

T.C.
FIRAT ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

He + CaH REAKSİYONUNUN ZAMANA
BAĞLI KUANTUM DİNAMİĞİ

Yüksek Lisans Tezi

Hazırlayan
Fırat AKBALIK

Tez Danışmanı
Yrd. Doç. Dr. Sinan AKPINAR

ELAZIĞ – 2007

T.C.
FIRAT ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

He+CaH REAKSİYONUNUN ZAMANA BAĞLI KUANTUM
DİNAMİĞİ

Fırat AKBALIK

YÜKSEK LİSANS TEZİ

FİZİK ANABİLİM DALI

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

Yrd. Doç.Dr.Sinan AKPINAR

Danışman

III

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa No</u>
TEŞEKKÜR.....	II
İÇİNDEKİLER.....	III
ŞEKİLLER LİSTESİ.....	IV
TABLolar LİSTESİ.....	IV
SİMGELER LİSTESİ.....	V
ÖZET.....	VI
ABSTRACT.....	VII
1.GİRİŞ.....	1
2.SAÇILMA PROBLEMLERİNİN İNCELENDİĞİ METODLAR.....	3
2.1.Klasik Yörünge Metodu.....	3
2.2.Yarı - Klasik Metot.....	3
2.3. Zamandan Bağımsız Kuantum Metodu.....	4
2.4. Zamana Bağlı Kuantum Metodu.....	4
3. ZAMANA BAĞLI KUANTUM DİNAMİĞİ İÇİN ÇÖZÜM METOTLARI.....	6
3.1. İkinci Dereceden Diferansiyel Metodu.....	7
3.2.Operatör Ayırma Metodu.....	10
3.3 Chebychev Polinomları Cinsinden Açılım Metodu.....	11
4. KUANTUM MEKANİKSEL HAREKET DENKLEMLERİ.....	14
4.1. Born – Oppenheimer Yaklaşımı.....	14
4.2. İn elastik Saçılma İçin Hareket Denklemleri.....	16
4.3 Schrödinger Denkleminin Çözümü.....	21
4.4 Hamiltonyen Operatörünün Dalga Fonksiyonu Üzerindeki Etkisi.....	23
4.5 Potansiyel Enerji Operatörünün Etkisi.....	24
4.6 Radyal Kinetik Enerji Terimlerinin Etkisi.....	25
4.7 Fourier Dönüşüm Tekniği.....	25
5. ÜÇ BOYUTTA He + CaH İNELASTİK SAÇILMA PROBLEMİ.....	30
5.1 Başlangıç Dalga Fonksiyonu	30
5.2 Asimptotik Dalga Paketinin Analizi.....	31
5.3 HESAPLAMA PARAMETRESİ.....	34
5.3.1 Yayılım Programı.....	34
6. SONUÇ VE TARTIŞMA.....	36
7.KAYNAKLAR.....	46

ÖZGEÇMİŞ	50
----------------	----

TEŞEKKÜR

He+CaH reaksiyonunun zamana bağı kuantum dinamiğı konulu tez çalışmamın hazırlanmasında yardım ve katkılarıyla bana yardımcı olan ve bilgilerini benimle paylaşan hocam Yrd. Doç. Dr. Sinan AKPINAR'a minnet ve şükranlarımı sunarım.

Çalışmamın bitimine doğru ilgisi ile beni yalnız bırakmayan bilgisini ve dostluğunu benimle paylaşan hocam Doç. Dr. Niyazi BULUT'a şükranlarımı sunarım.

Yüksek Lisans ders aşaması süresince benden ilgi ve desteğini esirgemeyen değerli hocamız Prof. Dr. Fahrettin GÖKTAŞ'a saygılarımı sunarım.

Ayrıca çalışmam süresince ilgi ve desteklerini her zaman yanımda hissettiğim grup arkadaşım Tünay TURMUŞ'a, Fizik Bölümü Öğretim üyelerine ve Prof. Dr. Yusuf ATICI hocama şükranlarımı sunarım.

Çeşitli tartışmalarla elde edilen Tesir Kesitleri ve Reaksiyon Hız sabitleri sonuçları için desteklerini esirgemeyen Prof. Dr. Carlo Petrongolo ve Dr. Paolo Defazio' ya tesekkür ederim.

Ayrıca anneme, babama, ablama, aile üyelerime ve eşime teşekkürü bir borç bilirim.

ÖZET YÜKSEK LİSANS TEZİ

He + CaH REAKSİYONUNUN ZAMANA BAĞLI KUANTUM DİNAMİĞİ

Fırat AKBALIK

Fırat Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Fizik Anabilim Dalı
2007, Sayfa:50

Bu çalışmada zamana bağlı kuantum dalga paketi metodu 3 boyutta $\text{He} + \text{CaH}(\nu, j) \rightarrow \text{He} + \text{CaH}(\nu', j')$ reaksiyonuna uygulandı. Bu metod zamana bağlı Schrödinger denkleminin çözümüne dayanmaktadır.

Zamana Bağlı Schrödinger denklemi bir başlangıç değer problemi olup Fourier Grid metodu kullanılarak çözülür. Bununla birlikte, dalga fonksiyonunun potansiyel enerji yüzeyi üzerindeki yayılımı kompleks Chebychev polinomları cinsinden bir açılımla yapılır. Dalga fonksiyonunun yayılımı suresince Hamiltonyen operatörünün dalga fonksiyonu üzerinde defalarca etkisinin hesaplanması gerekmektedir.

Bireysel kuantum seviyeleri arasındaki geçiş olasılıkları ve üretim kanalındaki dağıtımlar çarpışma enerjisinin sınırında toplam açısal momentumun $J=0$ değeri için hesaplanmıştır. İntegral tesir kesitlerinin hesaplanması için bütün $J \geq 0$ değerleri için geçiş ihtimalleri basit J-Shifting yaklaşımı ile belirlenmiş, elde edilen integral tesir kesitlerinden ya da Uniform J-Shifting yaklaşımı kullanılarak reaksiyon hız sabitleri elde edilmiştir.

Anahtar Kelimeler: İnelastik Saçılma, Reaksiyon Dinamiği, geçiş ihtimaliyetleri. Tesir kesitleri, Hız Sabitleri.

VII

ABSTRACT MASTER THESIS

TIME DEPENDENT QUANTUM DYNAMICS OF THE He+CaH (v,j) REACTION

Firat AKBALIK

Firat University
Graduate School of Naturel and Applied Sciences
Department of Physics
2007, Page:50

In this thesis, Time Dependent Wave Packet method has been applied to the $\text{He}+\text{CaH}(v,j)\rightarrow\text{He}+\text{CaH}(v',j')$ reaction in three dimensional (3D). The method used is based on the solution of time dependent Schrodinger equation.

The Time Dependent Schrodinger equation which is an initial value problem is solved by means of Fourier Grid methods. However, the time dependent propagation on a potential energy surface of the wave packet is accomplished by an expansion in terms of modified complex chebychev polynomials. The propagation requires repeatedly operation of the Hamiltonian operator on the wave function.

Transition probabilities among the state-to-state Quantum levels and distributions in the production channel have been calculated for total angular momentum $J=0$ in a broad range of collision energies. For the calculation of integral cross-sections, the transition possibilities for all $J\geq 0$ reaction probabilities have been determined by the means of simple J-Shifting Approach and the reaction speed states have been had via the integral cross-sections or Uniform-J Shifting methods

Keywords: Inelastic Scattering, Hamiltonian Operation, Transition Probabilities and Cross Sections, Rate Constant.

ŞEKİLLER LİSTESİ

Sayfa No

Şekil 4.1 Uzay merkezli referans çerçevesine göre Jacobi koordinatları.....	17
Şekil 5.1 Efektif Potansiyelin Bariyer Yüksekliğinin Toplam Açısal Momentuma göre değişimi.....	33
Şekil 5.2 Grid bileşenlerinin reaktif noktalarda hesaplanmasını gösteren şematik resim.....	35
Şekil 6.1 $\text{He}+\text{CaH}(v=0,j=0)\rightarrow\text{He}+\text{CaH}(v'=0,j'=0)$ başlangıç kuantum durumundan ürün molekülün bütün dönme ve titreşim kuantum durumlarına geçiş ihtimaliyeti.....	38
Şekil 6.2 $\text{He}+\text{CaH}(v=0,j=1)\rightarrow\text{He}+\text{CaH}(v'=0,j'=1)$ başlangıç kuantum durumundan ürün molekülün bütün dönme ve titreşim kuantum durumlarına geçiş ihtimaliyeti.....	38
Şekil 6.3 $j=0$ başlangıç kuantum durumu için geçiş ihtimaliyetlerinin ürün molekülün dönme kuantum durumlarına göre değişimi.....	39
Şekil 6.4 $j=1$ kuantum durumu için geçiş ihtimaliyetlerinin ürün molekülün dönme kuantum durumlarına göre değişimi.....	40
Şekil 6.5 $\text{He}+\text{CaH}(v=0,j=0)\rightarrow\text{He}+\text{CaH}(v'=0,j'=0,1,2)$ başlangıç kuantum durumundan uyarılmış kuantum durumlarına geçiş ihtimaliyeti.....	41
Şekil 6.6 $\text{He}+\text{CaH}(v=0,j=1)\rightarrow\text{He}+\text{CaH}(v'=0,j'=0,1,2)$ başlangıç kuantum durumundan uyarılmış kuantum durumlarına geçiş ihtimaliyeti.....	42
Şekil 6.7 Potansiyel Enerjinin Uzaklığa göre değişimi	43
Şekil 6.8 $\text{He}+\text{CaH}$ İnelastik saçılması için toplam tesir kesitlerinin enerjiye göre . değişimi.....	44
Şekil 6.9 $\text{He} + \text{CaH}$ İnelastik saçılması için reaksiyon hızının sıcaklığa göre değişimi.....	45

TABLÖLAR LİSTESİ

	<u>Sayfa No</u>
1.Hesaplamalar için kullanılan parametreler.....	37

SİMGELER LİSTESİ

Ψ	: Dalga Fonksiyonu
K	: Dalga Faktörü
V	: Potansiyel Enerji Operatörü
$V_{\min}$	: Potansiyel Enerji Operatörünün minimum değeri
$V_{\max}$	: Potansiyel Enerji Operatörünün maksimum değeri
E	: Kinetik Enerji Operatörü
J	: Toplam Açısal Momentum
μ	: İndirgenmiş Kütle
M	: Toplam Kütle
ν	: Titreşim Kuantum Sayısı
j	: Dönme Kuantum Sayısı
H	: Hamiltonyen Operatörü
T	: Enerji Operatörü ($E+V$)
P_n	: Kompleks Chebychev Polinomları
σ	: Tesir Kesiti
$a_0(\xi)$	: Açılım Katsayısı
Φ	: Chebychev Polinomu
ϕ_{vj}	: Titreşim Dalga Fonksiyonu
$C_v(t)$	: Zamana Bağlı Katsayılar
k_v	: Dalga Vektörü
k_B	: Boltzman Sabiti
d_f	: Dejenerasyon Faktörü
E_C	: Çarpışma Enerjisi
T^0	: Sıcaklık
R_∞	: Analiz Çizgisi
Δt	: Zaman Adımı

1. GİRİŞ

Kuantum mekaniği mikroskobik büyüklükteki maddesel parçacıkların kendi aralarında oluşan etkileşimlerini inceler. Mikroskobik sistemlerle ilgili ivme, hız, potansiyel, konum, vb. dinamiksel değişkenlerin doğrudan ölçülmesi veya gözlenmesi zor veya imkânsızdır. Bu sistemlere ait günümüzde elde edilen bilgilerin çoğu atomik saçılma ve kimyasal reaksiyonlarla ilgili deneyler ve teorik çalışmalardan elde edilmiştir. Özellikle serbest radikalleri içeren atom-molekül, molekül-molekül etkileşimleri femto saniye (10^{-15} sn) gibi çok kısa bir zaman aralığında gerçekleştiği için bu tip etkileşimler süresince meydana gelen fiziksel olayların gözlenmesi mümkün olmamaktadır. Bu amaçla Moleküler Demet ve Çok Kısa Kimyasal Lazer Teknikleri gibi deneysel teknikler kullanılarak temel parçacıkların bilinen özellikleri bulunabilmektedir.

Moleküler Demet ve Çok Kısa Kimyasal Lazer Teknikleri gibi deneysel tekniklerle, bazı fiziksel özellikler kısmen incelenebiliyorsa da bu tekniklerin uygulama alanında çok pahalı olmaları ve atom-molekül, molekül-molekül etkileşimlerinde bütün fiziksel sonuçları vermemelerinden dolayı teorik metotlara ihtiyaç duyulmaktadır. Deneysel çalışmalarla bulunması çok zor olan potansiyel enerji yüzeyleri, denge geometrileri, geçiş durumu özellikleri ve bireysel kuantum seviyeleri arasındaki geçiş ihtimalleri gibi bir molekülün ve atomun elektronik yapısı ile ilgili özellikler teorik olarak Kuantum Mekaniksel çalışmalarla bulunurlar [1–2].

Atom molekül saçılmaları için en basit reaksiyon bir A atomu ile BC molekülü arasındaki saçılma. Bu basit saçılma reaksiyonunda bile her atom ya da molekül gurubu tam olarak incelenememiştir. Günümüze kadar olan sürede yapılan kuantum mekaniksel çalışmalar daha çok Hidrojen molekülünü ya da en azından bir hidrojen atomu içeren kimyasal reaksiyonlar için yapılmıştır. Öteki sistemler için sistemin serbestlik derecesinde ya da fiziksel kanunlarında sınırlamaya gidilmiştir.

Molekülleri oluşturan atomlar arasındaki bağların koparak yeni bağların oluştuğu veya molekülün bulunduğu durumun dışına çıkarak yeni titreşim ve dönme kuantum durumlarına uyarıldığı, elastik, inelastik, reaktif saçılma ve foto ayrışma gibi kimyasal reaksiyonlar kuantum mekaniği için zor çalışma alanlarıdır. Bu kimyasal reaksiyonlardan birisi olan inelastik saçılma, moleküler kuantum dinamiğinde en çok çalışılan saçılma türlerinden biridir. Reaktif saçılma ve foto ayrışma olaylarına göre inelastik saçılma tek bir reaksiyon kanalının açık bulunması ve koordinat dönüşümlerinin olmamasından dolayı daha kolaydır. Fiziksel olarak, $A+BC(v,j) \rightarrow A+BC(v',j')$ reaksiyonu, $A+BC(v,j)$ ile gösterilen bir başlangıç kuantum durumundan $A+BC(v',j')$ ile gösterilen uyarılmış duruma geçen bir sistemin kuantum mekaniksel

hareketini ifade eder. Bu kuantum mekaniksel hareketin incelenmesi reaksiyonlar hakkındaki bütün kuantum mekaniksel bilgilerin elde edilmesini sağlar. Bunun yanı sıra inelastik saçılmada gelen atomun öteleme hareketi ile hedef molekülün titreşim, dönme ve elektronik durumları arasında bir enerji alışverişi olmaktadır. Fakat inelastik saçılmada yük veya atom alışverişi söz konusu değildir. İnelastik saçılmada daha çok dönme, titreşim ve elektronik durumların uyarılması ile ilgilenilir. Elektronik durumların uyarılması için titreşim ve dönme durumlarında ihtiyaç duyulan enerji miktarından daha fazla enerji kullanılması gerekmektedir.

Dönme ve titreşim durumlarının uyarılması genelde aynı anda olur. Fakat küçük öteleme enerjilerinde titreşim durumlarının uyarılması sağlanmayabilir. Titreşim ve dönme uyarılmalarını birbirinden ayırmak için merkezci kuvvetin ihmal edilmesi yeterli olmaktadır. Ayrıca, bir atom ve iki atoma sahip olan bir molekül için inelastik saçılma olayı; birden fazla reaksiyon kanalının mevcut olduğu reaktif saçılma ve foto ayrışmanın aksine bir tek reaksiyon kanalının bulunuyor olmasından dolayı avantajlıdır.

Kimyasal reaksiyonlar temelde kuantum mekaniksel oldukları için ilgilenilen sistemin Zamandan Bağımsız veya Zamana Bağlı Kuantum mekaniksel metotlarla incelenmesi daha doğrudur. Zamandan bağımsız kuantum metodu Zamandan bağımsız Schrödinger denkleminin çözümlerine dayanır [3–5]. Zamana Bağlı Kuantum Metodu, Zamana Bağlı Schrödinger Denkleminin çözümüne dayanır. İnelastik saçılma, Zamana Bağlı Kuantum Metodunda Fourier Grid Metodu kullanılarak çalışılabilir [6]. Bu metotta zamandan bağımsız Kuantum metodunda olduğu gibi Hamiltonyen matrisinin hesaplanmasına ve köşegen hale getirilmesine gerek yoktur. Zamana Bağlı Kuantum metodu kullanılarak zamana bağlı Schrödinger denkleminin bir tek çözümüyle çarpışma enerjisinin geniş bir aralığı için bütün kuantum mekaniksel bilgilere ulaşılabilmektedir. Ayrıca, Fourier Grid Metodu bugüne kadar birçok Reaktif saçılma ve foto-ayrışma problemlerine uygulanmış, deneysel ve zamandan bağımsız kuantum metotları ile tamamen uyumlu sonuçlar elde edilmiştir [7,8].

