

T.C
FIRAT ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**ATOM-İKİ ATOMLU MOLEKÜL ETKİLEŞMELERİNİN
STEREO-DİNAMİK ÖZELLİKLERİNİN ARAŞTIRILMASI**

Duygu ÇİMENÖĞLU

Yüksek Lisans Tezi
Anabilim Dalı: Fizik
Programı: Atom ve Molekül Fiziği
Danışman: Prof. Dr. Niyazi BULUT

MAYIS-2014

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

**ATOM-İKİ ATOMLU MOLEKÜL ETKİLEŞMELERİNİN STEREO-DİNAMİK
ÖZELLİKLERİNİN ARAŞTIRILMASI**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Duygu ÇİMENÖĞLU

(121114106)

Tezin Enstitüye Verildiği Tarih: 09.05.2014

Tezin Savunulduğu Tarih: 28.05.2014

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Niyazi BULUT (F.Ü.)

Diğer Jüri Üyeleri: Prof.Dr. Sinan AKPINAR

Doç.Dr. Sefa KAZANÇ

MAYIS 2014

ÖNSÖZ

Lisansüstü öğrenimim boyunca ve “**Atom-İki Atomlu Molekül Etkileşmelerinin Stereo-Dinamik Özelliklerinin Araştırılması**” adlı yüksek lisans tezimi hazırladığım süreçte değerli bilgileri ve tecrübeleri ile bana her zaman yön veren, benden maddi ve manevi desteklerini esirgemeyen çok değerli hocam ve danışmanım Prof. Dr. Niyazi BULUT’ a sonsuz saygı, sevgi ve teşekkürlerimi sunarım.

Sadece eğitimim süresince değil, hayatımın her anında verdiğim kararlarda bana güvenen, daima yanımda olan ve dualarını hiçbir zaman üzerimden eksik etmeyen, haklarını hiçbir zaman ödeyemeyeceğim; başta babam Ali ÇİMENÖĞLU ve annem Sema ÇİMENÖĞLU olmak üzere tüm aile fertlerime ve dayım Murat TAŞDELEN’e sevgi, saygı ve teşekkürü bir borç bilirim.

Tezimi hazırladığım süreçte benden yardımlarını ve desteğini esirgemeyen ekip arkadaşım M.Hanifi KEBİROĞLU’na, lisans ve lisansüstü öğrenimim boyunca her koşulda hep yanımda olan, sevgi ve desteklerini esirgemeyen can arkadaşlarım Güneş BAŞBAĞ, Fatih SARIHAN ve Akif SATILMIŞ’ a sevgi ve teşekkürlerimi sunarım.

Ayrıca, bu tez çalışmasında kullanılan dataların üretilmesinde katkıları geçen Dr.Octavio RONCERO’ ya teşekkür ederiz.

Bu tez çalışması TÜBİTAK (TBAG-112T827 numaralı) proje tarafından desteklenmiştir.

Duygu ÇİMENÖĞLU
ELAZIĞ – 2014

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa No</u>
ÖNSÖZ	II
İÇİNDEKİLER.....	III
ÖZET	IV
SUMMARY	V
ŞEKİLLER LİSTESİ	VI
1.GİRİŞ.....	1
2.ATOM-İKİ ATOM ETKİLEŞMELERİ.....	4
2.1.Klasik Yörünge Metodu.....	6
2.2. Yarı-Klasik Metot.....	7
2.3. Kuasiklasik Yörünge Metodu.....	7
2.4. Kuantum Mekaniksel Metot	9
3. STEREO-DİNAMİK	20
3.1. Stereo-Dinamiğin Klasik Olarak Tanımlanması	22
3.2. Stereo-Dinamiğin Kuantum Tanımlaması	25
4.DALGA PAKETİ METODUYLA STEREO-DİNAMİK	
ÖZELLİKLERİN İNCELENMESİ.....	27
5. SONUÇ VE TARTIŞMA	33
6. KAYNAKLAR.....	39
ÖZGEÇMİŞ.....	42

ÖZET

Tez çalışmamda, dalga paketi metodu kullanılarak $O^+ + H_2 \rightarrow OH^+ + H$ reaksiyonu için reaksiyon ihtimaliyetinin molekülün dönme kuantum sayısının iz düşümüne bağlı değişimi incelenip, reaksiyon tesir kesitleri ve hız sabitleri hesaplamaları yapılmıştır. Bu tür kuantum mekaniksel büyüklüklerin hesaplanması atom – iki atom etkileşmelerinin stereo-dinamiği hakkında bilgi verir. Elde edilen kuantum mekaniksel sonuçlar literatürdeki ilk teorik sonuçlar olması açısından herhangi bir karşılaştırma yapılmamıştır.

Anahtar Kelimeler: Stereo-dinamik, Reaksiyon İhtimaliyeti, Reaksiyon Tesir Kesiti, Hız Sabiti

SUMMARY

Investigation of stereodynamics properties of atom – diatom molecules interactions

In this master thesis, depending on the projection of rotational quantum number probability of reaction exchange have been investigated and reaction cross-section, rate constant have been calculated for the reaction of $O^+ + H_2 \rightarrow OH^+ + H$ by using wave packet method. This kind of calculation of quantum quantities gives information about stereodynamics properties of atom-diatom molecules interactions. The obtained quantities are the first theoretical results in the literature and has not been compared with any available data.

Key Words: Sterodynamics, Reaction Probability, Reaction Cross-section, Rate Constant

ŞEKİLLER LİSTESİ

Sayfa No

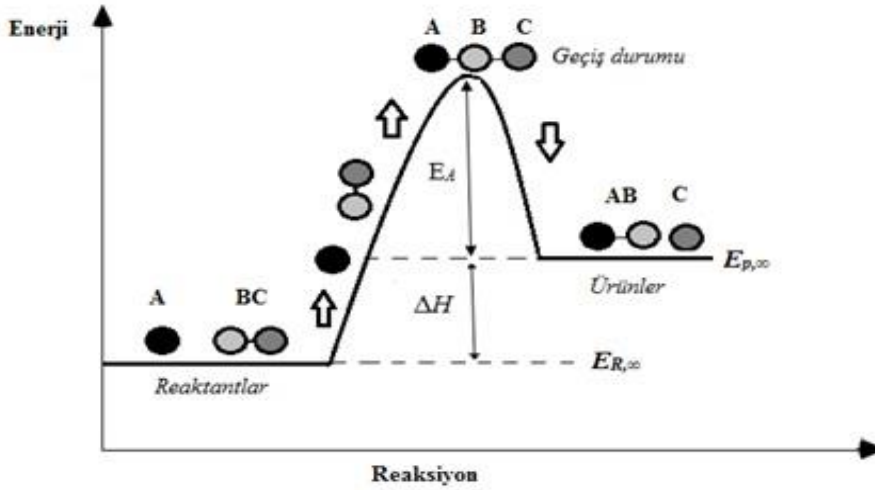
Şekil 1.1. Reaksiyon Yolu	2
Şekil 2.1. Bir A atomu ile dönme ve titreşim hareketi yapan $BC(v,j)$ molekülü arasındaki etkileşme.	5
Şekil 2.2. Reaktif saçılma tasviri	6
Şekil 2.4.1. Giriş ve çıkış kanallarında Jacobi koordinat sistemi.	12
Şekil 3.1. Yönelim	20
Şekil 3.2. Kütle merkezli koordinat sisteminde tanımlanan k,k' ve j ilişkisi	21
Şekil 5.1. $O^+ + H_2$ ($v=0, j=2, \Omega_0=0-2, J=2-20-40$) $\rightarrow OH^+ + H$ reaksiyonu için reaksiyon ihtimaliyetinin çarpışma enerjisine göre değişimi	34
Şekil 5.2. $O^+ + H_2$ ($v=0, j=1, \Omega_0=0-1, J=2-20-40$) $\rightarrow OH^+ + H$ reaksiyonu için reaksiyon ihtimaliyetinin çarpışma enerjisiyle değişimi	36
Şekil 5.3. $O^+ + H_2 \rightarrow OH^+ + H$ ($v=0, j=1-2, \Omega_0=0-2$) reaksiyonu için integral tesir kesitinin çarpışma enerjisine bağlı olarak değişimi	37
Şekil 5.4. $O^+ + H_2 \rightarrow OH^+ + H$ ($v=0, j=2$) reaksiyonu için reaksiyon hız sabitinin sıcaklıkla değişimi	38

1.GİRİŞ

Günümüzde, bilgisayarların ve paralel programlamanın gelişmesiyle beraber, atom ve moleküller arasındaki etkileşmelerde gerçekleşen fiziksel olaylardan sonra oluşan yeni ürünlerin davranışları, kuantum mekaniksel hareket denklemleri çözülerek kontrol edilebilmekte ve bireysel kuantum seviyeleri arasındaki reaksiyon tesir kesitleri, açısal momentum izdüşümleri gibi sistemin stereo-dinamik özellikleri incelenebilmektedir.

Atom ve moleküllerin bilinen özelliklerinin çoğu reaksiyon dinamiği ve saçılma sonuçlarından elde edilmektedir. Bir kimyasal değişme süreci olan kimyasal reaksiyonlar, atom-molekül, molekül-molekül ve foton-molekül etkileşmeleri sonucu "kimyasal bağların kırılması ve yeni bağların oluşumu" ile meydana gelir. Kimyasal bir reaksiyonda, reaksiyona giren moleküllerin reaksiyon sonrasında ürünlere dönüşmesi verilen bir elektronik düzende çekirdek üzerine etki eden kuvvetlerin tanımlanmasını gerektirir. Reaksiyonu yönlendiren bu kuvvetleri anlamak, genel manada reaksiyon hız sabitlerini tahmin etmeye ve aynı zamanda reaksiyonun nasıl sonuçlanacağını yorumlamaya yardımcı olur. Reaksiyon dinamiği, kimyasal bir reaksiyonun oluşumu veya oluşum süresince reaksiyonun yönünü ve şeklini yöneten kuvvetlerin yapısı hakkında bilgi verir. Reaktif saçılma, inelastik saçılma ve foto-ayırışma olayları reaksiyon dinamiğinin başlıca konularıdır. Reaksiyon dinamiği moleküler seviyedeki fiziksel veya kimyasal madde dönüşümlerini inceler. [1]

Şekil 1.1 de genel olarak bir $A+BC \rightarrow AB+C$ reaksiyonu için bir kimyasal reaksiyonda aşılması gereken enerji engeli ve kimyasal bir reaksiyonun işleyiş süreci gösterilmiştir. Şekil'de E_A , minimum enerji yolu üzerindeki potansiyel enerji bariyeri (aktivasyon enerjisi). Bu enerji engelini aşmaya yetecek enerjisi bulunan taneciklerin çarpışması halinde, atomlar "aktif kompleks" adı verilen reaktif (kararsız), kısa ömürlü bir grup oluştururlar.



Şekil 1.1. Reaksiyon yolu

Maksimumdan sonra, bu topluluktaki atomlar yeniden düzenlendikçe, potansiyel enerjisi düşer ve ürünlerin karakteristik bir değerine ulaşır: Reaksiyonun tepe noktası potansiyel enerjinin en yüksek yerindedir. Burada iki reaktant(girenler) molekülü, birbirine o kadar yaklaşır ve yapıları bozulur ki bundan sonraki en küçük yapı bozulması bunları ürünler yönüne gönderir. Bu kritik konfigürasyon reaksiyonun geçiş hali olarak tanımlanır. Geçiş haline gelen bazı moleküller girenlere geri dönebilmesine rağmen, bunlar bu konfigürasyondan geçebilirse, artık bu çarpışmadan ürünlerin oluşması kaçınılmazdır.[2]

$E_{R,\infty}$ ve $E_{p,\infty}$ sırasıyla giriş ve çıkış (ürün) kanalı asimptotik enerjileridir. Buna göre $\Delta H = E_{R,\infty} - E_{p,\infty}$ olmak üzere eğer $\Delta H > 0$ ise reaksiyon ekzotermiktir. Ekzotermik reaksiyonlar kimyasal dönüşüm sonucunda çevreye enerji salan reaksiyonlardır ve bu reaksiyonlarda ürünlerin potansiyel enerjisi girenlerinkinden daha düşük bir düzeye iner. $\Delta H < 0$ ise reaksiyon endotermiktir. Yürütülebilmesi için belirli bir enerjinin verilmesini gerektiren reaksiyonlara "endotermik reaksiyonlar" denir ve bu reaksiyonlarda ürünlerin potansiyel enerjisi girenlerinkinden daha yüksektir. $\Delta H = 0$ ise reaksiyon termonötral bir reaksiyon olarak adlandırılır.

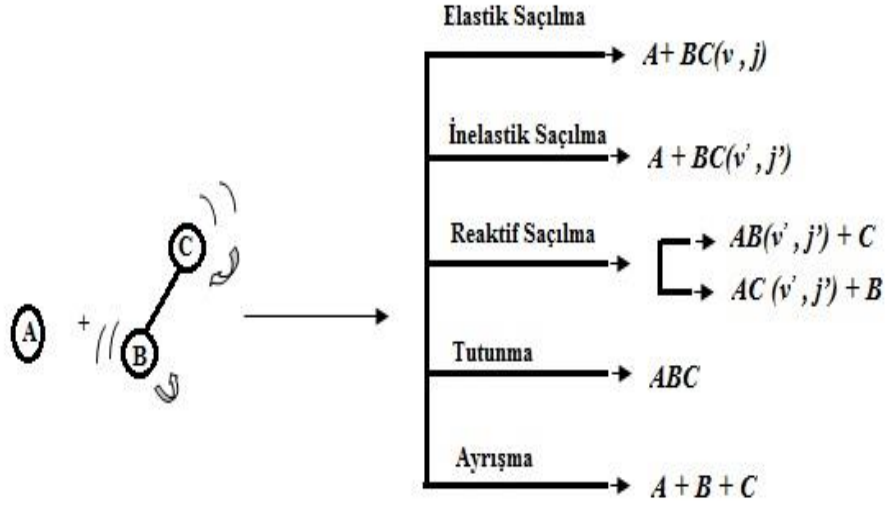
Reaksiyon ihtimaliyeti, reaksiyon tesir kesiti ve reaksiyon hız sabitlerinin belirlenmesi reaksiyon kinetiğinin konularından, reaksiyona yön veren kuvvetlerin incelenmesi de reaksiyon dinamiğinin konularındandır. Reaksiyon ihtimaliyeti, sabit hacimde yürütülen bir reaksiyonda reaksiyona giren molekülün her bir kuantum durumundan, reaksiyon sonucunda oluşan ürün molekülün her bir kuantum durumuna geçişin oranını belirten büyüklüktür.

