

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

**ATOM MOLEKÜL ETKİLEŞMELERİNİN PARALEL
PROGRAMLAMA KULLANILARAK DALGA PAKETİ METODU
İLE İNCELENMESİ**

DOKTORA TEZİ

Emine ASLAN

(091114201)

Anabilim Dalı: Fizik

Programı: Atom ve Molekül Fiziği

Danışman: Prof. Dr. Niyazi Bulut

Tezin Enstitüye Verildiği Tarih: 15 Ocak 2013

OCAK-2013

T.C.
FIRAT ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**ATOM MOLEKÜL ETKİLEŞMELERİNİN PARALEL
PROGRAMLAMA KULLANILARAK DALGA PAKETİ METODU
İLE İNCELENMESİ**

DOKTORA TEZİ

Emine ASLAN

(091114201)

Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : 15 Ocak 2013

Tezin Savunulduğu Tarih : 31 Ocak 2013

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

Diğer Jüri Üyeleri : Prof. Dr. Soner Özgen (F.Ü)

Prof. Dr. Şemsettin Osmanoglu (D.Ü)

Doç. Dr. Sinan Akpınar (F.Ü)

Doç. Dr. Sefa Kazanç (F.Ü)

OCAK-2013

ÖNSÖZ

Bu çalışmada, atom-molekül etkileşmelerinden biri olan reaktif saçılma olayı ele alınmıştır. Reaktif saçılma olayı ele alınırken, paralel programlama kullanılarak dalga paketi metodu yardımıyla $\text{Li}+\text{H}_2^+/\text{D}_2^+/\text{T}_2^+$ ve $\text{Li}+\text{H}^+$ reaksiyonları için reaksiyon kinetikleri belirlenmiştir. $\text{Li}+\text{H}^+$ reaksiyonu için düşük sıcaklıkta (10 K) kuantum mekaniksel olarak reaksiyon hız sabitinin belirlenmesi, literatürde ilk çalışma olup, ilk evrenin astrokimyasal süreçlerin anlaşılmasında önem arz etmektedir.

Bu çalışmada kullanılan hesaplama kaynakları, TÜBİTAK ULAKBİM Yüksek Başarımlı Bilgisayar Merkezi ve TBAG-109T447 nolu TÜBİTAK Araştırma Projesi tarafından sağlanmıştır.

Tez danışmanım Prof. Dr. Niyazi BULUT 'a yol göstericiliğinden dolayı minnettarım. Bu çalışma boyunca bana karşı hep iyi davrandı ve yardımcı oldu. Onunla çalışmak büyük bir deneyimdi. Tez çalışmasında elde edilen bazı sonuçların yorumlanması ve katkılarından dolayı Prof. Dr. Luis Banares'e ayrıca teşekkür ederim. Yine tez çalışmalarım boyunca yardımcı olan kardeşim Fatma ASLAN'a teşekkür ederim.

Emine ASLAN

Elazığ - 2013

İÇİNDEKİLER

ÖNSÖZ	II
İÇİNDEKİLER.....	III
ÖZET	V
SUMMARY	VI
ŞEKİLLER LİSTESİ	VII
TABLolar LİSTESİ	IX
SEMBOLLER LİSTESİ.....	X
1. GİRİŞ.....	1
2. PARALEL PROGRAMLAMA.....	6
2.1. Paralel Bilgisayar Bellek Türleri	7
2.1.1. Ortak Bellek	7
2.1.2. Dağıtık Bellek	8
2.1.3. Hibrid Dağıtık- Paylaşımlı Bellek	9
2.2. Paralel Programlama Modelleri	9
2.2.1. Paylaşımlı Bellek Modeli	10
2.2.2. Kanallar Modeli	10
2.2.3. Mesaj Geçme Modeli	10
2.2.4. Veri-Paralel Model	11
2.2.5. Hibrid Model	12
2.3. Yük Dengeleme ve Performans	13
2.4. Amdahl Yasası	15
2.5. PARALEL HESAPLAMANIN AĞ ORTAMINDA KULLANIMI.....	19
2.5.1. Uzak Erişim Kabuk (rsh)	19
2.5.2. Güvenli Kabuk (ssh)	20
2.6. MESAJ GEÇME ARAYÜZÜ (MPI)	21
2.6.1. MPI nin Amaçları	21
2.6.2. MPI ve Uyarlamaları	22
2.6.2.1. LAM/MPI (Yerel Alan Çoklu Bilgisayarı)	22
2.6.2.2. MPICH (Message Passing Interface Chameleon)	22
2.6.3. Temel MPI Fonksiyonları	23
2.6.4. MPI nin Başlatılması ve Bitirilmesi	24
2.6.5. İletişimciler ve Bilgileri	26

2.7. MPI İLE BİLGİ ALIŞVERİŞİ.....	28
2.8. MPI KÜTÜPHANESİNİ KULLANAN PROGRAMLARI DERLEMEK VE ÇALIŞTIRMAK	31
3. REAKSİYON DİNAMİĞİ İÇİN KUANTUM MEKANİKSEL METODLAR.....	33
3.1. Zamandan Bağımsız Kuantum Metodu	36
3.1.1 Kapalı Bağlaşım-Bağlaşım Kanalı Metodu	37
3.2. ZAMANA BAĞLI KUANTUM MODELİ	39
3.2.1. Zamana Bağlı Schrödinger Dalga Denkleminin Çözüm Metodları.....	39
3.2.1.1. Üstel Operatörün Chebychev Polinomları Cinsinden Açılımı.....	41
3.2.1.3. Reel Dalga Paketi Yaklaşımı.....	51
4. HAMILTONYEN OPERATÖRÜ	55
4.1. HAMILTONYEN OPERATÖRÜNÜN DALGA FONKSİYONU ÜZERİNE ETKİSİ	59
5. ZAMANA BAĞLI SCHRÖDINGER DALGA DENKLEMİNİN GERÇEK ÇÖZÜMÜ	61
5.1. Paralel Bilgisayar Programlama Kodları ile Coriolis Bağlaşım Matrisinin Çözümü	61
5.2. Non-Adyabatik Durum	66
5.3. Dalga Paketi Kodu ve Ardışık Dağılım	67
5.4. CENTRİFUGAL SUDDEN METODU İLE ZAMANA BAĞLI SCHRÖDİNGER DENKLEMİNİN ÇÖZÜMÜ	71
6. AKI ANALİZİ METODU İLE REAKSİYON İHTİMALİYETLERİNİN ELDE EDİLMESİ	72
6.1. TESİR KESİTLERİ VE TERMAL HIZ SABİTLERİNİN HESAPLANMASI	79
7. SONUÇLAR VE TARTIŞMA.....	81
7.1. $\text{Li} + \text{H}_2^+$ ve İzotopları.....	81
7.2. $\text{H}^+ + \text{LiH}$ Reaksiyonu.....	102
KAYNAKLAR.....	112
ÖZGEÇMİŞ	122

ÖZET

ATOM MOLEKÜL ETKİLEŞMELERİNİN PARALEL PROGRAMLAMA KULLANILARAK DALGA PAKETİ METODU İLE İNCELENMESİ

$\text{Li} + \text{H}_2^+$ reaksiyonu ve izotop ($\text{D}_2^+/\text{T}_2^+$) reaksiyonlarının dinamik ve kinetikleri Martinazzo ve arkadaşları tarafından hesaplanan ab initio potansiyel enerji yüzeyi üzerinde zamana bağlı dalga paketi (TDWP) Bağlaşık Kanal (CC) metodu kullanılarak hesaplandı. $\text{Li} + \text{H}_2^+$ reaksiyonu ve izotopları için $v=0, j=0$ başlangıç kuantum durumları için reaksiyon ihtimaliyetleri, toplam açısal momentum kuantum sayısı, $J=0$ dan $J=90$ a ve eşik enerjisinden 1 eV çarpışma enerjisi aralığında hesaplandı. Eşik enerjisi (0,2 eV) ile 1,0 eV çarpışma enerjisi aralığında integral tesir kesiti elde edildi. 200-1000 K aralığında sıcaklığın bir fonksiyonu olan Arrhenius tipi değişkenlik gösteren hız sabiti hesaplandı. Hız sabitinin, moleküller arası kinetik izotop etkisinin oldukça büyük olduğu görüldü. TDWP-CC sonuçları ile TDWP- Centrifugal-Sudden (CS) Yaklaşım sonuçlarının birbiriyle uyum içerisinde olduğu görüldü. Ayrıca bu reaksiyon için CS yaklaşımının daha doğru sonuçlar verdiği görüldü.

$\text{H}^+ + \text{LiH}$ reaksiyonu, ilk evrenin şartlarında TDWP-CC metodu kullanılarak ab initio potansiyel enerji yüzeyi üzerinde çalışıldı. $\text{H}^+ + \text{LiH} (v=0, j=0) \rightarrow \text{H}_2^+ + \text{Li}$ süreci için toplam reaksiyon ihtimaliyetleri, 5×10^{-3} eV ile 1 eV enerji aralığında toplam açısal momentum kuantum sayısı $J=0$ dan $J=110$ a kadar hesaplandı. 5×10^{-3} eV dan küçük enerji değerlerindeki integral tesir kesiti için, Langevin model kullanılarak ekstrapolasyon yapıldı. 10-1000 K aralığında hesaplanan hız sabitinin değeri yaklaşık $\approx 10^{-9} \text{cm}^3 \text{s}^{-1}$ olup sıcaklıktan bağımsız olduğu bulundu. Bu sonucun ilk evren lityum kimyası modelleriyle uyumlu olduğu görüldü.

Anahtar kelimeler: Reaksiyon ihtimaliyeleri, Centrifugal Sudden yaklaşımı, Tesir kesitleri, Hız sabitleri, Langevin model, Astrokimya- ilk evren.

SUMMARY

THE INVESTIGATION OF ATOM DIATOM SCATTERING BY USING A WAVE PACKET METHOD WITH PARALLEL PROGRAMMING

The dynamics and kinetics of the $\text{Li} + \text{H}_2^+$ reaction and its isotopic variants (D_2^+ and T_2^+) have been studied by using a time-dependent wave packet (TDWP) coupled-channel (CC) method on the ab initio potential energy surface (PES) of Martinazzo et al. Total initial $v=0, j=0$ state-selected reaction probabilities for the $\text{Li} + \text{H}_2^+$ reaction and its isotopic variants have been calculated from the threshold up to 1 eV for total angular momenta J from 0 to 90. Integral cross sections have been evaluated from the reaction probabilities at collision energies from threshold (≈ 0.2 eV) up to 1.0 eV collision. The calculated rate constants as a function of temperature show an Arrhenius type behavior in the 200 K - 1000 K temperature interval. It has been found to be a considerable large intermolecular kinetic isotope effect. The TDWP-CC results are in overall good agreement with those obtained applying the TDWP Centrifugal-Sudden (CS) by approximation, showing that the CS approximation is rather accurate for the title reaction.

$\text{H}^+ + \text{LiH}$ reaction have been studied using a quantum reactive time-dependent wave packet (TDWP) coupled-channel quantum mechanical method on an ab initio potential energy surface at conditions of the early universe. The total reaction probabilities for the $\text{H}^+ + \text{LiH}(v=0, j=0) \rightarrow \text{H}_2^+ + \text{Li}$ process have been calculated from 5×10^{-3} eV up to 1 eV for total angular momenta J from 0 to 110. Using a Langevin model, integral cross sections have been calculated in that range of collision energies and extrapolated for energies below 5×10^{-3} eV. The calculated rate constants are found to be nearly independent of temperature in the 10–1000 K interval with a value of $\approx 10^{-9} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$, which is in good agreement with estimates used in evolutionary models of the early universe lithium chemistry.

Key words: Reaction probabilities, Centrifugal-Sudden (CS) approximation, Cross-sections, Rate constants, Langevin model, Astrochemistry – Early universe.

ŞEKİLLER LİSTESİ

	<u>Sayfa No</u>
Şekil 2.1. Ortak bellek mimarisi.....	7
Şekil 2.2. Dağıtık bellek mimarisi.....	8
Şekil 2.3. Hibrid dağıtık-paylaşımlı bellekli mimari.....	9
Şekil 2.4. Mesaj geçme modeli	11
Şekil 2.5. Veri-paralel modeli	12
Şekil 2.6. MPI de mesaj gönderimi ve alımı	30
Şekil 4.1. 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 eksenini üzerindeki izdüşümleri. (M uzay merkezli koordinatta J nin z eksenini üzerindeki izdüşümü, Ω ise J nin cisim merkezli koordinatta z eksenini üzerindeki izdüşümüdür.).....	58
Şekil 5.1. Farklı işlemciler üzerine ardışık Ω dağılımı durumunda işlemciler arasındaki iletişim	69
Şekil 7.1. $H^+ + HLi \leftarrow Li + H_2^+$ reaksiyonu için minimum enerji yolu ve enerjilerin şematik gösterimi	84
Şekil 7.2. $H^+ + LiH$ potansiyel enerji yüzeyinin iki boyutlu çizimi.....	85
Şekil 7.3. $Li + H_2^+$ etkileşmesinin topoğrafik çizimi	86
Şekil 7.4. Gausiyen dalganın başlangıç kinetik enerji ve genişlik parametresine göre değişimi	87
Şekil 7.5. $Li + H_2^+ / D_2^+ / T_2^+ (\nu = 0, j = 0)$ reaksiyonları için reaksiyon ihtimaliyetinin ürün titreşim kuantum sayısına bağlı değişimi	90
Şekil 7.6. Toplam reaksiyon ihtimaliyetleri	91
Şekil 7.7. Reaksiyon ihtimaliyetinin ürün dönme kuantum sayısı değişimi	92
Şekil 7.8. Toplam reaksiyon ihtimaliyetinin çarpışma enerjisiyle değişimi	93
Şekil 7.9. $Li + H_2^+ / D_2^+ / T_2^+ (\nu = 0, j = 0)$ reaksiyonları için toplam reaksiyon ihtimaliyetinin çarpışma enerjisiyle değişimi.....	94
Şekil 7.10. Toplam reaksiyon ihtimaliyetleri	95
Şekil 7.11. $Li + D_2^+ / T_2^+ (\nu = 0, j = 0)$ reaksiyonları için toplam reaksiyon ihtimaliyetleri..	96

Şekil 7.13. $Li + H_2^+ / D_2^+ / T_2^+ (\nu = 0, j = 0)$ reaksiyonları için integral tesir kesitinin çarpışma enerjisiyle değişimi	98
Şekil 7.14. İntegral tesir kesitinin ürün dönme kuantum sayısı ile değişimi.....	99
Şekil 7.15. $Li + D_2^+$ reaksiyonu için integral tesir kesitinin ürün dönme kuantum numarasıyla değişimi.....	100
Şekil 7.16. $Li + H_2^+ (\nu=0, j=0)$ reaksiyonu ve H_2^+ nun izotopik varyantlarının hız sabitinin sıcaklıkla değişimi ve izotop etkisi.....	102
Şekil 7.17. Toplam reaksiyon ihtimaliyetinin çarpışma enerjisiyle değişimi	105
Şekil 7.18. Toplam reaksiyon ihtimaliyetinin açısal momentum kuantum sayısına bağlı olarak değişimi	106
Şekil 7.19. Toplam reaksiyon ihtimaliyetinin $J=30$ ve Ω kuantum sayısıyla değişimi..	107
Şekil 7.20. $H^+ + HLi (\nu = 0, j = 0)$ reaksiyonu için toplam ihtimaliyetin $J=50$ ve Ω kuantum durumuyla değişimi	108
Şekil 7.21. $H^+ + LiH (\nu = 0, j = 0) \rightarrow Li + H_2^+$ reaksiyonu için integral tesir kesiti	110
Şekil 7.22. $H^+ + LiH (\nu = 0, j = 0) \rightarrow Li + H_2^+$ reaksiyonu için hız sabiti	111

TABLÖLAR LİSTESİ

	<u>Sayfa No</u>
Tablo 2.1. Temel mpi fonksiyonlarının işlevleri	24
Tablo 7.1. $Li + H_2^+ / D_2^+ / T_2^+ (\nu = 0, j = 0)$ hesaplamaları için kullanılan parametreler (Bütün birimler atomik birim (a.b.) cinsindendir).....	88
Tablo 7.2. $H^+ + LiH (\nu = 0, j = 0) \rightarrow Li + H_2^+$ hesaplamaları için kullanılan parametreler (Bütün birimler atomik birim (a.b.) cinsindendir)	103

SEMBOLLER LİSTESİ

$\hat{H}$	: Hamiltonyen operatörü
$\hat{V}$	: Potansiyel enerji operatörü
$\hat{T}$	: Kinetik enerji operatörü
$\hbar$	: Plank sabiti
ψ	: Dalga fonksiyonu
∇	: Laplace operatörü
$\mathbf{p}$	: Lineer Momentum
T_n	: Kompleks Chebychev Polinomları
J	: Toplam açısai momentum kuantum sayısı
Ω	: Toplam açısai momentum kuantum sayısının z eksenindeki izdüşümü
j	: Dönme kuantum sayısı
j'	: Ürün dönme kuantum sayısı
ν	: Titreşim kuantum sayısı
ν'	: Ürün titreşim kuantum sayısı
$\mathbf{k}$	: Dalga Vektörü
w	: Açısai frekans
μ_{BC}, μ	: İndirgenmiş kütleler
$\chi(R_\alpha)$	: Gelen atomun öteleme hareketini temsil eden dalga fonksiyonu
$\phi_{\nu j}(r_\alpha)$	: Giriş molekülünün titreşim hareketini temsil eden dalga fonksiyonu
$P_j(\gamma_\alpha)$	: Dönme hareketini temsil eden dalga fonksiyonu

KISALTMALAR LİSTESİ

a.b.	: Atomik birim
B.F	:Cisim Merkezli Koordinat Sistemi
S.F	:Uzay Merkezli Koordinat Sistemi
TDWP	:Zamana Bağlı Dalga Paketi
CC	:Bağlaşık Kanal
PES	:Potansiyel Enerji Yüzeyi
CS	:Centrifugal-Sudden
MPI	:Mesaj Gönderme Yüzü (Message Passing Interface)
QCT	:Kuasi Klasik Yörünge
FWP	:Flux Dalga Paketi
RWP	:Reel Dalga Paketi
QM-NIP	:Kuantum Mekaniksel Negatif İmajiner Potansiyel Metodu
ICS	:İntegral Tesir Kesiti
ABC	:Zamandan Bağımsız Kuantum Metodu
SMP	:Simetrik Çoklu İşlemci (Symetric Multiple Processors)
HPF	:Yüksek Başarılı Fortran (High Performance Fortran)
PVM	:Paralel Sanal Makina
PARMACS	:Paralel Yazılım Taşıyıcı Kütüphane
SSI	:Sistem Servisleri Arayüzü
RPI	:İstek İlerleme Arayüzü (Request Progress Interface)
LAM/MPI	:Yerel Alanlı Çoklu Bilgisayar (Local Area Multicomputers)
MPICH	:Mesaj-Geçme Arayüzü'nün bir uyarlaması [Chameleon] (Message Passing Interface : Chameleon)
IO	:Girdi-Çıktı Sistemi (Input/Output system)
JDK	:Java Program Bütünü (Java Development Kit)
HC	:Helissel Ayrışma Metodu
CPU	:Merkezi İşlem Birimi (Central Processing Unit)
GNU	:Genel Halka Açık Lisans (Linux İşletim Sistemi kavramı)
WAN	:Geniş Alan Ağı (Wide Area Network)
WWW	:Dünya Çapında Ağ (World Wide Web)

1. GİRİŞ

Dünyada bilişim sektörünün hızla ilerlemesi, buna bağlı olarak bilgisayar teknolojisinin gelişerek kişisel kullanımın yaygınlaşması ile oluşan sorunlar sektör çalışanlarını hızlı çözümler bulmaya yöneltmiştir. Kişilerin kullanımına sunulan veri boyutlarının her geçen gün büyümesi daha hızlı işlem yapabilen bilgisayar sistemlerine duyulan ihtiyacı sürekli olarak arttırmaktadır [1]. Bu veriler metin tabanlı olabildiği gibi daha fazla işlem gücü gerektiren görüntü ve video tabanlı da olabilmektedir. Bu durumlarda işlem hızı büyük önem kazanmakta ve işlem yükünü güçlü bilgisayar yapılarında paylaştırarak daha kısa sürelerde hizmet sunulması sağlanmaktadır. Bunun yanında, bilimsel ve mühendislik problemlerinin simülasyonları yüksek hesaplama hızı gerektirmektedir. Bilgisayarların işlem hızları eskiye göre oldukça yüksek olmasına rağmen bazı yüksek boyutlu veriler için yapılan hesaplamalar hala makul sürelerde düşürülememektedir. Oysaki üretim sektöründe, mühendislik hesaplamaları ve simülasyonlarında sonuçların mümkün olduğunca kısa sürelerde elde edilmesi gerekir. Örneğin matematik, fizik, kimya gibi doğa bilimlerinde de görüntü işleme, görüntü tanıma, optimizasyon gibi birçok alanda kullanılan ve yüksek işlem hızına gereksinim duyulan Fourier, Cosine dönüşüm, matematiksel matris işlemleri gibi hesaplamalarda zamanı kısaltmak ve performansı arttırmak istenmektedir. Dolayısıyla yüksek hesaplama gücü ve büyük verilerle çalışmayı gerektiren problemleri içeren konulara ilginin artması, bu problemleri çözebilecek uygulamaları çalıştıracak ortamlara ilginin artmasına ve yüksek hesaplama gücü olan sistemlerin kurulmasına sebep olmaktadır. Bu problemleri çözmede kullanılan sayısal hesaplama yöntemleri yüksek hesaplama gücü (işlemci kapasitesi) ve en kısa sürede sonuçların alınmasını istemektedir. Yüksek işlemci kapasitesi için süper/paralel bilgisayarlar kullanılmaktadır.

Paralel bilgisayar sistemleri donanım ve yazılım temelli olmak üzere iki kısımdan oluşmaktadır. Donanım ile elde edilen paralel sistemler yüksek maliyetler ile satın alınabilen, içerisinde çok sayıda güçlü işlemci ve büyük hafıza alanları barındıran süper bilgisayarlardır. Bunların donanım maliyetleri oldukça yüksek olup, kurulması zaman alır ve bakımları da maliyetlidir. Eğer elimizde birçok işlemcili bir makina yok ise ve maliyeti nedeniyle bir süper bilgisayar üzerinde çalışmıyorsak, problemimizi bir yerel ağ ortamında da çözebilme şansımız vardır. Bu durumda ağdaki bütün bilgisayarları tek bilgisayarımız gibi düşünüp bütün bilgisayarları da birer işlemci gibi düşünebiliriz. Ancak

bu durumda, eğer program parçaları birbirleri ile çok fazla haberleşiyorsa, bunun hızı anakartın hızında değil de ağ hızında olacaktır. Bunlardan dolayı donanıma dayalı yapılar gerek akademik gerekse iş dünyasını alternatif çözüm arayışlarına yönlendirmiştir. Yazılım temelli oluşturulan yapılar ise öncelikle akademik, sonrasında ise iş dünyası için iyi bir çözüm olarak kabul edilmiş ve son yıllarda yaygın olarak kullanılmaya başlanmıştır.

Paralel hesaplama temelinde, hesaplama işlemini aynı anda bir işlemciye yaptırmaktansa, program parçalara bölünüp her parçayı değişik işlemcilere veya bilgisayarlara yaptırmak yatmaktadır. Burada dikkat edilmesi gereken nokta, problemin çözümü için hazırlanan algoritmanın buna olanak vermesidir. Paralel hesaplamada programı bölmek ve bu bölümleri değişik işlemcilerle çalıştırmak iki farklı ağ (network) ortamındaki bilgisayarları çok işlemcili bir bilgisayar gibi düşünüp veya öyle çalışacak hale getirilerek çalıştırılmasıdır. Burada iletişim zamanı çok önemli bir faktördür. Zaten hızdan kazanılmaya çalışıldığı için burada ağ olanakları da bu hızı sağlayabilecek kadar iyi olmalıdır. İster bir ağ ortamında çalışılsın, ister bir süper bilgisayar ile çalışılsın, yazılan programı çeşitli süreçlere bölmek için özel araçların kullanılması gerekir. Bu araçlardan biride MPI' dir. MPI (Message Passing Interface) mesaj geçme arayüzü olup, programı birden çok sürece bölerek, her bir sürecin bir bilgisayarda veya işlemcide çalıştırılmasıdır [2,3]. Karıştırılmaması gereken MPI nin bir kütüphane (programlama dili değil) olduğudur. MPI C, C++, F90, ... gibi programlama dilleriyle birlikte kullanılabilir. MPI, temel olarak iki yöntemle olur. Bunlardan birincisi süper bilgisayar (super computer) denilen ve bu işlem için özel olarak tasarlanmış çok işlemciye sahip makinalarda programları yazmaktır. Bir diğer seçenek ise, bir süper bilgisayar üzerinde yürütülen bir işlemin tüm bilgisayarlara parçalanarak, ayrı ayrı olarak dağıtılması için kullanılan mesaj gönderme ara yüzüdür. MPI, C' de bir fonksiyon, Fortran' da bir alt rutindir ve işlemciler arasında haberleşmeyi sağlamak amacıyla kullanılır. Tüm işlem süreci boyunca işlemciler, aralarında haberleşirler. Bu nedenle, MPI kütüphanesi bu haberleşmeleri sağlayacak fonksiyon ve alt rutinleri de içermektedir.

Son zamanlarda, paralel programlama ve bilgisayarların gelişmesine bağlı olarak, atom ve moleküller arasındaki etkileşmelerde gerçekleşen fiziksel olaylardan sonra oluşan yeni ürünlerin davranışları, kuantum mekaniksel hareket denklemleri çözülerek kontrol edilebilmekte ve bireysel kuantum seviyeleri arasındaki reaksiyon tesir kesitleri 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. Bir kimyasal reaksiyonunun dinamik ve kinetikleri için gerçek çözüm, zamana bağlı Schrödinger dalga denkleminin tam olarak çözümünü gerektirir. Daha doğrusu gerçek (tam) çözüm için, zamana bağlı Schrödinger dalga denkleminde çözümü çok zor olan Coriolis bağlaşım terimlerinin hesaba katılması gerekir. Bu da ancak paralel programlama ile çok güçlü ve çok işlemcili bilgisayarlar ile yapılabilir. Bu çok işlemcili bilgisayarlar yardımı ile büyük problemlerin (en az 30-40 gün süren işlemler) çok sayıda işlemci arasında eş bölüşümü ile çok kısa zamanda yapılmasına olanak sağlamakta ve gerçek kuantum mekaniksel hesaplamaların günümüzdeki çözüm yollarıyla kesinlikle paralel olarak hesaplanması gerektiği anlaşılmaktadır.

Reaksiyon, iki ya da daha fazla atom, molekül ya da iyonun birbirleriyle etkileşerek yeni maddeler oluşması olayına denir. Reaksiyona yön veren kuvvetlerin incelenmesi reaksiyon dinamiğinin konularından, reaksiyon ihtimaliyeti, reaksiyon tesir kesiti ve reaksiyon hız sabitlerinin belirlenmesi de reaksiyon kinetiğinin konularındandır. Reaksiyon ihtimaliyeti, sabit hacimde yürütülen bir reaksiyonda reaksiyona giren molekülün her bir kuantum durumundan, reaksiyon sonucunda oluşan ürün molekülün her bir kuantum durumuna geçişin oranını belirten bir büyüklüktür. Reaksiyon tesir kesiti de, molekülün her bir kuantum durumuna geçiş ihtimaliyetinin mevcut toplam açısal momentum kuantum sayısı (J) üzerinden toplamını ifade eder. Reaksiyon hız sabiti ise, yine sabit hacimde yürütülen bir reaksiyon için, reaksiyona ortamında bulunan herhangi bir madde (atom, molekül veya iyon) nin derişiminin birim zamandaki değişimi olarak tanımlanabilir.