Yüksek lisans tez çalışmamda, He atomu ve CaH molekülü arasındaki İnelastik saçılma etkileşmesi için Groenenboom ve Balakrishnan tarafından geliştirilen üç boyutlu bir ab initio potansiyel enerji fonksiyonu kullanılmıştır [9]. He atomu ve CaH molekülü arasındaki inelastik saçılma, toplam açısal momentumun $J=0$ ve dönme kuantum $j=0,1,2$ değerleri için incelenmiş ve toplam reaksiyon ihtimaliyetleri, bireysel geçiş ihtimaliyetleri hesaplanmıştır. Bu reaksiyon ihtimaliyetlerinden yararlanarak $J>0$ kuantum durumları için inelastik saçılma ihtimaliyetleri hesaplanmıştır. Daha sonra, toplam inelastik saçılma tesir kesitleri bütün J kuantum durumları için geçiş ihtimaliyetleri toplanarak hesaplandı. Reaksiyon hız sabitleri ise Basit J-Shifting ve Uniform Shifting metotlarıyla hesaplanmış ve elde edilen sonuçlar karşılaştırılmıştır.

2. SAÇILMA PROBLEMLERİNİN İNCELENDİĞİ METOTLAR

Atom-molekül ve moleküller arası kimyasal reaksiyonların incelenmesi için birçok metot geliştirilmiştir. Bu metotlar genel olarak; zamana bağlı kuantum metodu, yarı-klasik metot ve klasik yörünge metodu olarak sınıflandırılabilir.

2.1 Klasik Yörünge Metodu

Klasik yörünge metodunda hem gelen atomun hem de hedef molekülün hareketi klasik mekaniğin kanunları çerçevesinde incelenmekte ve Newton ya da Hamiltonyen denklemleri, çeşitli başlangıç şartları kullanılarak çarpışma sistemi için çözülmektedir.

Klasik yörünge metodunda gelen atomun enerjisinin yüksek olması nedeniyle enerji transferi de yüksek değerlerle sonuçlanmaktadır. Bu nedenle Klasik Yörünge metodunda yüksek çarpışma enerjilerinde oldukça iyi sonuçlar alınıyor olmasına rağmen düşük çarpışma enerjilerinde iyi sonuçlar elde edilmemektedir [10].

Klasik Yörünge Metodunda yapılan hesaplamalar atom–molekül saçılma problemlerinde deneysel değerler ve rezonans etkileri açıklamakta yeterli olmamaktadır. Öte yandan çarpışma olaylarının doğası kuantum mekaniksel olduğu için klasik yörünge metodunda sıfır nokta enerjisi ve tünel olayı gibi pek çok olay açıklanamamaktadır.

2.2 Yarı - Klasik Metot

Yarı klasik yörünge metodunda $A + BC$ reaksiyonunda bulunan BC molekülünün enerji seviyelerinin sürekli olduğu prensibine uymaktadır. Bu nedenle, titreşim kuantum durumları arasındaki geçiş ihtimaliyetleri tam olarak hesaplanamamaktadır. Tüm bu sebeplerden dolayı yarı-klasik metotta atom veya moleküllerin öteleme hareketleri klasik olarak, titreşim ve dönme hareketleri ise kuantum mekaniksel olarak incelenmektedir [10].

2.3 Zamandan Bağımsız Kuantum Metodu

Saçılma problemleri zamana parametrik olarak bağlantılı oldukları için zamana bağlı Schrödinger Denkleminin çözümünden faydalanmak daha uygun bir yol olur. Son yıllara kadar zamana bağlı Schrödinger Denkleminin Kimyasal Reaksiyonlar için nasıl çözüleceği yönünde yeterli bilgi olmadığı için zamandan bağımsız Schrödinger Denkleminin çözümüne dayanan birçok teorik algoritma ve çözüm metodu geliştirilmiştir [11]. Zamandan bağımsız Schrödinger denklemini çözmek için iki metot geliştirilmiştir. Bunlardan ilki Varyasyon prensibine dayanan ve matrislerin köşegen hale getirilmesini gerektiren metottur. Varyasyon metodunda, sistemin hareketini tanımlayan dalga fonksiyonu bir baz seti cinsinden seriye açılır. Sınır şartlarının uygulanması ve Hamiltonyen matrisinin köşegen hale getirilmesiyle açılım katsayıları ve enerji özdeğerleri elde edilir. Açılım katsayıları verilerek kullanılan dalga fonksiyonunun asimptotik davranışından saçılma genlikleri elde edilir ve bu genliklerin mutlak kareleri reaksiyon ihtimallerini verir. Varyasyon metodunda, reaksiyona giren atomların kütleleri ve sayıları arttıkça daha çok sayıda baz vektörünün kullanılması gerekir ve bu sonuç hamiltonyen matrisinin boyutunu artırır ve köşegen haline getirilmesini güçleştirir. Zamandan bağımsız kuantum metodunda ikinci çözüm yolu ise zamandan bağımsız Schrödinger denkleminin nümeriksel çözümüne dayanan tekrarlayıcı metottur.

Zamandan bağımsız metodun birçok avantajı vardır. Bu metotla doğrudan deneysel sonuçlarla karşılaştırılabilen sonuçlar elde edilebilmekte ve bir çarpışma enerjisi değeri için bütün kuantum seviyeleri arasındaki geçiş ihtimalleri (S matrisinin tüm elemanları) bir defada hesaplanabilir. Ancak, ağır atomlar içeren sistemlerde çok fazla baz fonksiyonu kullanılması gerekir. Bu durum, Hamiltonyen Matrisinin boyutlarının artması anlamına gelir. Hatta çok gelişmiş bilgisayarlar da bile köşegen hale getirilmesi imkânsız matrislerle karşılaşılabilir. Başka bir dezavantaj ise, her çarpışma enerjisi için Schrödinger denkleminin çözülmesi ihtiyacıdır.

2.4 Zamana Bağlı Kuantum Metodu

Reaksiyon dinamiğinde zaman önemli bir parametre durumundadır. Bazı reaksiyonların femto saniye 10^{-15} saniye gibi zaman aralıklarında meydana gelmeleri nedeniyle reaksiyon hakkında bazı bilgilerin deneysel olarak bulunması olanaksızdır. Tüm bu nedenlerden dolayı reaksiyon dinamiğinde zamanı içeren teorik çalışmalar oldukça önemlidir. Kuantum mekaniğinde temel hareket denklemi Schrödinger denklemidir. Schrödinger denkleminin çözümü olan dalga fonksiyonu ilgilenilen sistemin hareketini tanımlar. Bu nedenlerden dolayı dalga fonksiyonunun

zamana bağılı olarak hesaplanması zamandan bağımsız metotlara göre daha fazla bilgi ihtiva eder. Örnek olarak, zamandan bağımsız dalga fonksiyonu tek bir enerji değerine karşılık gelirken, zamana bağılı dalga fonksiyonu belirli bir enerji aralığını kapsamaktadır.

Zamana bağılı kuantum metodu genel olarak; bir başlangıç değer problemi olan zamana bağılı Schrödinger denkleminin çözümüne dayanır. Zamana bağılı Schrödinger denkleminin bir tek çözümü bütün enerji aralığındaki reaksiyon ihtimaliyeti, tesir kesitleri ve reaksiyon hız sabitleri gibi kuantum mekaniksel bilgileri verir. Ama zamandan bağımsız kuantum metodunda zamandan bağımsız Schrödinger denkleminin her bir çarpışma enerjisi için ayrı ayrı çözülmesi gerekmektedir.

Kimyasal reaksiyonlar için zamana bağılı Schrödinger denklemini Mazur ve Rubin tarafından ilk kez bir model potansiyel kullanılarak çözülmüştür [12]. Zamana bağılı kuantum metodunda asıl ilerleme Fourier metodunun Kosloff tarafından uygulamaya başlamasıyla oluşmuştur [13]. Bundan sonra ortaya çıkan gelişme ise zamana bağılı Schrödinger denkleminin çözümünde çok etkili bir metot olan Chebychev polinomları cinsinden bir açılımın Tal – Ezer ve Kosloff tarafından uygulamaya konulmuş olmasıdır [14].

3. ZAMANA BAĞLI KUANTUM DİNAMİĞİ İÇİN ÇÖZÜM METOTLARI

Zamana bağlı kuantum metodu uzun yıllar Kulender ve Heller tarafından moleküler spektroskopisi ile ilgili problemlerin çözümünde kullanıldı [15]. Zamana bağlı Schrödinger denklemi kolineer bir reaksiyon için ilk olarak Mazur ve Rubin tarafından çözülmüştür [12]. McCollough ve Wyatt aynı kolineer reaksiyon için gerçek bir potansiyel enerji yüzeyini kullanarak zamana bağlı Schrödinger denkleminin çözümünü elde etmişlerdir [16]. McCollough ve Wyatt kinetik enerji operatörünün dalga fonksiyonu üzerindeki operasyonunu hesaplamak için Sonlu Fark Metodunu ve dalga paketinin yayılımını sağlamak içinde Crank Nicholson metodunu kullanmışlardır. Aşkar ve Çakmak ikinci dereceden bir yayılım metodunun Crank Nicholson yayılım metodu ile aynı sonuçları verdiğini ve bu yeni metodun Crank Nicholson tekniğinden çok daha hızlı olduğunu gösterdiler [17]. Feit ve arkadaşları ise zamana bağlı Schrödinger denkleminin çözümü için operatör ayırma adı verilen bir metod geliştirdiler. Ayrıca, kinetik enerji operatörünün dalga fonksiyonu üzerindeki etkisini Fourier dönüşüm metodunu kullanarak momentum uzayında hesapladılar [18]. Kosloff ve Kosloff zamana bağlı Schrödinger denkleminin Hızlı Fourier dönüşüm metodu [13] ve Chebychev metodunu kullanarak daha etkin bir biçimde çözülebileceğini gösterdiler [14].

Dalga fonksiyonunun zamana bağlı yayılımında iki önemli problem ortaya çıkmaktadır. Bu problemlerden birincisi, 10^{-15} sn mertebesindeki çok küçük zaman adımlarını kullanarak çok geniş zaman aralıklarına kadar yayılımın tekrarlanma gereksiniminin oluşu, ikincisi ise dalga fonksiyonu üzerinde Hamiltonyen operatörünün tekrarlanan operasyonudur. Günümüzde işlem hızı yüksek ve kapasitesi daha büyük olan süper işlemcili bilgisayarların kullanım alanına girmesi ile ortaya çıkan problemlerin çözümü büyük ölçüde mümkün olmuştur [19]. Bu bölümde, Zamana Bağlı Schrodinger denkleminin çözümünde kullanılan yayılım metodlarının avantajları ve dezavantajları incelenecektir.

3. 1 İkinci Dereceden Diferansiyel Metodu

Başlangıç dalga fonksiyonu $\Psi(R,r,\theta,\Delta t) = 0$ olmak üzere

$$\Psi(R,r,\theta,\Delta t) = e^{\frac{-iH\Delta t}{\hbar}} \Psi(R,r,\theta,t=0) \quad (3.1)$$

ile verilir. Denklem (3.1)'de görüldüğü gibi $\exp(-i\hat{H}\Delta t)$ operatörü $t=0$ anındaki dalga fonksiyonunu t anındaki dalga fonksiyonuna dönüştürmektedir. Taylor serisinin pratik uygulamalar için belirli bir noktadan sonra kesilmesi gerekmektedir. Bu gereksinim ise dalga fonksiyonunun sahip olması gereken zaman tersinirliği özelliğini ortadan kaldırdığı için fiziksel olarak uygun olmayan sonuçlar doğurur. Bu nedenden dolayı değişik yaklaşımlar öne sürülmüştür [17].

Aşkar ve Çakmak $\exp(-i\hat{H}\Delta t)$ operatörünün başlangıç dalga fonksiyonu üzerinde operasyonunun Taylor açılımından faydalanılarak yapılabileceğini ve bunun için üstel ifadede,

$$e^{-iHt} = 1 - i\hat{H}\Delta t \quad (3.2)$$

şeklinde sadece lineer terimlerin kullanılmasının yeterli olacağını göstermişlerdir[17]. Eğer Δt zaman adımı üstel operatör

$$\hat{U}(\Delta t) = e^{-iH \Delta t} \quad (3.3)$$

olarak seçilirse kompleks eşleniği

$$\hat{U}^+(\Delta t) = e^{iH \Delta t} \quad (3.4)$$

olarak tanımlanıp $t + \Delta t$ ve $t - \Delta t$ anındaki dalga fonksiyonları

$$\psi(R,r,\theta,t + \Delta t) = \hat{U}(\Delta t)\psi(R,r,\theta,t) \quad (3.5)$$

$$\psi(R,r,\theta,t - \Delta t) = \hat{U}^+(\Delta t)\psi(R,r,\theta,t) \quad (3.6)$$

olarak yazılır. İkinci dereceden yayılım metodu denklem (3.5) ve (3.6) taraf tarafa çıkarılarak $e^{-iH\Delta t}$ ve $e^{iH\Delta t}$ terimleri Taylor serisine açılarak lineer olmayan terimler ihmal edildiğinde

$$\psi(R, r, \theta, t + \Delta t) = \psi(R, r, \theta, t - \Delta t) - 2i\hat{H}\Delta t\psi(R, r, \theta, t) \quad (3.7)$$

olarak elde edilir. Denklem (3.7) den görüleceği gibi ikinci dereceden yayılım metodunda t ve $t - \Delta t$ anındaki dalga fonksiyonları bilinirse, $\psi(r, t + \Delta t)$ 'nin değeri bulunabilir. Hamiltonyen operatörü Hermitik ise ikinci dereceden yayılım metodunda dalga fonksiyonunun hem normu hem de enerjisi korunur. Bunun anlamı;

$$\langle \Psi(r, t) | \Psi(r, t + \Delta t) \rangle = \langle \Psi(r, t - \Delta t) | \Psi(r, t) \rangle = \text{sabit} \quad (3.8)$$

$$\langle \Psi(r, t - \Delta t) | H | \Psi(r, t) \rangle = \text{sabit} \quad (3.9)$$

dir. İkinci dereceden yayılım metodunda zaman adımı Δt yeterince küçük ise $\Delta t \ll \frac{\hbar}{E_{\max}}$

çözümünün kararlı olduğu ve pratikte $\Delta t \ll \frac{0,2\hbar}{E_{\max}}$ seçiminin iyi sonuçlar verdiği ifade edilmektedir.

Fakat Taylor serisi açılımındaki yüksek dereceden terimlerin ihmal edilmesinden dolayı hatalar zamanla arttığı bulunmuştur[19].

Genellikle nümerik uygulamalarda zamana bağlı Schrödinger denkleminin çözümünde sonlu koordinat gridleri kullanılmaktadır. Bunun yanı sıra doğru sonuçların elde edilebilmesi için dalga fonksiyonunun yeterli yayılım zamanları için hesaplanması gerekmektedir. Uzun zaman yayılımı sonucunda yüksek kinetik enerjiye sahip dalga fonksiyonu elemanları grid sonlarına daha erken ulaşarak istenmeyen yansımalarla neden olabilmektedirler. Bu nedenle sonlu bir gridin sonunda dalga fonksiyonunun yansımasını engellemek için negatif kompleks potansiyel engeli kullanılmaktadır. İkinci dereceden yayılım metodunda negatif bir potansiyelin kullanılıp kullanılamayacağını göstermek için Hamiltonyen operatörüne $-iV_o$ şeklinde bir negatif kompleks potansiyel ilave edildiğinde denklem (3.7) aynı zamanda,

$$\Psi(R, r, \theta, t + \Delta t) = [e^{iH\Delta t} - 2iH\Delta t]\Psi(R, r, \theta, t) \quad (3.10)$$

şeklinde de yazılabilir. Bu denklemdeki operatör kısmını,

$$Q = e^{iH\Delta t} - 2iH\Delta t \quad (3.11)$$

denklem (3.11) deki gibi kabul edilerek, burada H yerine $H - iV_0$ yazılırsa

$$Q = e^{i(H - iV_0)\Delta t} - 2i(H - iV_0)\Delta t \quad (3.12)$$

elde edilir. Bu operatörün kompleks eşleniği ile çarpımı,

$$QQ^+ = e^{2V_0\Delta t} - 4V_0\Delta t \quad (3.13)$$

dir. $t + \Delta t$ Anındaki dalga fonksiyonunun normunda QQ^+ değeri yerine yazılacak olursa,

$$\begin{aligned} \langle \Psi(R, r, \theta, t + \Delta t) | \Psi(R, r, \theta, t + \Delta t) \rangle &= \langle Q\Psi(R, r, \theta, t) | Q^+\Psi(R, r, \theta, t) \rangle \\ &= \langle \Psi(R, r, \theta, t) | QQ^+ | \Psi(R, r, \theta, t) \rangle \\ &= \langle \Psi(R, r, \theta, t) | [e^{2V_0\Delta t} - 4V_0\Delta t] | \Psi(R, r, \theta, t) \rangle \end{aligned} \quad (3.14)$$

olacaktır. Bu denklemde, $\Delta t \rightarrow \infty$ için $e^{2V_0\Delta t} \rightarrow 0$ olur. Buradan görüleceği gibi kompleks bir potansiyelin kullanılması ile normdaki hata üstel olarak artmaktadır. Normalizasyonun artması kuantum fiziği postülatlarına aykırı olduğundan bu metot kompleks bir potansiyelin kullanılmasına izin vermemektedir [19].