Reaksiyon tesir kesiti ise, molekülün her bir kuantum durumuna geçiş ihtimaliyetinin mevcut toplam açısal momentum kuantum sayısı üzerinden (J) toplamını ifade eder. Reaksiyon hız sabiti, yine sabit hacimde yürütülen bir reaksiyon için, reaksiyon ortamında bulunan herhangi bir maddenin derişiminin birim zamandaki değışimi olarak tanımlanabilir.

2.ATOM-İKİ ATOM ETKİLEŞMELERİ

Atom-iki atom etkileşimleri genellikle femto saniye veya ato saniye mertebesinde gerçekleştiğinden, bu etkileşimler süresince meydana gelen fiziksel olayların deneysel olarak gözlenmesi ve ölçülmesi oldukça zordur. Bunun en önemli nedenleri karmaşık ve maliyetinin yüksek olmasıdır. Bu özelliklerine rağmen, Moleküler Demet (Molecular Beam), Kimyasal Lüminesans (Chemical Luminescence) ve Çok Kısa Lazer Teknikleri (Ultra-Short Laser Beam) gibi deneysel teknikler geliştirilmiştir. Girenlerin ve ürünlerin dönme yönelimi kontrolü deneysel olarak oldukça zor olmasına rağmen, giriş kanalı ve reaksiyon sonucu hakkında ayrıntılı bilgi sağlar [4]. 3 farklı hafif atom içeren, nispeten basitliği yüzünden tercih edilen $\text{Li}+\text{HF} \rightarrow \text{LiF}+\text{H}$ sisteminde ilk Crossed Beam deneyleri Lee ve çalışma arkadaşları tarafından yapılmıştır. HF molekülünü uyarmak için kızılötesi lazer kullanılarak, girenlerin başlangıç titreşim uyarılma etkisi çalışılmıştır. Dahası, bir elektrik alan tanımlayarak girenlerin nispi yönelimlerinin etkilerini çalışmak mümkün hale gelmiştir [7]. Kimyasal reaksiyonlar (elastik, inelastik saçılma v.b) için reaksiyon olasılıkları, tesir kesitleri ve reaksiyon hız sabitlerini hesaplamak ve molekülün kuantumlu yapısı hakkında bilgi edinmek, bunlarla ilgili teori ve algoritmalar geliştirerek oldukça pahalı olan deneysel çalışmalara alternatif bilgi kaynağı sağlamak, reaksiyon kinetiğinin en önemli amaçlarından biridir [3]. Denge geometrileri, geçiş durumu özellikleri ve deneysel çalışmalarla bulunması zor olan potansiyel enerji yüzeyleri gibi bir molekülün ve atomun elektronik yapısı ile ilgili özellikler teorik olarak Kuantum Mekaniksel çalışmalarla bulunurlar [5-6]. Bu çalışmalar için genellikle atom ve molekül saçılmalarından ve kimyasal reaksiyonlardan yararlanılır.

Bir A atomu ile titreşim, dönme hareketi yapan bir $BC(v,j)$ molekülü arasındaki etkileşim A atomunun öteleme ve elektronik enerjisi ile BC molekülünün elektronik, titreşim ve dönme enerjilerine bağlı olarak Şekil 2.1 de görüldüğü üzere 5 farklı şekilde gerçekleşir;

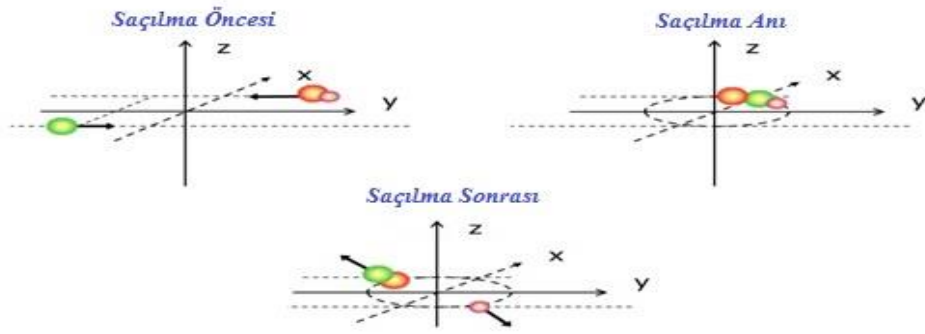


Şekil 2.1. Bir A atomu ile dönme ve titreşim hareketi yapan $BC(v,j)$ molekülü arasındaki etkileşme.

Atom ve molekül etkileşmeleri için en basit reaksiyon bir A atomu ile BC molekülü arasındaki meydana gelen saçılma. Fiziksel olarak saçılma; bir parçacığın, bir başka parçacıkla ya da parçacık sistemiyle çarpışması sonucu, gelen radyasyonun doğrultusunda yönünün ve enerjisinin değiştiği süreçtir. Bu saçılmalar elastik saçılma; gelen atomun öteleme enerjisi hedef molekülün atomları arasındaki kimyasal bağı koparacak ve hedef molekülün kuantum durumlarında bir değişiklik yapacak kadar büyük olmadığı durumlarda meydana gelir [8]. İnelastik saçılma ise; saçılma sonucunda hedef molekülün kuantum enerji durumlarında bir değişim söz konusu olduğu durumdur. Yani; gelen atomun öteleme hareketi ile hedef molekülün titreşim, dönme ve elektronik durumları arasında bir enerji alışverişi olmaktadır. Dönme, titreşim ve elektronik durumların uyarılması daha çok inelastik saçılma ile ilgilidir. Dönme ve titreşim durumlarının uyarılması genelde aynı anda olmasına rağmen, küçük öteleme enerjilerinde titreşim durumlarının uyarılması sağlanmayabilir. Merkezci kuvvetin ihmal edilmesiyle titreşim ve dönme uyarılmaları ayırt edilebilir [9]. Gelen atomun enerjisi hedef molekül arasındaki bağı koparacak kadar büyükse elastik ve inelastik saçılmalar olabileceği gibi reaktif saçılma ya da ayrışmada meydana gelebilir. Reaktif saçılmada hedef moleküldeki bağı bozulmasıyla gelen atom, moleküldeki atomlardan biri ile yeni bir bağ oluşturur (Şekil 2.2). Ayrışma olayı ise bağı kopması ve molekülün parçalanmasıyla meydana gelir.

$A + BC$ gibi iki atomlu bir molekül içeren reaksiyon için reaktif saçılma incelenmesi en zor olan saçılmadır.

Çünkü inelastik saçılmada reaksiyon $A + BC$ şeklinde tek bir kanala sahiptir ve bütün hareket tek bir koordinat setiyle tanımlanabilir [10]. Fakat reaktif saçılma böyle basit bir reaksiyonda bile $AB + C$ ve $AC + B$ gibi iki açık kanala sahiptir. Yani $(A + BC)$ giriş kanalı ile çıkış kanalı ($AB + C$ veya $AC + B$) farklı koordinatlara sahiptir.



Şekil 2.2 Reaktif saçılma tasviri[40].

Atom-molekül veya moleküller arası kimyasal reaksiyonları ve etkileşimleri incelemek için geliştirilen teorik metotlar gelişme sırasına göre Klasik Yörünge Metodu, Yarı- Klasik Metot, Kuasiklasik Yörünge Metodu ve Kuantum Mekaniksel Metot adı altında dört temel grupta toplanmıştır.

2.1 Klasik Yörünge Metodu

Atom-molekül etkileşmelerinin ve kimyasal reaksiyonların Klasik Yörünge Metoduyla incelenmesinde amaç; metodun basit çözüm tekniğinden yararlanarak sistemin öteleme, titreşim v.b hareketlerini klasik mekaniğin kanunlarına göre incelemektir. Bu metotta Newton veya Hamilton hareket denklemleri çeşitli başlangıç şartları için çözülmekte ve bütün başlangıç durumları üzerinden ortalama alınarak toplam reaksiyon tesir kesitleri ve hız sabitleri gibi sistemin fiziksel özellikleri incelenebilmektedir. Fakat atom-molekül etkileşmeleri ve kimyasal reaksiyonlar kuantum mekaniksel yapıya sahip olduklarından dolayı tünel olayı ve sıfır nokta enerjisi gibi özelliklerin Klasik Yörünge Metoduyla incelenmesi pek mümkün olamamaktadır.

2.2 Yarı-Klasik Metot

Yarı-klasik yaklaşımda denilen klasik mekanikle kuantum mekaniği arasındaki ilişkiyi veren bu yöntem 1920’li yıllardan itibaren kullanılmaktadır [11]. Bu metotta $A + BC$ reaksiyonunda bulunan BC molekülünün enerji seviyelerinin sürekli olduğu prensibine uyulduğu için, titreşim kuantum durumları arasındaki geçiş ihtimaliyetleri tam olarak hesaplanamamaktadır. Bu sebeplerden ötürü, yarı-klasik metotta atom veya moleküllerin öteleme hareketleri klasik olarak, titreşim ve dönme hareketleri ise kuantum mekaniksel olarak incelenmektedir [12]. Bu metot, yarı-klasik bir bölgede kuantum sisteminin dalga fonksiyonunu tanımlamak için genel bir yaklaşım bulmamıza olanak sağlar [13].

2.3 Kuasiklasik Yörünge Metodu

Kuasiklasik Yörünge Metodu teorik moleküler reaksiyon dinamiği çalışmalarında yaygın bir şekilde kullanılır. Bunun sebepleri arasında hesaplamalar için nispeten daha küçük bir alan kullanması ve gerçeğe daha yakın dinamiksel bilgiler vermesi sayılabilir[16]. Kuasiklasik metodun hesaplama kodlarının en başarılılarından biri Han’s ve grup arkadaşları tarafından 1993 yılında geliştirilmiştir[16,23]. Daha sonra bu metodu kullanarak kimyasal reaksiyonların stereo-dinamiği hakkında bir seri çalışmalar yapmışlardır[16,24,25]. Kuasiklasik kelimesindeki “Kuai” terimi, başlangıç şartı anlamına gelmektedir. Bu metotta, reaksiyona girecek olan molekülün başlangıç şartında belli bir kuantum seviyesinde olduğu kabul edilir ve molekül üzerine belli bir kinetik enerjiye sahip olan atom gönderilir. Reaksiyona girecek olan molekül BC , gönderilen atom ise A olduğu düşünülürse, A atomu ile BC molekülünün etkileşmesinde tüm hareket denklemleri klasik olarak tanımlanabilir. Reaksiyona giren atom ve iki atomlu molekülün Kuasiklasik yörünge metodu ile incelenmesinde çekirdeklerin hareketi klasik Hamiltonyen cinsinden tanımlanır[1]. Klasik Hamiltonyen konum ve momentum cinsinden,

$$H'(q,p) = \frac{1}{2m_A} \sum_{i=1}^3 p_i^2 + \frac{1}{2m_s} \sum_{i=4}^6 p_i^2 + \frac{1}{2m_C} \sum_{i=7}^9 p_i^2 + V[q_1, \dots, q_9] \quad (2.3.1)$$

ile verilir.

Kartezyen koordinatların genelleştirilmiş koordinatlara dönüştürülmesi ile klasik Hamiltonyen,

$$H = \frac{1}{2\mu_{BC}} \sum_{j=1}^3 P_j^2 + \frac{1}{2\mu_{A,BC}} \sum_{j=4}^6 P_j^2 + V(\mathbf{R1}, \mathbf{R2}, \mathbf{R3}) \quad (2.3.2)$$

haline gelir [14]. $V(\mathbf{R1}, \mathbf{R2}, \mathbf{R3})$, sistemdeki üç atomun çekirdeği arasındaki uzaklığın bir fonksiyonu olarak toplam potansiyel enerjisidir. μ_{BC} ve $\mu_{A,BC}$ sırasıyla iki atomlu BC molekülü ile A+BC sisteminin indirgenmiş kütesidir. Hamiltonyen denklemlerinin konuma ve momentuma göre değişimi Hamilton hareket denklemlerini verir [15]. Hamilton hareket denklemleri,

$$\dot{Q}_j = \frac{dQ_j}{dt} = \frac{\partial H}{\partial P_j} = \frac{\partial T}{\partial P_j} \quad (j = 1, 2, \dots, 6) \quad (2.3.3)$$

$$\dot{P}_j = \frac{dP_j}{dt} = - \frac{\partial H}{\partial Q_j} = - \frac{\partial V}{\partial Q_j} = - \sum_{k=1}^3 \frac{\partial V}{\partial R_k} \frac{\partial R_k}{\partial Q_j} \quad (j = 1, 2, \dots, 6) \quad (2.3.4)$$

ile verilir. Atom molekül etkileşme problemlerinin klasik olarak incelenmesi bu Hamilton hareket denklemlerinin nümerik çözümüne dayanır. Atom molekül etkileşmeleri süresince, Hamilton hareket denklemlerinin çözümü ile her bir atomun konumu ve momentumu belirlenir. Atomun her bir zaman adımında belirlenen konumlarının birleştirilmesiyle atomun yörüngesi elde edilir.

Sonuç olarak, farklı başlangıç şartları için, Hamilton hareket denklemlerinin çözülmesi sonucu çok sayıda atom yörüngesi elde edilir. Bu yörüngelerin incelenmesi sonucunda atom molekül etkileşmesinin reaktif saçılma ile sonuçlanıp sonuçlanmadığına karar verilir ve reaksiyon olasılıkları hesaplanır[1].

2.4 Kuantum Mekaniksel Metot

Atom-molekül ya da serbest radikalleri içeren kimyasal reaksiyonlar femto saniye mertebelerinde gerçekleştiklerinden dolayı, yapılarını inceleyebilmek ve sistem hakkındaki tüm bilgileri elde edebilmek için sisteme ait Hamiltonyen işlemcisi yazılıp Schrödinger denkleminin çözülmesi gerekmektedir.

