \psi(r, t - \Delta t) - 2i\hat{H}\Delta t\psi(r, t) \quad (3.1.7)$$

bulunur. Denklem (3.1.7) den görülebileceği gibi ikinci-dereceden yayılım metodunda t ve $t - \Delta t$ anındaki dalga fonksiyonları bilinirse $\psi(r, t + \Delta t)$ 'nin değeri bulunabilir. Tekrarlama yöntemi ile yapılan hesaplamaların ilk adımında $\psi(r, t)$ ve $\psi(r, t - \Delta t)$ 'nin değeri Taylor serisine açılımda yüksek dereceden terimlerin kullanılması ile hesaplanmaktadır. Denklem (3.1.6)'nın bir başka yazılış şekli ise

$$\psi(r, t + \Delta t) = \exp[i\hat{H}\Delta t] - 2i\hat{H}\Delta t \psi(r, t) \quad (3.1.8)$$

dir. Bu yayılım metodu hem Aşkar ve Çakmak tarafından geliştirilen Finite-difference metodunda hem de Kosloff tarafından geliştirilen Fast Fourier metodunda yayılım tekniği olarak uzun yıllar kullanılmıştır. Hamiltonyen operatörü Hermityen olduğu zaman ikinci-dereceden yayılım metodunda hem dalga fonksiyonunun normu hem de enerji korunmaktadır. Yani;

$$\langle \psi(r, t) | \psi(r, t + \Delta t) \rangle = \langle \psi(r, t - \Delta t) | \psi(r, t) \rangle = \text{sabit} \quad (3.1.9)$$

$$\langle \psi(r, t - \Delta t) | \hat{H} | \psi(r, t) \rangle = \text{sabit} \quad (3.1.10)$$

dir. Ayrıca ikinci-dereceden yayılım metodunda zaman adımı (Δt) yeterince küçük olduğu zaman $\left(\Delta t \ll \frac{\hbar}{E_{\max}} \right)$ çözümün kararlı olduğu ve pratikte $\Delta t \ll \frac{0.2\hbar}{E_{\max}}$ seçiminin iyi sonuçlar verdiği, ancak Taylor açılımındaki yüksek dereceden terimlerin ihmal edilmesinden dolayı hataların zamanla arttığı bulunmuştur (Mahaparata ve Sathyamurthy, 1997).

Genellikle nümerik uygulamalarda zamana-bağlı Schrödinger denkleminin çözümünde sonlu koordinat gridleri kullanılmaktadır. Diğer taraftan doğru sonuçların elde edilmesi için dalga fonksiyonunun yeterli zaman yayılımının sağlanması gerekir. Uzun zaman yayılımı neticesinde yüksek kinetik enerjili dalga fonksiyonu bileşenleri grid sonlarına daha erken ulaşip istenmeyen yansımalar sebep olabilmektedir. Bu bakımdan sonlu bir gridin sonunda dalga fonksiyonunun yansımaları engellemek için negatif damping potansiyeller kullanılır. İkinci-dereceden yayılım metodunda böyle bir

potansiyelin kullanılıp kullanılamayacağını göstermek için Hamiltonyen operatörüne $\Gamma = -iV_0$ şeklinde bir negatif kompleks potansiyel ilave edelim. Bu durumda yayılım operatörü

$$Q = \exp\left[i\Delta t(\hat{H} - iV_0)\right] - 2i\Delta t(\hat{H} - iV_0) \quad (3.1.11)$$

olur. Bu operatör kompleks eşleniği ile çarpılırsa

$$QQ^+ = \exp\left[2V_0\Delta t\right] - 4V_0\Delta t \quad (3.1.12)$$

elde edilir. Buradan $t + \Delta t$ anındaki dalga fonksiyonunun normu

$$\begin{aligned} \langle \psi(r, t + \Delta t) | \psi(r, t + \Delta t) \rangle &= \langle Q\psi(r, t) | Q\psi(r, t) \rangle \\ &= \langle \psi(r, t) | Q^+ Q | \psi(r, t) \rangle \\ &= \langle \psi(r, t) | \left[\exp(2V_0\Delta t) - 4V_0\Delta t \right] | \psi(r, t) \rangle \end{aligned} \quad (3.1.13)$$

olacaktır. Buradan açıkça görülüyor ki kompleks bir potansiyelin kullanılması ile normdaki hata üstel olarak artmaktadır. Normalizasyonun artması ise kuantum fiziğinin postülalarına aykırı olduğundan bu metot kompleks bir potansiyelin kullanılmasına imkan vermemektedir.

3.2. Operatör Ayırma Metodu

Bu metotta zamana bağlı Schrödinger denklemi Fourier dönüşüm tekniği kullanılarak çözülmektedir (Feit, Fleck ve Steiger, 1982). Kinetik ve potansiyel enerji operatörlerinin dalga fonksiyonu üzerindeki operasyonları, operatörlerin diyagonal

oldukları uzayda yapılmaktadır. Denklem (2.2.4)'de $\hat{H}$ operatörü yerine $\hat{H} = \hat{T} + \hat{V}$ kullanılırsa

$$\psi(r, \Delta t) = e^{-i[\hat{T} + \hat{V}]\Delta t} \psi(r, 0) \quad (3.2.1)$$

elde edilecektir. Kinetik enerji operatörü koordinat uzayında bir ikinci dereceden diferansiyel operatörüdür. Bu nedenle denklemin bu hali ile çözümü güçtür. Ancak momentum uzayında kinetik enerji operatörünün bir çarpım operatörü olması özelliğinden faydalanılarak denklem (3.2.1)'in çözümü basitleştirilebilir. Operatör ayırma metodunda denklem (3.2.1)'deki üstel ifade parçalanarak

$$\psi(r, \Delta t) = e^{-i\hat{T}\Delta t} e^{-i\hat{V}\Delta t} \psi(r, 0) \quad (3.2.2)$$

şeklinde yazılmaktadır. Ayrıca kinetik veya potansiyel enerji operatörü tekrar bölünebilir. Örneğin kinetik enerji operatörünü bölünmesi ile Δt anındaki dalga fonksiyonu

$$\psi(r, \Delta t) = \exp\left[-i\frac{\hat{T}}{2}\Delta t\right] \exp[-i\hat{V}\Delta t] \exp\left[-i\frac{\hat{T}}{2}\Delta t\right] \psi(r, 0) \quad (3.2.3)$$

olarak yazılır. Benzer şekilde potansiyel enerji operatörü de bölünebilir. Kinetik enerji momentum uzayında diyagonal olduğu için denklem.(3.2.3) ile verilen dalga fonksiyonu önce momentum uzayına dönüştürülüp $\exp[-i(T/2)\Delta t]$ ile çarpıldıktan sonra geri koordinat uzayına dönüştürülür. $\exp[-iV\Delta t]$ operasyonu koordinat uzayında yapıldıktan sonra dalga fonksiyonu tekrar momentum uzayına dönüştürülür ve $\exp[-i(T/2)\Delta t]$ ile çarpılıp sonuç koordinat uzayına dönüştürülür. Bu durumu sembolize etmek için kinetik enerji operatörü

$$e^{-i\frac{\hat{T}}{2}\Delta t} = Z e^{-i\frac{K}{2}\Delta t} Z^+ \quad (3.2.4)$$

şeklinde yazılabilir. Burada $Z^+ = N^{-\frac{1}{2}} \exp[ik_1 r_1]$ formundaki matris elemanlarına sahip

Fourier dönüşüm matrisi, $K = \frac{\hbar^2 k_1^2}{2m}$ elemanlarına sahip diyagonal kinetik enerjidir.

Operatör ayırma metodu yaklaşımında hata $(\Delta t)^3$ ile orantılı olduğundan, Δt nin değeri yeteri kadar küçük $(\Delta t < \frac{\pi\hbar}{3\Delta V})$ seçilirse iyi sonuçlar elde edilmektedir (Mahapatra ve

Sathyamurthy, 1997). Burada $\Delta V = V_{\max} - V_{\min}$ olup potansiyel aralığını belirler. Bu metot ayrıca bir negatif kompleks potansiyelin kullanılmasına imkan verir. Bir önceki metoda benzer şekilde Hamiltonyen operatörüne $-iV_0 t$ terimi ilave edilip yeni bir tanımlama ile üstel ifade

$$Q = \exp\left[\frac{-i\hat{T}t}{2}\right] \exp[-iV_0 t] \exp[-V_0 t] \exp\left[\frac{-i\hat{T}t}{2}\right] \quad (3.2.5)$$

halini alır. Bu eşitlik negatif kompleks eşleniği ile çarpılırsa

$$QQ^* = \exp[-i\hat{T}t] \exp[-2V_0 t] \exp[i\hat{T}t] \quad (3.2.6)$$

eşitliğini verir. Bu durumda dalga fonksiyonunun normu

$$\begin{aligned} \langle \psi(r, t) | \psi(r, t) \rangle &= \langle \psi(r, t=0) | Q^* Q | \psi(r, t=0) \rangle \\ &= \langle \psi(r, t=0) | \exp[-2V_0 t] | \psi(r, t=0) \rangle \end{aligned} \quad (3.2.7)$$

olmaktadır. Denklem (3.2.7)'de görüldüğü gibi dalga fonksiyonunun normu üstel olarak azalmaktadır. Bu metot, negatif damping potansiyelin kullanılmasına imkan verdiği için ikinci-dereceden yayılım metoduna göre daha kullanışlı bir metottur. Ayrıca bu metotta norm kısa yayılım zamanları için tam olarak korunur.

3.3. Kısa Tekrarlayıcı Lanczos Metodu

Bu metot Lanczos tarafından geliştirilmiş ve çeşitli problemlere uygulanmıştır (Park ve Light 1986). Tekrarlayıcı Lanczos indirgeme metodu üç-terimli bir recurrence (tekrarlayıcı) ifadesini kullanarak Hamiltonyen matrisinin doğrudan tridiagonal formda hesaplanmasını sağlar. Tridiagonal formdaki Hamiltonian matrisi Krylov uzayında (baz vektörleri uzayı) kolayca diyagonalize edilerek enerji öz değerleri elde edilir. Böylece zamana bağlı yayılımı Hamiltonyen operatörü yerine öz değerlerin kullanılmasını mümkün kılar.

$\psi(r, t_0)$ başlangıç dalga fonksiyonu olmak üzere Krylov uzayını temsil eden baz vektörleri

$$\Phi_n = \hat{H}^n \psi(r, t_0) \quad (3.3.1)$$

ile verilir. Krylov uzayını oluşturan bu ortogonal baz vektörleri

$$\beta_n \Phi_{n+1} = (\hat{H} - \alpha_n) \Phi_n - \beta_{n-1} \Phi_{n-1} \quad (3.3.2)$$

şeklinde ifade edilen Lanczos tekrarlama metodu kullanılarak hesaplanırlar. Burada α_n katsayıları

$$\alpha_n = \langle \Phi_n | \hat{H} | \Phi_n \rangle \quad (3.3.3)$$

ve β_n katsayıları da her yeni Φ_{n+1} baz vektörünün normalize edilmesi ile

$$\beta_n = \left(\langle \Phi_{n+1} | \Phi_{n+1} \rangle \right)^{\frac{1}{2}} \quad (3.3.4)$$

elde edilirler. Lanczos tekrarlama bağıntısının başlatılması için en az ilk iki terimin bilinmesi gerekir. Bu terimler

$$\Phi_0 = \psi(r, t_0) \quad (3.3.5)$$

$$\beta_0 \Phi_1 = \hat{H} \Phi_0 - \alpha \Phi_0 \quad (3.3.6)$$

ifadeleriyle hesaplanabilirler. Bu şekilde üretilen Φ_n baz vektörlerinden elde edilen α_n ve β_n katsayıları Hamiltonyen matrisinin tri- diyagonal formunu oluştururlar.

$$H_N = \begin{pmatrix} \alpha_0 & \beta_0 & 0 & . & . & . & . & 0 \\ \beta_0 & \alpha_1 & \beta_1 & 0 & . & . & . & 0 \\ 0 & \beta_1 & \alpha_2 & \beta_2 & . & . & . & 0 \\ . & . & . & . & . & . & . & . \\ . & . & . & . & . & . & . & . \\ . & . & . & . & . & . & . & . \\ 0 & 0 & 0 & . & . & . & \alpha_{N-2} & \beta_{N-2} \\ 0 & 0 & 0 & . & . & . & \beta_{N-2} & \alpha_{N-1} \end{pmatrix} \quad (3.3.7)$$

Böylece $\hat{H}$ Hamiltonyen operatörü yerine H_N kullanılarak zaman-yayılım operatörü $e^{-i\hat{H}\Delta t} = e^{-iH_N\Delta t}$ şeklinde ifade edilebilir. Bu durumda $t_0 + \Delta t$ anındaki dalga fonksiyonu

$$\psi(r, t_0 + \Delta t) = e^{-iH_N\Delta t} \psi(r, t_0) \quad (3.3.8)$$

olur. Pratikte dalga fonksiyonunun zaman yayılımında H_N yerine E_N öz değerleri yazılması halinde

$$\psi(r, t_0 + \Delta t) = Z^+ e^{-iE_N\Delta t} Z \psi(r, t_0) \quad (3.3.9)$$

dır. Burada Z birim matrisi H_N operatörünü diyagonalize eder ve Z^+ bu birim matrisin Hermityen transpozudur. E_N öz değerleri Hamiltonyen matrisinin diyagonalize edilmesi ile elde edilirler.

Lanczos yayılım metodu uniter olduğundan dalga fonksiyonunun normu ve enerjisi korunur. Ayrıca Krylov baz vektörleri ortogonal oldukları için tridiagonal Hamiltonyen matrisini diyagonalize etmek için de kullanılabilirler. Bu metodun dezavantajı geniş boyutta matrisler ihtiva etmesidir.

3.4. Chebychev Polinomları Açılım Metodu

Şimdiye kadar görüldüğü gibi zamana-bağılı Schrödinger denklemini çözmenin yolu $\exp[-i\hat{H}\Delta t]$ operatörünü en uygun polinomların bir serisi cinsinden açmaktır.

Yapılan çalışmalarda, böyle bir açılımda en iyi polinomların $e^{-i\hat{H}\Delta t} = \sum_{n=0}^N a_n P_n(-i\hat{H})$ şeklinde tanımlanan kompleks Chebychev polinomları olduğu gösterilmiştir (Kosloff ve Tal-Ezer, 1984). Burada a_n açılım katsayılarını ve P_n ise kompleks Chebychev polinomlarını göstermektedir. Kompleks Chebychev polinomları argümenlerinin $-i$ ile $+i$ aralığında olması durumunda tanımlıdır. Bu nedenle Hamiltonyen operatörünün öz değerleri -1 ile $+1$ aralığında olacak şekilde skalalandırılırsa bu şart sağlanmış olur. Bu skalalandırma Hamiltonyen operatörünün

$$\hat{H}_{norm} = \frac{\hat{H} - \hat{I}\left(\frac{1}{2}\Delta E + V_{min}\right)}{\frac{1}{2}\Delta E} \quad (3.4.1)$$

şeklinde ifade edilmesiyle sağlanır. Ancak burada Hamiltonyen operatörüne ilave edilen terimlerin etkisi reaksiyon ihtimalleri veya diğer fiziksel büyüklükler hesaplanırken ortadan kaldırılmaktadır. Burada $\hat{I}$ birim operatör (unitary operator) ve $\Delta E = E_{max} - E_{min}$ olup asıl Hamiltonyen operatörünün öz değer aralığını göstermektedir.

Hamiltonyen operatörünün bu şekilde skalalandırılması enerji spektrumunun en fazla -1 ile $+1$ arasında değerler almasını sağlar. Toplam enerjinin maksimum ve minimumu

$$E_{\max} = V_{\max} + \frac{P_{\max}^2}{2m} \quad (3.4.2)$$

ve

$$E_{\min} = V_{\min} \quad (3.4.3)$$

şeklinde ifade edilir. Burada $V_{\max}$ ve $V_{\min}$ sırası ile potansiyel gridinin maksimum ve minimumunu ve $P_{\max}$ ise maksimum momentumu temsil etmektedir. Bu tanımlama ile zaman yayılım operatörü

$$\exp[-i\hat{H}\Delta t] = e^{-i\left(\frac{\Delta E}{2} + V_{\min}\right)\Delta t} \sum_{n=0}^N a_n \left(\frac{\Delta E \Delta t}{2}\right) P_n(-i\hat{H}_{\text{norm}}) \quad (3.4.4)$$

durumuna indirgenir. Böyle bir açılımında toplamın sınırının sonlu olması gerekir. Bu sınırlama uygun açılım fonksiyonlarının seçilmesiyle sağlanabilir. Bunun için en uygun fonksiyonlar Bessel fonksiyonlarıdır. Bessel fonksiyonları (a_n) n arttıkça exponansiyel olarak azalmakta ve n argümenlerinin değerine $(\Delta E \Delta t / 2)$ eşit olduğu zaman sıfıra gitmektedirler. Dolayısıyla açılım katsayılarının, $a_n \left(\frac{\Delta E}{2} \Delta t\right)$ Bessel fonksiyonları olarak alınması toplamın (serinin) sınırı da belirlenmiş olur. O zaman a_n katsayıları birinci mertebeden Bessel fonksiyonları cinsinden

$$a_0(\xi) = J_0(\xi) \quad (3.4.5)$$

$$a_n(\xi) = 2J_n(\xi) \quad (3.4.6)$$

olarak yazılabilir. Bu durumda $t_0 + \Delta t$ anındaki dalga fonksiyonu

$$\psi(r, t_0 + \Delta t) = e^{-i\left[\frac{\Delta E}{2} + V_{\min}\right]\Delta t} \sum_{n=0}^N a_n \left[\frac{\Delta E}{2} \Delta t\right] P_n(-i\hat{H}_{\text{norm}}) \psi(r, t_0) \quad (3.4.7)$$

ile verilir. Bessel fonksiyonları $n \gg \frac{\Delta E}{2} \Delta t$ olduğu zaman sıfıra gittiği için açılımındaki terimlerin toplam sayısı $N \approx \frac{\Delta E}{2} \Delta t$ olarak alınabilir. Denklem (3.4.7) de görüldüğü gibi Chebychev polinomları cinsinden dalga fonksiyonunun yayılımı, her bir zaman adımı için $P_n(-i\hat{H}_{norm})$ operatörünün başlangıç dalga fonksiyonu üzerinde N defa operasyonunu gerektirmektedir. Bu operasyon Chebychev polinomları cinsinden üç-terimli bir tekrarlama (reccurence) ifadesi kullanılarak gerçekleştirilebilir.

$$\Phi_{n+1} = -2i\hat{H}_{norm}\Phi_n + \Phi_{n-1} \quad (3.4.8)$$

Burada $\Phi_n = P_n(-i\hat{H}_{norm})\psi(r, t_0)$ dir ve tekrarlama bağıntısının başlatılması için

$$\Phi_0 = \psi(r, t_0) \quad (3.4.9)$$

ve

$$\Phi_1 = -i\hat{H}_{norm}\psi(r, t_0) \quad (3.4.10)$$

olarak tanımlanan Φ_0 ve Φ_1 gibi ilk iki değerin bilinmesi gerekir.

