

T.C
FIRAT ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**DÖNME KUANTUM SAYISI İZDÜŞÜMLERİNİN REAKSİYON KİNETİKLERİNE
ETKİSİNİN ARAŞTIRILMASI**

EMİNE ASLAN

Tez Yöneticisi
Doç. Dr. Niyazi Bulut

YÜKSEK LİSANS TEZİ
FİZİK ANABİLİM DALI

ELAZIĞ - 2009

T.C
FIRAT ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**DÖNME KUANTUM SAYISI İZDÜŞÜMLERİNİN REAKSİYON KİNETİKLERİNE
ETKİSİNİN ARAŞTIRILMASI**

EMİNE ASLAN

YÜKSEK LİSANS TEZİ
FİZİK ANABİLİM DALI

Bu çalışma Fırat Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Yönetim Birimi(FÜBAP) tarafından desteklenmiştir(FÜBAP-Proje No: 1775).

ELAZIĞ - 2009

T.C.
FIRAT ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**DÖNME KUANTUM SAYISI İZDÜŞÜMLERİNİN REAKSİYON KİNETİKLERİNE
ETKİSİNİN ARAŞTIRILMASI**

Emine ASLAN

Yüksek Lisans Tezi
Fizik Anabilim Dalı

Bu tez, 16. 07. 2009 tarihinde aşağıda belirtilen jüri tarafından oybirliği ile başarılı olarak değerlendirilmiştir.

Danışman: Doç. Dr. Niyazi BULUT

Üye: Prof. Dr. Yusuf ATICI

Üye: Doç. Dr. Sefa KAZANÇ

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

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

DÖNME KUANTUM SAYISI İZDÜŞÜMLERİNİN REAKSİYON KİNETİKLERİNE ETKİSİNİN ARAŞTIRILMASI

Emine ASLAN

Fırat Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Fizik Anabilim Dalı

2009, Sayfa: 65

Martinazzo ve çalışma arkadaşları tarafından hesaplanan *ab initio* potansiyel enerji yüzeyi üzerinde $\text{Li}+\text{H}_2^+$ reaksiyonunun dinamik ve kinetikleri, kuantum mekaniksel dalga paketi metoduna dayanan akı analizi metodu yaklaşımı kullanılarak hesaplandı. Eşik enerjisinden 1.0 eV çarpışma enerjisine kadar toplam açısız momentum kuantum sayısı $J=0$ değeri için reaksiyon ihtimaliyetleri elde edildi. Reaksiyon ihtimaliyetleri $J=0$ ' dan belli J değerleri için $J=90$ ' a kadar Helissel ayrışma yaklaşımı kullanılarak hesaplandı. $J>0$ için integral tesir kesitleri ve reaksiyon hız sabitleri, Helissel ayrışma yaklaşımı ile elde edilen reaksiyon ihtimaliyetlerinin kullanıldığı interpolasyona dayalı J -kayma yaklaşımı ile hesaplandı. Helissel kuantum sayılarının (K) reaksiyon dinamik ve kinetikleri üzerine etkileri detaylı olarak araştırıldı. Hesaplanan reaksiyon hız sabitlerinin bir Arrhenius davranışı sergilediği gözlemlendi. Elde edilen kuantum mekaniksel sonuçların kuasiklasik sonuçlar ile uyumlu olduğu gözlemlendi.

Anahtar kelimeler: Reaktif Saçılma, Akı Analizi, Helissel Ayrışma, Tesir Kesitleri, Hız Sabitleri.

ABSTRACT

MSc Thesis

THE INVESTIGATION OF THE EFFECT OF HELICITY QUANTUM NUMBERS ON THE REACTION KINETICS

Emine ASLAN

Firat University

Graduate School of Natural Applied Sciences

Department of Physics

2009, Page:65

The dynamics and kinetics of the $\text{Li}+\text{H}_2^+$ reaction have been studied by means of a quantum mechanical wave packet method with flux operator approach on the *ab initio* potential energy surface of Martinazzo *et al.* Total initial state-selected reaction probabilities for the $\text{Li}+\text{H}_2^+$ reaction have been calculated for total angular momentum $J=0$ at collision energies from threshold up to 1 eV. Wave packet reaction probabilities at selected values of the total angular momentum up to $J=90$ were obtained using the Helicity Decoupling Method. Integral cross sections and rate constants were calculated from the wave packet reaction probabilities by means of a refined J -shifting method (based on interpolation) in combination with the Helicity Decoupling Method for $J>0$. The effect of the helicity quantum numbers (K) on the reactivity was investigated. It was found that the calculated rate constants as a function of temperature show an Arrhenius type behavior. The quantum mechanical results were founded to be in overall good agreement with the corresponding quasiclassical trajectory data.

Key Words: Reactive Scattering, Flux Analysis, Helicity Decoupling, Cross-sections, Rate Constants.

TEŞEKKÜR

Bu tez çalışması süresince ve bütün lisansüstü öğrenimim boyunca bilgilerinden yararlandığım, her türlü maddi ve manevi destekte bulunan çok değerli danışman hocam Doç. Dr. Niyazi Bulut' a sonsuz teşekkür ile saygılarımı sunarım.

Öğrenim hayatım boyunca maddi ve manevi desteklerini benden esirgemeyen aileme çok teşekkür ederim.

Tez çalışması süresince zaman zaman bilgilerinden yararlandığımız Prof. F.J.Aoiz, Prof. L. Bañares ve Dr. J. F.Castillo'ya teşekkür ederiz.

Bu tez çalışması, kısmen Fırat Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri (FÜBAP-1775) Yönetim Birimi tarafından desteklenmiştir.

Emine ASLAN

İÇİNDEKİLER	<u>Sayfa No</u>
ÖZET	IV
ABSTRACT	V
TEŞEKKÜR	VI
İÇİNDEKİLER	VII
ŞEKİLLER LİSTESİ.....	VIII
TABLO LİSTESİ.....	X
1. GİRİŞ	1
2. ZAMANA BAĞLI SCHRÖDİNGER DENKLEMİ VE ÇÖZÜMÜ.....	4
2.1. Üstel Operatörün Chebychev Polinomları Cinsinden Açılımı	5
2.2. $\sqrt{1-x^2}$ İfadesinin Chebychev Polinomları Cinsinden Açılımı	9
3. HAMİLTONYEN OPERATÖRÜ.....	13
4. HAMİLTONYEN OPERATÖRÜNÜN DALGA FONKSİYONU ÜZERİNE ETKİSİ	17
4.1. Potansiyel Enerji Operatörünün Etkisi.....	17
4.2. Radyal Kinetik Enerji Teriminin Etkisi.....	18
4.3. Açısal Kinetik Teriminin Etkisi	19
4.4. Fourier Dönüşüm Tekniği	19
4.5. Sürekli Değişkenlerden Kesikli Değişkenlere Geçiş.....	21
5. HELİSSEL AYRIŞMA METODU	23
6. AKI ANALİZİ METODU İLE REAKSİYON İHTİMALİYETLERİNİN ELDE	
EDİLMESİ	24
7. REAKSİYON TESİR KESİTLERİ.....	29
7.1 Basit J-Kayma Yaklaşımı.....	30
7.2. Capture Modeli.....	31
7.3. Düzgün Dağılımlı J- Kayma Metodu	32
8. POTANSİYEL ENERJİ YÜZEYİ.....	35
9. SONUÇLAR VE TARTIŞMA	37
KAYNAKLAR	62
ÖZGEÇMİŞ.....	65

Şekil 3.1.a A+BC sistemi için XYZ uzay merkezli ve xyz cisim merkezli koordinat sistemi.....	15
Şekil 3.1.b J toplam açısal momentumun cisim merkezli ve uzay merkezli koordinat sisteminde z eksenini üzerindeki izdüşümleri	15
Şekil 8.1 $H^+ + LiH \rightarrow Li + H_2^+$ reaksiyonunun enerji diyagramı	36
Şekil 9.1.a H_2^+ molekülünün atomları arasındaki etkileşme potansiyeli	38
Şekil 9.1.b $Li+H_2^+$ sisteminin etkileşme potansiyeli	38
Şekil 9.1.c Giriş kanalında H_2^+ molekülü ile Li atomunun etkileşme potansiyellerinin karşılaştırılması	39
Şekil 9.2 $H^+ + LiH$ potansiyel enerji yüzeyinin iki boyutlu çizimi	40
Şekil 9.3 $H^+ + LiH$ etkileşmesinin üç boyutlu çizimi	41
Şekil 9.4.a $Li + H_2^+$ etkileşmesinin üç boyutlu ve kontür çizimi	42
Şekil 9.4.b $Li + H_2^+$ etkileşmesinin topoğrafik çizimi	43
Şekil 9.5 Gausiyen dalgaının başlangıç kinetik enerji ve genişlik parametresine göre değişimi	44
Şekil 9.6. $J=0$ için toplam reaksiyon ihtimaliyeti	46
Şekil 9.7 Efektif Potansiyelin K kuantum sayıları ile değişimi.....	47
Şekil 9.8. İhtimaliyetin K ve J kuantum durumuyla değişimi	48
Şekil 9.9 Reaksiyonun gerçekleşme ihtimaliyetinin çarpışma enerjisiyle değişimi	49
Şekil 9.10 Farklı $J \geq 0$ değerleri için reaksiyon ihtimaliyetinin çarpışma enerjisine bağlı değişimi	50
Şekil 9.11. $Li+H_2^+ \rightarrow HLi+H^+$ reaksiyonu için toplam reaksiyon ihtimaliyeti.....	51
Şekil 9.12 H_2^+ molekülünün çeşitli başlangıç dönme durumları için toplam reaksiyon ihtimaliyetinin çarpışma enerjisiyle değişimi	52
Şekil 9.13. $Li+H_2^+ \rightarrow HLi+H^+$ reaksiyonu için sabit enerji değerinde ihtimaliyetin J'ye bağlı değişimi.....	53
Şekil 9.14 Efektif potansiyelin toplam açısal momentum sayısı J değeriyle değişimi .	54
Şekil 9.15 $Li+H_2^+(v=0, j=0-4) \rightarrow HLi+H^+$ reaksiyonu için integral tesir kesitinin çarpışma enerjisi ile değişimi.....	55

Şekil 9.16 İntegral tesir kesitinin ürün molekülün dönme kuantum sayısı ve çarpışma enerjisine bağlı olarak değişimi	56
Şekil 9.17 İntegral tesir kesitinin çarpışma enerjisine ve Helissel kuantum sayısına (K) bağlı değişimi.....	57
Şekil 9.18 $\text{Li} + \text{H}_2^+ \rightarrow \text{HLi} + \text{H}^+$ reaksiyonu için termal hız sabitinin sıcaklıkla değişimi	58
Şekil 9.19 Reaksiyon hız sabitinin sıcaklık ve H_2^+ molekülünün dönme kuantum sayısı (j) ile değişimi	59
Şekil 9.20 T=298 K de reaksiyon hız sabitinin H_2^+ molekülünün dönme kuantum sayısı (j) ile değişimi	60
Şekil 9.21 Reaksiyon hız sabitinin sıcaklığa ve K kuantum sayısına göre değişimi	61

TABLO LİSTESİ

Sayfa No

1. Tablo 9.1. Hesaplamalar için kullanılan parametreler.....	45
---	----

1. GİRİŞ

Atom ve moleküllerin bilinen özelliklerinin çoğu reaksiyon dinamiği ve saçılma sonuçlarından elde edilmektedir. Reaksiyon dinamiği, bir kimyasal reaksiyonun oluşumu ve oluşum süresince reaksiyonun yönünü ve şeklini yönlendiren kuvvetlerin yapısı hakkında bilgi verir. Reaktif saçılma, inelastik saçılma ve foto-ayırışma olayları reaksiyon dinamiğinin başlıca konularıdır. Bir kimyasal reaksiyonda reaksiyona giren moleküllerin reaksiyon sonucunda ürünlere dönüşmesi, verilen bir elektronik düzende çekirdek üzerine etki eden kuvvetlerin tanımlandığı potansiyel enerji yüzeyi üzerinde, çekirdeklerin hareketi sonucu meydana gelir. Reaksiyonu yönlendiren bu kuvvetleri anlamamız; reaksiyon hız sabitlerini tahmin etmemize ve aynı zamanda reaksiyonun nasıl sonuçlanacağını anlamamıza yardımcı olur.

Moleküler seviyedeki kimyasal reaksiyonlar lazer teknikleri ve ‘ moleküler ışın demeti ’ teknikleri ile deneysel olarak çalışılabilmektedir [1-3]. Buna bağlı olarak çok sayıdaki gaz fazı durumunda bulunan reaksiyonlar deneysel olarak çalışılmaktadır. Moleküler reaksiyon dinamiğinin gelişmesinde deneysel çalışmalar kadar teorik çalışmalarında çok büyük katkısı olmuştur. Özellikle serbest radikalleri içeren atom-molekül veya molekül-molekül etkileşmelerinin çoğu 10^{-15} s gibi çok kısa sürelerde oluşmaktadır. Dolayısıyla bu tür etkileşmeler süresince oluşan reaksiyonların geçiş durumu özellikleri, bireysel kuantum seviyeleri arasındaki geçiş ihtimaliyetleri, reaksiyon tesir kesitleri ve termal hız sabitleri gibi kuantum mekaniksel büyüklükleri deneysel olarak ölçebilmek oldukça zordur. Reaksiyon dinamiğinin bu önemli konularını incelemek için teorik metodlara ihtiyaç duyulmaktadır. Bu teorik metodların uygulanabilir olması gelişmiş bilgisayarların üretilmesi ile ancak mümkün olabilmektedir. Kimyasal reaksiyonların teorik olarak incelenmesi basit sistemler için yapılabilmekte fakat kompleks sistemler için sınırlı yaklaşımlar yapılarak bazı sonuçlar elde edilebilmektedir. Son zamanlarda kimyasal reaksiyonların kuantum mekaniksel olarak incelenmesi oldukça ilgi uyandırmıştır. Kimyasal reaksiyonların dinamiği hem zamana bağlı hem de zamandan bağımsız Schrödinger denklemi kullanılarak hesaplanmaktadır. Reaktif saçılma problemi kuantum mekaniğinde en zor problemlerden biri olmasına rağmen son zamanlarda, zamandan bağımsız ve zamana bağlı metodların gelişimi ile önemli ilerlemeler kaydedilmiştir.

Son zamanlara kadar çoğu kuantum mekaniksel işlemler zamandan bağımsız Schrödinger denkleminin çözümüne dayanıyordu. Zamandan bağımsız Schrödinger denklemi bir sınır değer problemidir. Bu denklemi çözmek için iki teknik geliştirilmiştir. Bunlardan ilki Varyasyon prensibine dayanan ve matrislerin köşegen hale getirilmesini gerektiren Kapalı

Kuplaj metodudur. İkincisi ise, zamandan bağımsız Schrödinger denkleminin tekrarlanan integrasyonudur. Zamandan bağımsız Schrödinger denkleminin çözümü ile reaksiyon kinetikleri için istenilen sonuçlara varılabilir fakat incelenen sistemin titreşim ve dönme kuantum sayıları arttıkça problem çözümsüz hale gelir. Bu nedenle çarpışma enerjisinin her farklı değeri için Schrödinger denkleminin çözümü gerekmektedir. Buna rağmen zamandan bağımsız metodun en büyük avantajı deneysel sonuçlarla doğrudan karşılaştırma imkanı sağlamasıdır.

Son yıllarda, zamana bağlı Schrödinger denkleminin çözümüne dayanan zamana bağlı kuantum metodlarının kimyasal reaksiyonların nümerik çözümleri için zamandan bağımsız metotlara alternatif olarak geliştiği görülmektedir [4,5]. Zamana bağlı Schrödinger denklemi bir başlangıç değer problemidir. Yani denklemin çözülmesi için sadece başlangıç dalga fonksiyonunun bilinmesi yeterlidir. Ayrıca denklemin bir tek çözümü geniş bir enerji aralığı için saçılma bilgilerinin tümünü vermektedir. Zamana bağlı metot reaksiyon süresince, moleküler yapıların simülasyonu ve modellenmesi konusunda oldukça önemlidir.

Üç boyutta atom-molekül saçılma problemlerinde reaksiyon kinetiklerinin (tesir kesitleri ve hız sabitleri) hesaplanması için zamana bağlı Schrödinger denkleminin toplam açısal momentum kuantum sayısının (J) bütün değerleri için çözülmesi gerekir ve bu çözümler gerçek çözümler olarak bilinir. Günümüzde bu çözümler paralel programlamanın kullanılmasıyla mümkündür [4-6]. Bu çözümlerde, toplam açısal momentum kuantum sayısının izdüşümünün her bir değeri için Schrödinger denklemi ayrı işlemciler üzerinde çalıştırılıp daha sonra elde edilen sonuçlar birleştirilir. Örneğin $J=20$ değeri için 21 tane işlemci kullanılması gerekir. Bu hesaplamaların basit masaüstü bilgisayarlarla yapılması mümkün olmayıp çok işlemcili bilgisayarların kullanılmasını gerektirir. Fakat çoğu zaman J nin büyük değerleri için yapılan hesaplamalar bazı yaklaşımlar kullanılarak yapılır. Hesaplanan bu sonuçlar gerçek sonuçlara çok yakın olarak elde edilebilmektedir [7,8]. Kullanılan yaklaşımlardan biri de Helissel ayrışma (helicity decoupling) metodudur [7]. Bu metot, toplam açısal momentum kuantum sayısı (J) ve onun cisim merkezli koordinat sistemindeki izdüşümü olan K helissel kuantum sayısı, Coriolis etkisi ihmal edildiği için, hareket boyunca iyi kuantum sayıları olarak kabul edilir [7]. K aynı zamanda tepkimeye giren molekülün açısal momentumunun (j) cisim merkezli koordinat sistemindeki izdüşümüdür ve $K = -j, -j+1, \dots, j$ olmak üzere toplam $(2j+1)$ tane değer alır.

Son zamanlarda paralel programlama ve bilgisayarların gelişmesine bağlı olarak atom ve moleküller arasındaki etkileşmelerde gerçekleşen fiziksel olaylar ve etkileşmelerden sonra oluşan yeni ürünlerin davranışları kuantum mekaniksel hareket denklemleri çözülerek kontrol edilebilmekte ve bireysel kuantum seviyeleri arasındaki reaksiyon tesir kesitleri gibi fiziksel büyüklükler hesaplanabilmektedir. Hesaplanacak fiziksel büyüklüklerin zorluk derecesi reaksiyona giren atom ya da moleküllerin kütleleriyle orantılıdır. Kütle arttıkça çok sayıda

titreşim ve dönme kuantum sayısı oluşacak ve buna bağlı olarak da kuantum mekaniksel denklemleri nümerik olarak çözmek zorlaşacaktır. Fakat paralel programlama ile son zamanlarda ağır atomları da içeren kimyasal reaksiyonlar için gerçek çözümler mümkün hale gelmiştir [4,5]. Günümüzde gerçek hesaplamalar ve paralel programlama için çok güçlü ve çok işlemcili bilgisayarlara ihtiyaç duyulmaktadır. Bu çok işlemcili bilgisayarlar yardımı ile büyük problemlerin (en az 30-40 gün süren işlemler) işlemciler arasında eş bölüşümü ile çok kısa zamanda yapılmasına olanak sağlamakta ve de gerçek kuantum mekaniksel hesaplamaların günümüzdeki çözüm yollarıyla kesinlikle paralel olarak çalıştırılması gerekmektedir. Ağır atomları da içerecek olan kimyasal reaksiyonların inceleneceğini düşündüğümüzde, molekülün titreşim ve dönme kuantum sayıları da atomun ağırlığına paralel olarak artacaktır. Bu da problemi çözmek için çok güçlü ve modern bilgisayarların kullanımını gerektirmektedir. Günümüzde ağır atomları içeren kimyasal reaksiyonların dinamiği incelenebilmektedir. Şu anda sahip olduğumuz bilgisayar imkanları ile sadece birkaç küçük J değerleri için gerçek kuantum mekaniksel çözümlerin mümkün olduğu fakat daha büyük J değerleri için hesaplamaları şu anki imkanlar ile mümkün olmamaktadır.

Bu çalışmada, $H_2^+ + Li$ reaksiyonunun ilk uyarılmış potansiyel enerji yüzeyi üzerinde Helissel ayrışma metodu ile dalganın zamana göre değişim (akı analizi) metotları birlikte [8-9] kullanılarak, $H_2^+ + Li$ reaksiyonunun ilk uyarılmış potansiyel enerji yüzeyi üzerinde reaksiyon dinamikleri ve kinetikleri için kuantum mekaniksel hareket denklemleri belirtilecektir. Akı analizi metodunda başlangıç dalga paketi, giriş kanalının asimptotik bölgesine konulacak ve bir başlangıç kinetik enerjisi verilerek güçlü etkileşme bölgesine doğru yayılımı gerçekleştirilecektir. Dalga paketinin bütün yayılımı sadece giriş kanalı koordinatları cinsinden yapılacaktır. Toplam reaksiyon tesir kesitleri ve hız sabitleri gibi fiziksel büyüklüklerin hesaplanması için, güçlü etkileşme bölgesinden hemen sonra ürün kanalından hemen önce bir analiz çizgisi belirlenerek her bir zaman adımındaki değişen dalga paketi bileşenleri analiz edilecektir. Analiz edilen bu bileşenler kullanılarak istenilen fiziksel büyüklükler elde edilir.