Kuantum mekaniğinde m kütleli serbest bir parçacık

$$\Psi(r,t) = Ae^{i(kr-wt)} = Ae^{i(Pr-Et)/\hbar} \quad (2.4.1)$$

şeklinde bir düzlem dalga ile ifade edilir. Bu ifadenin zamana göre türevi;

$$\frac{\partial}{\partial t} \Psi(r,t) = -\frac{iE}{\hbar} \Psi(r,t) \quad (2.4.2)$$

ve buradan

$$E\Psi(r,t) = i\hbar \frac{\partial \Psi(r,t)}{\partial t} \quad (2.4.3)$$

ifadesi elde edilir. Benzer şekilde konuma göre iki defa türev alınır

$$\hat{V}^2 \Psi(r,t) = \frac{P^2}{\hbar^2} \Psi(r,t) \quad (2.4.4)$$

elde edilir. Lineer momentum ve kinetik enerji arasındaki $P = \sqrt{2mE}$ ifadesi yerine yazılırsa;

$$\hat{V}^2 \Psi(r,t) = -\frac{2mE}{\hbar^2} \Psi(r,t) \quad (2.4.5)$$

olur. Bu ifade düzenlenerek,

$$E \Psi(r,t) = -\frac{\hbar^2}{2m} \hat{V}^2 \Psi(r,t) \quad (2.4.6)$$

elde edilir. Tüm eşitlikler dikkate alındığında,

$$i\hbar \frac{\partial \Psi(\mathbf{r},t)}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2m} \hat{\nabla}^2 \Psi(\mathbf{r},t) \quad (2.4.7)$$

elde edilir.

1926 yılında Erwin Schrödinger tarafından bulunan bu denklem Schrödinger denklemi adını alır [17]. $U(\mathbf{r},t)$ potansiyel alanı içinde hareket eden m kütleli bir parçacık için ise,

$$i\hbar \frac{\partial \Psi(\mathbf{r},t)}{\partial t} = \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \hat{\nabla}^2 \Psi(\mathbf{r},t) + U(\mathbf{r},t) \right] \Psi(\mathbf{r},t) \quad (2.4.8)$$

şeklinde alır. Potansiyel alanı zamandan bağımsız ise potansiyel enerji olarak adlandırılır. Böylece;

$$i\hbar \frac{\partial \Psi(\mathbf{r},t)}{\partial t} = \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \hat{\nabla}^2 + V(\mathbf{r}) \right] \Psi(\mathbf{r},t) \quad (2.4.9)$$

şeklini alır. Denklem değişkenlerine ayırma metodu ile daha anlamlı hale getirilebilir. Kuantum mekaniğine göre eğer Hamiltonyen operatörü birbirinden bağımsız değişkenlerin fonksiyonu olan terimlerin toplamı şeklinde yazılabilirse;

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m} \hat{\nabla}^2 + V(\mathbf{r}) = H(\mathbf{r}) + H(t), \quad (H(t) = 0) \quad (2.4.10)$$

dalga fonksiyonları da aynı değişkenleri temsil eden fonksiyonların çarpımı şeklinde

$$\Psi(\mathbf{r},t) = \Psi(\mathbf{r})\Psi(t) \quad (2.4.11)$$

ifade edilir. Bu ifade (2.1.9) denkleminde yerine yazılıp, her iki taraf $\Psi(\mathbf{r})\Psi(t)$ 'ye bölünürse

$$\frac{i\hbar \frac{\partial \Psi(\mathbf{r},t)}{\partial t}}{\Psi(t)} = \frac{\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \hat{\nabla}^2 + V(\mathbf{r}) \right] \Psi(\mathbf{r})}{\Psi(\mathbf{r})} \quad (2.4.12)$$

elde edilir. Eşitliğin her r ve t için sağlanabilmesi, her iki tarafın aynı sabite eşit olması halinde mümkün olabilir. Böylece,

$$\frac{i\hbar \frac{\partial \Psi(r,t)}{\partial t}}{\Psi(r)} = E \rightarrow i\hbar \frac{\partial \Psi(r,t)}{\partial t} = E\Psi(r) \quad (2.4.13)$$

$$\frac{\left[\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(r) \right] \Psi(r)}{\Psi(r)} = E \rightarrow \left[\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(r) \right] \Psi(r) = E\Psi(r) \quad (2.4.14)$$

denklemleri bulunur. E toplam enerji olup; kuantum mekaniğinde Hamiltonyen Operatörü (H) ile gösterilmektedir. Böylece denklemler sırası ile;

$$i\hbar \frac{\partial \Psi(r,t)}{\partial t} = \widehat{H} \Psi(r,t) \quad (2.4.15)$$

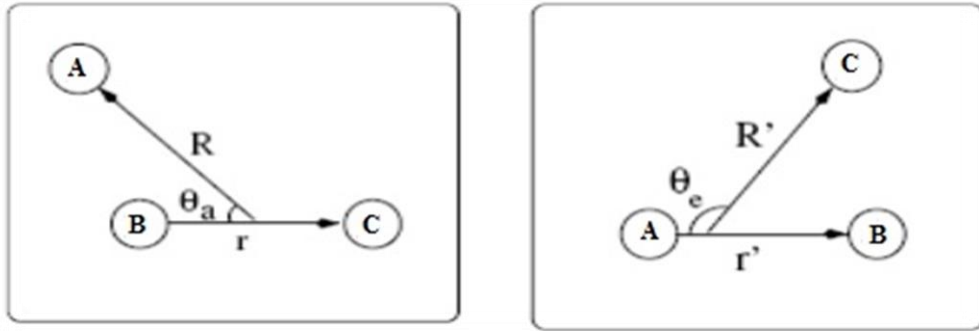
$$\left[\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(r) \right] \Psi(r) = E\Psi(r) \quad (2.4.16)$$

şeklinde ifade edilebilir.

Bu denklemlerden birincisi Zamana Bağlı, ikincisi ise Zamandan Bağımsız Schrödinger Denklemleridir. Bu denklemler fiziksel olarak $V(r)$ potansiyeli içerisinde hareket eden m kütleli parçacığın hareketini temsil eder [17]. Saçılma problemlerini ayrıntılı bir şekilde incelemek için kuşkusuz en iyi metot Kuantum Mekaniksel metottur. Kuantum mekaniksel metot, zamandan bağımsız ve zamana bağlı Schrödinger denklemlerinin çözümlerine dayanır.

Zamandan Bağımsız Kuantum Mekaniksel metot; adından da anlaşılacağı gibi zamandan bağımsız Schrödinger denkleminin çözümünden elde edilir. Bir sınır değer problemi olan zamandan bağımsız Schrödinger denklemi birçok sistem için çözülebilmektedir [18,19]. Uzun yıllar reaksiyon kinetiğinin çalışmak için tek alternatif olan bu metot; nispeten daha hafif atomları (H, He, Li, gibi) içeren sistemler için çalışılmıştır. Denklemi çözmek için iki metot geliştirilmiştir. Bunlardan birincisi, matrislerin köşegen

haline getirilmesini gerektiren ve varyasyon prensibine dayanan Kapalı Bağlaşım metodudur. Sistemin hareketini tanımlayan dalga fonksiyonu bir baz seti cinsinden seriye açılıp, sınır şartlarının uygulanması ve Hamiltonyen matrisinin köşegen hale getirilmesiyle açılım katsayıları ve enerji özdeğerleri elde edilir. Açılım katsayıları cinsinden elde edilen dalga fonksiyonunun, asimptotik davranışından saçılma genlikleri elde edilir. Bu genliklerin mutlak kareleri ise reaksiyon ihtimaliyetlerini verir. Bu metodun dezavantajı, reaksiyona giren atomların kütleleri ve sayıları arttıkça daha fazla baz vektörünün kullanılmasını gerektirmesidir. Hamiltonyen matrisinin boyutunu artıran bu durum, köşegen hale getirilmesini zorlaştırır. Zamandan bağımsız kuantum metodunda ikinci çözüm yolu, zamandan bağımsız Schrödinger denkleminin nümeriksel çözümüne dayanan tekrarlanan integrasyondur. Bu metot ile doğrudan deneysel sonuçlarla karşılaştırılabilen sonuçlar elde edilebilmektedir. Bunun sonucunda bir çarpışma enerjisi değeri için bütün kuantum seviyeleri arasındaki geçiş ihtimalleri (S matrisinin tüm elemanları), reaksiyon tesir kesitleri ve reaksiyon hız sabitleri hesaplanabilmekte, atom–iki atom reaksiyonlarına dayanan birçok teorik çalışma yapılabilmektedir. Zamandan bağımsız Schrödinger denklemini çözmek için geliştirilen Kapalı-Bağlaşım-Bağlaşım Kanal metodu ile ilk olarak A atomu ile BC molekülü arasındaki etkileşme potansiyeli tanımlanır. Bu etkileşme en iyi Jacobi koordinat sisteminde ifade edilir.



Şekil 2.4.1. Giriş ve çıkış kanallarında Jacobi koordinat sistemi

Şekil 2.4.1 de Jacobi koordinat sisteminde R giriş kanalında, A atomu ile BC molekülü arasındaki uzaklığı; r , BC molekülünün atomları arasındaki mesafeyi, θ_a ise R ve r arasındaki açıyı göstermektedir. Aynı şekilde R' çıkış kanalında C atomu ile AB molekülü

arasındaki uzaklığı, r' AB molekülünün atomları arasındaki mesafeyi ve θ_e , R' ve r' arasındaki açıyı temsil eder.

Etkileşme potansiyeli Jacobi koordinat sistemi yardımıyla ifade edildikten sonra, yine aynı koordinat sistemi kullanılarak A-BC sistemine ait Hamiltonyen ifadesi ve toplam dalga fonksiyonu tanımlanır. Bunun sebebi zamandan bağımsız Schrödinger denklemi,

$$\hat{H}\Psi^J = E\Psi^J \quad (2.4.17)$$

şeklinde Hamiltonyen operatörünün dalga fonksiyonu üzerine defalarca uygulanmasını gerektirmesidir. A+BC etkileşmesinde, toplam açısal momentum (J) ve toplam enerji (E) etkileşme boyunca sabit kaldığından (2.4.17) denkleminin her bir J ve E değeri için ayrı çözülmesi gerekir [8]. Bağlaşımlı-Kanal metodunda herhangi bir J değeri için (2.4.17) denkleminin çözümü olan dalga fonksiyonu $\hat{H}$ ile yer değiştirme (komütatif) özelliğine sahip olan $\hat{J}^2$ ve $\hat{A}^2$ operatörlerinin öz fonksiyonları cinsinden bir seriye açılabilir. Böylece sistemi temsil eden dalga fonksiyonu tanımlanmış olur. Hamiltonyen operatörü sistem için tanımlanmış dalga fonksiyonuna uygulanarak (2.4.17) denklemi her bir J ve enerji değeri için çözülmüş olur[20]. Kapalı bağlaşım açılımında, dalga fonksiyonu tanımlanırken N tane baz fonksiyonu kullanılırsa, çözülmesi gereken N tane 2.mertebeden diferansiyel denklem var demektir.

Enerji değerinin molekülün titreşim-dönme enerjisinden küçük olduğu ($E < \epsilon_{vj}$) durumlarda ise kuantum durumları kapalı kanal olarak adlandırılır. Kuantum durumunun kapalı ya da açık olması demek, iki atomlu molekülün söz konusu kanala uyarılıp uyarılmayacağını göstermesidir. İki atomlu bir molekülü bakarsak, her bir titreşim durumunun en az 10 ile 20 arasında dönme kuantum durumu vardır [20]. Her j dönme kuantum durumu için Ω 'nın farklı değerleriyle beraber $2j+1$ durum olduğundan iki atomlu bir molekülün ilk titreşim enerji seviyesine eşit bir enerjide molekül uyarıldığında, gerekli kuantum mekaniksel denklemlerin çözümleri kolayca yapılabilir.

Moleküler reaksiyon dinamiğinde zaman çok önemli bir parametre olduğundan, zamanı içeren çözümlerin elde edildiği teorik çalışmalar oldukça önemlidir. Büyük ve kompleks kuantum dinamiği problemleri için umut verici hesaplama araçlarına sahip zamana bağlı kuantum metodu, zamana bağlı Schrödinger denkleminin çözümüne dayanır. [33-37]. En büyük avantajı ise, zamana bağlı Schrödinger denkleminin tek bir çözümüyle çarpışma enerjisinin geniş bir aralığı için sonuçların elde edilebilir olmasıdır[10]. Ayrıca,

ağır atomlar ihtiva eden sistemlere uygulanması, büyük matrisleri gerektirmediğinden, zamandan bağımsız Schrödinger denkleminin çözümüne göre, sistemlere daha kolay uygulanabilir olmasını ve daha kapsamlı bilgiler vermesini sağlamıştır.

Zamana bağlı Schrödinger denklemi, Mazur ve Rubin tarafından ilk kez bir model potansiyel kullanarak çözülmüştür [21]. Asıl ilerleme Fourier metodunun Kosloff tarafından uygulamaya başlamasıyla oluşmuştur [22]. Dalga fonksiyonunun zamana bağlı yayılımlarında ortaya çıkan en önemli sorunlardan birincisi femto 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. Zamana bağlı Schrödinger denkleminin çözümü için birçok metot bulunmaktadır. Bu metotlardan bazıları; İkinci Dereceden Diferansiyel Metodu, Operatör Ayırma Metodu, Kısa Tekrarlayıcı Lanczos Metodu, Chebychev Polinomları Açılım Metodu ve Reel Dalga Paketi Metodu'dur.

İkinci dereceden diferansiyel metodunda başlangıç dalga fonksiyonu $\Psi(R.r.\theta,\Delta t)=0$ olmak üzere;

$$\Psi(R.r.\theta,\Delta t) = e^{\frac{-iH\Delta t}{\hbar}} \Psi(R.r.\theta,t=0) \quad (2.4.18)$$

ile verilir. Denklem de görüldüğü gibi $\exp(-i\hat{H}\Delta t/\hbar)$ operatörü $t=0$ anındaki dalga fonksiyonunu, t anındaki dalga fonksiyonuna dönüştürmektedir. Fakat Taylor serisinin pratik uygulamalar için belirli bir noktadan sonra kesilmesi gerekmektedir. Bu durum ise dalga fonksiyonunun sahip olması gereken zaman tersinirliği özelliğini ortadan kaldırıp, fiziksel olarak uygun olmayan sonuçlar doğurduğu için Aşkar ve Çakmak tarafından bazı yaklaşımlar öne sürülmüştür [9,26]. Aşkar ve Çakmak $\exp(-i\hat{H}\Delta t/\hbar)$ operatörünün başlangıç dalga fonksiyonu üzerinde operasyonunun Taylor açılımından faydalanılarak yapılabileceğini ve bunun için üstel ifadede, sadece lineer terimlerin yeterli olabileceğini göstermişlerdir[26]. Nümerik uygulamalarda zamana bağlı Schrödinger denkleminin çözümünde sonlu koordinat gridleri kullanılmaktadır. Doğru sonuçların elde edilebilmesi için dalga fonksiyonunun yeterli yayılım zamanları için hesaplanması gerekmektedir ve uzun zaman yayılımı sonucunda yüksek kinetik enerjiye sahip dalga fonksiyonu elemanları grid sonlarına daha erken ulaşarak istenmeyen yansımalarla neden olabilmektedirler. Dalga

fonksiyonunun yansımısını engellemek için negatif kompleks potansiyel engeli kullanılmaktadır.