Chebychev polinomları cinsinden açılım metodunda genlik ve fazdaki hata Hamiltoniye'nin bütün enerji öz değerleri üzerinde eşit dağılmaktadır. Bu nedenle bu metot diğer metotlara göre daha doğru sonuçları vermektedir (Kosloff ve Tal-Ezer, 1984). Metot üniter değildir ve dalga fonksiyonunun normu ve enerjisi korunmaz. Ayrıca dalga fonksiyonunun koordinat gridi sonlarından yansımaları engellemek için kullanılan kompleks yok edici potansiyellerin kullanılmasına izin verir (Mahapatra ve Sathyamurthy, 1997).

Sonuç olarak bütün yayılım metodlarında çıkarılabilecek en önemli sonuç dalga fonksiyonunun zamana bağlı yayılımının bir başlangıç dalga fonksiyonu üzerinde Hamiltonyen operatörünün defalarca tekrarlanan operasyonunu gerektirmesidir.

3.5. Diğer Yayılım Metotları

Geniş boyutlu sistemlerde karşılaşılan problemleri çözmek için yukarıda verilen yayılım metodlarına bir çok ilaveler yapılmıştır. Bunlardan en önemli iki tanesi operatör ayırma metodunun küresel koordinatlarda uygulanması ve Euler tipi bir açılım kullanarak yeni bir finite difference metodunun geliştirilmesidir (Balakhrisnian vd., 1997). İkinci-dereceden diferansiyel, operatör ayırma, Chebychev, Lanczos ve diğer bazı metotlar bir-boyutta $H + H_2$ saçılma problemine uygulanarak karşılaştırılmışlardır (Leforestier v.d., 1991).

4. HAMILTONYEN OPERASYONU

Yukarıda kısaca izah edilen yayılım metotlarının hepsinde görüldüğü gibi dalga fonksiyonun zamana-bağlı yayılımında Hamiltonyen operatörünün dalga fonksiyonu üzerinde defalarca operasyonu gerekmektedir. Bu nedenle zamana-bağlı Schrödinger denklemini çözmek için başlangıç dalga fonksiyonu üzerinde Hamiltonyen operatörünün defalarca operasyonunun bir etkin yolunun bulunması gerekir. Hamiltonyen operatörünün komutatif olmayan kinetik ve potansiyel enerji operatörlerini içermesi işlemin kolay olmadığını göstermektedir. Hamiltonyen operatörünü oluşturan kinetik ve potansiyel enerji operatörleri aynı uzayda diyagonalize edilemezler. Ancak bu operatörlerin her birinin dalga fonksiyonu üzerindeki operasyonu diyagonal oldukları uzayda yapılabilir (Koslof ve Kosloff, 1983). Örneğin potansiyel enerji operatörü koordinat uzayında skaler bir büyüklük olup lokal bir karaktere sahiptir. Yani dalga fonksiyonu üzerindeki operasyonu, sadece potansiyelin koordinat uzayında bir noktadaki değerinin o noktada dalga fonksiyonunun aldığı değer ile çarpılmasını gerektirir. Radyal kinetik enerji operatörü koordinat uzayında ikinci dereceden bir diferansiyel operatör olduğundan dalga fonksiyonu üzerine uygulanması çok zordur. Ancak radyal kinetik enerji operatörü momentum uzayında lokal karaktere sahip skaler bir büyüklük olduğundan operasyonu momentum uzayında yapılabilir. Bunun için momentum uzayı grid noktalarında kinetik enerji değeri ile dalga fonksiyonunun çarpılması gerekir. Ancak bu durumda ise dalga fonksiyonunun koordinat uzayından momentum uzayına dönüştürülmesi ve kinetik enerjinin momentum uzayında

hesaplanan değeri ile çarpıldıktan sonra tekrar koordinat uzayına dönüştürülmesi gerekmektedir. Bu amaç için çok hızlı çalışan Fourier dönüşüm algoritmalarına ihtiyaç duyulmaktadır.

5. FOURIER DÖNÜŞÜM TEKNİĞİ

Hamiltonyen operasyonunu gerçekleştirmek için kullanılan Fourier dönüşüm tekniği Feit ve arkadaşları tarafından zamana bağlı Schrödinger denkleminin çözümü için kullanılmıştır(Feit, 1982). Daha sonra alternatif bir şekli Kosloff tarafından geliştirildi (Koslof ve Koslof, 1983). Kosloff'un tekniğinde sürekli değişkenler kesikli değişkenler ile yer değiştirmiştir. Şöyle ki koordinat uzayındaki $\partial^2/\partial r^2$ türevi frekans uzayında (*ik*) gibi skaler bir çarpıma dönüşmektedir. Fourier metodunun temel stratejisi, Hamiltonyen operatöründeki her bir operatörü lokal olarak hesaplamaktır. Başka bir ifade ile bir operatörün dalga fonksiyonu üzerindeki operasyonu bu operatörün bir skaler büyüklük olduğu gösterimde hesaplanmaktadır.

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

$$\hat{H} = \hat{T} + V(\hat{r}) \quad (5.1)$$

şeklinde ifade edilebilir. O zaman koordinat uzayında denklem (5.1)'in dalga fonksiyonu üzerinde operasyonu

$$\hat{H}\psi(r,t) = \hat{T}\psi(r,t) + V(\hat{r})\psi(r,t) \quad (5.2)$$

olur (Kosloff ve Tal-Ezer, 1984). Burada $\hat{T}$ kinetik enerji operatörü $V(\hat{r})$ ise potansiyel enerji operatörüdür. Bu iki operatör komütatif olmadıklarından aynı uzayda diyagonalize edilemezler.

Potansiyel enerji operatörü en iyi koordinat uzayında ifade edilebilir ve bu uzayda diyagonaldır, yani

$$\langle r' | V(\hat{r}) | r \rangle = V(r) \delta(r - r') \quad (5.3)$$

Potansiyel enerji operatörünün dalga fonksiyonu üzerinde operasyonu, koordinat uzayındaki bir noktadaki değerinin o noktada dalga fonksiyonunun aldığı değer ile çarpılmasını gerektirir. Bu durum

$$V(\hat{r})\Psi(r,t) = V(r)\delta(r-r')\Psi(r,t) \quad (5.4)$$

şeklinde gösterilir. Kinetik enerji operatörü koordinat uzayında lokal olmayan bir karaktere sahip olmasına rağmen momentum uzayında lokal bir çarpım operatörüdür ve momentum uzayındaki değeri

$$\langle k' | \hat{T} | k \rangle = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} \delta(k - k') \quad (5.5)$$

ile ifade edilmektedir.

Fourier dönüşüm metodunda amaçlanan, kinetik enerjinin dalga fonksiyonu üzerindeki operasyonu momentum uzayında gerçekleştirmektir. Bunun için koordinat uzayındaki dalga fonksiyonun ($\psi(r,t)$) momentum uzayına dönüştürülmesi

$$\psi(k,t) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-ikr} \psi(r,t) dr \quad (5.6)$$

ifadesi ile yapılabilir. Böylece radyal kinetik enerji operatörünün momentum uzayında operasyonu

$$\hat{T}(k)\psi(k,t) = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} \delta(r-r')\psi(k,t) = \psi'(k,t) \quad (5.7)$$

şeklinde gösterilir. Momentum uzayındaki kinetik enerji operasyonundan sonra, sonuç

$$\psi''(r,t) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{ikr} \psi'(k,t) dk \quad (5.8)$$

şeklinde ters Fourier dönüşümü ile geri koordinat uzayına dönüştürülür. (5.7) ve (5.8) denklemlerinden radyal kinetik enerjinin dalga fonksiyonu üzerinde operasyonu

$$T(\hat{r})\Psi(r,t) = \frac{\hbar^2}{2m} \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{k=-\infty}^{k=\infty} k^2 e^{ikr} \left[\frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{k=-\infty}^{k=\infty} e^{-ikr} \Psi(r,t) dr \right] dk \quad (5.9)$$

şeklinde tanımlanır. Pratikte yukarıda verilen işlemlerin yapılabilmesi için değişkenlerin sürekli uzaylarının kesikli bir düzenli grid ile değiştirilmesi gerekiyor. Örneğin sürekli olan koordinat ve zaman uzayları nümerik uygulamada kesikli birer düzenli grid ile yer değiştirir. Bu amaçla dalga fonksiyonu koordinat uzayında bu düzenli grid noktaları üzerinde hesaplanır. Bunun için sürekli bir değişken olan yer değiştirme vektörü r , N tane kesikli değer (r_j) ile yer değiştirmelidir, yani

$$r_j = j\Delta r \quad (5.10)$$

Burada Δr grid noktaları arasındaki mesafedir. Bu durumda grid uzunluğu $L = N\Delta r$ olur. Ayrıca koordinat uzayında seçilen grid büyüklüğü ve aralığı momentum uzayındaki grid büyüklüğünü $\Delta k = \frac{2\pi}{L}$ belirler.

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

$$k_{\min} = \frac{N\pi}{L}, \quad k_{\max} = \left| \frac{N\pi}{L} \right| \quad (5.11)$$

olarak tanımlanır. Momentum vektörünün bu kesikli grid üzerinde alacağı değerler

$$k_l = l\Delta k - k_{\min} \quad (5.12)$$

ifadesi ile hesaplanır. Koordinat ve momentum uzayındaki sürekli dalga fonksiyonları ile onların kesikli değerleri arasındaki ilişki sırası ile

$$\psi(r_j, t) = (\Delta r)^{-\frac{1}{2}} \psi_j(t) \quad (5.13)$$

$$\psi(k_l, t) = (\Delta k)^{-\frac{1}{2}} \Phi_l(t) \quad (5.14)$$

şeklinde ifade edilir. Böylece dalga fonksiyonu koordinat uzayından momentum uzayına

$$\begin{aligned} \psi(k, t) &= \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \sum_{j=1}^N e^{\left(\frac{-i2\pi j l}{N}\right)} \psi(r_j, t) \Delta r \\ &= \left(\frac{L}{2\pi}\right)^{\frac{1}{2}} \left[\left(\frac{1}{N}\right)^{\frac{1}{2}} \sum_{j=1}^N e^{\left(\frac{-i2\pi j l}{N}\right)} \psi_j(t) \right] \end{aligned} \quad (5.15)$$

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

$$\psi(r, t) = \left(\frac{L}{2\pi}\right)^{\frac{1}{2}} \left[\left(\frac{1}{N}\right)^{\frac{1}{2}} \sum_{l=1}^N e^{\left(\frac{+i2\pi j l}{N}\right)} \psi_l(t) \right] \quad (5.16)$$

ifadesi ile nümerik olarak belirlenir.

Fourier dönüşümü metodu nümerik olarak çok etkilidir ve optimize edilmiş programlar birçok bilgisayarın kütüphanelerinde mevcuttur. Bu dönüşüm yardımıyla zamana-bağılı Schrödinger denkleminde gerekli olan ve defalarca tekrarlanan Hamiltonyen operasyonu çok zor olan differansiyeller alınmaksızın gerçekleştirilebilmektedir (Göğtaş, 1995).

6. İKİ BOYUTLU REAKTİF SAÇILMA : $O(^1D) + HCl \rightarrow ClO + H$

6.1. Problemin Formülasyonu

Reaktif saçılmada giriş (reactant) ve çıkış (product) kanalları için farklı koordinatlar mevcuttur. Zamana-bağlı kuantum mekaniksel hesaplamalarda başlangıç dalga fonksiyonu giriş kanalı koordinatları cinsinden, saçılan dalga fonksiyonu ise çıkış kanalı koordinatları cinsinden ifade edilir. Reaksiyon ihtimallerini hesaplamak için bu iki dalga fonksiyonunun aynı koordinatlar cinsinden ifade edilmesi gerekir. Uzun yıllar dalga fonksiyonunun bir koordinat setinden diğerine çevrilmesi problem olmuştur. Zamandan-bağımsız kuantum dinamiğinde bu problem her iki kanalı birlikte temsil eden Hyperspherical koordinatların tanımlanmasıyla çözülmüştür (Kupperman ve Hippen, 1986).

Zamana-bağlı kuantum metodu koordinat ve momentum uzayları arasında dönüşümleri gerektirmektedir ve Hyperspherical koordinatlarda bu dönüşümün yapılması mümkün değildir. Yapılan çalışmalar Jacobi koordinatlarının reaktif saçılmanın zamana-bağlı kuantum dinamiğinde en uygun koordinatlar olduğunu göstermiştir. Bunun birinci sebebi kinetik enerji operatörünün bu koordinatlarda hiç bir çapraz differansiyel terimini (cross terms) ihtiva etmemesi ve ikincisi de asimtotik davranışın en iyi bu koordinatlarda ifade edilmesidir (Balint-Kurti ve diğerleri, 1993). Göğtaş ve Balint-Kurti Jacobi koordinatları kullanıldığında dalga fonksiyonunun farklı kanal koordinatları arasında nasıl dönüştürülebileceğini gösterdiler (Göğtaş, Balint-Kurti ve Offer, 1996). Ancak bu dönüşüm hızlı ve aynı zamanda geniş hafızalı bilgisayarlar gerektirmektedir. Bu nedenle bu çalışmada bu güçlüğü ortadan kaldıran bir yaklaşım kullanılmıştır. $A+BC \rightarrow AB + C$ sisteminde geliş ve saçılma açısının sabit olduğu kabul edilmiş ve merkez atom B nin kütlesi yapay olarak artırılmıştır. Bu yapay kütle artışı giriş kanalında BC nin kütle merkezinin B atomu üzerine kaymasına sebep olur. Çıkış kanalında ise AB molekülünün kütle merkezinin B atomu üzerine kaymasına sebep olur. Bu durum Şekil 6.1 de gösterildiği gibi giriş ve çıkış kanalları için aynı koordinatların kullanılmasını mümkün kılar.

Diğer taraftan bütün dönme hareketleri ihmal edilerek sadece gelen atomun öteleme ve hedef molekülün titreşim hareketleri dikkate alınmıştır.