3. 2 Operatör Ayırma Metodu

Zamana bağlı Schrödinger denkleminin çözümüne ikinci bir alternatif Feit ve arkadaşları tarafından Fourier dönüşüm yaklaşımına dayanan bir metod getirilmiştir[18]. Bu metod kinetik ve potansiyel enerji operatörlerinin dalga fonksiyonu üzerindeki etkilerinin, diyagonal oldukları uzayda yapılması prensibine dayanmaktadır. Operatör ayırma metodunda $\hat{H}$ operatörü yerine $\hat{H} = \hat{T} + \hat{V}$ kullanılırsa,

$$\psi(R, r, \theta, t) = e^{-i(T_R + T_r + T_\theta + V)t} \psi(R, r, \theta, t = 0) \quad (3.15)$$

elde edilir. Kinetik enerji operatörü koordinat uzayında ikinci dereceden bir diferansiyel operatördür. Bu nedenle (3.7) denkleminin var olan şekliyle çözümü çok zordur. Ancak bu sorunu gidermek için, momentum uzayında kinetik enerji operatörünün bir skaler çarpım operatörü olması nedeniyle çözüm daha kolay hale getirilebilir ve

$$\psi(R, r, \theta, t) = e^{-iT_R t} e^{-iT_r t} e^{-iT_\theta t} e^{-iVt} \psi(R, r, \theta, t = 0) \quad (3.16)$$

olacak şekilde yazılabilir. Ayrıca kinetik enerji veya potansiyel enerji operatörleri tekrar parçalara bölünebilmektedir. Kinetik enerji operatörlerinin ayrılması ile t anındaki dalga fonksiyonu

$$\psi(R, r, \theta, t) = e^{-i(T_R/2)t} e^{-i(T_r/2)t} e^{-iT_\theta t} e^{-i(V)t} \psi(R, r, \theta, t = 0) \quad (3.17)$$

denklem(3.17) halini alır. Açısal kinetik enerji operatörü T_θ 'nın dalga fonksiyonu üzerine etkisi ise açısal kinetik enerji operatörünün tanımlı olduğu bir uzayda yapılır. Operatör ayırma metodu yaklaşımında hata Δt^3 ile orantılı olduğundan yapılan çalışmalarda $\Delta t \langle \frac{\pi \hbar}{3\Delta V} \rangle$ yeteri kadar küçük seçildiğinde iyi sonuçlar elde edilmektedir [18]. Burada $V_M = V_{\max} - V_{\min}$ olup potansiyel aralığını tanımlar. Bu metod ayrıca $-iV_0$ gibi negatif bir potansiyelin kullanılmasına imkan verir. Bu özelliğinden dolayı ikinci dereceden yayılım metoduna göre daha kullanışlı bir metottur ve norm kısa yayılım zamanları için korunur [19]

3. 3 Chebychev Açılım Polinomları

Zamana Bağlı Schrödinger Denklemini çözmenin yolu $e^{-i\hat{H}\Delta t}$ operatörünü en uygun polinomların bir serisi cinsinden seriye açmaktır. Tal- Ezer ve Kosloff böyle bir açılımda en iyi polinomların kompleks Chebychev polinomları olabileceğini gösterdi [14]. Üstel ifade Chebychev polinomları cinsinden

$$e^{-i\hat{H}\Delta t} = \sum_{n=0}^N a_n P_n(-iH_{norm}) \quad (3.18)$$

şeklinde seriye açılabilir. Burada a_n Bessel fonksiyonlarına ait açılım katsayısını P_n ise kompleks Chebychev polinomlarını göstermektedir. Kompleks Chebychev polinomları argümanlarının $-i$ ile $+i$ aralığında olması durumunda tanımlıdır. Eğer Hamiltonyen operatörünün özdeğerleri -1 ile $+1$ Aralığında olacak şekilde skalandırılırsa bu şart sağlanmış olur. Bu skalandırma, Hamiltonyen operatörünün

$$H_{norm} = \frac{\hat{H} - \hat{I}\left(\frac{1}{2}\Delta E + V_{min}\right)}{\frac{1}{2}\Delta E} \quad (3.19)$$

olacak şekilde tanımlanması ile sağlanır. Burada $\hat{I}$ birim operatördür ve $\Delta E = E_{max} - E_{min}$ olup Hamiltonyen operatörünün özdeğer aralığını göstermektedir. Hamiltonyen operatörünün bu şekilde skalandırılması enerji spektrumunun -1 ile $+1$ arasında değerler almasını sağlar. Bu sınırlama için potansiyel ve kinetik enerji terimlerinin maksimumu ve minimumu,

$$E_{max} = T_{max}(r) + T_{max}(\theta) + V_{max} \quad \text{ve} \quad E_{min} = V_{min} \quad (3.20)$$

şeklinde ifade edilir. Burada V_{max} ve V_{min} sırası ile potansiyel gridinin maksimumu ve minimumunu, P_{max} ise maksimum momentumu göstermektedir. $T_{max(r)}$ ve $T_{max}(\theta)$ ise sırasıyla radyal ve açısal kinetik enerji operatörlerinin maksimum değeri olup,

$$T_{\max}(r) = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2\mu \Delta r^2} \quad (3.21a)$$

$$T_{\max}(\theta) = \left(\frac{1}{2\mu' r_{\min}^2} \right) j_{\max} (j_{\max+1}) \hbar^2 \quad (3.21b)$$

olacak şekilde tanımlanır[14]. Burada Δ_r , r koordinatı boyunca grid noktaları arasındaki mesafeyi göstermektedir. $j_{\max}$ ise molekülün dönme açısal momentum kuantum sayısının maksimum değeridir. Pratikte $j_{\max} = (N_{\theta} - 1)$ olarak alınır [14]. Burada N_{θ} açısal grid noktalarının sayısıdır. Bu tanımlama sonucunda zamana bağlı yayılım operatörü (3.22) denklemindeki gibi yazılabilir.

$$e^{(-iH\Delta t)} = e^{-\left(\frac{\Delta E}{2} + V_{\min}\right)\Delta t} \sum_{n=0} a_n \left(\frac{\Delta E \Delta t}{2} \right) P_n(iH_{\text{norm}}) \quad (3.22)$$

Bu açılımda toplamın sınırının sonlu olması gereklidir. Bunun için Bessel fonksiyonlarından faydalanılır. Bessel fonksiyonları $a_n(x)$, n arttıkça üstel olarak azalmakta ve n argümanlarının $a_n\left(\frac{\Delta E}{2} \Delta t\right)$ değerine eşit olduğu anda sıfıra gitmektedirler. Bu nedenle açılım katsayılarının, $a_n\left(\frac{\Delta E}{2} \Delta t\right)$ Bessel fonksiyonları olarak alınmasıyla toplam serisinin sınırları da belirlenmiş olur. Bu sayede a_n açılım katsayıları birinci mertebeden Bessel fonksiyonları cinsinden

$$a_0(\xi) = J_0(\xi) \quad (3.23)$$

$$a_n(\xi) = 2J_n(\xi) \quad (3.24)$$

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

$$\Psi(r, r_0 + \Delta t) = e^{-i\left[\frac{\Delta E}{2} + V_{\min}\right]\Delta t} \sum_{n=0}^N a_n \left[\frac{\Delta E}{2} \Delta t \right] P_n(-i\hat{H}_{norm}) \Psi(r, t_0) \quad (3.25)$$

$n \rangle \frac{\Delta E}{2} \Delta t$ Olduğu zaman Bessel fonksiyonları üstel olarak sıfıra gittiği için açılımdaki terimlerin toplam sayısı $N \approx \frac{\Delta E}{2} \Delta t$ olarak alınabilir. Denklem (3.25) de görüldüğü gibi Chebychev polinomları cinsinden dalga fonksiyonun 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 ifadesi kullanılarak

$$\phi_{n+1} = -2i\hat{H}_{norm}\phi_n + \phi_{n-1} \quad (3.26)$$

şeklinde gerçekleştirilir [25]. Tekrarlama bağıntısının başlatılabilmesi için ilk iki değerin (ϕ_0 ve ϕ_1)

$$\phi_0 = \Psi(R, r, \theta, t = 0) \quad (3.27a)$$

$$\phi_1 = -i\hat{H}_{norm}\Psi(R, r, \theta, t = 0) \quad (3.27b)$$

olacak şekilde skalandırılması ile serinin kalan terimleri (3.19) denkleminde sağlanabilir.

Chebychev polinomları cinsinden açılım metodunda genlik ve fazdaki hata Hamiltonyenin bütün enerji özdeğerleri üzerinde eşit dağıtılmaktadır. Bu nedenle, bu metot diğer metotlara göre daha doğru sonuçları vermektedir. Bu açılımda dalga fonksiyonun normu ve enerjisi korunmaz.

Metot dalga fonksiyonun koordinat gridi sonlarından yansımaları engellemek için kullanılan kompleks yok edici potansiyellerin kullanılmasına izin verir [20].

4. KUANTUM MEKANİKSEL HAREKET DENKLEMLERİ

Kuantum mekaniğinde temel hareket denklemi Schrödinger denklemidir. Schrödinger denkleminin çözülmesi ile hem ilgili sistemi temsil eden dalga fonksiyonu (özfonsiyon) hem de sistemin sahip olabileceği enerji değerleri (özdeğer) hesaplanır. Bir sistemi temsil eden dalga fonksiyonu hesaplandıktan sonra, o sistem ilgili hız, konum, enerji ve benzeri dinamiksel değişkenlerin ölçülebilir değerleri dalga fonksiyonundan elde edilirler. Zamandan bağımsız Schrödinger denkleminin çözümünde özdeğerlerin ve bu özdeğerlere karşılık gelen özfonsiyon hesaplanması için standart metot seküler denklemlerinin elde edilmesi ve denklemlerden ortaya çıkan Hamiltonyen matrisini köşegen hale getirilmesi ihtiyacıdır. Bununla birlikte zamana bağlı kuantum metodu, zamandan bağımsız hesaplamalarda karşılaşılan büyük matrislerin köşegen haline getirilmesini içermez. Zamana bağlı Schrödinger denkleminin bir başlangıç değer problemi olması problemin çözümünün sadece başlangıç dalga fonksiyonunun belirlenmesi ve bu dalga fonksiyonunun potansiyel enerji yüzeyi üzerinde yayılımının sağlanması anlamına gelir. Zamana bağlı Schrödinger denkleminin çözüm metodunda, zaman içinde dalga paketinin yayılımının sağlanması ile geniş bir enerji aralığındaki tesir kesiti, reaksiyon ihtimaliyetleri gibi kuantum mekaniksel bir sisteme ait bilgilerin elde edilebilmesi açısından büyük avantajlara sahiptir.

4.1. Born – Oppenheimer Yaklaşımı

Bir kimyasal reaksiyon için kuantum mekaniksel hareket denklemleri hem elektronların hem de çekirdeklerin hareketlerini aynı anda göz önünde bulundurularak çözülmesi gerektirir. Fakat en basit ve temel kimyasal reaksiyon olan $A+BC$ sistemi için her üç atomunda hidrojen olması kabul edilecek olursa elektronlar için 9 ve protonlar için 9 olmak üzere toplam 18 tane serbestlik derecesi vardır. Bu nedenden dolayı, 18 tane değişkenden oluşan fonksiyonun çözümü imkânsızdır. Ancak hafif ve aynı zamanda hareketli elektronlar ile, ağır ve aynı zamanda çok yavaş hareket eden protonlar arasında oldukça büyük bir kütle farkı vardır. Örneğin en hafif atom olan hidrojen için çekirdeğin kütlesi elektronun kütlesinin 1836 katı kadar daha büyüktür. Tüm bu nedenlerden ötürü çekirdeklerin her yeni şekillerine karşılık elektronların çok hızlı bir şekilde pozisyon değiştirdikleri bir yaklaşım kullanılabilir. Bu yaklaşıma Born – Oppenheimer yaklaşımı denilir[21].

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

$$H = T_e + T_n + V_{ee} + V_{nn} + V_{en} \quad (4.1)$$

Burada, T_e elektronların kinetik enerjileri, T_n çekirdeğin kinetik enerjileri, V_{ee} elektronlar arasındaki etkileşmeyi, V_{nn} çekirdekler arasındaki etkileşmeyi ve V_{en} elektronlar ile çekirdekler arasındaki etkileşmeyi temsil eden potansiyel enerji operatörleridir. Böylece çekirdek ve elektronların hareketleri için Schrödinger denklemi

$$\left[-\sum_a \frac{\hbar^2}{2M_a} \nabla_{Q_a}^2 - \sum_i \frac{\hbar^2}{2m_i} \nabla_{q_i}^2 + V(Q_\alpha, q_i) \right] \Psi(Q_\alpha, q_i) = E \Psi(Q_\alpha, q_i) \quad (4.2)$$

şeklinde yazılır. Burada M_α, Q_α konumunda bulunan α tane çekirdeğin kütlesi ve m_i de q_i koordinatında bulunan i . elektronun kütlesidir. Toplam dalga fonksiyonu çekirdek ve elektronların hareketlerini temsil eden dalga fonksiyonları cinsinden

$$\Psi(Q_\alpha, r_i) = \sum_k \Psi_n^k(Q_\alpha) \Psi_k^e(Q_\alpha, q_i) \quad (4.3)$$

şeklinde ifade edilir. Çekirdekler elektronlara göre daha ağır olduklarından çekirdeklerin kinetik enerjileri elektronların kinetik enerjileri yanında ihmal edilebilir. Böylece denklem (4.1) 'de verilen Hamiltonyen operatörü durgun çekirdekler etrafında hareket eden elektronların hareketini temsil eder ve

$$H = T_e + V_{ee} + V_{nn} + V_{en} \quad (4.4)$$

şeklinde ifade edilir. Denklem (4.3) ve (4.4) denklem (4.2)'de kullanılıp gerekli işlemler yapılırsa sadece elektronların hareketlerini temsil eden

$$H_e \Psi_k^e(Q_\alpha, q_i) = E_k^e \Psi_k^e(Q_\alpha, q_i) \quad (4.5)$$

Schrödinger denklemi elde edilir. Elektronik Schrödinger denklemi olarak adlandırılan bu denklem hem elektronlar hem de çekirdeklerin konumlarına bağlıdır. Fakat çekirdekler durgun kabul edildiklerinden tek değişken elektronların koordinatlarıdır. Burada Ψ_k^e elektronik dalga

fonksiyonlarını, E_k^e de elektronik enerjileri temsil etmektedir. Burada dikkat edilecek olursa (4.4) ve (4.5) denklemlerinde çekirdeklerin belli konumlarda durgun oldukları kabul edilmiştir. Eğer çekirdeklerin yeni hareket etmeleri sağlanırsa hem E_k^e hem de Ψ_k^e değişecektir. Bu durumda E_k^e ve Ψ_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 (4.1) T_n dışındaki terimler yerine E_k^n yazılırsa, Hamiltonyen operatöründe tek değişken nükleer koordinat Q_α olur. Elde edilen bu sonuca göre düzenleme yapılırsa çekirdek hareketleri için Schrödinger denklemi

$$(T_n + E_k^e)\Psi_k^n(Q_\alpha) = E_k(Q_\alpha)\Psi_k^n(Q_\alpha) \quad (4.6)$$

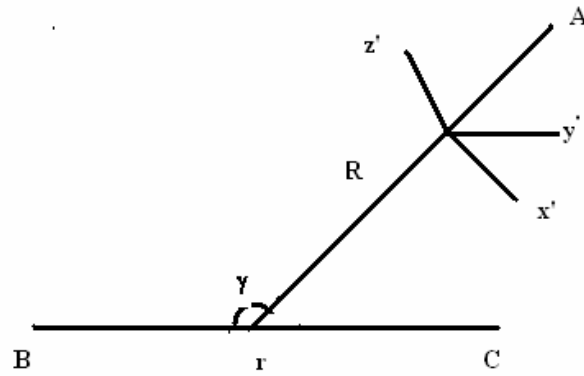
elde edilir. Burada E_k^e çekirdeklerin hareketleri için Potansiyel Enerji Yüzeyi görevini yapmaktadır. Bu sayede Born-Oppenheimer yaklaşımı kullanılarak çekirdeklerin koordinatları kullanılarak çekirdeklerin koordinatlarının bir fonksiyonu olarak potansiyel enerji yüzeyi olarak adlandırılan E_k^e elektronik enerji özdeğerleri hesaplanabilir. Bu enerji özdeğerlerini hesaplamak için birçok yöntem 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 elde edilir. Reaksiyon dinamiği hesaplamalarında bu yolla elde edilen çekirdeklerin hareketleri için Schrödinger denklemi çözülür.

