

T.C
FIRAT ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**ZAMANA-BAĞLI SCHRÖDİNGER DENKLEMİNİN REEL DALGA
FONKSİYONLARI CİNSİNDEN ÇÖZÜMÜ VE $C(^1D)+H_2$
REAKSİYONUNA UYGULANMASI**

İlker ARMAĞAN

Tez Yöneticisi
Prof. Dr. Fahrettin GÖKTAŞ

YÜKSEK LİSANS TEZİ
FİZİK ANABİLİM DALI

ELAZIĞ, 2006

T.C.
FIRAT ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**ZAMANA-BAĞLI SCHRÖDİNGER DENKLEMİNİN REEL DALGA
FONKSİYONLARI CİNSİNDEN ÇÖZÜMÜ VE $C(^1D)+H_2$
REAKSİYONUNA UYGULANMASI**

İlker ARMAĞAN

Yüksek Lisans Tezi
Fizik Anabilim Dalı

Bu tez, tarihinde aşağıda belirtilen jüri tarafından oybirliği /oyçokluğu ile başarılı / başarısız olarak değerlendirilmiştir.

Danışman:

Üye:

Üye:

Üye:

Üye:

Bu tezin kabulü, Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun/...../..... tarih ve sayılı kararıyla onaylanmıştır.

TEŞEKKÜR

“Zamana-Bağlı Schrödinger Denkleminin Reel Dalga Fonksiyonları Cinsinden Çözümü Ve $C(^1D)+H_2$ Reaksiyonuna Uygulanması” adlı yüksek lisans tez çalışmasının bütün aşamalarında ilgi ve desteğini esirgemeyen, derin ilgi ve tecrübelerinden yararlandığım hocam Sayın Prof. Dr. Fahrettin GÖKTAŞ’ a saygı ve teşekkürlerimi sunarım.

Elazığ, 2006

İlker ARMAĞAN

İÇİNDEKİLER

ŞEKİLLER LİSTESİ	II
ÖZET.....	III
ABSTRACT.....	IV
1. GİRİŞ.....	1
2. ZAMANA BAĞLI VE ZAMANDAN BAĞIMSIZ SCHRÖDİNGER DENKLEMLERİ...6	
3. NÜKLEER VE ELEKTRONİK HAREKETLERİN AYRILMASI.....9	
4. NÜKLEER SCHRÖDİNGER DENKLEMİNİN ÇÖZÜMÜ.....13	
4.1. Operatör Ayırma Metodu.....15	
4.2. Chebychev Polinomları Cinsinden Açılım Metodu.....16	
4.3. Reel Dalga Paketi Metodu.....19	
5. C+H ₂ Reaktif Saçım Problemi.....24	
5.1. Reaksiyon Tesir Kesitleri.....29	
5.1.1. J-Kayma Metodu.....33	
5.1.2. Capture Modeli.....33	
5.2 Reaksiyon Hız Sabitleri.....34	
6. SONUC VE TARTIŞMA.....36	
7. KAYNAKLAR	48

ŞEKİLLER LİSTESİ

Sayfa No:

Şekil 1.1. Genel bir reaksiyon için potansiyel bariyerinin reaksiyon koordinatına göre değişimi.....	4
Şekil 5.1 Cisim merkezli bir referans sisteminde giriş ve çıkış kanalı Jacobi koordinatları [18].....	24
Şekil-5.1.1. Saçılmanın genel bir tasviri [38].....	30
Şekil-6.1 Potansiyel enerji yüzeyinin $\gamma=180^\circ$ için üç boyutlu ve kontur çizimi.....	37
Şekil-6.2. $C(^1D) + H_2$ reaksiyonu için minimum enerji yolu [40].....	38
Şekil-6.3. Potansiyel enerji yüzeyi üzerinde koordinat parametreleri.....	40
Şekil-6.4. $C(^1D) + H_2(v = 0, j = 0) \rightarrow CH(v' = 0, j') + H$ reaksiyonu için reaksiyon ihtimaliyetleri.....	42
Şekil-6.5. $C(^1D) + H_2(v = 0, j = 0) \rightarrow CH(v', \Sigma j') + H$ reaksiyonu için reaksiyon ihtimaliyetleri.....	43
Şekil-6.6. Bütün enerji aralığı üzerinden ortalama alınarak hesaplanan ürün dönme kuantum durumu dağılımları	44
Şekil-6.7. Bütün ürün kuantum durumları üzerinden toplanmış, $C(^1D) + H_2(v = 0, j = 0) \rightarrow CH(\Sigma v', j') + H$ reaksiyon ihtimaliyetleri.....	45
Şekil-6.8 Toplam reaksiyon tesir kesitlerinin çarpışma enerjisine göre değişimi.....	46
Şekil-6.9. Reaksiyon hız sabitlerinin sıcaklığa göre değişimi.....	47

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

ZAMANA-BAĞLI SCHRÖDİNGER DENKLEMİNİN REEL DALGA FONKSİYONLARI CİNSİNDEN ÇÖZÜMÜ VE $C(^1D)+H_2$ REAKSİYONUNA UYGULANMASI

İlker ARMAĞAN

Fırat Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Fizik Anabilim Dalı

2006, Sayfa: 51

Bu çalışmada zamana bağlı Schrödinger denkleminin reel dalga paketi tekniği ile çözümü araştırıldı ve üç boyutta $C(^1D)+H_2(v, j) \rightarrow CH(v', j') + H$ reaktif saçılma problemine uygulandı.

Schrödinger denklemi toplam açısal momentum kuantum sayısının sıfır değeri için, Hamiltonyen dönüştürme tekniği kullanılarak ve sadece dalga fonksiyonunun reel kısmının yayılımı sağlanarak çözüldü. Hamiltonyen operatörünün dalga fonksiyonu üzerindeki etkisi Fourier Dönüşümü ve Kesikli Değişken Gösterimi teknikleri yapıldı. Dalga paketi Fourier Grid metodu ile analiz edilerek bireysel kuantum seviyeleri arasındaki reaksiyon ihtimaliyetleri hesaplandı. Capture tekniği kullanılarak $J>0$ durumları için diferansiyel tesir kesitleri hesaplandı. Bütün J kuantum durumları üzerinden diferansiyel tesir kesitleri toplanarak toplam tesir kesitleri elde edildi ve toplam tesir kesitlerinin Boltzmann dağılımına göre ortalaması alınarak saçılma hız sabitleri elde edildi.

Bölüm 1 de reaksiyon kinetiği ile ilgili bazı temel kavramlar ve fiziksel anlamları özetlenmiştir. İkinci bölümde zamandan bağımsız ve zamana bağlı hareket denklemleri çıkarıldı ve nükleer ve elektronik hareketin ayırılması üzerinde duruldu. Dördüncü bölümde Schrödinger denklemi için çözüm metotları verildi. Beşinci bölümde $C(^1D)+H_2(v, j) \rightarrow CH(v', j') + H$ saçılma problemi için üç boyutta zamana bağlı kuantum mekaniksel hareket denklemleri çıkartılmış ve denklemlerin çözümünden reaksiyon ihtimaliyetleri, toplam reaksiyon tesir kesitleri ve termal hız sabitleri için ifadeler elde edilmiştir. Altıncı bölümde ise $C(^1D)+H_2(v, j) \rightarrow CH(v', j') + H$ reaksiyonu için elde edilen sonuçlar tartışılmıştır.

Anahtar Kelimeler: Reaktif Saçılma, $C(^1D)+H_2$, Tesir Kesitleri.

ABSTRACT

Master Thesis

THE SOLUTION OF THE TIME DEPENDENT SCHRÖDINGER EQUATION BY USING REAL WAVE FUNCTIONS AND ITS APPLICATION TO $C(^1D)+H_2$ REACTION

İlker ARMAĞAN

Firat University
Graduate School of Science and Technology
Department of Physics

2006, Page: 51

In this study, the solution of the time-dependent Schrödinger equation based on using the real wave packet technique has been described and applied to three dimensional $C(^1D)+H_2(\nu, j) \rightarrow CH(\nu', j') + H$ reactive scattering.

The Schrödinger equation at zero total angular quantum number has been solved by using the functional mapping of the Hamiltonian operator and propagating only the real part of the wave function. The operation of the Hamiltonian operator on the wave function has been performed by Fourier Transformation and Discrete Variable Representation techniques. The Fourier Grid analysis method has been used to analyze the final wave function and extract the transition probabilities from it. The partial cross sections for $J>0$ have been estimated by Capture method. The integral cross sections have been calculated by summing the partial cross sections over all J states and the thermal rate constants were calculated by Boltzmann averaging of the integral cross sections over all energies.

In section 1, some basic concepts related to reaction kinetics have been discussed. In section 2, quantum time-independent and time-dependent equations of motion have been derived while in section 3 the nuclear and electronic motions have been separated. In section 4, the most used methods for the solution of the time-dependent Schrödinger equation have been explained in details. In section 5, three dimensional quantum mechanical equations of motion for $C(^1D)+H_2(\nu, j) \rightarrow CH(\nu', j') + H$ reactive scattering have been derived and from the solutions of these equations, the expressions for the state-to-state, state-to-all reaction probabilities, integral cross sections and thermal rate constants have been obtained. In section 6, the results obtained for $C(^1D)+H_2(\nu, j) \rightarrow CH(\nu', j') + H$ reaction have been discussed.

Keywords: Reactive Scattering, $C(^1D)+H_2$ Reaction , Cross Sections.

1. GİRİŞ

Reaksiyon kinetiğinin en önemli olaylarından olan atom-molekül, molekül-molekül, radyasyon-atom ve radyasyon-molekül etkileşmelerini incelemek için kuantum mekaniksel birçok metot geliştirilmiştir. Reaksiyon kinetiğini incelemek için, güçlü bilgisayarların kullanım alanına girmesiyle paralel olarak geliştirilen kuantum mekaniksel metotlar zamana bağlı ve zamandan bağımsız olmak üzere iki gruba ayrılmaktadır [1,2].

1926 yılında Schrödinger tarafından elde edilen Schrödinger denklemi, mikroskobik sistemler için temel hareket denklemdir. Schrödinger denklemi çözülerek sistemin hareketini temsil eden dalga fonksiyonu elde edilir. Böylece mikroskobik sistemle ilgili hız, konum, lineer momentum, enerji, açısal momentum gibi dinamiksel değişkenlerin ölçülebilir değerleri, Schrödinger denkleminin çözümünden elde edilen dalga fonksiyonu kullanılarak hesaplanır. Schrödinger denkleminin relativistik ve relativistik olmayan iki şekli mevcuttur. Dirac denklemi olarak da bilinen relativistik Schrödinger denkleminin tam çözümü henüz mevcut değildir. Ancak, etkileşme potansiyelinin zamandan bağımsız olarak kabul edildiği relativistik olmayan Schrödinger denkleminin çözümü bir çok kuantum mekaniksel sistem için mümkündür. Relativistik olmayan Schrödinger denklemi zamana bağlı ve zamandan bağımsız olmak üzere iki farklı şekilde ifade edilmektedir.

Bir sınır değer problemi olan zamandan bağımsız Schrödinger denklemini çözmek için genel olarak iki teknik geliştirilmiştir. Bunlardan ilki, Varyasyon prensibine dayanan ve matrislerin köşegen hale getirilmesini gerektiren “Kapalı Kuplaj” metottur. Bu metotta, sistemin hareketini tanımlayan dalga fonksiyonu bir baz seti cinsinden seriye açılır ve bu açılım özdeğer denkleminde yerine yazılarak Seculer denklemleri elde edilir. Sınır şartlarının uygulanması ve Hamiltonyen matrisinin köşegen hale getirilmesi ile açılım katsayıları ve enerji öz değerleri elde edilir. Açılım katsayıları cinsinden ifade edilen dalga fonksiyonunun asimptotik davranışından saçılma genlikleri elde edilir ve bu genliklerin mutlak kareleri reaksiyon ihtimaliyetlerini verir. Ancak bu metotta, reaksiyona giren atomların kütleleri ve sayıları arttıkça daha çok baz vektörlerinin kullanılması gerekir. Bu ise Hamiltonyen matrisinin boyutunu artırır ve köşegen hale getirilmesini güçleştirir. Zamandan bağımsız kuantum metodunda ikinci çözüm yolu ise zamandan bağımsız Schrödinger denkleminin tekrarlanan integrasyonudur. Zamandan bağımsız Schrödinger denklemi bir sınır değer problemidir ve birçok sistem için tam olarak çözülebilmektedir [3, 4].

Zamandan bağımsız kuantum metodu uzun yıllar reaksiyon kinetiğini incelemek için tek alternatif olmuştur ve bu metotla daha ziyade en az bir atomu H olan sistemler çalışılmıştır.

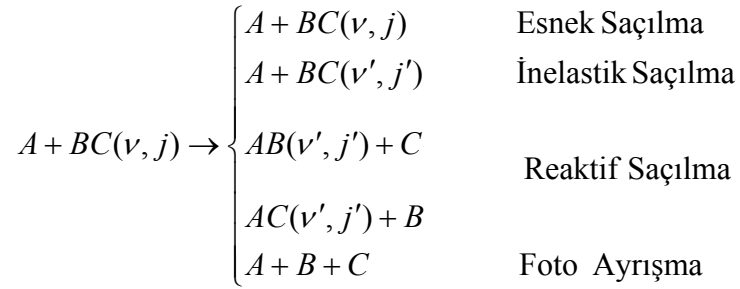
Zamandan bağımsız kuantum metodu kullanılarak, kuantum seviyeleri arasındaki reaksiyon olasılıklarının, tesir kesitlerinin ve reaksiyon hız sabitlerinin hesaplanması için atom-iki atom reaksiyonlarına dayanan birçok çalışma yapılmıştır. Genelde, yarı-deneysel potansiyellerin kullanıldığı ve zamandan bağımsız Schrödinger denkleminin çözümüne dayanan bu çalışmaların çoğunda atomların bir doğru üzerinde (tek boyutlu, kolinear) bir model sistemi dikkate alınmıştır. Geliştirilen yaklaşımların hemen hemen tamamı en basit sistem olan $H + H_2$ sistemine uygulanmıştır [5,6]. Kolinear olmayan durumlarda ise, yüksek-küresel koordinatların kullanımına dayanan ve sadece güçlü etkileşme bölgesindeki kuantum mekanik olayların incelenebileceği metotlar geliştirilmiştir [7]. Baer ve Kouri integral denklem metodunu geliştirmiş ve üç boyutta basit bir atom-iki atom sistemine uygulamıştır [8]. Üç boyutta reaksiyonu, genelde Kapalı Kuplaj (Close-Coupling) denklemleri kullanılarak bir çok araştırmacı tarafından incelenmiştir [9,10].

20. yüzyılın sonlarında zamana bağlı Schrödinger denkleminin de kimyasal reaksiyonlar için çözülebileceğini ve bu yeni metodun, zamandan bağımsız kuantum metotlarına göre pek çok avantajlarının olduğu gösterildi [11]. Zamana bağlı kuantum metodu, bir başlangıç değer problemi olan zamana bağlı Schrödinger denkleminin çözümüne dayanır. Bir başlangıç değer problemi olması problemin çözümünü basitleştirirken ayrıca dinamiksel bir değişken olan zamanı içermesi, Heisenberg belirsizlik prensibine göre zamandan bağımsız metoda göre oldukça kapsamlı bilgiler vermesini sağlamaktadır. Kimyasal reaksiyonlar için zamana bağlı Schrödinger denklemi bir model potansiyel kullanılarak ilk olarak Mazur ve Rubin tarafından çözülmüştür [12]. Daha sonra zamana bağlı kuantum dinamiği Mc. Collough ve Wyatt tarafından kolinear bir reaksiyona uygulandı [13]. Zamana bağlı kuantum metodundaki asıl gelişme Fourier dönüşüm metodunun Kosloff tarafından kullanılması ile olmuştur [11]. Kosloff ve Tal- Ezer ayrıca zamana bağlı Schrödinger denklemini çözmek için kompleks Chebychev polinomlarının kullanımına dayanan bir çözüm geliştirmişlerdir [14]. Ancak Chebychev polinomları cinsinden açılım metodunun ağır atomları veya üçten fazla atom ihtiva eden sistemlere uygulanması pratikte çok zordur. Bu zorlukların başında özellikle çok büyük bilgisayar zamanı ve hafızası gereksinimi gelmektedir. Bu zorlukları ortadan kaldırmak için son zamanlarda yaygın olarak kullanılmaya başlanan ve dalga fonksiyonun sadece reel kısmının yayılımına dayanan bir metot Gray ve Balint Kurti tarafından geliştirilmiştir [15].