Kütle merkezinin hareketinin çıkarılmasından sonra sabit açıda atom-iki atom reaktif saçılma sisteminde sadece çekirdeklerin hareketleri için Hamiltonyen operatörü;

$$\begin{aligned}\hat{H} &= \hat{T} + \hat{V} \\ &= -\frac{\hbar^2}{2\mu_1} \nabla_R^2 - \frac{\hbar^2}{2\mu_2} \nabla_r^2 + V(R, r)\end{aligned}\quad (6.1.1)$$

şeklinde yazılabilir. Burada ∇_R^2 ve ∇_r^2 Laplacian operatörlerdir. $V(R, r)$ ise gelen A atomu ile iki atomlu BC molekülünün kütle merkezi arasındaki uzaklık olan saçılma koordinatı R ve hedef molekülün (BC) iki atomu arasındaki uzaklık olan r'ye bağlı etkileşme potansiyelidir. A+BC sistemi için indirgenmiş kütleler

$$\mu_1 = \frac{m_A(m_B + m_C)}{M} \quad ; \quad \mu_2 = \frac{m_B m_C}{m_B + m_C} \quad (6.1.2)$$

ile verilir. Jacobi koordinatları cinsinden Hamiltonyen operatörü;

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2\mu_1} \frac{1}{R} \frac{\partial^2}{\partial R^2} R - \frac{\hbar^2}{2\mu_2} \frac{1}{r} \frac{\partial^2}{\partial r^2} r + V(\hat{R}, \hat{r}) \quad (6.1.3)$$

şeklinde ifade edilebilir. Zamana bağlı kuantum metodu, zamana bağlı Schrödinger denkleminin çözümüne dayanır. Burada göz önüne alınan sistem için çekirdeklerin hareketini tanımlayan zamana bağlı Schrödinger denklemi;

$$\hat{H}\Psi(R, r, t) = i\hbar \frac{\partial \Psi(R, r, t)}{\partial t} \quad (6.1.4)$$

bağıntısı ile verilir. Denklem (6.1.3) deki kinetik enerji operatörünü basitleştirmek için dalga fonksiyonu

$$\Psi(R, r, t) = \frac{1}{Rr} \psi(R, r, t) \quad (6.1.5)$$

olarak skalalandırılabilir. Bu dalga fonksiyonunun kullanılması ile denklem (6.1.3) ile verilen Hamiltonyen operatörü

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2\mu_R} \frac{\partial^2}{\partial R^2} - \frac{\hbar^2}{2\mu_r} \frac{\partial^2}{\partial r^2} + V(R, r) \quad (6.1.6)$$

şekline indirgenir. Amacımız daha önceki kısımda anlatılan zamana bağlı kuantum dinamiğini kullanarak atom-iki atom reaktif saçılma problemi için zamana bağlı Schrödinger denklemini çözmektir. Buna göre denklem (6.1.4) ile verilen zamana bağlı Schrödinger denklemi Chebychev polinomu açılımı metodu kullanılarak

$$\Psi(R, r, t) = \sum_{n=0}^N a_n \left(\frac{\Delta E, t}{2\hbar} \right) P_n \left(-i\hat{H}_{norm} \right) \Psi(R, r, t=0) \quad (6.1.7)$$

çözülebilir. Burada $\Psi(R, r, t=0)$ başlangıç dalga fonksiyonu, $a_n(\alpha)$ Bessel fonksiyonları ve ΔE normalize edilmemiş Hamiltonyen operatörünün enerji spektrumu aralığıdır (Tal-Ezer ve Kosloff, 1984). Normalize edilmiş Hamiltonyen operatörü;

$$\hat{H}_{norm} = \frac{\hat{H} - \hat{I} \left(\frac{\Delta E}{2} + V_{min} \right)}{\frac{\Delta E}{2}} \quad (6.1.8)$$

şeklinde tanımlanır. Burada $\hat{I}$ birim matris operatörüdür. Enerji spektrum aralığı ise

$$\begin{aligned} \Delta E &= E_{max} - E_{min} \\ &= [V_{max} + T_{max}(R) + T_{max}(r)] - V_{min} \end{aligned}$$

$$= \left[V_{\max} + \frac{\pi^2 \hbar^2}{2\mu_R (\Delta R)^2} + \frac{\pi^2 \hbar^2}{2\mu_r (\Delta r)^2} \right] - V_{\min} \quad (6.1.9)$$

olarak hesaplanır. Burada $T_{\max}(R)$ ve $T_{\max}(r)$ sırasıyla R ve r koordinatlarında maksimum kinetik enerjilerdir. ΔR ve Δr aynı gridlerdeki adım büyüklüklerini gösterir. $V_{\max}$ ve $V_{\min}$ potansiyel enerji gridinin maksimum ve minimumunu göstermektedir. Potansiyel enerjinin maksimumu itici bölgenin uygun bir değerinde seçilmektedir. Ayrıca zamana-bağılı yayılımında kullanılacak zaman adımının büyüklüğü

$$\Delta E = \frac{2\pi}{\delta t} \quad (6.1.10)$$

ifadesi ile verilir.

6.2. $O(^1D) + HCl \rightarrow ClO + H$ Reaktif Saçılma problemi

1980'li yılların sonlarına kadar reaktif saçılma ile ilgili bütün zamana bağlı kuantum metodu uygulamaları kolineer atom iki atom reaksiyonlarıyla sınırlandırılmıştı. Son zamanlarda bilgisayarların hafıza ve gücüne bağlı olarak üç-boyutlu reaktif saçılma problemleri de çalışılabilmiştir. Neuhauser ve Baer toplam reaksiyon ihtimallerini hesaplamak için Projection operatör metodu geliştirdiler (Neuhauser ve Baer, 1989). Metot başarılı bir şekilde koliner $H + H_2$ (Neuhauser ve Baer, 1989,) ve $F + H_2$ (Neuhauser vd., 1991; Neuhauser ve Baer, 1990) reaktif çarpışma problemlerine uygulanmıştır. Judson ve gurubu (Judson vd., 1990) aynı metodu kullanarak üç boyutta $H + H_2 (J=0)$ saçılmasını incelediler. Daha sonra projection operatör metodu kullanılarak $D+H_2 (v=1, j=1) \rightarrow HD(v', j')+H$ reaksiyonu ayrıntılı olarak çalışılmıştır (Charutz vd., 1997).

Neuhauser ve gurubu (Neuhauser vd., 1989) bir boyutta $F + H_2$ reaksiyonu için elde ettikleri integral tesir kesitlerini deneysel sonuçlarla karşılaştırdı ve metodun deneysel sonuçlarla çok iyi uyduğunu gösterdiler. Reaktif saçılmanın zamana-bağılı dinamiğinde kullanılan diğer önemli bir metot da Zhang ve Zhang tarafından geliştirilmiş (Zhang ve Zhang, 1994) ve $H+O_2$ reaksiyonuna uygulanmıştır (Zhang ve Zhang, 1994). Bu reaksiyonda $J=0$ için toplam reaksiyon ihtimalleri enerjinin geniş bir aralığında hesaplanmıştır. Yine son zamanlarda Sadeghi ve Skodje (Sadeghi ve Skodje,

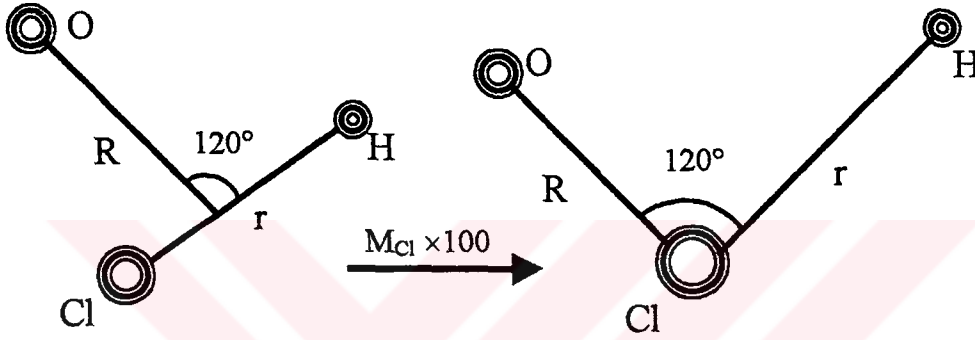
1993) dalga paketi metodunu kullanarak geçiş durumu özelliklerinin hesaplanması için yeni bir yol denediler. Bu metot kullanılarak $H + H_2$ (Sadeghi ve Skodje, 1993), $D + H_2$ (Sadeghi ve Skodje, 1993) ve üç boyutta $H + H_2$ reaktif saçılma problemleri çalışılmıştır. Bu yaklaşım aynı zamanda Balakrisnan ve arkadaşları tarafından kolineer $He + H_2^+$ çarpışmasında geçiş durumu rezonanslarını incelemek için kullanılmıştır (Balakrishnan vd., 1997). Ancak, yukarıda geliştirilen metotların tümü sadece toplam reaksiyon ihtimallerini vermektedirler. Diğerk taraftan Balint-Kurti ve Ggtaş bireysel kuantum enerji seviyeleri arasındaki reaksiyon ihtimallerini hesaplamak için yeni bir metot geliştirdiler ve bu metodu iki ve üç boyutta $Li + HF$ reaktif saçılma problemine uyguladılar (Balint-Kurti vd.,1993, Ggtaş vd., 1996).

Bu alışmada Ggtaş ve Balint-Kurti tarafından geliştirilen zamana-bağılı kuantum metodu kullanılarak iki boyutta $O + HCl \rightarrow ClO + H$ reaksiyonu için reaktif saçılma ihtimalleri çarpışma enerjisinin geniş bir aralığında hesaplandı. Zamana bağılı Schrödinger denklemi Chebychev polinomları cinsinden çözüldü ve Hamiltonyen operasyonu Fourier dönüşüm tekniğı yardımıyla gerçekleştirildi.

Reaktif saçılma gibi oğukarışık problemlerde çalışma stratejisi olarak iki yaklaşım üzerinde durulur. Birinci yaklaşımda bir model sistem seçilir ve teoride hiç bir basitleştirme işlemi yapılmaz. İkinci yaklaşımda ise gerçek fiziksel sistem yerine model bir sistem seçilir ve teori tam olarak uygulanır. Birinci yaklaşım yeni geliştirilen bir teoriyi denemek, ikincisi ise teoriden ziyade karmaşık bir sistemin yapısı hakkında bilgi edinmek içindir. Burada $O + HCl \rightarrow ClO + H$ reaksiyonuna dayanan bir model sisteme Ggtaş ve Balint-Kurti tarafından geliştirilen metot uygulanmıştır. Modelde $O-H-Cl$ arasındaki açının sabit (120°) olduğu kabul edilmiştir. Tespit edilen bu açıda potansiyel enerji yüzeyi minimum reaksiyon bariyerine sahiptir (Lagana ve Garvasi vd., 1988). Burada ayrıca $O-H-Cl$ sisteminin bütün dönme hareketleri de ihmal edilmiştir.

Reaktif saçılmada bütün nükleer hareketi temsil eden dalga fonksiyonunu hesaplamak güçtür. Örneğın sabit bir açıda atom-iki atom reaksiyonunda $A+BC$ kanalı için Jacobi koordinatları $R = R_{AB-C}$ ve $r = r_{BC}$ şeklindedir. Fakat bu koordinatlar $AB+C$ şeklindeki çıkış kanalını temsil edemezler. ıkış kanalı için Jacobi koordinatları $R' = R_{A-BC}$ ve $r' = r_{AB}$ şeklindedir. Bu nedenle başlangıç dalga fonksiyonu en iyi giriş kanal koordinatları ve saçılan dalga fonksiyonu da en iyi çıkış kanalı koordinatları cinsinden ifade edilebilir. Ancak reaksiyon ihtimallerini hesaplamak için her iki dalga

fonksiyonunun aynı koordinatlar cinsinden olması gerekir. Dolayısıyla dalga fonksiyonunun koordinatların bir setinden diğerine dönüştürülmesi gerekir. Bu koordinat dönüşümlerindeki zorluğu ortadan kaldırmak için Cl atomunun kütlesi 100 kat artırıldı ve sistemin kütle merkezinin Cl atomu üzerine düşürülmesi sağlandı. Böylece hem giriş hem de çıkış kanalının aynı koordinatlarla temsil edilmesi sağlandı. Infinity Order Sudden Yaklaşımı (IOSA) olarak bilinen bu yaklaşımın vereceği sonuçlar kesin doğru sonuçlar olmamakla beraber, reaksiyonun oluşum mekanizması hakkında temel bilgiler verdiği zamandan-bağımsız çalışmalar ile ispatlanmıştır (Clary, 1981). Şekil 6.1'de tanımlanan model sistem için Jacobi vektörleri gösterilmiştir.



Şekil 6.1: Model $O + HCl$ reaktif saçılma sistemi için Jacobi koordinatları

Zamana bağlı Schrödinger denkleminin çekirdek hareketleri için denklem (6.1.4) ile verildiği ve zamana bağlı Schrödinger denklemi çözümünün Chebychev polinomları cinsinden ifade edildiği denklem (6.1.7)'de belirtilmişti. Bu denklemin çözülebilmesi için $\Psi(R, r, t = 0)$ başlangıç dalga fonksiyonunun bilinmesi gerekir.

6.3. Başlangıç Dalga Fonksiyonu

Zamana-bağlı kuantum dinamiği sistemin giriş kanalının asimtotik bölgesinden çıkış kanalının asimtotik bölgesine kadar olan hareketinin incelenmesini gerektirir. Bu nedenle $O + HCl$ sisteminin asimtotik hareketini temsil eden başlangıç dalga fonksiyonunun giriş kanalının asimtotik bölgesinde tespit edilmesi gerekir. Başlangıç dalga fonksiyonu gelen atomun (O) öteleme hareketini tanımlayan bir bileşen ve hedef

molekülün (*HCl*) titreşim hareketini tanımlayan bir bileşenden ibarettir. Ayrıca dalga fonksiyonunun giriş kanalının güçlü potansiyel bölgesine hareketini sağlamak için negatif *R* yönünde bir başlangıç momentumu verilir. Gaussian tipi bir dalga fonksiyonu yayılım boyunca şeklini korumasından dolayı genellikle tercih edilir. Bu üç bileşeni ihtiva eden başlangıç dalga fonksiyonu;

$$\Psi(R, r, t = 0) = e^{-ik(R-R_0)} e^{-\sigma(R-R_0)^2} \Phi_v(r) \quad (6.3.1)$$

ile verilir. Burada R_0 Gaussian dalga fonksiyonunun merkezini yani dalga fonksiyonunun ilk yerleştirildiği yeri gösterir. σ Gaussian dalga fonksiyonunun genişlik parametresidir. Faz faktörü $e^{-ik(R-R_0)}$ etkileşme bölgesi yönünde dalga fonksiyonuna bir kinetik enerji kazandırır. $\Phi_v(r)$ ise v kuantum durumundaki *HCl* molekülünün titreşim hareketini tanımlayan titreşim dalga fonksiyonudur. Bu dalga fonksiyonu iki boyutlu düzenli bir grid üzerinde zamandan bağımsız Schrödinger denklemi çözülerek hesaplanır. İki atomlu bir molekül için (*HCl*) zamandan bağımsız Schrödinger denklemi;

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu_r} \frac{\partial^2}{\partial r^2} + V(r) \right] \Phi_v(r) = \varepsilon_v \Phi_v(r) \quad (6.3.2)$$

olarak yazılabilir. Burada $V(r)$, *HCl* atomları arasındaki etkileşme potansiyeli ve ε_v ise iki atomlu molekülün titreşim enerjisi değerlerini temsil etmektedir. Dalga vektörü k_v , toplam enerji (E) ve titreşim enerjisi (ε_v) cinsinden;

$$k_v = \sqrt{\frac{2\mu_r(E - \varepsilon_v)}{\hbar^2}} \quad (6.3.3)$$

şeklinde ifade edilebilir. İki atomlu molekülün titreşim enerji öz değerleri ve öz fonksiyonlarını hesaplamak için denklem (6.3.2), Göğtaş ve diğerleri tarafından geliştirilen Fourier Grid Hamiltonyen metodu kullanılarak çözülebilir (Göğtaş, Balint-Kurti ve Marston, 1994;1997).

6.4. Asimtotik Dalga Paketinin Analizi ve Reaksiyon İhtimaliyetlerinin Hesaplanması

Başlangıç dalga fonksiyonu reaksiyon kanalının asimtotik bölgesine yerleştirilir. Daha sonra denklem (6.2.1) defalarca çözülerek dalga paketinin etkileşme bölgesi boyunca potansiyel enerji yüzeyinde yayılımı sağlanır. Yüksek enerjili dalga fonksiyonu bileşenleri potansiyel engellerini aşabilir ve bu reaktif saçılmaya neden olur. Bununla beraber daha az kinetik enerjili bileşenler potansiyel engelleri tarafından güçlü etkileşme bölgesinde geriye doğru yansır ve inelastik saçılmaya neden olurlar. Bu çalışmada yalnızca reaktif saçılmayı incelediğimiz için inelastik saçılmaya neden olan dalga paketi bileşenleri giriş kanalında kompleks bir damping potansiyeli kullanılarak yok edildiler. Güçlü etkileşme bölgesinden veya potansiyel engellerini geçip reaktif saçılmaya neden olan dalga paketi bileşenleri ürün kanalında asimtotik bölgeye ulaşırlar. Asimtotik bölgeye ulaşan dalga fonksiyonu bileşenleri reaktif saçılma için aranan bilgileri ihtiva etmektedir.

Saçılma koordinatı R 'nin sabit bir değerinde çıkış kanalına dikey olarak bir analiz çizgisi tanımlanır ve bu nokta R_{∞} ile gösterilir. Her bir zaman adımında analiz çizgisinden geçen dalga fonksiyonu bileşenleri analiz edilir. Analiz çizgisi üzerinde dalga fonksiyonunun ürün molekülünün titreşim öz fonksiyonları üzerindeki izdüşümü zamana bağlı katsayıları verir. Her bir zaman adımında ν' titreşim kuantum durumu için zamana bağlı katsayılar;

$$C_{\nu'}(t) = \int_{r=0}^{\infty} \Phi_{\nu'}(r) \Psi(R_{\infty}, r, t) dr \quad (6.4.1)$$

ile hesaplanır. Burada $\Phi_{\nu'}(r)$ çıkış kanalında iki atomlu molekülün titreşim dalga fonksiyonlarını temsil edip, benzer şekilde çıkış kanalı grid noktaları üzerinde Fourier Grid Hamiltonyen metodu ile hesaplanabilirler. Pratikte denklem (6.4.1) nümerik hesaplama için;

$$C_{v'}(t) = \sum_{i=1}^{N_r} \Phi_{v'}(r_i) \Psi(R_\infty, r_i, t) \Delta r \quad (6.4.2)$$

olarak yazılabilir. Buradaki Δr , r gridi üzerinde adım büyüklüğünü temsil etmektedir.