2. ZAMANA BAĞLI SCHRÖDİNGER DENKLEMİ VE ÇÖZÜMÜ

Zamana bağlı Schrödinger denklemi en genel olarak,

$$i\hbar \frac{\partial \Phi(t)}{\partial t} = \hat{H}\Phi(t) \quad (2.1)$$

şeklinde yazılabilir. Bu denklemin analitik olarak çözümü;

$$\Phi(t) = \exp\left[\frac{-i\hat{H}t}{\hbar}\right]\Phi(t=0) = \hat{U}(0, \tau)\Phi(t=0) \quad (2.2)$$

olur. Burada $\hat{U}(0, \tau) = \exp\left[\frac{-i\hat{H}\tau}{\hbar}\right]$ zamana bağlı bir yayılım operatörü olup dalga paketini $t=0$ başlangıç anından $t=\tau$ zaman adımına yayılımını sağlar. Herhangi bir t anındaki $\Phi(t)$ dalga fonksiyonuna τ süresince üstel operatör uygulandığında, bu süre sonundaki yeni dalga fonksiyonumuz;

$$\Phi(t+\tau) = \exp\left[\frac{-i\hat{H}\tau}{\hbar}\right]\Phi(t) \quad (2.3)$$

şeklinde olur. Bu denklemde $t+\tau$ anındaki dalga fonksiyonunu elde etmek için iki operatörün (Hamiltonyen operatörü ve üstel operatörün) t anındaki dalga fonksiyonuna uygulanması gerekmektedir. Üstel ifadeden kurtulmak için, (2.3) denklemi trigonometrik olarak;

$$\Phi(t+\tau) = \exp\left[\frac{-i\hat{H}\tau}{\hbar}\right]\Phi(t) = \cos\left[\frac{\hat{H}\tau}{\hbar}\right]\Phi(t) - i\sin\left[\frac{\hat{H}\tau}{\hbar}\right]\Phi(t) \quad (2.4)$$

şeklinde yazılabilir. Benzer şekilde $t-\tau$ zamanı için dalga fonksiyonu;

$$\Phi(t-\tau) = \cos\left[\frac{\hat{H}\tau}{\hbar}\right]\Phi(t) + i\sin\left[\frac{\hat{H}\tau}{\hbar}\right]\Phi(t) \quad (2.5)$$

olarak yazılabilir. Denklem (2.4) ile denklem (2.5) taraf tarafa toplanırsa,

$$\Phi(t + \tau) = 2 \cos \left[\frac{\hat{H}\tau}{\hbar} \right] \Phi(t) - \Phi(t - \tau) \quad (2.6)$$

eşitliği elde edilir. Elde edilen bu denklem, zamana bağlı Schrödinger denkleminin eşdeğer olan bir tekrarlama denklemidir. Denklem (2.6) daki tekrarlama bağıntısında i imajinar (kompleks) kısmı bulunmamaktadır ve bu nedenle $\Phi(t)$, $\Phi(t - \tau)$ ve $\Phi(t + \tau)$ fonksiyonları dalga paketinin gerçel (reel) kısımlarını oluşturmaktadır. Bu aynı zamanda reel dalga paketi metodunun temelini oluşturur.

Denklem (2.6) daki iterasyonun yapılması için kosinüslü terimin ve Hamiltonyen ifadesinin t anındaki dalga fonksiyonu üzerine bir operasyonunun yapılması gerekmektedir. Kosinüs ifadesinin t anındaki dalga fonksiyonu üzerine etkisi genelde Chebychev açılım metodu ile yapılır. Bu ise hesaplama zorluğu bakımından oldukça güç ve uğraş verici bir durumdur.

2.1. Üstel Operatörün Chebychev Polinomları Cinsinden Açılımı

Zamana bağlı Schrödinger denkleminin çözümü, eğer $\hat{H}$ Hamiltonyen ifadesi zamana bağlı değil ise;

$$\Psi(t) = \exp \left[\frac{-i\hat{H}t}{\hbar} \right] \Psi(t=0) = \hat{U}(0,t) \Psi(t=0) \quad (2.1.1)$$

şeklinde yazılabilir. Denklem (2.1.1) deki üstel ifade trigonometrik fonksiyonlar cinsinden;

$$\Psi(t) = \exp \left[\frac{-i\hat{H}t}{\hbar} \right] \Psi(0) = \cos \left[\frac{\hat{H}t}{\hbar} \right] \Psi(0) - i \sin \left[\frac{\hat{H}t}{\hbar} \right] \Psi(0) \quad (2.1.2)$$

olarak yazılabilir ya da ;

$$U(0,t) = \exp \left[\frac{-i\hat{H}t}{\hbar} \right] = \cos \left[\frac{\hat{H}t}{\hbar} \right] - i \sin \left[\frac{\hat{H}t}{\hbar} \right] \quad (2.1.3)$$

ifadesine ulaşılır. (2.1.3) denklemindeki trigonometrik ifadeler Chebychev polinomları cinsinden açılabilir.

Chebychev polinomları ;

$$T_n(x) = \cos(n \arccos x) \quad -1 \leq x \leq 1 \quad (2.1.4)$$

olarak tanımlanabilir ve bu polinomların bazıları;

$$\begin{aligned} T_0(x) &= 1 \\ T_1(x) &= x \\ T_2(x) &= 2x^2 - 1 \end{aligned} \quad (2.1.5)$$

şeklinde yazılabilir [10]. Chebychev tekrarlama bağıntısı ise,

$$T_{n+1}(x) = 2xT_n(x) - T_{n-1}(x) \quad (2.1.6)$$

olarak verilebilir [11]. Bu tekrarlama bağıntısının işlemesi için başlangıçtaki ilk bir kaç terimin bilinmesi gerekmektedir. Chebychev polinomlarında ortogonalite bağıntısı ise;

$$\begin{aligned} \int_{-1}^1 T_n(x) T_m(x) \frac{dx}{\sqrt{1-x^2}} &= 0 \quad \text{eğer } n \neq m \\ &= \frac{\pi}{2} \quad \text{eğer } n=m \neq 0 \\ &= \pi \quad \text{eğer } n=m=0 \end{aligned} \quad (2.1.7)$$

olarak verilir [12]. Gradshteyn ve Ryzhink [12] Chebychev polinomları ile Bessel fonksiyonları arasında;

$$\int_0^1 T_{2n+1}(x) \sin ax \frac{dx}{\sqrt{1-x^2}} = (-1)^n \frac{\pi}{2} J_{2n+1}(a)$$

$$\int_0^1 T_{2n}(x) \cos ax \frac{dx}{\sqrt{1-x^2}} = (-1)^n \frac{\pi}{2} J_{2n}(a) \quad [a > 0]. \quad (2.1.8)$$

şeklinde bir ilişki olduğunu göstermiştir. Denklem (2.1.8) deki $T_{2n+1}(x)$ x e göre tek iken $T_{2n}(x)$ ise çifttir. Bu nedenle denklem (2.1.8) deki her iki integral de çifttir. (2.1.8) denklemlerininin sınırlarını (2.1.7) denklemine benzeterek (2.1.8) denklemlerini;

$$\begin{aligned} \int_{-1}^1 T_{2n+1}(x) \sin ax \frac{dx}{\sqrt{1-x^2}} &= (-1)^n \pi J_{2n+1}(a) \\ \int_{-1}^1 T_{2n}(x) \cos ax \frac{dx}{\sqrt{1-x^2}} &= (-1)^n \pi J_{2n}(a) \quad [a > 0] \end{aligned} \quad (2.1.9)$$

şeklinde daha kullanışlı hale getirebiliriz. Elde ettiğimiz bu denklemler, $\sin ax$ ve $\cos ax$ ifadelerinin Chebychev polinomları cinsinden açılımından bize yardımcı olur. $\sin ax$ trigonometrik ifadesi Chebychev polinomları cinsinden açılımı;

$$\sin ax = \sum_{n=0}^{\infty} C_{2n+1}^s(a) T_{2n+1}(x) \quad (2.1.10)$$

olarak yazılabilir. Denklem (2.1.10) daki katsayı;

$$C_{2n+1}^s(a) = \frac{2}{\pi} \int_{-1}^1 T_{2n+1}(x) \sin ax \frac{dx}{\sqrt{1-x^2}} = (-1)^n 2J_{2n+1}(a) \quad (2.1.11)$$

olarak ifade edilir. Benzer ifadeler $\cos ax$ için de

$$\cos ax = \sum_{n=0}^{\infty} C_{2n}^c(a) T_{2n}(x) \quad (2.1.12)$$

olarak yazılabilir. Burada;

$$C_0^c(a) = \frac{1}{\pi} \int_{-1}^1 \cos ax \frac{dx}{\sqrt{1-x^2}} = J_0(a) \quad n=0 \text{ için} \quad (2.1.13)$$

$$C_{2n}^c(a) = \frac{2}{\pi} \int_{-1}^1 T_{2n}(x) \cos ax \frac{dx}{\sqrt{1-x^2}} = (-1)^n 2J_{2n}(a) \quad n>0 \text{ için} \quad (2.1.14)$$

olurlar.

Matematikte en basit üstel ifade olan;

$$\exp[iax] = \cos ax + i \sin ax \quad (2.1.15)$$

benzerliğinden (2.1.10) ve (2.1.12) denklemlerinin kullanılması ile [12]

$$\begin{aligned} \exp[iax] &= \sum_{n=0}^{\infty} C_{2n}^c(a) T_{2n}(x) + i \sum_{n=0}^{\infty} C_{2n+1}^s(a) T_{2n+1}(x) \\ &= C_0^c(a) T_0(x) + i C_1^s(a) T_1(x) + C_2^c(a) T_2(x) + i C_3^s(a) T_3(x) + C_4^c(a) T_4(x) + i C_5^s(a) T_5(x) \\ &= J_0(a) T_0(x) + i 2J_1(a) T_1(x) + (-1) 2J_2(a) T_2(x) + i(-1) 2J_3(a) T_3(x) \\ &\quad + (-1)^2 2J_4(a) T_4(x) + i(-1)^2 2J_5(a) T_5(x) \\ &= \sum_{n=0}^{\infty} (i)^n c_n J_n(a) T_n(x) \end{aligned} \quad (2.1.16)$$

ifadesi elde edilir. Burada

$$\begin{aligned} c_0 &= 1 \\ c_k &= 2 \quad n \geq 1 \quad \text{ için} \end{aligned} \quad (2.1.17)$$

dir.

Denklem (2.6) daki trigonometrik ifade (2.1.16) daki gibi Chebychev polinomları cinsinden yazıldığında çok sayıda matematiksel işlem yapmak gerekmektedir. Oysaki denklem (2.6) daki Hamiltonyen operatörü uygun bir fonksiyon cinsinden yazılırsa, denklemdeki kosinüs terimi ortadan kaldırılabilir. Bunun için Hamiltonyen operatörü,

$$f(\hat{H}_s) = -\frac{\hbar}{\tau} \cos^{-1}(\hat{H}_s) \quad (2.1.18)$$

şeklinde bir fonksiyon olarak yazılır. Hamiltonyen operatörünün bu şekilde bir fonksiyona eşleştirilmesi demek Schrödinger denkleminin çözülmesi anlamına gelmeyip sadece denklemin modifiye edildiği anlamına gelmektedir. Modifiye edilmiş yeni Schrödinger denklemi;

$$i\hbar \frac{\partial \Phi_f(t)}{\partial t} = f(\hat{H}_s) \Phi_f(t) \quad (2.1.19)$$

olarak yazılabilir. Denklem (2.1.19) da kullanılan f alt indisi orijinal olan zamana bağlı Schrödinger denkleminin çözümünden ziyade fonksiyon olarak belirtilen yeni Hamiltonyen operatörünün dalga fonksiyonu üzerine operasyonundan sonraki çözümü olan yeni dalga fonksiyonlarını belirtmek için kullanılmıştır. Bu yeni Hamiltonyen ifadesi ile birlikte (2.6) denklemi

$$\Phi_f^R(t + \tau) = 2\hat{H}_s \Phi_f^R(t) - \Phi_f^R(t - \tau) \quad (2.1.20)$$

olur. (2.1.20) denklemindeki R üst indisi dalganın sadece reel kısmının alındığını belirtmektedir. Denklem (2.1.20) dalganın zamana bağlı olarak yayılımını göstermektedir.

2.2. $\sqrt{1-x^2}$ İfadesinin Chebychev Polinomları Cinsinden Açılımı

Denklem (2.1.20) ile ifade edilen iterasyon denkleminde, zamana bağlı olarak yayılan dalga fonksiyonu grid sonlarına ulaştığında yansımaları önlemek için yok edici bazı fonksiyonlar ya da potansiyeller kullanılır. Gray, dalga paketinin yayılımı esnasında yok edici teknikler kullanıldığında, dalga paketinin sonlu bir gridin sonuna ulaştığında tekrar geri yansımaları nasıl yok edildiği;

$$\Phi_f^R(t + \tau) = \hat{A} \{ 2\hat{H}_s \Phi_f^R(t) - \hat{A} \Phi_f^R(t - \tau) \} \quad (2.2.1)$$

ifadesi ile göstermiştir [13]. Denklem (2.2.1) de kullanılan $\hat{A}$, $a_R(R_i)a_r(r_i)$ matris elemanlarına sahip bir diyagonal matristir ve bu matris dalga paketi genliğinin koordinat sonlarında sıfır

olmasını sağlayıp $x_i \geq x_a$ için $a_x(x_i) = \exp[-c_x(x_i - x_a)^2]$ ve diğer durumlarda ise $a_x=1$ değerine sahiptir.

Denklem (2.2.1) ile verilen iterasyonun başlatılabilmesi için başlangıç dalga paketinin bilinmesi gerekir. Başlangıç dalga paketi;

$$\Phi_{f,k=0}^R(R', r') = \Re\{\Phi_K^J(R', r', t=0)\} \quad (2.2.2)$$

ifadesi ile verilir. Burada R' atom ile molekülün kütle merkezi arasındaki uzaklık ve r' ise molekül arasındaki uzaklıktır. J toplam açılal momentum kuantum sayısı olup K ise J' nin cisim merkezli koordinat sisteminde z eksenı üzerindeki izdüşümüdür. k ise iterasyon sayısıdır.

Denklem (2.2.2) de $t=0$ anındaki başlangıç dalga fonksiyonu Jacobi koordinatları cinsinden

$$\Phi_K^J(R', r', t=0) = \exp[-ikR']f(R')\phi_{i,K}(r') = g(R)\phi_{i,K}(r') \quad (2.2.3)$$

olarak verilir. Burada üstel ifade dalgaya reaksiyon koordinatı boyunca bir momentum sağlarken, $f(R')$ ise dalga fonksiyonunun şeklini belirler. Bu fonksiyon gausiyen [14] ya da sinüs [15] tipinde bir fonksiyon olabilir. $\phi_{i,K}(r')$ başlangıçtaki molekülün dönme-titreşim özfonksiyonlarıdır.

Denklem (2.1.19) ile verilen Schrödinger denkleminin çözümü

$$\begin{aligned} \Phi_f(t) &= \exp[-if(H_s)t/\hbar]\Phi_f(t=0) \\ &= [\cos(f(\hat{H}_s)t/\hbar) - i\sin(f(\hat{H}_s)t/\hbar)]\Phi_f(t=0) \end{aligned} \quad (2.2.4)$$

şeklindedir. Bu denkleme (2.1.18) denkleminin yazılması ile $t=\tau$ anındaki dalga fonksiyonu

$$\begin{aligned} \Phi_f(\tau) &= [\hat{H}_s - i\sin(-\arccos(\hat{H}_s))]\Phi_f(t=0) \\ &= [\hat{H}_s + i\sin(\arccos(\hat{H}_s))]\Phi_f(t=0) \\ &= [\hat{H}_s + i\sqrt{1-\hat{H}_s^2}]\Phi_f(t=0) \end{aligned} \quad (2.2.5)$$

olarak elde edilir.

Birinci iterasyon ($k=1$) için;

$$\begin{aligned}
\Phi_{f,k=1}^R(R', r') &= \hat{A} \Re \{ \Phi_K^J(R', r', t = \tau) \} \\
&= \hat{A} \Re \left\{ \left[\hat{H}_s + i \sqrt{1 - \hat{H}_s^2} \right] \Phi_K^J(R', r', t = 0) \right\} \\
&= \hat{A} \left\{ \hat{H}_s \Phi_{f,k=0}^R - \left[\sqrt{1 - \hat{H}_s^2} \right] \Im \{ \Phi_K^J(R', r', t = 0) \} \right\}
\end{aligned} \tag{2.2.6}$$

denklemini elde edilir. Bu denklemde görüldüğü üzere $k=1$ durumunda iterasyon yapmak için Hamiltonyen operatörünün başlangıç dalga paketinin imajinal kısmı üzerinde bir operasyonunun yapılması gerekmektedir. $\sqrt{1 - \hat{H}_s^2}$ ifadesinin başlangıç dalga paketinin imajinal kısmı üzerindeki operasyonu Chebychev polinomları cinsinden yapılır. Bu deklemden kök içindeki ifade önce, genel olarak düşünülüp $\hat{H}$ operatörü yerine genel anlamda x yazılacaktır ve daha sonra değişken değiştirilip, problemimize uygun olan değişken kullanılacaktır.

$\sqrt{1 - x^2}$ şeklindeki bir ifadenin Chebychev polinomları cinsinden açılımı

$$\sqrt{1 - x^2} = \sum_n c_n T_n(x) \tag{2.2.7}$$

ifadesi ile verilir. Burada $T_n(x)$ Chebychev polinomlarıdır. (2.2.7) denklemde eşitliğin her ik tarafını $T_m(x)/\sqrt{1 - x^2}$ ile çarpar x üzerinden integral alınırsa,

$$\int_{-1}^1 T_m(x) dx = c_m \frac{\pi}{2} [1 + \delta_{m,0}] \tag{2.2.8}$$

eşitliği elde edilir. Burada Chebychev polinomlarındaki ortogonalite bağıntısı kullanıldı [12].

$$\int_{-1}^1 T_m(x) T_n(x) \frac{dx}{\sqrt{1 - x^2}} = \frac{\pi}{2} \delta_{m,n} [\delta_{n,0} + 1] \tag{2.2.9}$$

Tek değerli m değerleri için (2.2.8) integralinin sıfır olduğu açıktır. $m=2k$ çift değerleri için ise,

$$\begin{aligned}
T_{2k}(x) &= \cos(2k \arccos(x)) = \cos^2(k \arccos(x)) - \sin^2(k \arccos(x)) \\
&= 2 \cos^2(k \arccos(x)) - 1 = 2T_k^2(x) - 1
\end{aligned} \tag{2.2.10}$$

ifadesini elde ederiz. Elde edilen bu ifade (2.2.8) denkleminde kullanılıp integrali alınırsa

$$\begin{aligned}\frac{\pi}{2}[1 + \delta_{k,0}]c_{2k} &= \int_{-1}^1 T_{2k}(x)dx = \int_{-1}^1 [2T_k^2(x) - 1]dx \\ &= 2 \int_{-1}^1 [T_k^2(x)]dx - 2 = 2 \left\{ 1 - \frac{1}{4k^2 - 1} \right\} - 2 = -\frac{2}{4k^2 - 1}\end{aligned}\quad (2.2.11)$$

eşitliği elde edilir. Burada

$$c_0 = \frac{2}{\pi} \quad c_{2k} = -\frac{2}{\pi} \frac{2}{4k^2 - 1} \quad k \geq 1 \quad (2.2.12)$$

dir ve sonuç olarak denklem (2.2.5) veya (2.2.7) deki karekök ifadesi

$$\sqrt{1-x^2} = \frac{2}{\pi} \left[1 - 2 \sum_{n=1}^{\infty} \frac{T_{2n}(x)}{4n^2 - 1} \right] \quad (2.2.13)$$

şeklinde yazılabilir [12].

Denklem (2.2.6) da ikinci terim (karekök içindeki terim) Chebychev polinomları cinsinden (2.2.13) denklemi ile verilen forma dönüştürüldükten sonra iterasyon için birinci terimde mevcut olan Hamiltonyen operatörünün $(\hat{H}_s)$ dalga fonksiyonu üzerine operasyonunun da yapılması gerekir. Bunun için ilk önce Hamiltonyen ifadesi açık bir şekilde yazılıp, Hamiltonyeni oluşturan terimler üzerinde durulacaktır.

3. HAMILTONYEN OPERATÖRÜ

Bir A atomu ile bir BC molekülünün etkileşmesinde toplam açısal momentumun $J \neq 0$ değerleri için Hamiltonyen operatörü cisim merkezli koordinat sisteminde ;

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2\mu_R} \frac{\partial^2}{\partial R^2} - \frac{\hbar^2}{2\mu_r} \frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{\hat{l}^2}{2\mu_R R^2} + \frac{\hat{j}^2}{2\mu_r r^2} + V(R, r, \gamma) \quad (3.1)$$

şeklinde ifade edilebilir. Burada $\hat{l}$ atom-molekül kütle merkezi etrafında dönmesinden kaynaklanan yörünge açısal momentum operatörü ve $\hat{j}$ iki atomlu molekülün kendi kütle merkezi etrafında dönmesini tanımlayan dönme açısal momentum operatörüdür. Cisim merkezli koordinat sisteminde z eksen R Jacobi vektörüne paralel olarak seçilir ve BC iki atomlu molekülü ise (x,z) düzlemine yerleştirilir. Cisim merkezli referans sisteminde (3.1) denklemindeki Hamiltonyen ifadesinde $\hat{l}^2$ operatörü yerine

$$\hat{l}^2 = (\hat{J} - \hat{j})^2 = (\hat{J}^2 + \hat{j}^2 - 2\hat{J}_z \hat{j}_z) - (\hat{J}_+ \hat{j}_- + \hat{J}_- \hat{j}_+) \quad (3.2)$$

ifadesi yazılabilir [16, 17]. Burada $\hat{J}_z$ ve $\hat{j}_z$, toplam açısal momentum operatörü $\hat{J}$ ve $\hat{j}$ 'nin cisim merkezli koordinat sisteminde z eksen üzerindeki izdüşümleridir ve $\hat{J}^2$ toplam açısal momentum operatörü $\hat{J}_z$ ve $\hat{J}_\pm$ operatörleri ile komütatiftir. (3.2) denklemindeki (+) ve (-) indisleri yükseltme ve alçaltma operatörlerini gösterir ve ilgili operatörler

$$J_\pm = J_x \pm iJ_y \quad \text{ve} \quad j_\pm = j_x \pm ij_y \quad (3.3)$$

şeklinde ifade edilirler. $\hat{J}^2$ toplam açısal momentum kuantum operatörü $\hat{J}_z$ ve $\hat{J}_\pm$ operatörleri ile yer değiştirme özelliğine (komütatifik) sahip olduğu için bu operatörlerin öz değerleri, $|J, K, M\rangle$ ve $|J, K \pm 1, M\rangle$ öz vektörlerine göre

$$\hat{J}^2 |J, K, M\rangle = \hbar^2 J(J+1) |J, K, M\rangle \quad (3.4)$$

$$\hat{J}_z |J, K, M\rangle = \hbar K |J, K, M\rangle \quad (3.5)$$

$$\hat{J}_\pm |J, K, M\rangle = \hbar \lambda_{JK}^\pm |J, K \pm 1, M\rangle \quad (3.6)$$

olarak yazılır [18]. Burada $J = 0, 1, 2, \dots$ ve $K = -J, \dots, 0, \dots, +J$ değerlerini alır ve $\lambda_{JK}^\pm = \sqrt{J(J+1) - K(K \pm 1)}$ ile tanımlanır [19]. M, J nin uzay merkezli z eksenini üzerindeki izdüşümü ve K ise J ve aynı zamanda j nin cisim merkezli z eksenini üzerindeki izdüşümüdür. J toplam açısal momentumun cisim merkezli ve uzay merkezli koordinat sisteminde z eksenini üzerindeki izdüşümleri Şekil 3.1 de gösterilmiştir.