Reaksiyon kinetiğinin en önemli amaçlarından biri kimyasal reaksiyonlar (esnek saçılma, esnek olmayan saçılma, reaktif saçılma ve foto ayrışma) için reaksiyon olasılıkları, tesir kesitleri ve reaksiyon hız sabitlerini hesaplamak, reaksiyonun geçiş

durumu için bilgi edinmek, bunlarla ilgili teori ve algoritmalar geliştirmek ve oldukça pahalı olan deneysel çalışmalara alternatif bilgi kaynağı geliştirmektir [16].

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

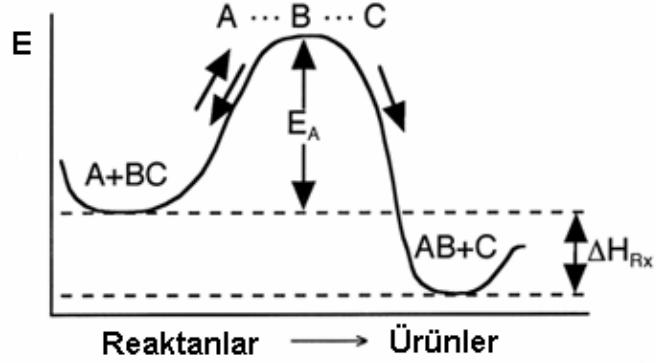


olmak üzere dört farklı şekilde meydana gelebilir. Kimyasal reaksiyonda gelen atomun enerjisi hedef kimyasal bağını koparacak kadar büyük değilse esnek veya esnek olmayan saçılma meydana gelir. Gelen atomun molekülün enerjisinin hedef molekülün enerjisini koparacak kadar büyük olması halinde reaktif saçılma veya foto-ayırışma oluşur. Reaktif saçılmada bağın bozulması ile gelen atom, moleküldeki atomlardan biri ile yeni bir bağ oluşturur. Foto-ayırışma olayında ise bağın kopmasıyla molekül parçalanır [17].

Bir kimyasal reaksiyonun bu olaylardan hangisi ile sonuçlanacağı Şekil-1.1'de gösterildiği gibi potansiyel enerji yüzeyinin reaksiyona göstereceği bariyere bağlıdır. Buna göre A atomu BC molekülüne yaklaşıncaya bir potansiyel engeli ile karşılaşacaktır. Klasik olarak eğer A atomunun enerjisi potansiyel engelini aşacak büyüklükte ise reaktif saçılma veya foto-ayırışma meydana gelebilir. A atomunun enerjisi bariyeri aşabilecek büyüklükte değilse potansiyel engelinden geri yansıyacak dolayısıyla esnek ve esnek olmayan saçılma olaylarından biri oluşacaktır. Elastik saçılmada kinetik enerji korunur ancak gelen parçacık yön değiştirir. İnelastik saçılma çarpışan parçacıkların iç enerjilerinde değişime sebep olur. Reaktif saçılmada ise çarpışmadan önceki moleküler bağlar bozulur ve yeni bağlar oluşur.

Temel bir kimyasal reaksiyon $A+BC \rightarrow [A..B..C] \rightarrow AB+C$ şeklinde Şekil-1.1'de olduğu gibi gösterilebilir. Burada $A+BC$ giriş (reactant) kanalı, $AB+C$ çıkış (ürün) kanalı adını alır. $[A..B..C]$ ise geçiş durumu (transition state) olarak adlandırılır. Klasik olarak eğer $A+BC$ sisteminin asimptotik enerjisi, $AB+C$ sisteminin asimptotik enerjisinden daha yüksek ise ($\Delta H > 0$) reaksiyon ekzotermik (ısı veren), daha düşük ise ($\Delta H < 0$) reaksiyon endotermik (ısı alan) reaksiyon adını alır. Eğer her iki kanalın enerjileri bir birine eşit ise ($\Delta H = 0$) reaksiyon termonötral reaksiyon olarak adlandırılır. Ancak kuantum mekaniğinde sistemin sıfır nokta

enerjisine göre değerlendirme yapılmaktadır. Buna göre $A+BC$ sisteminde asimptotik enerji (A atomu sonsuz uzaklıkta iken BC molekülünün sıfır nokta enerjisi), $AB+C$ sisteminin asimptotik enerjisinden (C atomu sonsuz uzakta iken AB molekülünün sıfır nokta enerjisi) daha yüksek ise reaksiyon ekzoercik (enerji salan), daha düşük ise reaksiyon endoercik (enerji soğuran) reaksiyon adını alır.



Şekil 1.1. Genel bir reaksiyon için potansiyel bariyerinin reaksiyon koordinatına göre değişimi

2. ZAMANA BAĞLI VE ZAMANDAN BAĞIMSIZ SCHRÖDİNGER DENKLEMLERİ

Kuantum mekaniğinde m kütleli serbest bir parçacık

$$\Psi(r, t) = Ae^{i(kr - \omega t)} = Ae^{i(p \cdot r - E \cdot t) / \hbar} \quad (2.1)$$

şeklinde bir düzlem dalga ile temsil edilir. Bu ifade parçacığın herhangi bir t anında fiziksel durumunu gösterir. Bu ifadenin zamana göre türevi alınır

$$\frac{\partial \Psi(r, t)}{\partial t} = -i \frac{E}{\hbar} \Psi(r, t) \quad (2.2)$$

ve buradan

$$E \Psi(r, t) = i \hbar \frac{\partial \Psi(r, t)}{\partial t} \quad (2.3)$$

elde edilir. Benzer şekilde konuma göre iki defa türevi alınır

$$\nabla^2 \Psi(r, t) = -\frac{p^2}{\hbar^2} \Psi(r, t) \quad (2.4)$$

elde edilir. Lineer momentum ve kinetik enerji arasındaki $P = (2mE)^{1/2}$ ifadesi kullanılırsa

$$\nabla^2 \Psi(r, t) = -\frac{2mE}{\hbar^2} \Psi(r, t) \quad (2.5)$$

ifadesi elde edilir. Bu denklem yeniden düzenlenirse

$$E\Psi(r, t) = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \Psi(r, t) \quad (2.6)$$

elde edilir. (2.3) ve (2.6) denklemlerinde eşitliğin solundaki terimin aynı olduğu dikkate alınır,

$$i\hbar \frac{\partial \Psi(r, t)}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \Psi(r, t) \quad (2.7)$$

elde edilir. Bu denklem 1926 yılında Schrödinger tarafından bulunmuş olup Schrödinger denklemini adını alır. $U(r, t)$ potansiyel alanı içerisinde hareket eden m kütleli bir parçacık için ise

$$i\hbar \frac{\partial \Psi(r, t)}{\partial t} = \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + U(r, t) \right] \Psi(r, t) \quad (2.8)$$

şeklini alır. Eğer potansiyel alanı zamandan bağımsız ise potansiyel enerji olarak adlandırılır.

Böylece Schrödinger denklemini

$$i\hbar \frac{\partial \Psi(r, t)}{\partial t} = \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(r) \right) \Psi(r, t) \quad (2.9)$$

olur. Bu denklem değişkenlerine ayırma metodu ile daha anlamlı hale getirilebilir. Kuantum mekaniğine göre eğer Hamiltonyen operatörü bir birinden bağımsız değişkenlerin fonksiyonu olan terimlerin toplamı şeklinde yazılabilirse

$$H = \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(r) \right) = H(r) + H(t) \quad (H(t) = 0) \quad (2.10)$$

dalga fonksiyonları da aynı değişkenleri temsil eden fonksiyonların çarpımı şeklinde

$$\Psi(r, t) = \Psi(r) \Psi(t) \quad (2.11)$$

ifade edilebilir. Bu ifade (2.9) denkleminde yerine yazılıp, her iki taraf $\Psi(r)$ $\Psi(t)$ 'ye bölünürse

$$\frac{i\hbar \frac{\partial \Psi(t)}{\partial t}}{\Psi(t)} = \frac{\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(r) \right] \Psi(r)}{\Psi(r)} \quad (2.12)$$

elde edilir. Bu eşitliğin her r ve t için sağlanabilmesi ancak her iki tarafın aynı sabite eşit olması ile mümkün olabilir. Böylece ,

$$\left[\frac{i\hbar \frac{\partial \Psi(t)}{\partial t}}{\Psi(t)} \right] = E \Rightarrow i\hbar \frac{\partial \Psi(t)}{\partial t} = E \Psi(t) \quad (2.13)$$

ve

$$\frac{\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(r) \right] \Psi(r)}{\Psi(r)} = E \Rightarrow \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(r) \right] \Psi(r) = E \Psi(r) \quad (2.14)$$

denklemleri bulunur.

Bu denklemlerde E toplam enerji olup, kuantum mekaniğinde Hamiltonyen operatörü (H) ile temsil edilmektedir. Bu durumda (2.13) ve (2.14) denklemleri sırasıyla

$$i\hbar \frac{\partial \Psi(r,t)}{\partial t} = H \Psi(r,t) \quad (2.15)$$

ve

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(r) \right] \Psi(r) = E \Psi(r) \quad (2.16)$$

şeklinde yeniden yazılabilir. Bu denklemlerden ilki zamana bağlı, ikincisi ise zamandan bağımsız Schrödinger denklemleridir. Fiziksel olarak bu denklemler $V(r)$ potansiyel alanı içerisinde hareket eden m kütleli parçacığın hareketini temsil eder. Bu denklem 1926 yılında elde edilmesine rağmen henüz kesin ve her sisteme uygulanabilir bir çözümü mevcut değildir. Bunun başlıca iki sebebi vardır. Bunlardan ilki her sistemi temsil edebilecek potansiyel enerji fonksiyonunun olmayışı veya elde edilemeyişi, ikincisi ise Schrödinger denkleminin kendisi için genel ve kesin bir çözüm algoritmasının olmayışıdır.

3. NÜKLEER VE ELEKTRONİK HAREKETLERİN AYRILMASI

Herhangi bir kuantum mekaniksel sistemde hem elektronların hem de çekirdeklerin hareketleri aynı anda dikkate alındığında Schrödinger denkleminin çözümü imkansız hale gelir. Ancak Born-Oppenheimer yaklaşımı kullanılarak elektronların ve çekirdeklerin hareketleri bir birinden ayırt edilebilir.

Elektron ve çekirdeklerden oluşan bir sistem için Hamiltonyen operatörü kinetik enerji ve potansiyel enerji operatörlerinin toplamı olarak

$$\hat{H} = \hat{T}_e + \hat{T}_n + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{nn} + \hat{V}_{en} \quad (3.1)$$

şeklinde ifade edilebilir. Burada sırasıyla T_e ; elektronların kinetik enerjisini, T_n ; çekirdeklerin kinetik enerjisi, V_{ee} ; elektronlar arasındaki etkileşmeyi V_{nn} ; çekirdekler arasındaki etkileşmeyi ve V_{en} ; elektronlar ile çekirdekler arasındaki etkileşmeyi temsil eden potansiyel enerjilerdir. R_α ; çekirdeklerin konumlarını, r_i ; elektronların konumlarını (koordinatları) göstermek üzere Schrödinger denklemi

$$\hat{H}\Psi(R_\alpha, r_i) = E\Psi(R_\alpha, r_i) \quad (3.2)$$

şeklinde yeniden yazılabilir. Denklem (3.1)' deki Hamiltonyen operatörünün değeri denklem (3.2)' de kullanıldığında Schrödinger denklemi

$$[\hat{T}_e + \hat{T}_n + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{nn} + \hat{V}_{en}] \Psi(R_\alpha, r_i) = E \Psi(R_\alpha, r_i) \quad (3.3)$$

şeklinde olur. Buradaki T_e , elektronun kinetik enerji ifadesi

$$T_e = -\frac{\hbar^2}{2\mu_e} \sum \nabla_{r_i}^2 \quad (3.4)$$

olup T_n , çekirdeğin kinetik enerjisi de

$$T_n = -\frac{\hbar^2}{2} \sum \frac{\nabla_{R_\alpha}^2}{\mu_\alpha} \quad (3.5)$$

şeklindedir.

Burada μ_e , r_i konumunda bulunan i. elektronun kütlesi ve μ_α 'da R_α konumunda bulunan α .çekirdeğin kütlesi olarak kabul edilir. Born-oppenheimer yaklaşımına göre çekirdeklerin kütlesi elektronların kütlesi yanında sonsuz büyüklüktedir. Dolayısıyla çok ağır olan çekirdekler çok hareketli olan elektronlar yanında durgun kabul edilebilir.

$$\mu_{\alpha \rightarrow \infty} \quad \text{ise} \quad -\frac{\hbar^2}{2} \sum \frac{\nabla_{R_\alpha}^2}{\mu_\alpha} = 0 \quad (3.6)$$

kabul edilir. Bu yaklaşıma göre Schrödinger denklemi

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu_{el}} \sum \nabla_{r_i}^2 + V_{ee} + V_{en} + V_{nn}(R_\alpha) \right] \Psi(R_\alpha, r_i) = E \Psi(R_\alpha, r_i) \quad (3.7)$$

şeklinde olur. Böyle bir denklemde tanımlanan Hamiltonyen operatörü, durgun çekirdekler etrafında hareket eden elektronların hareketini temsil eder. Çekirdekler durgun kabul edilirse $V_{nn}(R_\alpha)$ sabit bir sayı olur. Dolayısıyla Hamiltonyen operatörü sadece elektronların hareketini temsil eder bir şekilde

$$T_e + V_{ee} + V_{en} + V_{nn}(R_\alpha) = H_{el}(r_i) \quad (3.8)$$

kabul edilebilir. Burada H_{el} , elektronların hareketini tanımlayan Hamiltonyen operatörüdür. Denklem (3.1)'deki Hamiltonyen operatörü elektronların ve çekirdeklerin hareketini temsil eden Hamiltonyen operatörlerinin toplamı şeklinde yeniden yazılırsa,

$$\hat{H} = \hat{H}_{el} + \hat{H}_n \quad (3.9)$$

şeklinde olur.

Denklem (3.8) ve denklem (3.9)'a bakıldığında $\hat{H}_n=0$ olduğu görülür. Hamiltonyen operatörünün iki ifadenin toplamı şeklinde yazılması, dalga fonksiyonlarının her bileşeninin fonksiyonu olan kısımlarının çarpımı şeklinde yazılabileceğini gösterir.

$$\Psi(R_\alpha, r_i) = \Psi_{el}(r_i) \cdot \Psi_n(R_\alpha) \quad (3.10)$$

denklem (3.8), denklem (3.9) ve denklem (3.10) kullanılıp, gerekli işlemler yapıldığında sadece elektronların hareketini temsil eden, elektronik Schrödinger denklemi

$$H_{el}(r_i) \Psi_{el}(r_i) = E \Psi(r_i) \quad (3.11)$$

şeklinde elde edilir. Burada Ψ_{el} , elektronik dalga fonksiyonlarını, E' de elektronik enerjileri ifade etmektedir. Bu denklemlerde çekirdeklerin durgun olduğu kabul edilmiştir. Çekirdekler yeni konumlara hareket ettirilirse hem $\Psi_{el}(r_i)$ hem de E değişecektir. Buna göre $\Psi_{el}(r_i)$ ve E , çekirdekler arası mesafeye (R_α) parametrik olarak bağlı olacaktır.

Her bir çekirdek arası mesafe (R_α) için, r_i nin bir fonksiyonu olan $\Psi_{el}(R_\alpha, r_i)$ ve $E(R_\alpha)$ 'ler elde edilir. Burada E , R_α 'ya bağlı enerji özdeğerleridir.

Denklem (3.11)' in çözümünden elde edilen $E(R_\alpha)$, denklem (3.3)' de Hamiltonyen operatöründe kullanılırsa tek değişken koordinat R_α olur. Bu durumda gerekli işlemler yapılırsa, yalnız çekirdeklerin hareketlerini tanımlayan Schrödinger denklemi

$$[T_n + E(R_\alpha) + V_{nn}(R_\alpha)]\Psi(R_\alpha) = E\Psi(R_\alpha) \quad (3.12)$$

şeklinde olur.