4.2. İnelastik Saçılma İçin Hareket Denklemleri

Saçılma problemleri genel olarak iki referans sistemi ile incelenebilir. Bunların ilki Arthus ve Dalgarno 'nun uzay merkezli referans sistemidir [22]. Bu referans sisteminde N tane parçacıktan oluşan 3N serbestlik derecesi vardır. Diğer sistem ise Curtiss ve arkadaşları tarafından geliştirilen cisim merkezli referans sistemidir [23]. Cisim merkezli referans sisteminde eksenlerden biri, bir molekül üzerinde seçilirse N parçacıktan oluşan sistemin 3N-3 serbestlik derecesi oluşur. İnelastik saçılma probleminde tek bir reaksiyon kanalı açık olduğundan koordinatların seçimi ulaşılmak istenen sonuca göre değişebilir. Fakat zamana bağlı kuantum dinamiğinde en uygun koordinatlar Jacobi koordinatlarıdır. Bu koordinat sistemi içinde kinetik

enerji hiçbir çapraz türev içermediği için bu koordinatlarda Fourier Dönüşüm Tekniğinin uygulanması oldukça kolaydır [13].

Şekil 4.1 de gösterilen uzay merkezli referans sisteminin hareket denklemleri, (R,r) vektörleri ve R, r vektörlerinin uzay yönelimlerini tanımlayan $(\theta, \phi, \{\theta_r, \phi_r\})$ açıları ile tanımlanır.



Şekil 4.1: Uzay merkezli referans çerçevesine göre Jacobi koordinatları.

Kütle merkezinin hareketi ihmal edildiği uzay merkezli referans sisteminde çekirdek hareketleri için zamana bağlı Schrödinger denklemi Jacobi koordinatları cinsinden en genel hali ile

$$H\Psi(R, r, \gamma, t) = i\hbar \frac{\partial \Psi(R, r, \gamma, t)}{\partial t} \quad (4.7)$$

şeklinde verilir. Burada H, Hamiltonyen operatörü olup

$$H = -\frac{\hbar^2}{2\mu_R} \nabla_R^2 - \frac{\hbar^2}{2\mu_r} \nabla_r^2 + V(R, r, \gamma) \quad (4.8)$$

olarak verilir. Burada ∇_R^2 ve ∇_r^2 Laplace operatörleri ve $V(R, r, \gamma)$ ise atom iki atomlu molekül sisteminin etkileşme potansiyel enerjisidir. Sistemin indirgenmiş kütlesi μ_R , ve iki atomlu molekülün indirgenmiş kütlesi, μ_r , atomların kütlesi cinsinden

$$\mu_r = \frac{m_B m_C}{m_B + m_C} \quad (4.9)$$

$$\mu_R = \frac{m_A (m_B + m_C)}{m_B + m_C} \quad (4.10)$$

şeklinde ifade edilirler. Laplace operatörlerinin uzay merkezli referans sistemindeki değerleri yerine yazılırsa Hamiltonyen operatörü;

$$H = -\frac{\hbar^2}{2\mu_R} \frac{1}{R} \frac{\nabla^2}{\partial R^2} R - \frac{\hbar^2}{2\mu_r} \frac{\partial^2}{\partial r^2} r + \frac{l^2}{2\mu_R R^2} + \frac{j^2}{2\mu_r r^2} + V(R, r, \gamma) \quad (4.11)$$

Denklem (4.11) deki gibi verilir. Burada l yörünge açısal momentum operatörü olup atom ve iki atomlu molekül sisteminin kütle merkezi etrafında hareketini temsil edip, j ise açısal momentum operatörü olup iki atomlu molekülün kendi kütle merkezi etrafında dönme hareketini temsil eder. l^2 ve j^2 operatörlerinin öz değerleri sırası ile $l(l+1)\hbar^2$ ve $j(j+1)\hbar^2$ olup, l ve j sıfır ve tam sayı değerlerini alırlar. l^2 ve j^2 operatörlerinin öz fonksiyonları küresel harmoniklerdir.

$$l^2 Y_{lm_l}(\theta, \phi) = l(l+1)\hbar^2 Y_{lm_l}(\theta, \phi) \quad (4.12)$$

$$j^2 Y_{jm_j}(\theta, \phi) = j(j+1)\hbar^2 Y_{jm_j}(\theta, \phi) \quad (4.13)$$

Burada $m_l \hbar$ ve $m_{j\hbar}$, l_z , ve j_z operatörlerinin özdeğerleridir. Küresel harmonikler asosiy Legendre fonksiyonları cinsinden;

$$Y_{lm_l}(\theta, \phi) = \frac{e^{im_l\phi}}{\sqrt{2\pi}} \mathcal{O}_l^{m_l}(\cos\theta) \quad (4.1.4)$$

$$Y_{jm_j}(\theta_r, \phi_r) = \frac{e^{im_j\phi_r}}{\sqrt{2\pi}} \mathcal{O}_l^{m_j}(\cos\theta_r) \quad (4.15)$$

denklem (4.4) ve (4.5) teki gibi ifade edilirler. Burada J toplam açısal momentum operatörü l ve j operatörlerinin toplamı cinsinden

$$J = j + l \quad (4.16)$$

olarak ifade edilir. j^2 ve j_z operatörleri (J oparetörünün uzay merkezli referans sistemindeki z bileşeni) birbirleriyle ve Hamiltonyen operatörü ile komütatiftir. Hamiltonyen operatörünün öz fonksiyonu olan toplam dalga fonksiyonu $\Psi(R, r, t)$ aynı zamanda j^2 ve operatörlerinin öz fonksiyonları cinsinden de ifade edilir. Herhangi bir çarpışma olayında j^2 ve j_z operatörleri korunan büyüklüklerdir. $Y_{lm_l}(\theta, \phi)$ $Y_{jm_j}(\theta, \phi)$ öz fonksiyonlarının bileşiminden hem l^2 ve j^2 'nin hemde j^2 ve j_z 'nin ortak öz fonksiyonları oluşturulabilir[22].

$$y_{lj}^{JM}(\theta, \phi, \theta_r, \phi_r) = \sum_{m_l, m_j} C(jm_j lm_l | JM) x Y_{lm_j}(\theta, \phi) Y_{jm_j}(\theta_r, \phi_r) \quad (4.17)$$

Burada $C(jm_j lm_l | JM)$ Clebsh-Gordon katsayıları, J toplam açısal momentum kuantum sayısı, M toplam açısal momentum mağnetik kuantum sayısı, l yörünge açısal momentum kuantum sayısı, j dönme kuantum sayısı, m_l ve m_j ise mağnetik kuantum sayılarıdır[22]. Böylece uzay merkezli koordinat sisteminde toplam dalga fonksiyonu $\Psi_{JM}(R, r, t)$;

$$\begin{aligned} \Psi_{JM}(R, r, t) &= \Psi_{JM}(R, \theta, \phi, r, \theta_r, \phi_r, t) \\ &= \sum_{lj} C_{lj}^{JM}(R, r, t) y_{lj}^{JM}(\theta, \phi, \theta_r, \phi_r) \end{aligned} \quad (4.18)$$

şeklinde ifade edilir. Denklem (4.18)'de görüldüğü gibi uzay merkezli referans sisteminde dalga fonksiyonu 6 koordinatı ve 6 değişik kuantum sayısının bir fonksiyonudur. Bu, nedenle Schrödinger denkleminin çözümü oldukça zordur. Öte yandan, bu güçlük cisim merkezli referans sistemine geçiş yapılarak giderilebilir. Cisim merkezli referans çerçevesinde bu koordinatlar ; (R, r, γ) ve cisim merkezli koordinat sisteminin (x, y, z) eksenlerinin uzay merkezli koordinat sisteminin (x', y', z') eksenlerine göre dönmesini tanımlayan (θ, ϕ, δ) Euler açılarıdır. Cisim merkezli (x, y, z) eksenlerinde z eksen R koordinatına paralel ve iki atomlu BC molekülü ise (x, y) düzleminde dir. γ açısı ise R ve r, koordinatları arasındaki açıdır.

Dalga fonksiyonunun cisim merkezli gösterimine dönüşümü Euler açıları ve Wigner dönme matrisi kullanılarak yapılır. Cisim merkezli koordinat sisteminde Hamiltonyen ifadesi, uzay merkezli referans sistemindeki Hamiltonyen ifadesine özdeştir. Ancak Hamiltonyen ifadesinde R ve r cisim merkezli referans sitemine göre l^2 operatörü J ve j cinsinden ifade edilmelidir.

$$l^2 = (J - j)^2 = (J^2 + j^2 - 2J_z j_z) - (J_+ j_- + J_- j_+) \quad (4.19)$$

ifadesini (4.11) denkleminde kullanırsak, Hamiltonyen operatörü;

$$\begin{aligned} H = & -\frac{\hbar^2}{2\mu_R} \frac{1}{R} \frac{\nabla^2}{\partial R^2} R - \frac{\hbar^2}{2\mu_r} \frac{1}{r} \frac{\partial^2}{\partial r^2} r + \frac{\hbar^2}{2} \left(\frac{1}{2\mu_R R^2} + \frac{1}{2\mu_r r^2} \right) j^2 \\ & + \frac{1}{2\mu_R R^2} (J^2 - 2J_z j_z - J_+ j_- - J_- j_+) + V(R, r, \gamma) \end{aligned} \quad (4.20)$$

Denkleminde gösterilen biçimi alır. Cisim merkezli z eksen R koordinatı boyunca uzandığı için yörünge açısal momentumun cisim merkezli z eksen üzerine iz düşümü (l_z) sıfır olur. Bu durumda J_z ve j_z operatörlerinin öz değerleri $\hbar K$ olur ve K ya “tombling” açısal momentum kuantum sayısı denir. Denklemdaki (+) ve (-)'ler yükseltme ve alçaltma operatörlerini gösterip

$$J_{\pm} = J_x \pm iJ_y \quad (4.21.a)$$

$$j_{\pm} = j_x \pm ij_y \quad (4.21.b)$$

şeklinde ifade edilir. Uzay merkezli ve cisim merkezli referans sistemlerindeki dalga fonksiyonları arasındaki dönüşüm, Wigner dönüşüm matrisi yardımı ile

$$\Psi^{JM}(R, r, \gamma, \theta, \phi, \delta, t) = \sum_{k_r=-J}^J \left(\frac{2J+1}{8\pi^2} \right)^{\frac{1}{2}} \mathfrak{R}_K^J(R, r, \gamma, t) D_{K,M}^J(\theta, \phi, \delta) \quad (4.22)$$

olacak şekilde düzenlenir [21]. Burada $\mathfrak{R}_K^J(R, r, \gamma, t)$ cisim merkezli referans sistemindeki dalga fonksiyonudur. Hamiltonyen operatörünü daha basit hale getirmek için $\mathfrak{R}_K^J(R, r, \gamma, t)$ dalga fonksiyonu;

$$\mathfrak{R}_K^J(R, r, \gamma, t) = \frac{1}{Rr} \Psi_K(R, r, \gamma, t) \quad (4.23)$$

olacak şekilde skalandırılabilir. Böylece Hamiltonyen Operatörü,

$$\begin{aligned} H = & -\frac{\hbar^2}{2\mu_R} \frac{\partial^2}{\partial R^2} - \frac{\hbar^2}{2\mu_r} \frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{\hbar^2}{2} \left(\frac{1}{2\mu_R R^2} + \frac{1}{2\mu_r r^2} \right) j^2 \\ & + \frac{1}{2\mu_R R^2} (J^2 - 2J_z j_z - J_+ j_- - J_- j_+) + V(R, r, \gamma) \end{aligned} \quad (4.24)$$

olacak şekilde düzenlenir.

4.3 Schrödinger Denkleminin Çözümü

Kuantum mekaniğinde herhangi bir t anında fiziksel bir sistemin durumu Ψ dalga fonksiyonu ile verilir. Birçok sistemde zamana bağlı çözümler ekstra bilgiler içerdiği için, zamana bağlı Schrödinger denkleminin çözümüne ihtiyaç duyulur. A+BC etkileşmesinde nükleer hareket için zamana bağlı Schrödinger denklemi (4.7) denklemiyle en basit şekliyle ifade edilebilir. Bu denklem kompleks Chebychev polinomları ($P_n(-iH_{norm})$) cinsinden

$$\Psi(R, r, \theta, t) = \sum_{n=0}^N a_n \left(\frac{\Delta E \Delta t}{2\hbar} \right) P_n(-iH_{norm}) \Psi(R, r, \theta, t=0) \quad (4.25)$$

şeklinde çözülebilir[21]. Burada $a_n(x)$ Bessel Fonksiyonlarını, ΔE Hamiltonyen operatörünün toplam enerji aralığını ve Δt yayılımda kullanılan zaman adımını göstermektedir. Kompleks Chebychev polinomları argümanlarının $-i$ ile $+i$ aralığında olması durumunda tanımlıdır. Bu nedenle, denklem(4.25)'deki Hamiltonyen operatörünün uygun biçimde skalandırılması gereklidir. Bu skalandırma Hamiltonyen operatörünün

$$H_{norm} = \frac{\hat{H} - \hat{I} \left(\frac{1}{2} \Delta E + V_{min} \right)}{\frac{1}{2} \Delta E} \quad (4.26)$$

şeklinde tanımlanması ile sağlanır. Burada $\hat{I}$ birim operatördür ve $\Delta E = E_{max} - E_{min}$ olup Hamiltonyen operatörünün özdeğer aralığını göstermektedir. Hamiltonyen operatörünün bu şekilde skalandırılması enerji spektrumunun (-1 ile +1) arasında değerler almasını sağlar. Bu sınırlama için potansiyel ve kinetik enerji terimlerinin maksimumu ve minimumu

$$E_{max} = V_{max} + \frac{P_{max}^2}{2m} \quad (4.27a)$$

$$E_{min} = V_{min} \quad (4.27b)$$

şeklinde ifade edilir. Burada V_{max} ve V_{min} sırası ile potansiyel gridinin maksimumu ve minimumunu, P_{max} ise maksimum momentumu göstermektedir.

Denklem (4.26) de verilen açılımın belli bir N değerinden yakınsaması ancak uygun açılım katsayılarının seçilmesi ile sağlanabilir. Bessel fonksiyonları $a_n(x)$, n arttıkça üstel olarak azalmakta ve n argümanlarının $a_n \left(\frac{\Delta E}{2} \Delta t \right)$ değerine eşit olduğu anda sıfıra gitmektedirler. Bu nedenle açılım katsayılarının, $a_n \left(\frac{\Delta E}{2} \Delta t \right)$ Bessel fonksiyonları olarak alınmasıyla toplam

serisinin sınırları da belirlenmiş olur. Bu sayede a_n açılım katsayıları birinci mertebeden Bessel fonksiyonları cinsinden

$$a_0(\xi) = J_0(\xi) \quad (4.28)$$

$$a_n(\xi) = 2J_n(\xi) \quad (4.29)$$

olarak yazılabilir. $n \rangle \frac{\Delta E}{2} \Delta t$ Olduğu zaman Bessel fonksiyonları üstel olarak sıfıra gittiği için açılımdaki terimlerin toplam sayısı $N \approx \frac{\Delta E}{2} \Delta t$ olarak alınabilir. Denklem (4.26) da görüldüğü gibi Chebychev polinomları cinsinden dalga fonksiyonun 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 ifadesi kullanılarak

$$\phi_{n+1} = -2i\hat{H}_{norm}\phi_n + \phi_{n-1} \quad (4.30)$$

şeklinde gerçekleştirilir [21].

Chebychev polinomları cinsinden açılım metodunda genlik ve fazdaki hata Hamiltonyenin bütün enerji özdeğerleri üzerinde eşit dağıtılmaktadır. Bu nedenle, bu metot diğer metotlara göre daha doğru sonuçları vermektedir. Bu açılımda dalga fonksiyonun normu ve enerjisi korunmaz. metot dalga fonksiyonun koordinat gridi sonlarından yansımaları engellemek için kullanılan kompleks yok edici potansiyellerin kullanılmasına izin verir [19].

4.4 Hamiltonyen Operatörünün Dalga Fonksiyonu Üzerindeki Etkisi

Bütün yayılım metotlarında görüldüğü gibi dalga fonksiyonunun zamana bağlı yayılımı Hamiltonyen operatörünün dalga fonksiyonu üzerinde defalarca tekrarlanmasını gerektirmektedir. Bu nedenle, zamana bağlı Schrödinger denklemini çözmek için başlangıç dalga fonksiyonu üzerinde Hamiltonyen operatörünün operasyonu için etkin bir yolun bulunması gerekir.

Hamiltonyen operatörü komutatif olmayan kinetik ve potansiyel enerji operatörleri ile aynı uzayda diyagonal hale getirilemezler.