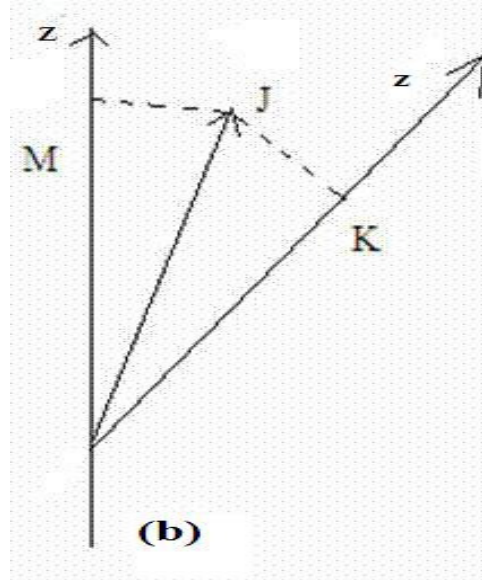
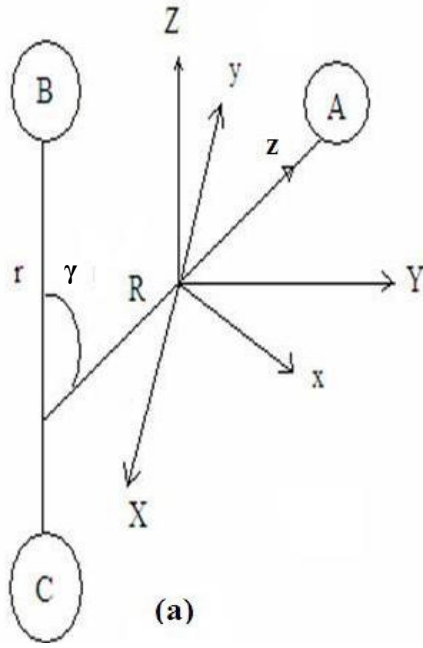
$\hat{I}^2$ operatörü için cisim merkezli koordinat sisteminde matris elemanları türünden;

$$W_{K,K'}^{Jj} = [J(J+1) + j(j+1) - 2K^2] \delta_{K,K'} - \lambda_{JK}^+ \lambda_{jK}^+ \sqrt{1 + \delta_{K0} \delta_{K,K'+1}} - \lambda_{JK}^- \lambda_{jK}^- \sqrt{1 + \delta_{K1} \delta_{K,K'-1}} \quad (3.7)$$

olarak elde edilebilir [16, 19, 20]. Elde edilen bu denklemlerin Hamiltonyen ifadesinde kullanılması ile ve bazı cebirsel işlemlerin yapılması sonucunda, Hamiltonyen operatörünün dalga fonksiyonu üzerine etkisi;

$$\begin{aligned} H \psi^{JK}(R, r, \gamma, t) = & \left\{ -\frac{1}{2\mu_R} \frac{\partial^2}{\partial R^2} - \frac{1}{2\mu_r} \frac{\partial^2}{\partial r^2} \right\} \psi^{JK}(R, r, \gamma, t) - \left(\frac{1}{2\mu_R R^2} + \frac{1}{2\mu_r r^2} \right) \\ & \left\{ \frac{1}{\sin \gamma} \frac{\partial}{\partial \gamma} \sin \gamma \frac{\partial}{\partial \gamma} - \frac{K^2}{\sin^2 \gamma} \right\} \psi^{JK}(R, r, \gamma, t) + \frac{1}{2\mu_R R^2} \\ & \{ J(J+1) - 2K^2 \} \psi^{JK}(R, r, \gamma, t) + V(R, r, \gamma) \psi^{JK} \\ & + C_{K,K-1}^J \psi^{JK-1}(R, r, \gamma, t) + C_{K,K+1}^J \psi^{JK+1}(R, r, \gamma, t) \end{aligned} \quad (3.8)$$

ifadesi ile verilir. Bu denklemdeki son iki terim;



Şekil 3.1: a) A+BC sistemi için XYZ uzay merkezli ve xyz cisim merkezli koordinat sistemi. b) J toplam açısal momentumun cisim merkezli ve uzay merkezli koordinat sisteminde z eksenine üzerindeki izdüşümleri. (M uzay merkezli koordinatta J nin z eksenine üzerindeki izdüşümü, K ise J nin cisim merkezli koordinatta z eksenine üzerindeki izdüşümüdür.)

$$C_{KK\pm 1}^J = -\left[J(J+1) - K(K\pm 1) \right]^{\frac{1}{2}} \left[j(j+1) - K(K\pm 1) \right]^{\frac{1}{2}} / R^2 \quad (3.9)$$

ifadeleri ile tanımlanır. Denklem (3.9) deki K helissel kuantum sayısı ya da toplam açısal momentumun z eksenine üzerindeki izdüşümüdür. Denklem (3.8) atomik birimler cinsinden yazılmış olup atomik birimler cinsinden indirgenmiş kütleler ise,

$$\mu_R = \frac{m_a(m_b + m_c)}{(m_a + m_b + m_c)} \quad (3.10)$$

$$\mu_r = \frac{m_b m_c}{m_b + m_c} \quad (3.11)$$

ile verilir. Denklem (3.8) de ilk terim radyal kinetik enerji, ikinci terim açısal kinetik enerji, üçüncü terim J nin değerine bağlı olan Centrifugal Sudden terimi, dördüncü terim potansiyel enerji yüzeyi olarak verilen potansiyel enerji ve son terim ise diyagonal olmayan bağlaşımlı terimlerdir ve Coriolis bağlaşımlı terimleri olarak bilinir [21,22].

4. HAMILTONYEN OPERATÖRÜNÜN DALGA FONKSİYONU ÜZERİNE ETKİSİ

Bütün yayılım metodlarında olduğu gibi dalga fonksiyonunun zamana bağlı yayılımı Hamiltonyen operatörünün dalga fonksiyonu üzerinde defalarca tekrarlanmasını gerektirir. Bu nedenle, zamana bağlı Schrödinger denklemini çözmek için başlangıç dalga fonksiyonu üzerinde Hamiltonyen operatörünün operasyonu için etkin bir yolun bulunması gerekir. Hamiltonyen operatörü komutatif olmayan kinetik ve potansiyel enerji operatörleri ile aynı uzayda diyagonal hale getirilemezler. Bu operatörlerin her birinin dalga fonksiyonu üzerindeki operasyonu, kinetik enerji ve potansiyel enerji operatörlerinin diyagonal oldukları uzayda yapılır [23]. Potansiyel enerji operatörü koordinat uzayında skaler bir büyüklük olup lokal bir karaktere sahiptir. Yani potansiyel enerji operatörünün dalga fonksiyonu üzerindeki operasyonu, potansiyelin koordinat uzayında herhangi bir noktada aldığı değerinin o noktadaki dalga fonksiyonunun aldığı değer ile çarpılmasını gerektirir. Öte yandan kinetik enerji operatörü, R cinsinden ikinci dereceden bir türev operatörü olan radyal kinetik enerji ile γ cinsinden ikinci dereceden bir türev operatörü olan açısal kinetik enerji terimlerinin toplamından ibarettir. Radyal kinetik enerji operatörü momentum uzayında ve açısal kinetik enerji operatörü ise Legendre polinomlarının baz setini oluşturduğu j -uzayında lokal çarpım operatörüdür. Bu nedenle kinetik enerji terimlerinin dalga fonksiyonu üzerindeki etkileri ilgili uzaylarda yapılabilir.

4.1. Potansiyel Enerji Operatörünün Etkisi

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

$$\langle r' | V(R, r, \gamma) | r \rangle = V(R, r, \gamma) \delta(r - r') \quad (4.1.1)$$

$$\langle R' | V(R, r, \gamma) | R \rangle = V(R, r, \gamma) \delta(R - R') \quad (4.1.2)$$

$$\langle \gamma' | V(R, r, \gamma) | \gamma \rangle = V(R, r, \gamma) \delta(\gamma - \gamma') \quad (4.1.3)$$

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

$$V(R, r, \gamma)\psi(R, r, \gamma, t) = V(R, r, \gamma)\delta(R - R')\delta(r - r')\delta(\gamma - \gamma')\psi(R, r, \gamma, t) \quad (4.1.4)$$

şeklinde gösterilebilmektedir.

4.2. Radyal Kinetik Enerji Teriminin Etkisi

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

$$\langle k' | T(r) | k \rangle = \frac{\hbar^2 k^2}{2\mu_{BC}} \delta(k - k') \quad (4.2.1)$$

$$\langle k' | T(R) | k \rangle = \frac{\hbar^2 k^2}{2\mu_{A-BC}} \delta(k - k') \quad (4.2.2)$$

şeklinde yazılabilir. Denklem (4.2.1) ve (4.2.2) da görüldüğü gibi radyal kinetik enerji operatörleri momentum uzayında skaler bir ifadeye sahiptir ve bunun için momentum uzayı grid noktalarında kinetik enerji değeri ile dalga fonksiyonunun çarpılması gerekir. Fakat bu durumda dalga fonksiyonunun koordinat uzayından momentum uzayına dönüştürmek gerekir. Dalga fonksiyonunun koordinat ve momentum uzayları arasındaki dönüşümleri Fourier dönüşüm tekniği ile yapılmaktadır.

4.3. Açısal Kinetik Teriminin Etkisi

Açısal kinetik enerji operatörünün dalga fonksiyonu üzerindeki etkisi Gauss Legendre Guadature şemasına dayanan Kesikli Değişken Metodu (DVR) ile hesaplanır. Koordinat uzayında γ cinsinden ikinci dereceden bir diferensiyel olan açısal kinetik enerji operatörü Legendre polinomlarının baz setini oluşturduğu j uzayında ;

$$T_{\gamma} = \frac{\hbar^2 j(j+1)}{2\mu r^2} \quad (4.3.1)$$

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

4.4. Fourier Dönüşüm Tekniğı

Hamiltonyen operatörünün dalga fonksiyonu üzerindeki etkisini hesaplamada Fourier dönüşüm tekniğı ilk olarak Feit ve arkadaşları tarafından kullanılmıştır [24]. Daha sonra sürekli değişkenler ile kesikli değişkenlerin yer değiştirmesi mantığına dayanan alternatif bir metod Kosloff tarafından geliştirilmiştir [25]. Fourier metodunun dayandığı temel nokta, Hamiltonyen operatöründeki radyal kinetik enerjinin dalga fonksiyonu üzerindeki etkisini lokal olarak hesaplamaktır. Bunun için koordinat uzayındaki dalga fonksiyonunun momentum uzayına dönüştürülmesi gereklidir. Momentum uzayında kinetik enerji ile dalga fonksiyonu çarpıldıktan sonra sonuç tekrar koordinat uzayına dönüştürülür. Bu işlem ileri ve ters Fourier yardımı ile yapılır.

Kinetik enerji operatörlerinin Laplace operatörlerini ihtiva etmesi, dalga fonksiyonunun ikinci dereceden türevinin hesaplanması gerektiğini gösterir. Fakat momentum uzayında Laplace operatörü skaler bir operatördür. Koordinat ve momentum uzaylarındaki dalga fonksiyonları ile ilişkisi;

$$\phi(k) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{+\infty} \psi(x) e^{-ikx} dx = FT[\psi(x)] \quad (4.4.1)$$

$$\psi(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{+\infty} \phi(k) e^{ikx} dk = FT^{-1}[\phi(k)] \quad (4.4.2)$$

olacak şekilde verilir. Burada $\phi(k)$ momentum uzayındaki dalga fonksiyonu, $\Psi(x)$ ise koordinat uzayındaki dalga fonksiyonudur. Radyal kinetik enerji operatörü momentum uzayında ve açısal kinetik enerji operatörü ise Legendre polinomlarının baz setini oluşturduğu j-uzayında lokal çarpım operatörüdür. Bu nedenle kinetik enerji terimlerinin dalga fonksiyonu üzerindeki etkileri ilgili uzaylarda yapılabilir. Radyal kinetik enerji operatörünün momentum uzayındaki değeri;

$$\left\langle k' \left| \hat{K}_R \right| k \right\rangle = \frac{\hbar^2 k^2}{2\mu} \delta(k - k') \quad (4.4.3)$$

ile ifade edilmektedir.

Fourier dönüşüm tekniği ile dalga fonksiyonunun koordinat uzayından momentum uzayına dönüştürülebilir ve momentum uzayında $\frac{\hbar^2 k^2}{2\mu}$ şeklinde lokal bir çarpım operatörü olan radyal kinetik enerji operatörünün aynı momentum grid noktaları üzerindeki değerleri ile bu uzayda çarpılır. Radyal kinetik enerji operatörü ile çarpıldıktan sonra sonuç tekrar koordinat uzayına ters Fourier dönüşümü ile çevrilmektedir. Bu işlem genel olarak;

$$\hat{K}(R)\psi(R, \gamma, t) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{k=-\infty}^{+\infty} e^{ikR} \left\{ \frac{\hbar^2 k^2}{2\mu} \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{R=-\infty}^{\infty} \psi(R, \gamma, t) \right\} dk \quad (4.4.4)$$

şeklinde gösterilebilir. . Koordinat uzayında γ cinsinden ikinci dereceden bir diferensiyel olan açısal kinetik enerji operatörü Legendre polinomlarının baz setini oluşturduğu j uzayında ;

$$T_\gamma = \frac{\hbar^2 j(j+1)}{2\mu r^2} \quad (4.4.5)$$

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

$$\hat{T}_\gamma \psi(R, \gamma, t) = \sum_k U_{k,j}^+ \left\{ \sum_j \frac{\hbar^2 j(j+1)}{2\mu r^2} U_{j,k} W(\gamma_k)^{1/2} \psi_k(R, \gamma, t) \right\} \quad (4.4.6)$$

şeklinde gösterilir.

$$U_{j,k} = \omega(\gamma_k)^{1/2} P_j(\cos \gamma_k) \quad (4.4.7)$$

şeklinde verilir. Benzer bir bağıntıda ters dönüşüm matrisi için yazılabilir.

4.5. Sürekli Değişkenlerden Kesikli Değişkenlere Geçiş

Fourier dönüşüm tekniğinin nümerik uygulamada kullanılabilmesi için sürekli değişkenlerin kesikli değişkenlere dönüştürülmesi gerekir. Bu amaçla, sürekli olan koordinat ve zaman uzayları nümerik uygulamada kesikli birer düzenli grid ile yer değiştirir ve dalga fonksiyonu koordinat uzayında bu düzenli grid noktaları üzerinde hesaplanır. Bunun için sürekli bir değişken olan yer değiştirme vektörü R, NR tane kesikli değer ile yer değiştirmelidir, yani;

$$R_i = i\Delta R \quad (4.5.1)$$

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

$$\Delta k_R = 2\pi/L_R \quad (4.5.2)$$

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

$$k_{\min} = \frac{N_R \pi}{L_R} \quad \text{ve} \quad k_{\max} = \frac{N_R \pi}{L_R} \quad (4.5.3)$$

olarak tanımlanır. Momentum grid noktaları bu kesikli grid üzerinde

$$k_l = l \Delta k_R - k_{\min} \quad (4.5.4)$$

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

$$\begin{aligned} \psi(k, \gamma, t) &= \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \sum_{j=1}^N e^{\left(\frac{-i2\pi j l}{N}\right)} \psi(R_j, \gamma, t) \Delta R \\ &= \left(\frac{L}{2\pi}\right)^{1/2} \left[\left(\frac{1}{N}\right)^{\frac{1}{2}} \sum_{j=1}^N e^{\left(\frac{-i2\pi j l}{N}\right)} \psi_j(t) \right] \end{aligned} \quad (4.5.5)$$

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

$$\psi(R, \gamma, t) = \left(\frac{L}{2\pi}\right)^{1/2} \left[\left(\frac{1}{N}\right)^{1/2} \sum_{j=1}^N e^{\left(\frac{-i2\pi j l}{N}\right)} \psi_l(t) \right] \quad (4.5.6)$$

ifadesi ile gerçekleştirilir. Bu dönüşüm yardımıyla zamana bağlı Schrödinger denkleminde gerekli olan ve defalarca tekrarlanan Hamiltonyen operasyonu çok zor olan diferansiyeller alınmaksızın gerçekleştirilebilmektedir.

5. HELİSSEL AYRIŞMA METODU

Denklem (3.8)'deki Coriolis bağlaşımı terimleri ihmal edildiğinde oluşan Hamiltonyen operatörü ;

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{\partial^2}{\partial R^2} - \frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{\hbar^2 \hat{j}^2}{2mr^2} + \frac{\hbar^2}{2\mu R^2} (J(J+1) - 2K^2) + V(R, r, \gamma) \quad (5.1)$$

olur ve çekirdeklerin hareketlerini tanımlayan bu Hamiltonyen operatörüne Helissel ayrışma Hamiltonyen operatörü denir [7]. Denklem (5.1) deki $\hat{j}^2$ operatörü,

$$\hat{j}^2 = \frac{-1}{\sin \gamma} \frac{\partial}{\partial \gamma} \sin \gamma \frac{\partial}{\partial \gamma} \quad (5.2)$$

şeklinde tanımlanır. (5.1) eşitliğindeki Hamiltonyen operatörünün dalga fonksiyonu üzerine uygulanıp Schrödinger denkleminin çözülmesi metoduna Helissel ayrışma metodu denir. Bu metotta Coriolis bağlaşımli terimler ihmal edildiği için K kuantum sayısı iyi bir kuantum sayısı olup hareket boyunca korunur. Verilen bir J toplam açısai momentum kuantum sayısı için, K kuantum sayısı J ya da $J+1$ değerlerini alır. K kuantum sayılarının birbirine bağı olmaması, herbir K değeri için Schrödinger denkleminin ayrı ayrı çözülmesi imkanını verir. Helissel ayrışma metodu yaklaşımı ile $J>0$ değerleri için çözülmesi çok güç olan kimyasal reaksiyonlar bu yaklaşım ile kolayca çözülebilmekte ve çoğu zaman elde edilen sonuçlar gerçek sonuçlar ile uyum içinde olduğu görülmüştür [26,27].

6. AKI ANALİZİ METODU İLE REAKSİYON İHTİMALİYETLERİNİN ELDE EDİLMESİ

Kuantum mekaniğinde, dalga fonksiyonu zaman içinde sabit ve fiziksel bir büyüklüğü tanımlayan operatör zamanın fonksiyonu olarak gösteriliyorsa bu gösterime *Heisenberg* gösterimi denir. Eğer operatör zamandan bağımsız ise bu gösterime *Schrödinger* gösterimi denir. Kuantum mekaniğinde fiziksel büyüklükler lineer ve hermitik operatörlerle gösterilir. $\hat{A}$ bu tür bir operatör olmak üzere bu operatörün beklenen değeri

$$\langle \hat{A} \rangle = \int \psi^* \hat{A} \psi dV \quad (6.1)$$

ile verilir. Öte yandan $\hat{A}$ operatörünün hermitik olması

$$\int (\hat{A}\psi)^* \psi dV = \int \psi^* \hat{A} \psi dV \quad (6.2)$$

demektir. q ve p kanonik eşlenik koordinat ve momentum olmak üzere klasik mekanikte bir sistemin hareket denklemi

$$\frac{d\hat{A}(q, p)}{dt} = [\hat{A}, \hat{H}] \quad (6.3)$$

ile verilir. Klasik mekanikteki bu denklemi kuantum mekanikte elde etmek için $\hat{A}$ operatörünün zamana göre türevi alınır.

$$\frac{d\langle \hat{A} \rangle}{dt} = \int \left(\frac{\partial \psi^*}{\partial t} \hat{A} \psi + \psi^* \frac{d\hat{A}}{dt} \psi + \psi^* \hat{A} \frac{\partial \psi}{\partial t} \right) dV \quad (6.4)$$

denklem (6.4) de bazı nümerik işlemlerden sonra

$$\frac{d\langle \hat{A} \rangle}{dt} = \left\langle \frac{\partial \hat{A}}{\partial t} \right\rangle + \int \frac{\partial \psi^*}{\partial t} \hat{A} \psi dV + \int \psi^* \hat{A} \frac{\partial \psi}{\partial t} dV \quad (6.5)$$

ifadesi elde edilir. Yukarıda tanımlanan integraller yerine Bra ve Ket sembolleri de kullanılabilir. Bra ve Ket sembolleri cinsinden $\hat{A}$ operatörünün zamana bağlı olarak beklenen değeri,

$$A(t) = \langle \psi(t) | \hat{A} | \psi(t) \rangle \quad (6.6)$$

olarak verilir. Burada dalga fonksiyonu zamana bağlı ve $\hat{A}$ operatörü sabit kaldığı için Schrödinger gösterimidir. Öte yandan Schrödinger denkleminde t anındaki dalga fonksiyonu

$$| \psi(t) \rangle = e^{-i\hat{H}t/\hbar} | \psi(0) \rangle \quad (6.7)$$

şeklindedir. Bu dalga fonksiyonunun eşleniği

$$\langle \psi(t) | = \langle \psi(0) | e^{+i\hat{H}t/\hbar} \quad (6.8)$$

olur. (6.7) ve (6.8) denklemleri denklem (6.6) da kullanılırsa

$$\hat{A}(t) = e^{+i\hat{H}t/\hbar} \hat{A} e^{-i\hat{H}t/\hbar} \quad (6.9)$$

ifadesi elde edilir. Bu ifade elde edilirken

$$A(t) = \langle \psi | \hat{A}(t) | \psi \rangle \quad \text{ve} \quad | \psi \rangle \equiv | \psi(0) \rangle \quad (6.10)$$

denkleminde faydalanılmıştır. Burada görüldüğü üzere $\hat{A}$ operatörü zamana bağlı ve dalga fonksiyonu ise zamandan bağımsızdır. Operatörün bu gösterimine Heisenberg gösterimi denir. $\hat{A}$ operatörünün zamana bağlı olarak değişimi sonucu kuantum mekaniksel hareket denklemi elde edilir. Denklem (6.9) daki ifadenin zamana göre türevi alındığında

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} \hat{A}(t) &= \frac{i}{\hbar} e^{+i\hat{H}t/\hbar} [\hat{H}\hat{A} - \hat{A}\hat{H}] e^{-i\hat{H}t/\hbar} \\ &= \frac{i}{\hbar} e^{+i\hat{H}t/\hbar} [\hat{H}, \hat{A}] e^{-i\hat{H}t/\hbar} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
&= \frac{i}{\hbar} \left[\hat{H}, e^{+i\hat{H}t/\hbar} \hat{A} e^{-i\hat{H}t/\hbar} \right] \\
&= \frac{i}{\hbar} \left[\hat{H}, \hat{A}(t) \right]
\end{aligned} \tag{6.11}$$

eşitliği elde edilir.

Kuantum mekaniksel büyüklükleri hesaplamak için (5.1) denkleminin nümerik olarak gösterilmesi ya da dalga fonksiyonu üzerine operasyonunun yapılması gerekir. Zamana bağlı Schrödinger denklemi bir başlangıç değer problemi olduğu için başlangıç şartları seçilerek dalganın zamanla yayılımı sağlanır. Toplam reaksiyon tesir kesitlerini hesaplamak için dalga fonksiyonunun çıkış kanalında yayılımını yapmamıza gerek kalmaz. Bunun için çıkış kanalının hemen başında güçlü etkileşme bölgesinden hemen sonra bir analiz çizgisi belirlenerek her bir zaman adımında bu analiz çizgisinden geçen akı (birim zamandaki parçacık sayısı) analiz edilerek kuantum mekaniksel büyüklükler elde edilir.