Eğer $E(R_\alpha) + V_{nn}(R_\alpha) = V(R_\alpha)$ alınırsa Schrödinger denklemi

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2} \sum \frac{\nabla_{R_\alpha}^2}{\mu_\alpha} + V(R_\alpha) \right] \Psi(R_\alpha) = E\Psi(R_\alpha) \quad (3.13)$$

şeklinde ifade edilir. Burada $V(R_\alpha)$ çekirdeklerin hareketi için potansiyel enerji yüzeyleridir. Bu denklem elektronlar ve çekirdeklerin oluşturduğu potansiyel enerji yüzeyi içerisinde çekirdeklerin hareketlerini tanımlayan kuantum mekaniksel hareket denklemidir. Reaksiyon

dinamiği hesaplamalarında bu şekilde elde edilen potansiyel enerji yüzeyleri üzerinde çekirdeklerin hareketleri için Schrödinger denklemi çözülür.

4. NÜKLEER SCHRÖDINGER DENKLEMİNİN ÇÖZÜMÜ

Zamana bağlı Schrödinger denklemi en basit şekliyle;

$$H\psi(r,t) = \hat{E}\psi(r,t) \quad (4.1)$$

olarak yazılabilir. Burada $\hat{H}$ sistemin toplam Hamiltonyen operatörünü, $\hat{E}$ Hamiltonyen operatörünün öz değerlerini ve $\psi(r,t)$ ise öz vektörleri temsil etmektedir. Denklem (4.1) ' de eşitliğin sağ tarafı

$$\hat{H}\Psi(r,t) = i\hbar \frac{\partial \psi(\vec{r},t)}{\partial t} \quad (4.2)$$

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

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_r^2 + V(r) \quad (4.3)$$

şeklinde kinetik ve potansiyel enerji operatörlerinin toplamı ile verilir. Burada ∇_r^2 Laplacian operatörüdür. (4.2) denklemi düzenlenirse

$$\int_{t=t}^{t+\Delta t} \frac{d\Psi(r,t)}{\Psi(r,t)} = \int_{t=t}^{t+\Delta t} -\frac{iH}{\hbar} dt \quad (4.4)$$

elde edilir. Bu denklem çözülerek, herhangi bir $t+\Delta t$ anındaki dalga fonksiyonu, t anındaki cinsinden,

$$\psi(r, t + \Delta t) = e^{\frac{-iH\Delta t}{\hbar}} \psi(r, t) \quad (4.5)$$

şeklinde ifade edilebilir. Burada Δt zaman adımıdır. Başlangıç dalga fonksiyonu üzerine uygulanmakta olan Hamiltonyen operatörü, yer değiştiremeyen (komutatif olmayan) iki operatör olan kinetik ve potansiyel enerji operatörleri içermektedir. Bu nedenle denklem (4.5) de verilen exponansiyel operatörün dalga fonksiyonuna uygulanması bu haliyle imkânsızdır.

Exponansiyel ifadeden kurtulmak için, üstel ifade $\frac{-iH\Delta t}{\hbar}$ cinsinden Taylor serisine açılabilir [18].

$$e^{\frac{-iH\Delta t}{\hbar}} = \left[1 + \left(\frac{-iH\Delta t}{\hbar} \right) + \left(\frac{-iH\Delta t}{\hbar} \right)^2 \left(\frac{1}{2!} \right) + \left(\frac{-iH\Delta t}{\hbar} \right)^3 \left(\frac{1}{3!} \right) + \dots \right] \quad (4.6)$$

böylece zamana bağlı Schrödinger denkleminin çözümü ,

$$\Psi(r, \Delta t) = \left\{ 1 - i \{ H \Psi(r, 0) \} \left(\frac{\Delta t}{\hbar} \right) - \{ H [H \Psi(r, 0)] \} \left(\frac{\Delta t}{\hbar} \right)^2 \left(\frac{1}{2!} \right) + i \{ H [H [H \Psi(r, 0)]] \} \left(\frac{\Delta t}{\hbar} \right)^3 \left(\frac{1}{3!} \right) \dots \right\} \quad (4.7)$$

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

Bir potansiyel alanı içerisinde dalga fonksiyonunun yayılımında iki önemli problem karşımıza çıkmaktadır. İlki, çok küçük zaman adımlarında çok geniş zaman aralığında dalga fonksiyonun yayılımının tekrarlanması, diğeri ise Schrödinger denkleminin çözümü için Hamiltonyen operatörünün dalga fonksiyonu üzerine tekrarlanan operasyondur.

Schrödinger denkleminin çözümü için çeşitli metotlar geliştirilmiş olmasına rağmen en çok kullanılan üç metot: operatör ayırma metodu, kompleks chebychev polinomları cinsinden açılım metodu ve reel dalga paketi metodudur.

4.1. Operatör Ayırma Metodu

Feit ve arkadaşları tarafından zamana bağlı Schrödinger denkleminin çözümü için Fourier dönüşüm yaklaşımına dayanan ve split (ayırma) operatör adı verilen alternatif bir metot geliştirilmiştir [19]. Denklem (4.5)' de $\hat{H}$ operatörü yerine $\hat{H} = \hat{T} + \hat{V}$ kullanılırsa $t + \Delta t$ anındaki dalga fonksiyonu

$$\psi(r, t + \Delta t) = e^{-i[\hat{T} + \hat{V}]\Delta t} \psi(r, t) \quad (4.1.1)$$

şeklinde olacaktır. Burada kinetik enerji operatörünün koordinat uzayında ikinci dereceden bir türev operatörü olması denklemin çözümünü güçleştirmektedir. Kinetik enerjinin momentum uzayında bir çarpım operatörü olması özelliğinden yararlanılarak denklem basitleştirilebilir. Operatör ayırma metodunda denklem (4.1.1)' deki üstel ifade parçalanılarak

$$\psi(r, t + \Delta t) = e^{-i\bar{V}\Delta t/2} e^{-i\bar{T}\Delta t} e^{-i\bar{V}\Delta t/2} \psi(r, t) \quad (4.1.2)$$

şeklinde yazılmaktadır.

Operatör ayırma metodu yaklaşımında hata Δt^3 mertebesiyle değişmektedir. Yapılan çalışmalarda $\Delta t < \frac{\pi\hbar}{3\Delta V}$ şeklinde yeteri kadar küçük seçildiğinde iyi sonuçlar elde edilmektedir [20]. Burada $\Delta V = V_{\max} - V_{\min}$ olup potansiyel aralığını belirler. Bu metot ayrıca bir negatif potansiyelin kullanılmasına imkan vermektedir. Ayrıca bu metotta norm kısa yayılım zamanları için tam olarak korunur.

4.2. Chebychev Polinomları Cinsinden Açılım Metodu

Kosloff ve Tal-Ezer zamana bağlı Schrödinger denkleminin çözümünde ortaya çıkan üstel operatörün açılımı için en iyi polinomların modife edilmiş kompleks Chebychev polinomları olduğunu ve bu polinomlar cinsinden exponansiyel ifadenin

$$e^{-i\hat{H}\Delta t} \cong \sum_{n=0}^N a_n P_n(-i\hat{H}_{norm}) \quad (4.2.1)$$

şeklinde açılabilirdiğini gösterdiler [14]. Burada a_n açılım katsayıları ve P_n ise kompleks Chebychev polinomlarını göstermektedir. Kompleks Chebychev polinomları, argümanlarının $-i$

ve $+i$ aralığında olması durumunda tanımlıdır. Bu nedenle Hamiltonyen operatörünün özdeğerleri -1 ile $+1$ aralığında olacak şekilde ölçeklendirilirse bu şart sağlamış olur. Bu nedenle skalandırma (veya ölçeklendirme) Hamiltonyen operatörünün,

$$\hat{H}_{norm} = \frac{\hat{H} - \hat{I}\left(\frac{1}{2}\Delta E + V_{min}\right)}{\frac{1}{2}\Delta E} \quad (4.2.2)$$

şeklinde yazılmasıyla sağlanmaktadır.

Burada $\hat{I}$ birim vektörü ve $\Delta E = E_{max} - E_{min}$ olup, Hamiltonyen operatörünün özdeğer aralığını göstermektedir. Bu şekilde Hamiltonyen operatörünün ölçeklendirilmesi (skalandırılması) enerji spektrumunun en fazla -1 ile $+1$ arasında değer almasını sağlar. Toplam enerjinin maksimum ve minimumu

$$E_{max} = T_{max}(r) + V_{max} \quad (4.2.3)$$

$$E_{min} = V_{min} \quad (4.2.4)$$

şeklinde ifade edilir. Burada V_{max} ve V_{min} sırası ile potansiyelin maksimumu ve minimumunu temsil etmektedir. $T_{max}(r)$ ise radyal kinetik enerji operatörünün maksimum değeridir

$$T_{max}(r) = \frac{\pi^2 \hbar}{2\mu \Delta r^2} \quad (4.2.5)$$

şeklinde tanımlanabilir. Burada Δr , r koordinatı boyunca grid noktaları arasındaki mesafeleri göstermektedir. Bu tanımlama ile zamana bağlı yayılım operatörü daha açık olarak

$$e^{[-i\hat{H}\Delta t]} = e^{-\left(\frac{\Delta E}{2} + V_{\min}\right)\Delta t} \sum_{n=0}^N a_n \left(\frac{\Delta E \Delta t}{2} \right) P_n(-i\hat{H}_{norm}) \quad (4.2.6)$$

şeklinde ifade edilir.

Diğer tarafından açılım katsayılarının da bilinen fonksiyonlar cinsinden ifade edilmesi gerekir. Böyle bir açılımda toplamın sınırının sonlu olması gerekir. Bunun için Bessel fonksiyonlarından faydalanılır. Bessel fonksiyonları üstel olarak azalmakta ve n , argümenlerinin değerine $(n = (\frac{\Delta E \Delta t}{2}))$ eşit olunca sıfıra gitmektedir. Böylece Bessel fonksiyonlarının kullanılmasıyla toplamın sınırı da belirlenmiş olur. Pratikte a_n katsayıları birinci mertebeden Bessel fonksiyonları cinsinden

$$a_0(\zeta) = j_0(\zeta) \quad (4.2.7)$$

$$a_n(\zeta) = j_n(\zeta) \quad (4.2.8)$$

olarak ifade edilirler. Bu durumda $t + \Delta t$ anındaki dalga fonksiyonu ise

$$\Psi(r, t + \Delta t) = e^{-\left(\frac{\Delta E}{2} + V_{\min}\right)\Delta t} \sum_{n=0}^N a_n \left(\frac{\Delta E \Delta t}{2} \right) \times P_n(-i\hat{H}_{norm}) \Psi(r, t) \quad (4.2.9)$$

ile verilir. Bessel fonksiyonları, $n \left(\frac{\Delta E}{2} \cdot \Delta t \right)$ olduğu zaman sıfıra gittiği için açılımdaki

terimlerin sayısı $N \approx \frac{\Delta E}{2} \Delta t$ olarak alınabilir. Ayrıca $P_n(-i\hat{H}_{norm})$ polinomlarının dalga

fonksiyonları üzerindeki etkisi üç terimli bir tekrarlama ifadesi kullanılarak hesaplanabilir. Eğer

$\Phi_n = P_n(-i\hat{H}_{norm}) \Psi(r, t)$ olarak seçilirse tekrarlama bağıntısı

$$\Phi_{n+1} = -2i\hat{H}_{norm}\Phi_n + \Phi_{n-1} \quad (4.2.10)$$

şeklinde ifade edilir [14,21] . Denklem (4.2.10) ‘un başlatılması için ilk iki değerin bilinmesi gerekir. Bunun için Φ_0 ve Φ_1 , bilinmesi gerekir.

$$\Phi_0 = \psi(r, t_0) \quad (4.2.11)$$

ve

$$\Phi_1 = -i\hat{H}_{norm}\psi(r, t_0) \quad (4.2.12)$$

olarak tanımlanır. Chebychev polinomları cinsinden açılım metodunda genlik ve fazdaki hata Hamiltonyen’ in bütün enerji özdeğerleri üzerinde eşit dağıtılmaktadır. Bu nedenle, bu metot daha doğru sonuçlar vermektedir. Bu açılımda dalga fonksiyonun normu ve enerji korunmaz.

Metot, dalga fonksiyonunun koordinat gridi sonlarından yansımaları engellemek için kullanılan kompleks yok edici potansiyellerin kullanılmasına izin verir [18,22]. Ancak ağır atomları içeren sistemlere uygulandığında açılımdaki terimlerin sayısı ve dolayısıyla bilgisayarda hesaplama zamanı önemli miktarda artmaktadır.

4.3. Reel Dalga Paketi Metodu

Bu bölümde Gray ve Balint- Kurti tarafından geliştirilen reel dalga paketi metodu ele alınacaktır. Son yıllarda yaygın olarak kullanılmaya başlanan bu metot, zamana bağlı Schrödinger denkleminin çözümünde dalga fonksiyonunun sadece reel kısmının kullanılmasına dayanmaktadır[15]. Dalga fonksiyonunun sadece reel kısmının kullanılması, sayısal uygulamalarda gerekli olan matrislerin boyutlarının azalmasına ve sayısal işlemlerin yarıya

düşmesine yol açmaktadır. Ayrıca Hamiltonyen operatörünün dalga fonksiyonu üzerindeki etkisi için “Functional Mapping of Hamiltonian Operator” (FMHO) adı verilen yeni bir teknik geliştirilmiştir. Bu teknikle, standart Chebychev açılımı metodunda her bir zaman adımı için gerekli olan N defa Hamiltonyen etkisinin hesaplanması işlemi tek bir adıma indirgenmiştir.

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

$$\psi(t + \Delta t) = e^{\left[-i\hat{H}\Delta t/\hbar\right]}\psi(t) = \left(\cos\left[\hat{H}\Delta t/\hbar\right] - i\sin\left[\hat{H}\Delta t/\hbar\right]\right)\psi(t) \quad (4.3.1)$$

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

$$\psi(t - \Delta t) = \left(\cos\left[\hat{H}\Delta t/\hbar\right] + i\sin\left[\hat{H}\Delta t/\hbar\right]\right)\psi(t) \quad (4.3.2)$$

şeklinde yazılabilir. (4.3.1) ve (4.3.2) denklemlerinin taraf tarafa toplanması ile

$$\psi(t + \Delta t) = -\psi(t - \Delta t) + 2\cos\left[\frac{\hat{H}\Delta t}{\hbar}\right]\psi(t) \quad (4.3.3)$$

elde edilir. Bu tekrarlama bağıntısı kompleks ifade içermediğinden, $\psi(t + \Delta t)$ dalga fonksiyonu reel bir fonksiyondur. Ancak bu haliyle denklemin kullanılması zordur. Denklem (4.3.3)’deki trigonometrik fonksiyondan kurtulmak için Hamiltonyen operatörünü

$$f(\hat{H}_s) = -\frac{\hbar}{\Delta t}\cos^{-1}(\hat{H}_s) \quad (4.3.4)$$

olarak yeniden tanımladılar. Böylece Schrödinger denklemi

$$i\hbar \frac{\partial \psi(t)}{\partial t} = f(\hat{H}_s)\psi(t) \quad (4.3.5)$$

haline gelir. Bu denklemin çözümü

$$\psi(t + \Delta t) = -\psi(t - \Delta t) + 2 \cos \left[\frac{f(\hat{H}_s)\Delta t}{\hbar} \right] \psi(t) \quad (4.3.6)$$

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

$$\begin{aligned} \psi(t + \Delta t) &= -\psi(t - \Delta t) + 2 \cos \left[\frac{\Delta t}{\hbar} \left(-\frac{\hbar}{\Delta t} \cos^{-1}(\hat{H}_s) \right) \right] \\ &= -\psi(t - \Delta t) + 2\hat{H}_s\psi(t) \end{aligned} \quad (4.3.7)$$

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

$$q = \text{Re}(\psi) \quad \text{ve} \quad p = \text{Im}(\psi) \quad (4.3.8)$$

olmak üzere dalga fonksiyonun reel kısmı cinsinden yayılım şeması

$$q(t + \Delta t) = (-q(t - \Delta t) + 2\hat{H}_sq(t)) \quad (4.3.9)$$

olarak yazılabilir[23,24]. Dalga fonksiyonunun koordinat aralığı sonlarından yansımaları engellemek için kullanılan yok edici potansiyeli dikkate alındığında yayılım şeması

$$q_{n+1} = \hat{A}(-\hat{A}q_{n-1} + 2\hat{H}_s q_n) \quad (4.3.10)$$

olarak yazılabilir. Burada $n=1,2,\dots,N$ olmak üzere tekrarlama basamağıdır. $\hat{A}$ dalga fonksiyonunun koordinat aralığı sonlarından yansımaları engellemek için kullanılan yok edici potansiyeli temsil eden operatördür [25] .

$$V_{damp} = \left\{ \begin{array}{ll} 0.0 & ; R < R_{damp} \\ -iA_{damp} \left(\frac{R - R_{damp}}{R_{\max} - R_{damp}} \right)^{n_{damp}} & ; R_{damp} \leq R \leq R_{\max} \end{array} \right\} \quad (4.3.11)$$

şeklindedir. Burada n_{damp} 2 yada 3 'e eşittir [25]. Tekrarlama bağıntısını başlatmak için ilk iki değer

$$q_0 = \text{Re}[\psi(R, r, \theta, t)] \quad (4.3.12)$$

$$q_1 = \hat{A}(\hat{H}_s q_0 - p_1) \quad (4.3.13)$$

olarak alınmaktadır.