Fakat bu operatörlerin her birinin dalga fonksiyonu üzerindeki operasyonu, kinetik enerji ve potansiyel enerji operatörlerinin diyagonal oldukları uzayda yapılır [20]. Potansiyel enerji operatörü koordinat uzayında skaler bir büyüklük olup lokal bir karektere sahiptir. Yani potansiyel enerji operatörünün dalga fonksiyonu üzerindeki operasyonu, potansiyelin koordinat uzayında herhangi bir noktada aldığı değerinin o noktadaki dalga fonksiyonunun aldığı değer ile çarpılmasını gerektirir. Öte yandan, kinetik enerji operatörü ise momentum uzayında lokal karektere sahip skaler bir büyüklüktür. Bu nedenle kinetik enerji operatörünün operasyonu koordinat uzayında yapılabilir.

4.5 Potansiyel Enerji Operatörünün Etkisi

Potansiyel enerji operatörü koordinat uzayında skaler bir büyüklüktür ve kolayca tanımlanabilen bir karektere sahip olması nedeni ile koordinat uzayında r , R ve γ koordinatları boyunca potansiyel enerji operatörünün beklenen değeri,

$$\langle r' | V(R, r, \gamma) | r \rangle = V(R, r, \gamma) \delta(r - r') \quad (4.33)$$

$$\langle R' | V(R, r, \gamma) | R \rangle = V(R, r, \gamma) \delta(R - R') \quad (4.34)$$

$$\langle \gamma' | V(R, r, \gamma) | \gamma \rangle = V(R, r, \gamma) \delta(\gamma - \gamma') \quad (4.35)$$

olarak yazılabilir. Böylece potansiyel enerji operatörünün dalga fonksiyonu üzerindeki etkisi, koordinat uzayında bir noktadaki değerinin o noktada dalga fonksiyonunun aldığı değer ile çarpılmasını gerektirir. Bu çarpım,

$$V(R, r, \gamma) \Psi(R, r, \gamma, t) = V(R, r, \gamma) \delta(R - R') \delta(r - r') \delta(\gamma - \gamma') \cdot \Psi(R, r, \gamma, t) \quad (4.36)$$

şeklinde gösterilebilmektedir.

4.6 Radyal Kinetik Enerji Terimlerinin Etkisi

Radyal kinetik enerji operatörü, koordinat uzayında ikinci dereceden bir türev operatörü olduğundan koordinat uzayında dalga fonksiyonu üzerine uygulanması çok zordur. Fakat momentum uzayında radyal kinetik enerji operatörü kolayca tanımlanabilen bir skaler çarpım operatörüdür. Radyal kinetik enerji operatörünün momentum uzayındaki beklenen değeri r ve R gridleri üzerinde sırayla

$$\langle k' | T(r) | k \rangle = \frac{\hbar^2 k^2}{2\mu_{BC}} \delta(k - k') \quad (4.37)$$

$$\langle k' | T(R) | k \rangle = \frac{\hbar^2 k^2}{2\mu_{A-BC}} \delta(k - k') \quad (4.38)$$

şeklinde yazılabilir. Denklem (4.37) ve (4.38)'de görüldüğü gibi radyal kinetik enerji operatörleri momentum uzayında skaler bir ifadeye sahiptir ve bunun için momentum uzayı grid noktalarında kinetik enerji değeri ile dalga fonksiyonunun çarpılması gerekir. Fakat bu durumda dalga fonksiyonunun koordinat uzayından momentum uzayına dönüştürülmesi gerekli olur. Dalga fonksiyonunun koordinat ve momentum uzayları arasındaki dönüşümleri Fourier dönüşüm tekniği ile yapılmaktadır.

4.7 Fourier Dönüşüm Tekniği

Hamiltonyen operatörünün dalga fonksiyonu üzerindeki etkisini hesaplamada Fourier dönüşüm tekniği ilk olarak Feit ve arkadaşları tarafından kullanılmıştır [18]. Daha sonra sürekli değişkenler ile kesikli değişkenlerin yer değiştirmesi mantığına dayanan alternatif bir metod Kosloff tarafından geliştirilmiştir [13]. Fourier metodunun dayandığı temel nokta, Hamiltonyen operatöründeki radyal kinetik enerjinin dalga fonksiyonu üzerindeki etkisini lokal olarak hesaplamaktır. Bunun için koordinat uzayındaki dalga fonksiyonunun momentum uzayına dönüştürülmesi gereklidir. Momentum uzayında kinetik enerji ile dalga fonksiyonu çarpıldıktan sonra sonuç tekrar koordinat uzayına dönüştürülür. Bu işlem ileri ve ters Fourier yardımı ile yapılır.

Kinetik enerji operatörlerinin Laplace operatörlerini ihtiva etmesi, dalga fonksiyonunun ikinci dereceden türevinin hesaplanması gerektiğini gösterir. Fakat momentum uzayında Laplace

operatörü skaler bir operatördür. Koordinat ve momentum uzaylarındaki dalga fonksiyonları ile ilişkisi

$$\phi(k) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{+\infty} \Psi(x) e^{-ikx} dx = FT[\Psi(x)] \quad (4.39)$$

$$\Psi(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{+\infty} \phi(k) e^{ikx} dk = FT^{-1}[\phi(k)] \quad (4.40)$$

olacak şekilde verilir. Burada $\phi(k)$ momentum uzayındaki dalga fonksiyonu, $\Psi(x)$ ise koordinat uzayındaki dalga fonksiyonudur. Kinetik enerjinin dalga fonksiyonu üzerindeki etkisi ise,

$$T(x)\Psi(x) = T(k)\phi(k) = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} \phi(k) \delta(k - k') \quad (4.41)$$

olarak hesaplanır. r koordinatı boyunca radyal kinetik enerji operatörünün dalga fonksiyonu üzerindeki etkisini hesaplamak için; $\Psi(R, r, \gamma, t)$ dalga fonksiyonu r koordinat uzayından, momentum uzayına dönüştürülür.

$$\Psi(k) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{+\infty} \exp(-ikr) \psi(R, r, \gamma, t) dr \quad (4.42)$$

Bu dalga fonksiyonu $\hbar^2 k^2 / 2\mu_{BC}$ ile çarpılıp sonuç ters Fourier dönüşümü ile koordinat uzayına dönüştürülür.

$$\Psi'(r) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{+\infty} \exp(ikr) \frac{k_r^2}{2\mu_r} \Psi(k) dk \quad (4.43)$$

Bu dalga fonksiyonu (4.40) ile verilen ifadede olduğu gibi her bir grid noktasında k^2 ile çarpılır ve daha sonra ters Fourier dönüşümü alınarak koordinat uzayına geçilir. Bütün bu ifadeler tek işlem ile

$$\begin{aligned}
T(r)\Psi(R, r, \gamma, t) &= \frac{\hbar^2}{2\mu_r} \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{k=-\infty}^{k=+\infty} k^2 e^{ikr} x \left[\frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{r=-\infty}^{r=+\infty} \Psi(R, r, \gamma, t) dr \right] dk \\
&= FFT^{-1} \left\{ \frac{k^2}{2\mu_r} FFT \{ \Psi(R, r, \gamma, t) \} \right\}
\end{aligned} \tag{4.44}$$

şeklinde gösterilebilir. Burada μ_r iki atomlu molekül için indirgenmiş kütledir. R koordinatı boyunca ise

$$\begin{aligned}
T(R)\Psi(R, r, \gamma, t) &= \frac{\hbar^2}{2\mu_R} \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{k=-\infty}^{k=+\infty} k^2 e^{ikR} x \left[\frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{R=-\infty}^{R=+\infty} \Psi(R, r, \gamma, t) dR \right] dk \\
&= FFT^{-1} \left\{ \frac{k^2}{2\mu_R} FFT \{ \Psi(R, r, \gamma, t) \} \right\}
\end{aligned} \tag{4.45}$$

şeklinde yazılabilir. Burada μ_R atom-iki atomlu molekül etkileşme sisteminin indirgenmiş kütlesidir.

Fourier dönüşüm tekniğinin nümerik uygulamada kullanılabilmesi için sürekli değişkenlerin kesikli değişkenlere dönüştürülmesi gerekir. Bu amaçla, sürekli olan koordinat ve zaman uzayları nümerik uygulamada kesikli birer düzenli grid ile yer değiştirir ve dalga fonksiyonu koordinat uzayında bu düzenli grid noktaları üzerinde hesaplanır. Böylece, kesikli uzayda R ve r vektörleri sırasıyla

$$r_m = m\Delta r_m \tag{4.46a}$$

$$R_l = l\Delta R_l \tag{4.46b}$$

olarak ifade edilebilir. Burada Δr_m ve ΔR_l , r ve R koordinatları boyunca adım aralığını temsil etmektedir. Kesikli uzayda r ve R koordinatları boyunca grid uzunlukları sırasıyla $L_r = N_r \Delta r_m$

ve $L_R = N_R \Delta R_l$ 'dir. Koordinat uzayında seçilen grid büyüklüğü ve aralığı, momentum uzayındaki $\Delta k_l = \frac{2\pi}{L_R}$ ve $\Delta k_m = \frac{2\pi}{L_r}$ grid büyüklüğünü belirler.

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

$$k_{\min} = \frac{N\pi}{L_{R,r}} \quad (4.47a)$$

$$k_{\max} = \left| \frac{N\pi}{L_{R,r}} \right| \quad (4.47b)$$

olarak tanımlanır. Momentum vektörünün bu kesikli grid üzerinde alacağı değerler ise

$$k_l = l\Delta k_l - k_{\min} \quad (4.48a)$$

$$k_m = m\Delta k_m - k_{\min} \quad (4.48b)$$

ifadeleri ile hesaplanır.

Sürekli değişkenlerin kesikli değişkenler ile yer değiştirmesi sonucunda (4.44) ve (4.45) ile verilen ifadeler

$$T(r_m)\Psi(R_l, r_m, \gamma_n t) = \frac{\hbar^2}{2\mu_r} \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \sum_m k_m^2 e^{ik_m r_m} x \left(\frac{1}{\sqrt{2\pi}} \sum_m e^{-ik_m r_m} \Psi(R_l, r_m, \gamma_m, t) \right) \Delta k_m \Delta r_m \quad (4.49)$$

$$T(R_l)\Psi(R_l, r_m, \gamma_n, t) = \frac{\hbar^2}{2\mu_R} \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \sum_l k_l^2 e^{ik_l R_l} x \left(\frac{1}{\sqrt{2\pi}} \sum_l e^{-ik_l R_l} \Psi(R_l, r_m, \gamma_m, t) \right) \Delta k_l \Delta R_l \quad (4.50)$$

Denkleminde gösterilen hali alır. Fourier dönüşüm metodu nümerik olarak çok etkilidir ve optimize edilmiş programlar birçok bilgisayarın kütüphanelerinde mevcuttur. Bu dönüşüm yardımı ile zamana-bağılı Schrödinger denkleminde gerekli olan ve defalarca tekrarlanan Hamiltonyen operasyonu çok zor türevler almaksızın gerçekleştirilebilir[21]

5. ÜÇ BOYUTTA He + CaH İNELASTİK SAÇILMA PROBLEMİ

İnelastik saçılmada sadece bir tane saçılma kanalı mevcuttur ve tüm hareket bu koordinat düzlemi üzerinde tanımlanabilir. Üç atomlu bir sistem de Hamiltonyen operatörü $J=0$ toplam açısal momentum kuantum sayısı için Jacobi koordinatları cinsinden

$$H = -\frac{\hbar^2}{2\mu_R} \frac{\partial^2}{\partial R^2} - \frac{\hbar^2}{2\mu'} \frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{\hbar^2}{2} \left(\frac{1}{\mu R^2} + \frac{1}{\mu' r^2} \right) j^2 + V(R, r, \gamma) \quad (5.1)$$

olarak yazılabilir [24-26]. Burada R , He atomu ile CaH molekülünün kütle merkezi arasındaki uzaklık; r , CaH molekülünün atomları arasındaki mesafe ve γ ise R ve r vektörleri arasındaki açıdır.

5.1 Başlangıç Dalga Fonksiyonu

Başlangıç dalga fonksiyonu giriş kanalının asimptotik bölgesinde tespit edilir. He+CaH(v, j) sistemi için, başlangıç dalga fonksiyonu gelen atomun relatif hareketini tanımlayan bir bileşen ve hedef molekülün titreşim hareketini tanımlayan bir bileşenden ibarettir. Ayrıca, dalga fonksiyonunun giriş kanalından güçlü potansiyel bölgesine doğru hareketini sağlamak için negatif R yönünde bir başlangıç momentumu verilir. Gaussian tipi bir dalga fonksiyonu, yayılımı süresince biçimini koruması bakımından genellikle tercih edilir. Bu üç bileşeni ihtiva eden bir dalga fonksiyonu

$$\Psi(R, r, t = 0) = e^{-ik(R-R_0)} e^{-\alpha(R-R_0)^2} \phi_{v_j}(r) P_j(\cos \gamma) \quad (5.2)$$

ile verilir. Burada R_0 Gaussian dalga fonksiyonunun yerleştirildiği yeri gösterir. α Gaussian dalga fonksiyonunun genişlik parametresidir. $e^{-ik(R-R_0)}$ Terimi dalga fonksiyonunun güçlü etkileşme bölgesi yönünde ilk hareketini sağlamak için ona bir momentum kazandıran faz faktörüdür. $\phi_{v_j}(r)$ ise v kuantum durumundaki CaH molekülünün titreşim hareketini tanımlayan titreşim dalga fonksiyonudur. $P_j(\cos \gamma)$ CaH molekülünün dönme hareketini tanımlayan bileşendir. Bu dalga fonksiyonu DVR noktaları üzerinde zamandan bağımsız

Schrödinger denklemi çözülerek hesaplanır. Zamana bağlı Schrödinger denkleminin çözümü bölüm 3 te verilen denklemler kullanılarak hesaplanır.

5.2 Asimptotik Dalga Paketinin Analizi

Zamana bağlı kuantum metodunda, başlangıç dalga fonksiyonu reaksiyon kanalının asimptotik bölgesine yerleştirilir. Daha sonra, Schrödinger dalga denklemi çözülerek dalga fonksiyonunun etkileşme bölgesi boyunca potansiyel enerji yüzeyi üzerinde yayılımı sağlanır. Dalga fonksiyonunun yüksek enerjili bileşenleri potansiyel engellerini aşabilir ve bu reaktif saçılmaya neden olur. Bununla beraber daha az kinetik enerjiye sahip bileşenler ise potansiyel engelinden geriye yansır ve inelastik saçılmaya neden olurlar. Güçlü etkileşim bölgesinden veya potansiyel engelinden yansıyarak inelastik saçılmaya neden olan dalga paketi bileşenleri asimptotik bölgeye ulaşırlar. Bu bileşenler inelastik saçılma için aranan bilgileri ihtiva etmektedir.

Nümerik uygulamalarda, giriş kanalının asimptotik bölgesinde R 'nin sabit bir değerinde (R_∞) giriş kanalına dikey olarak bir analiz çizgisi tanımlanır. Her bir zaman adımında, bu noktadan geçen dalga fonksiyonu analiz edilir. Bu çizgi boyunca analiz edilen dalga fonksiyonu CaH molekülünün titreşim koordinatının bir fonksiyonu olur. Analiz çizgisi üzerinde dalga fonksiyonunun ürün molekülünün titreşim öz fonksiyonları üzerindeki iz düşümü zamana bağlı katsayıları verir. Her bir zaman adımında v kuantum durumu için zamana bağlı katsayılar

$$C_v(t) = \int_{r=0}^{\infty} \phi_v(r) \Psi(R_\infty, r, t) dr \quad (5.3)$$

ile verilir. Burada $\phi_v(r)$ iki atomlu molekülün uyarılmış titreşim öz fonksiyonudur ve DVR grid noktaları üzerinde hesaplanır. Bu zamana bağlı katsayıların Fourier dönüşümü ise

$$A_{v'}(E) = \frac{1}{2\pi} \int_{r=0}^{\infty} e^{\frac{iEt}{\hbar}} C_v(t) dt \quad (5.4)$$

şeklinde enerjiye bağlı genlikleri verir.

Öte yandan, enerjiye bağlı genlikler

$$A_{v'}(R_{\infty}, E) = \frac{\mu_R}{\hbar} \left[\frac{1}{k_v, k_{v'}} \right]^{\frac{1}{2}} S^* v' v^* f(-|k_v|) \quad (5.5)$$

şeklinde de yazılabilir[21]. Böylece, J=0 için bireysel kuantum seviyeleri arasındaki geçiş olasılıkları enerjiye bağlı genlikler cinsinden

$$P_{v,j}^{J=0}(E) = |S_{v,v'}|^2 = \frac{\hbar^2}{\mu_R^2} k_v, k_{v'} \left| \frac{A_{v'}(E)}{f(-|k_v|)} \right|^2 \quad (5.6)$$

olarak ifade edilebilir [21]. Buradaki E toplam enerjidir, k_v dalga vektörüdür. Denklem (5.6)'da ki $f(-|k_v|)$ başlangıç dalga fonksiyonunun Fourier dönüşümüdür. $A_{v'}(E)$ ise Fourier dönüşümünün zamana bağlı katsayılarıdır.