Denklem (6.4.1)'de verilen zamana bağlı katsayıların Fourier dönüşümü ise

$$A_{v'}(E) = \frac{1}{2\pi} \int_{r=0}^{\infty} e^{\frac{iEt}{\hbar}} C_{v'}(t) dt \quad (6.4.3)$$

şeklinde enerjiye bağlı genlikleri verir. Balint-Kurti ve diğerleri enerjiye bağlı genlikleri başlangıç ve saçılan dalga fonksiyonlarının oto-korolasyonu cinsinden

$$A_{v'}(R_\infty, E) = 4\pi\hbar \left(\frac{\mu_1}{h^2 2\pi k_{v'}} \right)^{\frac{1}{2}} \frac{1}{2i} e^{ik_{v'} R} \langle \bar{\Psi}_{v'}(R_\infty, r, E) | \Psi(R, r, t=0) \rangle \quad (6.4.4)$$

olarak tanımlamıştır (Balint-Kurti vd.,1991). Burada $\bar{\Psi}(R_\infty, r, E)$, asimtotik davranışı temsil eden zamandan bağımsız bir düzlem dalgadır. Giriş kanalı koordinatları cinsinden asimtotik dalga fonksiyonu

$$\bar{\Psi}_{v'}(R \rightarrow \infty, r, E) = -4\pi \left(\frac{\mu_1}{h^2 2\pi k_{v'}} \right)^{\frac{1}{2}} \frac{1}{2i} \sum_{v''} S_{v',v''}^* \left[\frac{k_{v'}}{k_{v''}} \right]^{\frac{1}{2}} e^{-ik_{v''} R} \phi_{v''}(r) \quad (6.4.5)$$

şeklinde yazılabilir (Balint-Kurti vd.,1991). Denklem-(6.4.5) denklem-(6.4.4)' de yerine yazılırsa

$$A_{v'}(R_\infty, E) = 4\pi\hbar \left(\frac{\mu_1}{h^2 2\pi k_{v'}} \right)^{\frac{1}{2}} \frac{1}{2i} e^{ik_{v'} R} \int_{R=0}^{\infty} \int_{r=0}^{\infty} \left[-4\pi \left(\frac{\mu_1}{h^2 2\pi k_{v'}} \right)^{\frac{1}{2}} \frac{1}{2i} \sum_{v''} S_{v',v''}^* \left[\frac{k_{v'}}{k_{v''}} \right]^{\frac{1}{2}} e^{-ik_{v''} R} \phi_{v''}(r) \right] \Psi(R, r, t=0) dR dr \quad (6.4.6)$$

elde edilir. Denklem-(6.4.6)' da başlangıç dalga fonksiyonu yerine yazılırsa

$$A_{\nu'}(R_{\infty}, E) = \frac{4\pi^2 \hbar (\mu_1 \mu_2)}{h^2 2\pi k_{\nu'}} e^{ik_{\nu'} R_{\infty}} \int_{R=0}^{\infty} \int_{r=0}^{\infty} \sum_{\nu''} S_{\nu''\nu'}^* e^{-ik_{\nu''} R} \left[\frac{k_{\nu'}}{k_{\nu''}} \right]^{\frac{1}{2}} \phi_{\nu''}(r) \phi_{\nu'}(r) \Re(R) dR dr \quad (6.4.7)$$

elde edilir. Burada $\Re(R)$ başlangıç dalga fonksiyonunun öteleme hareketine karşılık gelen kısmıdır. Eğer $\nu'' \neq \nu$ ise denklem-(6.4.7)' deki $\phi_{\nu''}(r) \phi_{\nu'}(r)$ terimi sıfır olur. O zaman denklem yeniden düzenlenirse

$$A_{\nu'}(R_{\infty}, E) = \frac{4\pi^2 \hbar (\mu_1 \mu_2)}{h^2 2\pi k_{\nu'}} e^{ik_{\nu'} R_{\infty}} \left[\frac{k_{\nu'}}{k_{\nu'}} \right]^{\frac{1}{2}} S_{\nu'\nu'}^* \int_{R=0}^{\infty} \int_{r=0}^{\infty} e^{-ik_{\nu'} R} \phi_{\nu'}(r) \phi_{\nu'}(r) \Re(R) dR dr \quad (6.4.8)$$

elde edilir. Burada $\phi_{\nu'}(r) \Re(R) \equiv \Psi(R, r, t=0)$ olmasından dolayı, denklem-(6.4.8)

$$A_{\nu'}(R_{\infty}, E) = \frac{4\pi^2 \hbar (\mu_1 \mu_2)}{h^2 k_{\nu'}} e^{ik_{\nu'} R_{\infty}} \left[\frac{k_{\nu'}}{k_{\nu'}} \right]^{\frac{1}{2}} S_{\nu'\nu'}^* \int_{r=0}^{\infty} \phi_{\nu'}(r) dr \frac{1}{2\pi} \int_{R=0}^{\infty} e^{-ik_{\nu'} R} \Psi(R, r, t=0) dR \quad (6.4.9)$$

olur. Bu denklemdeki

$$\frac{1}{2\pi} \int_{R=0}^{\infty} e^{-ik_{\nu'} R} \Psi(R, r, t=0) dR = f(k_{\nu'}) \phi_{\nu'}(r) \quad (6.4.10)$$

ifadesi kullanılırsa

$$A_{v'}(R_{\infty}, E) = \frac{4\pi^2 \hbar (\mu_1 \mu_2)^{\frac{1}{2}}}{h^2 k_{v'}} e^{ik_{v'} R_{\infty}} \left[\frac{k_{v'}}{k_v} \right]^{\frac{1}{2}} S_{v'v}^* f(k_v) \int_{r=0}^{\infty} \phi_v(r) \phi_v(r) dr \quad (6.4.11)$$

bulunur. Burada $f(k_v)$ başlangıç öteleme dalga fonksiyonunun Fourier transformudur ve integral değeri 1'e eşit olduğundan, enerjiye bağlı genlikler

$$A_{v'}(R_{\infty}, E) = \frac{(\mu_1 \mu_2)^{\frac{1}{2}}}{\hbar} \left[\frac{1}{k_v k_{v'}} \right]^{\frac{1}{2}} S_{v'v}^* f(-|k_v|) \quad (6.4.12)$$

olarak elde edilir. Burada $S_{v'v}$, S-matrisi elemanlarını göstermektedir. Bu elemanların mutlak kareleri kuantum seviyeleri arasındaki reaksiyon ihtimaliyetini vermektedir. Böylece bireysel kuantum seviyeleri arasındaki reaksiyon ihtimaliyetleri

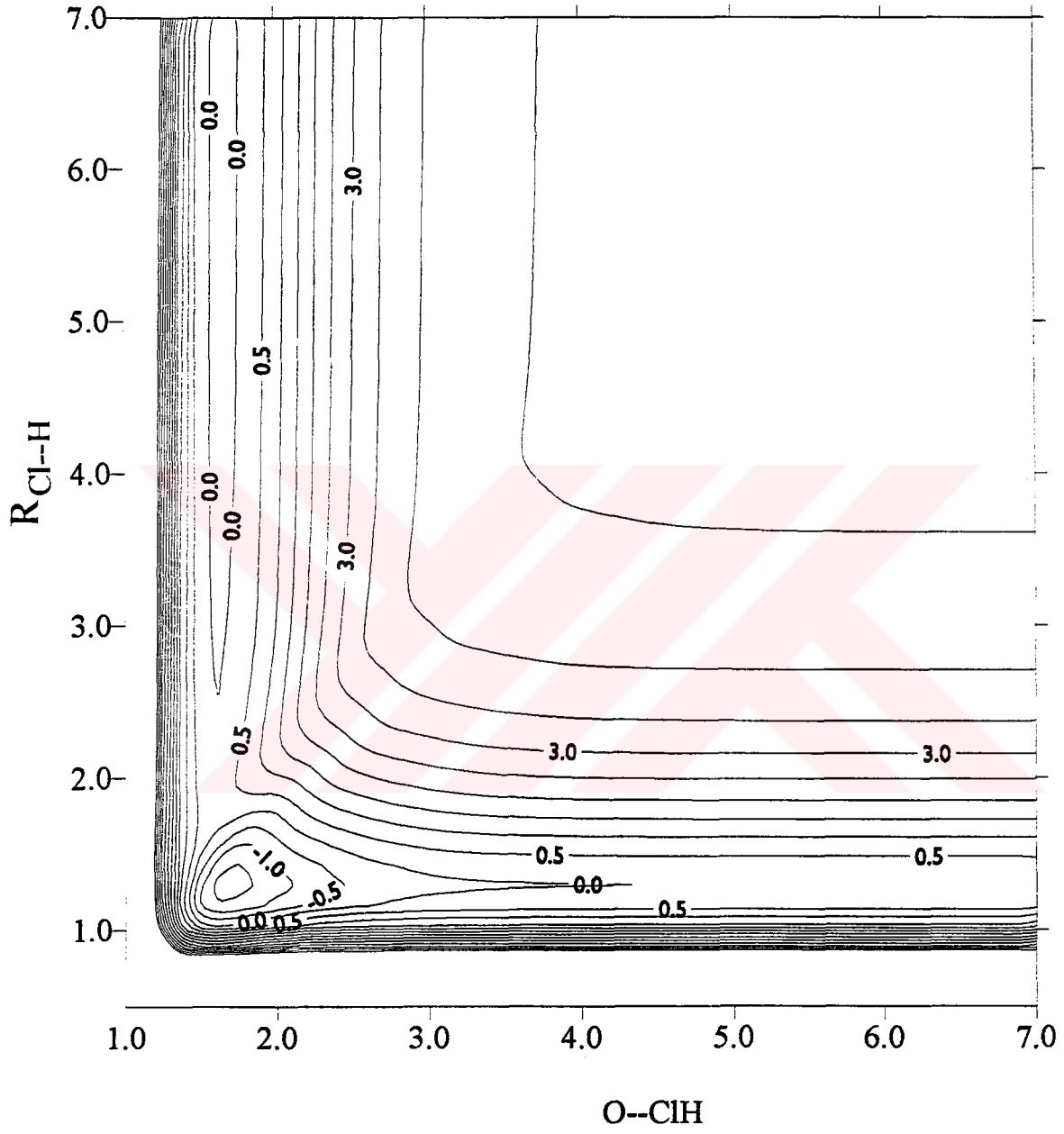
$$P_{v'v} = |S_{v'v}|^2 = \frac{\hbar^2}{\mu_1 \mu_2} k_v k_{v'} \left| \frac{A_{v'}(E)}{f(-|k_v|)} \right|^2 \quad (6.4.13)$$

ifadesi ile hesaplanır. Burada $f(-|k_v|)$, sadece $\hbar k = -|k_v| \hbar$ momentumuna sahip gelen genlikle ilgilendiğimizi belirtmek için kullanılmıştır. Nümerik uygulamalarda zamana bağlı yayılımın sonlu bir grid üzerinde olması zorunludur. Öte yandan, yayılma zamanının çok uzun olması gerekebilir. Dalga fonksiyonunun yüksek kinetik enerji bileşenleri etkileşme bölgesini terk ederken düşük enerjili bileşenler hala güçlü etkileşme bölgesinde olabilirler. Doğru sonuçları elde edebilmek için yayılma, bütün dalga fonksiyonu etkileşme potansiyeli bölgesini terk edinceye kadar devam ettirilmelidir. Bu esnada analiz çizgisini geçen dalga fonksiyonunun gridin sınırlarına ulaşip geri yansması söz konusu olabilir. Bunu engellemek için analiz çizgisinden sonra bir kompleks damping potansiyel yerleştirilir (Vibok ve Balint-Kurti, 1992). Böylece dalga fonksiyonu gridin sonuna ulaşmadan yok edilir.

7. SONUÇ VE TARTIŞMA

$O+HCl$ reaksiyonu için potansiyel enerji yüzeyinin kontür çizimi 120° lik bağ açısı için şekil 7.1 de verilmiştir. Bu açıda reaksiyon bariyeri minimum durumda olup reaksiyonun meydana gelme ihtimali daha yüksektir.

Herhangi bir kimyasal reaksiyonun anlaşılabilmesi için potansiyel enerji yüzeyinin bazı özelliklerinin bilinmesi gerekir. Bu çalışmada değerlendirmeye alınan $O+HCl$ reaksiyonunda; asimtotik giriş bölgesinde potansiyel enerji 0.13 eV değerini alırken asimtotik ürün bölgesinde 0.16 eV değerini almaktadır. HCl 'in sıfır nokta enerjisi 0.0124 eV olarak hesaplanırken, ClO 'in sıfır nokta enerjisi -0.0688 eV olarak bulundu. Asimtotik giriş ve ürün bölgesinde tespit edilen potansiyel enerji değerlerine sırasıyla HCl ve ClO 'nun sıfır nokta enerjileri ilave edilince reaksiyonun kuantum mekaniksel olarak ekzotermik olduğu görülmektedir. Reaktant kanalından ürün kanalına doğru gidildikçe $O-HCl$ mesafesinin yaklaşık 6 a.b. değerinde -0.072 eV luk bir potansiyel çukuru ve 2.0 a.b.'lik $H-Cl$ mesafesinde bulunan eğer noktasından geçildikten sonra ürün kanalının asimtotik bölgesine ulaşılmaktadır. Başlangıç dalga fonksiyonu $Cl-O$ etkileşme kanalı boyunca 13.36 a.b. lik bir mesafeye yerleştirildi ve giriş kanalı boyunca yaklaşık olarak 0.12 eV luk bir başlangıç kinetik enerjisi verildi. Zamana bağlı katsayıların analizi için $H-Cl$ etkileşme kanalının asimtotik bölgesinde (etkileşmenin olmadığı bölge) 15.05 a.b. lik bir mesafede analiz çizgisi belirlendi. Koordinat gridinin genişliği $Cl-O$ kanalı yönünde 15.72 a.b. olarak alınırken $H-Cl$ kanalı yönünde 18.78 a.b. olarak alındı. Giriş ve çıkış kanalları boyunca sırasıyla 256 ve 128 grid noktası alındı. Başlangıç dalga fonksiyonu güçlü etkileşme bölgesine girerken düşük kinetik enerjili dalga fonksiyonu bileşenleri potansiyel bariyerini aşamayarak tekrar giriş kanalına doğru yansır. Giriş kanalına doğru yayılan bu bileşenlerin sonlu koordinatın sonunda yansımaları engellemek için $Cl-O$ etkileşme koordinatı boyunca 14.83 a.b. lik bir mesafeden sonra bir kompleks damping potansiyeli yerleştirildi. Kompleks damping potansiyeli parametreleri öyle belirlendi ki, dalga fonksiyonu gridin sonlarına ulaşmadan yok edildi ve böylece grid sonlarından yansımalar engellenebildi.



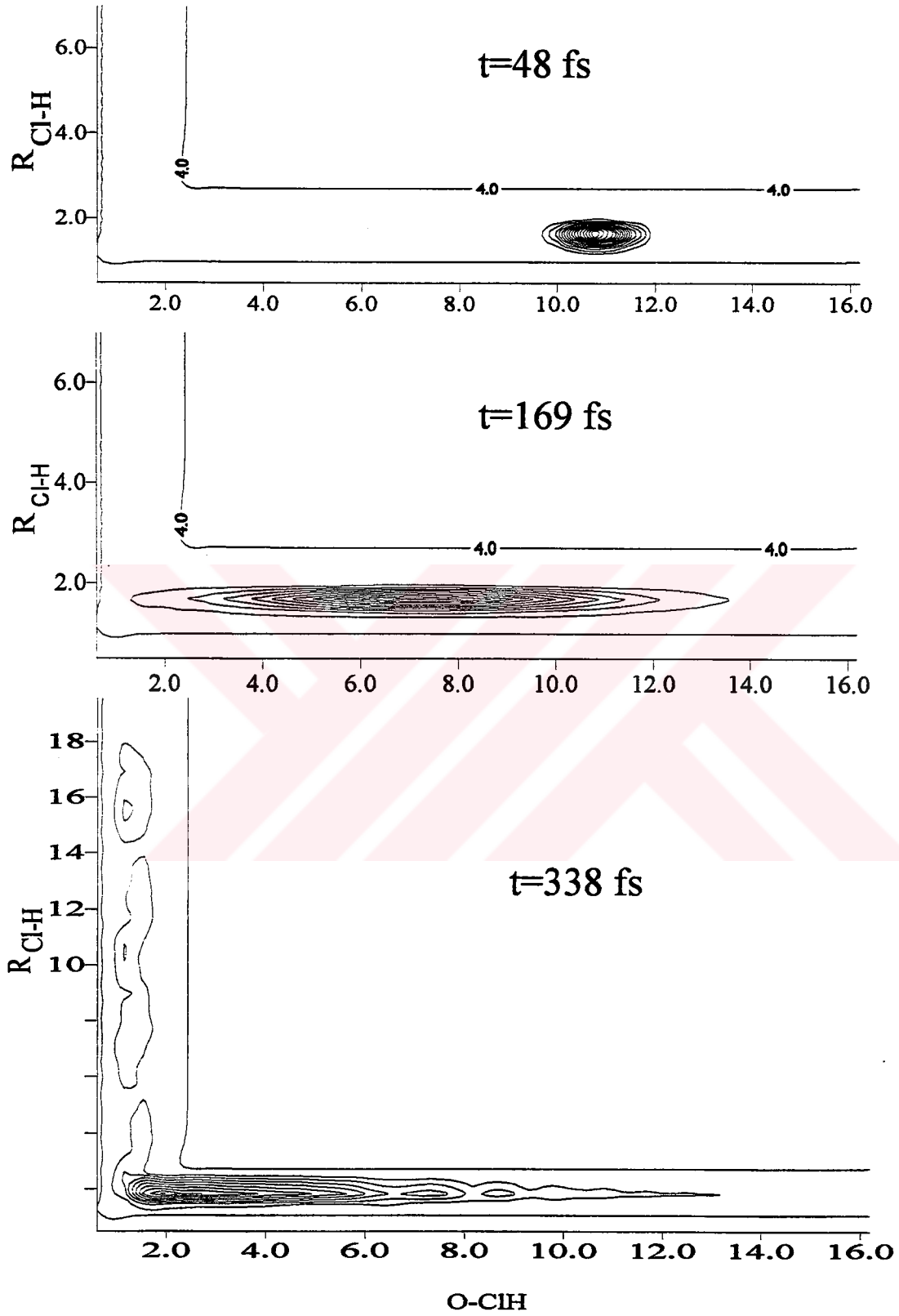
Şekil 7.1: $O+HCl$ sistemi için potansiyel enerji yüzeyinin kontür çizimi.