Hamiltonyen operatörüne $-iV_0$ şeklinde bir negatif kompleks potansiyel ilave edildiğinde normdaki hata üstel olarak artmaktadır. Normalizasyonun artması kuantum fiziği postulatlarına aykırı olduğundan bu metot kompleks bir potansiyelin kullanılmasına izin vermemektedir [27] .

Operatör ayırma metodu, Feit ve arkadaşları tarafından geliştirilen Fourier dönüşüm yaklaşımına dayanan bir metottur[28] . Kinetik ve potansiyel enerji operatörlerinin dalga fonksiyonu üzerindeki etkilerinin, diyagonal oldukları uzayda yapılması prensibine dayanan bu metotta $\hat{H}$ operatörü yerine $\hat{H} = \hat{T} + \hat{V}$ kullanılırsa,

$$\Psi(\mathbf{R}, \mathbf{r}, \theta, t) = e^{-i(T_R + T_r + T_\theta + V)t} \Psi(\mathbf{R}, \mathbf{r}, \theta, t=0) \quad (2.4.19)$$

elde edilir. Kinetik enerji operatörü koordinat uzayında ikinci dereceden bir diferansiyel operatör olması nedeniyle çözümü çok zordur. Bu sorunu gidermek için, momentum uzayında kinetik enerji operatörünün bir skaler çarpım operatörü olması nedeniyle çözüm daha kolay hale getirilebilir ve

$$\Psi(\mathbf{R}, \mathbf{r}, \theta, t) = e^{-iT_R t} e^{-iT_r t} e^{-iT_\theta t} e^{-iVt} \Psi(\mathbf{R}, \mathbf{r}, \theta, t=0) \quad (2.4.20)$$

şeklinde yazılabilir. t anındaki dalga fonksiyonu, kinetik enerji operatörlerinin ayrılması ile

$$\Psi(\mathbf{R}, \mathbf{r}, \theta, t) = e^{-i(T_R/2)t} e^{-i(T_R/2)t} e^{-iT_\theta t} e^{-i(V)t} \Psi(\mathbf{R}, \mathbf{r}, \theta, t=0) \quad (2.4.21)$$

halini almış olur. T_θ 'nın (açısal kinetik enerji operatörü) dalga fonksiyonu üzerine etkisi ise açısal kinetik enerji operatörünün tanımlı olduğu bir uzayda yapılır. Bu metotta hata Δt^3 ile orantılı olduğundan $\Delta t < \frac{\pi \hbar}{3\Delta V}$ ifadesi yeteri kadar küçük seçilirse, iyi sonuçlar elde edilmektedir[9] . Bu metot ayrıca $-iV_0$ gibi negatif bir potansiyelin kullanılmasına imkân verdiğinden dolayı ikinci dereceden yayılım metoduna göre daha kullanışlı bir metottur. Norm, kısa yayılım zamanları için korunur [27] .

Kısa Tekrarlayıcı Lanczos Metodu, öz değer problemini çözmek için geliştirilen bir tekrarlama işlemi olup, Park ve Light tarafından ilk kez zamana bağlı Schrödinger denkleminin nümerik çözümü için uygulanmıştır.

Bu metotta, üç terimli bir tekrarlama ifadesi kullanılarak Hamiltonyen matrisi bir tridiagonal biçime indirgenir. Tridiagonal matrisin boyutu, Hamiltonyen matrisinin boyutundan daha küçüktür. Hamiltonyen matrisinin bir alt uzayı olan matrisler Krylov uzayında kolayca köşegen haline getirilerek enerji öz değerleri elde edilmesiyle, zamana bağlı yayılımı Hamiltonyen operatörü yerine öz değerlerin kullanılmasını mümkün kılar [8] .

Bu üç metot, kısa zaman adımları için geçerli olup, uzun zaman adımlarında doğruluk dereceleri zamanla azalır. Zamana bağlı Schrödinger denkleminin çözüm yollarından biri, $e^{-i\Delta\hat{H}t}$ operatörünü en uygun polinomların bir serisi cinsinden seriye açmaktır. Kosloff ve Tal- Ezer böyle bir açılımda en iyi polinomların kompleks Chebychev polinomları olabileceğini gösterdiler [29] . Bu üstel ifade Chebychev polinomları cinsinden

$$e^{-i\hat{H}\Delta t} = \sum_{n=0}^N a_n P_n(-i H_{norm}) \quad (2.4.22)$$

şeklinde seriye açılabilir. a_n Bessel fonksiyonlarına ait açılım katsayısı, P_n ise kompleks Chebychev polinomlarını göstermektedir. Bu metotta, genlik ve fazdaki hatanın Hamiltonyenin bütün enerji öz değerleri üzerinde eşit dağıtılması sebebiyle, diğer metotlara göre daha iyi sonuçlar verir. Ayrıca, dalga fonksiyonun normu ve enerjisi korunmaz, hata bütün terimler üzerine düzgün olarak dağılır ve dalga fonksiyonun koordinat gridi sonlarından yansımaları engellemek için kullanılan kompleks yok edici potansiyellerin kullanılmasına izin verir [30] .

Zamana bağlı Schrödinger denkleminin çözümünde son zamanlarda yaygın olarak kullanılan metot, Gray ve Balint- Kurti tarafından geliştirilen reel dalga paketi metodudur. Bu metot, zamana bağlı Schrödinger denkleminin çözümünde, dalga fonksiyonunun sadece reel kısmının kullanılmasına dayanmaktadır [31,32]. $(t + \Delta t)$ anındaki dalga fonksiyonu, t anındaki dalga fonksiyonu cinsinden,

$$\begin{aligned} \psi(t + \Delta t) &= e^{[-i\hat{H}\Delta t/\hbar]} \psi(t) \\ &= \cos\left[\hat{H}\Delta t/\hbar\right] - i\sin\left[\hat{H}\Delta t/\hbar\right] \psi(t) \end{aligned} \quad (2.4.23)$$

şeklinde ifade edilebilir. $(t - \Delta t)$ anındaki dalga fonksiyonu cinsinden,

$$\Psi(t - \Delta t) = \cos\left[\frac{\hat{H}t}{\hbar}\right] + i\sin\left[\frac{\hat{H}t}{\hbar}\right] \Psi(t) \quad (2.4.24)$$

şeklinde yazılır. Bu denklemlerin taraf tarafa toplanmasıyla,

$$\Psi(t + \Delta t) = -\Psi(t - \Delta t) + 2\cos\left[\frac{\hat{H}\Delta t}{\hbar}\right] \Psi(t) \quad (2.4.25)$$

Bu tekrarlama bağıntısı kompleks bir ifade içermediğinden, $\Psi(t + \Delta t)$ dalga fonksiyonu reel bir fonksiyondur. Ancak bu haliyle denklemin kullanılması zor olduğu için (2.4.25) denklemindeki trigonometrik ifadeden kurtulmak için Hamiltonyen operatörünü

$$f(\hat{H}_s) = -\frac{\hbar}{\Delta t} \cos^{-1}(\hat{H}_s) \quad (2.4.26)$$

şeklinde yeniden tanımladılar. Schrödinger denklemi

$$i\hbar \frac{\partial \Psi(t)}{\partial t} = f(\hat{H}_s) \Psi(t) \quad (2.4.27)$$

halini alır. Bu Schrödinger denkleminin çözümü

$$\Psi(t + \Delta t) = -\Psi(t - \Delta t) + 2\cos\left[\frac{f(\hat{H}_s) \Delta t}{\hbar}\right] \Psi(t) \quad (2.4.28)$$

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

$$\Psi(t + \Delta t) = -\Psi(t - \Delta t) + 2\cos\left[\frac{\Delta t}{\hbar} \left(-\frac{\hbar}{\Delta t} \cos^{-1}(\hat{H}_s)\right)\right] \Psi(t) \quad (2.4.29)$$

elde edilir. Kuantum mekaniğinde, dalga fonksiyonunun kendisi değil; mutlak karesi anlamlı ve ölçülebilir bir büyüklük olduğundan dolayı dalga fonksiyonunun sanal kısmının dinamiksel değişkenlere karşılık gelen operatörlerin ölçülebilir değerleri üzerinde doğrudan

bir etkisi yoktur. Bu sebeple yukarıdaki denklemlerden dalga fonksiyonun sanal kısmı çıkarılabilir.

$$q = \text{Re}(\Psi) \quad \text{ve} \quad p = \text{Im}(\Psi) \quad (2.4.30)$$

olmak üzere dalga fonksiyonun reel kısmı cinsinden yayılım şeması

$$q(t + \Delta t) = (-q(t - \Delta t) + 2 \widehat{H}_s q(t)) \quad (2.4.31)$$

şeklini almış olur. Dalga fonksiyonunun koordinat aralığı sonlarından yansımaları engellemek için kullanılan yok edici potansiyeli dikkate alındığında yayılım şeması

$$q_{n+1} = \hat{A} (-\hat{A} q_{n+1} + 2 \widehat{H}_s q_n) \quad (2.4.32)$$

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 potansiyel operatörüdür. Tekrarlama bağıntısını başlatmak için ilk iki değer

$$q_0 = \text{Re}[\Psi(\mathbf{R}, \mathbf{r}, \theta, t)] \quad (2.4.33)$$

$$q_1 = \hat{A}(\widehat{H}_s q_0 - p_1) \quad (2.4.34)$$

şeklinde alınmaktadır. Bu ifadede; $p_1 = \sqrt{1 - \widehat{H}_s^2} p_0$ terimini hesaplamak için Chebychev açılımı metodu kullanılır. $\sqrt{1 - \widehat{H}_s^2}$ terimi

$$\sqrt{1 - \widehat{H}_s^2} = \frac{2}{\pi} \left[1 - 2 \sum_{s=1}^{S_{max}} (4s^2 - 1)^{-1} T_{2s}(\widehat{H}_s) \right] \quad (2.4.35)$$

şeklinde seriye açılır. $T_{2s}(x)$ birinci dereceden Chebychev polinomlarıdır.

Chebychev polinomları, argümanlarının -1 ile $+1$ aralığında olması durumunda tanımlı olduğu için, Hamiltonyen operatörü, öz değerleri -1 ile $+1$ aralığında olacak şekilde ölçeklendirilir. Fakat, burada Hamiltonyen operatörü ($\hat{H}$), kendisinin bir fonksiyonu olan $f(\hat{H}_s)$ ile yer değiştirdiğinden, $f(\hat{H}_s)$ fonksiyonunun da skalalandırılması gerekir. Bu skalalandırma,

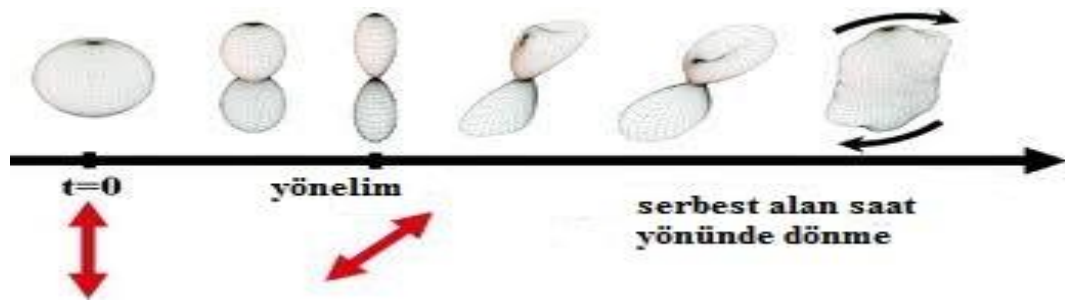
$$\hat{H}_s = a_s \hat{H} + b_s \quad (2.4.36)$$

şeklindedir. Burada, $a_s = 2/\Delta E$ ve $b_s = -1 - a_s E_{min}$ ile verilir.

$\hat{H}$ operatörünün özdeğer aralığı E_{min} ve E_{max} , ve $\Delta E = E_{max} - E_{min}$ ' dir. (2.4.32) denklemindeki iterasyonda görüldüğü üzere, dalga fonksiyonunun yayılımı her bir zaman adımı için sadece $\hat{H}_s$ operatörünün bir defa q_n fonksiyonu üzerine etkisi yeterlidir. Bu durum ise, elde edilmek istenen kuantum mekaniksel büyüklüklere ulaşmak için büyük bir avantaj sağlar.

3.STEREO-DİNAMİK

Gelişen bilgisayarlar ve hesaplama teknolojileriyle, kuantum mekaniksel metotlar kullanarak reaksiyon stereo-dinamiğini çalışmak artık mümkün hale geldi [16]. Stereo-dinamik, atom-iki atom etkileşmelerinde, reaktant (girenler) ve ürün molekülünün yönelimlerini (alignment) belirleyen reaksiyon dinamiğinin yeni bir çalışma alanıdır. Moleküler seviyedeki stereo-dinamik çalışmaları, özellikle güneşin ve atmosferdeki yıldızların oluşturdukları manyetik alanları belirlemede büyük bir öneme sahiptir. Bu öneminin dışında, temel kimyasal süreçler (astrokimya, yanma gibi), göreceli olarak giren molekülünün belli bir yöne yönelmelerine bağlıdır [38]. Böyle temel bir reaksiyonun, girenlerinin ve ürünlerinin hız vektörlerinin yönelimi, açısal momentum yönelimleri ve bu vektörler arasındaki ilişki gibi temel vektör özellikleri, reaksiyon sürecinin anlaşılmasında ve incelenmesinde büyük bir rol oynar. Bu çalışmanın öncülerinden Fano, Macek, Herschbach ve çalışma arkadaşları, girenlerin ve ürünlerin, lineer ve açısal momentumlarının çoklu yönelimlerini tanımlayan açısal bir dağılımla ilişkili, reaktif çarpışma dinamiğinin 3 boyutlu bir resmini sunmuşlardır[16]. Ayrıca oluşacak ürünler tercihli olarak bazı özel doğrultularda oluşurlar. Bu nedenle, farklı vektör (yönelimler) özelliklerinin reaksiyon dinamiğine, mekanizmasına nasıl etki ettiği, öteleme enerjisi, giren ve ürün tesir kesitlerinin üzerine nasıl katkıda bulunduğu oldukça önem kazanmıştır.