1998 ve 1999 yıllarında Meijer ve Goldfield [4,5] tarafından $H + O_2$ ($\nu_0 = 0, j_0 = 1$) reaksiyonu için H_2O potansiyel enerji yüzeyi üzerinde adyabatik dinamiklerde, toplam açısal momentum kuantum sayısı J nin z ekseninin üzerindeki izdüşümü olan Ω nin toplam reaksiyon ihtimaliyetine etkisi araştırıldı. Bunun için Coriolis bağlaşım terimlerinin dahil edilmediği Helissel Ayrışma (HC) Helicity-Conserving yaklaşık metodu ve bu terimlerin dahil edildiği gerçek çözüm olan Coriolis bağlaşım hesaplamaları gerçekleştirildi ve sonuç olarak da, bu reaktif sistemde Coriolis bağlaşımının artan J ve

enerjiyle çok önemli olduğu sonucuna varıldı. Benzer şekilde Carrol ve Goldfield [6], Baer ve diğerleri [7], Sukiasyan ve Meyer [8,9], Morari ve Jaquet [10] ve Chu ve Han [11] tarafından Coriolis bağlaşım terimlerinin reaksiyon dinamikleri üzerine etkisi araştırıldı.

$\text{Li} + \text{H}_2^+/\text{D}_2^+/\text{T}_2^+$ [12-14] ve H^+ ve LiH [15-19] reaksiyonları ile ilgili birkaç teorik metod mevcuttur. Bunlar Martinazzo ve arkadaşları tarafından hesaplanan ilk uyarılmış potansiyel enerji yüzeyi [20] üzerindeki reaksiyon dinamikleri ile ilgili Göğtaş [12] tarafından, Balint Kurti ve Gray [21] in geliştirdiği reel dalga paketi metodu kullanılarak, $J=0$ için reaksiyon olasılıkları, Pino ve diğerleri [22] ise Kuasi Klasik Yörünge (QCT) metoduyla elde edilen sonuçlardan, 600-4000 K sıcaklık aralığındaki hız sabitlerini hesapladılar. Yapılan son bir çalışmada ise, Reel Dalga Paketi (RWP), Centrifugal- Sudden (CS) yaklaşımı ile flux dalga paketi (FWP) ve QCT metodları kullanılarak, reaksiyon dinamiği hesaplamaları gerçekleştirilmiştir [13]. Yine bu çalışmada $J=0$ için başlangıç kararlı durum ve reaksiyon ihtimaliyetleri, $J \geq 0$ için FWP-CS ve QCT yaklaşım metodları kullanılarak integral tesir kesitleri ve hız sabitleri hesaplandı. Hesaplanan yaklaşık FWP-CS ve QCT hız sabitlerinin, Arrhenius tipi davranış gösterdiği görülmüştür. Bulut ve arkadaşları [14] $\text{H}^+ + \text{LiH}(v=0, j=0-4) \rightarrow \text{H}_2^+ + \text{Li}$ reaktif saçılması ve $\text{H}^+ + \text{LiH}(v=0, j=0-4) \rightarrow \text{H} + \text{LiH}^+$ H değişimi reaksiyonu için, Gray-Balint Kurti tarafından geliştirilen TDWP ve QCT metodları ile, Martinazzo ve arkadaşları [20] tarafından oluşturulan ilk uyarılmış potansiyel enerji yüzeyi üzerinde, Gray ve arkadaşları [23] nın geliştirdiği Capture modeli kullanarak, $J>0$ için reaksiyon olasılıkları hesaplanmıştır. Bu çalışma sonucunda, olasılığın 0,1 eV- 1 eV enerji aralığında azalma eğilimi gösterdiğini, giriş molekülünün dönme kuantum sayısının integral tesir kesiti üzerinde etkili olmadığı görülmüştür. Ayrıca her iki reaksiyon için hız sabitinin, 150- 1000 K arasında hesaplanıp sıcaklıktan bağımsız olarak yaklaşık $10^{-9} \text{ cm}^3\text{s}^{-1}$ olduğu görülmüştür. Pino ve arkadaşları [13] tarafından yapılan başka bir çalışmada ise hız sabitlerinin benzer sonuçlar verdiği, Stancil ve arkadaşları [24] tarafından hesaplanan termal hız sabitiyle de uyumlu olduğu görülmüştür. Daha da yakın zamanlarda, Bovino ve arkadaşları [17,19] tarafından $10^{-4} \text{ eV}-1 \text{ eV}$ enerji aralığında, negatif imajiner potansiyel metodu kullanarak, hız sabiti hesaplanmıştır. Bu hesaplamalar $J>0$ için CS Yaklaşımı kullanılarak yapılmıştır. Bu çalışmada elde edilen integral tesir kesiti ve hız sabiti Stancil ve arkadaşları [24], Bulut

ve arkadaşları [15], Pino ve arkadaşları [22] tarafından hesaplanan sonuçlardan oldukça farklı olduğu görülmüştür.

Bu tez çalışmasında, Roncero ve arkadaşları [25,26] ve Zanchet ve arkadaşları [27,28] tarafından geliştirilen dalga paketi metodu (MAD-WAVE 3) yardımıyla bağlaşımlı kanal (CC) metodu kullanılarak $\text{Li}+\text{H}_2^+$, H^++HLi , ve izotopları için ilk kez gerçek reaksiyon dinamikleri ve kinetikleri hesaplandı. Gerçek reaksiyon dinamik ve kinetikleri Hamiltonyen operatörünün ($\hat{H}$) dalga fonksiyonu (Ψ) üzerine etkisinde, Coriolis coupling terimlerinin dahil edilmesiyle yapıldı. Hesaplamalarda Martinazzo ve arkadaşları [19] tarafından geliştirilen potansiyel enerji yüzeyi (PEY) kullanılmıştır. Bu yüzey, valans bağ yaklaşımı ile öncelikle 1100 den fazla denge bağ mesafeleri için enerjiler hesaplanmış ve daha sonra bu hesaplar 600 kadar artırılmıştır. Dalga paketinin bu PEY üzerindeki yayılımı, bir Chebychev açılım metodu ile yapılmış ve analiz için akı analizi ve asimptotik analiz metotları kullanılmıştır. Tepkimeye girecek olan moleküllerin her bir ($v=0, j=0,1,\dots$) başlangıç kuantum durumları ve toplam açısal momentum kuantum sayısının bütün değerleri için toplam reaksiyon ihtimaliyetleri hesaplanmıştır. Elde edilen bu toplam reaksiyon ihtimaliyetleri kullanılarak toplam tepkime tesir kesitleri hesaplanmıştır ve bu tesir kesitleri kullanarak tepkime hız sabitleri belirlenmiştir. Elde edilen bütün sonuçlar literatürdeki yaklaşık metotlar ile elde edilen sonuçlarla karşılaştırılmıştır.

Tez yedi bölümden oluşmaktadır. Birinci bölümde konuya giriş ve problemin tasviri, ikinci bölümde paralel hesaplama tekniği ve bir paralel hesaplama kütüphanesi olan MPI konusunu detayları ile anlatarak uygulamalarına yer verilmiştir. Üçüncü bölümde reaksiyon dinamiği için kuantum mekaniksel metodlardan, zamandan bağımsız ve zamana bağlı kuantum metodu ve ona ait tanımlamalardan bahsedilmiştir. Dördüncü bölümde Hamiltonyen operatörü, beşinci bölümde adyabatik ve non-adyabatik durumda zamana bağlı Schrödinger dalga denklemindeki Coriolis bağlaşım matrisinin çözümü, altıncı bölümde de analiz işlemleri, tesir kesitleri ve hız sabitlerinin hesaplanması için kullanılan CS yaklaşımı, FWP Metodu hakkında bilgi verilmiştir. Son bölümde ise elde edilen sonuçlar değerlendirilmiştir.

2. PARALEL PROGRAMLAMA

Geleneksel olarak yazılımlar seri hesap yapmak üzere yazılırlar. Bu yazılımlar tek işlemci üzerinde çalıştırılır. Seri hesaba ait problemler seri komutlar ile işlemcinin biri diğerinden sonra gelecek şekilde bu komutları çalıştırmasıyla çözümlenirler. Paralel hesaplama ise, birçok hesap kaynağının eşzamanlı (simultane) olarak kullanılmasıdır. Bu hesap kaynakları birçok işlemciye sahip tek bilgisayar veya bir ağ üzerinden birbirine bağlı sınırlı sayıda bilgisayardan oluşan veya her iki sistemi de içeren şekilde olmaktadır [29].

Hesaplamalı bir problem için

- Yapılacak işi eşzamanlı olarak çözebilmek için işin ayrık parçalara bölünebilmesi,
- Birçok program komutunun eşzamanlı olarak çalıştırılabilmesi,
- Birçok hesap kaynağı ile problemi çözmenin tek hesap kaynağı ile çözmekten daha az vakit alabilmesi şeklindeki koşullar vardır.

Paralel hesaplamanın kullanımı için iki ana neden vardır: Bunlar zamandan kazanmak ve büyük problemleri çözmek olarak bilinir [30]. Bazı başka nedenler de vardır. Bunlar arasında;

- Yerel olmayan kaynakların avantajlarını elde etme, örneğin Internet veya geniş alan ağları (WAN) üzerinden hesap kaynaklarına ulaşmak,
- Maliyeti azaltmak, örneğin daha “ucuz” hesap kaynaklarını bir süperbilgisayarın yerine kullanabilmek
- Bellek kısıtlarının üstesinden gelmek, örneğin tek bilgisayar sınırlı bellek kaynaklarına sahip olduğundan büyük problemler için birçok bilgisayarın belleğini kullanmak gibi nedenler sıralanabilir.

Geleneksel olarak paralel hesaplama “hesaplamanın uç noktası” olarak bilinir. Paralel hesaplama karmaşık sistemlerin nümerik simülasyonu ve “Büyük Mücadele Problemleri” (Grand Challenge Problem) olarak bilinen, tek bilgisayarda çözümü imkânsıza yakın problemlerle uğraşır. Bunlar hava ve iklim, kimyasal ve nükleer reaksiyonlar, biyolojik olaylar, insan genleri, jeolojik olaylar, sismik hareketler, mekanik aletler, elektronik devreler, üretim süreçleri olarak bilinir [31].

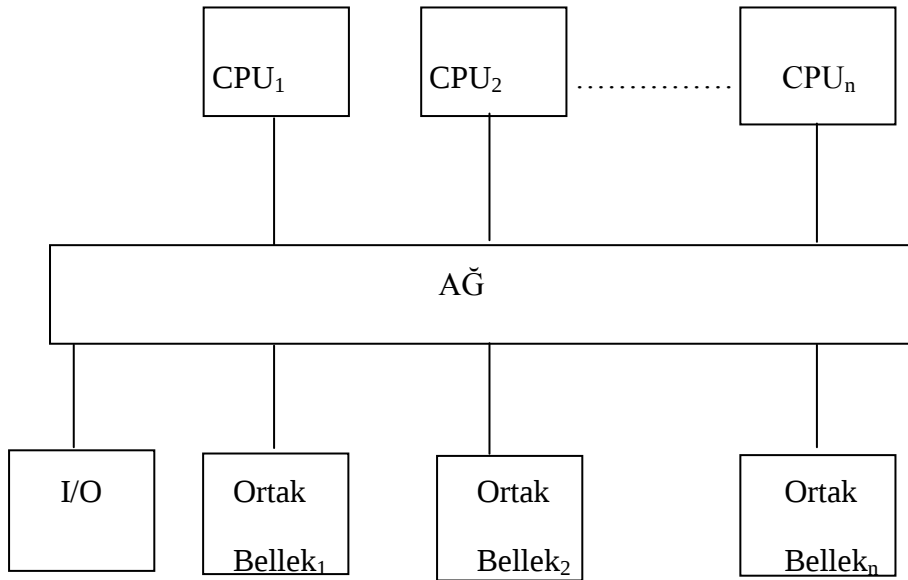
Ticari uygulamalar da, bugün hızlı bilgisayarların üretilmesine ön ayak olmaktadır. Bu tarz uygulamalar karmaşık yollardan büyük miktarda verinin işlenmesini

gerektirmektedir. Bunlara örnek olarak paralel veritabanları, veri madenciliği, petrol araştırmaları, web arama motorları, web tabanlı iş servisleri, tıpta bilgisayar destekli tanı, ulusal ve uluslararası firmaların yönetimi, eğlence sektöründe (kısmen) ileri grafik ve sanal gerçeklik uygulamaları, çoklu ortam teknolojileri ve ağ üzerinden video yayını verilebilir [32].

2.1. Paralel Bilgisayar Bellek Türleri

2.1.1. Ortak Bellek

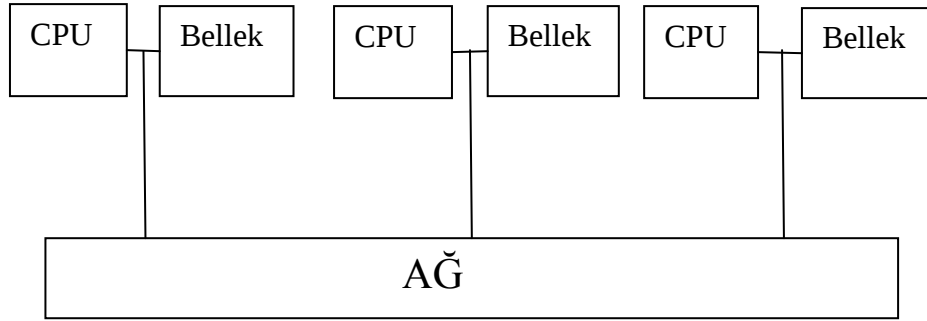
Bu tür bellekte bütün işlemcilerin ortak bir belleği birbirleri ile paylaştığı bir durumdur. Burada işlemciler birbirinden bağımsız, fakat aynı bellek kaynağını paylaşacak şekilde çalışırlar. Ancak aynı anda birden fazla işlemci ortak belleğe erişmek istediğinde uzun gecikmeler oluşabilir. Bir işlemci tarafından değiştirilen bellek yerleşimi diğer işlemciler tarafından görülebilir durumdadır [32]. Ortak bellek mimarisi Şekil 2.1 de tasvir edilmektedir.



Şekil 2.1. Ortak bellek mimarisi

2.1.2. Dağıtık Bellek

Herbir işlemcinin kendine ait belleğinin olduğu ve bu bellekler arasındaki iletişimin çeşitli protokoller ile sağlandığı mimariler ise dağıtık bellek mimari yapısı olarak adlandırılmaktadır. Şekil 2.2’ de gösterilen dağıtık bellek mimariler [33], yazılım temelli paralel bilgisayar sistemlerinin felsefi alt yapısını oluşturmuştur. Dağıtık bellekli sistemler işlemciler arası belleğe bağlanabilmek (erişebilmek) için bir iletişim ağına ihtiyaç duyarlar. Şekil 2.2’ de dağıtık bellekli mimari gösterilmektedir.



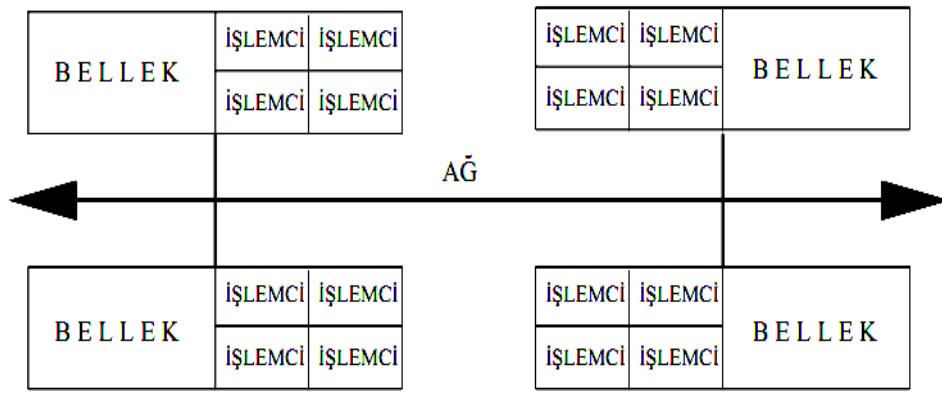
Şekil 2.2. Dağıtık bellek mimarisi

Her işlemci kendi yerel belleğine sahiptir. Bir işlemciye bellek adresleri diğer bir işlemciye bellek adreslerinden bağımsızdır. Bu sebeple işlemciler arasında global adres uzayı kavramı yoktur. Yani her işlemci birbirinden bağımsız olarak çalışır.

Değişiklikler işlemcinin kendi yerel belleğinde olmakta, diğer işlemcilere etki etmemektedir. Eğer bir işlemci diğer bir işlemciye veriye erişmek isterse, bu tamamen programcının sorumluluğunda ve programcının belirlediği veri iletişiminin 'nasıl' ve 'ne zaman' olması gerektiği konuları ile alakalı olarak ele alınmalıdır. Görevler arasındaki böyle giriş ve senkronizasyon (aynı duruma gelme) tamamen programcının sorumluluğundadır. Böyle sistemlerde veri transferi ethernet gibi teknolojiler üzerinden yapılır. Bellek işlemci sayısı ile ölçeklenebilir. İşlemci sayısının artımı ile belleğin büyüklüğü orantılıdır. Engelleme olmadan her işlemci kendi yerel belleğine erişmektedir. Ayrıca programcı işlemciler arasındaki veri iletişiminin birçok detayından da sorumludur [32].

2.1.3. Hibrid Dağıtık- Paylaşımlı Bellek

Yukarıdaki sistemler haricinde Şekil 2.3 'deki gibi hibrid dağıtık-paylaşımlı bellekli sistemlerde, paylaşımlı bellek bileşeni genellikle önbellekli SMP makinesidir. Verilen SMP makinesinde makinenin belleğini global olarak işlemciler adresleyebilmektedir. Aynı sistemde dağıtık bellek bileşeni SMP'lerin birçoğunun oluşturduğu bir ağıdır. SMP'ler kendi belleklerini bilmekte, fakat bir başkasınınkinden haberdar olmamaktadır. Böylece verinin bir SMP'den diğerine taşınması için iletişim ağına ihtiyaç duyulmaktadır [34].



Şekil 2.3. Hibrid dağıtık-paylaşımlı bellekli mimari

2.2. Paralel Programlama Modelleri

Paralel programlama modellerinden bir kaçısı şöyle sıralanabilir:

1. Paylaşımlı bellek modeli,
2. Kanallar ("Threads") modeli,
3. Mesaj geçme modeli,
4. Veri-paralel modeli,
5. Hibrid modeli.

Paralel programlama modelleri yukarıda açıklanan donanım ve bellek mimarilerinin bir özeti gibidir. Bu modeller belli bir makinaya veya bellek mimarisine özel değildirler. Prensipte olarak (teorik olarak) modellerin hepsi her türlü donanıma uygulanabilir. Bu modellerin açıklamaları aşağıdadır.

2.2.1. Paylaşımlı Bellek Modeli

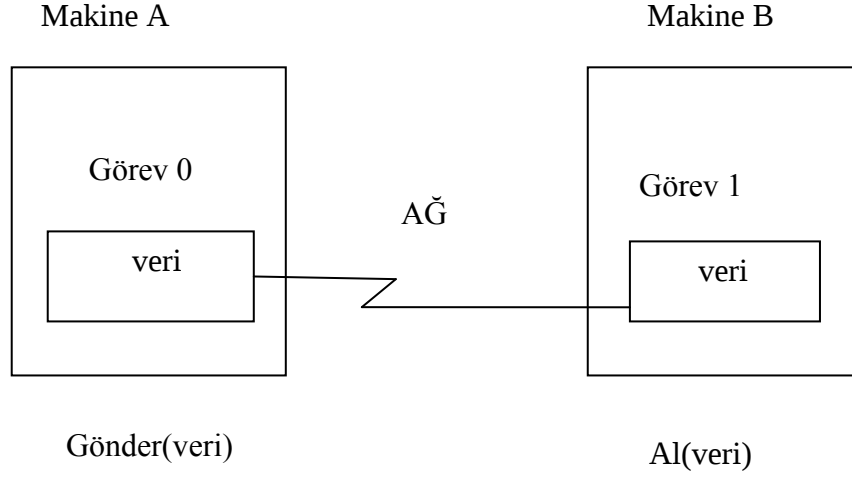
Bu modelde görevler genel bir adres uzayını paylaşırlar, böylece okuma ve yazma asenkron (birbirini beklememe) olarak yapılır. Çeşitli mekanizmalar paylaşımlı belleğe erişimin kontrolünde kullanılır. Bu modelin programcıya sağladığı en büyük avantaj “veri sahipliği” konusudur. Görevler arasındaki veri iletişimini açıkça belirtmeye gerek olmaması programların üretilmesini kolaylaştırır [34].

2.2.2. Kanallar Modeli

Bu paralel programlama modelinde, tek süreç çoklu ve uygun yürütme yollarına sahip olabilir. Alt rutinleri de içeren tek bir program fikri bu modeli açıklamada yardımcı olmaktadır. Her kanal yerel veriye sahiptir. Bu sayede her kanal için kopyalanan program kaynakları ile alakalı taşmadan korunulmuş olunur. Bir kanalın vazifesi en iyi olarak ana programda bir alt rutin şeklinde tanımlanabilir. Herhangi bir kanal diğer kanallar gibi aynı zamanda herhangi bir alt rutini çalıştırabilir. Kanallar birbirleriyle global bellek aracılığıyla iletişim kurarlar, bunu adres yerleşimlerini güncelleyerek yaparlar. Bu modelin uygulamaları olarak OpenMP ve POSIX kanalları sayılabilir [34].

2.2.3. Mesaj Geçme Modeli

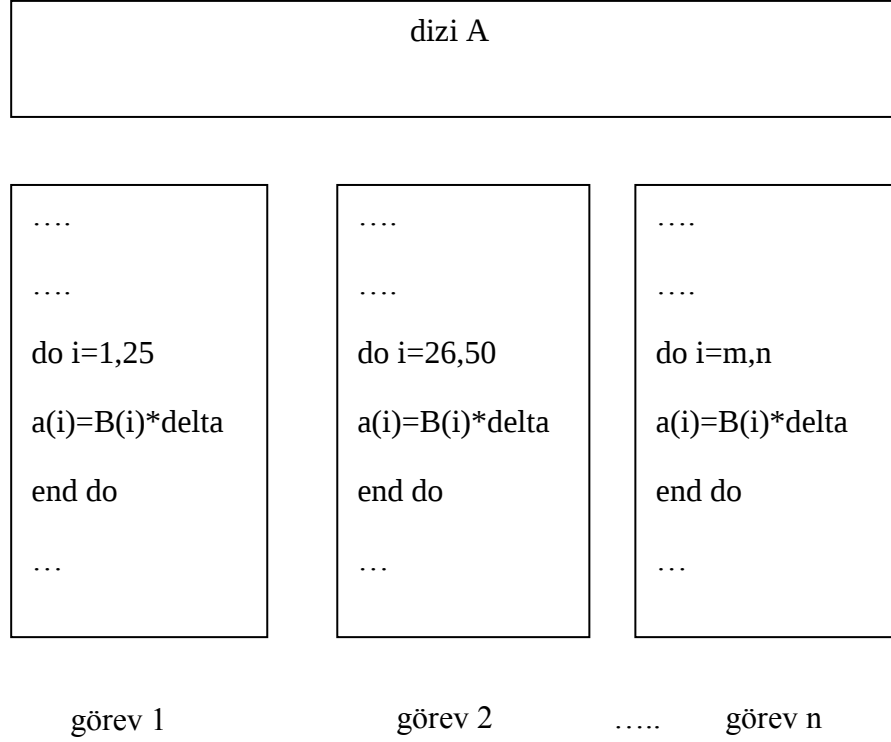
Bu model hesaplama boyunca kendi yerel belleklerini kullanan işler kümesine sahiptir [35]. Çoklu işler aynı fiziksel makine de olabileceği gibi, keyfi sayıda makinede de bulunabilir. İşlerin veri değiş-tokuşu sırasındaki iletişim, mesajlarının gönderilmesi ve alınması ile gerçekleştirilmektedir. Veri transferi genelde her bir süreç tarafından yapılması gereken toplu işlemlerle gerçekleştirilir. Şekil 2.4’de tasvir edilen bu model ayrıntıları ile tezin üçüncü bölümünde anlatılmaktadır.



Şekil 2.4. Mesaj geçme modeli

2.2.4. Veri-Paralel Model

Bu modelde birçok paralel iş bir veri kümesi üzerinde işlemler icra etmeye odaklanır. İşler kümesi aynı veri yapısı üzerinde ortaklaşa çalışır. Her iş (görev) aynı veri yapısının farklı bir bölümü üzerinde çalışır. Görevler aynı işlemi kendine ait bölüm üzerinde icra eder. Örneğin diziye bir eleman eklenilmesi durumu buna örnektir. Şekil 2.5’de gösterilen bu modelin uygulamalarına örnek olarak Fortran 90 ve HPF (Yüksek Başarımlı Fortran) ve derleyici direktifleri gösterilebilir. Derleyici direktifleri kaynak kod derlenirken verilen argümanlar olarak belirtilir [29].



Şekil 2.5. Veri-paralel modeli

2.2.5. Hibrid Model

Modelin yapısı gereği iki veya daha fazla paralel programlama modeli harmanlanmıştır. Şu an kullanılan en güncel hibrid model örneklerinde MPI ile kanal modeli (POSIX kanalları) veya paylaşımlı bellek modeli (OpenMP) harmanlanmaktadır. Böyle hibrid modeller ağ bağlantılı SMP makinelerine ait genel donanım çevresi üzerinde çalışmaktadır. Bir başka örnek ise veri-paralel model ile mesaj geçme modelinin harmanlanması ile oluşturulmuş olan modeldir. Bu model veri paralel uygulamaların (Fortran 90, HPF) dağıtık bellek mimarileri üzerinde çalıştırıldığı ve mesaj gönderip alma yöntemi uygulayan işlere sahip bir modeldir [34].

2.3. Yük Dengeleme ve Performans

Yük dengeleme, işlemci kullanımını mümkün olduğunca yüksek düzeyde tutmayı sağlar. Yük dengeleme algoritmaları statik ve dinamik yük dengeleme olarak ikiye ayrılır. Statik yük dengelemede, işler yük dengeleme en iyi olacak şekilde işlemcilere yürütülmeden önce dağıtılır [36]. Her işlemci kendisine verilen işleri yürütür. İş verildikten sonra işlemcinin görevi tamamlaması beklenir. Bu işler yürütülürken işlerin bir işlemciden bir diğerine aktarılması söz konusu değildir. İşlerin dağıtılması işlemi bir defa yapılır. Her işlemci hangi işi yapacağını önceden bilir. Statik yük dengeleme yapabilmek için işin ne kadar sürede biteceğinin işe başlamadan önce bilinmesi gereklidir. Her işlemci beklendiği gibi işleri yürütüp belirtilen süre sonunda verilen işleri tamamlarsa her şey yolunda olacaktır. Ancak, verilen işler sebebi ne olursa olsun işlemcilerde istenen zamanda tamamlanamazsa dengeli bir yük dağılımı olmayacaktır. Bu durumda bazı işlemciler çalışırken bazıları da boşta bekleyecektir.

Statik yük dengelemenin aksine dağıtık sistemlerden esinlenerek paralel bilgisayar sistemine herhangi bir anda yeni görevler eklenebilirse buna dinamik yük dengeleme denir. Bu durumda yük dengeleme problemi, boşta bekleyen işlemci kalmayacak şekilde işleri mümkün olduğu kadar eşit dağıtmak ve verilen işleri en kısa sürede tamamlamaktır. Dinamik yük dengeleme merkezi ve merkezi olmayan olarak ikiye ayrılır. Merkezi dinamik yük dengelemede yapılacak işler tek bir merkezden verilir. Burada usta-ırac (Master-Slave) yapısı vardır.

Statik yük dengeleme, hem programı çizelgeleme veya modelleme yoluyla hem de ağdaki her işlemcinin kullanımını bilinçli olarak, yükleri ters orantılı olacak biçimde, işi yaklaşık aynı zamanda bitirmeyi garanti edebilecek işlemcilerin hepsine yükü atayarak gözlemlemeyi sağlar. Bu yaklaşım iyi bir performans sağlar. Fakat ne yazık ki, çizelgeleme her zaman kolayca gerçekleştirilemez, ayrıca modelleme uygulamanın kontrol yapısının çok iyi bilinmesini gerektirir, buna veri alanı özellikleri ve donanım (iletişim performansı) bilgisinin eklenmesi gerekir [37].