Burada $p_1 = \sqrt{1 - \hat{H}_s^2} p_0$ terimini hesaplamak için Chebychev açılımı metodu kullanılır.

$\sqrt{1 - \hat{H}_s^2}$ operatörü

$$\sqrt{1 - \hat{H}_s^2} = \frac{2}{\pi} \left[1 - 2 \sum_{s=1}^{s_{\max}} (4s^2 - 1)^{-1} T_{2s}(\hat{H}_s) \right] \quad (4.3.14)$$

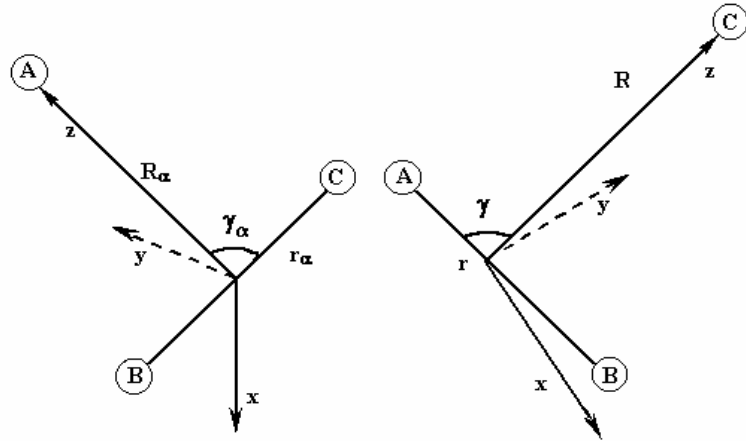
şeklinde seriye açılır. Burada $T_{2s}(x)$ birinci dereceden Chebychev polinomlarıdır. Chebychev polinomları, argümanlarının $-i$ ile $+i$ aralığında olması durumunda tanımlıdır. Bu nedenle Hamiltonyen operatörü, özdeğerleri -1 ile $+1$ aralığında olacak şekilde ölçeklendirilir. Ancak burada Hamiltonyen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

$$\hat{H}_s = a_s \hat{H} + b_s \quad (4.3.15)$$

şeklinde yapılır. Burada $a_s = 2/\Delta E$ ve $b_s = -1 - a_s E_{\min}$ ile verilir. $E_{\min}$ ve $E_{\max}$, $\hat{H}$ operatörünün özdeğer aralığı ve $\Delta E = E_{\max} - E_{\min}$ dir. Denklem (4.3.10)' deki iterasyonda görüldüğü gibi dalga fonksiyonunun yayılımı her bir zaman adımı için sadece $\hat{H}_s$ operatörünün bir defa q_n fonksiyonu üzerine etkisi yeterlidir. Bu durum, elde edilmek istenen kuantum mekaniksel büyüklüklere ulaşmada zaman açısından büyük avantaj sağlar.

5. C+H₂ REAKTİF SAÇILMA PROBLEMİ

Bir atom ile iki atomlu bir molekülün reaktif saçılması, $A+BC(v, j)$ ile gösterilen giriş kanalından $AB(v', j')+C$ ile gösterilen reaktif kanalına kadar sistemin bütün kuantum mekaniksel hareketinden oluşur. Reaktif saçılmanın esnek olmayan saçılmaya göre zor yönü $A+BC(v, j)$ giriş kanalı ile $AB(v', j')+C$ ürün kanalı temsil eden koordinatların farklı olmasıdır. Bu problem başlangıçta zamana bağlı Schrödinger denkleminin reaktif saçılma problemleri için çözümünde karşılaşılan en önemli problem olmuştur. Diğer taraftan, yapılan çalışmalarda Jacobi koordinatlarının, saçılma problemlerinde hareket denklemlerini yazmak için en uygun koordinatlar olduğu belirtilmiştir [18]. Bu çalışmada $A+BC$ giriş kanalı Jacobi koordinatları $R_\alpha, r_\alpha, \gamma_\alpha$ ile, $AB+C$ çıkış kanalı Jacobi koordinatları da R, r, γ ile gösterilmiştir. Şekil 5.1' de her iki kanal için Jacobi koordinatları gösterilmiştir.



Şekil 5.1 Cisim merkezli bir referans sisteminde giriş ve çıkış kanalı Jacobi koordinatları [18].

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

$$\hat{H}\Psi(R, r, \gamma, t) = i\hbar \frac{\partial \Psi(R, r, \gamma, t)}{\partial t} \quad (5.1)$$

olarak verilir [26]. Kütle merkezinin hareketi ihmal edildikten sonra sistemin toplam Hamiltonyen operatörü

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2\mu_R} \frac{\partial^2}{\partial R^2} - \frac{\hbar^2}{2\mu_r} \frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{1}{2} \left(\frac{1}{\mu_R R^2} + \frac{1}{\mu_r r^2} \right) j^2 + \frac{1}{2\mu_R R^2} [J^2 - 2J_z j_z - J_+ j_- - J_- j_+] + V(R, r, \gamma) \quad (5.2)$$

şeklinde olur. Burada μ_R ve μ_r indirgenmiş kütleler olup

$$\mu_r = \frac{m_B m_C}{m_B + m_C} \quad \text{ve} \quad \mu_R = \frac{m_A (m_B + m_C)}{m_A + m_B + m_C} \quad (5.3)$$

ifadeleriyle verilir. $\mathbf{j}$, iki atomlu molekülün dönme açısal momentum operatörüdür. J_z ve j_z toplam açısal momentum operatörü, $\mathbf{J}$ ve $\mathbf{j}$ 'nin z-ekseni üzerindeki izdüşümleridir. $[J^2 - 2J_z j_z - J_+ j_- - J_- j_+]$ ifadesi merkezci kuplaj ifadesi olarak adlandırılır. Cisim merkezli koordinat sisteminde z-ekseni R koordinatına paralel seçildiği için yörünge açısal momentum kuantum sayısının z-ekseni üzerine izdüşümü sıfır olur. Böylece hem J_z hem de j_z operatörlerinin özdeğerleri $\hbar K$ olur. Burada K ya "helicity" açısal momentum kuantum sayısı denir [27]. Denklem (5.2)'deki (+) ve (-) indisleri yükseltme ve alçaltma operatörlerini gösterir. Toplam açısal momentum kuantum sayısının sıfırdan farklı değerleri için zamana bağlı Schrödinger denkleminin doğrudan çözümleri güçtür. Ancak $J=0$ durumu için denklem çözülebilmektedir. $J=0$ olarak alınırsa denklem (5.2)'deki merkezci terim ifadesi sıfır olur ve bu denklem yeniden düzenlenirse

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2\mu_R} \frac{\partial^2}{\partial R^2} - \frac{\hbar^2}{2\mu_r} \frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{1}{2} \left(\frac{1}{\mu_R R^2} + \frac{1}{\mu_r r^2} \right) j^2 + V(R, r, \gamma) \quad (5.4)$$

ifadesi elde edilir. Zamana bağlı kuantum hesaplamalarında genel olarak potansiyel enerji yüzeyi üzerinde, etkileşmenin olmadığı bir bölgede, bir başlangıç dalga paketi tanımlanır. Daha sonra bu dalga paketine bir momentum verilerek güçlü etkileşme bölgesine doğru hareketi sağlanır. Zamana bağlı Schrödinger denklemi tekrarlanan zaman adımları için çözülür. Başlangıç dalga fonksiyonu en uygun giriş kanalı Jacobi koordinatları cinsinden ifade edilir. Diğer taraftan zamana bağlı bir dalga fonksiyonu, zaman yayılımı boyunca genişler ve bundan

dolayı çok geniş grid uzaylarının kullanımını gerektirir. Ancak eğer başlangıç dalga fonksiyonu uygun bir biçimde seçilirse, dalga fonksiyonunun hızlı genişlemesi engellenip daha küçük grid'lerin kullanımı sağlanabilir. Uygun başlangıç dalga fonksiyonunun belirlenmesi için son yıllarda değişik teknikler geliştirilmiştir [28]. Bu çalışmada gelen atomun öteleme hareketi için Hankel ve diğ. tarafından önerilen sinc-Gausiye tipi bir dalga fonksiyonu kullanılmıştır.

$$\chi(R_\alpha) = e^{-\sigma(R_\alpha - R_0)^2} e^{ik_0(R - R_0)} \frac{\sin[\beta(R_\alpha - R_0)]}{(R_\alpha - R_0)} \quad (5.5)$$

Bu durumda $A+BC$ sisteminin öteleme, titreşim ve dönme hareketini temsil eden başlangıç dalga fonksiyonu

$$\psi(R_\alpha, r_\alpha, \gamma_\alpha, t=0) = \chi(R_\alpha) \phi_j(r_\alpha) \hat{P}_j(\gamma_\alpha) \quad (5.6)$$

şeklinde. Burada $\chi(R_\alpha)$ radyal dalga fonksiyonu (5.5)'de verilene eşittir. $\phi_j(r_\alpha)$ hedef molekülünün titreşim hareketini temsil eden ve dönme açısal momentum kuantum sayısına da bağlı olan titreşim dalga fonksiyonu olup Fourier Grid Hamiltonyen metodu (FGH) kullanılarak hesaplanabilir [29]. $\hat{P}_j(\gamma_\alpha)$ ise normalize edilmiş Legendre polinomları olup, j dönme kuantum durumu için açısal dalga fonksiyonunu temsil etmektedir. Diğer taraftan kuantum mekaniksel bilgiler çıkış kanalı asimptotik dalga fonksiyonunun hesaplanmasını gerektirir. Bu nedenle dalga fonksiyonunun herhangi bir zamanda, çıkış kanalı koordinatlarına dönüştürülmesi gerekir. Bu çalışmada başlangıç dalga fonksiyonu $t=0$ anında, denklem (5.6) da verildiği gibi giriş kanalı koordinatları cinsinden hesaplandı ve yayılıma başlamadan önce çıkış kanalı koordinatlarına dönüştürüldü. Dalga fonksiyonunun giriş kanalı koordinatlarından çıkış kanalı koordinatlarına

$$\frac{1}{Rr} \psi(R, r, \cos \gamma, t=0) = \left[\frac{1}{R_\alpha r_\alpha} \psi(R_\alpha, r_\alpha, \cos \gamma_\alpha, t=0) \right] \quad (5.7)$$

ifadesi kullanılarak dönüştürüldü [30]. Zamana bağlı yayılım denklemleri çıkış kanalı koordinatları cinsinden çözülerek, bütün dalga fonksiyonu güçlü etkileşme bölgesini terk edinceye kadar sürdürülür ve her zaman adımında çıkış kanalının asimptotik bölgesinde seçilen bir analiz çizgisi üzerinde dalga paketi analiz edilir. Analiz çizgisi üzerinde dalga fonksiyonun reel kısmının ürün molekülün titreşim ve dönme kuantum durumları üzerinde iz düşümü

$$C_{v',j'}(t) = \int_{r=0}^{\infty} \left[\int q(R_{\infty}, r, \gamma, t) \hat{P}_{j'}(\cos \gamma) \sin \gamma d\gamma \right] \phi_{v',j'}(r) dr \quad (5.8)$$

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

$$A_{v',j'}(E) = \frac{1}{2\pi} \int_{r=0}^{\infty} e^{\frac{iEt}{\hbar}} C_{v',j'}(t) dt \quad (5.9)$$

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

$$A_{v',j'}(R_{\infty}, E) = 4\pi\hbar \left[\frac{\mu_R}{2\pi\hbar^2 k_{v'}} \right]^{1/2} \frac{1}{2i} e^{ik_{v'}R} \langle \bar{\psi}_{v',j'}(R_{\infty}, r, \gamma, E) | \psi_{v,j}(R, r, \gamma, t=0) \rangle \quad (5.10)$$

şeklinde gösterilir. Burada $\bar{\psi}(R_{\infty}, r, \gamma, E)$, asimptotik davranışı temsil eden zamandan bağımsız bir düzlem dalgadır. Giriş kanalı koordinatları cinsinden asimptotik dalga fonksiyonu

$$\bar{\psi}_{v',j'}(R_{\alpha}, r_{\alpha}, \gamma_{\alpha}, E) = -4\pi \left[\frac{\mu_{R\alpha}}{h^2 2\pi k_{v'}} \right]^{1/2} \cdot \frac{1}{2i} \sum_{v'',j''} S_{v',j'}^* \left[\frac{k_{v'}}{k_{v''}} \right]^{1/2} e^{ik_{v''}R_{\alpha}\phi_{v'}} \phi_{v'',j''}(r_{\alpha}) \hat{P}_{j''}(\cos \gamma_{\alpha}) \quad (5.11)$$

Denk.5.11 deki dalga fonksiyonunun değeri denk.5.10' da yerine yazılırsa enerjiye bağlı genlik ifadesi

$$A_{\nu',j'}(R_\infty, E) = 4\pi\hbar \left[\frac{\mu_R}{h^2 2\pi k_{\nu'}} \right]^{\frac{1}{2}} \frac{1}{2i} e^{ik_{\nu'} R} x$$

$$\int_{R=0}^{\infty} \int_{r=0}^{\infty} \int_{\gamma} \left[-4\pi \left(\frac{\mu_{R_\alpha}}{h^2 2\pi k_{\nu'}} \right)^{\frac{1}{2}} \frac{1}{2i} \sum_{\nu',j'} S_{\nu',j'}^* \left[\frac{k_{\nu'}}{k_{\nu''}} \right]^{\frac{1}{2}} e^{-ik_{\nu'} R_\alpha} \phi_{\nu''}(r_\alpha) \hat{P}_{j''}(\cos \gamma_\alpha) \right] \psi(R, r, \gamma, t=0) \sin \gamma d\gamma dR dr$$

(5.12)

başlangıç dalga fonksiyonunun değeri denk. 5.12 de yerine yazılırsa

$$A_{\nu',j'}(R_\infty, E) = 4\pi^2 \hbar \frac{(\mu_R \mu_{R_\alpha})}{h^2 2\pi k_{\nu'}} \cdot e^{ik_{\nu'} R_\infty}$$

$$\int_{R=0}^{\infty} \int_{r=0}^{\infty} \int_{\gamma} \hat{P}_{j''}(\cos \gamma_\alpha) \sin \gamma d\gamma \left[\sum_{\nu',j'} S_{\nu',j'}^* \left[\frac{k_{\nu'}}{k_{\nu''}} \right]^{\frac{1}{2}} \phi_{\nu''}(r) g(R) \phi_{\nu}(r) \hat{P}_j(\cos \gamma_\alpha) dR dr \right]$$

(5.13)

burada $g(R)$ başlangıç dalga fonksiyonunun öteleme hareketine karşılık gelen kısımdır. Eğer $\nu'' \neq \nu'$ ise denklem(5.13)' deki $\phi_{\nu''}(r) \phi_{\nu'}(r)$ tamamı sıfır olur.