Yeteri enerjiye sahip dalga fonksiyonu bileşenleri ise potansiyel bariyerini aşıp çıkış kanalına doğru yayılırlar. Bu bileşenlerden ürün kanalının asimtotik bölgesine ulaşanları reaksiyon hakkında kuantum mekaniksel bilgileri içermektedir. Bu bileşenler analiz edildikten sonra, ilerleyip çıkış kanalının sonuna ulaşırlar. Koordinat gridinin sonuna ulaşan bileşenler oradan yansıyarak geri analiz çizgisine dönerek orijinal dalga fonksiyonuna karışabilir. Bu dalga fonksiyonu bileşenlerinin geri yansıyıp orijinal dalga fonksiyonuna karışmasını engellemek için çıkış kanalı ($H-Cl$ koordinatı) boyunca 17.46 a.b. lik bir mesafede ve 2.4 a.b. genişliğinde bir kompleks damping potansiyel kullanıldı.

Giriş kanalının asimtotik bölgesinde tanımlanan dalga fonksiyonuna bir ilk kinetik enerji verilerek potansiyel enerji yüzeyi üzerinde yayılımı sağlandı. Güçlü etkileşme potansiyel bölgesini geçerek analiz çizgisine ulaşan dalga fonksiyonunun ürün molekülün titreşim kuantum durumları üzerindeki izdüşümü hesaplanarak zamana bağlı katsayıları elde edildi.

Şekil 7.2’de $v=0$ başlangıç titreşim kuantum durumu dalga fonksiyonunun bir kaç zaman adımı için potansiyel enerji yüzeyi üzerinde giriş kanalından ürün kanalına doğru yayılımı gösterilmiştir. Şekildeki dalga fonksiyonu 0.35-0.65 eV ‘luk toplam enerji aralığını ihtiva etmektedir. Bu enerji aralığı dalga fonksiyonunun anlamlı kısmına karşılık gelir. Zamandan bağımsız metoda göre zamana bağlı metodun üstün özelliklerinden biri de dalga fonksiyonunun yayılımını bu şekilde gözlemektir. Özellikle şekil 7.2’nin son paneli dalga fonksiyonunun eğer noktasını nasıl geçtiğini göstermesi açısından önemlidir.

Şekil 7.3 de analiz çizgisinde elde edilen zamana bağlı katsayıların $v= 0, 1, 2, 3$ titreşim kuantum durumları için ayrı ayrı çizimleri görülmektedir. Her bir titreşim kuantum durumu için elde edilen zamana bağlı katsayıların zamanla değişim grafiklerine baktığımızda, başlangıçta katsayıların sıfır olduğu ve bu katsayıların zamanın artmasıyla bir maksimum değere ulaştıkları ve daha sonra tekrar sıfır oldukları görülür. Zamana bağlı katsayıların zamanın artmasıyla maksimum bir değere doğru



Şekil 7.2: Potansiyel enerji yüzeyi üzerinde dalga fonksiyonunun zamanla yayılımı.

artmaları, dalga fonksiyonunun etkileşme bölgesini geçerek analiz çizgisine kavuştuğu anlamındadır. Katsayıların maksimum olduğu anda dalga fonksiyonunun en şiddetli kısmı analiz çizgisine ulaşmıştır. Zamana bağlı katsayıların maksimum değerden sonra zamanın artmasıyla sıfıra doğru gitmeleri dalga fonksiyonunun büyük ölçüde etkileşme bölgesini terk ettiği ve analiz çizgisinde çok az genlik ulaştığı anlamındadır. Katsayıların sıfır olduğu anda dalga fonksiyonu güçlü etkileşme bölgesini tamamen terk etmiştir ve analiz çizgisine çok az genlik ulaşmaktadır. Reaksiyon ihtimallerinin doğru olarak hesaplanabilmesi için dalga fonksiyonunun tamamen etkileşme bölgesini terk etmesi yani katsayıların sıfıra gitmeleri gerekir. Şekil 7.3’de zamana bağlı katsayıların yayılım zamanına göre grafiklerinde görüldüğü gibi 82000 a.b.(3386600 fs) lik toplam yayılım zamanı zamana bağlı katsayıların sıfıra gitmesi için yeterlidir.

$O+HCl(v=0) \rightarrow ClO(v')+H$ ($v'=0, 1, 2, 3, 4$) reaksiyonu için reaktif saçılma ihtimaliyetleri şekil 7.4’te verilmiştir. HCl ’in $v=0$ titreşim kuantum durumundan ClO ’nun $v'=0, 1, 2, 3, 4$ uyarılmış titreşim kuantum durumlarına reaksiyon ihtimalleri genelde aynı değişimi göstermektedir.

Burada kullanılan zamana bağlı dalga paketi metodunun en çekici özelliği, zamana bağlı Schrödinger denkleminin bir tek çözümünden elde edilen dalga fonksiyonu çarpışma enerjisinin geniş bir aralığı için reaksiyon ihtimallerini vermesidir. HCl ’in $v=0$ titreşim kuantum durumundan OCI ’in bütün titreşim kuantum durumlarına reaksiyon ihtimaliyet sonuçları zamana bağlı Schrödinger denkleminin bir tek çözümünden elde edilmiştir. 0.35-0.65 eV enerji aralığında 245 tane enerji değeri mevcuttur. Zamandan bağımsız Schrödinger denkleminde, şekil 7.4’te ürün titreşim kuantum sayısının sadece dört değeri için verilen reaksiyon ihtimallerini elde edebilmek için her bir enerji değeri için zamandan bağımsız Schrödinger denkleminin tekrar tekrar çözülmesi gerekir. Yani 245 defa zamandan bağımsız kuantum hareket denklemlerinin çözülmesi gerekir. Bu bakımdan zamana bağlı kuantum metodu zamandan bağımsız kuantum metoduna göre daha avantajlıdır. Zamandan bağımsız kuantum metodunun avantajlı tarafı ise deneysel sonuçlarla doğrudan karşılaştırma imkanının olmasıdır.

$v=0$ başlangıç titreşim kuantum durumundan $v'=0, 1, 2, 3, 4$ ürün titreşim kuantum durumlarına reaksiyon ihtimallerine bakıldığında, reaksiyon ihtimalleri 0.35-0.46 eV enerji aralığında azalmakta ve yaklaşık olarak 0.46 eV enerji değerinde ihtimaliyet minimum bir değere ulaşmaktadır. Daha sonra bazı büyük salınımlarla

birlikte ihtimaliyet artmaktadır. HCP 'ın taban durumundan CIO 'nun titreşim kuantum durumlarına reaksiyon ihtimaliyetleri keskin rezonans yapılardan ziyade bir background yapısı göstermektedir.

Şekil 7.5'de $O+HCl(v=1) \rightarrow CIO(v')+H$ reaksiyon ihtimalleri görülmektedir. $v=1$ başlangıç titreşim kuantum durumundan $v'=0, 1, 2, 3, 4$ ürün titreşim kuantum durumlarına reaksiyon ihtimaliyetleri 1.0-1.1 eV enerji aralığında genelde azalan, 1.1-1.2 eV aralığında çeşitli salınımlara rağmen artan ve 1.2-1.3 eV aralığında tekrar azalan bir yapı göstermektedir. Geniş rezonans yapıları bütün çizimlerde tekrarlanmaktadır. Özellikle $v=1, v'=0$ reaksiyon ihtimali çiziminde 1.25 eV civarında görülen pik ürün titreşim kuantum sayısı (v') arttıkça düşük enerji değerlerine doğru kaymaktadır. $v=1$ durumundan $v'=0, 1, 2, 3, 4$ durumlarına reaksiyon ihtimallerinde hemen hemen aynı dalgalanmalar görülür.

Şekil 7.6'da $O+HCl(v=2) \rightarrow CIO(v')+H$ reaksiyonu için reaksiyon ihtimaliyetinin toplam enerjiye göre değişimi görülmektedir. $v=2$ durumundan v' durumlarına reaksiyon ihtimaliyetleri farklı enerji değerlerinde farklı özellikler göstermektedir. $v=2, v'=0$ ve $v=2, v'=1$ reaksiyon ihtimaliyetleri enerji aralığının sadece düşük enerji bölgesine yerleşmişken, yüksek enerji bölgesinde reaksiyon ihtimaliyeti hemen hemen sıfırdır. $v'=1$ 'den sonra ürün titreşim kuantum sayısı arttıkça yüksek enerji bölgesindeki ihtimaliyet giderek daha belirgin olmaktadır. 1.62 eV civarındaki keskin rezonans bütün reaksiyon ihtimaliyetleri çizimlerinde görülmektedir. $v=2$ başlangıç kuantum durumundan $v'=2, 3, 4$ ürün titreşim kuantum durumlarına reaksiyon ihtimaliyeti çizimlerine bakıldığında 1.8 eV civarında görülen iki rezonans piki ürün titreşim kuantum sayısı arttıkça düşük enerji değerine doğru kaymaktadır.

Sistemin öteleme enerjisi veya başlangıç kinetik enerjisinin 0.12 eV olduğu daha önce belirtilmişti. Sisteme ait toplam enerji ifadesi $E_{tot} = K + \varepsilon_v$ dir. Burada K kinetik enerji ve ε_v moleküle ait titreşim enerjisidir. v titreşim kuantum sayısı arttıkça toplam enerji aralığı da buna bağlı olarak artar. Bu nedenle başlangıç titreşim kuantum sayısının farklı değerleri için enerji aralığı farklı değerler almaktadır. Ancak dalga fonksiyonunun ihtiva ettiği kinetik enerji aralığı her zaman aynıdır.

Şekil 7.7'de $O+HCl(v=3) \rightarrow CIO(v')+H$ reaksiyonu için bireysel kuantum seviyeleri arasındaki reaksiyon ihtimaliyetlerinin sistemin toplam enerjisine göre

değişim grafikleri görülmektedir. Şekilden görüleceği gibi HCl molekülünün $v=3$ titreşim kuantum durumundan ClO 'nun titreşim kuantum durumlarına reaksiyon ihtimaliyeti başlangıçta sıfıra çok yakın ancak ürün titreşim kuantum sayısı arttıkça ihtimaliyet daha büyük değer almaktadır. Bu durum diğer bütün reaksiyon ihtimaliyeti çizimlerinde de görülmektedir.

Şekil 7.8'de $O+HCl(v=4) \rightarrow ClO(v')+H$ reaksiyonu için reaksiyon ihtimallerinin toplam enerjiye göre değişimi görülmektedir. Burada yine ürün titreşim kuantum sayısı arttıkça genelde reaksiyon ihtimallerinin arttığı görülmektedir. $v=4$ başlangıç titreşim kuantum durumundan bütün ürün titreşim kuantum durumlarına reaksiyon ihtimalleri bir çok rezonans salınımları göstermektedirler. Balint-Kurti ve diğerleri bu tip rezonansların reaktif saçılma rezonansları olduklarını ve dalga paketinin güçlü etkileşme bölgesinde titreşim modunda geçici olarak hapsedilmesinden kaynaklandıklarını gösterdiler [Balint-Kurti ve diğerleri, 1993]. Yani öteleme enerjisi geçici olarak titreşim modunda harcanmakta ve öteleme hareketi yavaşlamaktadır. Bu durum reaktif saçılma rezonanslarına sebep olmaktadır.

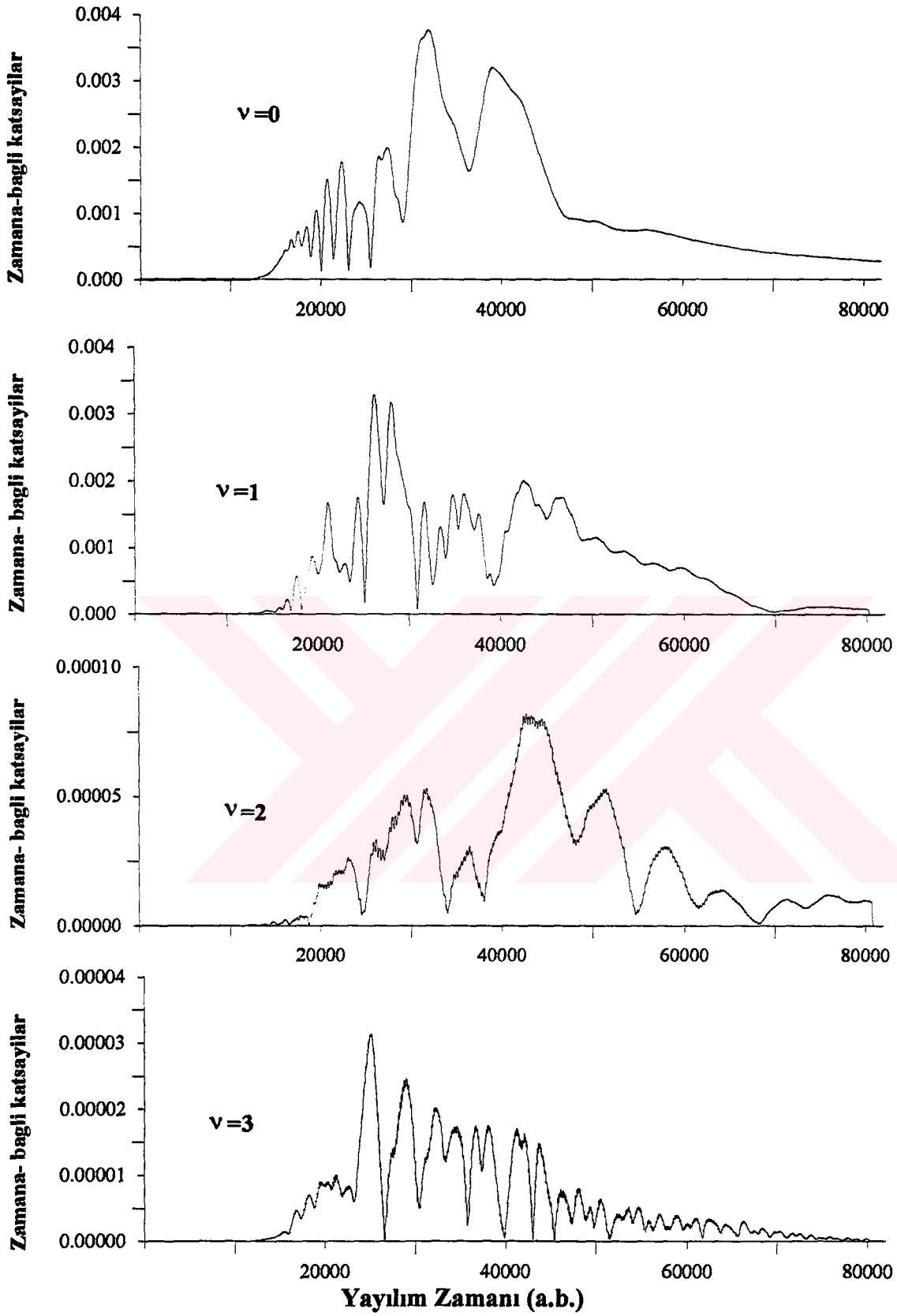
$H-Cl$ etkileşmesi yönünde asimtotik bölgede seçilen analiz çizgisinde elde edilen ihtimaliyet sonuçlarının tam olarak yakınsaması için yüksek enerjili dalga bileşenlerinin yansımaları engellenmesi gerektiği daha önceki açıklamalarda belirtildi. Koordinat sonundaki bu yansımaları önlemek için analiz çizgisinden hemen sonra uygun bir konumda ve uygun bir genişlikte yok edici potansiyeller kullanılır. Kullanılan bu yok edici potansiyelin parametreleri, analiz çizgisini geçen yüksek enerjili dalga fonksiyonu bileşenlerini yok edecek şekilde ayarlanır. Bu parametreler dalga fonksiyonunun sahip olabileceği maksimum kinetik enerjiye bağlı olarak ayarlanırlar. Böylece en yüksek enerjili dalga fonksiyonu bileşenleri dahi grid sonuna ulaşmadan yok olurlar. Dalga fonksiyonunun grid sonlarından yansımalarını engellemek için çeşitli metotlar geliştirilmiştir.