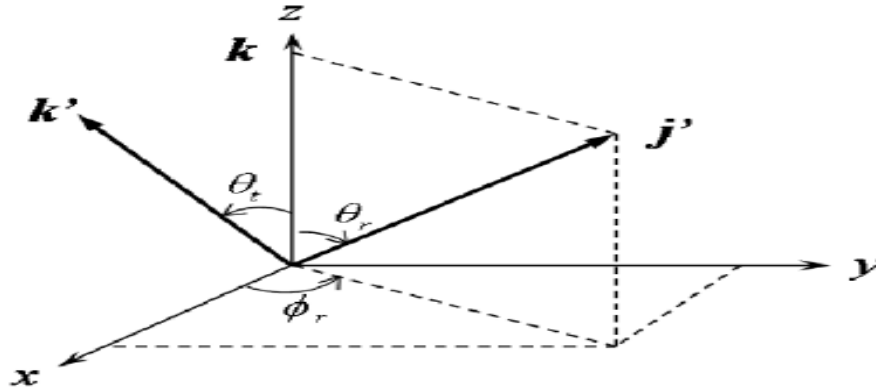


Şekil 3.1. Yönelim

Şekil 3.1 de yönelim gösterilmiştir. Alkali ya da toprak alkali metalleri ile hidrojen halide(halojen) molekülleri arasındaki reaksiyonlar, Taylor ve Datz tarafından gerçekleştirilen ilk Crossed Beam deneyi ile dikkat çekmiştir.

Böyle sistemlerde, iki atomlu kısımlar, reaktantların(girenlerin) özel başlangıç durumlarında hazırlanmasını ve ürünlerin final durumlarının belirlenmesini sağlayan güçlü dipolar açısal momentlere sahiptir. Dahası, alanlar tanımlayarak ya da düzlemsel kutuplanmış kızılötesi ışık kullanıp iki atomlu moleküllerin yönelimlerini (alignment) sağlayarak, girenlerin dönme yönelimlerinin (orientation) etkisini çalışmak mümkün hale gelmiştir [7].

Moleküller arası etkileşmenin anizotropik karakteri, reaktif bir çarpışma üretmek için girenler arasında anahtar bir yönelim yapar. Teorik olarak bu yönelim dört temel vektörün ilişkisi çalışılarak analiz edilebilir. Sırasıyla bu vektörler, girenler ve ürünler arasındaki hız vektörleri $\mathbf{k}$ ve $\mathbf{k}'$, aynı şekilde girenler ve ürünlerle ilgili açısal momentum $\mathbf{j}$ ve $\mathbf{j}'$ şeklindedir[4].



Şekil 3.2. Kütle merkezli koordinat sisteminde tanımlanan $\mathbf{k}, \mathbf{k}'$ ve $\mathbf{j}$ ilişkisi [16].

Şekil 3.2 de θ_t göreceli reaktant(girenlerin) hız vektörü ile ürün vektörü arasındaki açıyı θ_r ve ϕ_r final dönme momentumu $\mathbf{j}'$ 'nin polar ve azimutal açısını gösterir. Girenlerin göreceli hız vektörü $\mathbf{k}$, z eksenine paraleldir. x-z düzlemi başlangıç ve final hız vektörlerini içeren saçılma düzlemidir [14].

3.1. Stereo-Dinamiğin Klasik Olarak Tanımlanması

Şekil 3.2 de, sistemde yönelim ve hizalama parametreleriyle ürün dönme açısai momentumunun (j') polarizasyonunun derecesi basit bir şekilde ifade edilmiştir [14] . k-j' ilişkisini tanımlayan $P(\theta_r)$ dağılım fonksiyonu, Legendre Polinomlarında bir seri olarak genişletilebilir,

$$P(\theta_r) = \frac{1}{2} \sum_k (2k + 1) a_0^{(k)} P_k(\cos\theta_r) \quad (3.1.1)$$

burada

$$a_0^{(k)} = \int_0^\pi P(\theta_r) P_k(\cos\theta_r) \sin\theta_r d\theta_r = \langle P_k(\cos\theta_r) \rangle \quad (3.1.2)$$

Denklem (3.1.2) 'de, açısai braketler verilen bir final titreşim durumuna yol açan yörüngelerin bir ortalamasını sunar. Genişleyen katsayılar $a_0^{(k)}$ ifadesinde k tek olduğu durumlar yönelim, k'nın çift olduğu durumlar hizalama olarak adlandırılır. k=2 ürün dönme yönelimini belirtir,

$$P_2 \cos(\theta_r) = \langle P_2(j'. k) \rangle = \frac{1}{2} \langle 3 \cos^2 \theta_r - 1 \rangle \quad (3.1.3)$$

P_2 ikinci Legendre momenti ve braketler k ile ilgili j' nün dağılımı üzerinden ortalamasını gösterir. k-k'-j' vektörlerinin dihedral açı dağılım fonksiyonu $P(\phi_r)$ Fourier serisiyle genişletilir,

$$P(\phi_r) = \frac{1}{2} \left(1 + \sum_{\text{çift}, n \geq 2} a_n \cos n\phi_r \right) + \sum_{\text{tek}, n \geq 1} b_n \sin n\phi_r \quad (3.1.4)$$

Burada;

$$a_n = 2 \langle \cos n\phi_r \rangle \quad (3.1.5)$$

$$b_n = 2 \langle \sin n\phi_r \rangle \quad (3.1.6)$$

j' teriminin yönünü belirten θ_r ve ϕ_r açılarının birleşik olasılık yoğunluğu fonksiyonu şöyle yazılabilir,

$$P(\theta_r, \phi_r) = \frac{1}{4\pi} \sum_{kq} [k] a_q^k C_{kq}(\theta_r, \phi_r)^*$$

$$= \frac{1}{4\pi} \sum_k \sum_{q \geq 0} [a_{q\pm}^k \cos q\phi_r - a_{q\mp}^k i \sin q\phi_r] C_{kq}(\theta_r, 0) \quad (3.1.7)$$

Bu hesaplamada, polarizasyon parametreleri,

$$a_{q\pm}^k = 2\langle C_{k|q|}(\theta_r, 0) \cos q\phi_r \rangle, k \text{ çift} \quad (3.1.8)$$

$$a_{q\mp}^k = 2i\langle C_{k|q|}(\theta_r, 0) \cos q\phi_r \rangle, k \text{ tek} \quad (3.1.9)$$

şeklinde değerlendirilir. k - k' - j' ile ilişkilendirilen üç boyutlu açısal dağılım, kütle merkezli sistemde genelleştirilmiş diferansiyel tesir kesitine bağlı polarizasyonun bir seti olarak ifade edilebilir. Tam ilişkili kütle merkezi açısal dağılımı şöyle yazılır,

$$P(w_t, w_r) = \frac{1}{4\pi} \sum_{kq} (2k+1) \frac{2\pi}{\sigma} \frac{d\sigma_{kq}}{dw_t} C_{kq}(\theta_r, \phi_r)^* \quad (3.1.10)$$

$w_t \equiv (\theta_t, \phi_t = 0)$ ve $w_r \equiv (\theta_t, \phi_t)$ k - k' referanslı saçılma düzleminde sırasıyla ürün hız vektörü k' ve ürün açısal momentumu j' terimlerinin polar koordinatlarını sunar [16]. $\frac{1}{\sigma} \frac{d\sigma_{kq}}{dw_t}$

ifadesi genelleştirilmiş diferansiyel tesir kesitine bağlı bir polarizasyondur ve $\frac{1}{\sigma} \frac{d\sigma_{kq}}{dw_t}$

$$\frac{2\pi}{\sigma} \frac{d\sigma_{k0}}{dw_t} = 0 \quad (k \text{ tek})$$

$$\frac{2\pi}{\sigma} \frac{d\sigma_{kq+}}{dw_t} = \frac{2\pi}{\sigma} \frac{d\sigma_{kq}}{dw_t}$$

$$+ \frac{2\pi}{\sigma} \frac{d\sigma_{k-q}}{dw_t} = 0 \text{ (} k \text{ çift, } q \text{ tek ya da } k \text{ tek, } q \text{ çift)} \quad (3.1.11)$$

$$\begin{aligned} \frac{2\pi}{\sigma} \frac{d\sigma_{kq}}{dw_t} &= \frac{2\pi}{\sigma} \frac{d\sigma_{kq}}{dw_t} \\ - \frac{2\pi}{\sigma} \frac{d\sigma_{k-q}}{dw_t} &= 0 \text{ (} k \text{ çift, } q \text{ çift ya da } k \text{ tek, } q \text{ tek)} \end{aligned} \quad (3.1.12)$$

Diferansiyel tesir kesitine bağlı polarizasyon dönüştürülmüş küresel koordinatların bir serisi olarak ifade edilebilir;

$$\frac{2\pi}{\sigma} \frac{d\sigma_{kq\pm}}{dw_t} = \sum_{k_1} \frac{[k_1]}{4\pi} S_{kq\pm}^{k_1} C_{k_1-q}(\theta_1, 0) \quad (3.1.13)$$

$S_{kq\pm}^{k_1}$ beklenen değer ifadesi kullanılarak değerlendirilir,

$$\begin{aligned} S_{kq\pm}^{k_1} &= (-1)^q 2ik \langle C^{k_1q}(\theta_t, 0) C_{kq}(\theta_r, 0) \sin q \phi_r \rangle, k \text{ tek} \\ &= (-1)^q 2 \langle C_{k_1q}(\theta_t, 0) C_{kq}(\theta_r, 0) \cos q \phi_r \rangle, k \text{ çift} \end{aligned} \quad (3.1.14)$$

(3.1.14) eşitliğinde, açısal braketler tüm açılarının bir ortalamasını temsil eder. Diferansiyel tesir kesitine bağlı polarizasyon $q = 0$ ile şöyle sunulur,

$$\frac{2\pi}{\sigma} \frac{d\sigma_{k0}}{dw_1} = \frac{1}{4\pi} \sum_{k_1} [k_1] S_{k0}^{k_1} P_{k_1}(\cos \theta_1) \quad (3.1.15)$$

$S_{k0}^{k_1}$ ifadesi beklenen değerdir ve

$$S_{k0}^{k_1} = \langle P_{k_1}(\cos \theta_t) \cdot P_k(\cos \theta_r) \rangle \quad (3.1.16)$$

şeklindedir [16] .

3.2. Stereo-Dinamiğin Kuantum Tanımlaması

Diferansiyel tesir kesitine bağlı polarizasyonun kuantum tanımlaması, klasik ihtimaliyet yoğunluk fonksiyonu $P(\cos\theta, \cos\theta_r, \Phi_r)$ ile ilişkili olan dönme alanı yoğunluğu matrisi $\rho(\cos\theta)$ kavramına dayanmaktadır[16].

Kuantum sayıları, v (iki atomlu molekülün titreşim sayısı), j (iki atomlu molekülün dönme açısal momentumunun büyüklüğü), J (toplam açısal momentumun büyüklüğü) ve Ω (helisel kuantum sayısı) 'dır. Belirli j durumları için $\rho(\cos\theta)$ elemanları Clebsch-Gordan katsayıları cinsinden şöyle yazılabilir,

$$\begin{aligned} & \langle j'm'_1 \rho(\cos\theta) | j'm'_2 \rangle \\ &= \frac{1}{\sqrt{2j'+1}} \sum_{k=0}^{2j'} \sum_{q=-k}^k \sqrt{2k+1} \times \left(\frac{2\pi}{\sigma} \frac{d\sigma_{kq}}{dw} \right) \langle j'm'_1 | T_{kq}^+ | j'm'_2 \rangle \\ &= \frac{1}{\sqrt{2j'+1}} \sum_{k=0}^{2j'} \sum_{q=-k}^k \sqrt{2k+1} \times \left(\frac{2\pi}{\sigma} \frac{d\sigma_{kq}}{dw} \right) \langle j'm'_1 kq | j'm'_2 \rangle \end{aligned} \quad (3.2.1)$$

Clebsch-Gordan katsayılarının dikliğini kullanarak, diferansiyel tesir kesitine bağlı polarizasyonun kuantum tanımlamasını şöyle alabiliriz,

$$\frac{2\pi}{\sigma} \frac{d\sigma_{kq}}{dw} = \sum_{m'_1}^{j'} \sum_{m'_2}^{j'} \langle j'm'_1 | \rho(\cos\theta) | j'm'_2 \rangle \times \langle j'm'_1, kq | j'm'_2 \rangle \quad (3.2.2)$$

$x'y'z'$ düzleminde (z' eksen k' ne paralel, y' eksen $k \times k'$ ne paralel), diferansiyel tesir kesitine bağlı polarizasyon; $J_1, J_2, \Omega'_1, \Omega'_2$ ve Ω terimlerinin tekrarlandığı toplam formül kullanılarak elde edilebilir;

$$\frac{2\pi}{\sigma} \frac{d\sigma_{kq}'}{dw} \frac{1}{p} \sum c(J_1, \Omega, \Omega'_1, \theta) [c(J_2, \Omega, \Omega'_2, \theta)]^* \times (-1)^{k+q'} \langle j\Omega'_1, kq' | j\Omega'_2 \rangle \quad (3.2.3)$$

c katsayısı için ifade;

$$c(J, \Omega, \Omega', \theta) = (2j+1) d_{\Omega\Omega'}^J(\theta) S_{v'j'\Omega',vj\Omega}^J \quad (3.2.4)$$

ve normalizasyon faktörü p;

$$p = \sum_{j,\Omega,\Omega'} (2J+1) \left| S_{v'j'\Omega',vj\Omega}^J \right|^2 \quad (3.2.5)$$

şeklinde verilir.