Dinamik yük dengeleme yöntemi, statik yük dengelemedeki kadar etkin bir performans vermez. Fakat ilgili performansın avantajı süreçlerin yüklerini paylaşmalarıyla sağlanır. Dinamik yük dengelemenin birçok çeşidi vardır, rneğin Merkezi ve Dağıtılmış gibi.

Paralel hesaplamaları gerçekleştirmek için ya işlemci-sunucu (client-server) tarzı bir yaklaşım ya da paralel hesaplama için geliştirilmiş özel kütüphaneler kullanılır. Bu kütüphanelerden birkaçı Mpi-Lam, Pvm, Mpich' dir [38].

En fazla bilinen, mesaj geçme ara yüzü kütüphaneleri;

- ❖ MPI (Message Passing Interface)
- ❖ PVM (Parallel Virtual Machine)' dir.

Bunların avantajı hem bir süper bilgisayarda, hem de ağ ortamında, birçok farklı özellikteki bilgisayarda çalışabiliyor olmasıdır. Böylelikle programın taşınabilirliği sağlanır. Aslında her iki uygulamada tek bir yerel bilgisayara kurularak da çalışılabilir. Çünkü mesaj geçme ara yüzlerinin mantığı süreç oluşturulması üzerine kuruludur. Eğer elinizde işlemci sayısından fazla süreç varsa, kalan süreçler yine işlemciler arası paylaşılır. Günümüzde MPI daha fazla yaygın olarak kullanılmakta olan bir defacto standarttır. Pvm ise daha çok seri hesaplama ve ağ ortamı düşünülerek hazırlanmıştır. Pvm, Ulusal Oakridge laboratuvarlarında geliştirilmiştir. Bir diğer kütüphane olan Mpi ise değişik uygulamalara sahiptir. Bunlardan en çok bilinen 3 tanesi şunlardır:

- ❖ Mpich : Ulusal Argonne Laboratuvarı
- ❖ Lam : Ohio Super Bilgisayar Merkezi
- ❖ Chimp : Edinburg Paralel Hesaplama Merkezi

Bütün bu hafıza çeşitleri ve yapılan işlemlerinin amacı paralel hesaplamayı en kısa zamanda ve en verimli şekilde gerçekleştirmektir. Bu verim ise, seri hesaptaki hız ile paralel hesaptaki hızın karşılaştırılmasıyla değerlendirilir ve teorik olarak Amdahl yasasıyla ifade edilir.

2.4. Amdahl Yasası

Paralel hesaplama ile alakalı en yaygın gözlem, her bir algoritmanın paralel bir bilgisayarda elde edilebilecek hızlanmayı sınırlayan sıralı bir kısmının olduğudur. Bu gözlem Amdahl yasası olarak adlandırılır ve şu şekilde ifade edilir: Eğer bir algoritmanın sıralı bileşeni programın toplam yürütme zamanının f kadarı ise o zaman paralel bir hesaplamada elde edilebilecek maksimum hızlanma $1/f$ 'dir. Örneğin sıralı bileşen %5 ise, elde edilebilecek maksimum hızlanma 20'dir.

İlke olarak n_p işlemci (buradan sonra n_p =işlemci sayısı olarak geçecektir) arasında bölünen iş $1/n_p$ süresinde tamamlanacaktır. Bu hesaplama gücünün n_p katlı olarak artması demektir. Fakat paralelleştirilmiş bir işin herhangi bir kısmı, tek bir işlemci tarafından seri olarak yapılması gereken kısımları içerecektir. Bu kısım paralel işlemciler üzerinde yürütülemez (yürütülebilse bile daha yavaş olacaktır). Sadece paralelleştirilebilen kısım n_p kere daha hızlı yürütülecektir.

Paralel bir hesabın hızlanması, n_p işlemcide çalıştırıldığı zaman yapılan işin (yani güç) tek bir işlemcide yapılan işe oranı şeklinde tanımlanır. Yani biz hızlanmayı (n_p 'nin bir fonksiyonu olarak güçteki artış) bu işi yapabilmek için tek bir işlemcide geçen sürenin n_p işlemcide geçen süreye oranı olarak tanımlayabiliriz. $T(n_p)$, görevi n_p işlemcide tamamlamak için gerekli süre olsun. $S(n_p)$ hızlanması;

$$S(n_p) = \frac{T(1)}{T(n_p)} \quad (2.4.1)$$

oranı olacaktır. Birçok durumda $T(1)$ içinde T_s seri kısım ve T_p paralelleştirilebilen kısım bulunur. Paralel kısım bölünüp ayrıldığı zaman seri yürütme süresi yok olmaz. En ideal durumda, paralel yürütme süresi $1/n_p$ faktörü ile azalır. Bu tarzda hızlanma aşağıdaki şekilde tekrar yazılabilir:

$$S(n_p) = \frac{T(1)}{T(n_p)} = \frac{T_s + T_p}{T_s + T_p / n_p} \quad (2.4.2)$$

Bu denklem Amdahl kanunu olarak bilinir ve çoğunlukla eşitsizlik olarak ifade edilir. Bu, hemen hemen tüm durumlar için paralel hesaplamada elde edilebilecek “en iyi” hız-

lanmadır. Gerçek $S(n_p)$ hızlanması bu niceliğe eşit veya bu nicelikten daha düşüktür. Amdahl kanunu paralelleştirme yapılırken göz önüne alınan bir işi yok eder: Eğer kodun seri kısmı paralelleştirilebilen kısmından çok küçük değil ise o zaman biz kaç tane işlemci olduğundan veya iletişimimizin ne kadar hızlı olduğundan bağımsız şekilde önemli bir hızlanma kazanmayacağız. Amdahl kanunu çok fazla idealistiktir. Kodun paralelleştirilmesinden gelen ilave maliyetleri ihmal eder. Bu sebeble bu kanunun genelleştirilmesi gereklidir:

Paralel hızlanmanın daha adil ve detaylı bir tarifi en azından iki tane daha ilave süreyi göz önüne almalıdır:

T_s : Orijinal tek işlemcili seri süre.

T_{is} : İşlemciler arası iletişimler gibi işleri yaparken harcanan (ortalama) ilave seri süre.

T_p : Orijinal tek işlemcili paralelleştirilebilen süre.

T_{ip} : İş kurmak ve başlatmak için her bir işlemcinin harcadığı (ortalama) ilave süre.

Bu süre çoğunlukla önem arzeden boşta bekleme süresini de içerebilir.

Genel olarak T_{is} 'ye katkıda bulunan en önemli bileşen paralel alt görevler arasındaki iletişim için gerekli süredir. Bu iletişim süresi her zaman mevcuttur. Daha karmaşık işlerde, her bir işlemci üzerinde geliştirilen kısmi sonuçlar hesaplamanın devamı için diğer tüm işlemcilere gönderilir. Bu doğrultuda T_{is} verilen bir hesabın hızlanmasında aşırı derecede önemli rol oynar. Bu tanımları kullanarak ve biraz cebirsel işlem yaparak, belli bir işi n_p işlemci arasına bölmekten elde edilen paralel hızlanmaya ait daha gelişmiş bir saptama (fakat hala basit) aşağıdaki şekilde gelir:

$$S(n_p) = \frac{T_s + T_p}{T_s + n_p \times T_{is} + T_p / n_p + T_{ip}} \quad (2.4.3)$$

Özetlemek gerekirse, paralel performans öncelikle T_s , T_p ve T_{is} gibi belli nispeten basit parametrelere bağlıdır (detayda çok farklı unsurlar olmasına rağmen). Bu parametreler programlama kararlarında ve donanım tasarım kararlarında en azından kısmen bizim kontrolümüzdedirler. Ne yazık ki bu parametreler programcı tarafından erişilemeyen sistem ve ağ performansının birçok mikroskobik bileşenlerine bağımlıdır. Açıkça T_p bir bilgisayarın “hızı”na bağlı olacaktır, fakat tek bir bilgisayarın hızı işlemcisinin hızına lineer olmayan şekilde bağlı olabilir; önbelleğin büyüklüğü ve yapısı, işletim sistemi ve başka faktörler de etkili olacaktır.

Lineer olmayan karmaşıklıktan dolayı beklenen performansa dair bir saptama önceden yapılamaz. Mikroskobik ölçekte sistem performansına ait bir dizi nicel ölçümlerin ve ayrıca programda karşılaşılabilecek darboğazlar hakkında yaklaşımların elde olmasında yine de büyük fayda vardır.

Paralel algoritmaların performansını ölçmede diğer bir nicelik paralel hesabın verimidir. Yürütme zamanı problemin büyüklüğü ile değişmeye meyilli olduğu için, algoritmanın farklı problem büyüklüklerindeki performansını kıyaslarken yürütme zamanı normalize edilmelidir.

Amdahl kanunu yani işlemcilerin faydalı iş yaptıkları zamanın oranı paralel algoritmanın kalitesini ölçmede bazen daha uygun yoldur. Bu nicelik, algoritmanın paralel bir bilgisayardaki hesaplama kaynaklarını problemin büyüklüğünden bağımsız olarak kullanmasını karakterize eder. Verimi;

$$\varepsilon = \frac{T(1)}{n_p T(n_p)} \quad (2.4.4)$$

şeklinde tanımlarız [32,38,39].

Amdahl kanunu, bir sorun üzerinde yalnızca tek bir dizisel işlemci kullanımına karşılık paralel işlemci kullanımıyla sağlanan hızlanmayı yönetir. Hızlanma bir programın dizisel olarak (bir işlemciyle) işlem yapmak için harcadığı sürenin paralel olarak (birçok işlemciyle) işlem yapmak için harcadığı süreye bölünmesi olarak tanımlanır. Çok işlemcili ortamlarda, paralel çalışma sonucunda elde edilebilecek azami kazancı tahmin etmek için kullanılır. Yine Amdahl tarafından geliştirilen bu kurala göre paralel çalışma sonucunda zaman kazanımı formüllemiştir.

Basit bir örnekle, 100 saatlik çalışmanın %20'lik kısmı paralel hale getirilebiliyorsa, %80'lik kısım normal çalışacak bu durumda, algoritma en iyi paraleleştirmeye bile tabi olsa en fazla 20 saatlik zaman kazanılabilecektir. Buradan anlaşılacağı üzere, çalışma süresi hesaplanırken, çalışmanın paralel kısmına harcanan zaman ve tekil kısmına harcanan zaman toplanmalıdır:

$$T = T_s + T_p \quad (T_s : \text{Tekil zaman}, T_p : \text{paralel zaman}) \quad (2.4.5)$$

$$\frac{1}{(1-P) + \frac{P}{T}} \quad (P: \text{Paralel}, T: \text{Tekil süre olmak üzere}) \quad (2.4.6)$$

Yukarıdaki formülde, paraleleleştirme sonucunda kazanılan süre hesaplanmıştır. Yukarıda verilen formülün nasıl kullanıldığını bir örnek üzerinden anlamaya çalışalım.

Örneğin programımızın %70'lik kısmını, normalden 20 misli hızlı çalıştırabiliyor olalım.

$$\frac{1}{(1-0.7) + \frac{0.7}{20}} = 2.985 \quad (2.4.7)$$

olarak hızlanmayı bulabiliriz. Diğer bir deyişle, programın %70'lik kısmını 20 misli hızlı çalıştırabilirsek, toplamdaki hız artışı yaklaşık 3 misline çıkmaktadır. P paralel kod bölümlerini, S ise seri kod bölümlerini temsil etmektedir.

2.5. Paralel Hesaplamanın Ağ Ortamında Kullanımı

Bir ağı paralel hesaplamada kullanmak için öncelikle dns servisi kurmak, işleri rahatlatacaktır. Böylelikle Ip adresleri yerine isimler kullanılarak işler daha kolay çözümlenir. Daha sonra ise, eğer sağlıklı bir ağ ortamı varsa nfs + nis ikilisi işleri çok rahatlatacaktır. Böylelikle, derlenmiş programlar aynı kullanıcı adı için ağdaki bütün bilgisayarlarda paylaştırılmış olur. Aksi takdirde programın derlenmiş şekli teker teker bilgisayarlara kopyalanmalıdır. İstenildiği takdirde, bütün derleyiciler, yorumlayıcılar ve kütüphaneler de, bir bilgisayara konulup teker teker kurulum yapma işlemi engellenebilir. Eğer bütün bunlar hazırsa bilgisayarlar arası iletişimin hangi servis ile olacağı seçilebilir. Mesaj geçme ara yüzü kullanarak yazılan programlarda program bir bilgisayarda çalıştırıldığında, süreçler diğer bilgisayarlara dağılır. Ancak bu dağılma işlemi sırasında, programın diğer bilgisayarda çalışması için kullanıcı adı ve şifresi sorulmadan diğer bilgisayara geçmesi gerekir. Bu amaçla iki servis yaygın olarak kullanılır [40].

* rsh : Uzak erişim kabuk

* ssh : Güvenli kabuk

2.5.1. Uzak Erişim Kabuk (rsh)

Bir kullanıcı bu kabuk yardımıyla ev dizinindeki rhosts dosyasına herhangi bir makinadan herhangi bir kullanıcının kendi hesabına kullanıcı adı ve şifresi sorulmadan girmesine olanak sağlayan bir erişim dosyasıdır. Dosyanın (\$HOME/.rhosts) genel sözdizimi şöyledir:

bilgisayar kullanıcı_adi

Burada kayıtlar alt alta eklenebilir. Eğer burada kullanıcı adı kısmı yazılmaz ise ancak dışarıdan gelen kullanıcı ile giriş yapan aynı kullanıcı ise sisteme kullanıcı adı ve şifresi sorulmadan giriş yapar. Rahat ve kolay bir kullanıma sahip olmasına rağmen rsh seçilmesi çok sağlıklı değildir. Örneğin böyle bir uygulama, öğrenci laboratuvarında yapılıyor ise çeşitli güvenlik sorunları ile karşılaşılabilir. Bu nedenle paralel hesaplama kütüphaneleri güvenlik sorunları yaşanabilecek bir yerde çalıştırılacaksa rsh yerine ssh (güvenli kabuk) tercih edilmesi faydalıdır [40].

2.5.2. Güvenli Kabuk (ssh)

Paralel hesaplama kütüphanelerini kullanırken program süreçlerinin diğer bilgisayar veya bilgisayarlara kullanıcı adı ve şifresi sorulmadan geçmesi gerekmektedir. Bu nedenle, güvenli kabuğun bazı özellikleri kullanılabilir. İlk öncelikle bir anahtar üretmek gerekir. Daha sonra bu anahtara sahip girişlerin güvenli olduğunu anlatmak gerekir. Bunları bir kereliğine yapmak yeterlidir. Bu işlem sadece bir kereliğine yapıldıktan sonra her paralel çalışacak programı çalıştırmadan şu işlemleri yapmak gerekir.

```
~> ssh-agent bash
```

```
~> ssh-add .ssh/id_dsa
```

```
Identity added: .ssh/id_dsa (.ssh/id_dsa)
```

Bundan sonra güvenli kabuk ile kullanılacak bilgisayarlara birer kere uzaktan erişilip çıkarılır. Burada ssh-agent programı özel üretilmiş anahtarınızı saklamak için kullanılır. Ancak kendisinin özel bir anahtarı olmadığı için ssh-add komutu ile anahtar eklenebilir. Bilgisayardan çıkıldığında ssh-agent komutunun çalışması bittiğinden her kullanım için bunun tekrar oluşturulması gerekir [40].

2.6. Mesaj Geçme Arayüzü (MPI)

Prencipte seri bir algoritma, seri paradigmayı destekleyen herhangi bir mimariye taşınabilir. Bununla beraber programcılar bir program parçası şeklinde olan algoritmalarının taşınmasını isterler. Buna “kaynak kod taşınabilirliği” denir. MPI’ın altında yatan ana fikir ve mesaj geçme programları için yukarıdaki ifadeler aynen doğrudur. MPI arayüzü C ve Fortran dillerinde yazılmış mesaj geçme programları birçok çeşitli mimari arasında kaynak kod taşınabilirliğini sağlamaktadır [39]. Süreç iletişiminin temel fikri olan birinden diğerine mesaj gönderilmesi mantığının bulunması yıllar almıştır. Böylece günümüz mesaj geçme sistemleri kaynak kod taşınabilirliğini mümkün kılmaktadırlar [41]. MPI paralel işleme toplulukları arasında bir mesaj geçme standartı üretmek için ilk deneme olmuştur. Kırk farklı organizasyonu temsil eden altmış kişi (bunlar arasında Amerika ve Avrupa kıtasından paralel sistem üreticileri ve kullanıcıları da bulunmaktadır) bir araya gelerek MPI forumu oluşturmuşlardır. Forumdaki tartışmalar, tüm topluluğa açık olmuş ve mesaj geçme sistemlerinin tasarımı ve kullanımı konusunda derin tecrübeleri olan bir çalışma grubu tarafından yönetilmiştir. Bu paralel sistemler arasında PVM, PARMACS gibi sistemler bulunmaktadır. İki yıllık süreçte amaçların belirtilmesi, görüşmeler ve incelemeler sonucunda MPI standartını tanımlayan dökümantasyon tamamlanmıştır [42].

2.6.1. MPI nin Amaçları

MPI nin ana amaçları kaynak kod taşınabilirliğini sağlamak ve çeşitli mimariler arasında etkin uyarlamayı mümkün kılmaktır. MPI heterojen paralel mimariler için destek sağla-makta ve pek çok fonksiyonelliği kullanıcıya/programcıya sunmaktadır. MPI kendi sahası dışında bilinçli olarak süreçlerin işlemcilerle ilk kez yüklenilmesi, yürütme esnasında süreçlerin olaya dahil edilmesi, hata ayıklama, paralel Giriş/Çıkış (I/O) gibi konulara kesin destek vermektedir [43].

2.6.2. MPI ve Uyarlamaları

MPI, paralel hesaplamalar için üretilmiş bir kütüphanedir. Bir MPI süreci, MPI fonksiyonları çağırarak diğer MPI süreçleri ile iletişime geçen bir C veya Fortran programından oluşur. MPI fonksiyonları programcıya farklı birçok çeşit platformlar arasında uygun bir arayüzü sağlamaktadır.

2.6.2.1. LAM/MPI (Yerel Alan Çoklu Bilgisayarı)

Amerikan Indiana Üniversitesi Açık Sistemler Laboratuvarında araştırma, geliştirme ve bakımı yapılan yüksek başarımlı, ücretsiz dağıtılan MPI'nin açık kaynaklı bir uyarlamasıdır. LAM/MPI, MPI-1'in tamamını ve MPI-2'nin büyük bir bölümünü kapsar. LAM/MPI hakkında bilgi ve dökümanlara kendi resmi web sitesinden ulaşılabilir. Fakat bunların haricinde birkaç hata ayıklama ve izleme yazılımını da içermektedir. SSI (Sistem Servisleri Arayüzü), LAM/MPI'nin çekirdeğini oluşturan bir bileşen çatısı oluşturur. Birçok geri-plan servisi SSI ile yapılmaktadır. SSI parametreleri komut satırından verilebilmekte, çalışma zamanında çevre değişkenleriyle kullanılabilmektedir [44]. RPI (İstek İlerleme Arayüzü), MPI'daki noktadan-noktaya mesajlaşma ilerleyişinde olduğu gibi bir kaynak süreçten hedef sürece kadar olan aşamaların LAM/MPI'da benzeri olan bir SSI modülüdür. Boot Şeması, LAM'da çalıştırılacak olan birçoklu bilgisayarın tanımıdır. Bu genel çoklu bilgisayara dahil olan makinelerin isimlerinin olduğu bir listedir ve bu listedeki makineler sırayla LAM tarafından boot edilerek paralel çevreye dahil edilirler. Boot'un burdaki anlamı bir paralel çevrenin oluşturulması sırasında düğüm makinelerin bu çevreye eklenerek, paralel biçimde çalışır hale getirilmesidir.

2.6.2.2. MPICH (Message Passing Interface Chameleon)

MPICH, MPI nin SMPD (MPICH2'nin Windows makinelerde kullandığı işlem yöneticisi) desteği ile windows platformunda ve linux üzerinde çalışmasını sağlayan, MPI-1 ve MPI-2 sürümlerine desteği olan uygulamasıdır. Bu kütüphane, tek bir bilgisayarı paralel gibi modelleyip üzerinde paralel programlar çalıştırılmasını sağlayan MPICH2'dir

[45]. Paralel programların derlenmesi ve çalıştırılabilmesi için kullanılan PVM, LAM-MPI, MPICH ve MPICH2 yazılımları Intel ve GNU derleyiciler ile ayrı ayrı derlenerek sisteme yüklenmiş ve serbest olarak edinilebilecek (public domain) bir programdır. Bu tür sistemler yardımı ile mevcut işler parçalara bölünerek ağ üzerindeki her bir bilgisayar paylaştırılabilir. Böylece her bilgisayara düşen işlem sayısı azalmış olur ve işlem süresi kısalmır [46-48].

MPICH2 tüm yeni MPI uyarlamalarını içerir şekilde, MPI-1 ve MPI-2'nin fonksiyonellikleri alınarak oluşturulmuş MPICH'in yeni versiyonudur. Bu versiyonda daha da detaylandırılmış bir MPI-IO (Girdi-Çıktı sistemi) geliştirilmiştir. Hatta Jumpshots (MPI grafikleri alınması işlemi) yani MPE (MP Environment kısaca Grafik Arayüzü) kullanımında bir seçenek vardır ve bu JDK 1.1 (Java Development Kit) ve JDK 1.2 ile kullanılabilir [49].

2.6.3. Temel MPI Fonksiyonları

Birçok ilk nesil ticari paralel bilgisayar, paylaşımlı adres uzayı mimarilerine bağlı olarak düşük maliyeti yüzünden mesaj geçme mimarisi tabanlıydı. Bu makineler için mesaj geçme doğal programlama paradigması olduğundan olay birçok farklı mesaj geçme kütüphanelerinin üretilmesi ile sonuçlandı. Doğal olarak mesaj geçme derleyici dili'nin modern çağdaki versiyonu haline gelmiş oldu. Burada her donanım üreticisi kendi kütüphanesini sağlamakta, bu kütüphane kendi donanımında çok iyi çalışmakta, fakat diğer üreticiler tarafından geliştirilen paralel bilgisayarlar ile uyumsuz olmaktaydı [50]. Bununla beraber sıklıkla bir mesaj geçme programını bir kütüphaneden bir diğerine taşıyabilmek için bazı ciddi mantıksal farklılıklardan dolayı muazzam derecede tekrar kodlama yapmak gerekiyordu [51].

MPI yukarıda anlatılan bu problemi çözmek üzere oluşturulmuştur. MPI standart bir mesaj geçme kütüphanesi tanımlayarak bunun C veya Fortran dillerinin herhangi birisi kullanılarak oluşturulacak taşınabilir mesaj geçme programları üretilmesinde kullanılmasını sağlamıştır. MPI standartı her iki dilin söz dizimlerinde de olabildiğince iyi şekilde mesaj geçme programları yazımında çok kullanışlı olan çekirdek kütüphane fonksiyonları kümesinin mantığına dayanan söz dizimleri tanımlanmıştır (MPI fonksiyonları) [52]. MPI kütüphanesi 125'den fazla fonksiyon içermektedir, fakat ana fikri

temsil eden kısım çok küçüktür. Bunun sonucu olarak, sadece altı tane temel MPI fonksiyonu ile (Tablo 2.1’de görüldüğü gibi) tamamen fonksiyonel mesaj geçme programları yazılabilir. Bu fonksiyonlar, MPI kütüphanesini başlatmak ve bitirmek, paralel hesaplama çevresi hakkında bilgi toplamak, mesajları gönderip almayı sağlar [53].

Tablo 2.1. Temel MPI fonksiyonlarının işlevleri

MPI_Init	MPI başlatır.
MPI_Finalize	MPI bitirir.
MPI_Comm_size	Kaç adet süreç olduğunu tanımlar.
MPI_Comm_rank	Çağrılan sürecin etiketini tanımlar.
MPI_Send	Bir mesaj gönderir.
MPI_Recv	Bir mesaj alır.

2.6.4. MPI nin Başlatılması ve Bitirilmesi

MPI_Init diğer MPI fonksiyonları için herhangi bir çağrıyı ilklendiren fonksiyon olarak adlandırılır [54]. Amacı MPI çevresini başlatmaktır. MPI_Init’in programın çalıştırılması boyunca birden çok kereler çağrılması hataya sebep olur. MPI_Finalize, hesaplamanın sonu olarak adlandırılır. Öyle ki MPI çevresinin sonlandırılması için çeşitli temizleme görevlerini yerine getirir. MPI_Finalize çağrıldıktan sonra hiç bir MPI çağrısı icra edilmez, hatta MPI_Init bile icra edilmez. MPI_Init ve MPI_Finalize’nin her ikisi de bütün süreçler tarafından çağrılmalıdır, aksi durumda MPI nin davranışı tanımlanamaz. Bu iki çağrının tam olarak fonksiyon prototipleri aşağıdaki gibidir:

C:

```
int MPI_Init(int *argc, char ***argv)
```

```
int MPI_Finalize()
```

Fortran :

```
INTEGER IERROR
```

CALL MPI_INIT(IERROR)

CALL MPI_FINALIZE(IERROR)

Başarılı bir yürütmenin ardından MPI_Init ve MPI_Finalize geriye MPI_Success kodunu döndürürler, aksi halde uygulamanın tanımladığı bir hata kodunu döndürürler. Bu iki fonksiyonun bağlantıları ve çağrı sıralanmaları, MPI tarafından izlenilen argüman ilişki mantığı ve isimlendirmede pratik gösterimini içerir. Tüm MPI fonksiyonları, veri tipleri ve sabitleri “MPI_” ile önek alarak oluşturulurlar. Başarılı bir tamamlamanın geri dönüş kodu MPI_Success’dır. Bu ve benzeri MPI sabit ve veri yapıları C veya Fortran için “mpi.h” veya “mpif.h” dosyası (başlık dosyası) ile her MPI programına eklenerek kullanılır [30]. Bu başlık dosyası tüm bu bahsedilen veri yapılarını içerir.

Çok basit olarak Fortran programlama dilinde MPI kullanmak için, ilk öğrenilmesi gereken en temel MPI fonksiyonları;

- ❖ include "mpif.h" satırını programın başlangıcına eklemektir. Bu satır sayesinde program kütüphane olarak \mpif.h kullanacağını anlamaktadır. Daha sonra öğrenilmesi gereken 2. komut ise;
- ❖ mpi_init(argc,argv): Bu komut mpi kütüphanesinin fonksiyonlarını yazmak için kullanılır. Bütün mpi fonksiyonları ancak bu komut yazıldıktan sonra çalıştırılabilir. MPI yi başlatan fonksiyon denilebilir. Programın bu kısmından sonra ”-np” parametresi ile kullanılan işlemci sayısı belirtilir.
- ❖ mpi_finalize: Programda en son kullanılan mpi fonksiyonudur. Bu mpi fonksiyonundan sonra başka mpi fonksiyonu kullanılamaz. Sonlandırma (MPI için) komutu denilebilir. Yani bu kısmından sonra programın çok işlemcili şeklinde çalışması duracaktır.
- ❖ mpi_comm_rank: Bu fonksiyon sayesinde ”-np” parametresi ile verilen işlemciler tek olarak 0 ile n-1 arası numara alırlar. Böylelikle, her işlemcinin değişik numarası olur ve program içinde bu değerler kullanılarak değişik işlemcilere değişik işler yaptırılabilir.
- ❖ mpi_comm_size: Bu fonksiyon sayesinde işlemcilerin toplam süreç sayısı öğrenilir.
- ❖ mpi_send: Bir işlemci bir diğerine değişken göndermek istediği zaman bu fonksiyon kullanılır. Tek bir değişken gönderilebildiği gibi tamamen bir dizi veya bir dizinin bir kısmında bir kerede gönderilebilir.