Bir başlangıç durumu için enerjiye bağlı reaksiyon ihtimaliyetleri bir kuantum mekaniksel akı operatörünün, $\hat{F}$, beklenen değerinden hesaplanır. Akı operatörünün beklenen değeri

$$P_i^{JK}(E) = \sum_f \left| S_{fi}^{JK} \right|^2 = \left\langle \Phi(R, r, \gamma, E) \left| \hat{F} \right| \Phi(R, r, \gamma, E) \right\rangle \Big|_{r=r_d} \tag{6.12}$$

reaksiyon olasılıklarını verir [28].

Burada S_{fi}^{JK} , bir başlangıç i giriş durumundan, f ürün kuantum durumuna reaktif saçılma matrisidir. $\hat{F}$ akı operatörü olup potansiyel enerji yüzeyini, çıkış kanalının $r=r_d$ gibi bir noktada bölen bir operatördür ve bu operatör

$$\hat{F}(r_d) = \frac{i}{\hbar} \left[\hat{H}, h(r - r_d) \right] \tag{6.13}$$

şeklinde verilir. Burada;

$$h(r - r_d) = \begin{cases} 1, & r > r_d \\ 0, & r < r_d \end{cases} \tag{6.14}$$

ile verilirler. $\hat{F}(r_d)$ akı operatörü dalga paketinin analiz edilecek olan r_d noktasına bağlı olarak

$$\hat{F}(r_d) = -\frac{i\hbar}{2\mu} \left[\frac{\partial}{\partial r} \delta(r - r_d) + \delta(r - r_d) \frac{\partial}{\partial r} \right] \quad (6.15)$$

şeklinde verilir [29]. Bu operatörün denklem (6.12) de kullanılması ile reaksiyon ihtimaliyetleri;

$$P_i^{JK}(E) = \frac{\hbar}{\mu} \text{Im} \left[\left\langle \Phi(R, r_d, \gamma, E) \left| \frac{\partial \Phi(R, r_d, \gamma, E)}{\partial r} \right\rangle \right] \quad (6.16)$$

olarak elde edilir. Burada E , toplam enerjiyi, μ ise sistemin indirgenmiş kütesini göstermektedir. Potansiyel enerji yüzeyinin kesildiği $r=r_d$ noktasında (analiz çizgisi) zamandan bağımsız reaktif saçılma dalga fonksiyonu $r=r_d$ yüzeyi boyunca;

$$\left| \Phi(R, r_d, \gamma, E) \right\rangle = \left| \psi(R, r_d, \gamma, E) \right\rangle / k_E \quad (6.17)$$

olarak hesaplanır. Burada $\psi(R, r_d, \gamma, E)$ dalga fonksiyonu, zamana bağlı $\psi(R, r, \gamma, t)$ dalga fonksiyonunun Fourier dönüşümü ile,

$$\psi(R, r_d, \gamma, E) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{+\infty} \psi(R, r, \gamma, t) e^{iEt/\hbar} dt \Big|_{r=r_d} \quad (6.18)$$

şeklinde elde edilir. (6,17) eşitliğindeki k_E niceliği, verilen bir E toplam enerji için başlangıç dalga paketindeki kinetik enerji bileşeninin bir ağırlık fonksiyonudur ve bu fonksiyon

$$k_E = \left(\frac{\mu}{2\pi\hbar k_{vj}} \right)^{1/2} \int_{-\infty}^{+\infty} F(R) e^{ikR} dR \quad (6.19)$$

$$= \left(\frac{\mu}{2\pi\hbar k_{vj}} \right)^{1/2} F(k) \quad (6.20)$$

olarak tanımlanır. Burada;

$$k_{vj} = \sqrt{2\mu(E - \varepsilon_{vj})} / \hbar \quad (6.21)$$

dir. Denklem (6.21) deki ε_{vj} , iki atomlu molekülün başlangıç titreşim enerjisidir. $F(k)$ ise, k_0 merkezli momentum uzayında, gausiyen dalga paketinin öteleme bileşenini temsil etmektedir. $(\mu/\hbar k)^{1/2}$ faktörü ise, $\psi(R, r, \gamma, E)$ nin normalize edildiğinde gelen bir katsayıdır. Bazı cebirsel işlemlerden sonra enerjiye bağlı reaksiyon ihtimaliyetleri;

$$P_{vj}^{JK}(E) = \left(\frac{\hbar^2 k}{\mu^2 |F(k)|^2} \right) \text{Im} \left[\left\langle \Phi(R, r_d, \gamma, E) \left| \frac{\partial \Phi(R, r_d, \gamma, E)}{\partial r} \right. \right\rangle \right] \quad (6.22)$$

olarak verilir [30]. Denklem (6.22) deki $\Phi(R, r_d, \gamma, E)$ fonksiyonu ve bunun r koordinatı (yüzeyin bölündüğü nokta da akı değişimi) üzerinden türevi analitik olarak sırasıyla

$$\Phi(R, r_d, \gamma, E) = \frac{\Delta E}{\sqrt{2\pi}} \sum_{n=0}^{\infty} \Phi(R, r, \gamma, n\Delta t) e^{iE_n \Delta t / \hbar} \Big|_{r=r_d} \quad (6.23)$$

$$\frac{\partial \Phi(R, r_d, \gamma, E)}{\partial r} \Big|_{r=r_d} = \frac{\Delta E}{\sqrt{2\pi}} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{\partial \Phi(R, r, \gamma, n\Delta t)}{\partial r} e^{iE_n \Delta t / \hbar} \Big|_{r=r_d} \quad (6.24)$$

şeklinde hesaplanır.

7. REAKSİYON TESİR KESİTLERİ

Zamana bağlı yayılımda reaksiyon tesir kesitleri, başlangıç dalga fonksiyonu ile çıkış kanalı dalga fonksiyonunun karşılaştırılması sonucu elde edilir. Bu amaçla çıkış kanalının hemen başında asimptotik bölgeye varmadan bir analiz çizgisi seçilerek bu çizgi üzerinde akı analizi yapılır. Bireysel kuantum seviyeleri arasındaki reaksiyon ihtimaliyetlerinin bütün ν' , j' üzerinden toplamı ile kısmi tesir kesitleri elde edilir. Bu kısmi tesir kesitlerinin, bütün J' ler üzerinden toplamı alınırsa integral tesir kesiti elde edilir. Elde edilen integral tesir kesitlerinin bütün enerji değerleri üzerinden (Maxwell-Boltzman dağılımına uygun olarak) toplamı da reaksiyon hız sabitlerini verir. Bölüm 6 da verilen (6.22) denklemi $J=0$ değeri için S matris elemanlarının ve saçılma dinamiklerinin hesaplanması için kullanılır. $J>0$ için K helisel kuantum sayısı $2J+1$ tane değer alır. Toplam reaksiyon tesir kesitleri ve hız sabitleri bir reaksiyon için önemlidir. Toplam reaksiyon tesir kesitleri ve hız sabitlerinin $J>0$ için gerçek hesabında dalga paketleri, K kuantum sayısına bağlı olarak $2J+1$ kez bağlaşımlı olduğundan dolayı, bu reaksiyon kinetiklerini hesaplamak çok zordur. $J>0$ için gerçek reaksiyon ihtimaliyeti

$$P_J^{react}(E) = \frac{1}{(2j+1)} \sum_{\nu'} \sum_j \sum_{KK'} \left| S_{\nu' j' K' \leftarrow \nu j K}^J \right|^2 \quad (7.1)$$

olarak verilir. Burada görüldüğü gibi reaksiyon ihtimaliyeti ν , j , K ve J değerlerine bağlıdır. ν , titreşim kuantum sayısı, j dönme kuantum sayısı, J toplam açısal momentum kuantum sayısı ve K da J ve j nin izdüşümüdür. Bütün J değerleri için reaksiyon ihtimaliyetleri elde edildikten sonra bunların toplamı;

$$\sigma_{all \leftarrow \nu, j}^{tot}(E) = \frac{\pi}{k_{\nu j}^2} \sum_J (2J+1) P_J^{react} \quad (7.2)$$

şeklinde integral tesir kesitini verir. İntegral tesir kesitlerinin enerji aralığı üzerinden Maxwell-Boltzman dağılımı;

$$k(T) = \sqrt{\frac{2\pi}{(\mu kT)^3}} \sum (2J+1) \int_0^\infty P^J(E) e^{-E/kT} dE \quad (7.3)$$

hız sabitlerini verir. Bu hesaplamalardan görüldüğü gibi $J>0$ değerleri için gerçek hesaplamalar bağlaşımlı K kuantum durumları üzerinden toplam alındığından, oldukça zordur. Bundan dolayı çoğu reaksiyon için bizimde burada kullandığımız Helissel ayrışma metodu kullanılarak gerçeğe yakın sonuçlar elde edilir. Helissel ayrışma metodu dışında Capture Modeli, Basit J -Kayma ve Düzgün dağılımlı J -Kayma gibi yaklaşımlarda kullanılarak $J>0$ için gerçeğe yakın çözümler elde edilebilir.

7.1 Basit J -Kayma Yaklaşımı

Bu yaklaşım, $J=0$ değeri için hesaplanmış reaksiyon ihtimaliyetinden, $J>0$ değerleri için reaksiyon ihtimaliyetlerini hesaplamada kullanılan bir yaklaşım olup giriş kanalında bir bariyere sahip reaksiyonlara uygun bir yaklaşımdır. Bu metotda, geçiş durumundaki, bariyer geometrisinin tanımlanması gerekir. Bu bariyer, sistemin dönme enerjisi değiştiğinde, değişmez ve enerjide bir kayma, E_{Kayma} , oluşturur. Bu metodla tahmin edilen reaksiyon ihtimaliyeti;

$$P_J^{react}(E_c) = P_{J=0}^{react}(E_c - E_{Kayma}^J) \quad (7.1.1)$$

$$E_{Kayma} = \frac{\hbar^2 J(J+1)}{2\mu R^2} \quad (7.1.2)$$

şeklinde tanımlanır [31-32]. Burada E_c çarpışma enerjisidir. (7.1.1) ifadesinde elde edilen reaksiyon ihtimaliyeti kullanılarak, bütün J değerleri üzerinden kısmi tesir kesitlerinin toplamı ile toplam integral tesir kesiti elde edilir.

$$\sigma_{v,j}(E_c) = \frac{\pi}{k_{v,j}^2} \sum_{J=0} (2J+1) P_{v,j}^J(E_c) \quad (7.1.3)$$

elde edilen bu toplam tesir kesitinden de Boltzman dağılımına uygun reaksiyon hız sabiti ;

$$k_{v,j}(T) = \left(\frac{8}{\pi \mu_r (k_B T)^3} \right)^{1/2} \int_0^\infty E_c \sigma_{v,j}(E_c) e^{-E_c / k_B T} dE_c \quad (7.1.4)$$

elde edilir. Burada μ sistemin indirgenmiş kütlesi, k_B , Boltzman sabiti $E_c = E - \epsilon_{v,j}$ olup çarpışma enerjisini temsil etmektedir.

7.2. Capture Modeli

Capture model, potansiyel enerji yüzeyi üzerinde, bariyerin olmadığı reaksiyonlarda $J > 0$ değerleri için reaksiyon ihtimaliyetinin hesaplanmasında kullanılan bir metottur. Bu yaklaşımda (7.1.2) denklemindeki gerekli E_{Kayma} enerjisini tanımlamak için, bir boyutta efektif potansiyelindeki centrifugal bariyerinin enerjisi kullanılır. $K=0$ durumunda bir boyutta efektif potansiyel,

$$V_j^{eff}(R) = \langle v_j | V | v_j \rangle - \epsilon_{v_j} + \frac{\hbar^2 J(J+1)}{2\mu R^2} \quad (7.2.1)$$

şeklinde [33-35]. Burada $\langle v_j | V | v_j \rangle$, girenlerin başlangıç dönme-titreşim durumları üzerinden ortalama potansiyel olup, giriş Jacobi koordinatlarının bir fonksiyonudur. ϵ_{v_j} ise, başlangıçtaki molekülün titreşim-dönme enerjisidir. Efektif potansiyel, giriş kanalında bir centrifugal bariyer oluşturur. V_j^* efektif potansiyelin toplam açılal momentum kuantum sayısı J ye bağlı büyüklüğü olmak üzere $J > 0$ için reaksiyon ihtimaliyeti;

$$P_j^{react}(E) = P_{j=0}^{react}(E - V_j^*) \quad (7.2.2)$$

formülü ile tahmin edilir. Reaksiyon hız sabiti de E_c çarpışma enerjisi üzerinden integral tesir kesiti kullanılarak;

$$k_{v,j}(T) = \left(\frac{8k_B T}{\pi \mu_R} \right)^{1/2} (k_B T)^{-2} \int_0^\infty E_c \sigma_{v,j}(E_c) e^{-E_c / k_B T} dE_c \quad (7.2.3)$$

elde edilir.

Hem J -Kayma modelde hem de Capture modelde, reaksiyon ihtimaliyetleri, bariyer büyüklüğünün artmasıyla oluşan enerjinin bir fonksiyonudur. Artan enerjinin bu fonksiyonu, bütün J değerleri için aynıdır.

Helissel ayrışma yaklaşımı kullanılarak belli iki J değeri için hesaplanmış reaksiyon ihtimaliyetlerinden, interpolasyon metoduyla bu J değerleri arasındaki herhangi bir J değeri için ihtimaliyetler hesaplanır. Örneğin J_1 ve J_2 değerleri için hesaplanmış reaksiyon ihtimaliyetinden, herhangi bir J değeri için ($J_1 < J < J_2$) tahmin edilen reaksiyon ihtimaliyeti [33-35]

$$P_{react}^J(E) = P_{react}^{J_1}(E - [V^{J^*} - V^{J_1^*}]) + P_{react}^{J_2}(E + [V^{J_2^*} - V^{J^*}]) \frac{(J - J_1)}{(J_2 - J_1)} \quad (7.2.4)$$

J den daha büyük bir J_1 değeri için reaksiyon ihtimaliyeti de, extrapolasyon yapılarak;

$$P_{react}^J(E) = P_{react}^{J_1}(E - [V^{J^*} - V^{J_1^*}]) \quad (7.2.5)$$

bulunur. Bu şekilde interpolasyon ve extrapolasyonlarla bütün J değerleri için ihtimaliyetler elde edilir. Bu ihtimaliyetlerin toplamı;

$$\sigma_{all \leftarrow v_j}^{Tot} = \frac{\pi}{k_{vj}^2} \sum_J (2J + 1) P_{J=0}^{react}(E - V_J^*) \quad (7.2.6)$$

şeklinde toplam reaksiyon tesir kesitlerini verir. Burada k dalga vektörü olup

$k = \sqrt{\frac{2\pi E}{\hbar}}$ eşitliğiyle ifade edilir. Toplam tesir kesitleri de kullanılarak bütün enerjiler üzerinden

reaksiyon hız sabitleri bulunur. Böylece reaksiyon hız sabitleri;

$$k_{vj}(T) = \left(\frac{8k_B T}{\pi \mu} \right)^{1/2} (k_B T)^2 \int E_c e^{-E_c / k_B T} \sigma_{vj}(E_c) dE_c \quad (7.2.7)$$

olarak hesaplanır. Burada k_B , Boltzman sabiti ve $E_c = E - \epsilon_{v,j}$ çarpışma enerjisini göstermektedir.

7.3. Düzgün Dağılımlı J- Kayma Metodu

Düzgün dağılımlı j-Kayma yaklaşımında [36] verilen bir sıcaklıkta elde edilen sıcaklığa bağlı Kayma sabiti kullanılarak, reaksiyon hız sabiti elde edilir. Bunun için önce efektif ihtimaliyet fonksiyonundan B Kayma sabiti belirlenir. Düzgün dağılımlı J-Kayma formülünün

basit matematiksel ifadesi için, $J=0$ için $P^0(E)$ ihtimaliyet fonksiyonunun yanında J nin sıfırdan farklı değerleri için $P^J(E)$ ihtimaliyet fonksiyonunun bilinmesi gerekir. B Kayma sabitine bağlı olarak $J>0$ için ihtimaliyet fonksiyonu;

$$\int P^J(E) e^{-E/kT} dE = \int P^0(E - B(T)J(J+1)) e^{-E/kT} dE \quad (7.3.1)$$

dur. Bu eşitlik;

$$\int P^J(E) e^{-E/kT} dE = \int P^0(E) e^{-E/kT} dE e^{-B(T)J(J+1)/kT} \quad (7.3.2)$$

şeklinde basitleştirilebilir. Böylece Kayma sabiti B de;

$$B(T) = \frac{kT}{J(J+1)} \ln\left(\frac{Q^0}{Q^J}\right) \quad (7.3.3)$$

olarak yazılabilir. Burada Q^0 ;

$$Q^0 = \int P^0(E) e^{-E/kT} dE \quad (7.3.4)$$

ve Q^J de benzer biçimde;

$$Q^J = \int P^J(E) e^{-E/kT} dE \quad (7.3.5)$$

olarak tanımlanabilir.

(7.3.2) eşitliğinin fiziksel önemi, verilen bir T sıcaklığında $P^J(E)$ ihtimaliyet fonksiyonu, hız sabiti bulunurken $P^J(E) = P(E - B(T)J(J+1))$ uygun ihtimaliyet fonksiyonuna katkıda bulunur. T ye bağlı olarak Düzgün dağılımlı J -Kayma hız sabiti;

$$k_u(T) = \sqrt{\frac{2\pi}{(\mu kT)^3}} Q^0(T) \sum_J (2J+1) e^{-B(T)J(J+1)/kT} \quad (7.3.6)$$

$$k_u(T) \approx \sqrt{\frac{2\pi}{\mu^3 kT}} \frac{Q^0(T)}{B(T)} \quad (7.3.7)$$

şeklinde de yazılabilir [36].

Kuantum dinamiklerinin pratik uygulamalarında daha doğru hız sabiti elde etmek için, J nin iki ya da daha fazla değeri için toplam reaksiyon ihtimaliyeti hesaplanır. Örneğin 2 Kayma sabiti hesaplamak için (7.3.3) eşitliği;

$$B_i(T) = \frac{kT}{J_{i+1}(J_{i+1} + 1) - J_i(J_i + 1)} \ln\left(\frac{Q^{J_i}}{Q^{J_{i+1}}}\right) \quad (i=1,2,3,\dots) \quad (7.3.8)$$

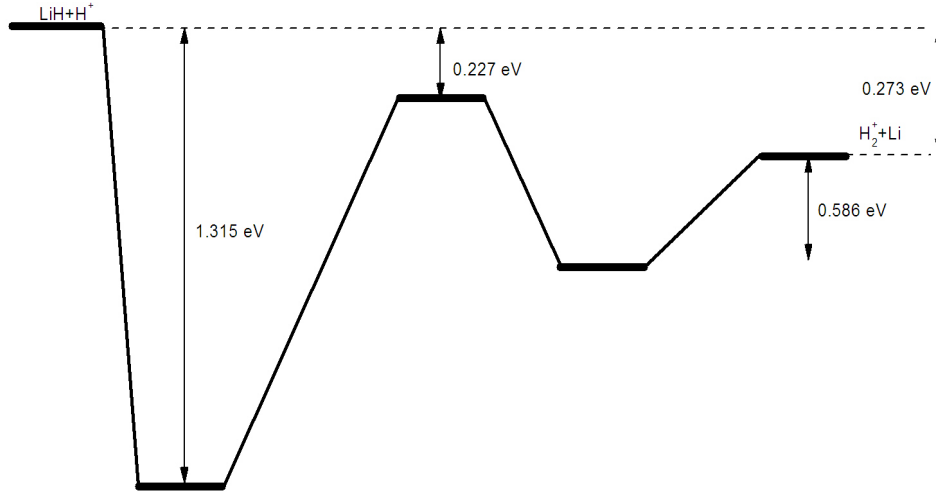
haline gelir.

8. POTANSİYEL ENERJİ YÜZEYİ

Reaksiyon dinamiği ile ilgili hesaplamaların tümü önceden belirlenmiş bir potansiyel enerji yüzeyi üzerinde moleküler çekirdeklerin hareketleri düşünülerek yapılır. Potansiyel enerji yüzeyleri deneysel, yarı-deneysel veya kuantum mekaniksel olarak elde edilirler. Kuantum mekaniksel hesaplamalara dayanan (*ab initio*) potansiyel enerji yüzeyleri elektronların hareketlerini temsil eden Shrödinger denkleminin çözümünü gerektirir. Ancak her moleküler sistem için bu denklemin çözümü mümkün değildir. Özellikle ağır atomları ihtiva eden moleküller için, çok sayıda elektron bulunması nedeniyle kuantum mekaniksel potansiyel enerji yüzeylerini hesaplamak oldukça zordur.

[Li H_2^+] sistemi, Li atomlarının mevcut ilk evrende çok miktarda bulunmasından dolayı LiH' e benzer moleküller ve iyonik çeşitleri yapılarının, özel yapılarından dolayı yani dönme-titreşim durum dağılımları, büyük dipol momentleri, uzun bağlara sahip olmalarından dolayı evrendeki yıldızlarda, yıldızlar arasındaki objelerde bulunurlar ve bundan dolayı lityum kimyasında önemli bir reaksiyondur [37-43]. Lityum kimyası, LiH ve Li H^+ türleri ile ilgili reaksiyonlarla başlar. LiH molekülü, atomik hidrojen ile H ve He çarpıştırılmasıyla dönme ve titreşim seviyelerine sahip reaksiyon tarafından oluşturulur. [Li H_2^+] sistemini elektron sayısı az olmasına rağmen, karmaşık kimyasal türlerin kompleks özelliklerinin hepsini göstermektedir [43-47]. Son zamanlarda, [Li H_2^+] nin temel ve ilk uyarılmış durumları için üç boyutlu potansiyel enerji yüzeyleri, R. Martinazzo tarafından hesaplandı [47]. Bu potansiyel enerji yüzeyi valans-bağ yaklaşımı kullanılarak 11000 den daha fazla *ab initio* noktaları üzerine kurulmuş ve baz setleri fonksiyonları yardımıyla 600 noktaya yayılımı sağlanmıştır [47]. [Li H_2^+] sisteminin potansiyel enerji yüzeyi, iki en düşük elektronik durumu için hesaplanmaktadır. $Li H^+ + H \rightarrow Li^+ + H_2$ ve $LiH + H^+ \rightarrow Li + H_2^+$ sistemleri, ekzotermik ve aynı zamanda birer tersinir reaksiyondur. Bu reaksiyonlar mevcut iki elektronik durum arasında büyük enerji boşluğu olduğundan dolayı adyabatik olarak davranır ve ilgili potansiyel enerji yüzeyleri şekil olarak birbirinden çok farklıdır. İlk reaksiyon temel durum potansiyel enerjisini gösterir ve 0.286 eV altında ürünler kanalında iyi bir C_{2v} geometrisine sahip basit bir yapıdır. İkinci reaksiyon ise ilk elektronik durumu karakterize edip, Şekil 1'de görüldüğü gibi giriş kanalında dipol-yük etkileşmesinden dolayı 1.135 eV değerinde, ürünler kanalında da yük-uyarılmış dipol etkileşmesinden dolayı 0.586 eV değerinde kuyu derinliklerine sahip, ayrıca giriş ve çıkış kanalları arasındaki etkileşme bölgesinde 0.227 eV değerinde bir geçiş durumu

görülmektedir. Bu reaksiyonun sıfır nokta enerjileri karşılaştırıldığında, ekzotermik bir reaksiyon olduğunu, bu farkın da 0.227 eV olduğu görülmektedir. Ancak bu çalışmada $\text{LiH} + \text{H}^+ \rightarrow \text{Li} + \text{H}_2^+$ reaksiyonunun tersinirlik özelliğinden faydanılarak hesaplamalar $\text{Li} + \text{H}_2^+ \rightarrow \text{LiH} + \text{H}^+$ reaksiyonu için yapılmıştır. Bu tersinir reaksiyon endotermik bir reaksiyondur, yani reaksiyonun başlaması için belli bir enerji verilmesi gerekir. Bu potansiyel enerji yüzeyine bakılarak, bu reaksiyonun ihtimaliyet eğrilerinin bir eşik değerine sahip olması, yani reaksiyonun çok düşük enerjilerde herhangi bir ihtimaliyete sahip olmaması beklenir.