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

(5.14)

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

(5.15)

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

$$A_{\nu',j'}(R_\infty, E) = 4\pi^2 \hbar \frac{(\mu_R \mu_{R_\alpha})}{h^2 k_{\nu'}} \cdot e^{ik_{\nu'} R_\infty} \left[\frac{k_{\nu'}}{k_{\nu''}} \right]^{\frac{1}{2}} S_{\nu',j'}^* f(k_{\nu}) \int_{r=0}^{\infty} \phi_{\nu}(r) \phi_{\nu}(r) dr$$

(5.16)

burada $f(k_v)$ başlangıç öteleme dalga fonksiyonunun Fourier dönüşümüdür. İntegralin değeri 1'e eşit olduğundan enerjiye bağlı genlikler

$$A_{v',j'}(R_\infty, E) = 4\pi^2 \hbar \frac{(\mu_R \mu_{R_a})}{\hbar^2 k_{v'}} \cdot e^{ik_{v'} R_\infty} \left[\frac{k_{v'}}{k_{v''}} \right]^{1/2} S_{v',j'}^* f(k_v) \quad (5.17)$$

olarak bulunur. Diğer taraftan reel dalga paketi metodunda H operatörü $f(H)$ ile yer değiştiğinden yukarıdaki denklemlerde H ve E yerine sırasıyla

$$f(H) = -\frac{\hbar}{\Delta t} \cos^{-1}(H_s) \quad \text{ve} \quad f(E) = -\frac{\hbar}{\Delta t} \cos^{-1}(E_s) \quad (5.18)$$

yazılmalıdır. Denklem (5.18) dikkate alındığında dalga fonksiyonları arasında

$$\Psi(E) = \left| \frac{df}{dE} \right| \Psi(f) \quad \text{ve} \quad S_{vj,v'j'}(E) = \left| \frac{df}{dE} \right| S_{vj,v'j'}(f) \quad (5.19)$$

olduğu görülür. Böylece (5.17), (5.18) ve (5.19) denklemleri dikkate alındığında reel dalga paketi metodunda saçılma matrisi elamanları

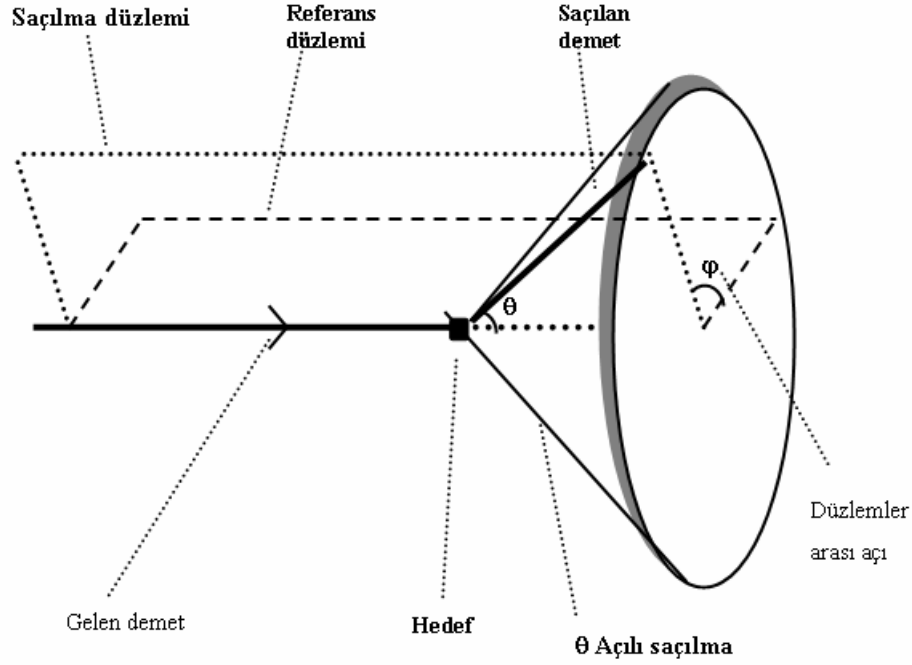
$$S_{v',j',v,j}(E) = \frac{\hbar^2 a_s}{\Delta t (1 - E_s)} \left(\frac{k_{v',j'} k_{v,j}}{\mu_R \mu_{R_a}} \right)^{1/2} \times \exp(-ik_{v',j'} R_{\beta,\infty}) \frac{2A_{v',j',v,j}(f)}{g(-k_{v,j})} \quad (5.20)$$

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

5.1. Reaksiyon Tesir Kesitleri

Merkezcil bir potansiyel alanı içerisinde saçılmayı matematiksel olarak inceleyelim. $r=\infty$ 'da $V=0$ olan bir potansiyel alanına giren bir parçacık, potansiyel alanının uyguladığı itme veya çekmeye göre düzgün doğrusal hareketini değiştirir. Parçacığın merkeze geliş ve gidiş doğrultuları arasındaki açı sıfırdan farklı ise tanecik saçılmaya uğramıştır denir.

Klasik olarak saçılma olayı Şekil.5.1.1 de gösterilmiştir. Saçılma tesir kesiti bir kuvvet merkezinden saçılmaya uğrayan parçacıkların açısal dağılımının bir ölçüsüdür.



Şekil-5.1.1. Saçılmanın genel bir tasviri [38].

Gelen parçacıkların her birinin momentumu P ve parçacıkların gidiş yönü z-ekseni olarak alınsın. Saçılma olayını gözlemek amacıyla kullanılan bir dedektör (saptayıcı), kutupsal koordinatları $r = (r, \theta, \phi)$ olan bir noktaya konulmuş olsun. Genellikle her dedektörün etkin bir kesit alanı vardır. Bu etkin alana dS dersek bunun gördüğü katı aç,

$$d\Omega = \frac{dS}{r^2} = \sin \theta d\theta d\phi \quad (5.1.1)$$

bağıntısıyla verilir. Saçılma sonucu parçacıklar her yönde kararlı bir şekilde saçılacaklardır. Bu durumda deneysel olarak tesir kesiti [31].

$$\sigma(\theta) = \frac{d\sigma}{d\Omega} = \frac{\text{Birim zamanda } d\Omega \text{ açısı içine saçılan parçacık sayısı}}{\text{Birim zamanda birim kesitten gelen parçacık sayısı}}$$

bağıntısıyla tanımlanır. Başka bir deyişle diferansiyel tesir kesiti, $\frac{d\sigma}{d\Omega}$, birim katı açılı başına saçılan akının gelen akıya oranıdır. Diferansiyel tesir kesitinin tüm açılar üzerinden integrali alınır

$$\begin{aligned}\sigma &= \int \frac{d\sigma}{d\Omega} d\Omega = \int_0^\pi \int_0^{2\pi} \frac{d\sigma}{d\Omega} \sin\theta d\theta d\phi \\ &= 2\pi \int_0^\pi \sigma(\theta) \sin\theta d\theta\end{aligned}\quad (5.1.2)$$

şeklinde toplam tesir kesiti elde edilir. Diferansiyel tesir kesiti alan birimindedir ve θ ve ϕ yönünde saçılan parçacıkların hedef (saçıcı) üzerinde gördükleri yüzeyin alanına eşittir [32].

Kuantum mekaniksel olarak, tek kanallı saçılma için tesir kesiti gelen bir düzlem dalga ($\Psi_{gel.}$) ve saçılan küresel bir dalga ($\Psi_{saç.}$) göz önünde tutularak türetilir. r saçıcıya olan uzaklık olmak üzere toplam dalga fonksiyonu

$$\begin{aligned}\Psi &= \Psi_{gel.} + \Psi_{saç.} \\ &= \exp(ikz) + f(\theta, \phi) \frac{\exp(ikr)}{r}\end{aligned}\quad (5.1.3)$$

olarak yazılabilir. Burada $f(\theta, \phi)$ saçılma genliğidir. k dalga sayısı, $k^2 = 2\mu E / \hbar^2$ ifadesinden E enerjisine ve μ indirgenmiş kütleyle bağlıdır. Kuantum mekaniksel olarak diferansiyel tesir kesiti,

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \frac{j_{saç}}{j_{gel}}\quad (5.1.4)$$

ile verilir. Burada $j_{saç}$ ve j_{gel} sırasıyla saçılan ve gelen olasılık akılarıdır. Olasılık akı yoğunluğu

$$j = \frac{i\hbar}{2\mu} [\Psi^* \nabla \Psi - \Psi \nabla \Psi^*]\quad (5.1.5)$$

ile verilir.

Bu koşullar altında gelen akı $\frac{\hbar k}{\mu}$, her bir katı açılı başına saçılan akı $\frac{\hbar k}{\mu}|f|^2$ dir. Diferansiyel tesir kesiti, $\frac{d\sigma}{d\Omega}$, birim katı açılı başına saçılan akının gelen akıya oranıdır ve

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \frac{j_{sc}}{j_{gel}} = |f(\theta, \phi)|^2 \quad (5.1.6)$$

ifadesiyle verilir [33]. Çoklu kanal saçılmasında ise, herhangi bir i . kanala gelen bir parçacığı tanımlayan dalga fonksiyonu Ψ_i ,

$$\Psi_i \approx \sum_j \frac{1}{(4\pi v_j)^{1/2}} (e^{-ik_j r \delta_{ij}} - S_{ij} e^{ik_j r}) \quad (5.1.7)$$

olarak yazılabilir. Burada toplam, tüm olası (açık) kanalları kapsar. N tane açık kanalı olan bir sistemin, Ψ_i dalga fonksiyonunun asimptotik davranışının belirlenmesi için, N tane S_{ij} katsayısının bilinmesi gerekir. Böylece tüm sistemin dalga fonksiyonunu tanımlamak için $N \times N$ adet S_{ij} katsayılarının bilinmesi gerekir. Bu sabitler bir E enerjisinde sistemin saçılma matrisini oluştururlar. Bir birim matrisi olan S_{ij} saçılma matrisi, dalga fonksiyonunun bütün asimptotik davranışını tanımlar ve herhangi bir $i \rightarrow j$ geçişi için, olasılık genliği olarak adlandırılır. Böylece geçiş olasılığı veya kısmi diferansiyel tesir kesitleri

$$P_{i \rightarrow j}(E) = |S_{i \rightarrow j}(E)|^2 \quad (5.1.8)$$

şeklinde hesaplanabilir.

Eğer, tüm J değerleri için kısmi tesir kesitleri (reaksiyon olasılıkları) biliniyorsa; toplam (integral) tesir kesitleri, tüm J değerleri üzerinden bu kısmi diferansiyel tesir kesitlerinin toplanmasıyla

$$\begin{aligned}
\sigma_{i \rightarrow j}(E) &= \frac{\pi}{k_i^2} \sum_{J=0}^{\infty} (2J+1) P_{i \rightarrow j}^J(E) \\
&= \frac{\pi}{k_i^2} \sum_{J=0}^{\infty} (2J+1) \left| S_{i \rightarrow j}^J - \delta_{ij} \right|^2
\end{aligned} \tag{5.1.9}$$

şeklinde elde edilir.

5.1.1. J-Kayma Metodu

Denklem (5.1.19) da görüldüğü gibi toplam tesir kesitinin hesaplanabilmesi için bütün J (toplam açısal momentum kuantum sayısı) değerleri için saçılma matrisi elemanlarının bilinmesi gerekir. Ancak kuantum mekaniksel olarak $J > 0$ değerleri için zamana bağlı Schrödinger denklemini çözmek çok güçtür. Bu nedenle bir takım yaklaşım teknikleri geliştirilmiştir. Bu tekniklerde $J=0$ kuantum durumu için hesaplanan S-matrisi elemanlarından faydalanılarak $J > 0$ kuantum durumlarına karşılık gelen S-matrisi elemanları hesaplanmaktadır. Bu tekniklerden en basiti J -kayma metodudur. Bu metotta $J > 0$ için toplam reaksiyon ihtimaliyetleri $J=0$ kuantum durumu için hesaplanan reaksiyon ihtimaliyetleri cinsinden

$$P^J(E) = P^{J=0}(E - E_{shift}^J) \tag{5.1.1.1}$$

olarak hesaplanmaktadır [34,35]. Tanımlanan shifting enerjisi;

$$E_{shift}^J = \frac{\hbar^2 J(J+1)}{2\mu_{\alpha} R_0^2} \tag{5.1.1.2}$$

ile verilir. Burada R_0 , $A-BC$ 'nin denge mesafesi ve μ_{α} $A-BC$ sisteminin indirgenmiş kütesidir. Yapılan çalışmalarda J -kayma metodunun minimum enerji yolu üzerinde bariyeri olan potansiyeller için iyi sonuçlar verdiği, ancak bariyersiz potansiyeller için uygun olmadığı görülmüştür[36].

5.1.2. Capture Modeli

Balint-Kurti ve diğ. [37] tarafından minimum enerji yolu üzerinde bariyeri olmayan potansiyeller için $J > 0$ kuantum durumları için reaksiyon ihtimaliyetlerini $J=0$ durumu ihtimaliyetleri cinsinden

$$P^J(E) = P^{J=0}(E - V_J^*) \quad (5.1.2.1)$$

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

$$V_J^{eff}(R) = \langle vj | V | v' j' \rangle + \frac{\hbar^2}{2\mu R_B^2} J(J+1) \quad (5.1.2.2)$$

efektif potansiyelinin bariyer yüksekliğidir. R_B potansiyel bariyerinin konumunu göstermektedir.

5.2 Reaksiyon Hız Sabitleri

Hız sabiti, genel anlamda reaksiyona giren parçacıkların konsantrasyonunun veya ürünlerin konsantrasyonunun ya da reaksiyona girenlerden birinin konsantrasyonundaki değişimi olarak tanımlanır. Bir $A+BC \rightarrow AB+C$ reaksiyonu için reaksiyon hız sabiti

$$-\frac{d[n_A]}{dt} = -\frac{d[n_{BC}]}{dt} = +\frac{d[n_C]}{dt} = +\frac{d[n_{AB}]}{dt} = \sum_{i,j} k_{i,j} [n_A][n_{BC}] \quad (5.2.1)$$

şeklinde yazılabilir [38].

Kuantum mekaniksel olarak termal hız sabitleri, Maxwell Boltzman dağılımına göre, tüm enerjiler (veya hız vektörleri) üzerinden toplam tesir kesitlerinin integre edilmesi ile elde edilir.

$$k(T) = \int_{v=0}^{\infty} E \sigma(E) f(E, T) dE \quad (5.2.2)$$

Burada $f(E, T)$, Maxwell Boltzman dağılımı fonksiyonudur. Bireysel kuantum seviyeleri arasındaki geçişlerde termal hız sabitleri

$$k_{i \rightarrow j}(T) = 4\pi \left(\frac{\mu}{2\pi kT} \right)^{3/2} \left[N_0 \int_{v=0}^{\infty} \sigma_{i \rightarrow j}(E) E^3 e^{-\mu v^2 / 2kT} dE \right] \quad (5.2.3)$$

ifadesiyle hesaplanırlar. Termal hız sabiti, her hangi bir sıcaklık değerinde, bir kimyasal reaksiyonun oluşum hızıdır. Bu nedenle, özellikle serbest radikalleri içeren reaksiyonlar için deneysel olarak saptanması zordur. *A-BC* reaktif saçılması için reaksiyon hız sabitleri;

$$k_{v,j}(E_c) = \frac{d_f}{k_B T} \left(\frac{8}{\pi \mu k_B T} \right)^{1/2} \times \int dE_c E_c e^{-E_c/k_B T} \sigma_{v,j}(E_c) \quad (5.2.4)$$