- ❖ `mpi_recv`: Bir işlemci, başka bir işlemcinin gönderdiği değişkeni veya değişkenleri bu fonksiyon yardımıyla alır [40].

MPI nin mesaj göndermek amacını taşıyan komutları (`mpi_send`, `mpi_bcast`, `mpi_pack/unpack`, vs...) aynı cins elemanlardan oluşan bir diziyi `mpi_send(...)` komutuyla, tampon (buffer) kullanarak hafızada artarda sıralanıyor oluşundan faydalanıp gönderilmesi, bu diziyi `mpi_pack(...)` ile önce paketleyip, sonra gönderip akabinde paketten çıkartmanızdan çok daha az yer ve zaman alacaktır .

LAM-MPI de değişken tanımlamaları C ve Fortran için aşağıdaki gibi yapılır:

- ❖ `mpi_real` (Fortran), `mpi_float` (C): Reel sayı tanımlaması
- ❖ `mpi_double_precision` (Fortran) , `mpi_double` (C): Çift hassasiyetli sayı tanımlaması
- ❖ `mpi_integer` (Fortran), `mpi_int` (C): Tamsayı tanımlaması

2.6.5. İletişimciler ve Bilgileri

MPI yi kullanmanın temel ana fikirlerinden biri iletişim domeni'dir. Bu domen (alan veya evlek de denilebilir) genel olarak, süreçlerin birbirleri ile iletişiminin mümkün kılındığı bir süreç kümesidir. İletişim domeni hakkındaki bilgi `MPI_Comm` tipli değişkenlerde saklanır ve bunlara iletişimci adı verilir. Bu iletişimciler, bütün mesaj transferi yapan MPI fonksiyonları için argüman olarak ve mesaj transferi işlemine katılan süreçlerin tek tek tanımlanmasında kullanılmaktadır. Şunu da göz ardı etmemek gerekir ki her bir süreç birçok farklı (örtüşüm olabilir) iletişim domeni'ne ait olabilir. İletişimciler, birbirleri ile iletişim yapabilen süreçlerin bir kümesini tanımlamada kullanılırlar. Bu süreçlerin kümesi bir iletişim domeni'ni biçimlendirir. Genelde tüm süreçler birbirleri ile iletişime ihtiyaç duyarlar. Bu sebepten MPI varsayılan bir iletişimci tanımlar, buna `MPI_COMM_WORLD` adı verilir. Bu iletişimci paralel yürütmeye karışan tüm süreçleri içerir. Bununla beraber çoğu durumda sadece süreç grupları arasında (örtüşüm olabilir) iletişim icra edilmek istenir. Her bir grup için farklı bir iletişimci kullanarak bir mesajın başka gruptakiyle karışmaması sağlanır [31].

`MPI_Comm_size` ve `MPI_Comm_rank` fonksiyonları aslen kaç tane süreç olduğunu tanımlama ve çağrılan süreçleri etiketleme amacıyla kullanılmaktadırlar. Bu fonksiyonlara ait fonksiyon prototipleri aşağıdaki gibidir:

C:

```
int MPI_Comm_size ( MPI_Comm comm, int *size )
```

```
int MPI_Comm_rank ( MPI_Comm comm, int *rank )
```

Fortran :

```
INTEGER COMM, SIZE, IERROR
```

```
CALL MPI_COMM_SIZE (COMM, SIZE, IERROR)
```

```
CALL MPI_COMM_RANK (COMM, RANK, IERROR)
```

MPI_Comm_size fonksiyonu, comm iletişimcisine ait olan süreç sayısı size değişkenini geri döndürür. Bir iletişimciye ait her süreç bir tek olarak rank'ı (sırası) tarafından tanımlanır. Bir sürecin sırası, sıfırdan iletişimcinin bir eksiği büyüklüğe kadarlık bir aralıktaki tamsayıdır (yani burada rank, sıfır ile comm-1 arasında bir pozitif tamsayı olarak gösterilebilir). Bir süreç, iki argüman alan MPI_Comm_rank fonksiyonu kullanılarak bir iletişimci içindeki sırası ile tanımlanır. Bu iki argüman sırasıyla; bir iletişimci ve bir tamsayı rank değişkenidir. Konuya geri dönecek olursak rank değişkeni sürecin sırasını saklar. Şunu unutmamak gerekir ki her süreç bu fonksiyonların herhangi birisinden çağrılırsa sağlandığı iletişimciye ait olmak zorundadır aksi halde hata oluşur [55].

2.7. MPI ile Bilgi Alışverişi

MPI süreçlerin birbirleri ile mesaj alıp gönderdiği bir sistemdir. Genellikle bir süreç yönetici olarak kabul edilir. Programa dışardan gelen bilgiler o işlemciye gelip ilgili süreçlere dağıtılırlar. Bilgilerin değişimi MPI fonksiyonları ile olmaktadır. Bu fonksiyonlar sayesinde değişken değerleri gönderilir veya alınır [56]. Bilgi alışverişleri için kullanılacak en basit 2 MPI fonksiyonu şunlardır:

- ❖ `mpi_send (&buffer,count,datatype,dest,tag,comm)`: Bu fonksiyon bir süreçten diğer sürece bilgi göndermek için kullanılır. Burada girilen ilk değer gönderilecek değişkendir. Bu bir değişken olabileceği gibi bir dizi veya bir dizinin belirli elemanları da olabilir. İkinci değişken ise kaç tane değişken gideceğidir. Örneğin belirli bir dizinin art arda gelen birkaç elemanı kullanılacaksa burada istenilen miktar kadar tamsayı girilmelidir. Üçüncü değişken ise veri tipi için kullanılır. Bu değişkenin değeri `mpi_int` (tamsayı için), `mpi_double` (double format için), `mpi_float` (kayan nokta format için), `mpi_char` (karakter tipi değişken) değerlerini alabilir. Dördüncü değişken, değişkenin değerini göndereceğimiz sürecin numarasıdır. Tag ise fonksiyon için bir nevi etiket numarasıdır. En son değişken ise haberleşme grubumuzdur.
- ❖ `mpi_recv(&buffer,count,datatype,source,tag,comm,status)`: Bu gönderilen bilgiyi almak için kullanılır. Mpi send komutundan farklı olarak burada hedef yerine kaynak vardır ve bilgi alınacak sürecin bu değer numarasıdır. `\status` ise özel bir değişken tipidir ve status mesajın geldiği kaynağı bize bildirmektedir. Programın başında özel bir değişken tipi olan `mpi_status` olarak tanımlanmalıdır. Source parametresi verinin hangi makineden alacağını belirtmektedir. Tag parametresi ise 0-32767 arası sayısal bir değer alır ve kullanıcı tarafından yanlış makinelerden mesajlar gelmesini önlemek için verilebilecek bir tür güvenlik kodudur.

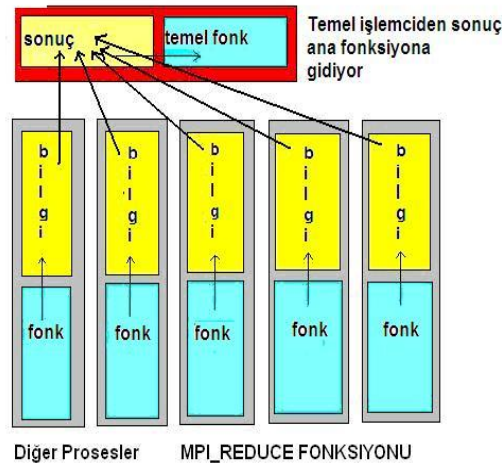
Send ve Recv fonksiyonlarında tag' ların eşit olması gerekmektedir. Comm değişkeni olarak genelde `mpi_comm_world` kullanılmaktadır. Grup haberleşme fonksiyonlarında değişik comm değerleri kullanılmaktadır. Grup haberleşme fonksiyonlarında ise comm parametresi birden fazla değer alabilir. Send/Recv fonksiyonlarımızın dışında başka fonksiyonlarda vardır. Bunları da kısaca inceleyecek olursak;

`mpi_isend(&buffer,count,datatype,dest,tag,comm)`

`mpi_irecv(&buffer,count,datatype,source,tag,comm,status)`

Yukarıda görülen komutlar Send ve Recv fonksiyonlarından tek farkı beklemeksizin veri alışverişinin olmasıdır. Yani Send/Recv fonksiyonlarında var olan otomatik olarak bekleme işlemi burada kullanıcı insiyatifine bırakılmaktadır. Bu fonksiyonlar tek başlarına kullanılmazlar. Muhakkak `mpi_wait` veya `mpi_test` gibi yardımcı fonksiyonların kullanılması gerekmektedir.

- ❖ `mpi_wait(&request,&status)`: `isend` ve `irecv` fonksiyonları verileri yollayana veya alana kadar beklemelerini sağlayan fonksiyondur. Status istenilen mesajın adresini ve tag' ını dönmektedir.
- ❖ `mpi_test(&request,&flag,&status)`: Bu fonksiyon da istenilen verinin ulaşp ulaşmadığını kontrol etmek için kullanılır. Eğer veri istenilen yere ulaşmışsa flag olarak true değeri dönmektedir. Status istenilen mesajın adresini ve tag'ını dönmektedir.
- ❖ `mpi_reduce(data, result, count, type, op, root, comm)` Bu fonksiyon N tane makinede oluşmuş sonuçları derleyerek ana proses' te result dizisinde saklamaktadır. Geri kalan değişkenlerden alınmış veri sayısını, type alınan verilerin türlerini, op yapılan alınma işlemlerinin sonuçlarını, root verilerin alındığı prosesleri ve son olarak comm haberleşme ortamının adını (`mpi_comm_world`) almaktadır.
- ❖ `mpi_bcast(&buffer,count,datatype,root,comm)`: Bcast, Broadcasting kelimesinin kısaltılmış halidir. Root olarak sayılan prosten arabellekteki (buffer) değerleri comm ortamındaki bütün proseslere yollamaktadır.



Şekil 2.6. MPI de mesaj gönderimi ve alımı

Yukarıda şekil 2.6 da görüldüğü gibi 5 tane işlemci ayrı data yani veriler üretmektedir. Bu datalar ayrı ayrı yollanabilir. Bunun için her makine için send/recv fonksiyonları kullanılmalıdır. Fakat bunun yerine mpi_reduce fonksiyonunu kullanmak mümkündür. Mevcut bütün data verilerini mpi_reduce aracılığı ile ana işlemcide result dizisine gönderilir. Bunun için;

- ❖ mpi_allreduce (data,result,count,type,op,root,comm): Allreduce fonksiyonu reduce ile işlevsel olarak aynıdır. Tek farkı bütün proseslere result değerini göndermektedir.
- ❖ mpi_barrier (comm): Global haberleşme fonksiyonlarının en önemlilerindendir. Bütün proseslerin (süreçlerin) işlemleri tamamlanana kadar devam etmelerini engelleyen eşleme fonksiyonudur.

Yukarıda anlatılanlar bu haberleşme fonksiyonlarının en çok kullanılanlarıdır ve çok daha karışık amaçlar için kullanabilecek spesifik fonksiyonlar da vardır [57].

1. Header dosyalarının eklenmesi (mpif.h vs.)
2. MPI veri türlerinin belirlenmesi
3. MPI nin başlatılması
4. MPI haberleşmelerinin yapılması
5. Program içinde yer alan gerekli hesaplamaların yapılması
6. MPI nin kapatılması
7. Programın sonlandırılması

2.8. MPI Kütüphanesini Kullanan Programları Derlemek ve Çalıştırmak

MPI programı bilgisayara doğru bir şekilde kurulduktan sonra mpi kütüphanesini kullanan kullanıcı program yazmaya başlayabilir. Burada en önemli nokta programın root yetkisine sahip kullanıcı iken çalıştırılmaması gerektiğidir. Yani her zaman kullanıcı durumunda iken MPI ile çalışılması gerekir. Program yazıldıktan sonra, eğer program C programlama dili ile yazılmış ise, derlemek için;

mpicc komutu kullanılır. Eğer fortran77 ile yazılmışsa, mpif77 komutu, fortran90 ile yazılmışsa mpif90 komutu kullanılır. Herhangi bir C programı için derleme örneği vermek gerekirse;

```
kullanıcı @makina:~>mpicc -o calistir /program_dizini/program.c
```

şeklinde derlenebilir. Burada \-o" parametresinden sonra girilen \calistir"

derlendikten sonra program çalıştırılmalıdır. Herhangi hata oluşmadığı takdirde;

```
kullanıcı @makina:~> ls calistir
```

```
calistir
```

```
kullanıcı @makina:~>
```

şeklinde verilen ad görülmelidir. Bunlar başarıyla yapıldıktan sonra program çalıştırılabilir.

MPI kütüphanesini kullanan programları, derledikten sonra çalıştırmak için \mpirun" komutu ile birlikte programın çalıştırma adının kullanılması gerekmektedir. \mpirun" \-np" parametresi ile birlikte kullanılabilir. Burada \-np" parametresi programın kaç işlemciyle (daha doğrusu kaç adet süreç olarak) çalışacağını söylemektedir. Örneğin;

Bilgisayar ismi: makina

Bilgisayar ismi: diğer makina isimlerindeki bilgisayarlarda program iki süreç olarak çalıştırılacaksa;

```
Kullanıcı @makina:~>mpirun -np 2 calistir
```

komutunun girilmesi yeterlidir. Eğer \machine.LINUX" dosyasında 2 tane ayrı makina varsa bir süreç diğer makinada çalışacaktır. Bunu görmek için diğer makinaya bağlanıp \top" komutunu çalıştırırsak;

```
kullanıcı @ digermakina:>top
```

```
CPUstates: 5.2% user, 49.8% system, 0.0% nice, 44.9% idle
```

```
Mem: 61536K av, 60616K used, 920K free, 0K shrd,
```

```
Swap: 136544K av, 86356K used, 50188K free
```

PID USER PRI NI SIZE RSS STAT %CPU %MEM TIME COMMAND

9876 kullanıcı 10 0 49076 14M R 78.6 88.3 0:00 calistir

Eğer bunlar diğer makinada görülebiliyorsa (veya benzer bir şey) program düzgün olarak çalışıyor demektir. Burada \top" komutu yürütüldüğünde, \calistir" komutundan başka süreçlerde gözükecektir. Bunlar sistemde o anda çalışan diğer süreçlerdir. Burada \-np" parametresi ile girilen sayı programın kaç işlemci (process) olarak çalışacağını söylemektedir [40].

3. REAKSİYON DİNAMİĞİ İÇİN KUANTUM MEKANİKSEL METODLAR

Serbest radikallerin kimyasal reaksiyonları günümüz imkanları ile laboratuvar ortamında gözlenmeyecek kadar çok kısa sürede (10^{-15} s) meydana gelmektedirler. Bu nedenle, bu tür etkileşmeler süresince meydana gelen fiziksel olayların deneysel olarak gözlenmesi ve bir takım fiziksel büyüklüklerin ölçülmesi laboratuvar şartlarında oldukça zordur. 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 denge geometrileri, geçiş durumu özellikleri, bireysel kuantum seviyeleri arasındaki geçiş ihtimaliyetleri, reaksiyon tesir kesitleri ve termal hız sabitleri gibi kuantum mekaniksel özellikleri deneysel olarak ölçmek oldukça zordur. Reaksiyon kinetiğinin bu önemli konularını incelemek için teorik metotlara ihtiyaç duyulmaktadır. Başlangıçta bu amaç için klasik [58-59] ve yarı-klasik [58-61] metotlar geliştirilmişse de, temelde kuantum mekaniksel olan bu olaylar için günümüzde hem zamandan bağımsız hem de zamana bağlı kuantum mekaniksel metotlar geliştirilmiştir [62].

Kuantum dinamiğinde temel amaç, potansiyel enerji yüzeyleri ile bu yüzeyler üzerinde meydana gelen dinamik olaylar arasındaki ilişkiyi kurmaktır. Bu amaç için kullanılan zamana bağlı ve zamandan bağımsız kuantum metodları aynı fiziksel sonuçları vermelerine rağmen, zamana bağlı metodların zamandan bağımsız metodlara göre birçok avantajı vardır. 1926 yılında Schrödinger tarafından türetilen denklem, mikroskobik sistemler için temel hareket denklemidir. İki bilinmeyenli bir denklem olan Schrödinger denkleminin çözülmesiyle sistemi temsil eden dalga fonksiyonu elde edilir. Dalga fonksiyonu boyutsuz ve birimsiz bir büyüklük olmasına rağmen temsil ettiği sistemle ilgili bütün bilgileri içerir. Schrödinger denkleminin relativistik ve relativistik olmayan iki şekli vardır. Dirac denklemi olarak da bilinen relativistik Schrödinger denkleminin tam bir çözümü henüz yoktur. Ancak, günümüzde etkileşme potansiyelinin zamandan bağımsız olarak kabul edildiği relativistik olmayan Schrödinger denkleminin çözümü için birçok metot geliştirilmiştir. Relativistik olmayan Schrödinger denklemi zamana bağlı ve zamandan bağımsız olarak iki şekilde ifade edilmektedir.

Zamandan bağımsız Schrödinger denklemi bir sınır değer problemidir. Bu denklemi çözmek için iki teknik geliştirilmiştir. Bunlardan birincisi, Varyasyon prensibine dayanan ve matrislerin köşegen hale getirilmesini gerektiren “Kapalı Bağlaşım” metodudur. Bu metotta, sistemin hareketini ifade eden dalga fonksiyonu bir baz seti cinsinden seriye açılır ve bu açılım özdeğer denkleminde yerine yazılarak Seculer denklemleri elde edilir. Hamiltonyen matrisinin köşegen hale getirilmesiyle enerji özdeğerleri elde edilir ve elde edilen özdeğerler Seculer matrisinde kullanılarak açılım katsayıları belirlenir. Açılım katsayıları cinsinden ifade edilen dalga fonksiyonunun asimptotik davranışından saçılma genlikleri ve bu genliklerin mutlak karelerinden kuantum seviyeleri arasındaki reaksiyon olasılıkları hesaplanır. Ancak bu metod, reaksiyona giren atomların kütleleri, sayıları ve etkileşme enerjileri arttıkça daha çok baz vektörlerinin kullanılmasını gerektirir. Böylece denklemin çözümünde ortaya çıkan bütün matrislerin boyutları artar. Zamandan bağımsız kuantum metodunda ikinci çözüm ise tekrarlanan integrasyondur. Zamandan bağımsız Schrödinger denkleminin birçok sistem için tam çözümü mevcuttur [63]. Bu metodun en önemli dezavantajı çarpışma enerjisinin her farklı değeri için Schrödinger denkleminin ayrı çözümünü gerektirmesidir. Zamandan bağımsız metodun en büyük avantajı ise deneysel sonuçlarla doğrudan karşılaştırma imkânı sağlamasıdır.

Zamana bağlı Schrödinger denklemi bir başlangıç değer problemidir. Yani denklemin çözümü için sadece başlangıç dalga fonksiyonunun bilinmesi yeterlidir. Bir başlangıç değer problemi olması denklemin çözümünü kolaylaştırırken, diğer taraftan dinamik değişken olan zaman parametresini içermesi, Heisenberg belirsizlik ilkesine göre zamandan bağımsız metod ile karşılaştırıldığında geniş bir enerji aralığına karşılık gelen bütün bilgileri vermesini sağlamaktadır.

Zamana bağlı Schrödinger denkleminin çözümü için birçok yayılım tekniği geliştirilmiştir. Bunlardan en çok kullanılanları Aşkar ve Çakmak tarafından geliştirilen ikinci mertebeden diferansiyel alma metodu [64], Feit ve diğerleri tarafından geliştirilen operatör ayırma metodu [65] ve Kosloff ve Tall-Ezer tarafından geliştirilen Kompleks Chebychev polinomları cinsinden açılım metodlarıdır. Zamana bağlı kuantum metodundaki en önemli gelişme Fourier dönüşüm metodunun Kosloff tarafından kullanılması ile olmuştur [66]. Ayrıca Kosloff ve Tall-Ezer zamana bağlı Schrödinger denklemini çözmek için Kompleks Chebychev polinomlarının kullanılmasına dayanan bir çözüm metodu

geliştirmişlerdir [67]. Bu metot zamana bağlı Schrödinger denkleminin reaksiyon kinetiğindeki problemler için çözülmesinde uzun yıllar alternatifsiz tek metot olmuştur. Ancak Kompleks Chebychev polinomları cinsinden açılım metodunun ağır atomları veya üçten fazla atom içeren sistemlere uygulanması pratikte oldukça güçtür. Bunun zor olmasının başında özellikle çok büyük bilgisayar zamanı ve hafızası gereksinimi gelmektedir. Bu gibi güçlükleri ortadan kaldırmak için son yıllarda yaygın olarak kullanılan ve dalga fonksiyonunun sadece reel kısmının yayılımına dayanan bir metot Gray ve Balint Kurti tarafından geliştirilmiştir [21]. Reel dalga paketi metodu olarak adlandırılan bu metot, her bir zaman adımı için Hamiltonyen operatörünün dalga fonksiyonu üzerinde bir tek operasyonunu gerektirdiği için bilgisayar zamanı açısından da oldukça büyük avantaj sağlamaktadır.

Reaksiyon kinetiğinin en önemli amacı; kimyasal reaksiyonlar (esnek saçılma, inelastik saçılma, reaktif saçılma ve foto ayrışma) için reaksiyon ihtimaliyetleri, tesir kesitleri, reaksiyon hız sabitleri ve geçiş durumu parametrelerini hesaplamak ve oldukça pahalı olan deneysel tekniklere alternatif teori ve algoritmalar geliştirmektir [68].

Kimyasal bir reaksiyonda gelen atomun enerjisi hedef molekülün kimyasal bağını koparacak kadar büyük değilse esnek (elastik) veya esnek olmayan (inelastik) saçılma meydana gelir. Esnek saçılma hedef molekülün kuantum durumlarında bir değişiklik olmaması durumunda, inelastik saçılmada ise hedef molekülün farklı kuantum durumlarına uyarılması durumunda gerçekleşir. İnelastik saçılmada, gelen atomun öteleme hareketi ile hedef molekülün titreşim, dönme ve elektronik durumları arasında bir enerji alış verişi meydana gelir. Ancak yük veya atom alış verişi oluşmaz. Bu tür saçılma olayları genel olarak; dönme, titreşim ve elektronik durumlarının uyarılması ile ilgilenir. Gelen atomun enerjisinin hedef molekülün kimyasal bağını koparacak kadar büyük olması durumunda ise reaktif saçılma veya foto-ayrışma meydana gelir. Reaktif saçılma kimyasal bağın bozulması ile gelen atom, moleküldeki atomlardan herhangi biri ile yeni bir bağ oluşturmasıdır. Foto ayrışma olayında ise kimyasal bağların kopması ile molekül tamamen parçalanır [69]. Foto ayrışma olayı molekülün taban elektronik durumdan daha üst elektronik durumlara uyarılması ve burada ayrışması olayıdır. Elektronik durumların uyarılması titreşim ve dönme durumlarına göre daha yüksek enerji gerektiren bir olaydır.

Genellikle dönme ve titreşim durumlarının uyarılması birlikte oluşur. Fakat çok düşük öteleme enerjisi titreşim durumlarının uyarılması için yeterli olmayabilir.

Atomlar arasındaki bağların bozulduğu ve yeni bağların oluştuğu kimyasal reaksiyonlarda kuantum mekaniksel bilgilerin elde edilmesi, reaksiyonun oluşması ve kontrol edilmesi açısından önemlidir. Bu nedenle atom-molekül veya molekül-molekül etkileşmelerini incelemek için teorik metodlara ihtiyaç duyulmaktadır. Teorik metodlar gelişim sırasına göre, klasik, yarı-klasik ve kuantum mekaniksel olmak üzere üçe ayrılır.

Kimyasal reaksiyonların klasik olarak incelenmesinde bütün atom ve moleküllerin hareketleri (öteleme, titreşim ve dönme hareketleri) klasik mekaniğin kanunlarına göre incelenmektedir. Atom ve moleküllerin hareketleri için çeşitli başlangıç şartları dikkate alınarak, Newton'nun hareket denklemleri çözülmekte ve bütün başlangıç durumları üzerinden ortalama alınarak, bazı fiziksel büyüklükler elde edilmektedir [70]. Yarı klasik ile amaç, bir takım kuantum mekaniksel özellikleri (sıfır nokta enerjisi gibi) hesaba katmak, fakat bununla birlikte metotta atom ya da molekülün öteleme özellikleri klasik olarak, titreşim ve dönme hareketleri ise kuantum mekaniksel olarak ele alınmaktadır [71]. Tamamen kuantum mekaniksel olan saçılma problemlerinin kuantum mekaniksel teorilere dayanan metodlar ile incelenmesi gerekir. Ancak kuantum mekaniksel incelemeler zamandan bağımsız ve zamana bağlı Schrödinger dalga denkleminin çözümünü gerektirdiği için genellikle bilgisayarların gelişimine paralel olarak ilerlemektedir [72].

3.1. Zamandan Bağımsız Kuantum Metodu

Zamandan bağımsız Schrödinger denklemi bir sınır değer problemidir ve birçok sistem için tam olarak çözümü mevcuttur [63,73]. Zamandan bağımsız Schrödinger denklemini çözmek için genel olarak iki metod geliştirilmiştir. Bunlardan ilki varyasyon prensibine dayanan ve matrislerin köşegen hale getirilmesini gerektiren metoddur. Bu metotta sistemin hareketini tanımlayan dalga fonksiyonu bir baz seti cinsinden seriye açılır. Sınır şartlarının uygulanması ve Hamiltonyen matrisinin köşegen hale getirilmesi ile açılım katsayıları ve enerji özdeğerleri elde edilir. Açılım katsayıları cinsinden elde edilen dalga fonksiyonunun asimptotik davranışından saçılma genlikleri elde edilir ve bu genliklerin

mutlak kareleri reaksiyon ihtimaliyetlerini verir. Fakat bu metotta reaksiyona giren atomların kütleleri ve sayıları arttıkça daha çok baz vektörünün kullanılması gerekir. Bu ise Hamiltonyen matrisinin boyutunu artırır ve köşegen hale getirilmesini güçleştirir. Zamandan bağımsız kuantum metodunda ikinci çözüm yolu ise zamandan bağımsız Schrödinger denkleminin tekrarlanan integrasyonudur. Bu Schrödinger denkleminin ayrı çözümünü gerektirmesidir. Zamandan bağımsız kuantum metodu kullanılarak, kuantum seviyeleri arasındaki reaksiyon olasılıklarının, tesir kesitlerinin ve reaksiyon hız sabitlerinin hesaplanması için atom-iki atom reaksiyonlarına dayanan birçok çalışma yapılmıştır [74,75].

3.1.1 Kapalı Bağlaşım-Bağlaşım Kanal Metodu

Zamandan bağımsız Schrödinger denklemini çözmek için geliştirilen Kapalı-Bağlaşım-Bağlaşım Kanal metodunda, öncelikle en iyi Jacobi koordinat sisteminde ifade edilen A atomu ile BC molekülü arasındaki etkileşme potansiyeli tanımlanır. Jacobi koordinat sisteminde R , A atomu ile BC molekülü arasındaki uzaklığı; r ise BC molekülünün atomları arasındaki mesafeyi, Θ ise R ve r arasındaki açıyı göstermektedir. Etkileşme potansiyeli bu koordinat sistemi yardımıyla ifade edildikten sonra, yine Jacobi koordinat sistemi kullanılarak A-BC sistemine ait Hamiltonyen ifadesi ve toplam dalga fonksiyonu tanımlanır. Çünkü zamandan bağımsız Schrödinger denklemi

$$\hat{H}\Psi^J = E\Psi^J \quad (3.1.1)$$

şeklinde Hamiltonyen operatörünün dalga fonksiyonu üzerine defalarca uygulanmasını gerektirir.