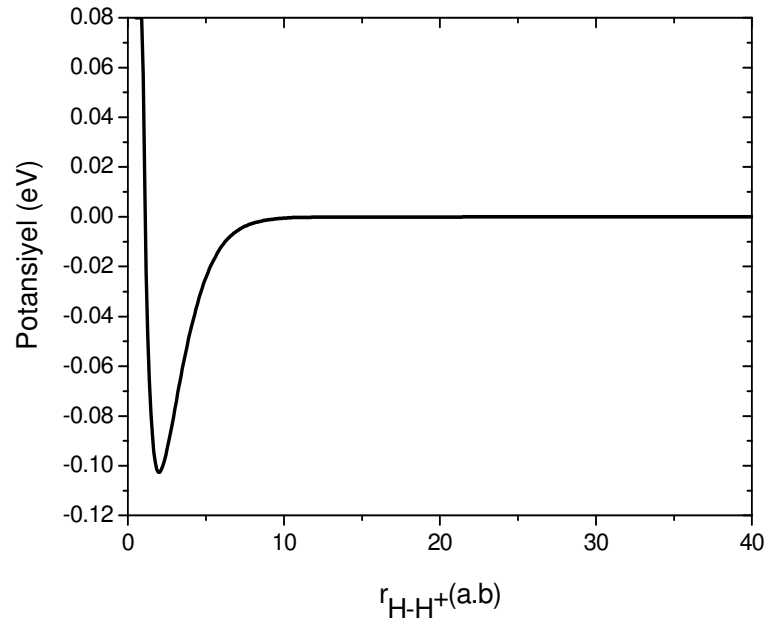
Şekil 8.1. $\text{H}^+ + \text{LiH} \rightarrow \text{Li} + \text{H}_2^+$ reaksiyonunun enerji diyagramı

LiH_2^+ potansiyel enerji yüzeyi üzerinde az sayıda teorik hesaplamalar yapılmıştır. I. Pino ve diğerleri [48] ile N. Bulut ve diğerleri [49], LiH_2^+ sisteminin temel durum potansiyel enerji yüzeyi üzerinde zamana bağlı reel dalga paketi ve kuasiklasik metodları kullanarak, toplam reaksiyon ihtimaliyetini ve hız sabitini hesapladılar. Fakat K kuantum sayısının reaksiyon dinamikleri üzerindeki etkisi şu ana kadar hesaplanmamıştır. Bu tez çalışmasında Helissel ayrışma metodu kullanılarak toplam reaksiyon ihtimaliyetleri $J=0$ ve $J>0$ değerleri için hesaplandı. J değerleri için hesaplanan reaksiyon ihtimaliyetleri kullanılarak reaksiyon tesir kesitleri hesaplandı. K kuantum sayısının reaksiyon ihtimaliyetleri, tesir kesitleri ve hız sabitleri üzerindeki etkisi detaylı olarak araştırıldı.

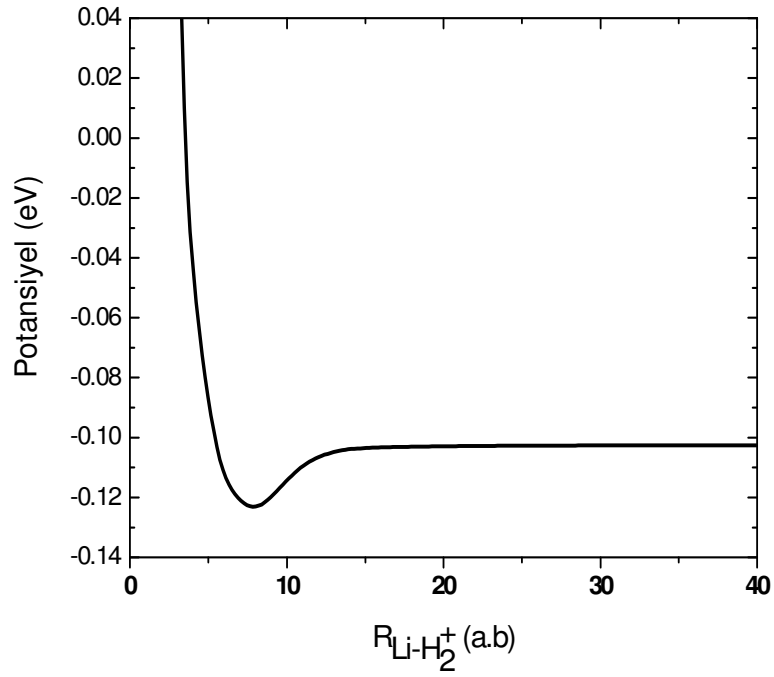
9. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

Bu çalışmada zamana bağlı kuantum mekaniksel hareket denklemleri üç boyutlu $\text{Li}+\text{H}_2^+ \rightarrow \text{HLi}+\text{H}^+$ reaktif saçılma problemine uygulandı. LiH_2^+ sisteminin ilk uyarılmış durum potansiyeli kullanılarak hesaplamalar yapıldı. Hesaplamalar için öncelikle bu sistemi tanımlayan ve Bölüm 3' te anlatılan Hamiltonyen operatörü, Helissel ayrışma ve Akı analizi metoduyla da $J=0$ için reaksiyon ihtimaliyeti belirlendi. Bölüm 5' de anlatılan Helissel ayrışma metodu kullanılarak $J>0$ değerleri için reaksiyon ihtimaliyetleri hesaplandı. Daha sonra J kuantum durumları üzerinden ihtimaliyet değerleri toplanarak toplam tesir kesiti elde edildi. Elde edilen toplam tesir kesitlerinin (Boltzman dağılımına uygun olarak) mevcut enerji aralığı üzerinden toplamı alınarak reaksiyon hız sabitleri hesaplandı. Ayrıca interpolasyon metoduyla bulunan $J>0$ değerlerindeki reaksiyon ihtimaliyetleri, Düzgün dağılımlı Kayma metodunda kullanılarak termal hız sabitleri hesaplandı.

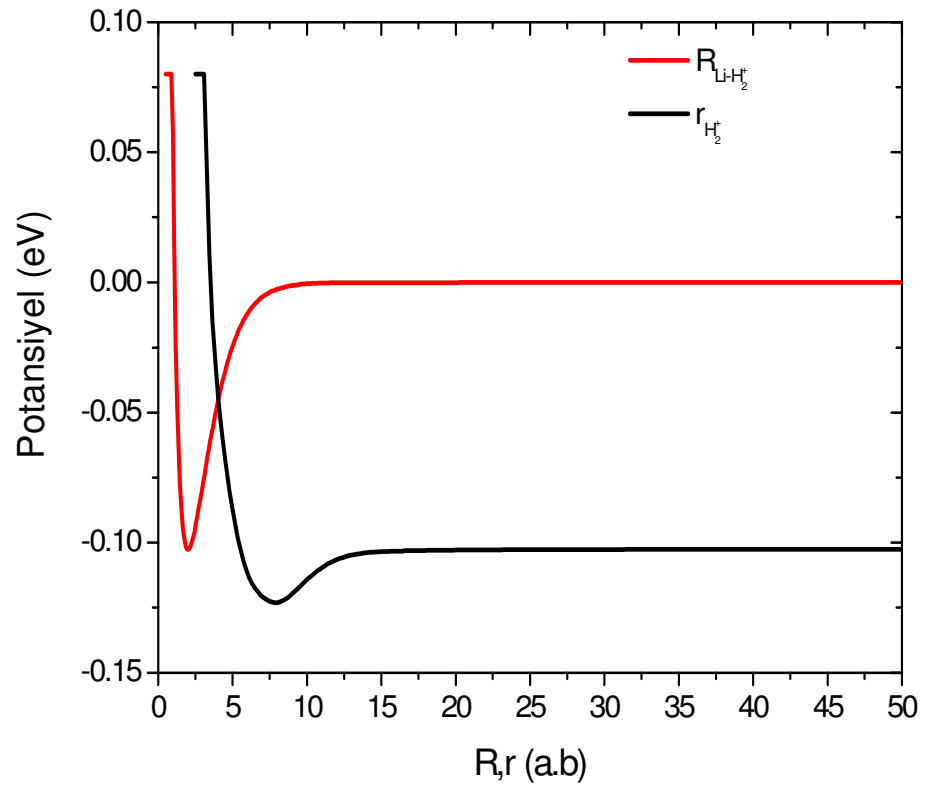
Herhangi bir kimyasal reaksiyonun anlaşılabilmesi için, potansiyel enerji yüzeyinin topoğrafik özelliklerinin bilinmesi gerekir. İncelenen bu $\text{H}^++\text{HLi} \rightarrow \text{Li}+\text{H}_2^+$ reaksiyonu $\text{H}_2^+ + \text{Li}$ ve $\text{HLi}+\text{H}^+$ şeklinde iki reaksiyon kanalına sahiptir. Ayrıca bu reaksiyon $\text{Li}+\text{H}_2^+ \rightarrow \text{HLi}+\text{H}^+$ şeklinde tersinir bir reaksiyondur. Bu çalışmada hesaplamalar için bu tersinir reaksiyon kullanılmıştır. Bu moleküllerin sıfır nokta enerjileri ile giriş kanalındaki HLi molekülünün sıfır nokta enerjisi karşılaştırıldığında, ilk reaksiyonun ekzotermik bir reaksiyon, ikinci reaksiyonun ise termonötral (giriş ve çıkış kanalındaki moleküllerin sıfır nokta enerjilerinin aynı olma durumu ile) bir reaksiyon olduğu görülmektedir. $\text{H}^++\text{HLi} \leftarrow \text{Li}+\text{H}_2^+$ reaksiyonuna ait potansiyel enerji yüzeyinin bazı özellikleri şöyledir: Li atomu çok uzak mesafede iken, hedef molekülün (H_2^+) etkileşme potansiyel eğrisi, kolinear durumda, şekil 9.1.a da görüldüğü gibidir. Bu potansiyel eğrisine bakıldığında, potansiyelin $r_{\text{H}-\text{H}^+} = 1.9$ a.b değerinde minimum olduğu ve herhangi bir bariyere sahip olmadığı görülmektedir. Şekil 9.1.b de ise hedef molekülün (H_2^+) bağ uzunluğunun denge mesafesinde sabit olması durumunda gelen atom (Li), hedef molekül arasındaki etkileşme potansiyelinin değişimi görülmektedir. Şekilden görülebileceği gibi, gelen atom yaklaşık 0.7 a.b değerine sahip bir potansiyel çukuru ile karşılaşmaktadır. Böyle bir çukurun bulunması, çekici bir potansiyelin olduğunu yani reaktif saçılma olayının gözlenebileceğini göstermektedir. Şekil 10.1.c ise H_2^+ molekülünün atomları arasındaki potansiyel ile, $\text{Li}-\text{H}_2^+$ arasındaki potansiyelin karşılaştırıldığı bir grafikdir.



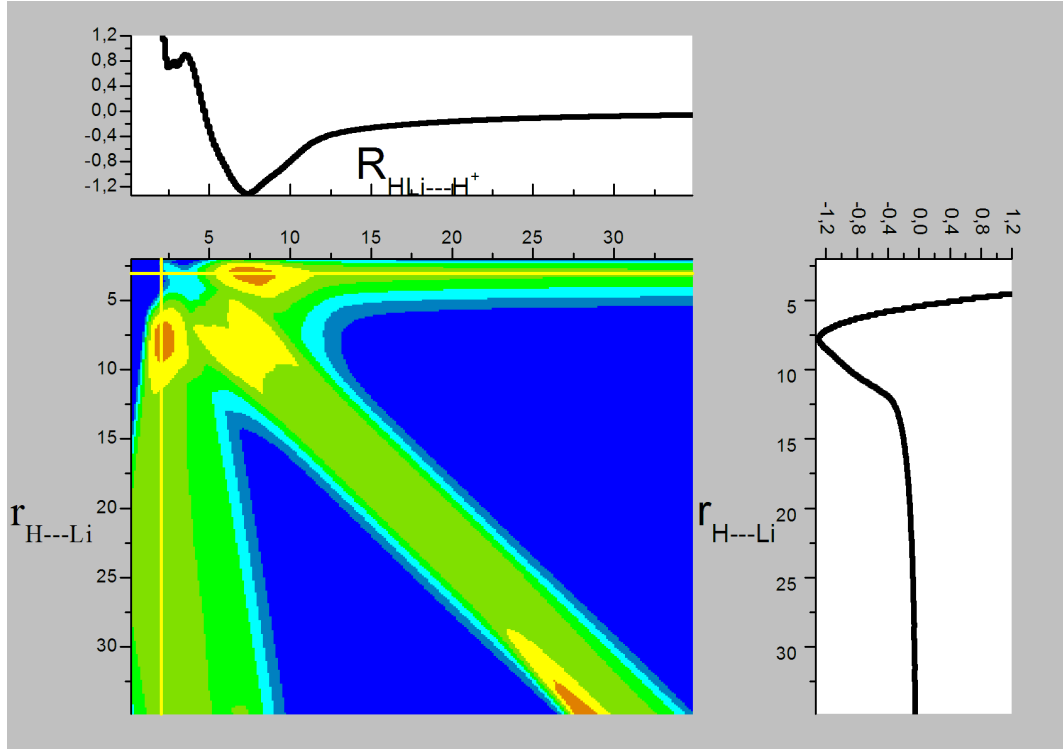
Şekil 9.1.a. H_2^+ molekülünün atomları arasındaki etkileşme potansiyeli



Şekil 9.1.b. $Li+H_2^+$ sisteminin etkileşme potansiyeli

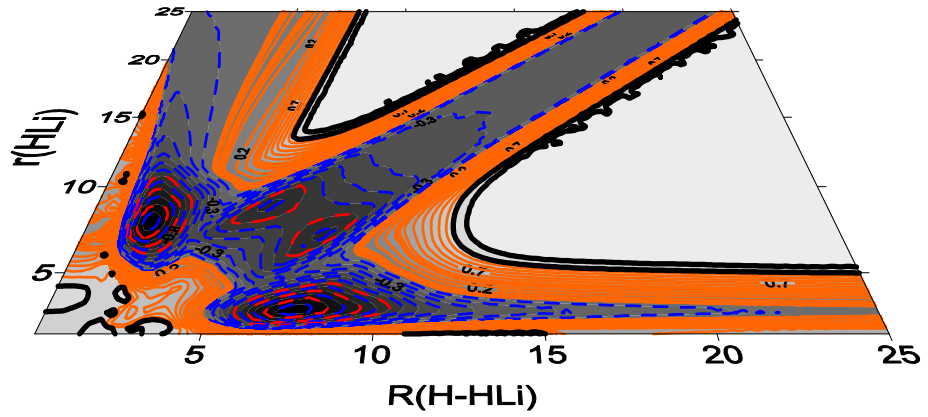
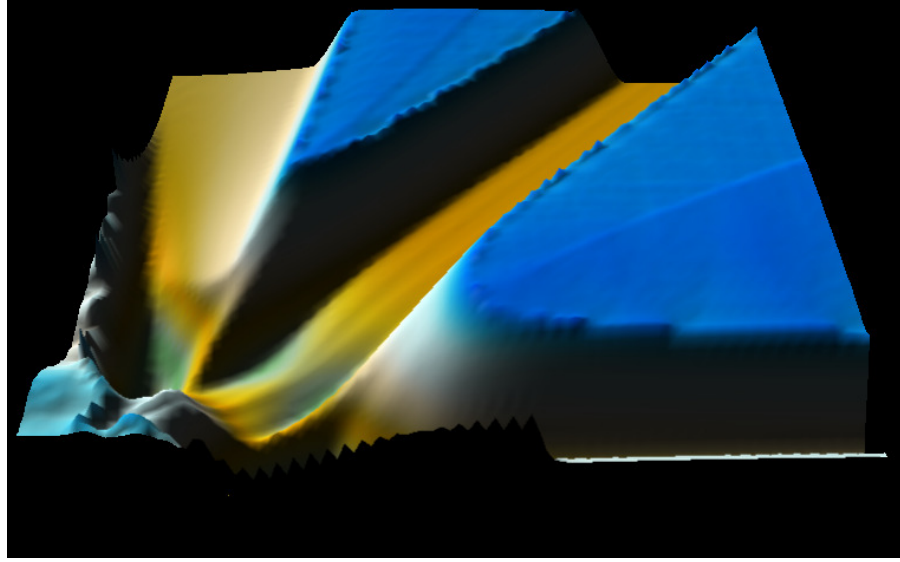


Şekil 9.1.c. Giriş kanalında H_2^+ molekülü ile Li atomunun etkileşme potansiyellerinin karşılaştırılması



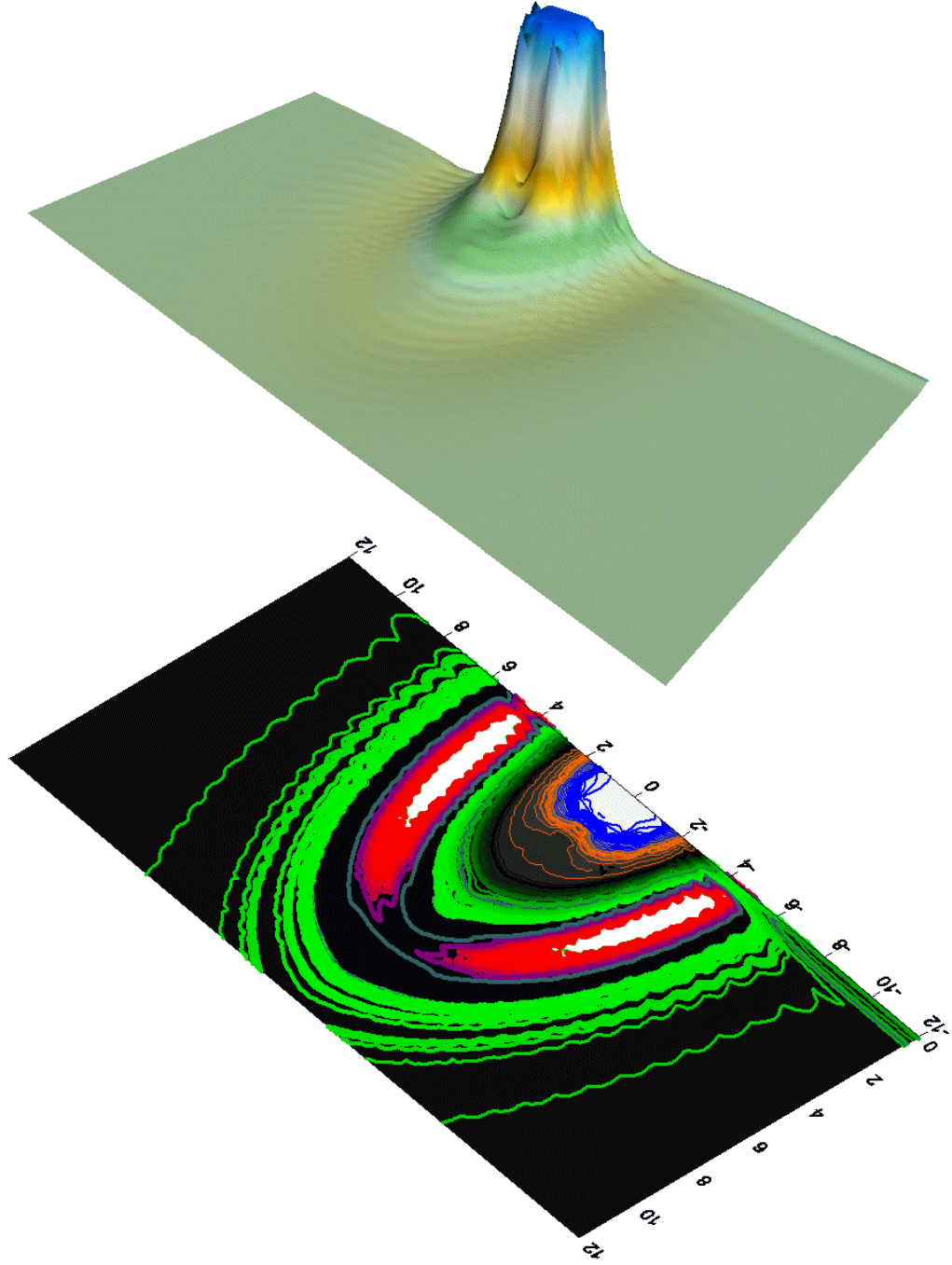
Şekil 9.2. $H^+ + LiH$ potansiyel enerji yüzeyinin iki boyutlu çizimi

$H^+ + LiH$ potansiyel enerji yüzeyinin kolinear $H^+ - LiH$ durumu için iki boyutlu çizimi şekil 9.2 de verilmiştir. Şekilden görüldüğü gibi, H^+ iyonu LiH molekülüne yaklaştıkça, yaklaşık 8 a.b civarında bir çukurla karşılaşmaktadır ve bu şekilden mevcut iki reaksiyon yolu açıkça görülmektedir. Yine molekülün atomları arasındaki etkileşme potansiyeli, şeklin sağ tarafındaki grafikte atom-molekül etkileşmesi üst taraftaki grafikten görülmektedir. Bu tez çalışmasında $H^+ + LiH \rightarrow Li + H_2^+$ reaksiyonunu tersinir olarak bir kanalın kapalı olmasını sağladık. Böylece reaksiyonumuz $Li + H_2^+ \rightarrow HLi + H^+$ şeklinde bir tek kanala sahip olmuş oldu. Bu şekilde bir seçim hesaplamalarımızda büyük kolaylık sağladı.