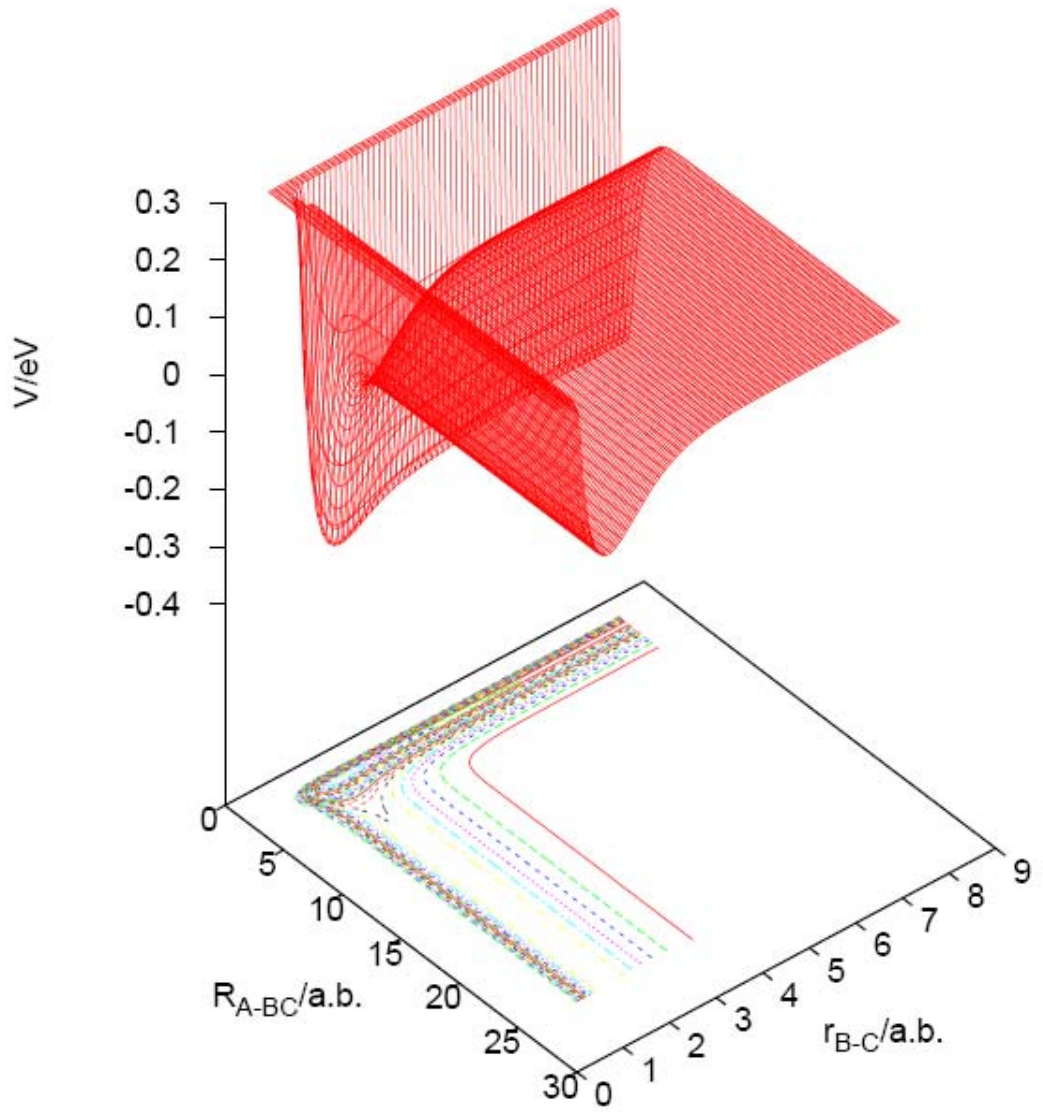
şeklindedir. Burada k_B , Boltzman sabiti ve $E_c = E - \epsilon_{v,j}$, çarpışma enerjisidir.

6. SONUC VE TARTIŞMA

$C(^1D) + H_2$ reaksiyonu şimdiye kadar birçok çalışmanın konusu olmuştur. Banares ve diğerleri [39] hem analitik bir potansiyel enerji yüzeyi üzerinde yarı-klasik yörünge hesaplamalarını hem de Bussey Honvault ve diğerlerinin [40] ab initio potansiyel enerji yüzeyi üzerinde zamandan bağımsız kuantum mekaniksel ve yarı-klasik yörünge hesaplamalarını gerçekleştirmişlerdir. Lio ve Guo [41], $J=0$ kuantum durumu için $C(^1D) + H_2$ esnek olmayan ve reaktif saçılma olayları için kuantum dalga paketi hesaplamalarını geliştirmişlerdir. Söz konusu reaksiyon İstatistik metot kullanılarak Manolopoulos ve diğerleri tarafından incelenmiştir.[42] Ancak bu çalışmalarda, bireysel kuantum seviyeleri arasındaki geçiş ihtimaliyetleri, tesir kesitleri ve reaksiyon termal hız sabitleri hesaplanmamıştır.

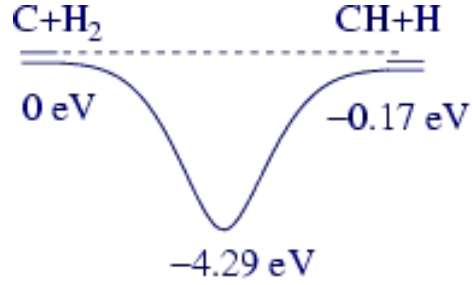
Potansiyel enerji yolu üzerinde derin bir potansiyel kuyusu bulunan kovalent bağlı atomları içeren reaksiyonlara “Insertion reaksiyonlar” denir. Insertion reaksiyonlarda gelen atom hedef molekülle, moleküler eksene dik bir şekilde yaklaşarak etkileşir ve minimum reaksiyon yolu üzerinde herhangi bir bariyer ile karşılaşmaz. Bu tip kimyasal reaksiyonlarda bir kimyasal bağ bozulmakta ve iki yeni bağ oluşmaktadır. Bu nedenle bu reaksiyonları modellemek teorik olarak oldukça zordur. Bu tip reaksiyonlarda, ilk olarak bir ara kompleks oluşmakta ve daha sonra ana ürün bir kompleksin ayrışması veya bir eleme işlemi sonucunda meydana gelir. Bu iki işlem birbirinden bağımsız, ancak ardı ardına meydana gelir. Son yıllarda yapılan çalışmalar, bu tip reaksiyonların kuantum dalga paketi metodu ile kolaylıkla ele alınabilir olduğunu göstermektedir.

Atomik karbon ve hidrojen molekülü arasındaki reaksiyon ($C(^1D) + H_2$) astrokimyada oldukça önemli bir rol oynar. CH_2 molekülü kendine has spektroskopik ve kimyasal özellikleri ile organik kimyada prototip molekül olarak kabul edilir. Karbon atomunun elektronik karakterine bağlı olarak, $C + H_2$ reaksiyonu değişik elektronik enerji durumları üzerinden gerçekleşir. Ancak singlet D durumu ile triplet P durumu en çok çalışılan elektronik durumdur. Şekil 6.1 de görüldüğü gibi reaksiyon çok derin bir potansiyel kuyusu boyunca ilerler. Reaksiyon yolu üzerinde bariyersiz derin bir potansiyel kuyusunun olması C atomu ile H_2 molekülünün çok uzun-ömürlü, yarı kararlı ve reaktif CH_2 kompleksinin oluşmasına yol açar.



Şekil-6.1 Potansiyel enerji yüzeyinin $\gamma=180^\circ$ için üç boyutlu ve kontur çizimi

Sistemin en düşük singlet kuantum durumu (1A_1) için *ab initio* potansiyel enerji yüzeyi Launay ve diğerleri tarafından yayınlanmıştır. Sistemin minimum enerji yolu Şekil-6.2 de gösterildiği gibi 4,3 eV’luk derin bir potansiyel kuyusuna ve kolineer geometride 0,54 eV’luk bir bariyere sahiptir. Sıfır nokta enerjileri hesaba katılmadığında reaksiyon 0.17 eV’ enerjiye sahip exotermik bir reaksiyondur.



Şekil-6.2. $C(^1D) + H_2$ reaksiyonu için minimum enerji yolu [40].

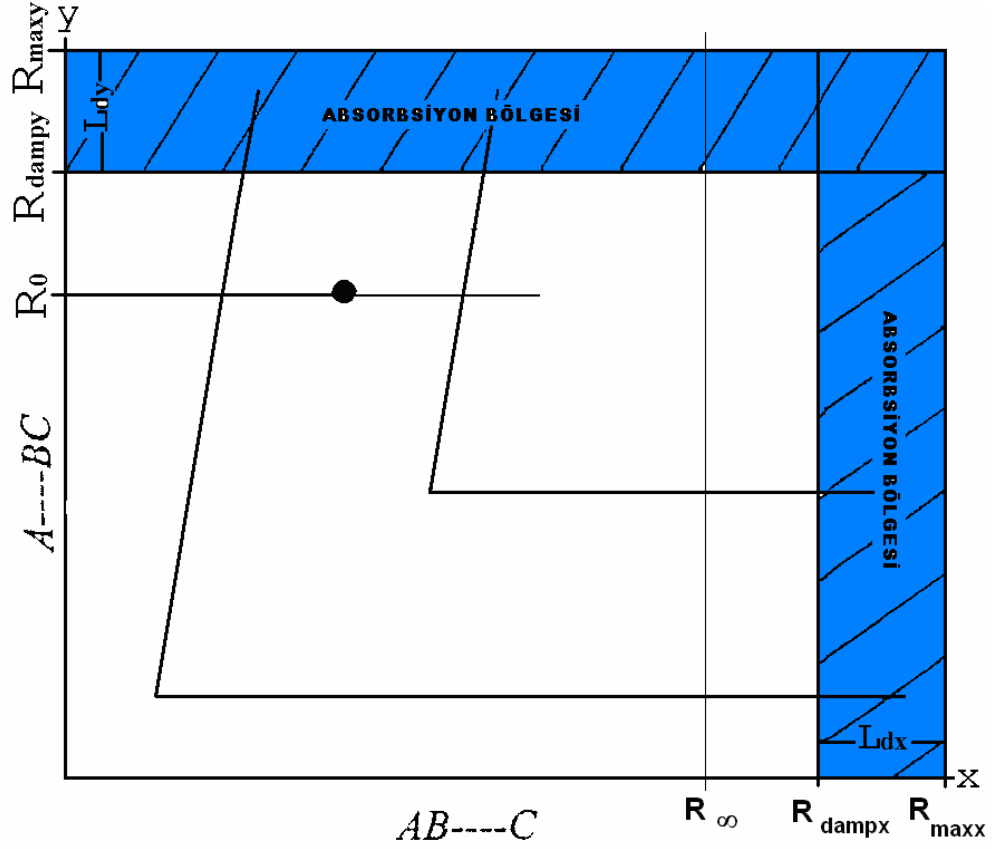
Bu çalışmada kuantum reel dalga paketi metodu kullanılarak toplam açısal momentum kuantum sayısının sıfır değeri için ($J=0$) $C(^1D) + H_2$ reaktif saçılmasında bireysel kuantum seviyeleri arasındaki reaksiyon ihtimaliyetleri ve toplam reaksiyon ihtimaliyetleri (diferansiyel tesir kesitleri) hesaplandı. Daha sonra Capture Modeli [43], kullanılarak, $J>0$ kuantum durumları için toplam reaksiyon ihtimaliyetleri hesaplandı. Bütün J kuantum durumları üzerinden diferansiyel tesir kesitleri toplanarak toplam reaksiyon tesir kesitleri hesaplandı. Elde edilen toplam tesir kesitlerinin Boltzmann dağılımına göre mevcut olan enerji aralığı üzerinden toplamı alınarak reaksiyon hız sabitleri hesaplandı.

Reaktif saçılmanın zamana bağlı kuantum metodu ile incelenmesinde başlangıç dalga fonksiyonu giriş kanalının asimptotik bölgesine yerleştirilir. Dalga paketinin potansiyel enerji yüzeyi üzerinde ilerlemesini sağlamak için bir kinetik enerji verilir ve zamana bağlı Schrödinger denklemi reel dalga paketi metodu ile tekrarlanan küçük zaman adımları için çözülerek dalga paketinin potansiyel enerji yüzeyi üzerinde yayılımı sağlanır. Dalga paketi potansiyel enerji yüzeyi üzerinde ilerlerken bir kısmı potansiyel bariyerini aşarak reaktif saçılmaya sebep olacaktır. Bu nedenle kuantum mekaniksel olarak ürün kanalının (reaktif kanalın) asimptotik bölgesinde hesaplanan olasılık akı yoğunluğunun gelen akı yoğunluğuna oranı reaktif saçılma ihtimaliyetini verecektir. Bu amaçla, reaksiyonun ürün kanalının asimptotik bölgesinde Şekil-6.3’ de gösterildiği gibi bir analiz çizgisi (R_∞) seçildi ve her zaman adımında bu analiz çizgisi üzerinde dalga fonksiyonu analiz edildi. Dalga paketinin yayılımına bütün dalga paketi

etkileşme bölgesinden ayrılıncaya kadar devam edildi. Bunun için her zaman adımında dalga fonksiyonunun normu kontrol edildi. Hesaplamalar için kullanılan parametreler Tablo–1’ de verilmiştir.

Tablo–1. Hesaplamalar için kullanılan parametreler

Parametre Tanımı	<i>Parametre Gösterimi ve Değeri</i>	
	(Atomik Birimler cinsinden verilmiştir)	
Saçılma koordinat aralığı	$R_{min}=0$	$R_{max}=12.5$
R üzerindeki grid noktalarının sayısı	127	
İki atomlu koordinat aralığı	$r_{min}=0.5$	$r_{max}=11.5$
r üzerindeki grid noktalarının sayısı	119	
Açısal baz fonksiyonlarının sayısı	60	
Başlangıç dalga paketinin merkezi	$R_0=6.0$	
Gausyen genişlik faktörü	$\sigma=1.2$	
Başlangıç kinetik enerji	$E_0=0.01$	
Analiz çizgisinin konumu	$R_\infty=8.0$	
Δt	50	
Toplam Yayılım Zamanı	40 000	



Şekil-6.3. Potansiyel enerji yüzeyi üzerinde koordinat parametreleri

Şekil-6.4'te toplam enerjinin bir fonksiyonu olarak $C(^1D) + H_2(v=0, j=0) \rightarrow CH(v'=0, j') + H$ reaksiyonu için bireysel kuantum seviyeleri arasındaki reaktif saçılma ihtimaliyetleri verilmiştir. Reaksiyon olasılıkları, çarpışma enerjisiyle azalan bir temel yapı (background) üzerine yerleşmiş ve özellikle düşük enerji bölgesine yerleşmiş çeşitli keskin rezonansları içermektedir. Ürün dönme kuantum sayısı arttıkça reaksiyon ihtimaliyetlerinin çok değişmediği ve eşik davranışı sergilemediği görülmektedir.

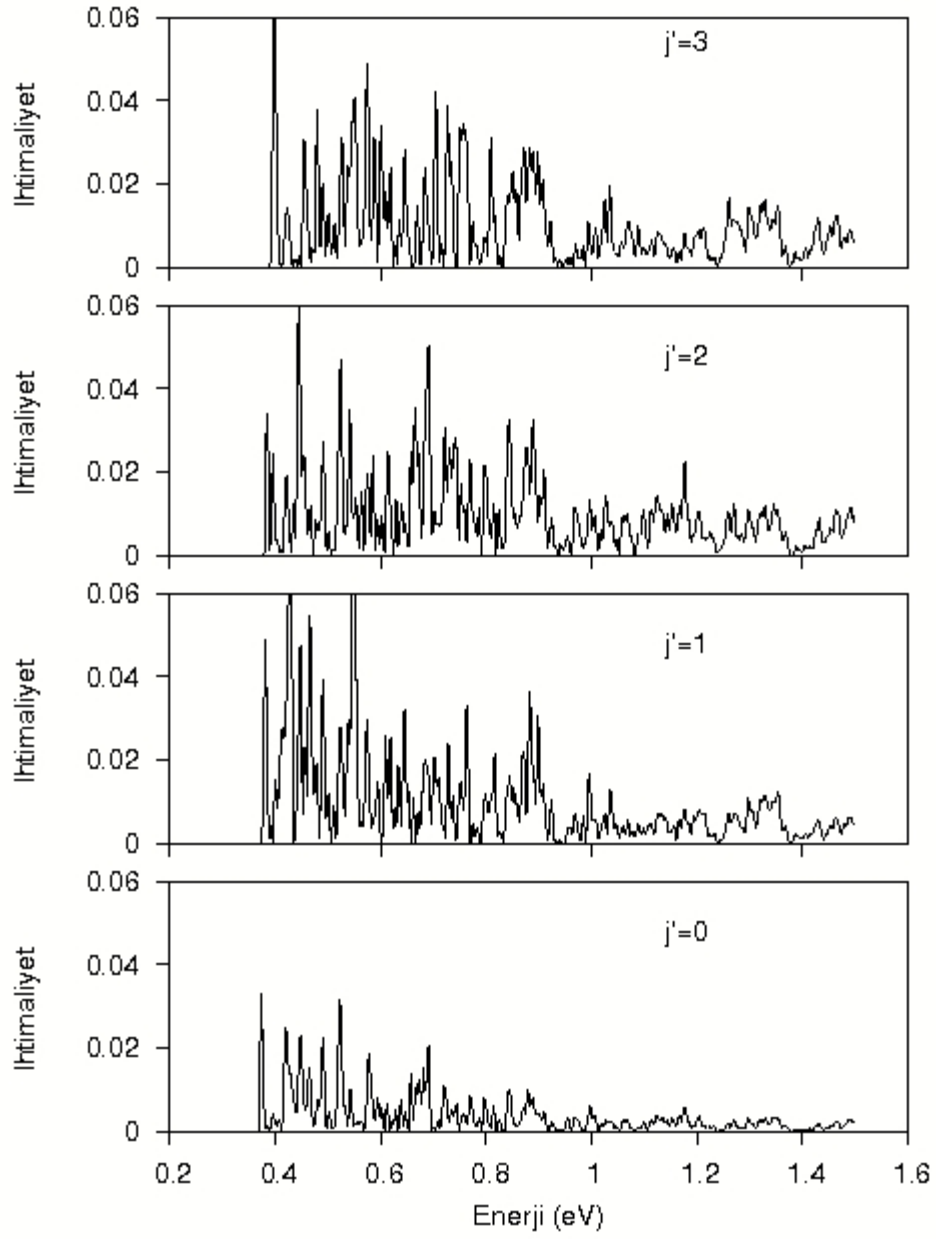
Şekil-6.5 te toplam enerjinin bir fonksiyonu olarak $C(^1D) + H_2(v=0, j=0) \rightarrow C(^1D) + H_2(v', \Sigma j')$ için reaksiyon ihtimaliyetleri verilmiştir. Şekilde görüldüğü gibi, bütün ürün dönme kuantum durumları üzerinde toplanmasına rağmen geçiş olasılıklarındaki temel yapı değişmemiş ve rezonans yapılar kaybolmamıştır. Dolayısıyla reaktif saçılma ihtimaliyetlerinin ürün dönme kuantum durumlarına bağlı olarak değişmediği görülmektedir. Ancak farklı ürün titreşim kuantum durumları (v') karşılaştırıldığında reaktif saçılma ihtimaliyetlerinin ürün titreşim kuantum sayısına bağlı değiştiği görülmektedir. Ayrıca, $v'=0$