A+BC etkileşmesinde, toplam enerji (E) ve toplam açısal momentum (J) etkileşme boyunca sabit kalır. Bu nedenle (3.1.1) denkleminin her bir J ve E değeri için ayrı çözülmesi gerekir [76]. Bağlaşım-Kanal yaklaşımında herhangi bir J değeri için (3.1.1) denkleminin çözümü olan dalga fonksiyonu, $\hat{H}$ ile yerdeğiştirme özelliğine (komütatif)

sahip olan $\hat{J}^2$ ve $\hat{A}^2$ operatörlerinin öz fonksiyonları cinsinden bir seriye açılabilir ve böylece sistemi temsil eden dalga fonksiyonu tanımlanmış olur. Sistem için tanımlanmış dalga fonksiyonuna Hamiltonyen operatörü uygulanarak (3.1.1) denklemi herbir J ve enerji değeri için çözülmüş olur.

Ancak kapalı bağlaşım açılımında, dalga fonksiyonu tanımlanırken N tane baz fonksiyonu kullanılırsa, o zaman çözülmesi gereken N tane 2. mertebeden diferansiyel denklem var demektir. Enerji değeri, molekülün titreşim-dönme enerjisinden küçük olduğu durumlar ($E < \varepsilon_{vj}$) ise kuantum durumları kapalı kanal olarak adlandırılır. Bir kuantum durumunun kapalı ya da açık olması, iki atomlu molekülün söz konusu kanala uyarılıp uyarılamayacağını gösterir. İki atomlu bir molekülde her bir titreşim durumunun en az 10 ile 20 arasında dönme kuantum durumu vardır [77]. Her bir j dönme kuantum durumu için Ω 'nın farklı değerleri ile birlikte $2j+1$ durum olacağından iki atomlu bir molekülün ilk titreşim enerji seviyesine eşit bir enerjide molekül uyarıldığı zaman gerekli olan kuantum mekaniksel denklemlerin çözümü kolayca yapılabilir. Fakat ikinci titreşim seviyesindeki bir enerji değerinde 300 ile 500 arasında çiftlenimli denklemin çözülmesi gerekir. Literatürdeki en iyi hesaplamalar 600 kanala kadar verilmektedir [77].

3.2. Zamana Bağlı Kuantum Modeli

3.2.1. Zamana Bağlı Schrödinger Dalga Denkleminin Çözüm Metodları

Kuantum mekaniğinde herhangi bir t anında fiziksel bir sistemin durumu Ψ dalga fonksiyonu ile tanımlanır. Zamana bağlı Schrödinger denkleminin çözümünü açıklayabilmek için bir A atomu ile BC molekülü arasındaki etkileşme problemini ele alalım. Bu durumda, zamana bağlı Schrödinger denklemi en basit şekliyle,

$$\hat{H}\psi(R, r, t) = i\hbar \frac{\partial \psi(R, r, t)}{\partial t} \quad (3.1.2)$$

olarak yazılabilir. Bu denklemin analitik olarak çözümü

$$\Phi(\mathbf{r}) = \exp\left[\frac{-i\hat{H}t}{\hbar}\right] \Phi(\mathbf{r}=0) = \hat{U}(\mathbf{r}, \tau) \Phi(\mathbf{r}=0) \quad (3.1.3)$$

olur. Burada $\hat{U}(\mathbf{r}, \tau) = \exp\left[\frac{-i\hat{H}\tau}{\hbar}\right]$ zamana bağlı bir yayılım operatörü olup dalga paketini

$t=0$ başlangıç anından $t=\tau$ zaman adımına yayılımını sağlar. Herhangi bir t anındaki $\Phi(\mathbf{r})$ dalga fonksiyonuna τ süresince üstel operatör uygulandığında, bu süre sonundaki yeni dalga fonksiyonumuz

$$\Phi(\mathbf{r}+\tau) = \exp\left[\frac{-i\hat{H}\tau}{\hbar}\right] \Phi(\mathbf{r}) \quad (3.1.4)$$

şeklinde olur. Başlangıç dalga fonksiyonu üzerine uygulanmakta olan Hamiltonyen operatörü komütatif olmayan iki operatör (kinetik ve potansiyel enerji operatörleri) içermektedir. Hamiltonyen operatörünün köşegen hale getirilmesi zamandan bağımsız Schrödinger denkleminin çözümünü gerektirdiğinden Hamiltonyen operatörünün köşegen hale getirerek Denklem (3.1.2) yi çözmek özellikle geniş boyutlu problemler için kolay

değildir. Bunun yerine $(-i \hat{H} \tau)$ üstel ifade argümanı bir polinom cinsinden seriye açılabilir. Üstel ifade Taylor serisi cinsinden seriye açılabilir [78]. Ancak bu seri açılımdan sonra, zamana bağlı Schrödinger dalga denkleminin çözümü için, Hamiltonyen operatörünün dalga fonksiyonu üzerine defalarca uygulanması gerekir. Bu denklemin pratikte uygulanması güçtür. Çünkü çok küçük zaman adımlarını kullanarak (femtosaniye) çok geniş zaman aralıklarına kadar dalga fonksiyonu yayılımının tekrarlanması ihtiyacı ve aynı zamanda dalga fonksiyonu üzerine Hamiltonyen operatörünün tekrarlanan operasyonunun kullanımı oldukça zorlaştırmaktadır. Ayrıca Taylor serisinin pratik uygulamalar için belli bir noktadan sonra kesilmesi gereklidir. Bu ise dalga fonksiyonunun sahip olması gereken zaman tersinirliği özelliğini ortadan kaldırdığı için fiziksel olarak uygun olmayan sonuçlar doğurur. Bu nedenle değişik yaklaşımlar ileri sürülmüştür. Zamana bağlı kuantum metodu bir model potansiyel kullanılarak ilk olarak Mazur ve Rubin tarafından denenmiştir [79]. Daha sonra McCullogh ve Wyatt, kolineer bir reaksiyon için zamana bağlı Schrödinger denklemini çözdüler [80]. Aşkar ve Çakmak ikinci mertebeden türevleri ihtiva eden bir yayılım metodunun Crank-Nicholson yayılım metodu ile aynı sonuçları verdiği ve bu yeni tekniğin çok hızlı olduğunu gösterdi [64]. Bu yeni teknikte, Aşkar ve Çakmak (3.1.3) te görülen ve $t=0$ anındaki dalga fonksiyonunu t anında dalga fonksiyonuna dönüştüren ifadeyi Taylor serisine açarken, sadece doğrusal terimlerin kullanımının yeterli olacağını ifade etmişlerdir [64]. Böylece ikinci mertebeden yayılım metodunda hem dalga fonksiyonunun normu, hem de enerjisi korunur. İkinci mertebeden yayılım metodunda yakınsaklığın sağlanması için Δt , zaman adımı, yeterince küçük seçilmesi gerekir. Pratikte $\Delta t = \frac{0,2\hbar}{E_{\max}}$ seçiminin iyi sonuç verdiği görülmüştür. Ancak zaman adımının çok küçük seçilmesi çok boyutlu problemlere bu metodun uygulanmasını zorlaştırmaktadır. Diğer taraftan, Taylor serisi açılımındaki yüksek mertebeden terimlerin ihmal edilmesinden dolayı hatalar zamanla artmaktadır.

Genellikle sayısal uygulamalarda zamana bağlı Schrödinger denkleminin çözümünde sonlu koordinat aralıkları kullanılmaktadır. Halbuki dalga fonksiyonunun geniş yayılım zamanları için hesaplanması gerekir. Bu bakımdan sonlu bir koordinat aralığının sonunda dalga fonksiyonunun yansımaları engellemek için negatif üstel sönümlü bir potansiyel kullanılır. Bu metotta böyle bir potansiyelin kullanılması ile normdaki hata üstel olarak

artmaktadır. Normalizasyonun artması kuantum fiziği postulatlarına aykırı bir durumdur. Bundan dolayı Feit ve arkadaşları kinetik enerji operasyonunu hesaplamak için Fourier metodunu ve zamana bağlı yayılım için de kendilerinin geliştirdiği ve Split (ayırma) operatör adı verdikleri bir metot kullandılar [65]. Bu metotta ise, Hamiltonyen operatörü zamandan bağımsız ise, basitçe $\hat{H}$ operatörü yerine $\hat{H} = \hat{T} + \hat{V}$ olarak alınabileceğini ifade ettiler. Split metodunda hata miktarı, alınan zaman aralığı $(\Delta t)^3$ ile değiştiği görülmektedir. Literatürde yapılan çalışmalarda $\Delta t < \frac{\pi\hbar}{3\Delta V}$ şeklinde yeterince küçük seçildiğinde iyi sonuçların elde edileceği görülmüştür [81-84]. Ayrıca bu metot bir negatif potansiyelin kullanımına uygundur. Ancak hamiltonyen operatörünün dalga fonksiyonu üzerine uygulanması sırasında sürekli değişkenlerden kesikli değişkenlere geçerken, N iterasyon sayısı olmak üzere, $M \log N$ ile artan hatalar oluşmaktadır. Bu gelişmelerin yanında, Kosloff ve Kosloff zamana bağlı Schrödinger denkleminin hızlı Fourier dönüşümü metodu ve Chebychev açılım metodu kullanılarak çok etkin bir şekilde çözülebileceğini gösterdiler [67]. Günümüzde bizimde kullandığımız metot Chebychev metodu olup, bu metot ile (3.1.3) deki üstel ifade aşağıdaki gibi uygulanır.

3.2.1.1. Üstel Operatörün Chebychev Polinomları Cinsinden Açılımı

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

$$\Psi(\mathbf{r}, t) = \exp\left[-\frac{i\hat{H}t}{\hbar}\right] \Psi(\mathbf{r}, 0) = \hat{U}(\mathbf{r}, t) \Psi(\mathbf{r}, 0) \quad (3.1.5)$$

şeklinde yazılabilir. Denklem (3.1.5) deki üstel ifade trigonometrik fonksiyonlar cinsinden

$$\Psi(\mathbf{r}, t) = \exp\left[-\frac{i\hat{H}t}{\hbar}\right] \Psi(\mathbf{r}, 0) = \cos\left[\frac{\hat{H}t}{\hbar}\right] \Psi(\mathbf{r}, 0) - i \sin\left[\frac{\hat{H}t}{\hbar}\right] \Psi(\mathbf{r}, 0) \quad (3.1.6)$$

olarak yazılabilir ya da

$$U(\mathbf{r}, t) = \exp\left[\frac{-i\hat{H}t}{\hbar}\right] = \cos\left[\frac{\hat{H}t}{\hbar}\right] - i \sin\left[\frac{\hat{H}t}{\hbar}\right] \quad (3.1.7)$$

ifadesine ulaşılır. (3.1.7) denklemindeki trigonometrik ifadeler Chebychev polinomları cinsinden açılabilir.

Chebychev polinomları

$$T_n(x) = \cos(n \arccos x) \quad -1 \leq x \leq 1 \quad (3.1.8)$$

olarak tanımlanabilir ve bu polinomların birkaçı

$$\begin{aligned} T_0(x) &= 1 \\ T_1(x) &= x \\ T_2(x) &= 2x^2 - 1 \end{aligned} \quad (3.1.9)$$

şeklinde yazılabilir [85]. Chebychev tekrarlama bağıntısı ise,

$$T_{n+1}(x) = 2xT_n(x) - T_{n-1}(x) \quad (3.1.10)$$

olarak verilebilir [86]. Bu tekrarlama bağıntısının işlemesi için başlangıçtaki ilk birkaç terimin bilinmesi gerekmektedir. Chebychev polinomlarında ortogonalite bağıntısı ise

$$\begin{aligned}
\int_{-1}^1 T_n(x) T_m(x) \frac{dx}{\sqrt{1-x^2}} &= 0 \quad \text{eğer } n \neq m \\
&= \frac{\pi}{2} \quad \text{eğer } n=m \neq 0 \\
&= \pi \quad \text{eğer } n=m=0
\end{aligned} \tag{3.1.11}$$

olarak verilir [87]. Gradshteyn ve Ryzhink [88] Chebychev polinomları ile Bessel fonksiyonları arasında;

$$\int_0^1 T_{2n+1}(x) \sin ax \frac{dx}{\sqrt{1-x^2}} = (-1)^n \frac{\pi}{2} J_{2n+1}(a) \tag{3.1.12}$$

$$\int_0^1 T_{2n}(x) \cos ax \frac{dx}{\sqrt{1-x^2}} = (-1)^n \frac{\pi}{2} J_{2n}(a) \quad a > 0. \tag{3.1.13}$$

şeklinde bir ilişki olduğunu göstermiştir. Denklem (3.1.13) $T_{2n+1}(x)$ e göre tek iken $T_{2n}(x)$ ise çifttir. Bu nedenle denklem (3.1.13) ve (3.1.12) deki her iki integral de çifttir. (3.1.13) ve (3.1.12) denklemlerininin sınırlarını (3.1.11) denkleminde benzeterek;

$$\begin{aligned}
\int_{-1}^1 T_{2n+1}(x) \sin ax \frac{dx}{\sqrt{1-x^2}} &= (-1)^n \pi J_{2n+1}(a) \\
\int_{-1}^1 T_{2n}(x) \cos ax \frac{dx}{\sqrt{1-x^2}} &= (-1)^n \pi J_{2n}(a) \quad a > 0
\end{aligned} \tag{3.1.14}$$

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

$$\sin ax = \sum_{n=0}^{\infty} C_{2n+1}^s T_{2n+1} \quad (3.1.15)$$

olarak yazılabilir. Denklem (3.1.15) deki katsayı

$$C_{2n+1}^s = \frac{2}{\pi} \int_{-1}^1 T_{2n+1} \sin ax \frac{dx}{\sqrt{1-x^2}} = (-1)^n 2J_{2n+1} \quad (3.1.16)$$

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

$$\cos ax = \sum_{n=0}^{\infty} C_{2n}^c T_{2n} \quad (3.1.17)$$

olarak yazılabilir. Burada

$$C_0^c = \frac{1}{\pi} \int_{-1}^1 \cos ax \frac{dx}{\sqrt{1-x^2}} = J_0 \quad n=0 \text{ için} \quad (3.1.18)$$

$$C_{2n}^c = \frac{2}{\pi} \int_{-1}^1 T_{2n} \cos ax \frac{dx}{\sqrt{1-x^2}} = (-1)^n 2J_{2n} \quad n>0 \text{ için} \quad (3.1.19)$$

olurlar.

Matematikte en basit üstel ifade olan;

$$\exp iax = \cos ax + i \sin ax \quad (3.1.20)$$

benzerliğinden (3.1.15) ve (3.1.17) denklemlerinin kullanılması ile [87]

$$\begin{aligned} \exp iax &= \sum_{n=0}^{\infty} C_{2n}^c \frac{(iax)^{2n}}{(2n)!} + i \sum_{n=0}^{\infty} C_{2n+1}^s \frac{(iax)^{2n+1}}{(2n+1)!} \\ &= C_0^c \frac{(iax)^0}{0!} + i C_1^s \frac{(iax)^1}{1!} + C_2^c \frac{(iax)^2}{2!} + i C_3^s \frac{(iax)^3}{3!} + C_4^c \frac{(iax)^4}{4!} + i C_5^s \frac{(iax)^5}{5!} \\ &= J_0 \frac{(iax)^0}{0!} + i 2J_1 \frac{(iax)^1}{1!} + (-1) \frac{(iax)^2}{2!} J_2 + i (-1) \frac{(iax)^3}{3!} J_3 \\ &\quad + (-1)^2 \frac{(iax)^4}{4!} J_4 + i (-1)^3 \frac{(iax)^5}{5!} J_5 \\ &= \sum_{n=0}^{\infty} (-1)^n c_n J_n \frac{(iax)^n}{n!} \end{aligned} \quad (3.1.21)$$

ifadesi elde edilir. Burada

$$c_0=1$$

$$c_k=2 \quad n \geq 1 \quad \text{için} \quad (3.1.22)$$

Denklem (3.1.5) deki trigonometrik ifade (3.1.21) deki gibi Chebychev polinomları cinsinden yazıldığında çok sayıda matematiksel işlem yapmak gerekmektedir. Oysaki Denklem (3.1.5) deki Hamiltonyen operatörü uygun bir fonksiyon cinsinden yazılırsa, denklem Euler cinsinden açıldığında kosinüs terimi ortadan kaldırılabilir. Bunun için Hamiltonyen operatörü,

$$f(\hat{H}_s) = -\frac{\hbar}{\tau} \cos^{-1}(\hat{H}_s) \quad (3.1.23)$$

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

$$i\hbar \frac{\partial \Phi_f}{\partial t} = f(\hat{H}_s) \Phi_f \quad (3.1.24)$$

olarak yazılabilir. Denklem (3.1.24) de 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 (3.1.5) denklemi

$$\Phi_f^R(+\tau) = 2\hat{H}_s \Phi_f^R - \Phi_f^R(-\tau) \quad (3.1.25)$$

olur. (3.1.25) denklemindeki R üst indisi dalganın sadece reel kısmının alındığını belirtmektedir. Denklem (3.1.25) dalganın zamana bağlı olarak yayılımını göstermektedir.

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

Denklem (3.1.25) 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

$$\Phi_f^R(\tau) = \hat{A} \hat{H}_s \Phi_f^R(\tau) - \hat{A} \Phi_f^R(-\tau) \quad (3.1.26)$$

ifadesi ile göstermiştir [88]. Denklem (3.1.26) da 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 $a_x(\tau) = \exp\left[-c_x(\tau - x_a)\right]$ ve diğer durumlarda ise $a_x=1$ değerine sahiptir.

Denklem (3.1.26) ile verilen iterasyonun başlatılabilmesi için başlangıç dalga paketinin bilinmesi gerekir. Başlangıç dalga paketi

$$\Phi_{f,k=0}^R(R',r') = \Re \Phi_{\Omega}^J(R',r',t=0) \quad (3.1.27)$$

ifadesi ile verilir. Burada R' atom ile molekülün kütle merkezi arasındaki uzaklık ve r' ise molekül arasındaki uzaklıktır. J toplam açısal momentum kuantum sayısı olup Ω ise J nin cisim merkezli koordinat sisteminde z eksenini üzerindeki izdüşümüdür. k ise iterasyon sayısıdır. Denklem (3.1.27) de $t=0$ anındaki başlangıç dalga fonksiyonu Jacobi koordinatları cinsinden

$$\Phi_{\Omega}^J(R', r', t=0) = \exp[-ikR'] f(R') \varphi_{i,\Omega}(r') = g(R) \varphi_{i,\Omega}(r') \quad (3.1.28)$$

olarak verilir. Burada üstel ifade dalgaya reaksiyon koordinatı boyunca bir momentum sağlarken, $f(R')$ ise dalga fonksiyonunun şeklini belirler. Bu fonksiyon Gausiyen [89] ya da sinüs [90] tipinde bir fonksiyon olabilir. $\varphi_{i,\Omega}(r')$ başlangıçtaki molekülün dönme-titreşim özfunksiyonlarıdır.

Denklem (3.1.24) ile verilen Schrödinger denkleminin çözümü

$$\begin{aligned} \Phi_f(t) &= \exp\left[-if\left(\hat{H}_s\right)t/\hbar\right]\Phi_f(t=0) \\ &= \left[\cos\left(\sqrt{\hat{H}_s}t/\hbar\right) - i\sin\left(\sqrt{\hat{H}_s}t/\hbar\right)\hat{H}_s\right]\Phi_f(t=0) \end{aligned} \quad (3.1.29)$$

şeklindedir. Bu denkleme (3.1.23) denkleminin yazılması ile $t=\tau$ anındaki dalga fonksiyonu

$$\begin{aligned} \Phi_f(t) &= \left[\hat{H}_s - i\sin\left(\arccos\left(\sqrt{\hat{H}_s}\right)\sqrt{\hat{H}_s}\right)\hat{H}_s\right]\Phi_f(t=0) \\ &= \left[\hat{H}_s + i\sin\left(\arccos\left(\sqrt{\hat{H}_s}\right)\sqrt{\hat{H}_s}\right)\hat{H}_s\right]\Phi_f(t=0) \\ &= \left[\hat{H}_s + i\sqrt{1-\hat{H}_s^2}\right]\Phi_f(t=0) \end{aligned} \quad (3.1.30)$$

olarak elde edilir.

Birinci iterasyon ($k=1$) için;

$$\Phi_{f,k=1}^R(R', r') = \hat{A}\mathcal{R}\Phi_{\Omega}^J(R', r', t=\tau)$$

$$\begin{aligned}
&= \hat{A} \Re \left[\hat{H}_s + i\sqrt{1-\hat{H}_s^2} \right] \Phi_{\Omega}^J R', r', t=0 \\
&= \hat{A} \hat{H}_s \Phi_{f,k=0}^R - \left[\sqrt{1-\hat{H}_s^2} \right] \Im \Phi_{\Omega}^J R', r', t=0
\end{aligned} \tag{3.1.31}$$

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 denklemde 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

$$\sqrt{1-x^2} = \sum_n c_n T_n(x) \tag{3.1.32}$$

ifadesi ile verilir. Burada $T_n(x)$ Chebychev polinomlarıdır. (3.1.32) denkleminde eşitliğin her iki tarafını $T_m(x)/\sqrt{1-x^2}$ ile çarpar x üzerinden integral alınırsa,

$$\int_{-1}^1 T_m(x) \sqrt{1-x^2} dx = c_m \frac{\pi}{2} \left[\frac{1}{2} + \delta_{m,0} \right] \tag{3.1.33}$$

eşitliği elde edilir. Burada Chebychev polinomlarındaki ortogonalite bağıntısı kullanıldı [87].

$$\int_{-1}^1 T_m(x) T_n(x) \frac{dx}{\sqrt{1-x^2}} = \frac{\pi}{2} \delta_{m,n} \quad m, n \geq 0 \quad (3.1.34)$$

Tek değerli m değerleri için (3.1.33) integralinin sıfır olduğu açıktır. $m=2k$ çift değerleri için ise,

$$\begin{aligned} T_{2k}(x) &= \cos(2k \arccos x) = \cos^2(k \arccos x) - \sin^2(k \arccos x) \\ &= 2 \cos^2(k \arccos x) - 1 = 2T_k^2(x) - 1 \end{aligned} \quad (3.1.35)$$

ifadesini elde ederiz. Elde edilen bu ifade (3.1.33) denkleminde kullanılıp

$$\begin{aligned} \frac{\pi}{2} \delta_{k,0} + \delta_{k,0} c_{2k} &= \int_{-1}^1 T_{2k}(x) dx = \int_{-1}^1 (2T_k^2(x) - 1) dx \\ &= 2 \int_{-1}^1 T_k^2(x) dx - 2 = 2 \left\{ 1 - \frac{1}{4k^2 - 1} \right\} - 2 = -\frac{2}{4k^2 - 1} \end{aligned} \quad (3.1.36)$$

eşitliği elde edilir. Burada

$$c_0 = \frac{2}{\pi} \quad c_{2k} = -\frac{2}{\pi} \frac{2}{4k^2 - 1} \quad k \geq 1 \quad (3.1.37)$$

dir ve sonuç olarak Denklem (3.1.30) veya (3.1.32) deki karekök ifadesi

$$\sqrt{1-x^2} = \frac{2}{\pi} \left[1 - 2 \sum_{n=1}^{\infty} \frac{T_{2n}(x)}{4n^2 - 1} \right] \quad (3.1.38)$$

şeklinde yazılabilir [88].

Denklem (3.1.31) de ikinci terim (karekök içindeki terim) Chebychev polinomları cinsinden (3.1.38) 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.

3.2.1.3. Reel Dalga Paketi Yaklaşımı

Chebychev polinomları cinsinden açılım metodu dalga fonksiyonun sonlu grid noktalarından yansımaları engellemek için kompleks yok edici potansiyelin kullanılmasına izin verir. Ayrıca genlik ve fazdaki hata Hamiltonyen'in bütün enerji öz değerleri üzerinde eşit olarak dağılmaktadır. Bu nedenle metod doğru sonuçlar vermektedir. Ancak, ağır atomlu sistemlere uygulandığında enerji özdeğerlerinin aralığı $E_{\max} - E_{\min}$ artacağından, Chebychev açılımındaki terimlerin sayısı, anormal derecede artacaktır [91]. Bu nedenle son yıllarda kullanılmaya başlanan ve Chebychev açılımından çok daha etkili olan reel dalga paketi metodu geliştirilmiştir. Bu metotta (3.1.26) denkleminde görüldüğü gibi dalga fonksiyonunun sadece reel kısmı fiziksel olarak önemlidir. Dalga fonksiyonunun sadece reel kısmının kullanılması, hem kullanılan bilgisayar hafızası hem de bilgisayar zamanı açısından büyük avantajlar sağlamaktadır [21] Dolayısıyla $(t + \Delta t)$ anındaki dalga fonksiyonu t anından dalga fonksiyonu cinsinden

$$\begin{aligned} \psi(R, \gamma, t + \Delta t) &= e^{\left[-i \hat{H} \Delta t / \hbar \right]} \Psi(R, \gamma, t) \\ &= \left\{ \cos \left[\frac{\hat{H} \Delta t}{\hbar} \right] - i \sin \left[\frac{\hat{H} \Delta t}{\hbar} \right] \right\} \Psi(R, \gamma, t) \end{aligned} \quad (3.1.38)$$

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

$$\Psi(R, \gamma, t + \Delta t) = \left\{ \cos \left[\frac{\hat{H}t}{\hbar} \right] + i \sin \left[\frac{\hat{H}t}{\hbar} \right] \right\} \Psi(R, \gamma, t) \quad (3.1.39)$$

şeklinde yazılabilir. (3.1.38) ve (3.1.39) denklemlerinin taraf tarafa toplanması ile

$$\Psi(R, \gamma, t + \Delta t) = -\Psi(R, \gamma, t - \Delta t) + 2 \cos \left[\frac{\hat{H}\Delta t}{\hbar} \right] \Psi(R, \gamma, t) \quad (3.1.40)$$

elde edilir. Bu tekrarlamaya bağıntısı kompleks ifade içermediğinden, $\Psi(R, \gamma, t + \Delta t)$ dalga fonksiyonu reel bir fonksiyondur. Ancak bu haliyle denklemin kullanılması zordur. Denklem (3.1.40) daki trigonometrik fonksiyondan kurtulmak için Hamiltonyen operatörü

$$f \hat{H}_s = -\frac{\hbar}{\Delta \tau} \cos^{-1} \hat{H}_s \quad (3.1.41)$$

şeklinde bir fonksiyon olarak yazılır. Modifiye edilmiş yeni Schrödinger denklemi;

$$i\hbar \frac{\partial \Psi(R, \gamma, t)}{\partial t} = f \hat{H}_s \Psi(R, \gamma, t) \quad (3.1.42)$$

Bu denklemin çözümü

$$\Psi(R, \gamma, t + \Delta t) = -\Psi(R, \gamma, t - \Delta t) + 2 \cos \left[\frac{f(\hat{H}_s)\Delta t}{\hbar} \right] \Psi(R, \gamma, t) \quad (3.1.43)$$

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

$$\begin{aligned}\Psi(R, \gamma, t + \Delta t) &= -\Psi(R, \gamma, t - \Delta t) + 2 \cos \left[\frac{\Delta t}{\hbar} \left(-\frac{\hbar}{\Delta t} \cos^{-1}(\hat{H}_s) \right) \right] \psi(R, \gamma, t) \\ &= -\Psi(R, \gamma, t - \Delta t) + 2 \hat{H}_s \psi(R, \gamma, t)\end{aligned}\quad (3.1.44)$$

elde edilir. Kuantum mekaniğinde, dalga fonksiyonunun sanal kısmının dinamik değişkenlere karşılık gelen operatörlerin ölçülebilir değerleri üzerinde doğrudan bir etkisi yoktur. Bu nedenle yukarıdaki denklemlerden dalga fonksiyonun sanal kısmı çıkarılabilir.