McCurdy ve Strud (McCurdy ve Strud, 1991) gridin sınırlarına yakın bölgelerde koordinatların kendilerini kompleks yapmışlardır. Neuhauser ve Bear (Neuhauser ve Baer, 1989) kompleks yok edici potansiyelin lineer bir formunu önererek bu potansiyelin ihtiva ettiği parametrelerin nasıl ayarlanabileceğini tartıştı. Neuhauser ve Bear'in fikirlerine dayanarak Vibok ve Balint-Kurti (Vibok ve Balint-Kurti, 1992) yok edici potansiyelin farklı formlarını (lineer, kuadratik, kübik vb.) tartıştı. Bu çalışmada

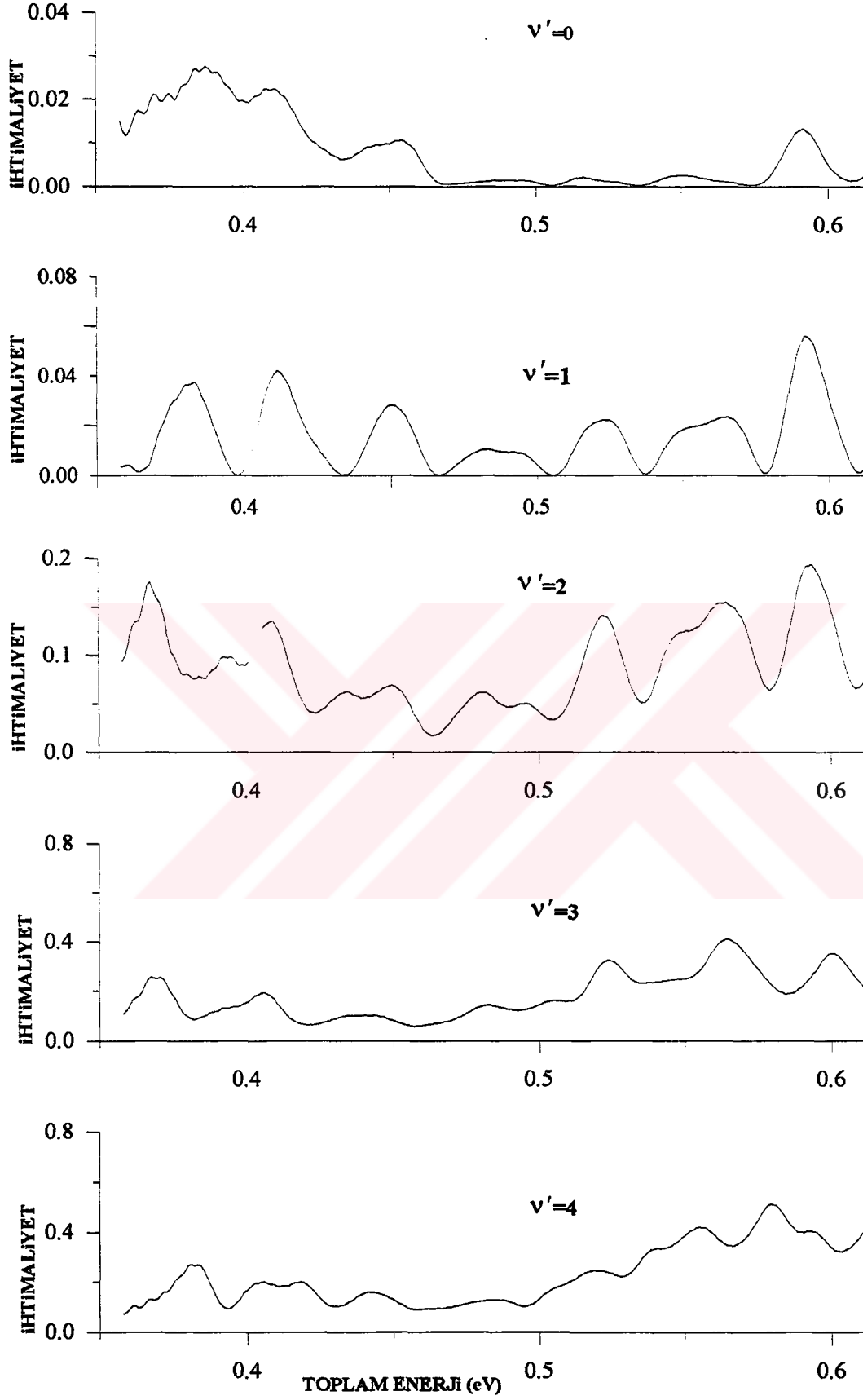
$$V(\tilde{x}) = -iA_2 \frac{3}{2} \tilde{x}^2 ; \quad \tilde{x} = \frac{x}{L}$$

şeklinde kuadratik formdaki bir yok edici potansiyel (Vibok ve Balint-Kurti, 1992) kullanıldı. Yukarıdaki denklemde L yok edici potansiyelin uygulandığı bölgenin uzunluğu olup A ise giriş ve çıkış kanallarındaki maksimum kinetik enerjileri değerlerine bağlı olarak hesaplanan bir katsayıdır (Vibok ve Balint-Kurti, 1992).

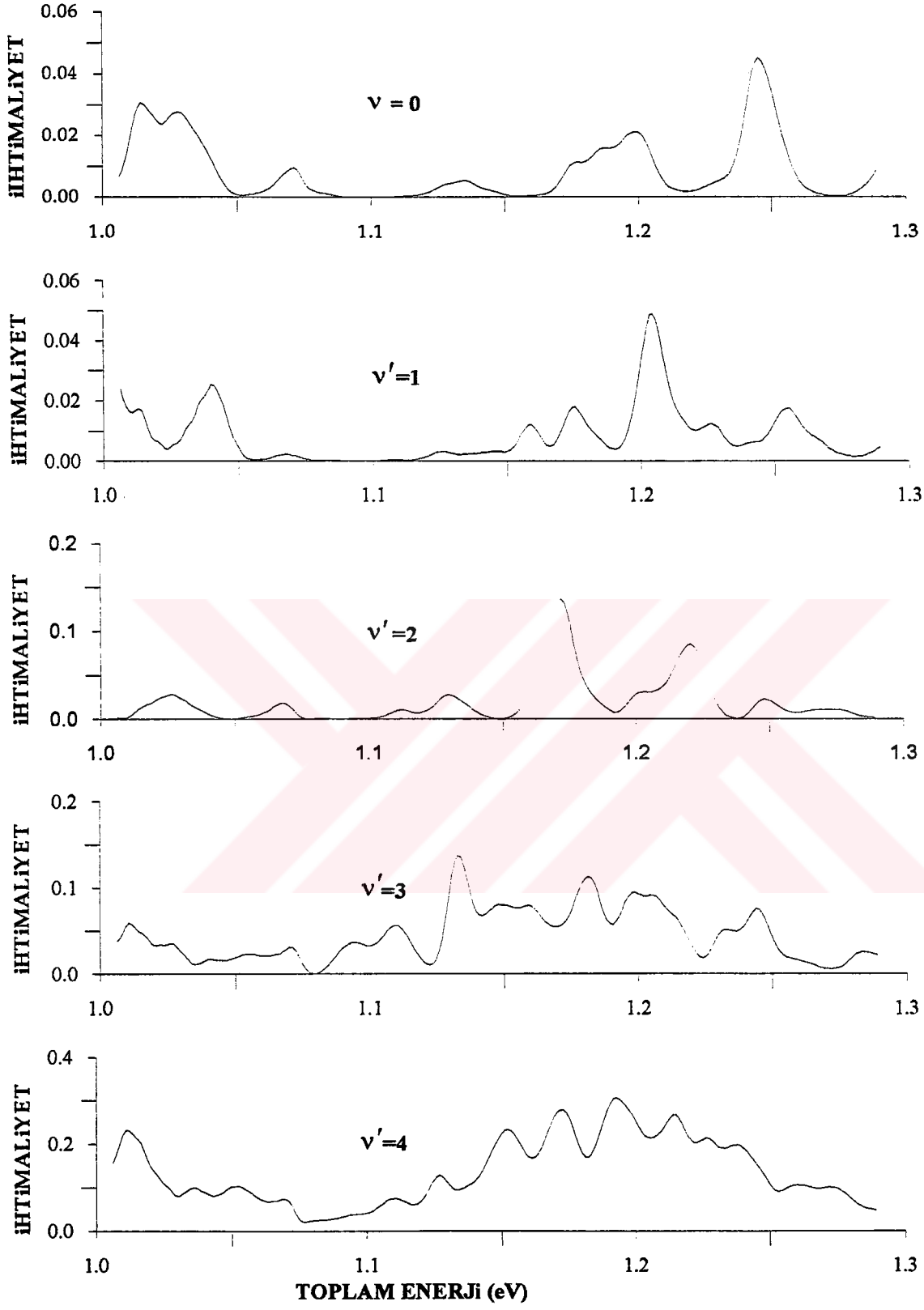
Şekil 7.9-13'de sabit enerji değerlerinde ürün titreşim kuantum sayısının reaksiyon ihtimaliyetine göre değişim grafikleri çizilmiştir. Bu grafiklere bakıldığında ürün titreşim kuantum sayısı arttıkça reaksiyonun olma ihtimali de artmaktadır. Şekil 7.9'de sabit başlangıç titreşim kuantum sayısında, farklı sabit enerji değerlerinde reaksiyon ihtimaliyetinin ürün titreşim kuantum sayısına göre değişimi çizilmiş olup her bir enerji değerinde reaksiyon ihtimaliyetleri hemen hemen aynı benzerlikleri göstermiştir. Benzer özellikler diğer grafiklerde de görülmektedir.



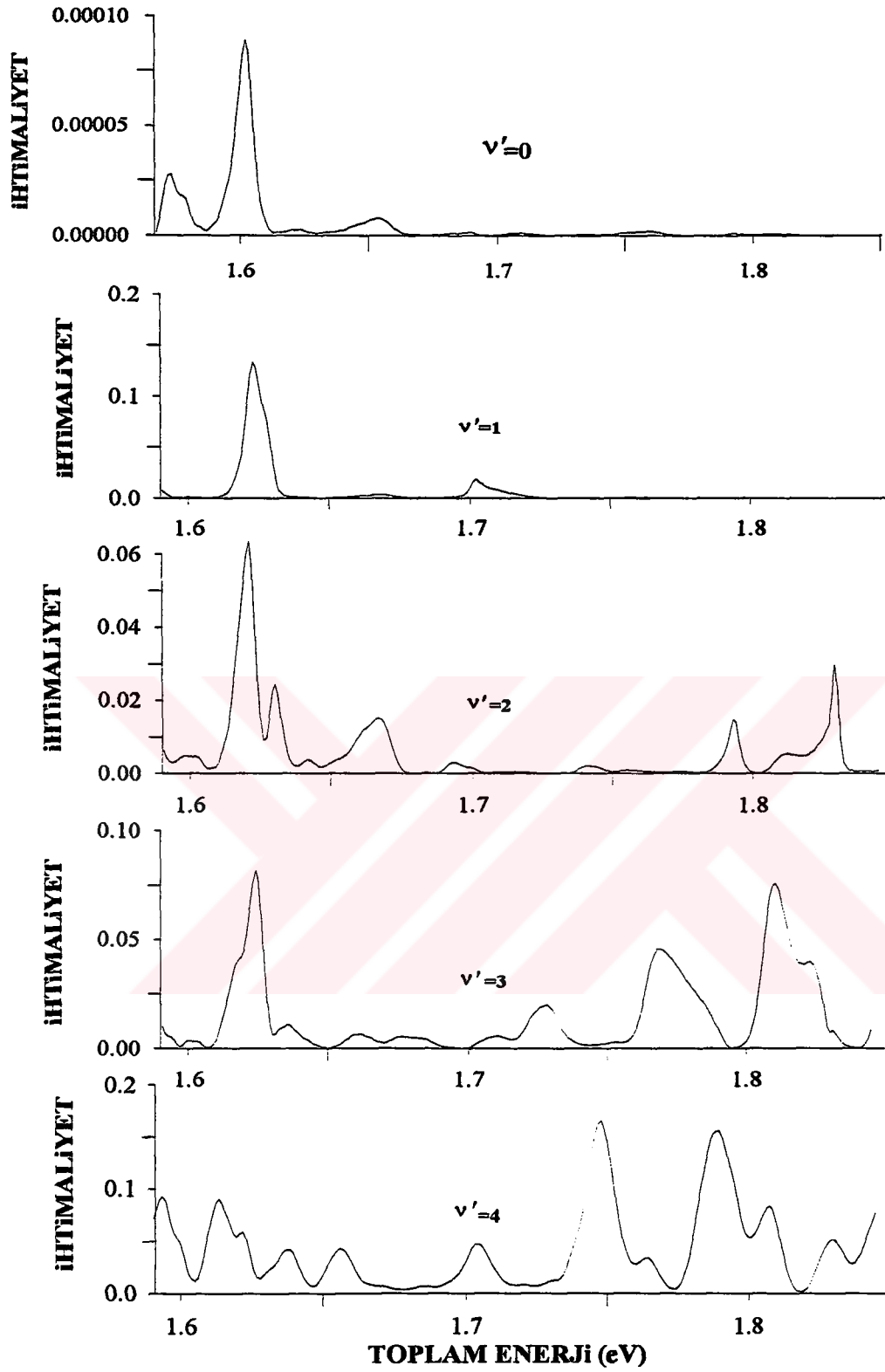
Şekil 7.3: Farklı titreşim kuantum durumları için zamana bağlı katsayıların zamanla değişimi.



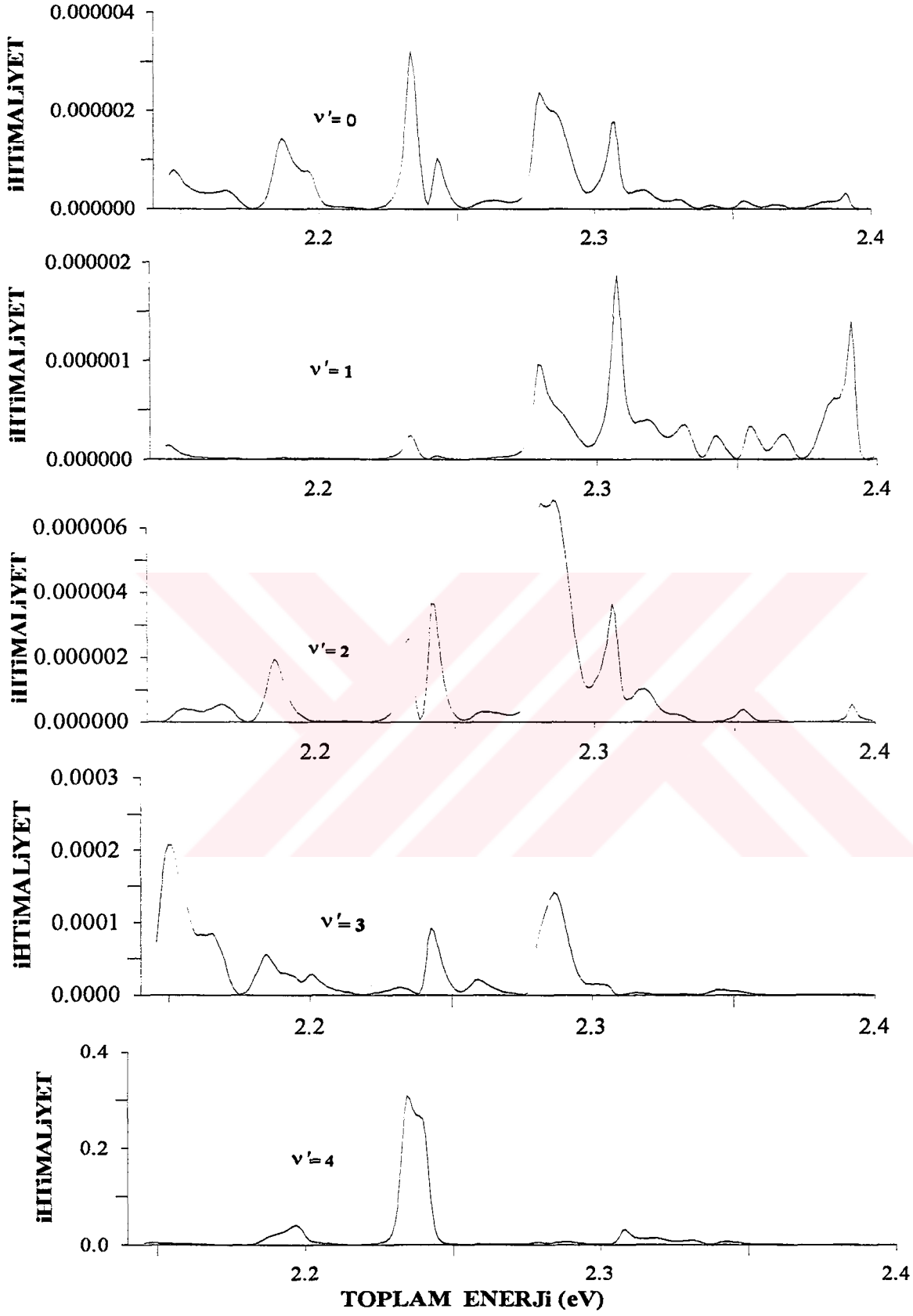
Şekil 7.4: $\text{O} + \text{HCl}(v=0) \rightarrow \text{ClO}(v') + \text{H}$ reaksiyon ihtimalleri ($v'=0, 1, 2, 3, 4$).