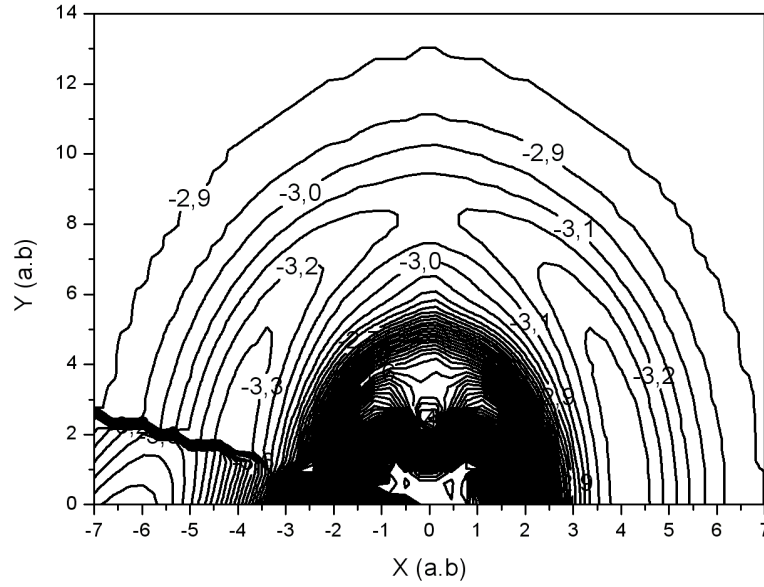


Şekil 9.3. $H^+ + LiH$ etkileşmesinin üç boyutlu çizimi

$H^+ + LiH$ potansiyel enerji yüzeyinin üç boyutlu çizimi Şekil 9.3 de verilmiştir. Bu şekilden de $H^+ + LiH$ reaksiyonu için mevcut olan iki reaksiyon yolu açıkça görülmektedir. Bu reaksiyon yollarında yaklaşık 8 a.b civarında çukurlar bulunmaktadır.



Şekil 9.4.a. $\text{Li} + \text{H}_2^+$ etkileşmesinin üç boyutlu ve kontür çizimi



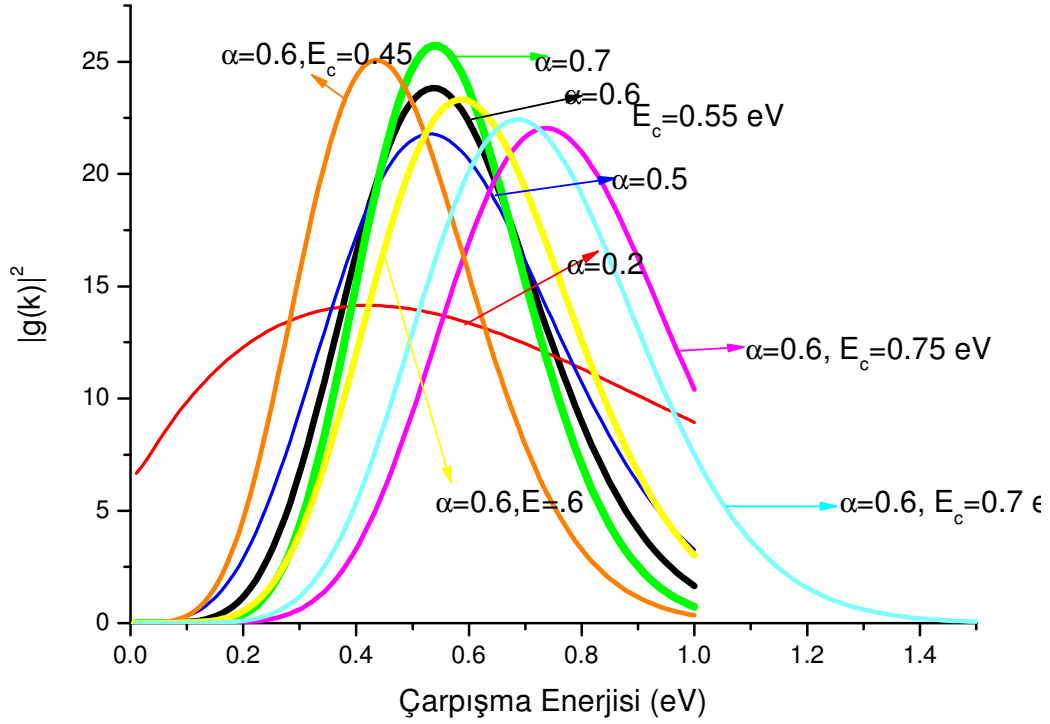
Şekil 9.4.b. Li + H₂⁺ etkileşmesinin topoğrafik çizimi

Şekil 9.4.a ve Şekil 9.4.b Li+H₂⁺ reaksiyonu için potansiyel enerji yüzeylerini ve kontür çizimini göstermektedir. Bu potansiyel enerji yüzeyi atomun molekül-atom etrafındaki dairesel hareketine bağlı olarak çizilmiş potansiyel enerji yüzeyidir. Bu potansiyel enerji yüzeyinin, molekülü oluşturan atomlar aynı cins olduğundan simetrik özelliği gösterdiği açıkça görülmektedir. Şekil 9.4.a dan yaklaşık 0 a.b civarında, H₂⁺ molekülünün atomları arasındaki elektronların üst üste binmesinden dolayı oluşan itici etki görülmektedir. Ayrıca şekil 9.4.b deki kontür çiziminden, simetriklikten dolayı -4 a.b ile +4 a.b noktalarında -3.2 a.b.lik bir çukurun olduğu görülmektedir. Şekil 9.4.b nin sol tarafındaki koyuluğun büyük bir ihtimaliyetle H₂⁺ molekülündeki atomlardan birinin elektronegatifliği ile ilgili olduğu düşünülmektedir.

Potansiyel enerji yüzeyi şekil 9.1-9.4 de detaylı bir şekilde test edildikten sonra başlangıç dalga paketi potansiyelin asimptotik bölgesinde R₀ gibi bir noktaya yerleştirilir ve belirli bir kinetik enerji verilerek güçlü etkileşme bölgesine doğru yayılımı sağlanır. Bu dalga $e^{-\alpha(R-R_0)^2}$ şeklinde gausiyen tipi bir dalgadır. Gausiyen tipi dalga seçilmesinin sebebi; bu dalganın zamanla yayılımında şeklini korumasındandır. Burada α dalganın genişlik parametresi olup, enerjiyle orantılıdır. Bu enerji çalışılan sisteme (reaksiyona) göre belirlenir, çok yüksek enerjilerde potansiyel non adyabatik potansiyel haline gelir ve bu durumda potansiyel eğrileri çakışır.

Ekzotermik bir reaksiyon için, başlangıç dalga paketi düşük enerji bölgesinde bile bir genliğe sahip olmalıdır. Endotermik ve termonötrale reaksiyonlar için ise, başlangıç dalga paketi

için enerji olmadığı zaman dalganın genliğide yoktur. Çalıştığımız $\text{Li}+\text{H}_2^+ \rightarrow \text{HLi}+\text{H}^+$ reaksiyonu endotermik bir reaksiyon olduğu için şekil 9.5 te görülen dalga paketinden, $\alpha=0.7$ $E_c=0.65$ eV olan dalga bizim için uygun bir dalgadır. Çünkü bu dalga, belli bir enerji değerinden sonra (yaklaşık 0.227 eV) genliğe sahiptir yani endotermik reaksiyon için en uygun dalgadır.



Şekil 9.5. Gausiyen dalganın başlangıç kinetik enerji ve genişlik parametresine göre değişimi

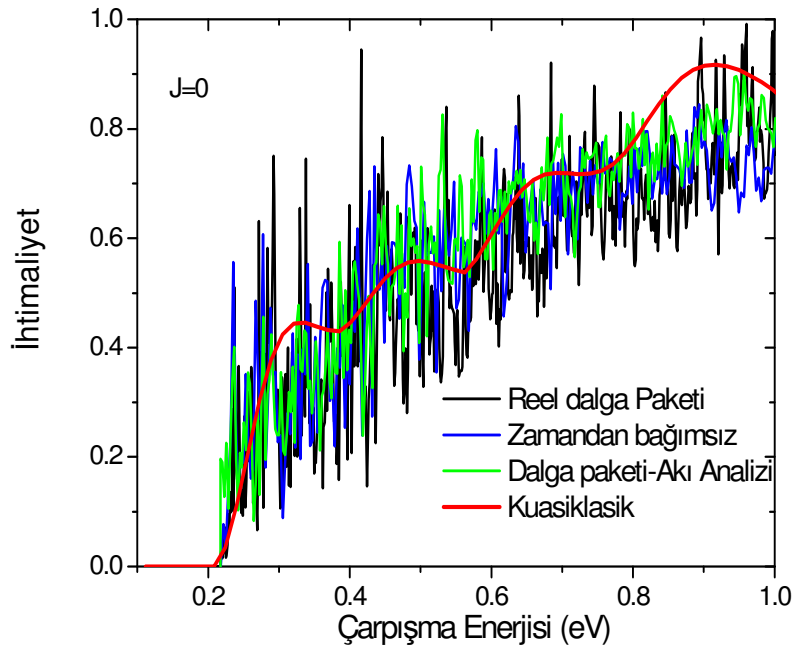
Yayılım ve analiz programında kullanılan koordinat parametreleri Tablo 9.1 de verilmiştir. Bu tablodaki tüm nicelikler hesaplama kolaylığı açısından Atomik birimler cinsinden ifade edilmiştir. Tablodan görülebileceği gibi $\text{Li}+\text{H}_2^+$ reaksiyonu için zamana bağlı yayılımda başlangıç dalga fonksiyonu giriş kanalının asimptotik bölgesinde etkileşme mesafesinin 28 a.b. lik bir değerine yerleştirildi ve giriş kanalı boyunca 0.65 eV'luk bir başlangıç kinetik enerjisi verildi ve genişlik parametresi ($\alpha=0.7$) dalga fonksiyonu yeterli geniş aralığına sahip olacak şekilde ayarlandı.

Tablo 9.1. Hesaplamalar için kullanılan parametreler (Bütün birimler atomik birim (a.b.) cinsindendir).

Değişken	Değer	Tanım
$j_{\max}$	40	Maksimum dönme açısal momentum kuantum sayısı
j_0	0-4	Başlangıç dönme kuantum sayısı
ν_0	0	Başlangıç titreşim kuantum sayısı
N_R	319	R koordinati boyunca kullanılan grid nokta sayısı
$R_{\min}$	1.5	R grid'inin minimum değeri
$R_{\max}$	30.5	R grid'inin maksimum değeri
N_r	119	r koordinati boyunca kullanılan grid nokta sayısı
$r_{\min}$	1.4	r grid'inin minimum değeri
$r_{\max}$	12.5	r grid'inin maksimum değeri
V_{cut}	0.22	Yok edici potansiyelin değeri
r_{anal}	10.5	Analiz çizgisinin yerleştirildiği mesafe
R_{damp}	29.5	Yok edici potansiyelin yerleştirildiği yer
r_{damp}	11.5	Yok edici potansiyelin R koordinati boyunca yerleştirildiği mesafe
σ	0.7	Başlangıç dalga paketinin genişliği
E_0	0.65 eV	Dalga paketinin başlangıç kinetik enerjisi
R_0	28	t=0 anında dalga paketinin yerleştirildiği nokta
Δt	35000	Zaman adımı

Giriş kanalında, koordinat genişliği, Li-H^+_2 etkileşmesi boyunca 1.5-30.5 a.b alınırken H-H^+ etkileşmesi boyunca 1.4-12.5 a.b olarak alındı. Grid nokta sayısı Li-H^+_2 mesafesi boyunca 319, H-H^+ mesafesi boyunca ise 119 alınırken açısal grid yönünde 40 olarak alındı. Zamana bağlı yayılımda 35000 zaman adımı kullanıldı. H-H^+ mesafesinin 10.5 a.b'lik bir değerinde bir analiz çizgisi seçildi. Her bir zaman adımında bu analiz çizgisinden geçen akı, bu analiz çizgisine ulaşan dalga fonksiyonunun ürün molekülün dönme ve titreşim öz fonksiyonları üzerindeki izdüşümü alınmak suretiyle, analiz edilerek zamana bağlı katsayılar hesaplandı. Daha sonra zamana bağlı katsayıların Fourier dönüşümü alınarak enerjiye bağlı genlikler

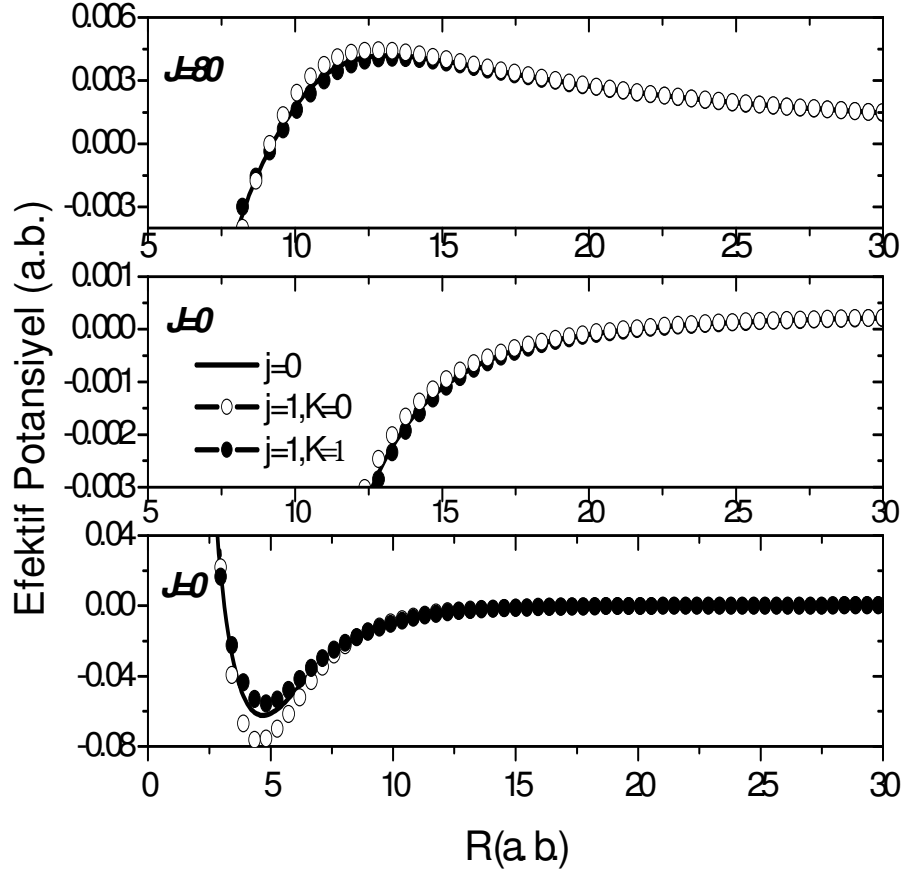
hesaplandı. Enerjiye bağılı genliklerden, toplam reaksiyon ihtimaliyetleri hesaplandı. Güçlü etkileşme bölgesinden sonra, çıkış kanalına doğru yayılan dalga paketinin koordinat sonlarında yansımaları engellemek için $H-H^+$ etkileşme koordinatı boyunca 29.5 a.b lik bir mesafeden sonra, $H_2^+ + Li$ etkileşmesi koordinatı boyunca 11.5 a.b lik bir mesafeden sonra bir kompleks yok edici potansiyel yerleştirildi.



Şekil 9.6. $J=0$ için toplam reaksiyon ihtimaliyeti

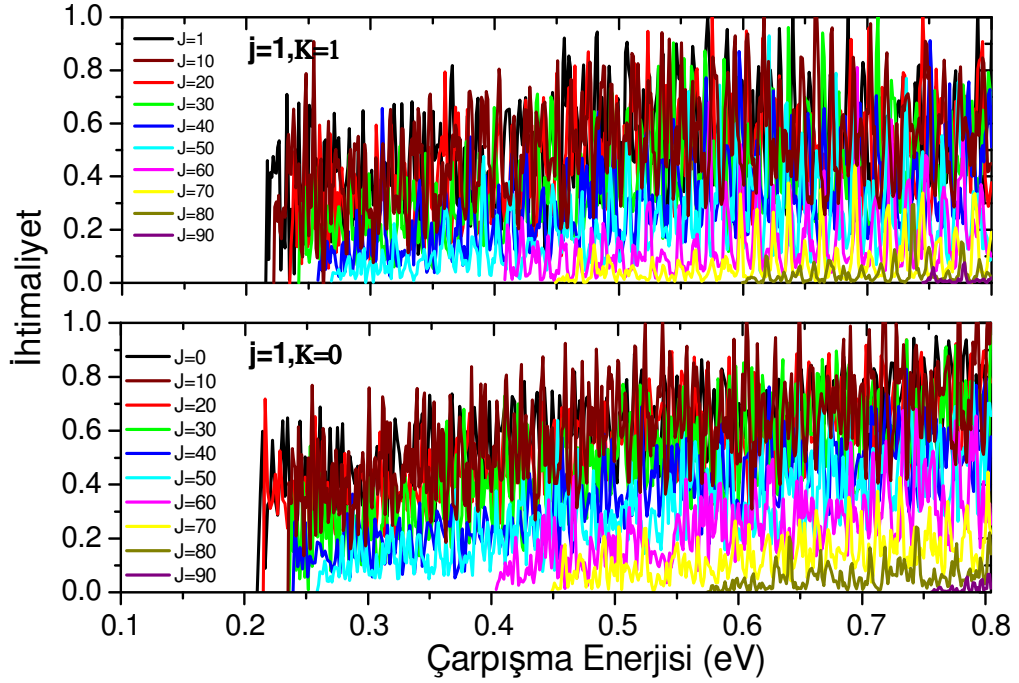
Şekil 9.6 $Li + H_2^+(v = 0, j = 0) \rightarrow HLi + H^+$ reaksiyonu için $J=0$ durumundaki çarpışma enerjisinin bir fonksiyonu olan toplam reaksiyon ihtimaliyetlerinin Reel Dalga Paketi, Zamandan bağımsız, Dalga paketi-Akı Analizi, Kuasiklasik metodlarıyla hesaplanmış sonuçları göstermektedir. $Li + H_2^+ \rightarrow HLi + H^+$ reaksiyonu endotermik bir reaksiyon olduğundan ihtimaliyet eğrileri belli bir eşik değerinden sonra başlamıştır. Enerji değeri arttıkça reaksiyon ihtimaliyeti de artmaktadır. Çok sayıda keskin rezonanslar gözlenmiştir. Bu rezonansların oluşum sebepleri, reaksiyon kanalındaki çukurun derinliğinin fazla olması ve potansiyeldeki yarı kararlı seviyelerde dalga paketinin bir süre duraksayıp, bir kısım enerjisini titreşim ve dönme kuantum

durumlarına aktardıktan sonra aniden o durumdan kurtulmasıdır. Yine bu grafikten ihtimaliyetin bulunması için kullanılan metodların hepsinin uyum içinde olduğu görülmektedir.



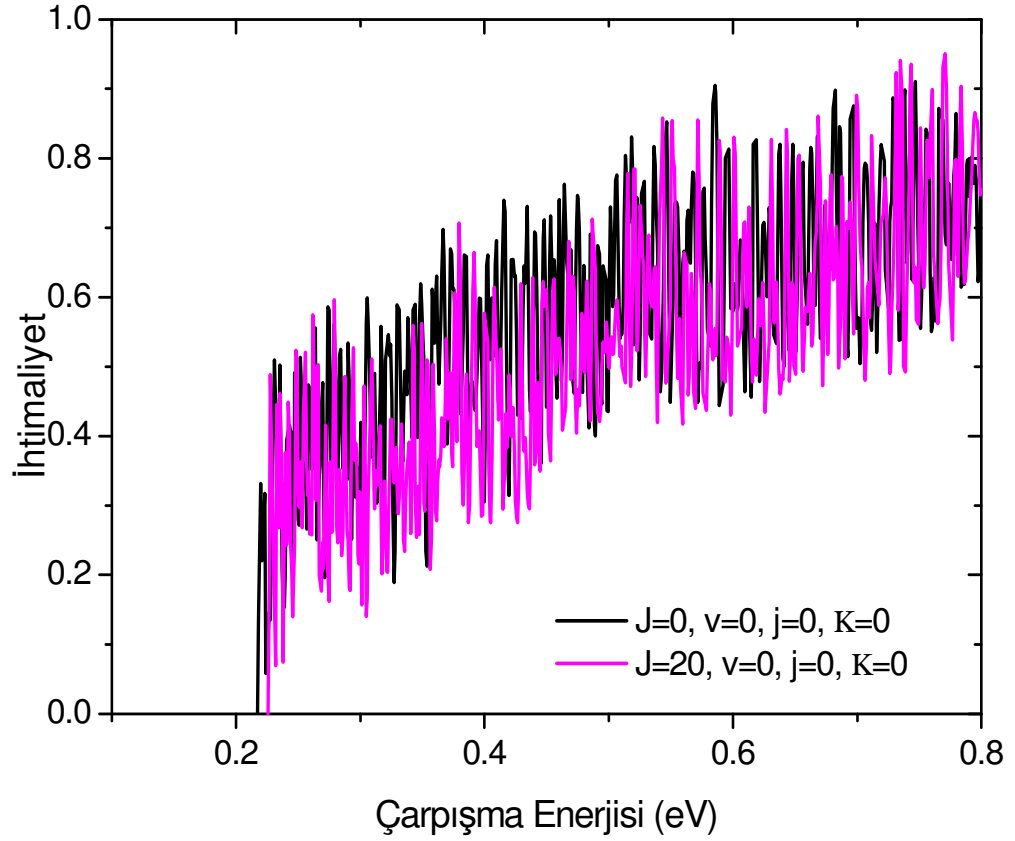
Şekil 9.7. Efektif Potansiyelin K kuantum sayıları ile değişimi

Şekil.9.1 de çizilen potansiyel enerji eğrileri, Hamiltonyen ifadesindeki, J toplam açısal momentum operatörünün cisim merkezli koordinat sistemindeki izdüşümü olan K Helissel kuantum sayısının, etkisi olmadan çizilmiş eğrilerdir. Ancak şekil 9.7, K kuantum sayısının potansiyel enerji eğrisi üzerindeki etkisinin gözlemlendiği grafikleri göstermektedir. Bu grafiklerden, J=0 için j=1 K=0 değerlerindeki potansiyel, j=1 K=1 potansiyelinden daha büyük bir değere sahip olduğu görülmektedir. Ayrıca J değeri arttıkça yani J=80 K=0 değerindeki efektif potansiyel bariyer yüksekliği, K=1 efektif potansiyel bariyer yüksekliğinden daha fazla olduğu görülmektedir. Bu grafiğe bakılarak K =0 için ihtimaliyetin, K=1 için olan ihtimaliyetten daha düşük olması beklenir.