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

olmak üzere dalga fonksiyonun reel kısmı cinsinden yayılım şeması

$$q(R, \gamma, t + \Delta t) = -q(R, \gamma, t - \Delta t) + 2 \hat{H}_s q(R, \gamma, t) \quad (3.1.45)$$

olarak yazılabilir. Dalga fonksiyonunun koordinat aralığı sonlarından yansımaları engellemek için kullanılan yok edici potansiyeli dikkate alındığında yayılım şeması

$$q_{n+1} = \hat{A}(-\hat{A}q_{n-1} + 2 \hat{H}_s q_n) \quad (3.1.46)$$

olarak yazılabilir. Burada $n=1,2,...,N$ olmak üzere tekrarlama sayacıdır. $\hat{A}$ dalga fonksiyonunun koordinat aralığı sonlarından yansımaları engellemek için kullanılan yok edici potansiyeldir. Tekrarlama bağıntısını başlatmak için ilk iki değer

$$q_0 = \text{Re} \left[\psi(R, \gamma, t) \right] \quad (3.1.47)$$

$$q_1 = \hat{A} \left(\hat{H}_s q_0 - \sqrt{1 - \hat{H}_s^2} p_0 \right) \quad (3.1.48)$$

olarak alınmaktadır. $\sqrt{1 - \hat{H}_s^2}$ operatörünün dalga fonksiyonu üzerine etkisi Chebychev açılımı metodu kullanılarak hesaplanabilir.

$$\sqrt{1 - \hat{H}_s^2} p_0 = \frac{2}{\pi} \left[1 - 2 \sum_{s=1}^{s_{\max}} (4s^2 - 1)^{-1} T_{2s}(\hat{H}_s) \right] p_0 \quad (3.1.49)$$

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

$$\hat{H}_s = a_s \hat{H} + b_s \quad (3.1.50)$$

şeklinde yapılır. Burada $a_s = 2/\Delta E$ ve $b_s = -1 - a_s E_{\min}$ ile verilir. $E_{\min}$ ve $E_{\max}$, $\hat{H}$ operatörünün özdeğer aralığı ve $\Delta E = E_{\max} - E_{\min}$ dir. Denklem (3.1.46) daki iterasyonda görüldüğü gibi dalga fonksiyonunun yayılımı her bir zaman adımı için sadece $\hat{H}_s$ operatörünün bir defa q_n fonksiyonu üzerine etkisi yeterlidir. Bu durum, elde edilmek istenen kuantum mekaniksel büyüklüklere ulaşmada zaman açısından büyük bir avantaj sağlar.

4. HAMILTONYEN OPERATÖRÜ

Hamiltonyen operatörü herhangi bir kuantum mekaniksel sistemi için toplam enerji operatörü olup, kinetik ve potansiyel enerji operatörlerinin toplamından oluşur. Yani bir A atomu ile bir BC molekülünün etkileşmesinde toplam açısal momentumun $J \neq 0$ değerleri için Hamiltonyen operatörü cisim merkezli koordinat sisteminde

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2\mu_R} \frac{\partial^2}{\partial R^2} - \frac{\hbar^2}{2\mu_r} \frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{\hat{L}^2}{2\mu_R R^2} + \frac{\hat{j}^2}{2\mu_r r^2} + V(R, r, \gamma) \quad (4.1)$$

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 eksenine R Jacobi vektörüne paralel olarak seçilir ve BC iki atomlu molekülü ise (x,z) düzlemine yerleştirilir. Cisim merkezli referans sisteminde (4.1) denklemindeki Hamiltonyen ifadesinde $\hat{L}^2$ operatörü yerine

$$\hat{L}^2 = (\hat{J} - \hat{j})^2 = (\hat{J}^2 + \hat{j}^2 - 2\hat{J}_z \hat{j}_z) - (\hat{J}_+ \hat{j}_- + \hat{J}_- \hat{j}_+) \quad (4.2)$$

ifadesi yazılabilir [92,93]. Burada $\hat{J}_z$ ve $\hat{j}_z$, toplam açısal momentum operatörü $\hat{J}$ ve $\hat{j}$ 'nin cisim merkezli koordinat sisteminde z eksenine üzerindeki izdüşümleridir ve $\hat{J}^2$ toplam açısal momentum operatörü $\hat{J}_z$ ve $\hat{J}_\pm$ operatörleri ile komütatiftir. (4.2) denklemindeki (+) ve (-) indisleri yükseltme ve alçaltma operatörlerini gösterir ve ilgili operatörler

$$\hat{J}_\pm = \hat{J}_x \pm i \hat{J}_y \quad \text{ve} \quad \hat{j}_\pm = \hat{j}_x \pm i \hat{j}_y \quad (4.3)$$

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

$$\hat{J}^2 |J, \Omega, M\rangle = \hbar^2 J(J+1) |J, \Omega, M\rangle \quad (4.4)$$

$$\hat{J}_z |J, \Omega, M\rangle = \hbar \Omega |J, \Omega, M\rangle \quad (4.5)$$

$$\hat{J}_\pm |J, \Omega \pm 1, M\rangle = \hbar \lambda_{J\Omega}^\pm |J, \Omega \pm 1, M\rangle \quad (4.6)$$

olarak yazılır [94]. Burada $J = 0, 1, 2, \dots$ ve $\Omega = -J, \dots, 0, \dots, +J$ değerlerini alır ve $\lambda_{J\Omega}^\pm = \sqrt{J(J+1) - \Omega(\Omega \pm 1)}$ ile tanımlanır [95]. M, J nin uzay merkezli z ekseninde izdüşümü ve Ω ise J ve aynı zamanda j nin cisim merkezli z ekseninde izdüşümüdür. J toplam açısal momentumun cisim merkezli ve uzay merkezli koordinat sisteminde z ekseninde izdüşümleri Şekil 4.1 de gösterilmiştir.

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

$$W_{\Omega, \Omega'}^{Jj} = \left[J(J+1) + j(j+1) - 2\Omega^2 \right] \delta_{\Omega, \Omega'} - \lambda_{J\Omega}^+ \lambda_{j\Omega}^+ \sqrt{1 + \delta_{\Omega 0} \delta_{\Omega, \Omega'+1}} - \lambda_{J\Omega}^- \lambda_{j\Omega}^- \sqrt{1 + \delta_{\Omega 1} \delta_{\Omega, \Omega'-1}} \quad (4.7)$$

olarak elde edilebilir [92, 95, 96]. Elde edilen bu denklemlerin Hamiltonyen ifadesinde kullanılması ile ve bazı cebirsel işlemlerin yapılması sonucunda, Hamiltonyen operatörünün dalga fonksiyonu üzerine etkisi;

$$\begin{aligned}
\hat{H}\psi^{J\Omega}(R,r,\gamma,t) = & \left\{ -\frac{1}{2\mu_R} \frac{\partial^2}{\partial R^2} - \frac{1}{2\mu_r} \frac{\partial^2}{\partial r^2} \right\} \psi^{J\Omega}(R,r,\gamma,t) - \left(\frac{1}{2\mu_R R^2} + \frac{1}{2\mu_r r^2} \right) \\
& \left\{ \frac{1}{\sin \gamma} \frac{\partial}{\partial \gamma} \sin \gamma \frac{\partial}{\partial \gamma} - \frac{\Omega^2}{\sin^2 \gamma} \right\} \psi^{J\Omega}(R,r,\gamma,t) + \frac{1}{2\mu_R R^2} \\
& J(J+1) - 2\Omega^2 \psi^{J\Omega}(R,r,\gamma,t) + V(R,r,\gamma) \psi^{J\Omega} \\
& + C_{\Omega,\Omega-1}^J \psi^{J\Omega-1}(R,r,\gamma,t) + C_{\Omega,\Omega+1}^J \psi^{J\Omega+1}(R,r,\gamma,t)
\end{aligned} \tag{4.8}$$

ifadesi ile verilir. Bu denklemdeki son iki terim

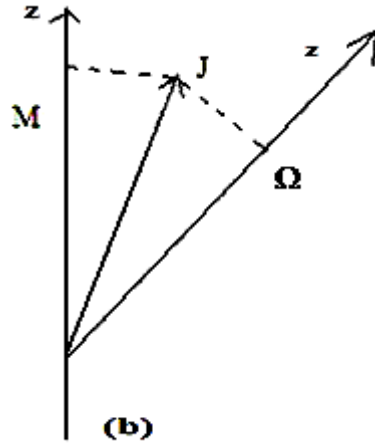
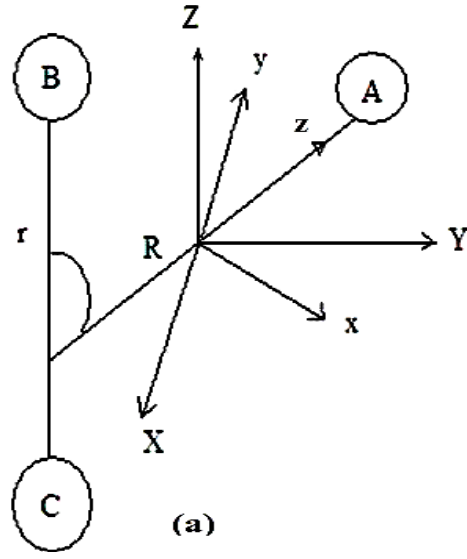
$$C_{\Omega\Omega\pm 1}^J = - \left[J(J+1) - \Omega(\Omega \pm 1) \right]^{\frac{1}{2}} \left[j(j+1) - \Omega(\Omega \pm 1) \right]^{\frac{1}{2}} / R^2 \tag{4.9}$$

ifadeleri ile tanımlanır. Denklem (4.9) deki Ω helissel kuantum sayısı ya da toplam açısal momentumun z eksenini üzerindeki izdüşümüdür. Denklem (4.8) atomik birimler cinsinden yazılmış olup atomik birimler cinsinden indirgenmiş kütleler ise,

$$\mu_R = \frac{m_a m_b + m_c}{m_a + m_b + m_c} \tag{4.10}$$

$$\mu_r = \frac{m_b m_c}{m_b + m_c} \tag{4.11}$$

ile verilir. Denklem (4.8) 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 [97,98].



Şekil 4.1. 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, Ω ise J nin cisim merkezli koordinatta z eksenine üzerindeki izdüşümüdür.)

4.1. Hamiltonyen Operatörünün Dalga Fonksiyonu Üzerine Etkisi

Bütün yayılım metotlarında 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 [99]. 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 mertebeden bir türev operatörü olan radyal kinetik enerji ile γ cinsinden ikinci mertebeden bir türev operatörü olan açısall kinetik enerji terimlerinin toplamından ibarettir. Radyal kinetik enerji operatörü momentum uzayında ve açısall kinetik enerji operatörü ise Legendre polinomlarının baz setini oluşturduğu j -uzayında (DVR- uzayı) lokal çarpım operatörüdür. Bu nedenle kinetik enerji terimlerinin dalga fonksiyonu üzerindeki etkileri ilgili uzaylarda yapılabilir.

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 belirlenir. Daha sonra dalga fonksiyonu üzerindeki etkisi koordinat uzayında bir noktadaki değerinin, o noktada dalga fonksiyonunun aldığı değer ile çarpılmasını gerektirir.

Kinetik enerji operatörü, koordinat uzayında tanımlı ikinci mertebeden bir türev operatörü olan, radyal kinetik enerji ve γ cinsinden ikinci mertebeden bir türev operatörü olan açısall kinetik enerji terimlerinin toplamından ibaret olduğu için herbir operatörün tanımlı olduğu uzaylardaki skaler değerleri belirlenir. Bunun için öncelikle radyal kinetik enerji operatörleri momentum uzayında skaler bir ifadeye sahip olduğundan dolayı, dalga

fonksiyonu Fourier dönüşüm tekniği ile koordinat uzayından momentum uzayına dönüştürülür [65]. Momentum uzayında kinetik enerji operatörü ile dalga fonksiyonu çarpıldıktan sonra sonuç tekrar koordinat uzayına dönüştürülür [100]. Bu dönüşüm de ters Fourier dönüşümü ile yapılır.

Açısal kinetik enerji operatörünün dalga fonksiyonu üzerine etkisi Gauss Legendre Guadature şemasına dayanan DVR metoduyla hesaplanır. Bunun için koordinat uzayında γ cinsinden ikinci mertebeden bir diferansiyel olan açısal kinetik enerji operatörü Legendre Polinomlarının baz setini oluşturduğu j uzayında tanımlanır ve açısal kinetik enerji operatörünün özfonksiyonları olan Yardımcı Legendre polinomları DVR tekniği ile açısal uzaydan (FBR- uzayı), j uzayına (DVR- uzayı) dönüştürülür. Bu uzayda lokal çarpım operatörü olan açısal kinetik enerji operatörü ile çarpılır ve sonuç tekrar DVR uzayından FBR uzayına dönüştürülür [101]. Bütün bu dönüşümler yapılırken, sürekli değişkenlerin kesikli değişkenlere dönüştürülmesi gerekir [66]. Çünkü sürekli olan koordinat ve zaman uzayları, nümerik uygulamada kesikli birer grid ile yer değiştirir ve dalga fonksiyonu koordinat uzayında bu düzenli grid noktaları üzerinden hesaplanır.

Yapılan bütün bu işlemler ile zamana bağlı Schrödinger denkleminde gerekli olan ve defalarca tekrarlanan Hamiltonyen operasyonunda çok zor olan diferansiyeller alınmaksızın gerçekleştirilmiş olunur.

5. ZAMANA BAĞLI SCHRÖDINGER DALGA DENKLEMİNİN GERÇEK ÇÖZÜMÜ

Önceki bölümlerde bahsedilen metot ve yöntemler kullanılarak zamana bağlı Schrödinger dalga denkleminin tam çözümünün yapılabilmesi için (4.9) ifadesindeki Coriolis terimlerinin paralel programlama kodları yardımıyla çözülmesi gerekir. Bu çözümün ayrıntıları aşağıdaki gibi verilebilir.

5.1. Paralel Bilgisayar Programlama Kodları ile Coriolis Bağlaşım Matrisinin Çözümü

Denklem (3.1.1) bir A+BC üç atomlu reaktif saçılma için nümerik olarak çözülen Schrödinger eşitliğini, Denklem (4.1) de bu etkileşmeye bağlı olarak tanımlanan Hamiltonyen ifadesini göstermektedir. Denklem (4.1) deki adyabatik potansiyel durumunda yani; kuantum hesaplaması genellikle temel potansiyel enerji yüzeyi üzerinde gerçekleştirilen durum, dalga fonksiyonunun öteleme-titreşim-BF (cisim merkezli koordinat sistemi) dönme baz setleri $|n\rangle |v\rangle J\Omega j\Omega\rangle$ ile yayılımı sağlanır. $|n\rangle$ ve $|v\rangle$, öteleme ve titreşim baz fonksiyonlarını göstermektedir. $|J\Omega j\Omega\rangle$ ise BF dönme baz fonksiyonunu ve BF z ekseninde J ve j toplam açısal momentumun izdüşümü Ω ile açısal hareketi tanımlamaktadır. Bu dalga fonksiyonu $\hat{H}$ operatörüne uygulanırsa

$$\begin{aligned}
 H_{n'v'j'\Omega',nvj\Omega} = & \left\langle n' \left| -\frac{\hbar^2}{2\mu_R} \frac{\partial^2}{\partial R^2} \right| n \right\rangle \delta_{v'v} \delta_{jj'} \delta_{\Omega\Omega'} + \left\langle v' \left| -\frac{\hbar^2}{2\mu_r} \frac{\partial^2}{\partial r^2} \right| v \right\rangle \delta_{nn'} \delta_{jj'} \delta_{\Omega\Omega'} \\
 & + \left\langle n' \left| \left\langle v' \left| \left\langle J\Omega' j'\Omega' \right| V(\hat{R}, \hat{r}) \right| n \right\rangle \right| v \right\rangle J\Omega j\Omega \right\rangle + \left\langle v' \left| \left\langle J\Omega' j'\Omega' \right| \frac{\hat{j}^2}{2\mu_r r^2} \right| J\Omega j\Omega \right\rangle \right| v \right\rangle \delta_{nn'} \\
 & + \left\langle n' \left| \left\langle J\Omega' j'\Omega' \right| \frac{\hat{L}^2}{2\mu_R R^2} \right| J\Omega j\Omega \right\rangle \right| n \right\rangle \delta_{v'v}
 \end{aligned} \tag{5.1.1}$$

Hamiltonyen matris ifadesi elde edilir [11]. Burada Coriolis bağlaşım terimleri, 5.

centrifugal teriminin olduğu $\frac{\hat{L}^2}{2\mu_R R^2}$ ifadesinde saklıdır. $\hat{L} = \hat{J} - \hat{j}$ olup, Legendre polinomları ile ilgili bir dönme baz seti kullanılarak $\hat{L}^2$ ifadesi;

$$\begin{aligned} \langle J\Omega' j'\Omega' | \hat{L}^2 | J\Omega j\Omega \rangle &= \langle J\Omega' j'\Omega' | (\hat{J} - \hat{j})^2 | J\Omega j\Omega \rangle \\ &= [J(J+1) + j(j+1) - 2\Omega^2] \delta_{jj'} \delta_{\Omega\Omega'} - [J(J+1) - \\ &\Omega(\Omega+1)]^{1/2} [j(j+1) - \Omega(\Omega+1)]^{1/2} \delta_{jj'} \delta_{\Omega'\Omega+1} - [J(J+1) - \Omega(\Omega-1)]^{1/2} \\ &[j(j+1) - \Omega(\Omega-1)]^{1/2} \delta_{jj'} \delta_{\Omega'\Omega-1} \end{aligned} \quad (5.1.2)$$

şeklinde yazılır [11]. Burada görüldüğü gibi Hamiltonyen Ω ile tridiagonaldır. Diğer bir ifadeyle Ω durumları, orbital açısal momentum vasıtasıyla bağlaşımlıdır ve bu bağlılık parite değerine göre çift parite değerinde ($\Omega \geq 0$) ya da tek parite değerinde ($\Omega > 0$) Hamiltonyen matrisinin oluşumu ile sonuçlanır. Örneğin çift parite için Hamiltonyen matrisi aşağıdaki gibi gösterilebilir [102].

$$H = \begin{pmatrix} H_{\Omega=0} & H_{\Omega=0,+} & 0 & 0 & 0 \dots \\ H_{\Omega=1,-} & H_{\Omega=1} & H_{\Omega=1,+} & 0 & 0 \dots \\ 0 & H_{\Omega=2,-} & H_{\Omega=2} & H_{\Omega=2,+} & 0 \dots \\ 0 & 0 & \dots & \dots & \dots \end{pmatrix}$$

Böyle Ω çiftlenimi, adyabatik kuantum dinamiklerinde dönme Coriolis bağlaşımı olarak tanımlanır ve (5.1.2) eşitliğinde verilen Coriolis bağlaşım matrisini, diyagonal olmayan elemanlar oluşturur. Bu ifade sadece (5.1.1) eşitliğindeki Hamiltonyen matrisindeki karışık Ω durumlarıdır. Kuantum dinamiklerinde Hamiltonyen matrisinin böyle köşegen oluşumu tam Coriolis bağlaşım hesabının yapılmasını gerektirir ve bu da ancak ardışık Ω ($\Omega = 0, 1, \dots, J$ ve $j \geq \Omega$) durumlarının her bir işlemci üzerinden hesabına dayanan paralel kodlama ile mümkündür. Her bir (J, Ω) çifti için hesaplama aşağıdaki gibi gösterilir [11].

$$|\Omega\rangle' = \hat{H}_{\Omega\Omega} |\Omega\rangle + \hat{H}_{\Omega\Omega+1} |\Omega+1\rangle + \hat{H}_{\Omega\Omega-1} |\Omega-1\rangle \quad (5.1.3)$$

(5.1.3) ifadesinde görüldüğü gibi paralel bilgisayar kodları sadece komşu durumlar (Ω ile $\Omega \pm 1$ arasındaki bağlaşım) arasında iletişim sağlar. Yani $\Omega \pm 1$ durumlarının dalga paketleri Ω durumunun dalga paketi ile bağlaşımlı olduğu için onunla iletişim sağlar. Böyle paralel hesaplama kodları Goldfield ve Gray , Hankel ve Balint- Kurti ve Zhang ve Smith tarafından dört atomlu reaktif sisteme, üç atomlu sistem için de durumdan duruma reaksiyon olasılık hesaplamalarına uygulandı [96,103,104].

CS yaklaşımında ise diyagonal olmayan elemanlar (Ω bağlaşımları) dikkate alınmaz ve (5.1.2) eşitliğinin basit yayılımı

$$\langle J\Omega' j'\Omega' | \hat{L}^2 | J\Omega j\Omega \rangle = [J(J+1) + j(j+1) - 2\Omega^2] \delta_{jj'} \delta_{\Omega\Omega'} \quad (5.1.4)$$

haline gelir. Yani, Coriolis matrisinin boyutu, diyagonal olmayan Coriolis bağlaşımının ihmal edildiğinden dolayı azalmaktadır [11].

Kuantum dinamiksel hareket denklemleri çözülürken i tane farklı işlemci, Ω nın farklı değerleriyle ilgili hesaplamaları yapmaktadır. Ω , J nin cisim merkezli koordinat sistemindeki izdüşümü olup $\Omega = 0,1,2,3,\dots,J$ değerlerini alır. Ayrıca Ω ($j \geq \Omega$) değerlerine sahip olup paralel programlama metodunda Ω değerlerine uygun $i=0,1,2,\dots,J$ tane işlemci kullanılır [11].

Reaksiyon dinamiklerini elde etmek için (5.1.1) numaralı denklemin birçok J değeri için çözülmesi gerekir. Bunun için her bir J ve parite değeri için J veya $J+1$ bağlaşımlı dalga paketinin yayılımı sağlanmalıdır. $p=0$ çift parite, $p=1$ tek parite durumlarını göstermektedir. A-BC dalga paketi; J , Ω , p nin öz fonksiyonları olarak;

$$\psi^{J,\Omega,p}(R,r,\gamma,\xi,t) = \frac{1}{Rr} \sum_{\Omega=\Omega_{\min}}^J \sum_{j \geq \Omega} \sum_{\nu} C_{\nu,j,\Omega}(R,t) \chi_{\nu}(r) G_{j,\Omega}^{J,\Omega,p}(\gamma,\xi) \quad (5.1.5)$$

şeklinde yayılımı yazılabilir [95]. (C katsayıları'nın üzerindeki J,M,p notasyon kolaylığı açısından yazılmamıştır) χ_{ν} , BC nin titreşim dalga fonksiyonları olmak üzere

$$\left[-\frac{1}{2\mu_r} \frac{\partial^2}{\partial r^2} + V_{BC} \right] \chi_{\nu}(r) = E_{\nu} \chi_{\nu}(r) \quad (5.1.6)$$

ve $G_{j,\Omega}^{J,M,p}$ normalize edilmiş uygun pariteli açılal fonksiyonlar olmak üzere

$$G_{j,\Omega}^{J,M,p}(\gamma, \xi) = [2(1 + \delta_{\Omega,0})]^{-1/2} \Theta_j^\Omega(\gamma) [F_{\Omega,M}^J(\xi) + (-1)^{J+\Omega+p} F_{-\Omega,M}^J(\xi)] \quad (5.1.7)$$

yazılır. Burada Θ_j^Ω normalize edilmiş Legendre polinomları, $F_{\Omega,M}^J$ normalize edilmiş simetrik dalga fonksiyonları olmak üzere

$$F_{\Omega,M}^J = \sqrt{\frac{2J+1}{8\pi^2}} D_{\Omega,M}^J(\xi) \quad (5.1.8)$$

şeklinde tanımlanır. Burada $D_{\Omega,M}^J$, Pack ve Parker tarafından tanımlanan dönme matrisidir

[93]. $G_{j,\Omega}^{J,M,p}, \hat{J}^2, \hat{J}_z(SF)$, parite, $\hat{J}^2$ (BF) ve $\hat{J}_z$ (BF) nin özfonksiyonları olup, $J(J+1), M, p, j(j+1)$ ve Ω özdeğerlerine sahiptir. (Rotasyonel fonksiyonların formülleri farklı rotasyonel matrislerin, paritenin ve simetrisinin tanımlanabilmesinden dolayı $Y_j^\Omega(\gamma, \theta) = \sqrt{2\pi} \Theta_j^\Omega(\gamma)$ gibi çok formüle sahip bir harekettir.)

Uygun pariteli baz setleri, (5.1.5) eşitliğinde Ω üzerinden toplam J ye göre $\Omega_{\min} = 0$ veya 1 alır. Eğer J çift ise, (5.1.7) eşitliği çift parite $p=0$ durumlarını gösterir ve $\Omega_{\min} = 0$ olur. Tek parite $p=1$ durumlarında da $\Omega_{\min} = 1$ olur. J tek olduğunda ise tersi durum söz konusudur. (5.1.5) eşitliğinde j üzerinden toplam $j \geq \Omega$ durumları için geçerlidir. (5.1.1) ve (5.1.5) eşitlikleri, (5.1.3) eşitliğinde yerine yazılıp, gerekli düzenlemeler yapılırsa, kanal paketleri $C_{v,j,\Omega}(R, t)$ için bağlaşımlı bir hareket denklemi elde edilir. Bu eşitliklerin, matris-vektör notasyonu yardımıyla yayılımı gerçekleştirilir. R ye bağlı vektör $C(R, t)$ ile verilir ve v, j, Ω nın çeşitli değerleriyle ilgilidir. R ye bağlı Hamiltonyen operatör matrisi $\hat{H}(R)$ olarak tanımlanır [95]. O halde hareketin denklemleri

$$i \frac{\partial}{\partial t} C(R, t) = \hat{H}(R) C(R, t) \quad (5.1.9)$$

(5.1.9) eşitliğinde $\hat{H} C$ vektörünün her v, j, Ω kısımları aşağıdaki gibi olur:

$$\begin{aligned} \hat{H} C(R, t) \Big|_{\nu, j, \Omega} = & -\frac{1}{2\mu_R} \frac{\partial^2}{\partial R^2} C_{\nu, j, \Omega}(R, t) + \sum_{\nu', j'} W_{\nu, j, \nu', j'}^{\Omega}(R) C_{\nu', j', \Omega}(R, t) \\ & - f_{j, \Omega}^+(R) C_{\nu, j, \Omega+1}(R, t) - f_{j, \Omega}^-(R) C_{\nu, j, \Omega-1}(R, t) \end{aligned} \quad (5.1.10)$$

(5.1.10) eşitliğinin ilk terimi, 2. mertebeden bir türev ve sadece $C_{\nu, j, \Omega}(R)$ paketi üzerine etkir, 2. terim efektif potansiyel matrisiyle $W^{\Omega}(R)$, bir çarpım matrisi gerektiren bir terimdir.

$$W_{\nu, j, \nu', j'}^{\Omega}(R) = \delta_{\nu, \nu'} \delta_{j, j'} \left\{ \frac{1}{2\mu_R R^2} \left[(J+1) - 2\Omega^2 + j(j+1) + E_{\nu} \right] \delta_{jj'} B_{\nu\nu'} j(j+1) + V_{\nu, j, \nu', j'}^{\Omega}(R) \right\} \quad (5.1.11)$$

$$B_{\nu, \nu'} = \left\langle \chi_{\nu} \left| \frac{1}{2\mu_r r^2} \right| \chi_{\nu'} \right\rangle \quad \text{ve} \quad (5.1.12)$$

$$V_{\nu, j, \nu', j'}(R) = \langle \nu, j, \Omega | V | \nu', j', \Omega \rangle = \int_{-1}^1 d(\cos \gamma) \Theta_j^{\Omega} \Theta_{j'}^{\Omega} \int dr \chi_{\nu} \chi_{\nu'} V \quad (5.1.13)$$

İlgili integraller, r ve $\cos \gamma$ üzerinden numerik olarak değerlendirilebilir. Efektif potansiyel terimi farklı ν, j durumlarının karışımıdır, fakat Ω durumlarının karışımı değildir. Karışık Ω durumlarının terimi sadece (5.1.10) eşitliğinin son iki teriminde vardır ve bunlar Coriolis terimleridir. Bu terimlerde $\Omega, \Omega \pm 1$ durumları ile bağlaşımlı ve diğer bütün etkileşimlerle (ν, j) diyagonaldır. Fakat direkt olarak ν, j durumlarının karışımı değildir [95]. Bu terimler

$$f_{j, \Omega}^+(R) = \frac{1}{2\mu_R R^2} \left[\delta_{\Omega, 0} \right] (J+1) - \Omega(\Omega+1) \left[(j+1) - \Omega(\Omega+1) \right] \quad (5.1.14)$$

ve

$$f_{j, \Omega}^-(R) = \frac{1}{2\mu_R R^2} \left[\delta_{\Omega, 1} \right] (J+1) - \Omega(\Omega-1) \left[(j+1) - \Omega(\Omega-1) \right] \quad (5.1.15)$$

(5.1.10) eşitliği her iki parite durumuna uygulanır. (5.1.10) eşitliğindeki $\frac{\partial^2}{\partial R^2}$ teriminin etkisi, hızlı Fourier Dönüşüm metoduyla (FFT) hesaplanabilir [100].