kuantum durumunda eşik davranışı gözlenmezken $v' > 0$ kuantum durumlarının tamamında reaktif saçılma ihtimaliyetleri eşik davranışı göstermektedir. Şekil-6.4 ve Şekil-6.5 birlikte değerlendirildiğinde potansiyel enerji yüzeyi ürün kanalında derin bir potansiyel kuyusuna sahip olduğundan, reaksiyon ihtimaliyetlerinin daha ziyade ürün titreşim kuantum durumlarına bağımlılık göstermesi beklenen bir sonuçtur.

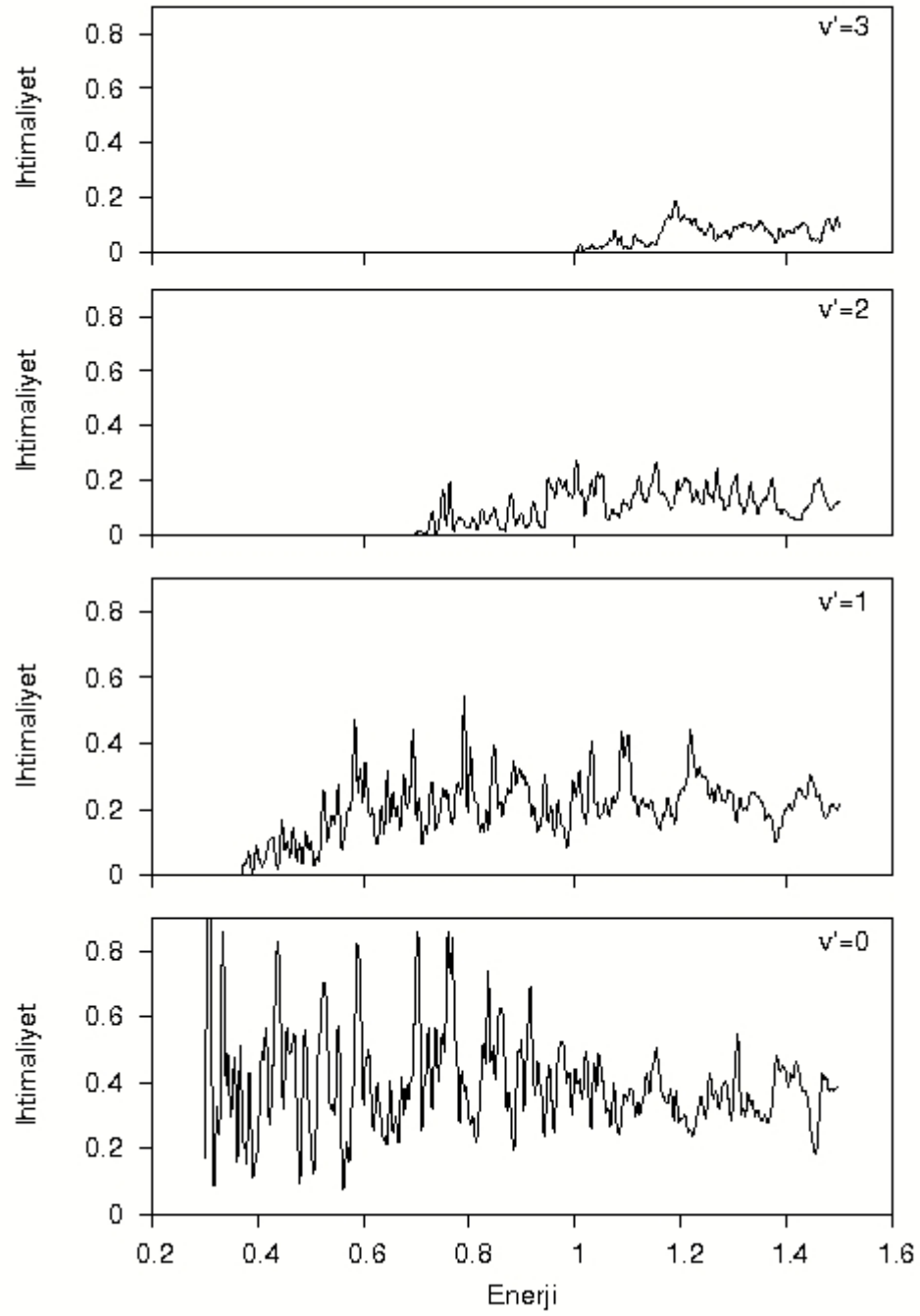
Şekil-6.6 da 0.3-1.5 eV enerji aralığında ortalaması alınmış ürün dönme kuantum dağılımları gösterilmektedir. Şekilde görüldüğü gibi ürün dönme kuantum sayısının bir fonksiyonu olarak reaksiyon ihtimaliyetleri hızlı değişmeyen bir yapı göstermektedir. Ancak farklı ürün titreşim kuantum durumları için ürün dönme kuantum dağılımları karşılaştırıldığında, v' artıkça, daha az ürün dönme kuantum durumunun uyarıldığı görülmektedir.

Şekil-6.7 de $C(^1D) + H_2(v = 0, j = 0) \rightarrow C(^1D) + H_2$ reaktif saçılması için bütün ürün titreşim ve dönme kuantum durumları üzerinden toplanmış reaksiyon ihtimaliyetleri (kısmi diferansiyel tesir kesitleri) verilmiştir. Şekilde görüldüğü gibi toplam geçiş olasılıkları enerjiye bağlı olarak artmaktadır. Ayrıca reaktif saçılma ihtimaliyetleri bütün enerji aralığı üzerinde çok keskin pikler (rezonans yapı) sergilemektedir. Reaksiyon ihtimaliyetlerinde görülen bu rezonans yapılar potansiyel enerji yüzeyinin bir karakteristiğidir. CH_2 kompleksi derin bir potansiyel kuyusuna sahip olduğundan C atomunun öteleme hareketi geçici olarak ve önemli ölçüde bu potansiyel kuyusuna ait titreşim modları tarafından yavaşlatılmakta ve böylece reaksiyon ihtimaliyetlerinde ani değişimler meydana gelmektedir. Şekil-6.2 de gösterildiği gibi $C+H_2$ kanalının asimptotik enerjisi $CH+H$ kanalının asimptotik enerjisinden daha büyüktür. Hatta sıfır nokta enerjileri dikkate alındığında bile bu durum değişmemektedir. Dolayısıyla $C+H_2$ reaksiyonu exotermik bir reaksiyondur. Bu nedenle toplam reaksiyon ihtimaliyetlerinde eşik davranışının görülmemesi reaksiyonunun güçlü bir exotermik reaksiyon olmasından kaynaklanmaktadır.

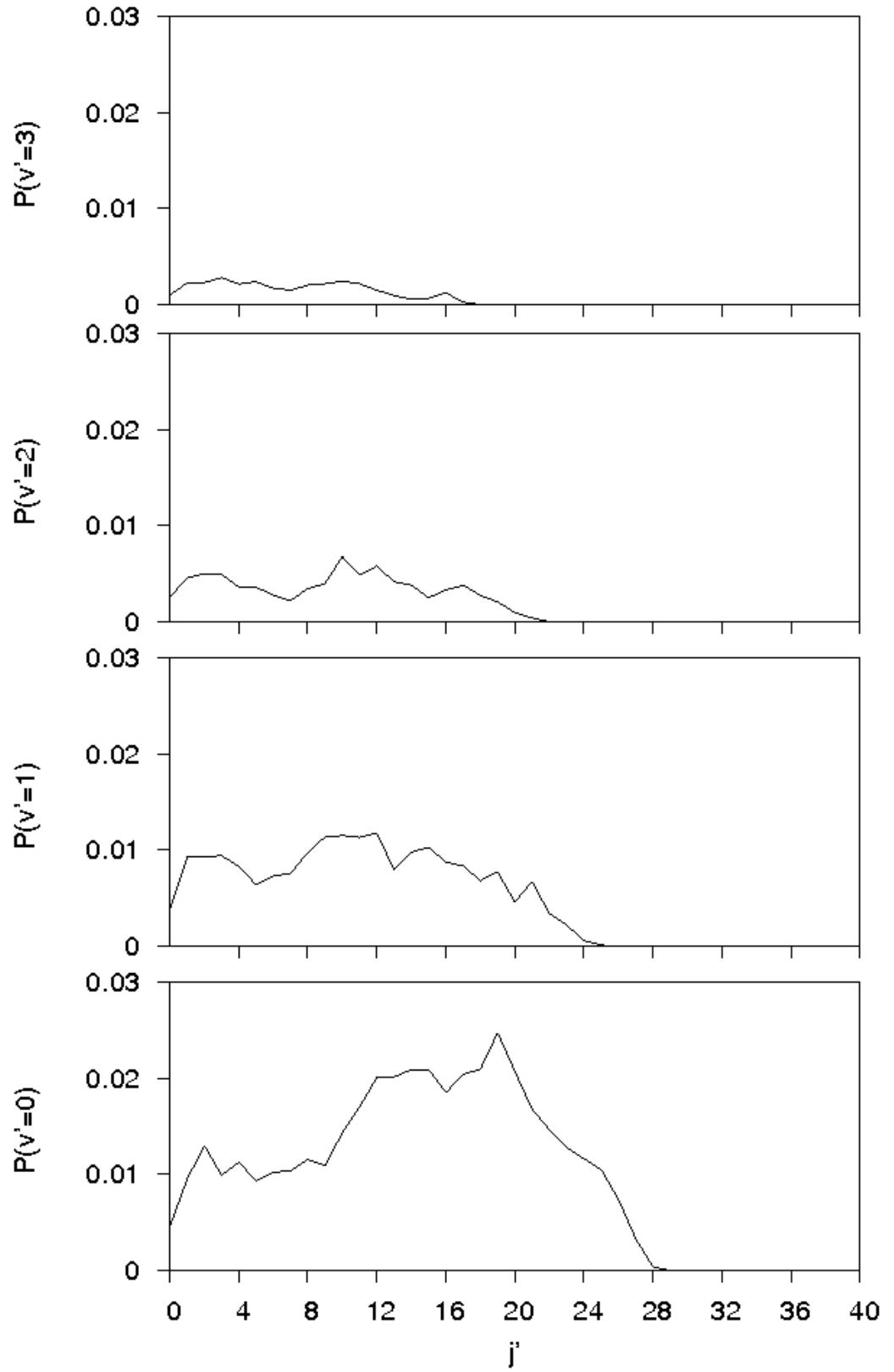
Şekil-6.8'de H_2 molekülünün $v = 0, j = 0$ kuantum durumuna karşılık gelen integral tesir kesitleri verilmiştir. Tesir kesitleri bariyersiz bir reaksiyon için beklendiği gibi enerjiye bağlı olarak artmaktadır ve tesir kesitleri eşik (threshold) davranışı göstermektedir. Reaksiyon ihtimaliyetlerinde görülen rezonans yapı toplam tesir kesitlerinde de görünmektedir. Şekil-6.9'da reaksiyon hız sabitlerinin sıcaklığa bağlı değişimleri gösterilmektedir. Termal hız sabitleri sıcaklığa bağlı olarak lineer bir şekilde artmakta ve eşik davranışı göstermektedir.



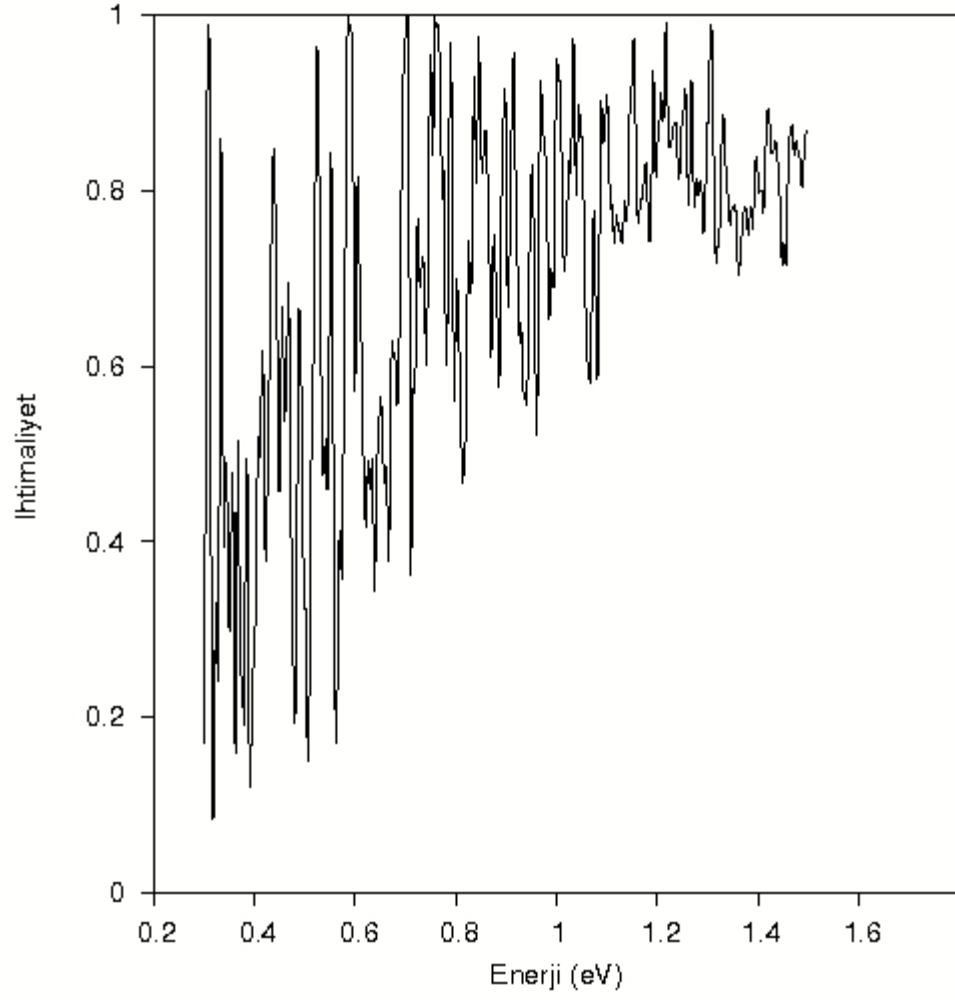
Şekil-6.4. $C(^1D) + H_2(v = 0, j = 0) \rightarrow CH(v' = 0, j') + H$ reaksiyonu için reaksiyon ihtimaliyetleri