Denklem 5.6 ile J=0 için toplam geçiş ihtimaliyetleri hesaplandıktan sonra integral tesir kesitlerini hesaplamak için bütün büyük J(J>0) değerleri için de geçiş ihtimaliyetlerini bilmek gerekir. İntegral tesir kesitlerini hesaplamak için en basit yaklaşımlardan biri olan J-Shifting [27] yaklaşımı burada çalışılan sistem için kullanılabilir. Elde edilen integral tesir kesitlerinden ya da Uniform J-Shifting [28] yaklaşımı kullanılarak reaksiyon hız sabitleri hesaplanır. Basit J- Shifting yaklaşımında J=0 için bulunan reaksiyon ihtimaliyetleri kullanılarak J>0 değerleri için reaksiyon ihtimaliyetleri

$$P_{v,j}^J = P_{v,j}^{J=0} (E_c - E_{barr}^J) \quad (5.7)$$

denklemleriyle bulunur [29]. Burada, E_c çarpışma enerjisi ve E_{barr}^J efektif potansiyel bariyer yüksekliğidir. Bununla birlikte, toplam açısal momentumun J>0 değerleri için reaksiyon ihtimaliyetleri bir interpolasyon metoduyla da bulunabilir. Bu metotta, atom ve molekül arasındaki etkileşmeyi ifade eden $V(R, r, \gamma)$ potansiyel enerji fonksiyonuna $J(J+1)/2\mu_R R^2$ efektif potansiyel ifadesi eklenerek E_{barr}^J potansiyel bariyer yükseklikleri bulunur. Bu bariyer yüksekliklerinin J değerlerine göre değişimi şekil 5.1 de gösterilmiştir. Şekil 5.1 deki noktaların fit edilmesiyle elde edilen $Y=A+BJ+CJ^2+DJ^3$ ifadesi denklem 5.7 de kullanılırsa J>0 değerleri için reaksiyon ihtimaliyetleri hesaplanır [30, 31].

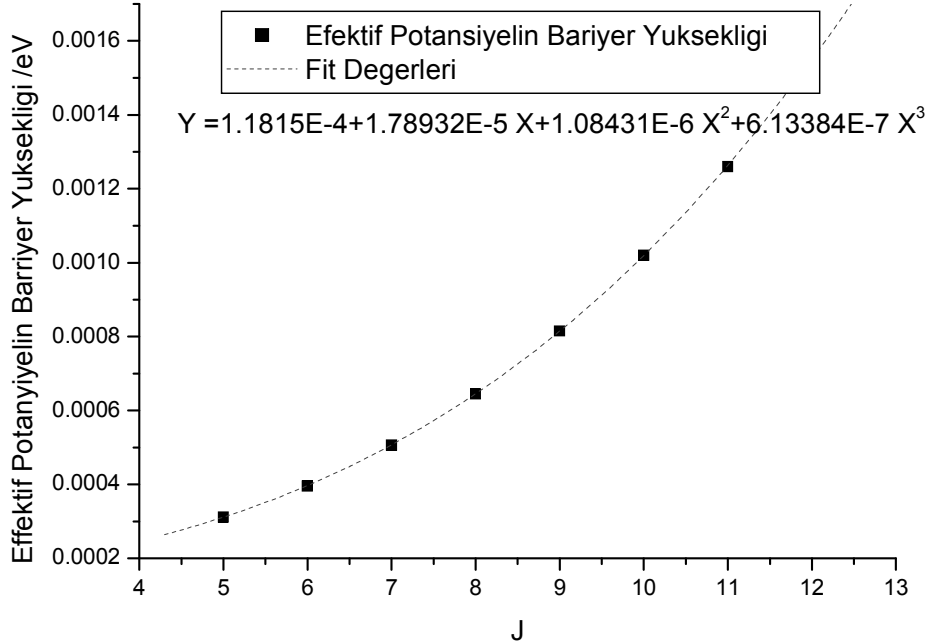
Toplam inelastik saçılma tesir kesitleri bütün J kuantum durumları için geçiş ihtimaliyetleri kullanılarak

$$\sigma_{v,j}(E) = \frac{\pi}{k_{v,j}^2} \sum_{J=0}^{\infty} (2J+1) P_{v,j}^J(E) \quad (5.8)$$

hesaplanabilir [32]. Herhangi bir T sıcaklığındaki reaksiyon hızı Boltzman dağılımı kullanılarak

$$k_{jv}(E_C) = \frac{d_f}{k_B T} \left(\frac{8}{\pi \mu k_B T} \right)^{1/2} \int dE_C E_C e^{-E_C/k_B T} \sigma_{v,j}(E_C) \quad (5.9)$$

hesaplanır. Burada k_B Boltzman sabitidir, T sıcaklık, d_f dejenerasyon faktörüdür ve 1(bir)e eşittir, E_C çarpışma enerjisidir [32].



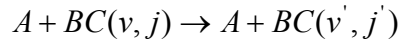
Şekil 5.1 Efektif Potansiyelin Bariyer Yüksekliğinin Toplam Açısal Momentuma göre değişimi.

5.3 Hesaplama Parametresi

İnelastik saçılma için dalga paketi hesaplamalarını yapmak için kullanılan hesaplama yöntemi iki Fortran programından oluşmaktadır. İlk program başlangıç şartlarının kurulması ile dalga paketinin yayılımını gerçekleştirir ve zamana bağlı katsayıların hesaplanması gibi işlemleri yapar. Zamana bağlı katsayıların fourier dönüşümünü yapan S matris elemanını değerlendiren ve reaksiyon ihtimaliyetlerini hesaplayan ikinci program zamana bağlı ihtimaliyetlerin bulunması, S matrisinin değerlendirilmesi gibi istenilen gerekli tüm bilgiyi sağlar.

5.3.1 Yayılım Programı

Bu program, atom ve iki atomlu molekül arasındaki inelastik saçılma reaksiyon ihtimaliyetlerini hesaplamak için



kullanılır. Programda iki atomlu BC molekülünün başlangıç titreşim(ν) ve dönme(j) kuantum durumları başlangıçta belirtilir. Başlangıç dalga paketi yayılım süresince denklem 5.2 ye uygun olarak şeklini koruması bakımından bir Gaussian fonksiyon formunda seçilir. Dalga paketinin merkezi, R_0 ,yerini ve etkileşme bölgesi boyunca dalga paketinin yayılımını sağlayan relatif kinetik enerji programda tanımlanır. Gaussian dalga paketinin genişliği programda α parametresiyle verilir. α nın büyük bir değeri için enerji dağılımı geniş olurken α nın küçük bir değeri için enerji dağılımı dar olur.

Ayrıca, zaman adımının sayısı, güçlü etkileşme bölgesinden geri yansıyan dalga paketini analiz etmek için analiz çizgisinin yeri ve koordinat aralığının sonuna ulaşp tekrar geri yansıyan dalga paketini engellemek için analiz çizgisinden sonra kompleks yok edici bir potansiyelin yeri gibi parametreler programda tanımlanır. Şekil 5.2 başlangıç dalga paketinin yeri analiz çizgisinin yeri ve yok edici potansiyel bölgesi hakkında bilgi vermektedir. Dalga paketi analiz çizgisine vardığı zaman zamana bağlı katsayılar analiz edilir. Analiz çizgisini geçen dalga fonksiyonunun gridin sınırlarına ulaşp geri yansımaları engellemek için negatif yok edici bir potansiyel programda kullanılır [33].

6. SONUÇ VE TARTIŞMA

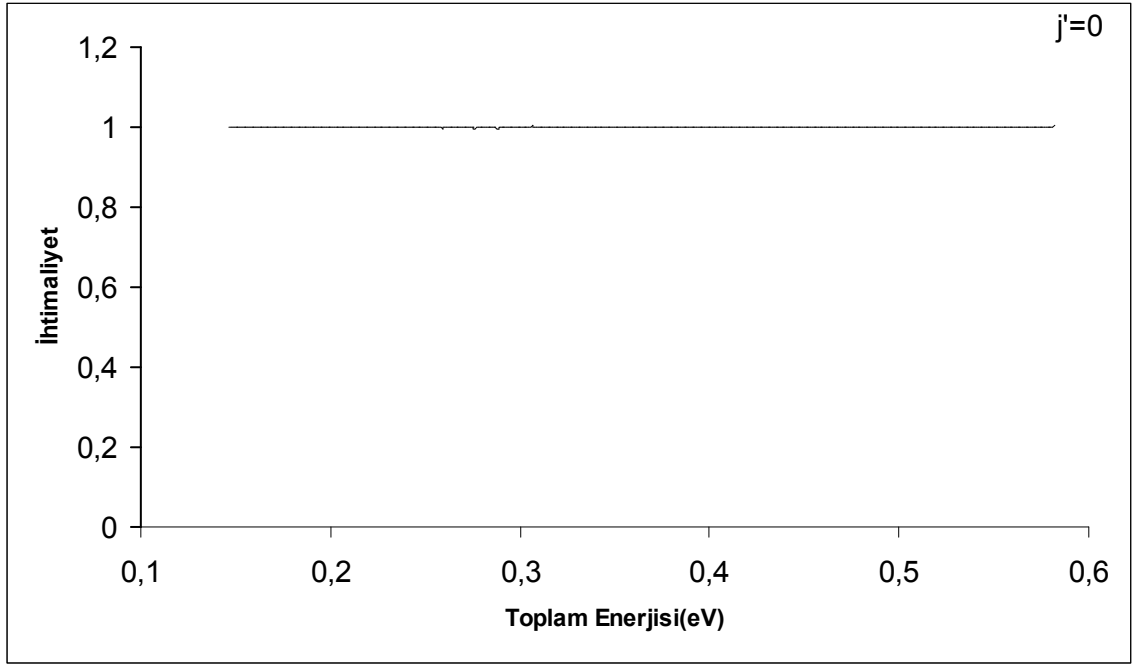
Bu bölümde, zamana bağlı kuantum dalga paketi metodu, $\text{He} + \text{CaH}$ inelastik saçılması için $j=0,1,2$ başlangıç dönme kuantum sayısı, $v=0$ başlangıç titreşim kuantum sayısı ve $J=0$ toplam açısal momentum kuantum sayısı için üç boyutta $\text{He} + \text{CaH}(v,j) \rightarrow \text{He} + \text{CaH}(v',j')$ inelastik saçılmasına uygulandı. Bireysel kuantum seviyeleri arasındaki geçiş ihtimaliyetleri ve toplam ihtimaliyetler hesaplandı. Bir interpolasyon metodu kullanılarak $J>0$ durumu için geçiş ihtimaliyetleri hesaplandı. Daha sonra J kuantum durumları üzerinden ihtimaliyet değerleri toplanarak toplam tesir kesiti elde edildi. Elde edilen toplam tesir kesitlerinin Boltzman dağılımına göre mevcut olan enerji aralığı üzerinden toplamı alınarak inelastik saçılma hız sabitleri hesaplandı. Ayrıca, interpolasyon metoduyla bulunan $J>0$ değerlerindeki geçiş ihtimaliyetleri Uniform Shifting metodunda kullanılarak hız sabitleri hesaplandı.

Yayılım ve analiz programlarında kullanılan koordinat parametreleri Tablo 6.1'de verilmiştir. Bu tablodaki tüm nicelikler hesaplamalardaki kolaylıklar açısından Atomik Birimler cinsinden ifade edilmiştir. Tablodan görülebileceği gibi zamana bağlı yayılımda koordinat aralığı $\text{He}-\text{CaH}$ yönünde 4.2-73.5 a.b. ve $\text{Ca}-\text{H}$ yönünde 1.13-11.35 a.b. olarak alındı. Grid noktalarının sayısı sırasıyla R yönünde 512, r yönünde 64 ve açısal grid yönünde 60 alındı. Başlangıç dalga fonksiyonu $\text{He}-\text{CaH}$ mesafesinin 41.96 a.b. değerine yerleştirildi ve giriş kanalı boyunca 0.075 a.b.'lik bir kinetik enerji verildi. Zamana bağlı yayılımda 50a.b.'lik bir zaman adımı kullanıldı. $\text{He}-\text{CaH}$ mesafesinin 52.5 a.b.'lik değerinde bir analiz çizgisi seçildi. Her bir zaman adımı bu analiz çizgisine ulaşan dalga fonksiyonun ürün molekülün titreşim ve dönme öz fonksiyonları üzerindeki iz düşümü alınarak zamana bağlı katsayılar hesaplandı. Daha sonra zamana bağlı katsayıların Fourier Dönüşümü alınarak enerjiye bağlı genlikler hesaplandı. Enerjiye bağlı genliklerden'de kuantum seviyeleri arasındaki geçiş olasılıkları hesaplandı. Güçlü etkileşme bölgesinden geri yansıyan dalga fonksiyonu analiz edildikten sonra koordinat aralığının sonuna ulaşp oradan tekrar geri yansıyabilir. Bunu engellemek için grid'in sonuna kompleks yok edici bir potansiyel yerleştirilir [34]. Kompleks potansiyelin başlangıç noktası $\text{He}-\text{CaH}$ etkileşme koordinatı boyunca 61.2 a.b. olarak alındı.

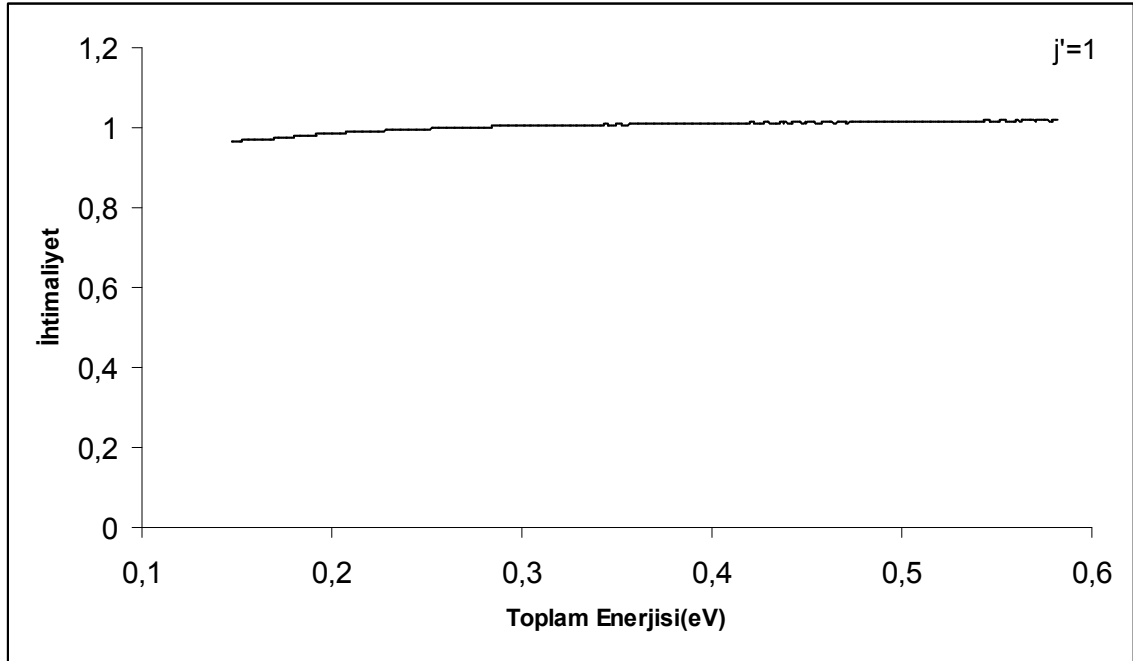
Şekil 6.1 ve 6.2 de sırasıyla $j=0$ ve $j=1$ için $\text{He} + \text{CaH}(v=0, j) \rightarrow \text{He} + \text{CaH}(v'=0, j')$ inelastik reaksiyonu için toplam geçiş ihtimaliyetleri görülmektedir. Şekillerden de görüleceği gibi geçiş ihtimaliyetleri hemen hemen aynı temel yapıyı göstermektedirler. Burada reaktif saçılma kanalının tamamen kapalı olmasından dolayı toplam geçiş ihtimaliyeti tüm çarpışma enerji değerleri için 1'e eşittir.