5.2. Non-Adyabatik Durum

Yukarıdaki ifadeler adyabatik potansiyel enerji yüzeyi üzerinde tanımlanmıştır. Yani dalga fonksiyonu yayılım boyunca aynı potansiyel yüzeyi üzerinde hareket etmektedir. Adyabatik olmayan durum (non-adyabatik) ise potansiyel yüzeyi belli bir enerji değerinden sonra farklı yüzeylere ayrılmaktadır ve bu durum dalga paketinin de yayılım boyunca farklı yüzeyler üzerinde hareket etmesine olanak sağlayacaktır. Belli enerji değerinden sonra yüzeyin bu şekilde bölünmesi Coriolis bağlaşım matrisinde, farklı elektronik durumların çarpımını gerektirir ve durum daha karmaşık olur [11]. (5.1.1) eşitliğindeki dalga fonksiyonu bu durumda bir sütun vektördür ve bu vektörün her bir kısmı, adyabatik elektronik baz seti $|l s \sigma\rangle$ ile çok sayıda durum özelliklerine sahip dalga fonksiyonunun yayılımı ile elde edilir [105]. Burada $\hat{l}$ ve $\hat{s}$ elektronik orbital ve spin açısal momentum operatörü, λ ve σ bunların izdüşüm kuantum sayılarıdır. Centrifugal teriminde $\hat{L} = \hat{J} - \hat{j} - \hat{l} - \hat{s}$, dir ve adyabatik olmayan durumda Coriolis bağlaşım matrisinin gösterimi verilmektedir [106,107]. (bu durumda J ve j nin izdüşümünü K ve k ile gösterilir.) J, j, l, s kuantum durumları ihmal edilerek K, k, λ, σ durumları dikkate alınır ve $K=k+\lambda+\sigma$ dır.

$$\langle l^2 \rangle = \langle \lambda | l^2 | \lambda \rangle, \langle s^2 \rangle = \langle \sigma | s^2 | \sigma \rangle, \alpha_{\pm} = \langle \lambda \pm 1 | \hat{l}_{\pm} | \lambda \rangle \text{ şeklindedir.}$$

Diyagonal olmayan Coriolis bağlaşımın diğer çeşitleri vardır. Örneğin; dönme K ve k bağlaşımları, elektronik λ ve σ bağlaşımları ve dahası karışık dönme ve elektronik durumları arasındaki bağlaşım (5.2.1) eşitliğinde görülmektedir [11]:

$$\langle K' k' \lambda' \sigma' | \hat{L}^2 | K k \lambda \sigma \rangle = \langle K' k' \lambda' \sigma' | (\hat{J} - \hat{j} - \hat{l} - \hat{s})^2 | K k \lambda \sigma \rangle = [J(J+1) + j(j+1) + \langle \hat{l}^2 \rangle + \langle \hat{s}^2 \rangle]$$

$$\begin{aligned}
& -2K\lambda - 2K\sigma - 2Kk + 2\lambda\sigma + 2k\lambda + 2k\sigma] \delta_{K'K} \delta_{k'k} \delta_{\lambda'\lambda} \delta_{\sigma'\sigma} - [J(J+1) - K(K\pm 1)]^{1/2} \\
& \alpha_{\pm} \delta_{K'K\pm 1} \delta_{k'k} \delta_{\lambda'\lambda\pm 1} \delta_{\sigma'\sigma} - [J(J+1) - K(K\pm 1)]^{1/2} \\
& [\langle s^2 \rangle - \sigma(\sigma\pm 1)]^{1/2} \delta_{K'K\pm 1} \delta_{k'k} \delta_{\lambda'\lambda\pm 1} \delta_{\sigma'\sigma} - [J(J+1) - K(K\pm 1)]^{1/2} [j(j\pm 1) - k(k\pm 1)]^{1/2} \\
& \delta_{K'K\pm 1} \delta_{k'k\pm 1} \delta_{\lambda'\lambda} \delta_{\sigma'\sigma} - [j(j+1) - k(k\pm 1)]^{1/2} \alpha_{\pm} \delta_{K'K} \delta_{k'k\pm 1} \delta_{\lambda'\lambda\pm 1} \delta_{\sigma'\sigma} \\
& - [J(J+1) - K(K\pm 1)]^{1/2} [j(j\pm 1) - k(k\pm 1)]^{1/2} \delta_{K'K\pm 1} \delta_{k'k\pm 1} \delta_{\lambda'\lambda} \delta_{\sigma'\sigma} - [j(j+1) - k(k\pm 1)]^{1/2} \\
& \alpha_{\pm} \delta_{K'K} \delta_{k'k\pm 1} \delta_{\lambda'\lambda\pm 1} \delta_{\sigma'\sigma} + [j(j+1) - k(k\pm 1)]^{1/2} [\langle s^2 \rangle - \sigma(\sigma\pm 1)]^{1/2} \delta_{K'K} \delta_{k'k\pm 1} \delta_{\lambda'\lambda} \delta_{\sigma'\sigma\pm 1} \\
& + \alpha_{\pm} [\langle s^2 \rangle - \sigma(\sigma\pm 1)]^{1/2} \delta_{K'K} \delta_{k'k} \delta_{\lambda'\lambda\pm 1} \delta_{\sigma'\sigma\pm 1}
\end{aligned} \tag{5.2.1}$$

5.3. Dalga Paketi Kodu ve Ardışık Dağılım

Bu tez çalışmasında dalga paketi kodu genel olarak iki kısımdan oluşmaktadır. Kodun ilk kısmında, yayılım için gerekli bütün nicelikler hesaplanır. İkinci kısımda ise yayılım sonucunda elde edilen sonuçlar analiz edilir. Yani ilk kısımda gerekli parametreler okutulur, çeşitli alt programların başlatılması yapılır. Başlangıç dalga paketi giriş kanalında başlangıç noktasına yerleştirildikten sonra, efektif potansiyel matrisi hesaplanır. Bu kodun büyük bir bölümü tek işlemci üzerinden bir kez hesaplanır ve sonuçlar hafızada saklanır.

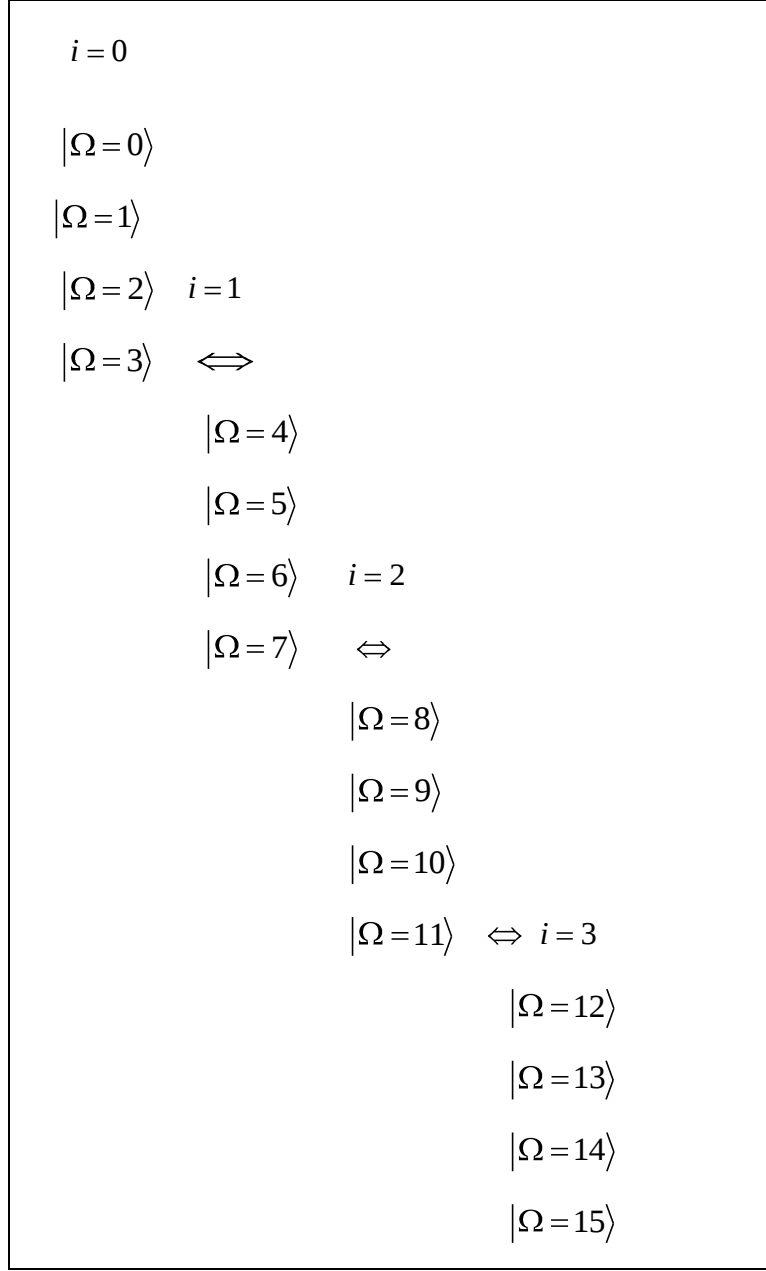
İkinci kısım asıl yayılımdan oluşur. $\hat{H}$ operatörünün dalga fonksiyonu üzerine etkisi burada değerlendirilir. Bu çalışmada kullanılan bağlaşımlı kanal metoduyla hesaplamaların çoğu zamanı (5.1.10) denklemindeki potansiyel matrisiyle dalga paketinin çarpımına harcanmıştır. Her şey bu bölümde yapılır. Örneğin yayılımın diğer yönleri, çeşitli zamana bağlı nicelikler burada hesaplanır. Zamana bağlı nicelikler hesaplanırken, (5.1.10) eşitliğindeki potansiyel ve Coriolis bağlaşım terimlerinden dolayı, paralel hesaplama kodu kullanılmıştır. Her bir W^{Ω} , $\Omega = \Omega_{\min}, \dots, J$ sayı bloklarıyla temsil edilmektedir. Bu matrisler sadece Ω durumlarıyla alakalı C (zamana bağlı katsayılar) kısmını etkiler ve bu sabit Ω

değerleriyle karışık ν, j durumları arasındaki etkileşmedir. Öte yandan Coriolis bağlaşım terimlerinde ν, j etkileşmeleri değil, $\Omega \pm 1$ etkileşmeleri mevcuttur. Bu etkileşimlerin sınırı şöyle belirlenir: Eğer her bir işlemci, bir veya daha fazla ardışık Ω blokları içerirse, (5.1.10) eşitliğindeki son iki terimden dolayı sadece en yakın komşu işlemciler arasında iletişim olacaktır. Ayrıca potansiyel matrisinden ayrı olarak, $f_{J,\Omega}^{\pm}(R)$ dizisindeki Coriolis terimlerini saklamak, iyi bir fortran kodlarıyla mümkündür. Bu çalışmada paylaşımlı hafıza mesaj geçme komutlarıyla dizayn edilmiş fortran kodları kullanılmıştır. Bu yöntemde, farklı Ω ' lar farklı işlemciler üzerine dağıtılır. Örneğin 0 nolu işlemciye $\Omega = 0, 1$; 1 nolu işlemciye $\Omega = 2, 3, \dots$ işlemcilere ardışık olarak dağıtılır.

Mevcut işlemcilerin etkili kullanımı, yük dengeleme açısından önemlidir. Her bir işlemci üzerinde, bir Ω bloğundan daha fazlası artan iletişimin azalmasına sebep olur. Dolayısıyla ardışık dağılım en etkili yaklaşım değildir.

Hesaplamanın başlangıcında her bir işlemci programın ortak parametrelerini okur. Çalışma safhasında ise her bir işlemci başlangıç dalga paketinin kısımlarını, potansiyel matrisini ve Ω değerleriyle ilgili diğer nicelikleri hesaplar. Bu yüzden büyük J değerleri için gerekli olan hafıza büyük olması gerekirken, herhangi bir işlemci için gerekli olan hafıza, bir veya birkaç Ω bloğudur. Programın çoğu kısımlarda, yayılım boyunca her bir işlemci birbirinden bağımsızdır. Fakat her $\hat{H}C$ nin uygulanmasında, Coriolis bağlaşımının hesabı gerektiğinden en yakın komşu işlemciler iletişim sağlanır.

Programın ana kodundaki paralelleştirme değişikliği, $\hat{H}C$ deki Coriolis bağlaşımlı terimlerinin hesaplandığı yerde yapılır. Komşu işlemciler arasındaki iletişim ($i = 0 \Leftrightarrow i = 1$ gibi) şekil 5.1 de gösterilmiştir. Burada $J=15$ için tek parite dalga fonksiyonu 4 işlemci üzerinden dağıtılmıştır [95].



Şekil 5.1. Farklı işlemciler üzerine ardışık Ω dağılımı durumunda işlemciler arasındaki iletişim

Ω nın bu şekilde işlemciler üzerine dağılımına dayanan paylaşımlı hesaplamada amaç, işlemcilerin en etkili biçimde kullanılarak zamanı azaltmaktır. Fakat problem, olduğundan fazla işlemci üzerine yayılırsa, zamanın artmasına sebep olur. Bundan dolayı problemi yeterli sayıda işlemci üzerine yük dengesi sağlanacak biçimde yaymak gerekir. İşlemcilerin birbirini beklemediği eşit yük dağılımı yapmanın en etkili yolu problemi Ω bloklarına ayırmakla mümkündür. Bu tez çalışmasında olduğu gibi büyük J değerleri için

çok sayıda dönme baz fonksiyonları ile zamanı azaltmanın en etkili yolu, her işlemciye bir Ω bloğu ayırmaktır. Bu yüzden işlemcilerin sayısı, Ω durumlarının sayısı olarak skalalandırılır. Bu durumda minimum hesaplama zamanı, bir Ω bloğunun çalışma zamanı olarak hesaplanır. Fakat n_p işlemci sayısı olmak üzere $n_p > 1$ durumunda işlemciler arasındaki iletişimin artmasından dolayı, minimum hesaplama zamanı tam olarak başarılamamaktadır. Problemin bu şekilde dağıtımı, J nin artışıyla oldukça yük dengesizliğine sebep olmaktadır. j nin Ω ya bağlılığından dolayı, herbir işlemci solundaki işlemciden daha az çalışır. Çünkü işin miktarı j dönme durumlarının sayısının karesiyle skalandırılır. 0 nolu işlemci hariç, diğer bütün işlemciler diğer işlemcileri aynı zamanda beklerler. Örneğin $J=40$, $j_{\max}=79$ için j nin hem tek hem de çift bazlarını içerir. $\Omega=0$ için 80 açısal baz fonksiyonu mevcutken, $\Omega=40$ için sadece 40 açısal baz fonksiyonu mevcuttur. Bu yüzden 0 nolu işlemci, 40 nolu işlemciden 4 kez fazla çalışacaktır [95].

5.4. Centrifugal Sudden Metodu ile Zamana Bağlı Schrödinger Denkleminin Çözümü

Zamana bağlı Schrödinger denkleminin tam olarak çözümü denklem (4.8) in bütün terimlerinin çözümünü gerektirir. Denklem (4.8) deki bütün terimlerin çözümü için özellikle Coriolis bağlaşımlı terimlerden dolayı çok işlemcili bilgisayarlara ihtiyaç vardır. Fakat bu denklemdeki Coriolis bağlaşım terimleri ihmal edildiğinde oluşan Hamiltonyen operatörü;

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{\partial^2}{\partial R^2} - \frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{\hbar^2 \hat{j}^2}{2mr^2} + \frac{\hbar^2}{2\mu R^2} J(J+1) - 2\Omega^2 + V(R, r, \gamma) \quad (5.4.1)$$

haline gelir [23]. Denklem (5.4.1) deki $\hat{j}^2$ operatörü,

$$\hat{j}^2 = \frac{-1}{\sin \gamma} \frac{\partial}{\partial \gamma} \sin \gamma \frac{\partial}{\partial \gamma} \quad (5.4.2)$$

şeklinde tanımlanır. (5.4.1) eşitliğindeki Hamiltonyen operatörünün dalga fonksiyonu üzerine uygulanıp Schrödinger denkleminin çözülmesi metoduna Centrifugal Sudden (CS) metodu denir. Bu metotta Coriolis bağlaşımlı terimler ihmal edildiği için Ω kuantum sayısı iyi bir kuantum sayısı olup hareket boyunca korunur. Verilen bir J toplam açısal momentum kuantum sayısı için, Ω kuantum sayısı J ya da $J+1$ değerlerini alır. Ω kuantum sayılarının birbirine bağlı olmaması, her bir Ω değeri için Schrödinger denkleminin ayrı ayrı çözülmesi imkanını verir. CS metodu ile $J>0$ değerleri için çözülmesi çok güç olan kimyasal reaksiyonlar bu yaklaşım ile kolayca çözülmekte ve çoğu zaman elde edilen sonuçlar gerçek sonuçlar ile uyum içinde olduğu görülmektedir. [99,100].

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

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

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

$$\frac{d\hat{A}(q,p)}{dt} = \frac{1}{i\hbar} [\hat{A}, \hat{H}] \quad (6.3)$$

ile verilir. Klasik mekanikteki (6.3) denklemini 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 $\langle | \rangle$ 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

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

denkleminden 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

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

eşitliği elde edilir.

Kuantum mekaniksel büyüklükleri hesaplamak için (5.1.1) denkleminin nümerik olarak çözülmesi 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

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

reaksiyon olasılıklarını verir [108].

Burada $S_{fi}^{J\Omega}$, 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

$$\hat{F} \Big|_{r=r_d} = \frac{i}{\hbar} \left[\hat{H}, h \Big|_{r=r_d} \right] \quad (6.13)$$

şeklinde verilir. Burada

$$h \Big|_{r=r_d} = \begin{cases} 1, & r > r_d \\ 0, & r < r_d \end{cases} \quad (6.14)$$

ile verilirler. $\hat{F}_{\mathbf{C}_d}$ akı operatörü dalga paketinin analiz edilecek olan r_d noktasına bağlı olarak

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

şeklinde verilir [109]. Bu operatörün Denklem (6.12) de kullanılması ile reaksiyon ihtimaliyetleri;

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

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

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

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

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

olarak verilir [110]. 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.

6.1. Tesir Kesitleri ve Termal Hız Sabitlerinin Hesaplanması

Başlangıç molekülünün ν, j başlangıç dönme-titreşim durumu için çarpışma enerjisinin bir fonksiyonu olan, integral tesir kesiti (reaksiyon olasılıklarının bütün J ler üzerinden toplamı), $\sigma_{\nu j}(E_c)$, nın (ICS) hesabı, reaksiyon ihtimaliyetlerinin toplam açısal momentum kuantum sayısının bütün değerleri üzerinden toplamı ile

$$\sigma_{\nu j}(E_c) = \frac{\pi}{k^2} \frac{1}{2j+1} \sum_{J=0}^{J_{\max}} (2J+1)[2\min(J, j)+1] P_{\nu j}^J(E_c) \quad (6.25)$$

elde edilir. $P_{\nu j}^J(E_c)$, toplam açısal momentum J ve çarpışma enerjisinin bir fonksiyonu olup, başlangıç dönme titreşim kuantum durumlarından ürün durumlara geçiş ihtimaliyetini gösterip

$$P_{\nu j}^J(E_c) = \frac{1}{2\min(J, j)} \sum_{\Omega} \sum_{\nu', j', \Omega'} |S_{\nu', j', \Omega' \nu, j, \Omega}^J|^2 \quad (6.26)$$

ifadesi ile tanımlanır [111,112].

Toplam açısal momentum kuantum sayısının mevcut bütün değerleri için ihtimaliyet hesabı oldukça zaman alan bir işlemdir. Bundan dolayı ihtimaliyet belli J değerleri için hesaplanır ve ara değerler için sonuçlar lineer interpolasyon denilen bir yaklaşımla tahmin edilir. Bu yaklaşımda, herbir J değeri için elde edilmiş ihtimaliyet eğrisinin kayma (shift) enerji miktarından faydalanılır. Örneğin (6.25) eşitliğindeki tesir kesitlerinin $J \in J_i, J_{i+1}$ (örneğin $J \in 10, 20$, $J \in 20, 30$ aralıklarındaki değerler için) tahmini için J-shifting tekniği kullanılırsa, bu yaklaşımda, $J \in J_1, J_2$ aralığındaki bir değer için lineer interpolasyon ile

$$\begin{aligned}
P^J(E_c) &= \frac{J - J_1}{J_2 - J_1} P^{J_1}(E_c - E_{shift}^{J_2} - E_{shift}^J) \\
&+ \frac{J_2 - J}{J_2 - J_1} P^{J_2}(E_c + E_{shift}^{J_1} - E_{shift}^J)
\end{aligned} \tag{6.27}$$

Şeklinde elde edilir ve istenilen aralıktaki J değerleri için, ihtimaliyet hesaplanır [113].

Burada $E_{shift}^{J_i}$, J_i ($i=1,2$) için eşik enerjisi, E_{shift}^J ise

$$E_{shift}^J = AJ + BJ^2 + CJ^3 \tag{6.28}$$

şeklindeki kübik denklemin fit edilmesiyle elde edilir. Ayrıca A, B ve C katsayıları, $J=0,10,20,30,40,50,60,70,80,90$ 'de herbir reaksiyon için, ihtimaliyetlerin eşik enerjilerinin fit edilmesiyle bulunur.

Belirli başlangıç ν, j kuantum durumları için hız sabiti, geçiş enerjisi üzerinden ICS, $\sigma_{\nu j}(E_c)$, ortalamasıyla hesaplanır.

$$k_{\nu j}(T) = \left(\frac{8k_B T}{\pi \mu_r} \right)^{1/2} \left(\frac{1}{k_B T} \right)^2 \int_0^\infty E_c \sigma_{\nu j}(E_c) e^{-E_c/k_B T} dE_c \tag{6.29}$$

Burada k_B , Boltzman sabiti, μ_r reaktif sistemin indirgenmiş kütlesidir.

7. SONUÇLAR ve TARTIŞMA

Önceki bölümlerde bahsedilen teori ve metotlar kullanılarak bu tez çalışmasında ele alınan sistem için kuantum mekaniksel hareket denklemleri çözülerek reaksiyon ihtimaliyetleri, tesir kesitleri ve hız sabitleri hesaplandı. Bu tezde elde edilen kuantum mekaniksel büyüklükler literatürdeki ilk gerçek hesaplamalar olması bakımından önem arz etmektedir.

7.1. $\text{Li} + \text{H}_2^+$ ve İzotopları

Evrenin oluşumu sürecindeki detayları anlamada H , H^+ , H_2 izotopları Li , Li^+ , LiH ve LiH^+ temel lityum kimyasal reaksiyonlarının önemi büyüktür [114]. Özellikle ilk evrende LiH ve LiH^+ miktarını bilmek önemlidir. Çünkü bu moleküller, yıldızların oluşumu sırasında gaz kütesinin soğutulmasında önemli rol oynamaktadır [25]. Dolayısıyla LiH molekülünün oluşum ve tüketim reaksiyonları bizim için önemli reaksiyonlardır. LiH molekülünün tüketimi H ve H^+ ile reaksiyonları ile mevcuttur. Harcanma (destroyed) reaksiyonları;



LiH moleküllerinin mevcut durumda kalması için ise, exchange reaksiyonlar ve inelastik süreçler ile ancak mümkündür. Bu reaksiyonlar aşağıdaki gibidir.



Bu çalışmada ilk önce zamana bağlı kuantum mekaniksel hareket denklemleri endotermik bir reaksiyon olan üç boyutlu $Li + H_2^+(\nu = 0, j = 0) \rightarrow HLi + H^+$ ve izotopları olan $Li + D_2^+(\nu = 0, j = 0)$ ve $Li + T_2^+(\nu = 0, j = 0)$ reaktif saçılma problemlerine uygulandı. $LiH_2^+ / D_2^+ / T_2^+$ sisteminin ilk uyarılmış durum potansiyeli kullanılarak hesaplamalar yapıldı. Hesaplamalar için öncelikle bu sistemi tanımlayan ve bölüm 4' de anlatılan Hamiltonyen operatörü ile bölüm 6 daki Coriolis bağlaşım ve Akı analizi metoduyla da $J > 0$ için reaksiyon ihtimaliyeti hesaplandı. Daha sonra mevcut J kuantum durumları üzerinden ihtimaliyet değerleri toplanarak toplam tesir kesiti elde edildi. Yapılan bütün işlemler, tersinir ve ekzotermik bir reaksiyon olan, $HLi + H^+(\nu = 0, j = 0) \rightarrow Li + H_2^+$ reaksiyonu için farklı giriş parametreleri ile yeniden yapıldı. Zamana bağlı dalga paketi coupled kanal (gerçek hesaplamalar) hesaplamaları çok zor olduğundan dolayı $Li + H_2^+(\nu = 0, j = 0) \rightarrow HLi + H^+$ reaksiyonu için 0-1 eV aralığında $J=10$ dan $J=90$ a kadar J nin 10 ar adım aralıklarıyla, $HLi + H^+(\nu = 0, j = 0) \rightarrow Li + H_2^+$ reaksiyonu için ise , 5×10^{-3} - 1 eV aralığında olmak üzere $J=0$ dan 110 değerine kadar hesaplamalar gerçekleştirildi. Her iki reaksiyon kanalı için J nin ara değerlerindeki ihtimaliyet hesabı önceki bölümde bahsedilen, interpolasyon metoduyla gerçekleştirildi.

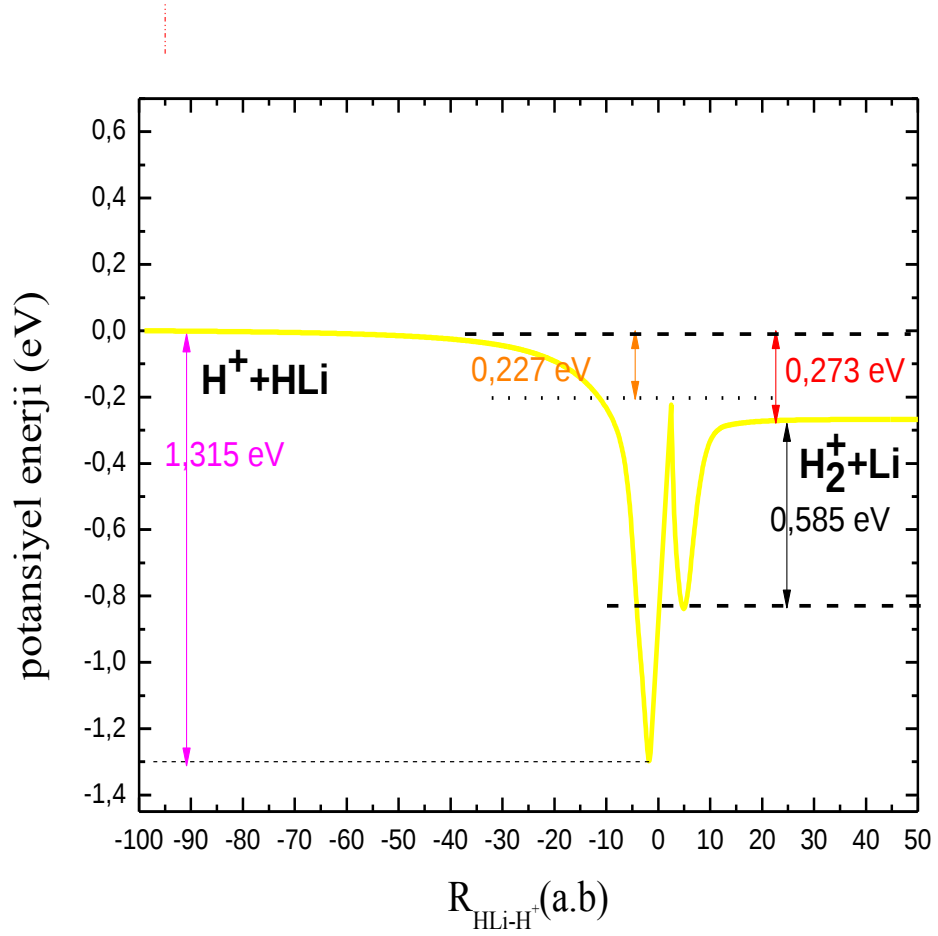
$J > 0$ gerçek reaksiyon ihtimaliyetlerinin hesaplanmasında, mevcut bütün helissel kuantum sayısı Ω (J nin z eksenindeki izdüşümleri) nın tüm değerleri için hesaplama yapılması gerekir. (Maksimum helissel kuantum sayısı $\Omega = J$ dir) Hesaplama zorluğu açısından, (4.8) denklemindeki Ω kuantum sayısı, $|\Omega| \leq \min(J, \Omega_{\max})$ şeklinde sınırlandırıldı. Burada $\Omega_{\max}$ bir giriş parametresidir. Bu tez çalışmasında yapılan testler sonucunda $\Omega_{\max}$ değerinin 7 ile ($\Omega_{\max} = 7$) sınırlandırılmasına karar verildi. Bu testler ile ilgili sonuçlar şekil 7.12 ve şekil 7.19 da verilmiştir.