Bu işlemlerin sonunda kütle merkezli sistemde diferansiyel tesir kesitine bağlı polarizasyon şu formülle elde edilir:

$$\frac{2\pi}{\sigma} \frac{d\sigma_{kq}}{dw} = \sum_{q'} d_{q'q}^k(\theta) \frac{2\pi}{\sigma} \frac{d\sigma_{kq'}}{dw} \quad (3.2.6)$$

4.DALGA PAKETİ METODUYLA STEREO-DİNAMİK ÖZELLİKLERİN İNCELENMESİ

Toplam reaksiyon ihtimaliyetini hesaplamak için reaktant Jacobi koordinatlarının kullanıldığı Hamiltonyen ifadesi;

$$H = \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{2}{R} \frac{\partial}{\partial R} + \frac{\partial^2}{\partial R^2} \right) + \frac{l^2}{2mR^2} - \frac{\hbar^2}{2\mu} \left(\frac{2}{r} \frac{\partial}{\partial r} + \frac{\partial^2}{\partial r^2} \right) + \frac{j^2}{2\mu r^2} + V(r, R, \gamma) \quad (4.1)$$

şeklinde verilir. Burada r BC molekülünün atomları arası mesafe, R BC nin kütle merkezinin A atomuna olan uzaklığı ve γ bu iki vektör arasındaki açıyı temsil eder. Sırasıyla r ve R ile ilişkili açısal momentum operatörleri j ve l (aynı şekilde indirgenmiş kütle μ ve m) ve $V(r, R, \gamma)$ etkileşim potansiyelidir. Burada cisim merkezli sistemi kullanmak uygundur ve bu sistemde R vektörü z eksenini boyunca olmak üzere diğer 3 atom x - z düzleminde. Bu yapıda, iç koordinatlar r , R ve γ arasında cisim merkezli eksenin yönelimi uzay merkezli sisteme gelince üç Euler açısı θ, ϕ ve χ ile ayırt edilebilir. Böylece (4.1) eşitliğinde gösterilen açısal momentum operatörleri $l^2 = J^2 + j^2 - 2J \cdot j$ şöyle ifade edilir [7] ;

$$\begin{aligned} j^2 &= -\hbar^2 \left\{ \cot \gamma \frac{\partial}{\partial \gamma} + \frac{\partial^2}{\partial \gamma^2} + \frac{1}{\sin^2 \gamma} \frac{\partial^2}{\partial \chi^2} \right\}, \\ J^2 &= -\hbar^2 \left\{ \frac{\partial^2}{\partial \theta^2} + \cot \theta \frac{\partial}{\partial \theta} + \frac{1}{\sin^2 \theta} \left(\frac{\partial^2}{\partial \phi^2} + \frac{\partial^2}{\partial \chi^2} - 2 \cos \theta \frac{\partial^2}{\partial \chi \partial \phi} \right) \right\}, \\ J \cdot j &= -\hbar^2 \left\{ (1 - \cot \gamma \cot \theta \cos \chi) \frac{\partial^2}{\partial \chi^2} - \cot \theta \sin \chi \frac{\partial^2}{\partial \chi \partial \gamma} + \cos \chi \frac{\partial^2}{\partial \theta \partial \gamma} \right. \\ &\quad \left. + \frac{\cot \gamma \cos \chi}{\sin \theta} \frac{\partial^2}{\partial \phi \partial \chi} + \frac{\sin \chi}{\sin \theta} \frac{\partial^2}{\partial \phi \partial \gamma} - \cot \gamma \sin \chi \frac{\partial^2}{\partial \theta \partial \phi} \right\} \end{aligned} \quad (4.2)$$

Dalga paketi metodunda Hamiltonyen ifadesi belirlendikten sonra bu ifadenin başlangıç dalga paketine uygulanması gerekir.

Bunun için başlangıç toplam dalga paketi üç boyutta;

$$\psi^{JM}(\mathbf{R}, \mathbf{r}, t) = \sum_{\Omega} \left(\frac{2J+1}{8\pi^2} \right)^{1/2} D_{M\Omega}^{J*}(\phi, \theta, \chi) \frac{\phi_{\Omega}^J(\mathbf{r}, \mathbf{R}, \gamma, t)}{\mathbf{rR}} \quad (4.3)$$

olarak yazılabilir. Burada $D_{M\Omega}^J$ toplam açısal momentum operatörü $\hat{J} = \hat{j} + \hat{l}$ ile ilişkilendirilen toplam açısal momentum J ' ye uyan Wigner dönme matrisleridir($\hat{j}$ ve $\hat{l}$ sırasıyla $\mathbf{r}$ ve $\mathbf{R}$ ile ilişkilendirilen açısal momentum operatörleridir). M ve Ω sırasıyla cisim merkezli ve uzay merkezli sistemde z ekseninde, J ' nin iz düşümleridir. z eksen $\mathbf{R}$ ' ye paralel olduğu için, Ω ayrıca j ' nin $\mathbf{R}$ üstündeki izdüşümüdür. $\phi_{\Omega}^J(r, R, \gamma, t)$ katsayıları, iç koordinatlar r, R, γ için sonlu gridlerde temsil edilirler. $\phi_{\Omega}^J(r, R, \gamma, t)$ zamana-bağlı Schrödinger eşitliğinin integrasyonu ile elde edilir. $t = 0$ anında başlangıç dalga paketi tanımlanabilir;

$$\psi_{v_0, j_0, \Omega_0}^{JM}(\mathbf{R}, \mathbf{r}, t = 0) = \left(\frac{2J+1}{8\pi^2} \right)^{1/2} D_{M\Omega_0}^{J*}(\phi, \theta, \chi) \times Y_{j_0, \Omega_0}(\gamma, 0) \frac{\phi_{v_0, j_0}(r)}{\mathbf{r}} \frac{G(\mathbf{R})}{R} \quad (4.4)$$

gibi verilebilir. Burada $\phi_{v_0, j_0}(r)$ $BC(v_0, j_0)$ ' in öz durumunun radyal kısmı, ilişkili Legendre fonksiyonlarıyla normalize edilmiş $E_{v_0, j_0}, Y_{j_0, \Omega_0}$ öz değerleri ve kompleks Gauss fonksiyonları $G(\mathbf{R})$ ile merkezi uzaklık R_0 etrafında asimptotik bölgede yer alır. R_0 yeterince büyük olduğu için Coriolis bağlaşımında, cisim merkezli sistemde $\hat{l}^2$ terimi nedeniyle ihmal edilebilir($R_0 = R_{\infty}$). Fakat Coriolis bağlaşımları R^{-2} için yavaşça azalır ve yüksek J için bu durum girenler arasında son derece uzun mesafeler ve böylece pratik olmayan nümerik hesaplamalar gerektirir. Orta düzeyli mesafede ise girenler arasındaki potansiyel etkileşim sıfırdır, fakat Coriolis bağlaşımları ihmal edilemez, başlangıç dalga paketi Ω bileşeninin bir süper pozisyonu olarak ifade edilir. Bu tür bileşenlerin bir toplamı, R_0 ' da nümerik integrasyona başlamak için R_{∞} ' da yalnız Ω_0 ' a karşılık gelen başlangıç dalga paketinin integrasyonu ile belirlenir.

Uzay merkezli sistemden cisim merkezli sisteme dönüşüm düşünülerek bu analiz yapılabilir;

$$\begin{aligned}
& \Psi_{v_0, j_0, \Omega_0}^{JM}(R, r, t = 0) \\
&= \frac{\Phi_{v_0, j_0}(r)}{r} \left(\frac{2J+1}{8\pi^2} \right)^{1/2} \sum_{\Omega} D_{M\Omega}^{J*}(\emptyset, \theta, \chi) Y_{j_0\Omega}(\gamma, 0) \\
&\times \int dE_{a_0}(E) \left(\frac{\mu}{2\pi\hbar^2 k_0} \right)^{1/2} \frac{\mathcal{H}_{\Omega_0\Omega}^{Jj_0}(k_0 \mathbf{R})}{\mathbf{R}}
\end{aligned} \tag{4.5}$$

$\mathcal{H}_{\Omega_0\Omega}^{Jj_0}(k_0 R)$ cisim merkezli Bessel fonksiyonu;

$$\begin{aligned}
& \mathcal{H}_{\Omega_0\Omega}^{Jj_0}(k_0 R) \\
&= (-1)^{-\Omega_0-\Omega} \exp[i(J+j_0)\pi/2] \sum_l (-i)^l (2l+1) h_l^{(2)}(k_0 R) \\
&\times \begin{pmatrix} j_0 & l & J \\ \Omega_0 & 0 & -\Omega_0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} j_0 & l & J \\ \Omega & 0 & -\Omega \end{pmatrix}
\end{aligned} \tag{4.6}$$

burada μ R ile ilişkili indirgenmiş kütle ve $k_0 = [2\mu(E - E_{v_0 j_0})/\hbar^2]^{1/2}$ 'dır. (4.6) eşitliğinde $h_l^{(2)}$, $h_l^{(2)} \underset{R \rightarrow \infty}{\sim} \exp[-i(kR - l\pi/2)]/kR$ şeklinde davranan Bessel fonksiyonlarının üç çeşidinden bir tanesi olan küresel Bessel fonksiyonudur. Problem, giriş kanalında E enerjisinde akı genliği $a_0(E)$ katsayısının kararlılığıdır;

$$a_0(E) = \left(\frac{\mu}{2\pi\hbar^2 k_0} \right)^{1/2} \int k_0 R h_{l_{CS}}^{(2)*}(k_0 R) G dR \tag{4.7}$$

$G(R)$ eşitlik (4.4)' teki kompleks Gauss ve l_{CS} katsayısı l 'ye en yakın yeterli tamsayıdır $l(l+1) = J(J+1) + j_0(j_0+1) - 2\Omega_0^2$.

Bireysel kuantum seviyeleri reaksiyon ihtimaliyetlerini hesaplamak için, cisim merkezli Bessel fonksiyonları aracılığıyla yapılabilen uygun sınır şartlarını göz önüne almak da önemlidir.

Fakat aksine kararlı enerji toplam reaksiyon ihtimaliyeti, ürün bölgesinde bir yüzey yoluyla dalga paketinin enerji iz düşümünün toplam akısıyla hesaplanır[38];

$$P_{v_0 j_0 \Omega_0}^J(E) = \frac{1}{2\pi m} \sum_{\Omega} \int dR \sin \gamma d\gamma \times \text{Im} \left[\Psi_{\Omega}^{+*}(r^*, R, \gamma, E) \frac{\partial \Psi_{\Omega}^+(r, R, \gamma, E)}{\partial r} \Big|_{r^*} \right] \quad (4.8)$$

$$\Psi_{\Omega}^+(\mathbf{r}, \mathbf{R}, \gamma, E) = \frac{1}{a_0(E)} \int_{-\infty}^{\infty} dt \exp\left(\frac{iEt}{\hbar}\right) \phi_{\Omega}^J(\mathbf{r}, \mathbf{R}, \gamma, t) \quad (4.9)$$

R asimptotta z cisim merkezli eksen ve ona paralel bağlı dalga vektörü k' 'yı belirler. j' 'nin iz düşümü Ω ve (k, j) ilişkileri bu çerçevede belirlenir[38]. Başlangıç hız vektörüyle ilgili iki atomlu eksenlerin yönelimlerinin rolü hakkında fiziksel bakış açısı veren, Jacobi vektörleri r ve R arasında başlangıç nispi yönelim dağılımı $Y_{j_0 \Omega_0}(\gamma, 0)$ ile verilir. Örneğin, $j_0 = 1, \Omega_0 = 0$ için r, k' ya paralel iken, $\Omega_0 = \pm 1$ olduğunda birbirlerine diktirler. Belirli bir giriş kanalı için (v_0, j_0, Ω_0) , $Y_{j_0 \Omega_0}$ tüm J değerleri için aynıdır, j' nin ve k' nin başlangıç doğrultuları arasındaki ilişki helisite bağlı reaksiyon tesir kesitinde $\sigma_{v_0, j_0, \Omega_0}$ şöyle tanımlanır;

$$\sigma_{v_0, j_0, \Omega_0}(E) = \frac{\pi}{k_0^2} \sum_{J=\Omega_0}^{\infty} (2J+1) P_{v_0 j_0 \Omega_0}^J(E) \quad (4.10)$$

$\sigma_{v_0, j_0, \Omega_0}$ atom iki atom reaksiyonlarının stereo-dinamiğinin bir kısmını tanımlayan k - j ilişkisi hakkında önemli bilgiler içerir[38-41]. Bazen, özellikle yüksek j_0 değerleri için, reaksiyonda j_0 ' ın farklı polarizasyonlarının nispi katkılarının bütününe içeren çoklu kutup durumlarını $(2j_0+1)$ ifade etmek daha kullanışlıdır. Tekli kutup momenti σ_{v_0, j_0} 'ye oranlanır ve j' nin izotropik dağılıma uyan toplam reaksiyon tesir kesiti;

$$\sigma_{v_0, j_0}(E) = \frac{1}{2j_0+1} \sum_{\Omega_0=-j_0}^{j_0} \sigma_{v_0, j_0, \Omega_0}(E) \quad (4.11)$$

şeklinde elde edilir.

Kuadropol(dört kutuplu) moment, dönme düzlemi hakkında bilgi verir ve yönelim(alignment) parametreleri;

$$\mathcal{A}_{v_0,j_0}(E) = \sum_{\Omega_0} \left[\frac{3\Omega_0^2}{j_0(j_0+1)} - 1 \right] \rho_{v_0,j_0,\Omega_0} \quad (4.12)$$

ve $\rho_{v_0,j_0,\Omega_0} = \sigma_{v_0,j_0,\Omega_0} / \sum_{\Omega} \sigma_{v_0,j_0,\Omega}$ şeklinde tanımlanabilir. Bu nicelik, reaksiyon üretmek için j_0 ile k 'nın tercihli başlangıç yönelimleri ve benzer şekilde foto ayrışmada sıklıkla kullanılan dönme yönelim parametreleri hakkında bilgi verir. Yüksek j_0 değerleri için yarı-klasik limit kullanılabilir $\cos \theta_j = \Omega / [j_0(j_0+1)]^{1/2}$ (θ_j , j_0 ve z eksenini arasında kalan açı) ve $\mathcal{A}_{v_0,j_0}(E) \propto \langle 2P_2(\cos \theta_j) \rangle$ bu da j_0 ve k arasındaki açı hakkında kullanışlı bir durum sağlar. Yarı-klasik limitte $\mathcal{A}_{v_0,j_0}$ parametresi -1 ve 2 arasında değerler alır. Sırasıyla $\mathcal{A}_{v_0,j_0}$ parametresinin değerinin -1 ve 2 olması demek, j_0 z eksenine dik ya da paralel olduğu zaman reaksiyonun büyük bir ihtimalle oluşması demektir. $\mathcal{A}_{v_0,j_0} = 0$ olması ise reaksiyonun Ω 'dan bağımsız olması demektir.