Tablo-6.1 Hesaplamalar için kullanılan parametreleri

Grid Parametreleri		
Değişken	Değer(atomik ünite birimi cinsinden)	Tanımlama
$R_{\min}$	4.2	R gridinin minimum değeri
$R_{\max}$	73.5	R gridinin maksimum değeri
N_R	512	R gridi üzerindeki noktaların sayısı
$r_{\min}$	1.13	r gridinin minimum değeri
$r_{\max}$	11.35	r gridinin maksimum değeri
N_r	64	r gridi üzerindeki noktaların sayısı
$j_{\max}$	60	Maksimum dönme açisal momentum kuantum sayısı
J	0	Başlangıç dönme kuantum sayısı
ν	0	Başlangıç titreşim kuantum sayısı
σ	0.89	Dalga paketinin genişliği
R_0	41.96	$t=0$ anında dalga paketinin yerleştirildiği nokta
R_{anal}	52.5	Analiz çizgisinin yerleştirildiği mesafe
R_{damp}	61.2	Damping potansiyelinin yerleştirildiği mesafe
E_0	0.075	Dalga paketinin başlangıç kinetik enerjisi
Δt	50	Zaman adımı

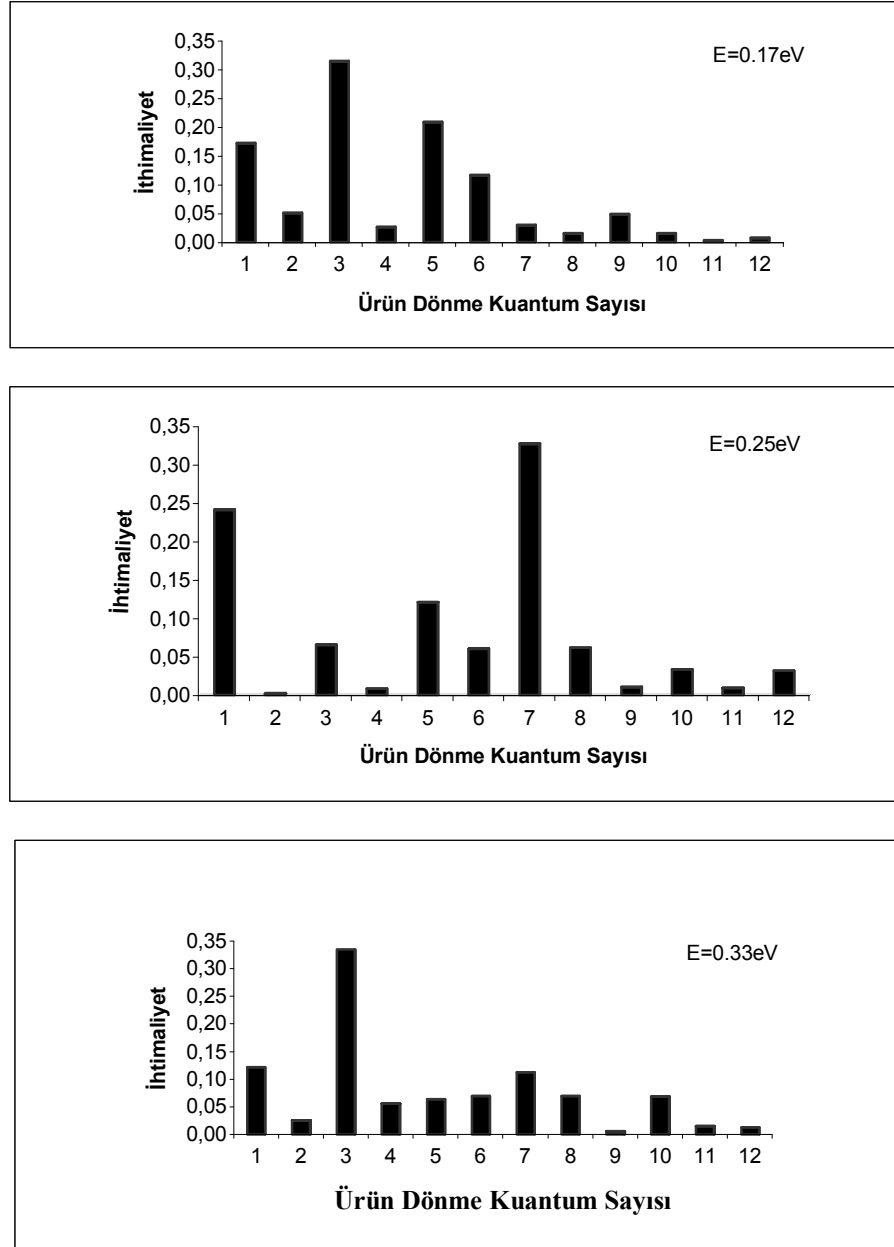


Şekil 6.1 $\text{He}+\text{CaH}(v=0,j=0)\rightarrow\text{He}+\text{CaH}(v'=0,j'=0)$ başlangıç kuantum durumundan ürün molekülün bütün dönme ve titreşim kuantum durumlarına geçiş ihtimaliyeti.

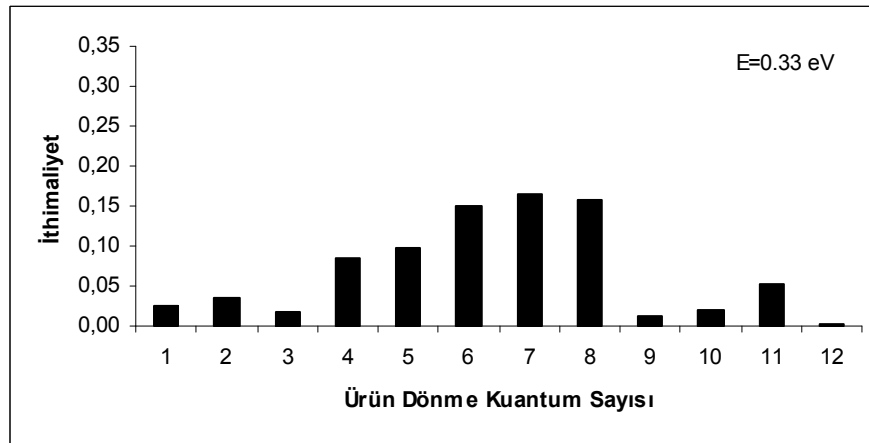
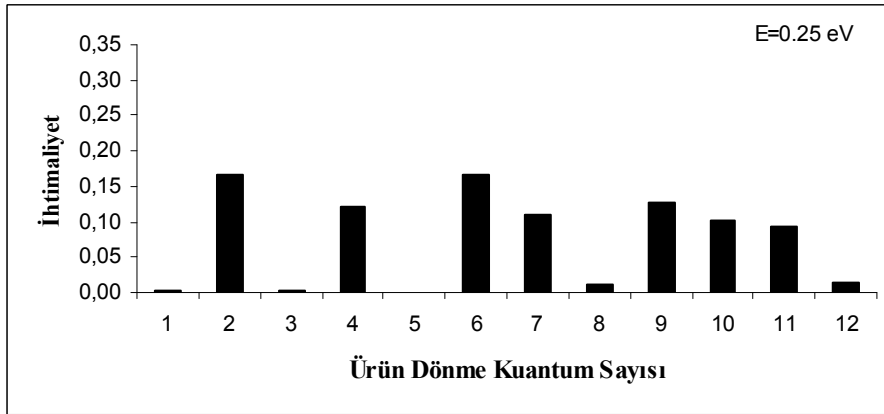
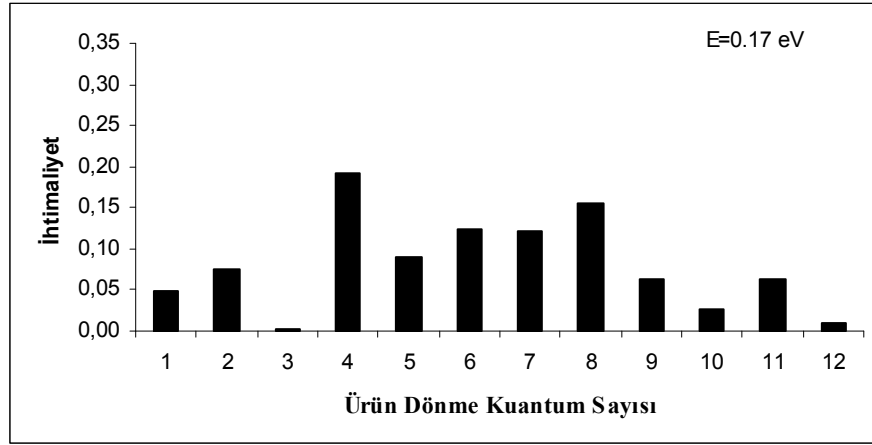


Şekil 6.2 $\text{He}+\text{CaH}(v=0,j=1)\rightarrow\text{He}+\text{CaH}(v'=0,j'=1)$ başlangıç kuantum durumundan ürün molekülün bütün dönme ve titreşim kuantum durumlarına geçiş ihtimaliyeti.

Şekil 6.3 ve 6.4'te Toplam enerjinin bir fonksiyonu olarak $j=0$ ve $j'=1$ için $\text{He}+\text{CaH}(v=0,j)\rightarrow\text{He}+\text{CaH}(v'=0,j')$ bireysel kuantum seviyeleri arasındaki inelastik saçılma ihtimaliyetleri verilmiştir. Şekillerden de görülebileceği gibi geçiş ihtimaliyetleri ürün molekülün dönme kuantum sayısının artması ile değişim göstermektedir. Bununla birlikte, ihtimaliyet dağılımları parite seçim kuralına uymamaktadır.

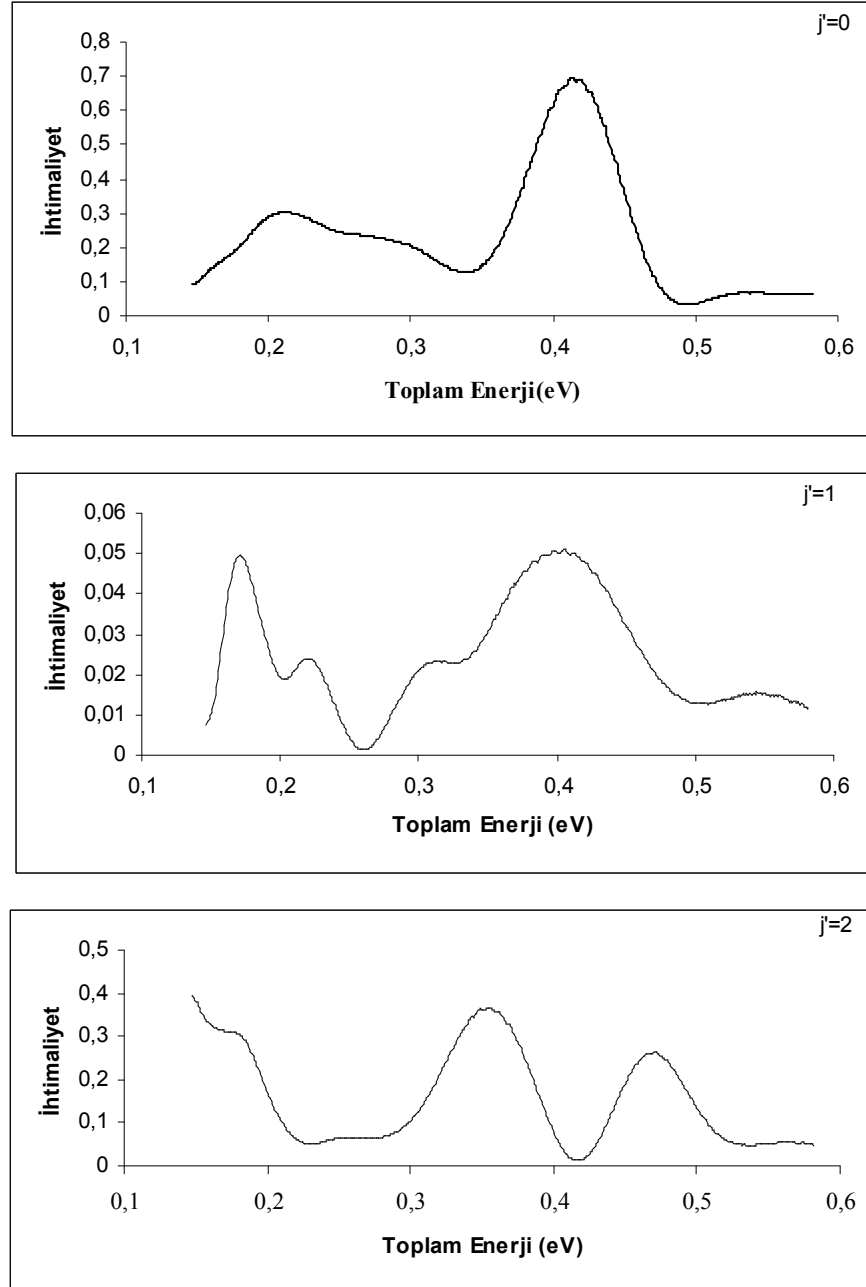


Şekil 6.3 $j=0$ başlangıç kuantum durumu için geçiş ihtimaliyetlerinin ürün molekülün dönme kuantum durumlarına göre değişimi

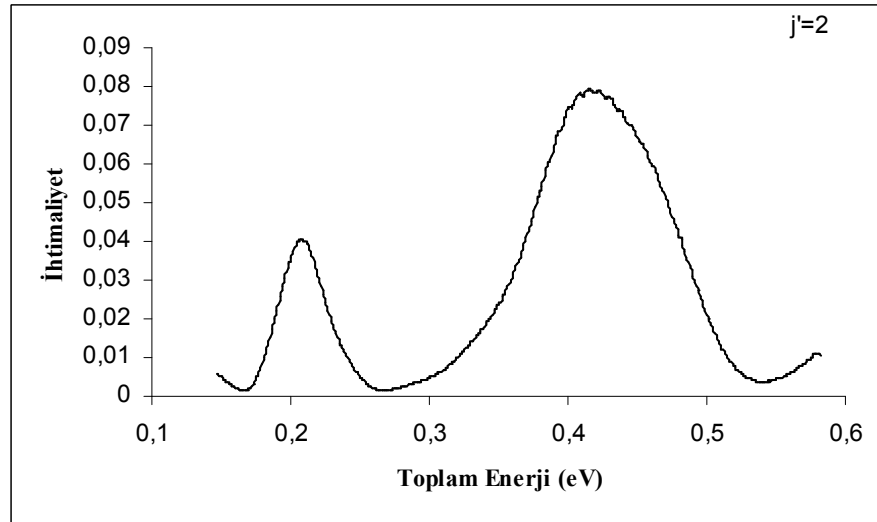
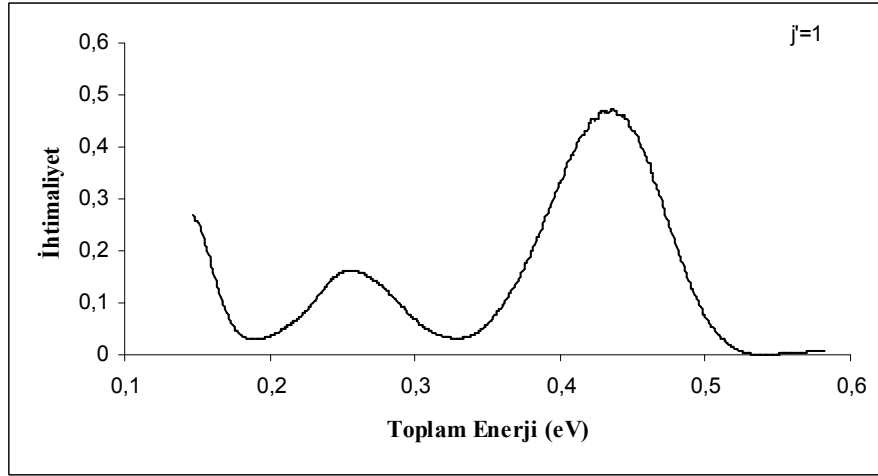
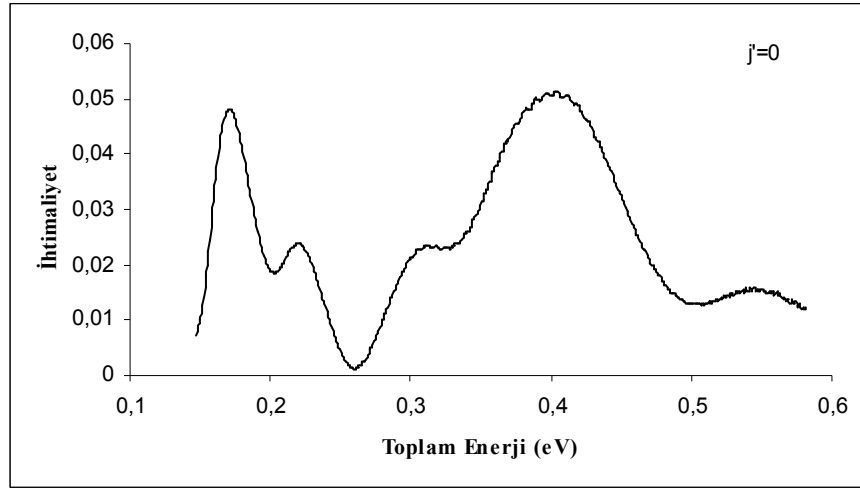


Şekil 6.4 $j=1$ kuantum durumu için geçiş ihtimaliyetlerinin ürün molekülün dönme kuantum durumlarına göre değişimi

$j=0$ ve $j'=1$ durumlarında $\text{He}+\text{CaH}(v=0,j=0)\rightarrow\text{He}+\text{CaH}(v'=0,j'=1)$ reaksiyonu için başlangıç kuantum durumundan uyarılmış kuantum durumlarına geçiş ihtimaliyetleri Şekil 6.5 ve 6.6'da sırasıyla verilmiştir. Şekillerden görüldüğü gibi tüm grafikler benzer bir temel yapı göstermektedirler. Ayrıca S matrisinin simetrik bir özelliğe sahip olması nedeni ile $P_{j=0\rightarrow j'=1}$ ve $P_{j=1\rightarrow j'=0}$ geçişleri aynıdır.