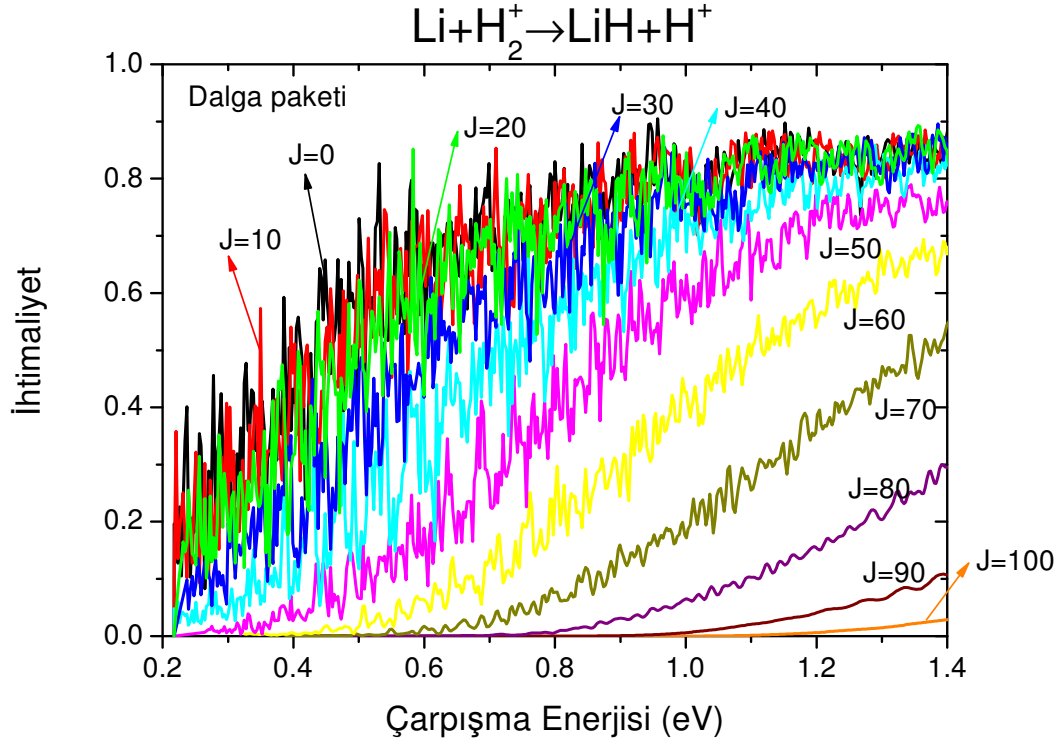
Şekil 9.8. İhtimaliyetin K ve J kuantum durumuyla değişimi

Şekil 9.8 reaksiyon ihtimaliyetinin J toplam açısal momentum kuantum sayısı ve j nin (giriş kanalındaki molekülün dönme açısal momentum kuantum sayısı) cisim merkezli koordinat sistemindeki izdüşümü olan K kuantum sayısı ile değişiminin göstermektedir. Grafiklerden yüksek enerji bölgesinde daha fazla olmak üzere K=1 değerindeki ihtimaliyet, K=0 değerindeki ihtimaliyetten daha büyüktür ve bu sonuç şekil 9.7 yi destekler niteliktedir. İhtimaliyet için eşik davranışı bu grafikte de görülmektedir. Her enerji değerinde keskin rezonanslar mevcuttur ve J değerleri arttıkça enerjide kaymalar oluşmuştur.



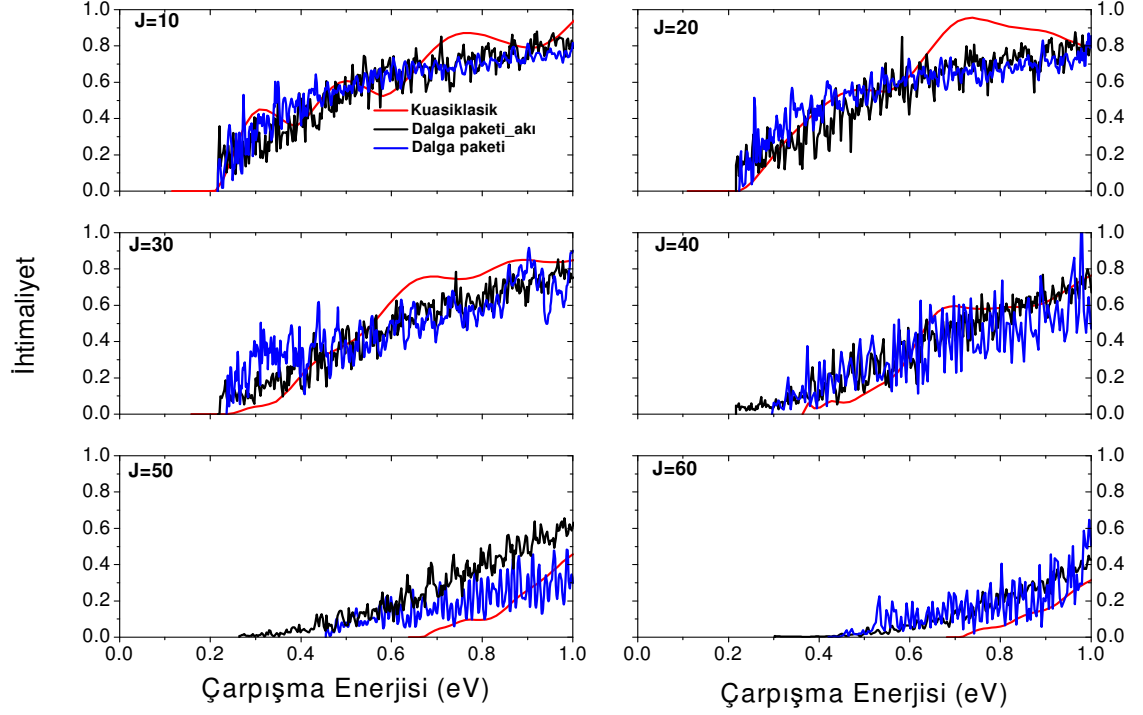
Şekil 9.9. Reaksiyonun gerçekleşme ihtimaliyetinin çarpışma enerjisiyle değişimi

Şekil 9.9 reaksiyon ihtimaliyetinin $J=0$ ve $J=20$ değerleri için çarpışma enerjisiyle değişimini göstermektedir. Her iki J değeri için de, ihtimaliyetin eşik davranışı gösterdiği, $J=20$ için olan ihtimaliyet eğrisinin, $J=0$ değeri için olan ihtimaliyet eğrisinden, potansiyeldeki artan Centrifugal bariyerinden dolayı daha fazla eşik enerjisine sahip olduğu görülmektedir. Çarpışma enerjisi arttıkça reaksiyon ihtimaliyeti artmaktadır.



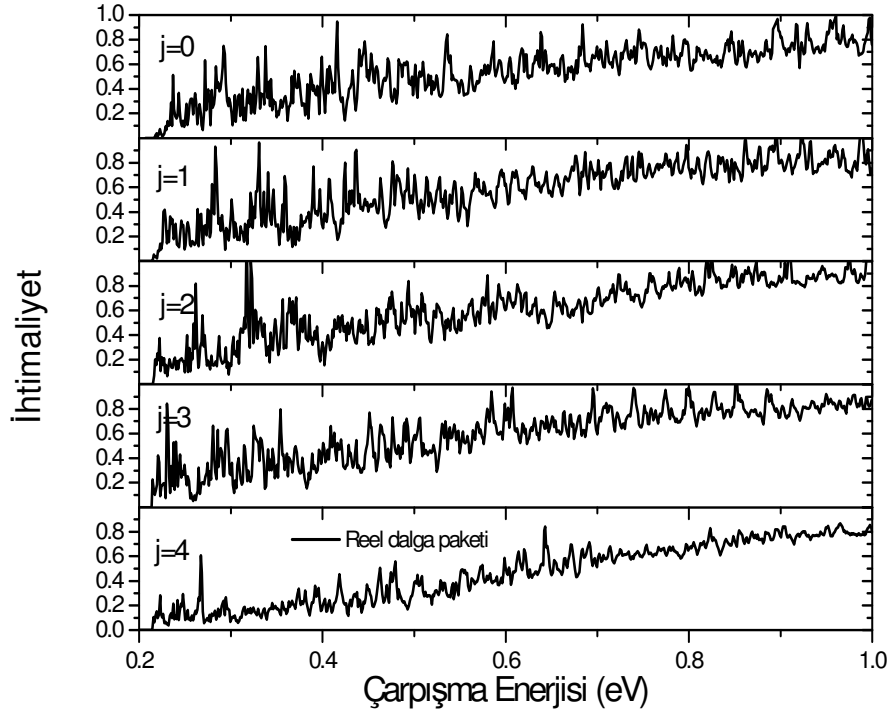
Şekil 9.10. Farklı $J \geq 0$ değerleri için reaksiyon ihtimaliyetinin çarpışma enerjisine bağlı değişimi

Şekil 9.10 $\text{Li} + \text{H}_2^+ \rightarrow \text{LiH} + \text{H}^+$ reaksiyonu için $J=0,10,20,30,40,50,60,70,80,90,100$ değerleri için reaksiyon ihtimaliyetinin çarpışma enerjisiyle değişimi görülmektedir. Enerji arttıkça, ihtimaliyetin de arttığı ve düşük enerji bölgesinde reaksiyon ihtimaliyetinde keskin piklerin mevcut olduğu görülmektedir. Bütün J değerleri için ihtimaliyet eğrisinin bir eşik davranışı gösterdiği ve her bir J değerinden sonra ihtimaliyet eğrisinde enerji yönünde bir kayma olduğu görülmektedir. İhtimaliyetin bu şekilde eşik davranışı göstermesinin sebebi; reaksiyonun endotermik olması yani reaksiyonun başlaması için bir aktivasyon enerjisine gerek olmasındandır. İhtimaliyet eğrilerinde artan J değerleriyle kaymaların olması potansiyel enerji yüzeyi üzerindeki centrifugal bariyerinin artan J değerleriyle artmasındandır.



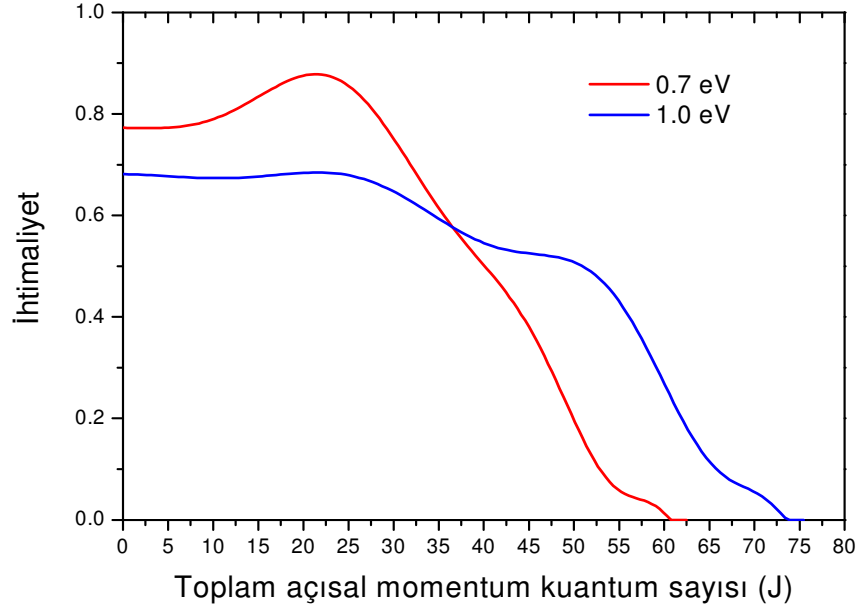
Şekil 9.11. $\text{Li}+\text{H}_2^+ \rightarrow \text{HLi}+\text{H}^+$ reaksiyonu için toplam reaksiyon ihtimaliyeti

Şekil 9.11 $\text{Li}+\text{H}_2^+ \rightarrow \text{HLi}+\text{H}^+$ reaksiyonu için $J=10,20,30,40,50,60$ değerleri için reaksiyon ihtimaliyetinin çarpışma enerjisiyle değişimi görülmektedir. Burada akı analizi metodu ile elde edilen ihtimaliyet değerlerinin doğruluğunu test etmek için farklı metodlar ile elde edilen sonuçlar karşılaştırılmıştır. Tüm sonuçların uyum içerisinde olduğu fakat büyük J değerleri için Kuasiklasik metodun ihtimaliyet değerleri yüksek enerji bölgesine doğru daha çok kaydığı görülmektedir.



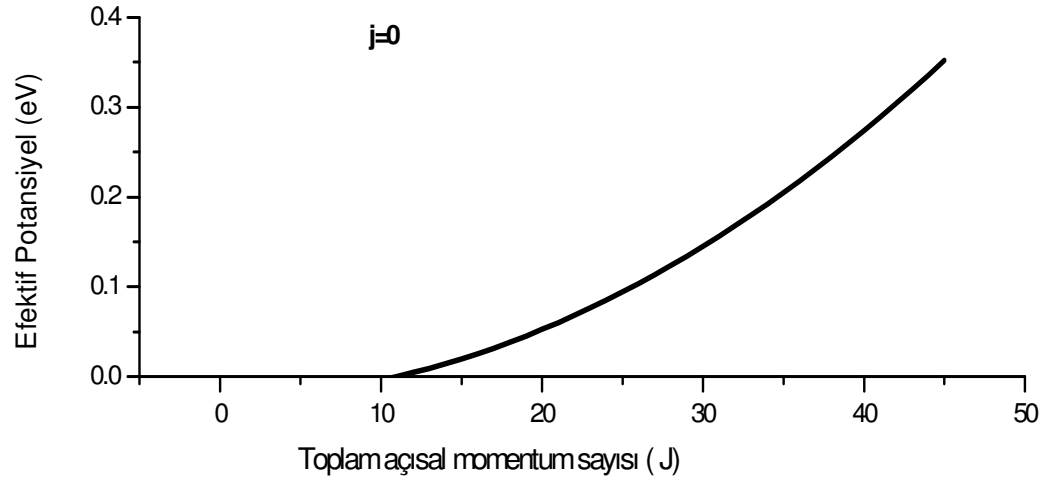
Şekil 9.12. H_2^+ molekülünün çeşitli başlangıç dönme durumları için toplam reaksiyon ihtimaliyetinin çarpışma enerjisiyle değişimi

Şekil 9.12 $Li+H_2^+(\nu=0, j=0-4) \rightarrow HLi+H^+$ reaksiyonun farklı dönme durumları ($j=0-4$) için Akı analizi metodu kullanılarak hesaplanmış, çarpışma enerjisine bağlı toplam reaksiyon ihtimaliyetini göstermektedir. Bu şekilden reaksiyon ihtimaliyetinin her bir başlangıç dönme kuantum durumları için yüksek enerji bölgesinde az da olsa farklılıklar gösterdiği, hepsi için belli bir eşik değeri bulunduğu ve bütün başlangıç dönme durumları için düşük enerji bölgesinde keskin rezonans yapıların bulunduğu gözlemlenir.



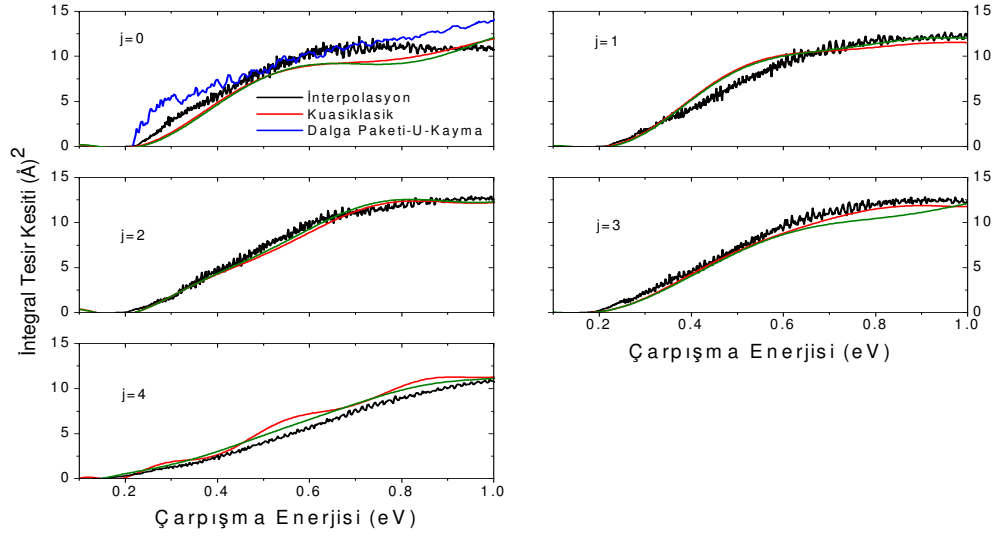
Şekil 9.13. $\text{Li}+\text{H}_2^+ \rightarrow \text{HLi}+\text{H}^+$ reaksiyonu için sabit enerji değerinde ihtimaliyetin J'ye bağlı değişimi

Şekil 9.13 grafiği iki farklı enerji değeri için ihtimaliyetin, toplam açısal momentum kuantum sayısı ile değişimini göstermektedir. Bu grafiğin çizilmesindeki amaç, integral tesir kesitinin hesaplanmasında 0.7 eV ve 1.0 eV değerlerinde dalganın kaç tane J değeri kapsadığını göstermektir. Burada artan enerjiye bağlı olarak dalganın mevcut J aralığı da artmaktadır. 0.7 eV için 60 tane J değeri için hesap yapılabilir iken, 1.0 eV için bu sayı 75 e çıkmaktadır.



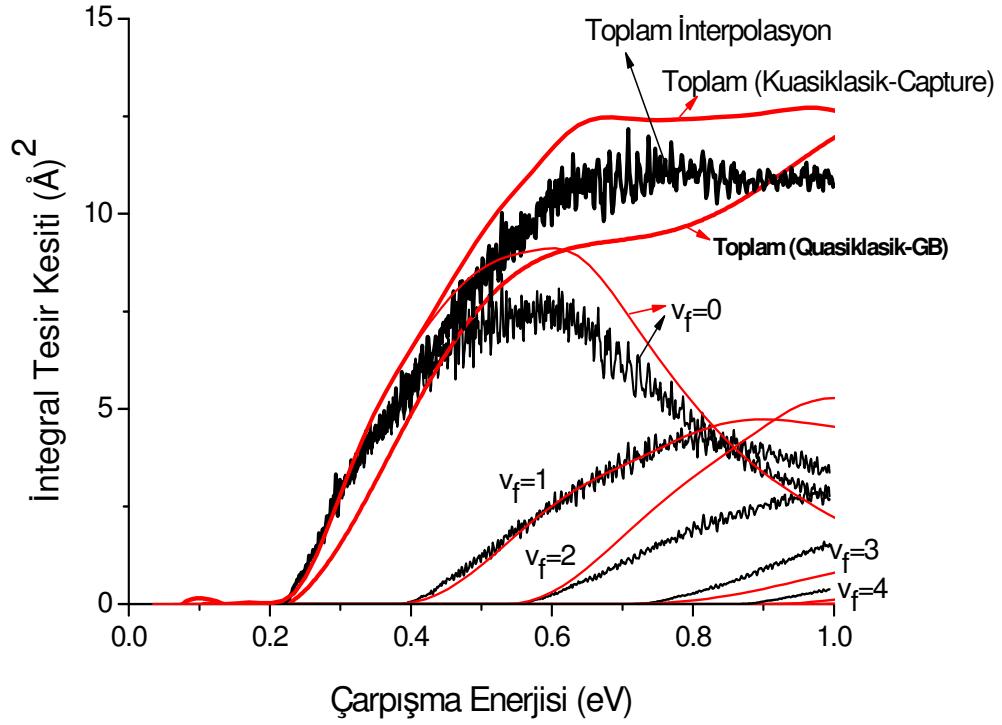
Şekil 9.14. Efektif potansiyelin toplam açısal momentum sayısı J değeriyle değişimi

Şekil 9.14 efektif potansiyelin $j=0$ kuantum durumu için J toplam açısal momentumuna göre değişimini göstermektedir. Grafikten potansiyelin J değerinin artmasıyla efektif potansiyel değerinin de arttığı görülmektedir.



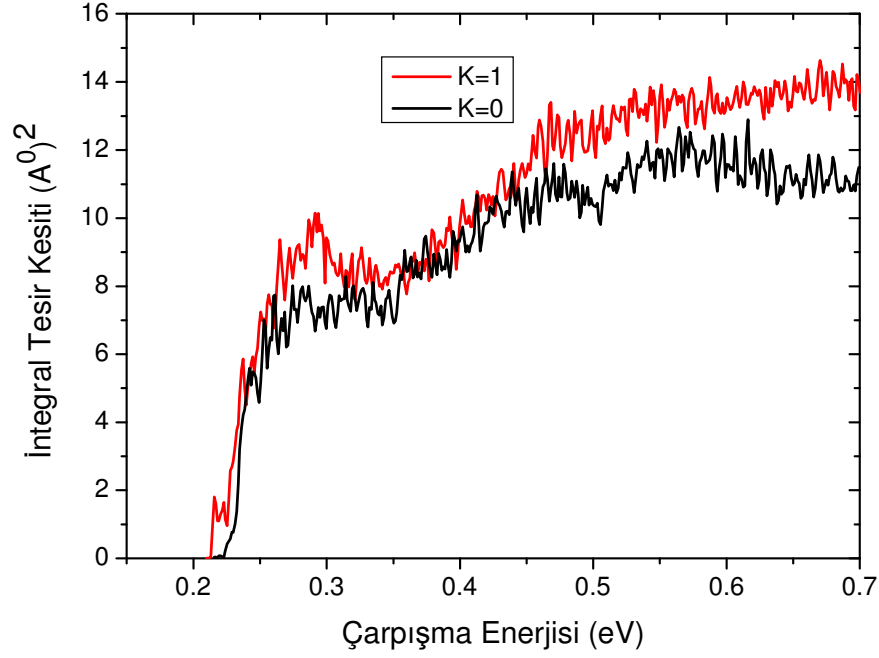
Şekil 9.15. $\text{Li}+\text{H}_2^+(\nu=0, j=0-4) \rightarrow \text{HLi}+\text{H}^+$ reaksiyonu için integral tesir kesitinin çarpışma enerjisi ile değişimi

Şekil 9.15 $\text{Li}+\text{H}_2^+(\nu=0, j=0-4) \rightarrow \text{HLi}+\text{H}^+$ reaksiyonu için İnterpolasyon metodu, Düzgün dağılımlı J_Kayma ve Kuasiklasik metod yaklaşımları kullanılarak hesaplanmış integral tesir kesitinin çarpışma enerjisiyle değişimini göstermektedir. Bütün dönme durumları için çarpışma enerjisi arttıkça, integral tesir kesitinin arttığı, $j=0$ değeri için metodlar arasında sapmaların görüldüğü, diğer dönme durumları için metodlar arasında uyumun olduğu görülmektedir. Bütün j değerlerinde integral tesir kesiti eşik davranışı göstermektedir.