(4.10) ve (4.11) tanımlamalarını kullanarak, T sıcaklığında seçilen başlangıç hız sabiti;

$$K_{v_0,j_0}(T) = \frac{1}{2\pi\hbar} \left(\frac{\mu kT}{2\pi\hbar^2} \right)^{-3/2} \int dE \sigma_{v_0,j_0}(E) \exp(-E/kT) \frac{k_0^2}{\Pi} \quad (4.13)$$

şeklini alır. E geçiş enerjisi ve k Boltzman sabitidir. Sonuç olarak termal hız sabiti;

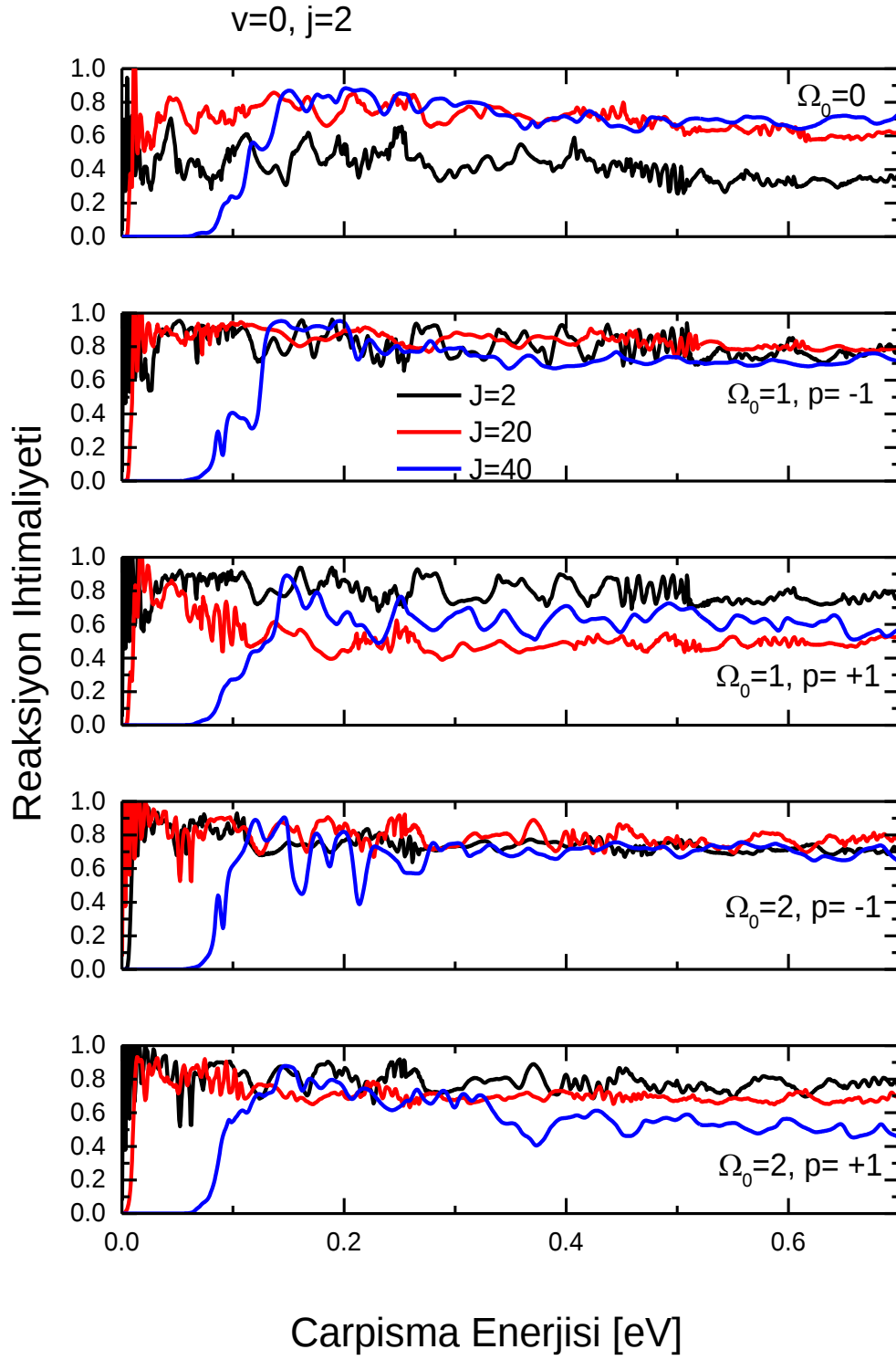
$$K(T) = \left[\sum_{v_0,j_0} (2j_0+1) \exp(-E_{v_0,j_0}/kT) \right]^{-1} \times \sum_{v_0,j_0} (2j_0+1) \exp(-E_{v_0,j_0}/kT) K_{v_0,j_0}(T) \quad (4.14)$$

olur. J değerinin artmasıyla nispeten daha fazla çaba gerektiren hesaplamalar içeren reaksiyon tesir kesitini belirlemek için kısmi bir dalga toplamı yapılabilir.

Bu çabayı azaltmak için, en yaygın kullanılan yaklaşım eşitlik (4.3) ve (4.8) de Ω üzerinden toplam limit $\Omega = \Omega_0$ içerir. Bu yaklaşım Centrifugal Sudden Approximation (CSA) olarak bilinir. Böylece, her J hesaplamasında $J = 0$ olması gerekir. Böyle bir yaklaşımda, başlangıç dalga paketi eşitlik (4.4)' deki gibi ifade edilir. Eşitlik (4.7)' nin ise sağ tarafında bu yaklaşım belirtilmiştir.

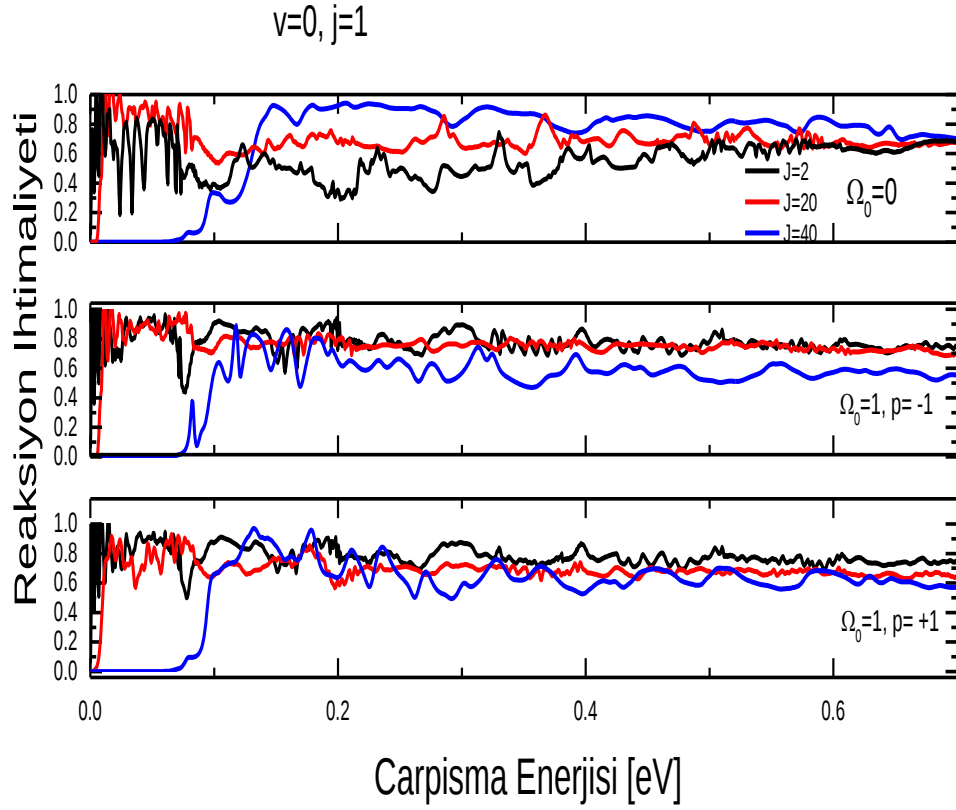
5.SONUÇLAR ve TARTIŞMA

Bu çalışmada dalga paketi metoduyla $O^+ + H_2 \rightarrow OH^+ + H$ reaksiyonunun stereo-dinamik özellikleri; reaksiyon ihtimaliyetinin ürün molekülün dönme kuantum sayısının iz düşümüne bağlı olarak nasıl değiştiği incelenip, reaksiyon tesir kesitleri ve hız sabitleri hesaplamaları yapılmıştır. Böyle temel bir reaksiyonun, reaktantlarının(girenlerin) ve ürünlerinin hız vektörlerinin yönelimi, açısal momentum yönelimleri ve bu vektörler arasındaki ilişki gibi temel vektör özellikleri, reaksiyon sürecinin anlaşılmasında ve incelenmesinde büyük bir rol oynar. Bu kapsamda atom iki atomlu molekül etkileşmeleri dikkate alınarak reaksiyona girecek molekülün her bir başlangıç kuantum durumu için ürün molekülün titreşim dönme kuantum sayısına bağlı olarak reaksiyon tesir kesitleri ve hız sabitleri gibi büyüklükler hesaplanması önem kazanmaktadır. Bu hesaplamalar için öncelikle Bölüm 4’ te ifade edilen Hamiltonyen operatörü belirlendi. Reaksiyon ihtimaliyetleri, çeşitli kuantum durumları için hesaplandı. Daha sonra toplam açısal momentum, J, kuantum durumları üzerinden ihtimaliyet durumları toplanarak toplam tesir kesiti elde edildi. Elde edilen toplam tesir kesiti değerlerinin Boltzman dağılımına uygun olarak mevcut enerji aralığı üzerinden toplamı alınarak reaksiyon hız sabitleri hesaplandı.



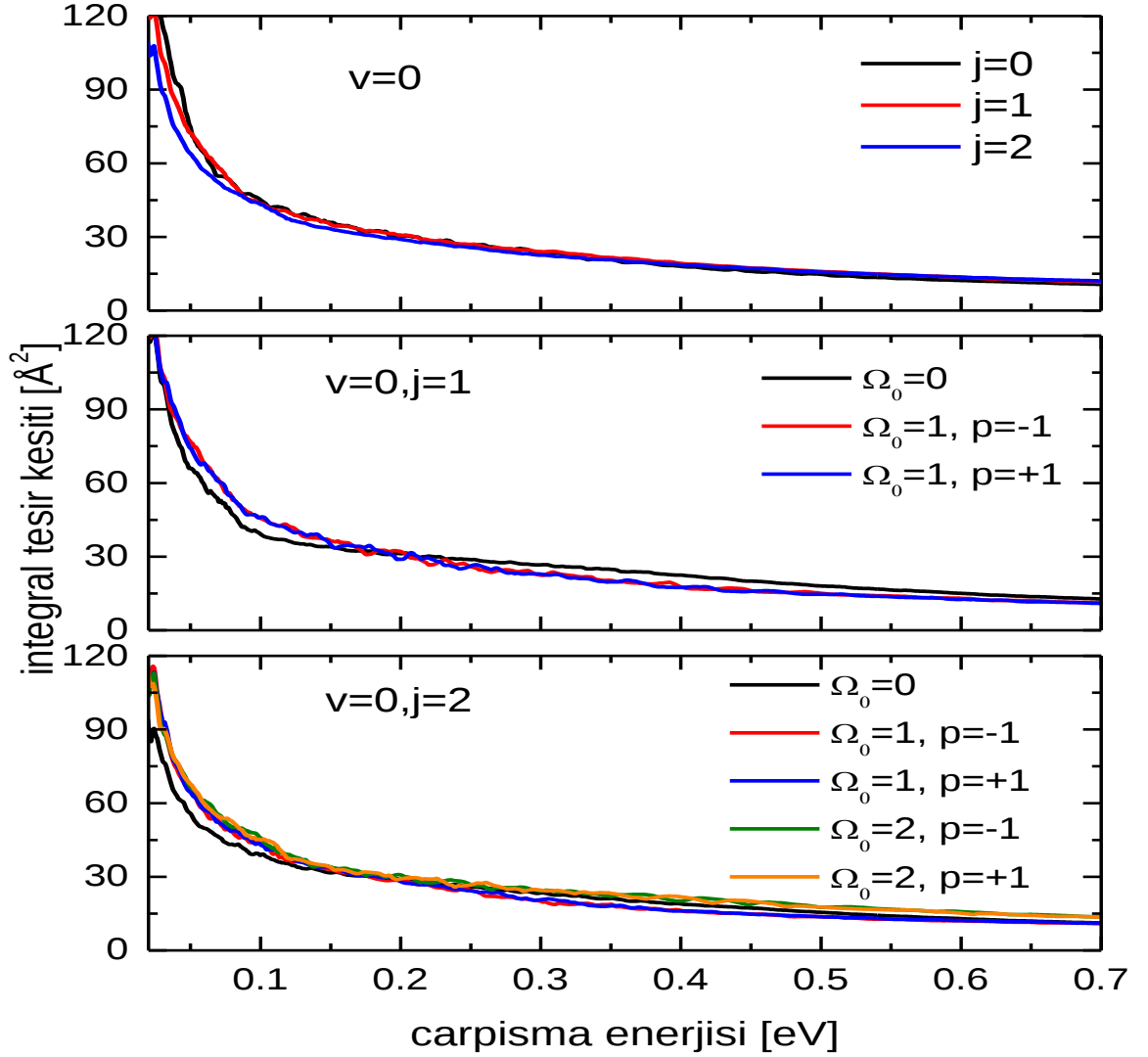
Şekil 5.1. $O^+ + H_2$ ($v=0, j=2, \Omega_0=0-2, J=2-20-40$) $\rightarrow OH^+ + H$ reaksiyonu için reaksiyon ihtimaliyetinin çarpışma enerjisine göre değişimi

Şekil 5.1. $O^+ + H_2 \rightarrow OH^+ + H$ reaksiyonu için $v = 0$, $j = 2$ başlangıç kuantum durumunda $J=2,20,40$ değerleri için reaksiyon ihtimaliyetlerinin çarpışma enerjisiyle değişimi ve dönme kuantum sayısının iz düşümünün Ω_0 reaksiyon ihtimaliyeti üzerindeki etkisini vermektedir. Burada yaklaşık 0.1 eV ve daha altında ki çarpışma enerjisi için reaksiyon ihtimaliyetlerinin $J=2,20$ değerleri için oldukça yüksek olduğu, $J=40$ değeri için ise enerjide kayma olduğu 5 farklı durumda da görülmektedir. $J=2,20$ durumlarında yaklaşık 0.1 eV değerine kadar rezonanslar görülmektedir. İz düşümünün (Ω_0) reaksiyon ihtimaliyetleri üzerindeki etkisi incelendiğinde; paritenin (p) (fonksiyonun negatif ya da pozitif olma durumu) değişiklikler gösterdiğini örneğin $J=40$ değeri için $p=-1$ olduğu durumlarda ihtimaliyet değerinin daha yüksek, $p=+1$ olduğunda daha düşük olduğunu söyleyebiliriz.