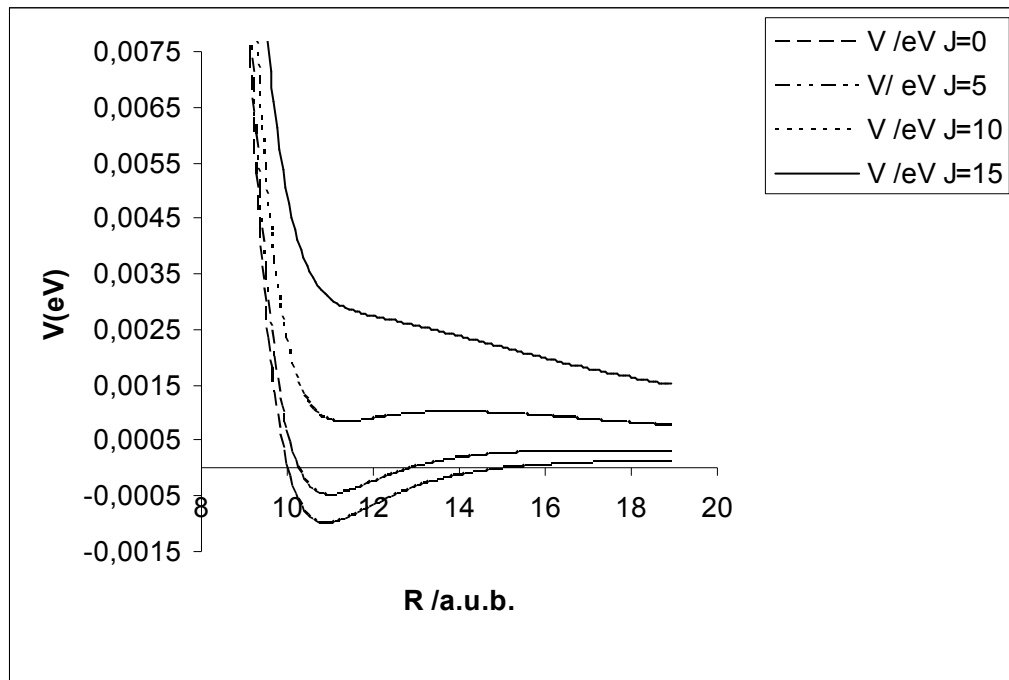


Şekil 6.5 $\text{He}+\text{CaH}(v=0,j=0)\rightarrow\text{He}+\text{CaH}(v'=0,j'=0,1,2)$ başlangıç kuantum durumundan uyarılmış kuantum durumlarına geçiş ihtimaliyeti



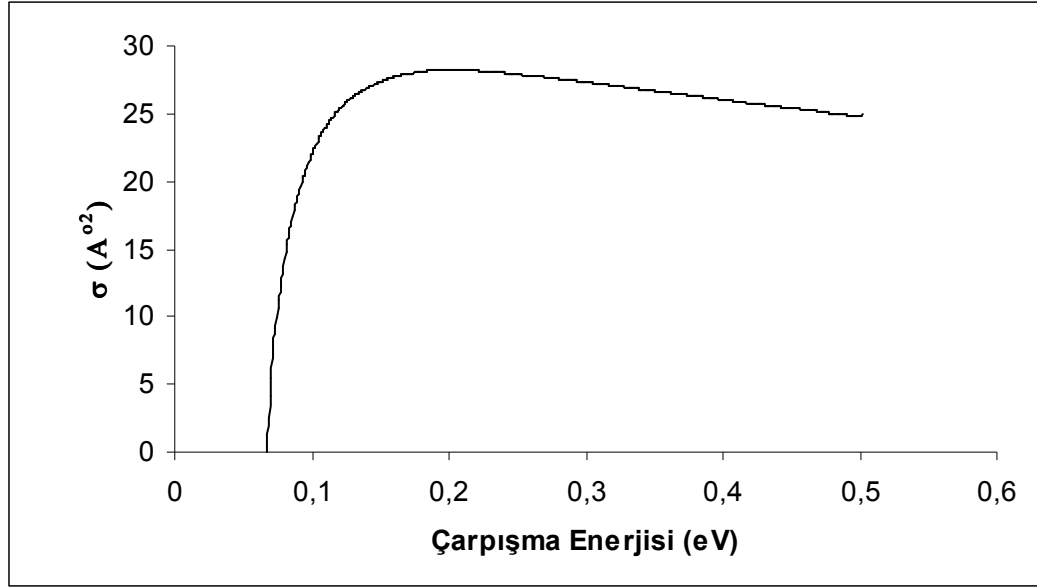
Şekil 6.6 $\text{He} + \text{CaH}(v=0, j=1) \rightarrow \text{He} + \text{CaH}(v'=0, j'=0, 1, 2)$ başlangıç kuantum durumundan uyarılmış kuantum durumlarına geçiş ihtimaliyeti

Şekil 6.7’de $J=0, 5, 10$ ve 15 değerleri için efektif potansiyelin uzaklığa bağlı değişimi görülmektedir. $J=5$ ve $J=10$ değerleri için 0.00312 ve 0.010197 eV değerlerinde bir bariyer bulunmaktadır. Şekilden görüldüğü gibi $J=15$ değerinden sonra bir bariyer yüksekliği bulunmamakta ve potansiyel enerji itici bir şekle sahip olmaktadır. Ayrıca, $J=5$ ve $J=10$ değerlerindeki bariyer yüksekliklerinin belirgin olması için R eksenini belli bir değerde kesilmiştir.



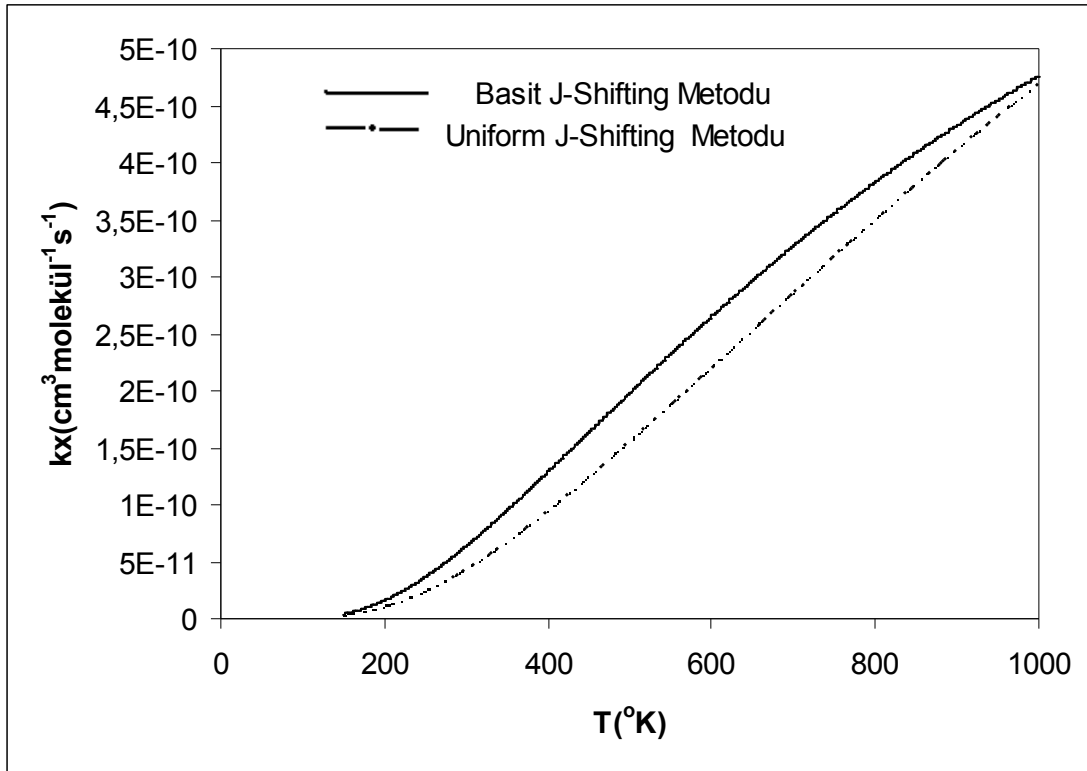
Şekil 6.7 Potansiyel Enerjinin Uzaklığa göre değişimi

Şekil 6.8’de CaH molekülünün $\nu = 0$ ve $j = 0$ kuantum durumuna karşılık gelen integral tesir kesiti verilmiştir. Tesir kesiti çarpışma enerjisinin artmasıyla artış göstermektedir. $\nu = 0, j = 0$ Kuantum durumları için tesir kesiti eşik davranışı göstermektedir.



Şekil 6.8 He+CaH İnelastik saçılması için toplam tesir kesitlerinin enerjiye göre değişimi

J-Shifting ve Uniform Shifting metotları kullanılarak hesaplanan Termal hız sabitleri şekil 6.9’da gösterilmektedir. Her iki metotta da Termal hız sabitleri sıcaklığa bağlı olarak lineer artmakta ve eşik enerjisi davranışı göstermektedir. Grafikten görüldüğü gibi inelastik saçılmada termal hız sabitleri sıcaklığa önemli derecede bağlıdır. Bununla birlikte düşük ve yüksek sıcaklıklarda Uniform Shifting ve Basit J-Shifting metotları ile elde edilen her iki sonuçta uyum içindedir. Oda sıcaklığı olan $298^{\circ}K$ ’de Uniform J Shifting metodu için hız sabiti $4.144 \times 10^{-11} \text{ cm}^3/\text{sn.molekül}$ ve Basit J-Shifting metodu için hız sabiti ise $6.255 \times 10^{-11} \text{ cm}^3/\text{sn.molekül}$ olarak bulunmuştur.



Şekil 6.9 He + CaH İnelastik saçılması için reaksiyon hızının sıcaklığa göre değişimi

KAYNAKLAR

1. ZEWAIL, A. H., 1988, Lazer Femtochemistry, Science, 242, 1645.
2. HIRST, D. M., 1985, Potential Energy Surfaces ,Taylor& Francis, London and Philadelphia. 136.
3. GORDON, R. G., 1971, Quantum Scattering Using Piecewise Analytical Solutions, Methods in Comp. Phys., 10, 81.
4. CLARY, D.C., 1987, Coupled Channel Calculations on Energy Transfer, Photochememistry and Reaction of Polyatomic Moleculs, J. Phys. Chem., 91, 1718.
5. BALINT-KURTI, G.G. ve ENO, L.,1979, The Adiabatic Distorted Wave İnfinite Order Sudden Approximation for the Calculation of Inelastic Moleculer Collision Cross Sections, J. Chem Phys., 71,144
6. GOGTAŞ, F., BALINT, KURTI, G. G., and MARSTON, C.C., 1994 , F.,GHEVEN : Solution of the one Dimensional Schrödinger Equation, Quantum Chemistry Program Exchange,14, 19.
7. BALINT-KURTI, G.G., GOGTAS, F., MORT, S.P., OFFER, A.R., LAGANA, A. VE GARVASI, O., 1993, A. Comparison of Time–Depentend and Time–İndepentent Quantum Reactive Scattering $\text{Li}+\text{HF}\rightarrow\text{LiF}+\text{H}$ Model Calculations , Chem. Phys., 99 , 9567.
8. MAITI, B.,KALYANARAMAN ,C., PANDA ,A. N., ve SATHYAMURTHY, N., 2002 Reaction probabilities and reaction cross sections for three dimensional $\text{He}+\text{H}_2^+(\text{v})$ collisions : A time-dependent Quantum Mechanical Study, 117, 9719.
9. GROENENBOOM, G. C ve BALAKRISHNAN, N., 2003, The $\text{He}-\text{CaH}$ ($^2\Sigma^+$) interaction.I.Three-dimensional ab initio potential energy surface, J.Chem.Phys., 118, 7380.

10. RAPP, D. ve KASSAL, T., 1969 The Theory of Vibrational Energy Transfer between Simple Molecules in Nonreactive Collisions, Chem.Phys., 69, 61.
11. SKOUTERIS, D., CASTILLO, J. F. ve MANOLOPOULOS, D. E., 2000, ABC: A quantum reactive scattering program, Comp. Phys. Comm. 133, 128.
12. MAZUR, J. ve RUBIN, R.J., 1959, Quantum-Mechanical Calculation of the Probability of an Exchange Reaction for Constrained Linear Encounters, J. Chem. Phys., 31, 1395.
13. 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.
14. TAL-EZER H., ve KOSLOFF, R., 1984, An Accurate and Efficient Scheme for Propagating The Time Dependent Schrödinger Equation, J. Chem. Phys., 81, 3967.
15. 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.
16. MCCOLLOUGH, J. R ve WAYTT R. E, 1969, Time Dependent Quantum Mechanical Approach to Reactive Scattering. J. Chem Phys. 51,1253.
17. AŞKAR, A.ve ÇAKMAK, 1978, Explicit Integration for The Time Dependent Schrödinger Equation for Collision Problems, J.Chem.Phys., 68, 2794
18. FEIT, M.D., FLECK, J.A., STEIGER, A., 1982, Solution of Schrödinger Equation by a Spectral Method, J.Comp.Phys., 47, 412.
19. BALAKRISHNAN, N., KALYANARAMAN, C. ve SATHYAMURTHY, N., 1997, Time-Dependent Quantum Mechanical Approach to Reactive Scattering and Related Approach, Phys. Reports, 280, 79.

20. MAHAPARATA, S. ve SATHYAMURTHY, N., 1997, Negative Imaginary Potentials in Time Dependent Quantum Molecular Scattering, J.Chem. Phys. 51,1253.
21. GOGTAS,F.,1995,Time Dependent Quantum Dynamics of Reactive Scattering: LiFH, Bristol University,Phd Thesis.
22. ARTHUS ve DALGARNO, 1960, The Theory of Scattering by Rigid Rotator, Proc. R. Soc. London.A., 256,540-
23. CURTISS, C.F.,HIRSCHFELDER, J.O., ve ADLER, F.T.,1950,The Seperation of Rotational Coordinates from the N-Particle Schrödinger Equation , J. Chem. Phys. 18,1638
24. GOGTAS, F. ve BULUT, N., 2002, A Quantum Wave Packet Study of Three Dimensinal Inelastic Scattering:He-H₂, Molecular Physics, 100, 561.
25. AKPINAR, S., BULUT, N. ve GOGTAS, F., 2004, Time-Dependent Quantum Mechanical Treatment of He-CO Inelastic Scattering, Journal of Theoretical and Computational Chemistry, 3 (2), 1.
26. AKPINAR, S., GOGTAS, F. ve BULUT, N., 2006, Time-Dependent Quantum Wave Packet Calculations of Three-Dimensional He-O₂ Inelastic Scattering, J.Chem.Theory Comput., 2, 59.
27. BOWMAN JOEL, M., 1991, Reduced Dimensionality Theory of Quantum Reactive Scattering , J. Phys. Chem., 95 , 4960.
28. ZHANG D.H. ve ZHANG J.Z.H., 1999, Uniform J-Shifting Approach for Calculating Reaction Rate Constant, J. chem. Phys., 110,7622
29. GRAY STEPHEN K, BALINT-KURTI G.G., SCHATZ GEORGE ,C., LIN JIM. J., LIU X., HARICH S. ve YANG X., 2000, Probing the effect of the H₂ rotational state in

$O(^1D)+H_2 \rightarrow OH+H$: Theoretical dynamics including nonadiabatic effects and a crossed molecular beams study , J. Chem. Phys., 113 , 7330.

30. DEFAZIO, P., (2004), Real Wavepacket Dynamics of Bimolecular Reactions, Siena University, Phd Thesis.
31. PADMANABAN, R., (2005), Time-Dependent Wave Packet Dynamics of the $H+HLi$ Reaction, Hyderabad University, Phd Thesis.
32. AOIZ, F.J., BANARES, L. ve CASTILLO, J. F., 1999, Spin-Orbit Effects in Quantum Mechanical Rate Constant Calculations for the $F+H_2 \rightarrow HF+H$ reaction, 111, 4013.
33. VIBOK, A. ve BALINT KURTI ,G.G.,1992, The Parametrisation of Complex Damping Potentials, J. Chem. Phys.,96, 7615

ÖZGEÇMİŞ

Fırat AKBALIK

Fırat Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Fizik Bölümü

ELAZIĞ

Kişisel Bilgiler :

Doğum Tarihi : 01.06.1973

Doğum Yeri : Diyarbakır

Uyruğu : T.C.

Medeni Hali : Evli

Eğitim Durumu :

İlköğretim :

1980 - 1988 Diyarbakır Şair Sırrı Hanım İlk Okulu ve Gazi Orta Okulu

Orta Öğretim :

1988 – 1992 Diyarbakır Teknik Lisesi

Üniversite Eğitimi (Lisans) :

1994 – 1998 Dicle Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Fizik Bölümü, DİYARBAKIR

Yüksek Lisans :

2005 – 2007 Fırat Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, ELAZIĞ

Tez Konusu :

He + CaH Reaksiyonunun Zamana Bağlı Kuantum Dinamiği

Danışman :

Yrd. Doç. Dr. Sinan AKPINAR