Şekil 9.16. İntegral tesir kesitinin ürün molekülün dönme kuantum sayısı ve çarpışma enerjisine bağlı olarak değişimi

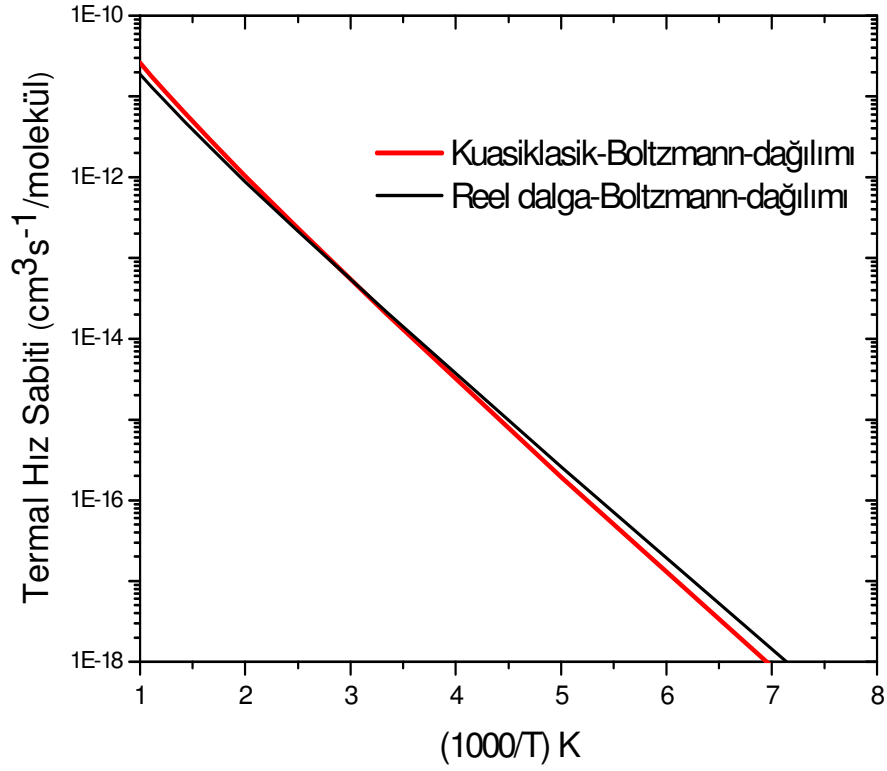
Şekil 9.16 integral tesir kesitinin, ürün molekülün (LiH) titreşim kuantum durumlarına bağlı olarak, çarpışma enerjisiyle değişimini göstermektedir. Grafikten tesir kesiti ürün molekülün titreşim durum sayılarının artmasına bağlı olarak yüksek enerji bölgesine kaydığı görülmektedir. Ürün titreşim kuantum sayıları üzerinden toplam tesir kesiti için kullanılan metodların düşük enerji bölgesinde uyum içerisinde olduğu, yüksek enerji bölgesinde ise sapmaların gösterdiği görülmektedir.



Şekil 9.17. İntegral tesir kesitinin çarpışma enerjisine ve Helissel kuantum sayısına (K) bağlı değişimi

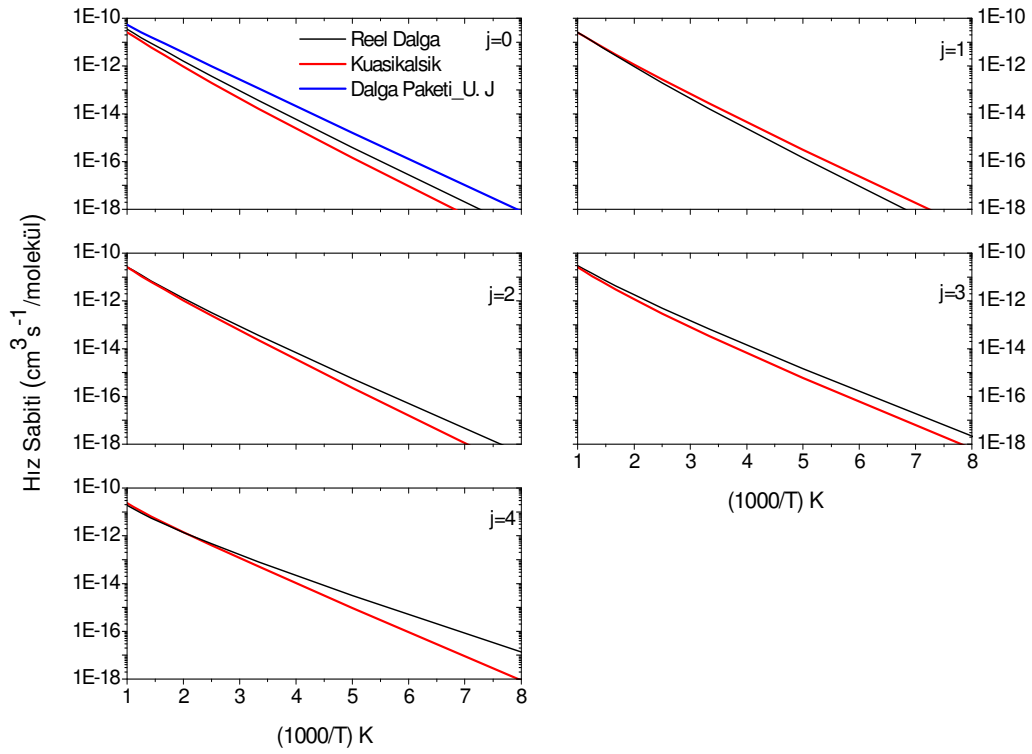
Şekil 9.17 den toplam reaksiyon tesir kesitinin çarpışma enerjisiyle ve K kuantum sayısı ile değiştiği görülmektedir. Her iki K kuantum durumu için toplam reaksiyon tesir kesitinin eşik davranışı gösterdiği ve enerji aralığı boyunca K=1 durumu için olan toplam reaksiyon tesir kesitinin K=0 durumu için olan toplam reaksiyon tesir kesitinin büyük olduğu görülmektedir. Bunun sebebi, Helissel ayrışma Hamiltonyen operatöründeki

$$\frac{\hbar^2}{2\mu R^2} (J(J+1) - 2K^2)$$
, Centrifugal Sudden teriminden dolayıdır. Aynı sonuç Şekil 9.7 grafiğinde de görülmektedir.



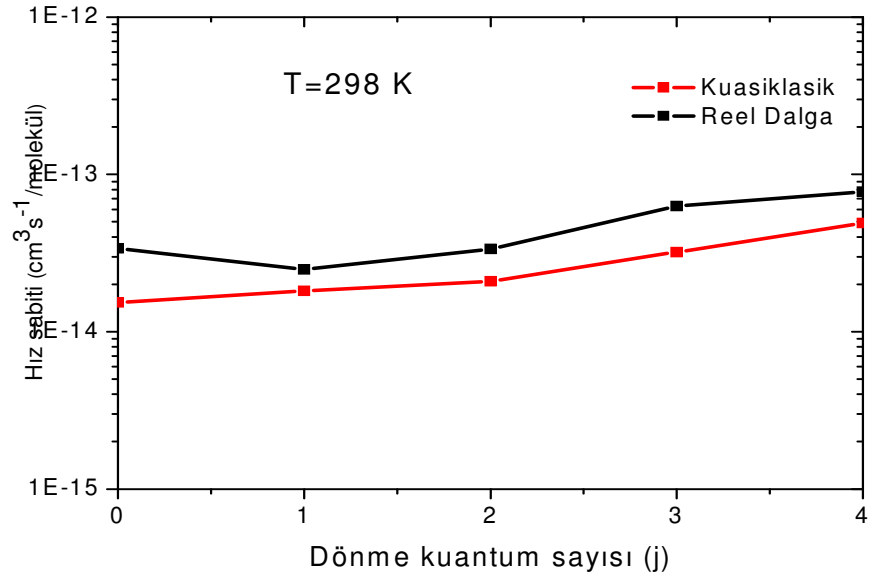
Şekil 9.18. $\text{Li} + \text{H}_2^+ \rightarrow \text{HLi} + \text{H}^+$ reaksiyonu için termal hız sabitinin sıcaklıkla değişimi

Şekil 9.18 $\text{Li} + \text{H}_2^+ \rightarrow \text{HLi} + \text{H}^+$ reaksiyonu için Kuasiklasik ve Reel dalga metodları kullanılarak hesaplanmış termal hız sabitinin sıcaklıkla değişimini göstermektedir. Hız sabiti birim zamanda reaksiyon ortamında girenlerden ürünlere geçiş yapan molekülün konsantrasyonundaki değişim miktarıdır. Termal hız sabiti, her bir j değeri için bulunan reaksiyon hız sabitlerinin Boltzman dağılımı alınarak hesaplanmaktadır. Bu tanımlar göz önünde bulundurulduğunda şekil 9.18 deki grafiğin reaktif ve endotermik bir reaksiyon için doğru bir grafik olduğu anlaşılmaktadır. Yani termal hız sabitinin değeri, sıcaklıkla doğru orantılı olarak değişmektedir.



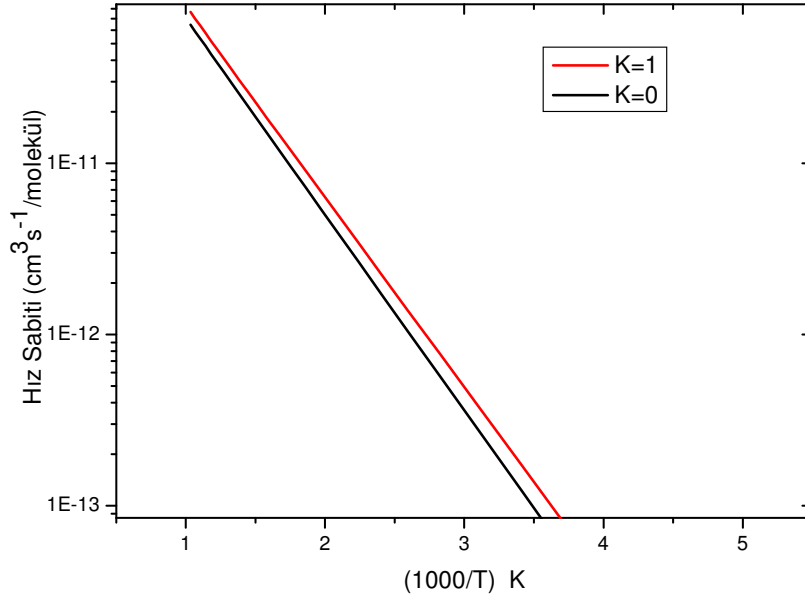
Şekil 9.19. Reaksiyon hız sabitinin sıcaklık ve H_2^+ molekülünün dönme kuantum sayısı (j) ile değişimi

Şekil 9.19 dan reaksiyon hız sabitinin sıcaklıkla ve H_2^+ molekülünün dönme kuantum sayısı(j) ile değiştiği görülmektedir. Yine grafikten molekülün dönme kuantum sayısı artmasıyla hız sabitinin değerinin daha düşük sıcaklık değerlerinde sıfıra yaklaştığı görülmektedir. Örneğin j=0 durumunda ve $k=10^{-18}(\text{cm}^3\text{s}^{-1}/\text{molekül})$ değerinde $T=140$ K iken, j=4 durumunda ve $k=10^{-18}(\text{cm}^3\text{s}^{-1}/\text{molekül})$ değerinde $T=125$ K e düşmektedir veya sabit bir sıcaklıkta molekülün dönme kuantum sayısı arttıkça reaksiyon hız sabiti de artmaktadır. Ayrıca yüksek enerji bölgesinde kullanılan Kuasiklasik, Reel dalga paketi ve Dalga paketi-Düzgün dağılımlı-JKayma metodlarının uyum içerisinde olduğunu, düşük enerji bölgesinde ise metodlar arasında sapmaların olduğu görülmektedir.



Şekil 9.20. T=298 K de reaksiyon hız sabitinin H_2^+ molekülünün dönme kuantum sayısı (j) ile değişimi

Şekil 9.20 de 298 °K sıcaklığında yani oda sıcaklığında Kuasiklasik ve Reel Dalga paketi metodları kullanılarak hesaplanmış reaksiyon hız sabitlerinin molekülün j dönme açısal momentumuna göre değişimini göstermektedir. Grafikten reaksiyon hız sabitinin j açısal momentumu ile az da olsa değişim gösterdiği ve j=4 için reaksiyon hız sabitinin değerinin maksimum değer taşıdığı ve bunun yaklaşık olarak $10^{-13}(\text{cm}^3\text{s}^{-1}/\text{molekül})$ olduğu görülmektedir.



Şekil 9.21. Reaksiyon hız sabitinin sıcaklığa ve K kuantum sayısına göre değişimi

Şekil 9.21 de görüldüğü gibi $\text{Li} + \text{H}_2^+ \rightarrow \text{HLi} + \text{H}^+$ reaksiyonu için reaksiyon hız sabiti sıcaklıkla ve K kuantum sayısına bağlı olarak değişmektedir. Grafikten reaksiyon hız sabitinin sıcaklıkla lineer bir değişim gösterdiği anlaşılmaktadır. Sıcaklık azaldıkça hız sabitinin değeri de azalmaktadır. Bu sonuç endotermik bir reaksiyon için beklenen bir sonuçtur. Ayrıca grafikten K Helissel kuantum sayısının reaksiyon hız sabiti üzerindeki etkisi de görülmektedir. K=0 durumunda reaksiyon ihtimaliyeti, integral tesir kesiti K=1 durumundaki reaksiyon ihtimaliyeti ve integral tesir kesitinden küçüktür. Dolayısıyla K=0 durumundaki reaksiyon hız sabiti de K=1 durumundaki reaksiyon hız sabitinden küçüktür.

Sonuç olarak, Helissel ayrışma metodu kullanılarak toplam reaksiyon ihtimaliyetleri $J=0$ ve $J>0$ değerleri için hesaplandı. J değerleri için hesaplanan reaksiyon ihtimaliyetleri kullanılarak reaksiyon tesir kesitleri hesaplandı. K kuantum sayısının reaksiyon ihtimaliyetleri, tesir kesitleri ve hız sabitleri üzerindeki etkisi detaylı olarak araştırıldı. Elde edilen sonuçların literatürle uyum içinde olduğu gözlemlendi.

KAYNAKLAR

1. Broud, M., Simons, J.P., 1995, In Chemical Dynamics And Kinetics Of Small Free Radicals, Ed. A.Wagner And K. Liu, World Scientific, Singapore, P. 795.
2. Zare, R. N, 1998, Laser Control Of Chemical Reactions, Science, 279, 1875.
3. Casavecchia, P., 2000 Rep. Prog. Phys., 63, 355
4. Hankel, M., Smith, C., Gray, S.K., Ve Balint-Kurti ,G. G., J. 2006. Chem.Phys.125,164303.
5. Hankel, M., Bulut, N., Banares, L., J.Aoiz, F., Smith, S.C., Balint-Kurti, G. G., Sunulacak.
6. Akpınar, S., Defazio, P., Gamallo, P., And Petrongolo, C., 2008, J. Chem. Phys.,129,174307
7. Gray, S. K., Goldfield, E.M., Schatz, G.C., Balint-Kurti, G.G., 1999, Phys. Chem. Chem.Phys., 128, 1141,
8. Gray, S. K., Balint-Kurti, G. G., Schatz, G.C., Liu, J. J., Harich, S., Yang, X., 2000, J.Chem.Phys., 113, 7330,
9. Mayneris,J. ,Martinez,R.,Hernando,J., Gray,S.K., Gonzalez, M.,2008, J.Chem.Phys., 128,144302
10. Abramowitz,M., And .Stegun,I.A., 1972, Handbook Of Mathematical Functions.Applied Mathematics Series 55 (National Bureau Of Standards, Washington, Dc), Vol. 55.
11. Gradshteyn,I.S., And Ryhzyuk,I.M.,1965, Series And Products, 4th Ed.(Academic Press,New York).
12. Tal-Ezer,H., Siam J.,1986, Numer. Anal. 23, 11
13. Gray, S.K.,1992 J. Chem. Phys. 96,6543
14. Hankel,M., Balint-Kurti,G.G., And Gray,S.K., 2003,Int. J. Quant. Chem. 92. 205
15. (a)Dynamics Of Molecules And Chemical Reactions,Edited By Wyatt,R.E. And Zhang,J.Z.H.,1996,(Marcel Dekker, New York,);
(b)Zhang,J.Z.H., 1999,Theory And Application Of Quantum Molecular Dynamics (World Scientific, Singappore.).
16. Schatez, G.C., ve Kuppermann, A., 1976, J. Chem. Phys. 65, 4642
17. Wigner,E.P.,1959, Group Theory (Academic Press, New York,); Zare,R.N.,1988, Angular, Momentum (John Wiley & Sons, New York).
18. Pack,R.T.,1974, J. Chem. Phys. 60, 633

19. Goldfield,E.M., And Gray,S.K.,1996, Comput. Phys. Commun. 98, 1 (And References Therein)
20. Poirier,B.,2005, Cheme. Phys. 308, 305
21. Mcguire,P. And Kouri,D.J.,1974, J. Chem. Phys. 60, 2488
22. Lezano,T.G., Roncero,O., Honvault,P., Launay,J.M., Bulut,N., Aoiz,F.J., And Barares,L., 2006, 'A Detailed Quantum Mechanical And Quasiclassical Trajectory Study On The Dynamics Of The $H^+ + H_2 \rightarrow H_2 + H^+$ Exchange Reaction; J.Chem.Phys. 125, 094314.
23. Novillo,E.C., Lezano,T.G., Roncero,O., Honvault,P. Launay,J.M., Bulut,N. Aoiz,F.J., Banares,L., Trottier,A. And Wrede,E., 2008, 'On The Dinamics Of The $H^+ + D_2(\nu = 0, j = 0) \rightarrow HD + D^+$ Reaction : A Comparison Between Theory And Experiment ',J.Chem.Phys. 128,014304
24. Manaparata, S. Ve Sathyamurthy, N., 1997, Negative Imaginary Potentials In Time Dependet Quantum Molecular Scattering, J. Chem. Phys. 51, 1253
25. Feit, M. D., Fleck, J. A.,Steiger, A.,1982, Solution of Schrödinger Equation by a Spectral Method, J. Comp. Phys., 47, 412.
26. Kosloff, D. Ve Kosloff, R., 1983, A Fourier Method Solution for the Time Dependet Schrödinger Equation as a Tool in Dynamics, J. Comput. Phys., 52, 35.
27. Novillo,E.C., Lezano,T.G., Roncero,O., Honvault,P. Launay,J.M., Bulut,N. Aoiz,F.J., Banares,L., Trottier,A. And Wrede,E., 2008, 'On The Dinamics Of The $H^+ + D_2(\nu = 0, j = 0) \rightarrow HD + D^+$ Reaction : A Comparison Between Theory And Experiment ',J.Chem.Phys. 128,014304
28. Anthony,J.H., Meijer,M., Goldfield,E.M., Gray,S.K., Balint-Kurti,G.G., 1998, Flux Analysis For Calculating Reaction Probalities With Real Wave Packets, Chem.Phys.Lett. 293,270-276
29. Manolopoulos,E.D., Chemical Reaction Dynamics, Ders Notlari.
30. Lepp, S. Stancil, P. C. And Dalgarno, A., J. Phys. B, 2002, 35, R57
31. Bowman, J. M., 1991, J. Phys. Chem., 95, 4960
32. Bittererova, M., Bowman, J. M., 2000, J. Phys. Chem., 113, 1
33. Gray, S. K., Goldfield, E.M., Schatz, G.C., Balint-Kurti, G.G., 1999, Phys. Chem. Chem.Phys., 1, 1141
34. Gray, S. K., Balint-Kurti, G. G., Schatz, G.C., Liu, J. J., Harich, S., Yang, X., 2000, J.Chem.Phys., 113, 7330,

35. Miquel, I., Gonzalez, M., Sayos, R., Balint –Kurti, G. G., Gray, S. K. And Goldfield, E. M., 2003, J. Chem. Phys., 118,3111
36. (a) Zhang, D. H. And Zhang, J. Z. H., 1993, J. Chem. Phys., 99, 5615; (b) 1994, 100, 2697
37. Lepp, S. And Shull, Astrophys. J., 1984, 280, 465
38. Galli, D. And Palla. F., 1998, Astron. Astrophys., 335, 403.
39. Palla, F. Gali, D. And Silk. J., 1995, Astrophys., 451, 44.
40. Stancil, P.C., Lepp, S. And Dalgarno, A., 1996, Astrophys. J., 458, 401.
41. Stancil, P.C., Lepp, S. And Dalgarno, A., 1998, Astrophys. J., 458, 401.
42. Bodo, E., Gianturco, F. A. And Martinzso, R., 2003, Phys. Rep., 384,85
43. Bodo, E., Gianturco, F. A. And Martinzso, R., Forni, A., Famulari, A., and Raimondi, M., 2000, 104, 11972.
44. Bodo, E., Gianturco, F. A. And Martinzso, R., and Raimondi, M., 2001, Chem. Phys., 271, 309.
45. Bodo, E., Gianturco, F. A. And Martinzso, R., and Raimondi, M., 2001, Chem. Phys. A., , 105, 10986.
46. Martinazzo, R., Bodo, E., Gianturco, F. A. And Riamondi, M., 2003, Chem. Phys. 287, 335
47. Martinazzo, R., Tartandini, G. F., Bodo, E., Gianturco, F. A., 2003, J. Chem. Phys. 119, 11241
48. Pino, I., Martinazzo, R., and Tartandini, G. F. 2008, Chem, Phys. 10, 821-827
49. Bulut, N., Castillo, F. J., Aoiz, F. J. and Banares, L., 2008, Chem. Phys. 10, 821

ÖZGEÇMİŞ

KİŞİSEL BİLGİLER

Adı Soyadı	: Emine Aslan
Doğum Yeri	: Elazığ
Doğum Tarihi	: 13.07.1982
Uyruk	: T.C
Tel	: (0535) 593 00 49
Mail	: aysun.emineaslan@hotmail.com

EĞİTİM

- Fırat Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Fizik Bölümü Mezunu (2002-2006)
- Fırat Üniversitesi Eğitim Fakültesi Tezsiz Yüksek Lisans (2006-2007)
- Fırat Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Fizik Bölümü Tezli Yüksek Lisans (2007-)