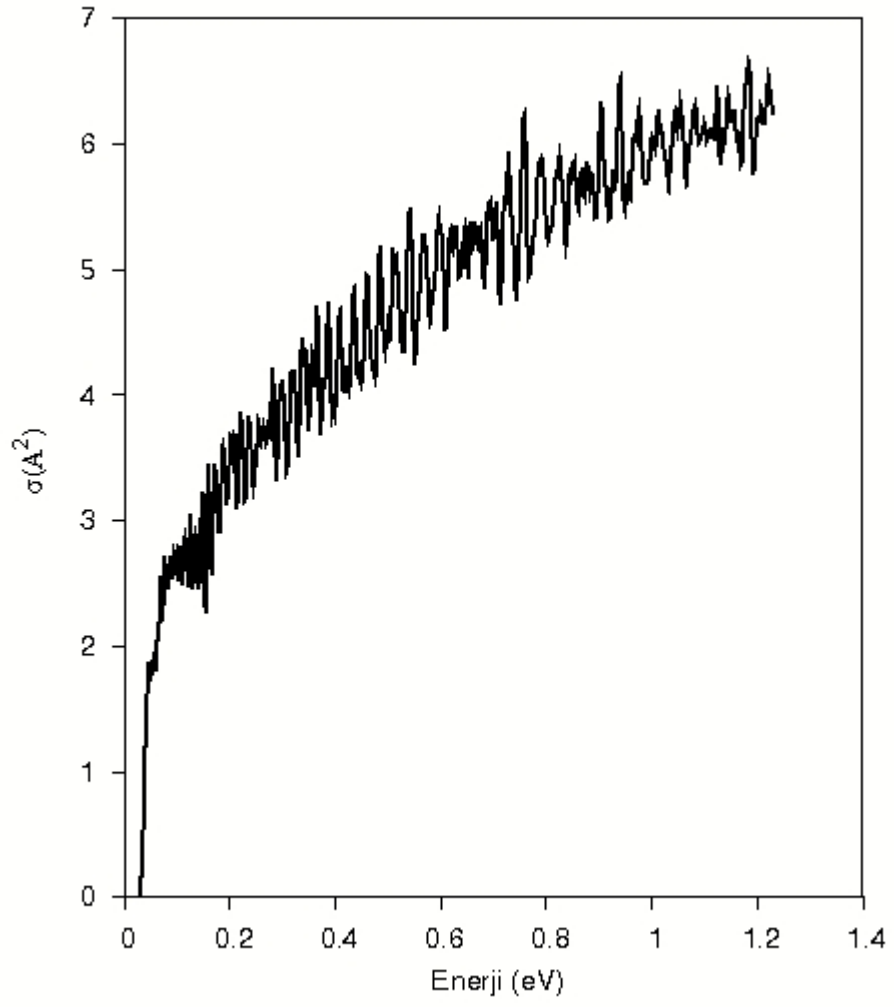
Şekil-6.5. $C(^1D) + H_2(v = 0, j = 0) \rightarrow CH(v', \Sigma j') + H$ reaksiyonu için reaksiyon ihtimaliyetleri



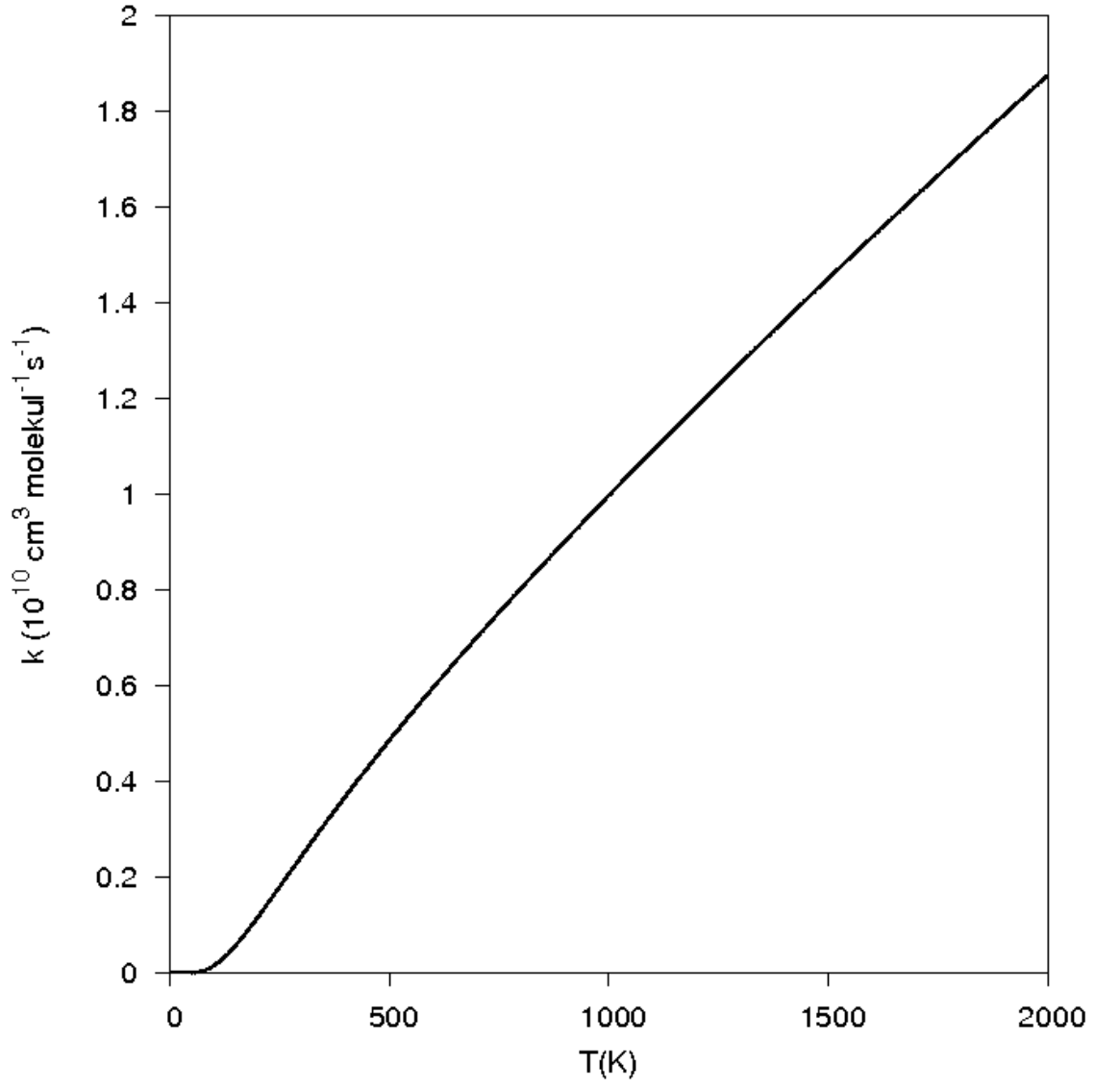
Şekil-6.6. Bütün enerji aralığı üzerinden ortalama alınarak hesaplanan ürün dönme kuantum durumu dağılımları



Şekil-6.7. Bütün ürün kuantum durumları üzerinden toplanmış, $C(^1D) + H_2(v=0, j=0) \rightarrow CH(\Sigma v', j') + H$ reaksiyon ihtimaliyetleri



Şekil-6.8. Toplam reaksiyon tesir kesitlerinin çarpışma enerjisine göre değişimi



Şekil-6.9. Reaksiyon hız sabitlerinin sıcaklığa göre değişimi

KAYNAKLAR

- 1- Goldberger, M.L. and Watson, K. M., 1964, Collision Theory (Willey, Newyork) 256s.
- 2- Taylor, J. R., 1972, The Quantum Theory of Nonrelativistic Collisions (Willey, Newyork) 427s.
- 3- Gordon, R.G., 1971, Quantum Scattering Using Piecewise Analytical Solutions, Methods in Comp. Phys.,10,81.
- 4- Baer, M., 1985, The General Theory of Reactivite Scattering: The Differencial Equation Approach, Theory Chemical Reaction Dynamics, CRC Pres, Inc., Baco Raton, Florida, 156s
- 5- Ranking, C.C. and Light, J.,1969, Quantum Solution of Collinear Reactive Systems: $H+Cl_2$ to $HCl + Cl$, Chem. Phys. Lett., 51,1701.
- 6- Pack, R.T. and Parker, G.A., 1987, Quantum Reactive Scattering in Three Dimensional Using Hyperspherical (Aph) Coordinates Theory, J. Chem. Phys., 87,3888-3919.
- 7- Kupperman, A. And Hipes, P.G., 1986, Three Dimensional Quantum Mechanical Reactive Scattering Hyperspherical Coordinates, J. Chem. Phsy.,84,5692.
- 8- Baer, M. and Kouri, D.J., 1971, Exact Quantum Cross Sections for A 3- Dimensional Angle Dependent Model for 3 Body Rections Chem. Phys. Lett.,11,238.
- 9- Saxon, R.P. and Light, J.C., 1972, Quantum Calculations of Planar Reactive $H + H_2$.2. Application J. Chem. Phys., 56,3835.
- 10- Elkowitz, A.B. and Wyatt, R.E., 1975, Quantum Mechanical Reaction Cross Sections for The Three- Dimesional Hydrogen Exchange Reaction J.Chem. Phys.,62,2504.
- 11- Kosloff, D. and Kosloff, R., 1983, A Fourier Method Solutions for The Time Dependent Schrödinger Equations as A Tool in Molecular Dynamics J. Comput. Phys., 52,35.

- 12- Mazur, J. and Rubin, J.R., 1959, Quantum- Mechanical Calculation of The Probability of An Exchange Reaction for Constrained Linear Encounters, J. Chem. Phys., 31,1395.
- 13- Edward, A. Mc Collough, Jr. and Wyatt,R.E., 1969, Quantum Dynamics of The Collinear (H, H₂) Reaction, J. Chem. Phys., 51,1253.
- 14- Tal-Ezer, H. and Kosloff, R., 1984, an Accurate and Efficient Scheme for Propagation The Time Dependent Schödinger Equation, J. Chem. Phys., 81,3967.
- 15- Gray, .S.K., Balint- Kurti, G.G., 1998, Quantum Dynamics With Real Wave Packets, Including Application to Three Dimensional (J=0) D + H₂ → HD +H Reactive Scattering J. Chem. Phys., 108,950.
- 16- Pillig, J.M., and Seakings, W.P., 1999, Reaction, Kinetics School of Chem., University of Leeds Oxford Universty Press, 305s.
- 17- Oturak, H., 2002, Ne + H₂⁺ İnelastik Saçılmasının Zamana Bağlı Kuantum Metodu ile İncelenmesi, Doktora Tezi, Süleyman Demirel Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü 66s.
- 18- Göğtaş, F., 1995, Time- Dependent Quantum Dynamics of Reactive Scattering LiHF→ LiFH, Ph. D.Thesis, Univesity of Bristol, 195s.
- 19- Feit, M. D., Fleck, J.A.and Steiger, A., 1982, Solution of The Schrödinger Equation by A Spectral Method, J. Compt. Phys., 47,412.
- 20- Mahaparata, S.and Sathyamurthy, N., 1997, Negative Imaginary Potentials in Time- dependent Quantum Molecular Scattering J. Chem. Phys.,93,773-779.
- 21- Kosloff, R., 1988, Time-Dependent Quantum Mechanical Methods for Molecular Dynamics, J. Chem. Phys., 52,35.
- 22- Balint-Kurti, G.G., Göğtaş, F., Mort, S.P., Offer, A.R., Lagona, and Garvasi, O., 1993, A Comparasion of Time-dependent and Time-independent Quantum Reactive Scattering Li + HF → LiF+ H, Model Calculations, J. Chem. Phys., 99,9567.
- 23- Gray, S.K. and Monolopoulos, D.E., 1996, Symplectic Intecrators Tailored to The Time-dependent Schrödinger Equation J. Chem. Phys., 104,7099.
- 24- Gray, S.K. and Verosky, J.M., 1994, Classical Hamiltonian Structures in Wave Packet Dynamics J. Chem. Phys., 100,5011.

- 25- Vibok, A. and Balint-Kurti, G.G., 1992, Parametrization of Complex Absorbing Potentials for Time- Dependent Quantum Dynamics, J. Chem. Phys., 96,8712.
- 26- Göğtaş, F., Akpınar, S., Bulut, N., 2004, Reactive Scattering and Inelastic Scattering Probabilities for The $\text{Cl} + \text{H}_2$ Scattering: Time-Dependent Calculations, J.of Molecular Structure, 676,185-192.
- 27- Neuhauser, D., Baer, M., Judson, R.S., Ve Kouri, D.J., 1990, J.Chem.Phys.,93,312.
- 28- Göğtaş,F., Balint-Kurti, Offer, A.R., 1996, Quantum Mechanical Three Dimensional Wave Packet Study of the $\text{Li}+\text{HF}\rightarrow\text{LiF}+\text{H}$ Reaction, J.Chem.Phys.,104,9567
- 29- Göğtaş,F., Balint-Kurti, G.G., and Marston, C.C., A.R., 1997, The Fourier Grid Hamiltonyen Method Based on Even Grid Numbers,Tr.J. Physics, 21,923-929.
- 30- Hankel, M, Balint-Kurti, G.G., Gray, S.K., 2000, Quantum Mecanical Calculation of product state distributions fort he $\text{O}(1\text{D}) + \text{H}_2\rightarrow\text{OH}+\text{H}$ reaction on the ground electronic state surface, J. Chem. Physc., 113, 9658.
- 31- Karoğlu, B., 2003, Kuantum Mekanîğine Giriş, Ankara 260s.
- 32- Atkins, P.W., 1979, Physical Chemistry, Oxford Universty Press, Oxford.
- 33- Marmier, P., and Sheldon, E., Scattering and Reaction Models Physics of Nuclei and Particles, Academic Press, in Newyork and London, 2,1086s.
- 34- Bowman, J.M., 1991, Reduced Dimensionality Theory Of Quantum Reactive Scattering J.Chem.Phys., 95,4960.
- 35- Bittererova, M., Bowman, Y.M., 2000, A Wave Packet Calculation of The Effect of Reactant Rotation and Alignment on Product Branching in The $\text{O}(^1\text{D}) + \text{HCl} \rightarrow \text{ClO} + \text{H}$, $\text{OH} + \text{Cl}$ Reactions. J.Chem.Phys.,113,1.
- 36- Göğtaş, F. 2006, Time-dependnet Quantum Study of the Kinetics of the $\text{O}+\text{CN}\rightarrow\text{CO}+\text{N}$ Reaction, Chem. Phys. Lett., 425,157-162.
- 37- Miquel, I., Gonzalez, M., Sayos, R., Balint-Kurti, G.G, Gray, S. K., Goldfield, E. M., 2003, Quantum Reactive Scattering Calculations of Cross Sections and Rate Constants for the $\text{N}+\text{O}_2\rightarrow\text{NO}+\text{O}$ Reaction, J. Chem. Phys. 118,3111.
- 38- Demir, M., 2006, Fırat Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi.

- 39- Banares, L., Aoiz, F.J., Vazquez, S.A., Ho, T.S., Rabitz, H., 2003, Quasi-Classical Trajectory Calculations on A Fast Analytic Potential Energy Surface For The $C(^1D)+H_2$ Reaction, Chem. Phys. Lett. 374,243.
- 40- Bussey-Honvault, B., Honvault, P., Launay, J.M., 2001, A Study of The $C(^1D)+H_2 \rightarrow CH+H$ Reaction : Global Potential Energy Surface and Quantum Dynamic, J.Chem.Phys., 115,10701.
- 41- Lin, S.Y., Guo, H. 2003, Quantum Wave Packet Study of Reactive and inelastic Scattering Between $C(^1D)$ and H_2 . J. Chem.Phys., 119,11602.
- 42- Edward, J. Reckham. Tomas Gonzalez-Lezana, and David E. Monolopoulos, 2003, A Rigorous Test of The Statistical Model for Atom-Diatom Insertions Reactions, J. Chem. Phys. 119,12895.
- 43- Defazio, P., Petrongolo, C., 2003, Dynamics of The $N(D^2) + H_2$ Reaction on The (x) Over-Tilde (2) A Surface, Propagating Real Wave Packets with an Arccos Mapping of The Hamiltonian, J. Theor. Compt. Chem., 2,547.