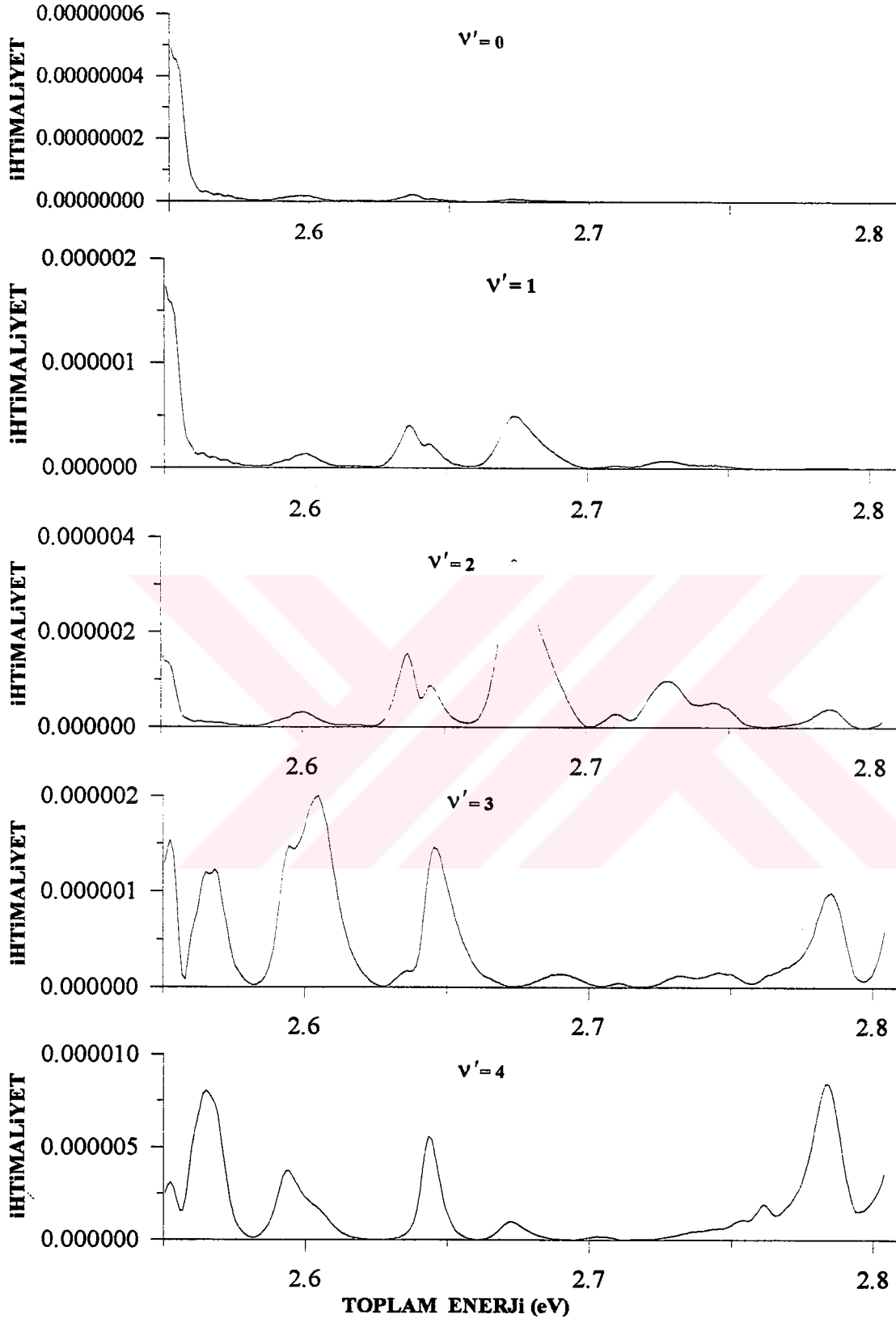
Şekil 7.5: $O + HCl(v=1) \rightarrow ClO(v') + H$ reaksiyon ihtimalleri ($v' = 0, 1, 2, 3, 4$).



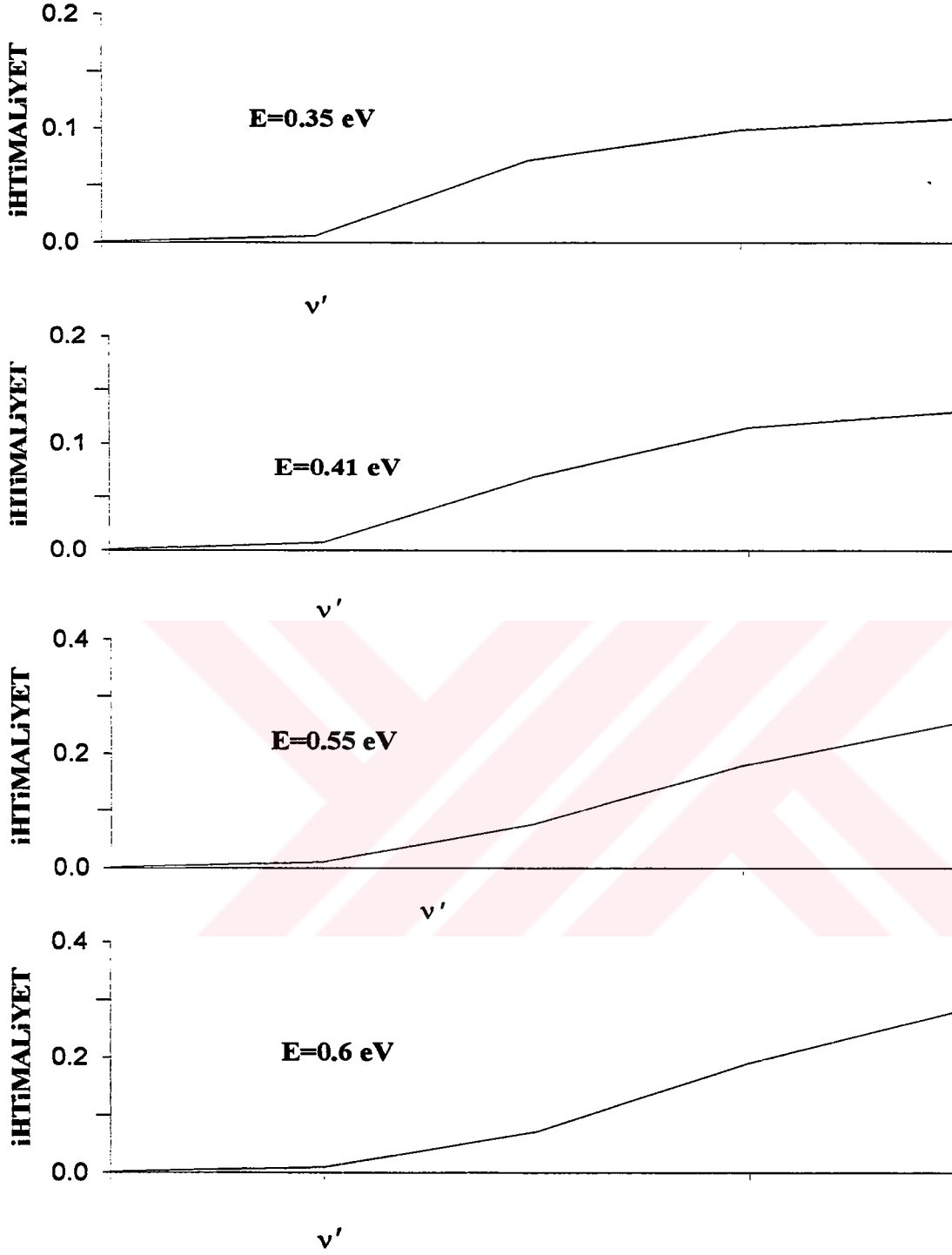
Şekil 7.6: $O + HCl(v=2) \rightarrow ClO(v') + H$ reaksiyon ihtimalleri ($v'=0, 1, 2, 3, 4$).



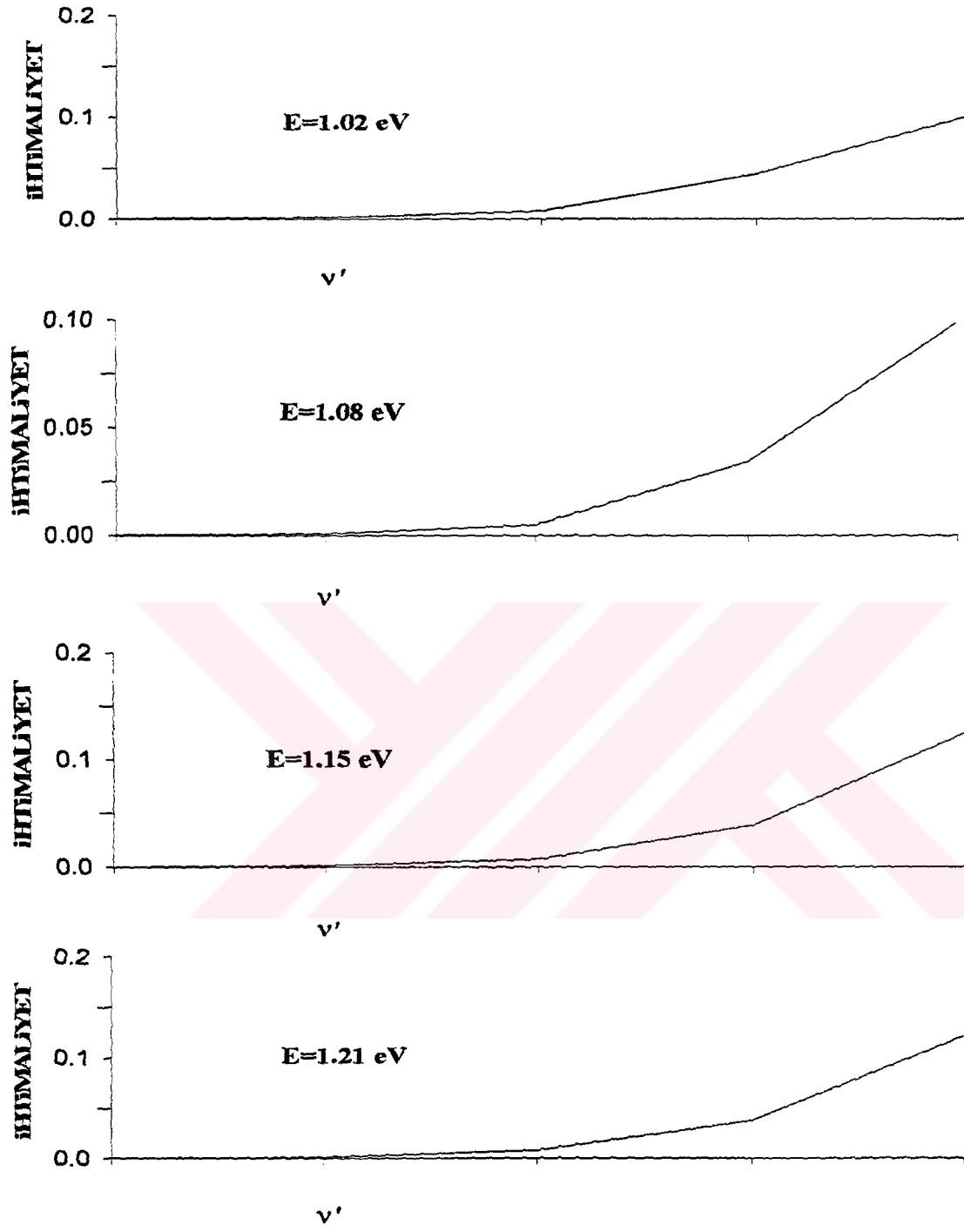
Şekil 7.7: $O + HCl(v=3) \rightarrow ClO(v') + H$ reaksiyon ihtimalleri ($v'=0, 1, 2, 3, 4$).



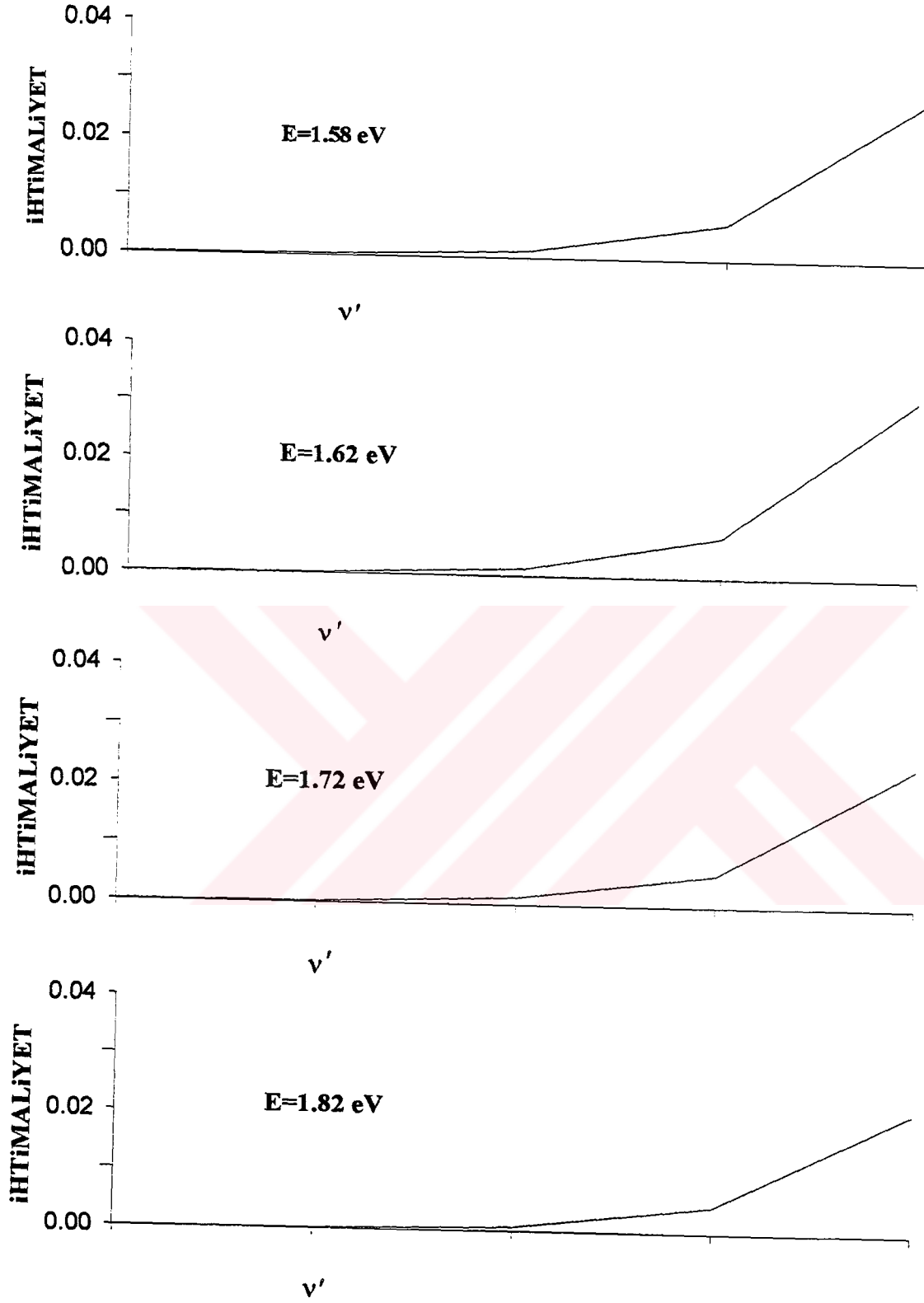
Şekil 7.8: $O + HCl(v=4) \rightarrow ClO(v') + H$ reaksiyon ihtimalleri ($v'=0, 1, 2, 3, 4$).



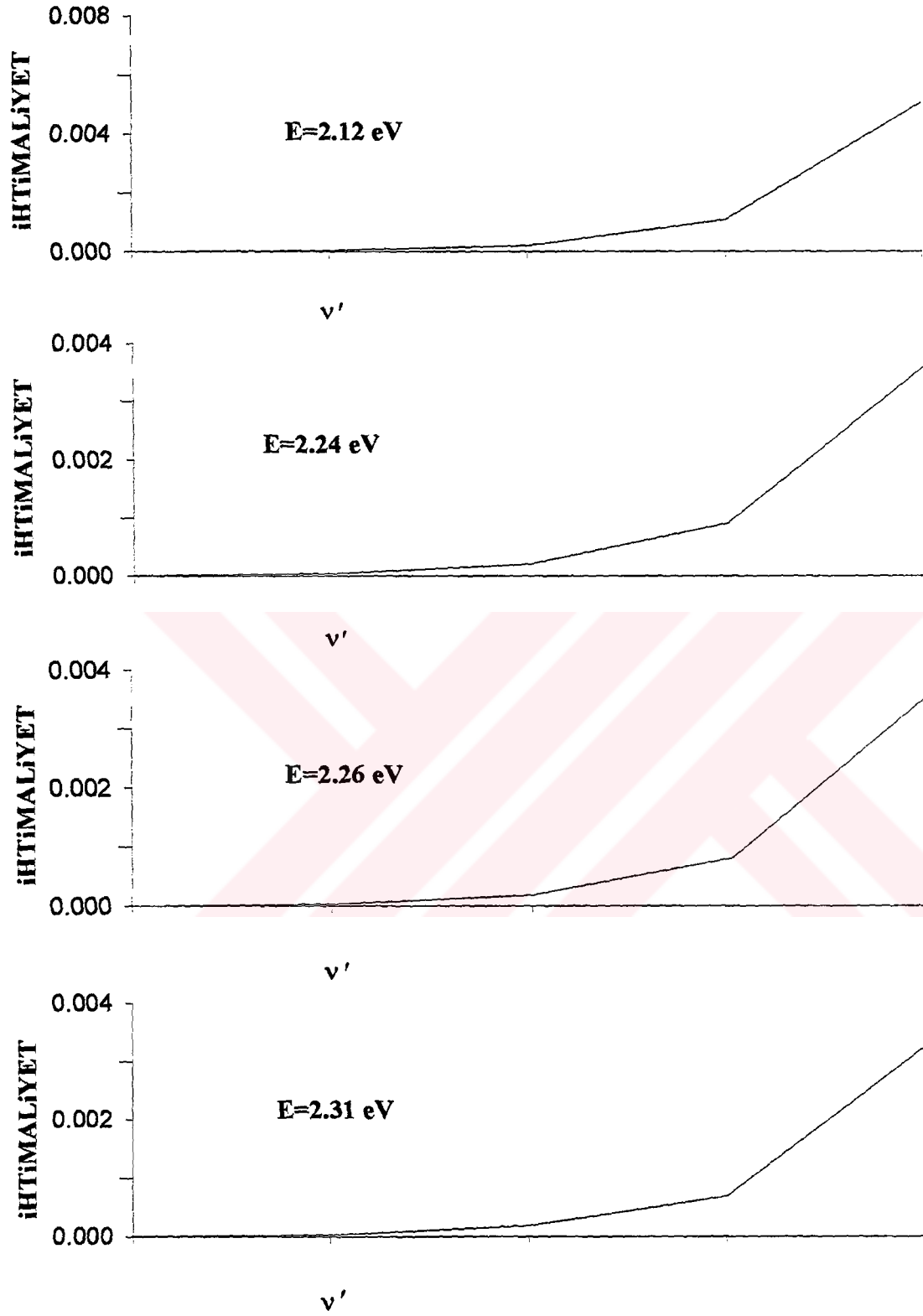
Şekil 7.9: $O + HCl(v=0) \rightarrow ClO(v') + H$ reaksiyonunda sabit enerji değerleri için reaksiyon ihtimaliyetinin ürün titreşim kuantum sayılarına göre değişim grafikleri.