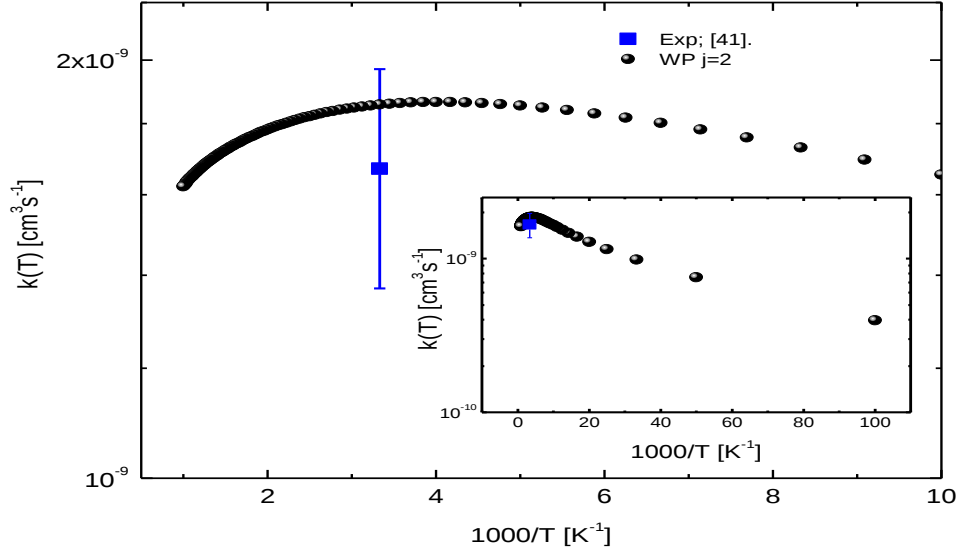
Şekil 5.2. $O^+ + H_2$ ($v=0, j=1, \Omega_0=0-1, J=2-20-40$) $\rightarrow OH^+ + H$ reaksiyonu için reaksiyon ihtimaliyetinin çarpışma enerjisiyle değişimi

Şekil 5.2. $v=0, j=1$ kuantum durumunda $J=2, 20, 40$ değerleri için reaksiyon ihtimaliyetlerinin çarpışma enerjisiyle değişimi ve dönme kuantum sayısının iz düşümünün Ω_0 reaksiyon ihtimaliyeti üzerindeki etkisini vermektedir. $J=40$ durumu için Ω_0 arttıkça enerjide kayma meydana gelmiştir. $\Omega_0 = 0$ durumunda ise $J=20, 40$ durumları için reaksiyon ihtimaliyetleri artan enerjiyle azalma gösterip, $J=2$ durumunda ise artma gösterip son durumda diğer J durumlarına yakın bir ihtimaliyet göstermiştir.



Şekil 5.3. $O^+ + H_2 \rightarrow OH^+ + H$ ($v=0$, $j=1-2$, $\Omega_0=0-2$) reaksiyonu için integral tesir kesitinin çarpışma enerjisine bağlı olarak değişimi

Şekil 5.3. te $O^+ + H_2 \rightarrow OH^+ + H$ ($v=0$, $j=1-2$, $\Omega_0=0-2$) reaksiyonu için hesaplanan tesir kesitlerinin çarpışma enerjisine bağlı olarak değişimi gösterilmektedir. Bütün kuantum durumları için çarpışma enerjisi arttıkça integral tesir kesitinin hızla azaldığı, bu durumun ekzotermik ve bariyersiz bir reaksiyondaki tesir kesiti davranışı ile uyumlu olduğu söylenebilir. Sadece $v=0$, $j=2$ ve $\Omega_0=0$ durumunun sapma gösterdiği görülmektedir.



Şekil 5.4. $O^+ + H_2 \rightarrow OH^+ + H$ ($v=0, j=2$) reaksiyonu için reaksiyon hız sabitinin sıcaklıkla değişimi

Şekil 5.4. $O^+ + H_2 \rightarrow OH^+ + H$ ($v=0, j=2$) reaksiyonu için Dalga paketi metodu kullanılarak hesaplanmış hız sabitinin sıcaklıkla değişimini göstermektedir. Hız sabiti; birim zamanda reaksiyon ortamında girenlerden ürünlere geçiş yapan molekülün konsantrasyonundaki değişim miktarıdır. Termal hız sabiti ise her bir j değeri için bulunan reaksiyon hız sabitlerinin Boltzman dağılımı alınarak hesaplanmasıdır. Bu tanımlar göz önüne alındığında termal hız sabitinin sıcaklıkla belirli bir değere kadar arttığı sonra azaldığı görülmektedir ve elde edilen hız sabiti deneysel ölçülen hız sabitinden büyük olmakla beraber, deneydeki hata miktarı düşünüldüğünde bu çalışmada elde edilen teoriksel sonuç ilgili aralığa düşmektedir.

Sonuç olarak bu tez çalışmasında, iyon molekül ($O^+ + H_2$) etkileşmesi kuantum mekaniksel olarak incelenmiş özellikle stereo-dinamik özelliklere bakmak için reaksiyona giren molekülün başlangıçta $j=2$ kuantum durumunda olduğu varsayılarak buna göre işlemler yapılmıştır. Yapılan bu çalışma ilgili sistem için literatürdeki ilk çalışma olup, bu tez çalışmasında sadece reaksiyona giren molekülün dönme titreşim kuantum sayısının iz düşümünün etkisi araştırılmış olup ileriki çalışmalarda ürün molekül için de iz düşüm etkisinin araştırılması planlanmaktadır.

6.KAYNAKLAR

- [1] Muz,İ., Bulut,N., 2013, ‘ $H^+ + H_2(v=0,j=0-3) \rightarrow H_2^+ + H(v'=0-2,j'=0)$ Reaksiyonunun Kuasiklasik Yörünge Metodu İle İncelenmesi’ , Nevşehir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi.Cilt 2(1) 1.
- [2] Atkins,P.W., (1998), Fizikokimya, syf:830.
- [3] Pillig, J. M. and Seakins, W. P., 1999, Reaction Kinetics, School of Chem., University of Leeds, Oxford University Press, 305p.
- [4]Gonzalez-Sanchez,L., Vasyutinskii,O., Zanchet,A., Sanz-Sanz,C., Roncero,O.,2011,’Quantum Stereodynamics of Li+HF Reactive Collisions: the role of Reactants Polarization on the Differential Cross Section’, Phys. Chem. Chem. Phys., 13,13656-13669.
- [5] Zewail, A. H., 1988, ‘Lazer Femtochemistry’, Science, 242, 1645.
- [6] Hirst, D. M., 1985, ‘Potential Energy Surfaces’ ,Taylor& Francis, London and Philadelphia. 136.
- [7] Aguado,A., Paniagua,M., Lara,M., Roncero,O., 1997, ‘Quantum Study of the Li+HF→Li+H Reaction’, J. Chem. Phys. 107, 10085.
- [8] Bulut,N., (2002),’ Üç Boyutta Atom-İki Atom Reaktif Saçılma Probleminin Kuantum Dalga Paketi Metodu ile İncelenmesi’, Doktora Tezi, F.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü
- [9] Ak,Fırat., (2007), ‘He + CaH Reaksiyonunun Zamana Bağlı Kuantum Dinamiği’,Yüksek Lisans Tezi, F.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü.
- [10] Göğtaş,F., Akpınar,S., Bulut,N.,2004,’Reactive and Inelastic Scattering Probabilities for the Cl+ H₂ Scattering: Time-Dependent Calculations’, Journal of Molecular Structure (Theochem) 676 (2004) 185–192.
- [11] Gerçeklioğlu,M., (1994), ‘Kuantum Mekaniğinde Yarıklasik Yaklaşım’,Yüksek Lisans Tezi, E.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü.

- [12] Rapp, D. ve Kassal, T., (1969), 'The Theory of Vibrational Energy Transfer between Simple Molecules in Nonreactive Collisions', *Chem. Phys.*, 69, 61.
- [13] Prof. Claudio Scrucca, Institute for Theoretical Physics, Quantum Physics III , syf7
- [14] Karplus M., Porter R. N., Sharma R. D., (1965), 'Exchange Reactions with Activation Energy. I. Simple Barrier Potential for (H, H₂)', *Journal of Chemical Physics*, 43, 3259.
- [15] Bolton K., Hase W. L., Peslherbe G. H., (1998), 'Direct Dynamics Simulations of Reactive Systems In Modern Methods for Multidimensional Dynamics Computations in Chemistry', Thompson D. L., *Ed. World Scientific*, Singapore, s. 143-189.
- [16] Xu, W., Zhao, G., (2011) , 'Stereodynamics of Chemical Reactions Quasi-classical, Quantum and mixed Quantum-Classical Theories', *Cent. Eur. J. Phys.*, 253-270.
- [17] Tutuk, R., (2004), 'He+H₂⁺ (v,j) Saçılmasının Zamana Bağlı Kuantum Dalga Paketi Metodu ile İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, F.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü
- [18] Gordon, R. G., (1971). 'Quantum Scattering Using Piecewise Analytical Solutions', *Methods In Comp. Phys.*, 10-81
- [19] Baer, M., (1985), 'The General Theory of Reactive Scattering : The Differential Equation Approach , Theory Chemical Reaction Dynamics ', pp156, Crc Press, Inc., Boca Raton, Florida
- [20] Aslan, E., (2013) , Doktora Tezi, F.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü
- [21] Mazur, J., Rubin, R. J., (1959), 'Quantum-Mechanical Calculation of the Probability of an Exchange Reaction for Constrained Linear Encounters' , *J. Chem. Phys.*, 31, 1395.
- [22] Kosloff, D. ve Kosloff, R., (1983), 'A Fourier Method Solution for the Time Dependent Schrodinger Equation as a Tool in Molecular Dynamics', *J. Comput. Phys.*, 52, 35.
- [23] K. L. Han, G. Z. He, N. Q. Lou, (1993) *Chinese Chem. Lett.* 4, 51
- [24] K. L. Han, G. Z. He, N. Q. Lou, (1998) *Chin. J. Chem. Phys.* 6, 525
- [25] X. Zhang, K. L. Han, *Int. J. Quantum Chem.* 106, 1815 (2005)
- [26] Askar, A. ve Cakmak, (1978), 'Explicit Integration for The Time Dependent Schrodinger Equation for Collision Problems', *J. Chem. Phys.*, 68, 2794
- [27] Balakrishnan, N., Kalyanaraman, C. ve Sathyamurthy, N., (1997), 'Time-Dependent Quantum Mechanical Approach to Reactive Scattering and Related Approach', *Phys. Reports*, 280, 79.

- [28] Feit, M.D., Fleck, J.A., Steiger, A., (1982), 'Solution of Schrodinger Equation by a Spectral Method', J. Comp. Phys., 47, 412.
- [29] Tal-Ezer R. H., ve Kosloff, R., (1984), 'An Accurate and Efficient Scheme for Propagating The Time Dependent Schrodinger Equation', J. Chem. Phys., 81, 3967.
- [30] Mahaparata, S., Sathyamurthy, N., (1997), 'Negative Imaginary Potentials in Time Dependent Quantum Molecular Scattering', J. Chem. Phys. 51, 1253.
- [31] Demir, M., (2006), 'Reaktif Olmayan $C(^1D_1)+H_2$ Üç Boyutlu Saçılmasında Geçiş Olasılıkları ve Tesir Kesitlerinin Hesaplanması', Yüksek Lisans Tezi, F.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü.
- [32] Gray, S. K., Balint-Kurti, G. G., (1998), 'Quantum Dynamics with Real Wave Packets, Including Application to Three Dimensional ($J=0$) $D+H_2 \rightarrow HD+H$ Reactive Scattering', J. Chem. Phys., 108, 950.
- [33] B. Jackson, Annu. Rev., (1993), Phys. Chem. 46-251.
- [34] N. Balakrishnan, C. Kalyanaraman, N. Sathyamurthy, (1997) Phys. Rep. 280-79.
- [35] G.G. Balint-Kurti, R.N. Dixon, C.C. Marston, (1992), Int. Rev. Phys. Chem. 11-317.
- [36] R.S. Judson, D.J. Kouri, D. Neuhauser, M. Baer, (1990), Phys. Rev. A 42-351.
- [37] D.H. Zhang, J.Z.H. Zhang, (1994), J. Chem. Phys. 101-3671.
- [38] Gonzales-Sanchez, L., Gomez-Carrasco, S., Aguado, A., Paniagua, M., Luz Hernandez, M., M. Alvarino, J., Roncero, O., (2004), 'Quantum Stereodynamics of the $F+OH(v,j)$ Reactive Collision on the $1^3A''$ state', Molecular Physics, 21-22, 2381-2392.
- [39] Lara, M., Aguado, A., Roncero, O., Paniagua, M., (1998) 'Quantum Stereodynamics of $Li+HF(v,j)$ Reactive Collision for Different Initial States of the Reagent', J. Chem. Phys. 109, 9391.
- [40] URL-1; http://icb.u-bourgogne.fr/omr/SMA/index_EN.html, Collisional Processes and Applications
- [41] Gomez-Carrasco, S., Godard, B., Lique, F., Bulut, N., Kłos, J., Roncero, O., Aguado, A., Aoiz, F. J., Castillo, J. F., Goicoechea, J. R., Etxaluz, M., Cernicharo, J., 'OH in Astrophysical Media: State-To-State Formation Rates, Einstein Coefficients And Inelastic Collision Rates With He', submitted (2014).

ÖZGEÇMİŞ

KİŞİSEL BİLGİLER

Adı Soyadı : Duygu ÇİMENNOĞLU
Doğum Yeri : Elazığ
Doğum Tarihi : 10.01.1989
Uyruk : T.C
Tel : (0534) 339 58 79
Mail : duygucimenoglu@gmail.com

EĞİTİM

- Elazığ Balakgazi Lisesi (2002-2005)
- Fırat Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Fizik Bölümü (2008-2012)
- Fırat Üniversitesi Eğitim Fakültesi Tezsiz Yüksek Lisans (2010-2012)
- Fırat Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Tezli Yüksek Lisans (2012-)