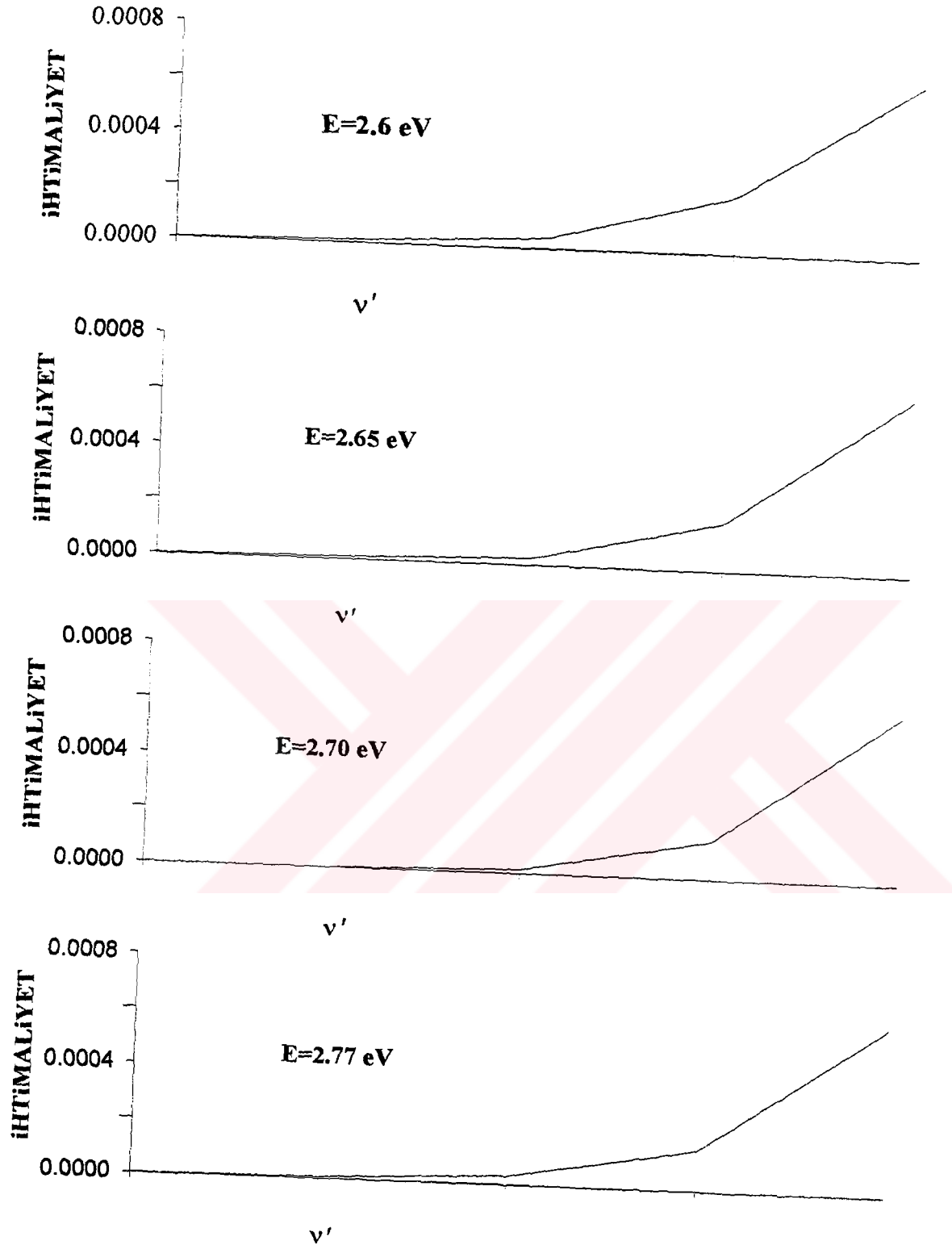
Şekil 7.10: $O + HCl(v=1) \rightarrow ClO(v') + H$ reaksiyonunda sabit enerji değerleri için reaksiyon ihtimaliyetinin ürün titreşim kuantum sayılarına göre değişim grafikleri.



Şekil 7.11: $O + HCl(v=2) \rightarrow ClO(v') + H$ reaksiyon sabit enerji değerleri için reaksiyon ihtimaliyetinin ürün titreşim kuantum sayılarına göre değişim grafikleri.



Şekil 7.12: $O + HCl(v=3) \rightarrow ClO(v') + H$ reaksiyonunda sabit enerji değerleri için reaksiyon ihtimaliyetinin ürün titreşim kuantum sayılarına göre değişim grafikleri.



Şekil 7.13: $O + HCl(v=4) \rightarrow ClO(v') + H$ reaksiyonunda sabit enerji değerleri için reaksiyon ihtimaliyetinin ürün titreşim kuantum sayılarına göre değişim grafikleri.

8. KAYNAKLAR

- ASKAR, A., ve CAKMAK, C.S., (1978), Explicit Integration for The Time-Dependent Schrödinger Equation for Collision Problems, **J. Chem. Phys.**, **68**, 2794.
- BAER, M., (1974), An Exact Quantum Mechanical Study of The Isotopic Collinear Reactive Systems H_2+Cl and D_2Cl , **Molec. Phys.**, **27**1429.
- BAER, M., (1985), The General Theory of Reactive Scattering: The differential Equation Approach in **Theory of Chemical Reaction Dynamics**, ed., baer, M., Vol.I, p. 91, (CRC Press, Inc., Boca Raton, Florida).
- BALAKRISHNAN, N., ve DİĞERLERİ, (1997), Time-Dependent Quantum Mechanical Approach to Reactive Scattering and Related Approach **Phys. Reports**, **280**, 79-144.
- BALINT-KURTI, G.G., GÖĞTAŞ, F., MORT, S.P., OFFER, A.R., LAGANA, A., ve GARVASI, O., (1993), A Comparison of Time-Dependent and Time-Independent Quantum Reactive Scattering – $Li + HF \rightarrow LiF + H$ Model Calculations, **J. Chem. Phys.**, **99**, 9567.
- BALINT-KURTI, G.G., DIXON, R.N., MARSTON, C.C., ve MULHOLLAND, A.J., (1991), The Calculation of Product Quantum State Distributions and Partial Cross-Section in Time-Dependent Molecular Collision and Photodissociation Theory, **Computer Physics Comm.**, **63**, 126-134.
- CHARUTZ, D.M., LAST, I., ve BAER, M., The Teoplitz Approach to Treating Three-Dimensional Reactive Exchange Processes: Quantum Mechanical Cross-Sections and Rate Constants for the $D + H_2$ and $H + D_2$ Reactions, (1997), **J. Chem. Phys.**, **106**(18), 7654.
- CLARY, D.C., (1981), Coupled-Channel Calculations on Energy Transfer, Photochemistry, and Reactions of Polyatomic Molecules, **J.Phys. Chem.**, **91**(7), 1718.

CLARY, D.C., (1981), New Quantum-Dynamical Approximation for Light-Heavy-Light Chemical Reactions in Three Dimensional Application to $D+HCl(v=0,j) \rightarrow DCl(v' \leq 1,j)+H$, **Molec.Phys.**, **44**, 1067.

FEIT, M.D., FLECK, J.A., ve STEIGER, A., Solution of the Schrödinger Equation by a Spectral Method, (1982), **J. Comp. Phys.**, **47**, 412.

GORDON, R.G., (1971), Quantum Scattering Using Piecewise Analytical Solutions, **Methods in Comp. Phys.**, **10**, 81.

GÖĞTAŞ, F., BALINT-KURTI, G.G. ve MARSTON, C. C., (1994), FGHEVEN: Solution of the One-Dimensional Schrödinger Equation, **Quantum Chemistry Program Exchange**, Vol.14, 19

GÖĞTAŞ, F., BALINT-KURTI, G.G., ve MARSTON, C.C., (1997), The Fourier Grid Hamiltonian Method Based on Even Grid Numbers, **Turkish Journal of Phys.**, **21**, 923-929.

GÖĞTAŞ, F., BALINT-KURTI, G.G., ve OFFER, A.R., (1996), Quantum Mechanical Three-Dimensional Wave Packet Study of The $Li+HF \rightarrow LiF+H$ Reaction **Journal of Chem. Phys.**, **104(20)**, 7927-7939.

GÖĞTAŞ, F., (1995), Time-Dependent Quantum Dynamics of Reactive Scattering: $LiHF \rightarrow LiFH$, Bristol of University, **Doktora tezi**.

HIRST, D.M., (1985), **Potential Energy Surfaces** (Taylor & Francis, London and Philadelphia).

JUDSON, R.S., KOURI, D.J., NEUHAUSER, D., ve BAER, M., (1990), Time Dependent Wave Packet Method for The Complete Determination of S- Matrix Elements for Reactive Molecular Collisions in Three Dimensions, **Phys. Rev. A**, **42**, 351.

- KOSLOFF, D., ve KOSLOFF, R., (1983), A Fourier Method Solution for The Time-Dependent Schrödinger Equation as a Tool in Molecular Dynamics, **J. Comput. Phys.**, **52**, 35.
- KOSLOFF, R., (1988), Time-Dependent Quantum Mechanical Methods For Molecular Dynamics, **J.Chem. Phys.**, **52**, 35
- KOSLOFF, R., ve TAL-EZER, H., (1984), An Accurate and Efficient Scheme for Propagating The Time Dependent Schrödinger Equation, **J. Chem. Phys.**, **81**, 9.
- KULENDER, K.C., ve HELLER, E.J., (1978), Collision Induced dissociation in Collinear H+H₂ : Quantum Mechanical Probabilities Using The Time Dependent Wave Packet Approach, **J. Chem. Phys.**, **69**, 2439.
- KUPPERMAN, A., ve SCHATZ, G., (1975), Quantum mechanical Reactive Scattering: An Accurate Three Dimensional Calculation, **J. Chem. Phys.**, **62**, 2502.
- KUPPERMAN, A., ve HIPES, P.G., (1986), Three Dimensional Quantum mechanical Reactive Scattering Using Symmetrized Hyper spherical Coordinates, **J. Chem. Phys.**, **84**, 5962.
- LAGANA, A., GARVASI, O., ve GARCIA, E., (1998), A Bond Order LiHF Potential Energy Surface for 3D Quantum Mechanical Calculations, **Chem.Phys.Lett.**, **143**, 174.
- LAGANA, A., OCHOA de ASPURA, G., ve GARCIA, E., (1995), Theoretical Study of The O(¹D)+HCl Reaction An a Model Potential, **J. Phys. Chem.** **5**, 1.
- 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., ve KOSLOFF, R., (1991), A Comparison of Different Propagation Schemes for the Time-Dependent Schrödinger Equation, **J. Comput. Phys.**, **94**, 128.

- MAHAPARATA, S., ve SATHYAMURTHY, N., (1997), Negative Imaginary Potentials in Time-Dependent Quantum Molecular Scattering, **J. Chem. Phys.**, **93**, 773-779.
- MAZUR, J., ve RUBIN, R.J., (1959), **J. Chem. Phys.**, **31**, 1395.
- MCCULLOUGH JR., E.A., ve WYATT, R.E., (1969), **J. Chem. Phys.**, **51**, 1253.
- MCCURDY, C.W., ve STROUD, C.K., (1991), Eliminating Wave Packet Reflection From Grid Boundaries Using Complex Coordinate Contours, **Comput. Phys. Com.**, **63**, 323.
- NAMBU, S. ve IWATA, S., (1991), Theoretical Study of the Photodissociation Cross Sections and the Photodissociation Dynamics of HOCl, **J. Phys. Chem.**, **96**(5), 2103
- NEUHAUSER, D., ve BAER, M., (1989), The Time-Dependent Schrödinger Equation: Application of Absorbing Boundary Conditions, **J. Chem. Phys.**, **90**(8), 4351.
- NEUHAUSER, D., ve BAER, M., (1989), The Application of Wave Packets to Reactive Atom-Diatom Systems: A New Approach, **J. Chem. Phys.**, **91**, 2872.
- NEUHAUSER, D., ve BAER, M., (1989), The Application of Optical Potentials for Reactive Scattering: A Case Study, **J. Phys. Chem.**, **93**, 4351.
- NEUHAUSER, D., BAER, M., JUDSON, R.S., ve KOURI, D.J., (1990), Time Dependent (wave packet) Quantum Approach to Reactive Scattering: Vibrationally Resolved Reaction Probabilities for $F+H_2 \rightarrow HF+H$, **Chem. Phys. Lett.**, **169**, 372.
- NEUHAUSER, D., BAER, M., JUDSON, R.S., ve KOURI, D.J., (1991), The Application of Time-Dependent Wave Packet Methods to Reactive Scattering, **Comput. Phys. Commun.**, **63**, 460.

- NEUHAUSER, D., BAER, M., JUDSON, R.S., ve KOURI, D.J., (1990), A Time Dependent Wave Packet Approach to Atom-Diatom Reactive Collision Probabilities: $\text{H}+\text{H}_2$ ($j=0$) System, **J. Chem. Phys.**, **93**, 312.
- OFFER, A.R., ve BALINT-KURTI, G. G., (1994), Time-Dependent Quantum Study of the Photodissociation of HOCl and DOCl , **Chem. Phys. Lett.**, **228**, 200 .
- PARKER, G. A., PACK, R. T., ARCHER, B.J., ve WALKER, R.B., (1987), **Chem. Phys. Lett.**, **137**(6), 564.
- PARK, T. J, ve LIGHT, J. C., (1986), Unitary Quantum Time Evolution by Iterative Lanczos Reduction, **J. Chem. Phys.**, **85**, 5870.
- SADEGHI, R., ve SKODJE, R.T., (1993), Barriers, Thresholds and Rezonances: Spectral Quantization The Transition State for The Collinear $\text{D}+\text{H}_2$ Reaction, **J. Chem. Phys.** **98**, 9208.
- SCHATZ, G., ve KUPPERMAN, A., (1976), Quantum Mechanical Reactive Scattering for Three Dimensional Atom Plus Diatom System, **J. Chem. Phys.**, **65**, 4642,.
- STEPHANIE, L ve CHAPMAN, S, (1997), A Classical Trajectory Study of $\text{O}^+ + \text{HF} \rightarrow \text{OH} + \text{F}^+$, **J. Phys. Chem. A**, **101**, 2310-2315
- VIBOK, A., ve BALINT-KURTI, G.G., (1992), Parametrization of Complex Absorbing Potentials for Time-Dependent Quantum Dynamics, **J. Chem. Phys.**, **96**, 8712.
- WALKER, R.B., STECHAL, E.B., ve LIGHT, J.C., (1978), Accurate H_3 On An Accurate H_3 Potential Surface, **Dynamics J. Chem. Phys.**, **69**, 2922.
- WINE, P.H., WELLS, J.R., ve RAVISHANKARA, A.R., (1986), **J. Chem. Phys.**, **84**, (1986).

YUNG, Y. Y., CHOI, B.H. ve TANG, K.T. (1980), Three-Dimensional Quantum Mechanical Studies of $D + H_2 \rightarrow HD + H$ Reactive Scattering, **J. Chem. Phys.** **72**(1), 621.

ZHANG, D.H., ve ZHANG, J.Z.H., (1994), Full Dimensional Time-Dependent Treatment For Diatom- Diatom Reactions: The H_2+OH Reaction, **J. Chem. Phys.**, **101**, 1146.

ZHANG, D.H., ve ZHANG, J.Z.H., (1994), Quantum Reactive Scattering With a Deep Well: Time Dependent Calculation For $H+O_2$ Reaction and Bound State Characterization for H_2O , **J. Chem. Phys.**, **101**, 3671.

ZVIJAC, D.J., ve LIGHT, J.C., (1976), R-Matrix Theory For Collinear Chemical Reactions, **Chem. Phys.**, **12**, 237.