$J > 0$ için reaksiyon kinetikleri hesaplanırken, paralel programlamanın hızlanma miktarını görmek için öncelikle $J=0$, $\Omega=0$ değerleri için CS yaklaşımı kullanılarak yapılan seri hesaplamada hesaplama süresi ile, $J=1$ in $\Omega=0,1$ değerleri için harcanan toplam paralel hesaplama süreleri karşılaştırıldığında yaklaşık olarak 6 kat daha hızlı olduğu görülmüştür. Dolayısıyla paralel hesaplama, seri hesaplamadan daha hızlı olduğu açıkça görülmüştür. Bu süreçten sonra paralel programlama adı altında mpi kütüphanesi

kullanılarak, toplam açısai momentum kuantum sayısı (J) nin izdüşümü $\Omega = 7$ ve açısai dağılımı gösteren $\theta = 40$ değeri için paralel dağılım 24 işlemci üzerinden gerçekleştirilmiştir.

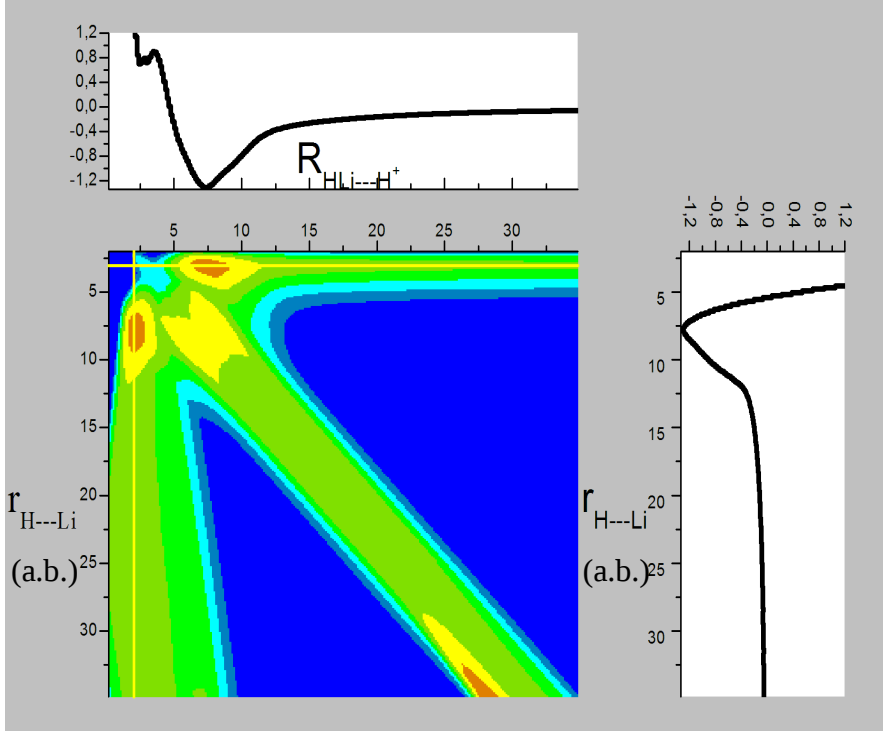
Herhangi bir kimyasal reaksiyonun anlaşılabilmesi için, potansiyel enerji yüzeyinin topoğrafik özelliklerinin bilinmesi gerekir. Bu çalışmada $\text{Li}+\text{H}_2^+(\nu=0, j=0) \rightarrow \text{HLi}+\text{H}^+$, aynı zamanda $\text{H}^++\text{HLi} \leftarrow \text{Li}+\text{H}_2^+$ reaksiyonları için Martinazzo ve arkadaşları tarafından hesaplanan ilk uyarılmış potansiyel enerji yüzeyi kullanıldı. İncelenen bu $\text{Li}+\text{H}_2^+(\nu=0, j=0) \rightarrow \text{HLi}+\text{H}^+$ reaksiyonu aynı zamanda $\text{H}^++\text{HLi} \leftarrow \text{Li}+\text{H}_2^+$ şeklinde tersinir bir reaksiyondur. Bu çalışmada hesaplamalar her iki reaksiyon yolu için yapılmıştır. Bu moleküllerin sıfır nokta enerjileri karşılaştırıldığında, ilk reaksiyonun endotermik bir reaksiyon, ikinci reaksiyonun ise ekzotermik bir reaksiyon olduğu şekil 7.1' de görülmektedir.

Herhangi bir atom molekül etkileşmesinin kuantum mekaniksel olarak çalışılmasına başlamadan önce potansiyel enerji yüzeyinin detaylı olarak test edilmesi gerekir. $\text{H}^++\text{HLi} \leftarrow \text{Li}+\text{H}_2^+$ ve $\text{Li}+\text{H}_2^+(\nu=0, j=0) \rightarrow \text{HLi}+\text{H}^+$, reaksiyonuna ait potansiyel enerji yüzeyi şematik olarak Şekil 7.1. de görülmektedir. Şekilden H^++HLi giriş kanalı boyunca dipol-yük etkileşiminden dolayı 1,315 eV büyüklüğünde $\text{Li}+\text{H}_2^+$ çıkış kanalı boyunca ise 0,586 eV büyüklüğünde bir derinliğe sahip minimum bir potansiyel olduğu görülmektedir. Ayrıca, bu reaksiyon giriş kanalında herhangi bir bariyere sahip olmadığı şekilden açık olarak görülmektedir.



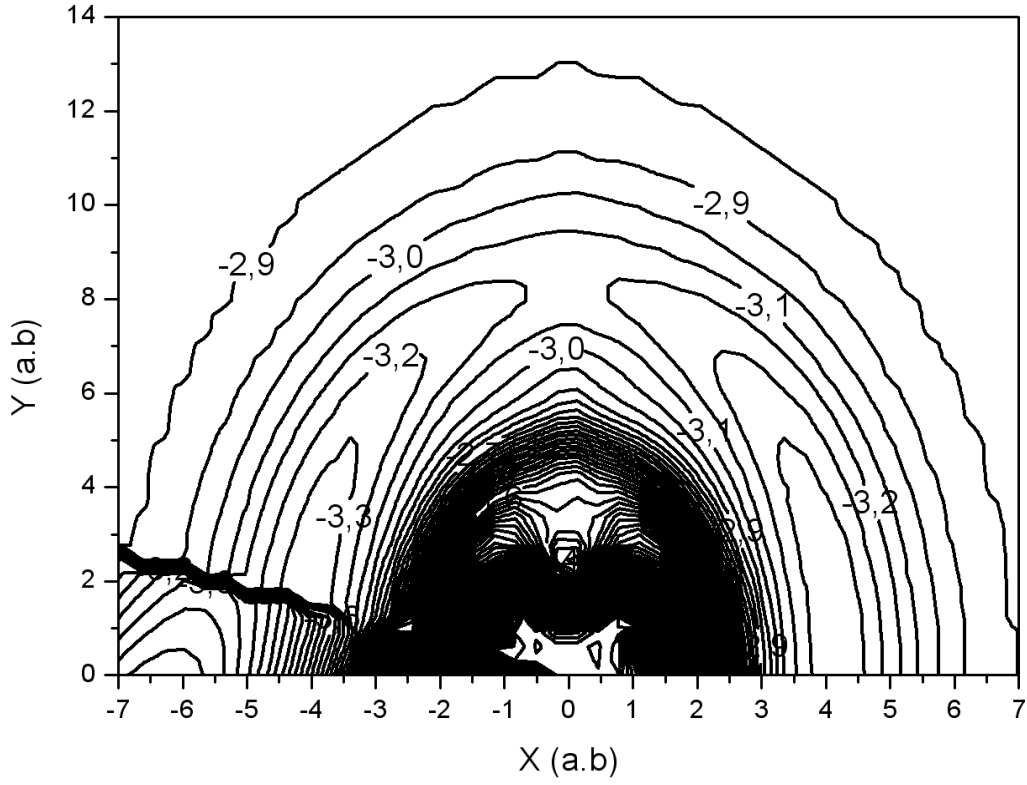
Şekil 7.1. $H^+ + HLi \leftarrow Li + H_2^+$ reaksiyonu için minimum enerji yolu ve enerjilerin şematik gösterimi

$H^+ + LiH$ potansiyel enerji yüzeyinin kolinear $H^+ - LiH$ durumu için iki boyutlu çizimi Şekil 7.2. de verilmiştir. Şekilden görüldüğü gibi, H^+ iyonu LiH molekülüne yaklaştıkça, yaklaşık 8 a.b. civarında bir kuyu ile karşılaşmaktadır ve bu şekilden mevcut iki ürün reaksiyon yolu açıkça görülmektedir. Yine molekülün atomları arasındaki etkileşme potansiyeli, şeklin sağ tarafında, atom-molekül etkileşmesi ise üst taraftaki grafikten görülmektedir. Bu grafikler atom-iki atomlu molekül etkileşimlerini gösterip reaksiyon yolu boyunca bir bariyerin olup olmadığını görmek açısından önemlidir.



Şekil 7.2. $H^+ + LiH$ potansiyel enerji yüzeyinin iki boyutlu çizimi

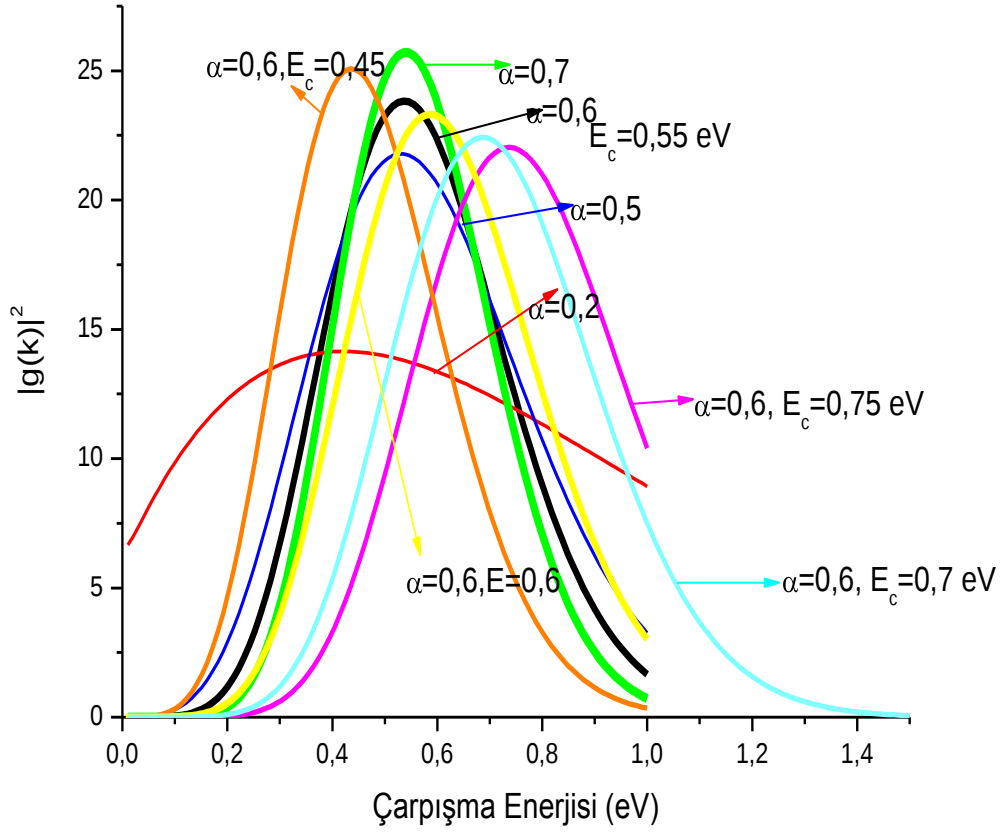
Şekil 7.3 $Li + H_2^+$ reaksiyonu için potansiyel enerji yüzeylerinin kontür çizimini göstermektedir. Bu potansiyel enerji yüzeyi atomun molekül-atom etrafındaki dairesel hareketine bağlı olarak çizilmiş potansiyel enerji yüzeyidir. Bu potansiyel enerji yüzeyinin, molekülü oluşturan atomlar aynı cins olduğundan simetrik özelliği gösterdiği açıkça görülmektedir. Şekilden yaklaşık 0 a.b. civarında, H_2^+ molekülünün atomları arasındaki elektronların üst üste binmesinden dolayı oluşan itici etki görülmektedir. Ayrıca simetriklikten dolayı -4 a.b. ile +4 a.b. noktalarında -3,2 a.b. lik bir kuyu derinliğinin olduğu görülmektedir.



Şekil 7.3. Li + H₂⁺ etkileşmesinin topoğrafik çizimi

Potansiyel enerji yüzeyi Şekil 7.1-7.3 te detaylı bir şekilde test edildikten sonra başlangıç dalga paketi potansiyelin asimptotik bölgesinde R_0 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.

Ekzotermik bir reaksiyon için, başlangıç dalga paketi düşük enerji bölgesinde dahi bir genliğe sahip olmalıdır. Endotermik ve termonötral reaksiyonlar için ise, başlangıç dalga paketi için enerji olmadığı zaman dalganın genliğide yoktur. Çalıştığımız ilk reaksiyon olan $\text{Li} + \text{H}_2^+ \rightarrow \text{HLi} + \text{H}^+$ reaksiyonu endotermik bir reaksiyon olduğu için Şekil 7.4 de görülen dalga paketlerinden, $\alpha=0,7$ $E_c=0,65$ eV parametrelerine sahip olan dalga bizim için uygun bir dalgayı teşkil etmektedir. Çünkü bu dalga, belli bir enerji değerinden sonra (yaklaşık 0,227 eV) genliğe sahiptir yani endotermik reaksiyon için en uygun dalgadır.



Şekil 7.4. Gausiyen dalganın başlangıç kinetik enerji ve genişlik parametresine göre değişimi

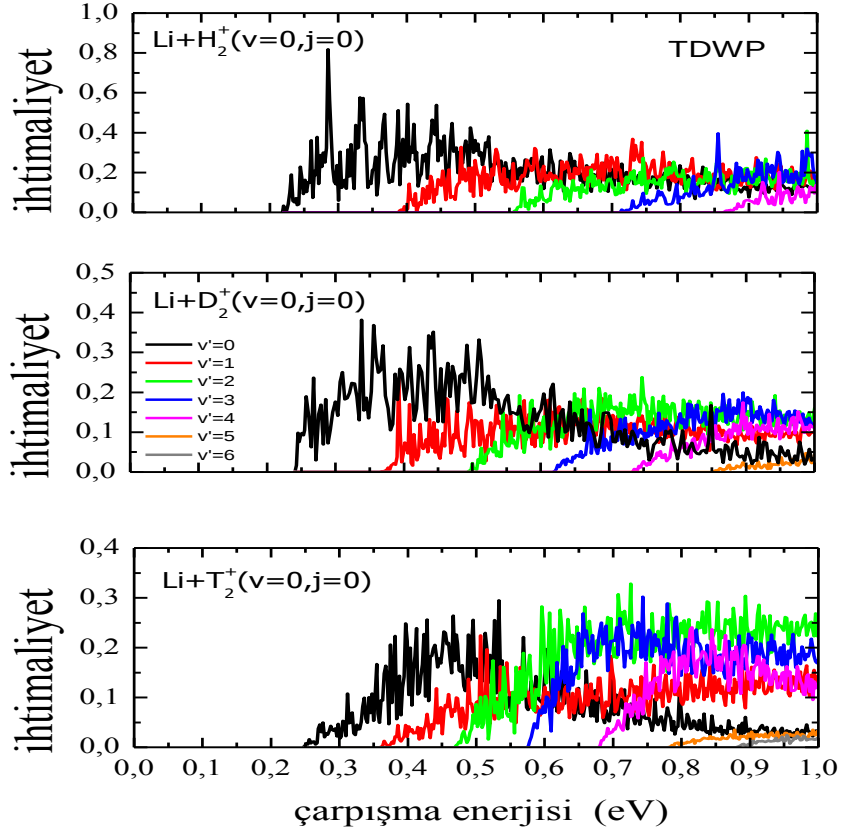
Kuantum mekaniksel hareket denklemlerinin çözümü için kullanılan başlangıç parametreleri ve analiz programında kullanılan koordinat parametreleri Tablo 7.1 de verilmiştir. Bu tablodaki tüm nicelikler hesaplama kolaylığı açısından atomik birimler (a.b) cinsinden ifade edilmiştir. Tablodan görülebileceği gibi; $\text{Li} + \text{H}_2^+$ reaksiyonu için zamana bağlı yayılımda başlangıç dalga fonksiyonu giriş kanalının asimptotik bölgesinde etkileşme mesafesi 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 7.1. $Li + H_2^+ / D_2^+ / T_2^+ (\nu = 0, j = 0)$ hesaplamaları 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	320	R koordinati boyunca kullanılan grid nokta sayısı
$R_{\min}$	0,9	R grid'inin minimum değeri
$R_{\max}$	20	R grid'inin maksimum değeri
N_r	256	r koordinati boyunca kullanılan grid nokta sayısı
$r_{\min}$	0,4	r grid'inin minimum değeri
$r_{\max}$	20	r grid'inin maksimum değeri
V_{cut}	0,22	Potansiyelin maksimum değeri
r_{anal}	11	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 genişlik parametresi
E_0	0,62 eV	Dalga paketinin başlangıç kinetik enerjisi
R_0	28	t=0 anında dalga paketinin yerleştirildiği nokta
Δt	70000	Chebyshev iterasyon sayısı

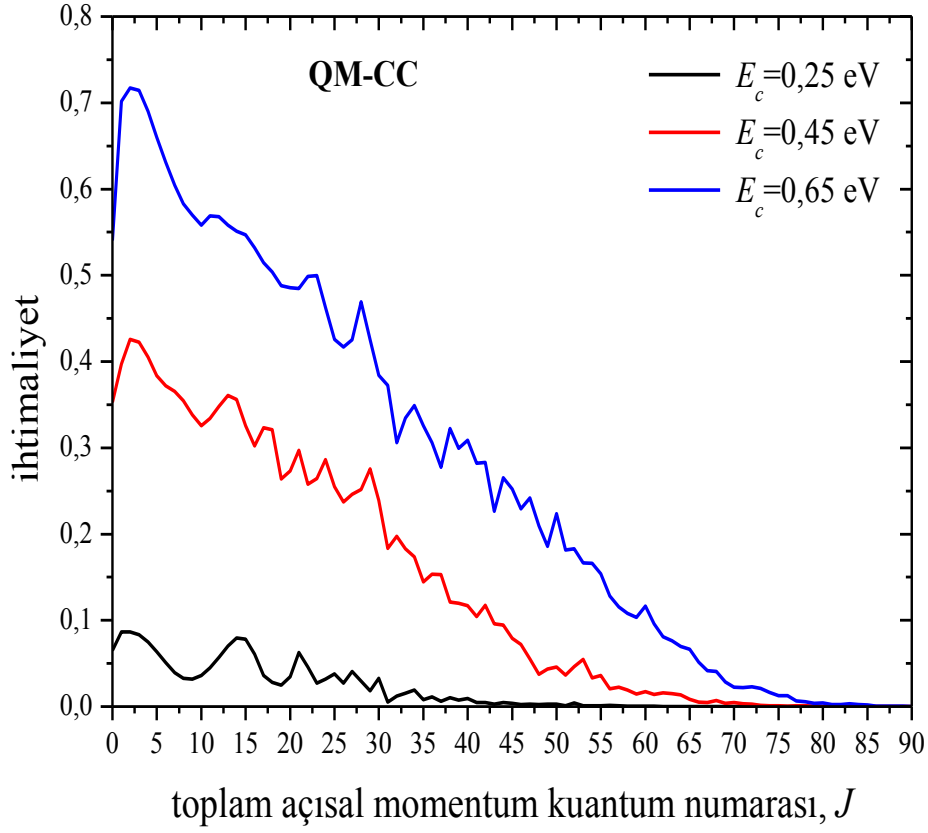
Giriş kanalında, koordinat genişliği, Li-H^+_2 etkileşmesi boyunca 0,9-20 a.b alınırken H-H^+ etkileşmesi boyunca 0,4-20 a.b. olarak alındı. Grid nokta sayısı Li-H^+_2 mesafesi boyunca 320, H-H^+ mesafesi boyunca ise 256 alınırken açısız grid yönünde 40 olarak alındı. Zamana bağlı yayılımında 70000 zaman adımı kullanıldı. H-H^+ mesafesinin 11 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 yapılarak enerjiye bağlı genlikler hesaplandı. Enerjiye bağlı 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, $\text{H}_2^+ + \text{Li}$ etkileşmesi koordinatı boyunca 11,5 a.b. lik bir mesafeden sonra bir kompleks yok edici potansiyel yerleştirildi.

Şekil 7.5 çalıştığımız ilk reaksiyon olan $\text{Li} + \text{H}_2^+(\text{D}_2^+ / \text{T}_2^+)$ endotermik reaksiyonlar için, Zamana Bağlı Dalga Paketi Metodu (TDWP) ile hesaplanmış, çarpışma enerjisine bağlı reaksiyon ihtimaliyetinin ürün moleküllerin ($\text{LiH}/\text{LiD}/\text{LiT}$) titreşim kuantum sayısı (ν') değişimini göstermektedir [115]. Grafikler, endotermik reaksiyonlar için uygun olup, eşik davranışı göstermektedir. Eşik değerinden sonra ihtimaliyet değeri yavaşça bir artış göstermektedir. Eşik enerjisinin büyüklüğü, titreşim kuantum sayısı büyüdükçe arttığı görülmektedir. Yine ürün molekülün titreşim kuantum sayısı arttıkça, ihtimaliyet değeri düşmektedir. $\nu' = 6$ kuantum sayısı için olasılık yok denecek kadar azdır. Bu da bize bu molekülün bu enerji aralığında sadece $\nu' = 6$ kuantum durumuna kadar geçiş yapılabileceğini göstermektedir. Ayrıca grafiklerde çok sayıda pikler mevcuttur. Bu pikler, gelen dalganın, molekülün yarı kararlı kuantum durumlarında bir miktar duraksayıp, sonra birden o durumdan kurtulmasından dolayı oluşmaktadır. Yada kinetik enerjilerini titreşim ve dönme enerjilerine aktarması olarak yorumlanabilir.



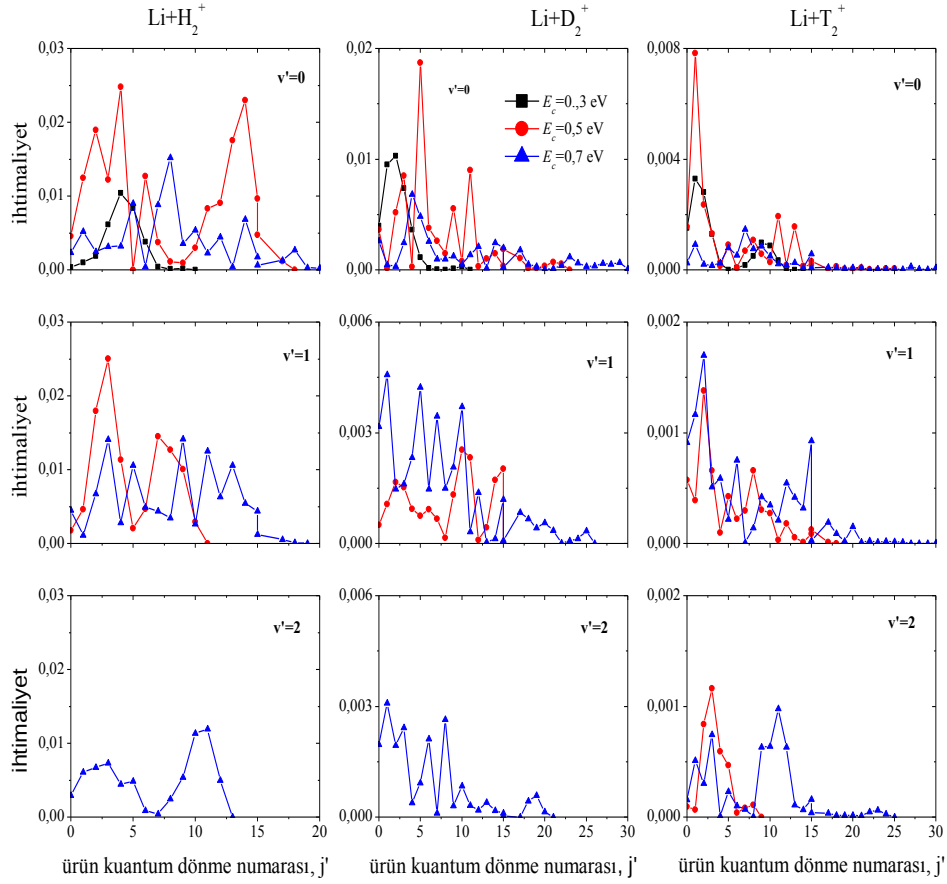
Şekil 7.5. $\text{Li} + \text{H}_2^+ / \text{D}_2^+ / \text{T}_2^+ (\nu=0, j=0)$ reaksiyonları için reaksiyon ihtimaliyetinin ürün titreşim kuantum sayısına bağlı değişimi

Şekil 7.6 toplam reaksiyon ihtimaliyetinin, toplam açısal momentum kuantum numarasıyla (J) ve çarpışma enerjisiyle değişimini göstermektedir [115]. Kuantum mekaniksel Coriolis bağlaşım (QM-CC) yaklaşımı kullanılarak, atomun sahip olduğu sabit kinetik enerji 0,25 eV, 0,45 eV ve 0,65 eV değerlerinde ihtimaliyetin en fazla $J=0$ ve 0,65 eV çarpışma enerjisinde yaklaşık % 70 civarlarında olduğu görülmektedir. Şekil 7.4. deki başlangıç dalga paketinin 0,65 eV olarak seçilmesinin uygun olduğu, bu sonuçtan tekrar görülmektedir. Reaksiyon bariyersiz olmasına rağmen, artan J değerlerine bağlı olarak, efektif potansiyel bariyerinin artmasından dolayı, ihtimaliyet değeri J büyüdükçe azalmaktadır. Ayrıca $J=80$ kuantum numarasından sonra reaksiyon ihtimaliyetinin olmadığı görülmektedir. Yani $\text{Li} + \text{H}_2^+ (\nu=0, j=0)$ reaksiyonunun bu enerji aralığında, en fazla 80 tane J kuantum durumuna sahip olduğu söylenebilir.



Şekil 7.6. Toplam reaksiyon ihtimaliyetleri

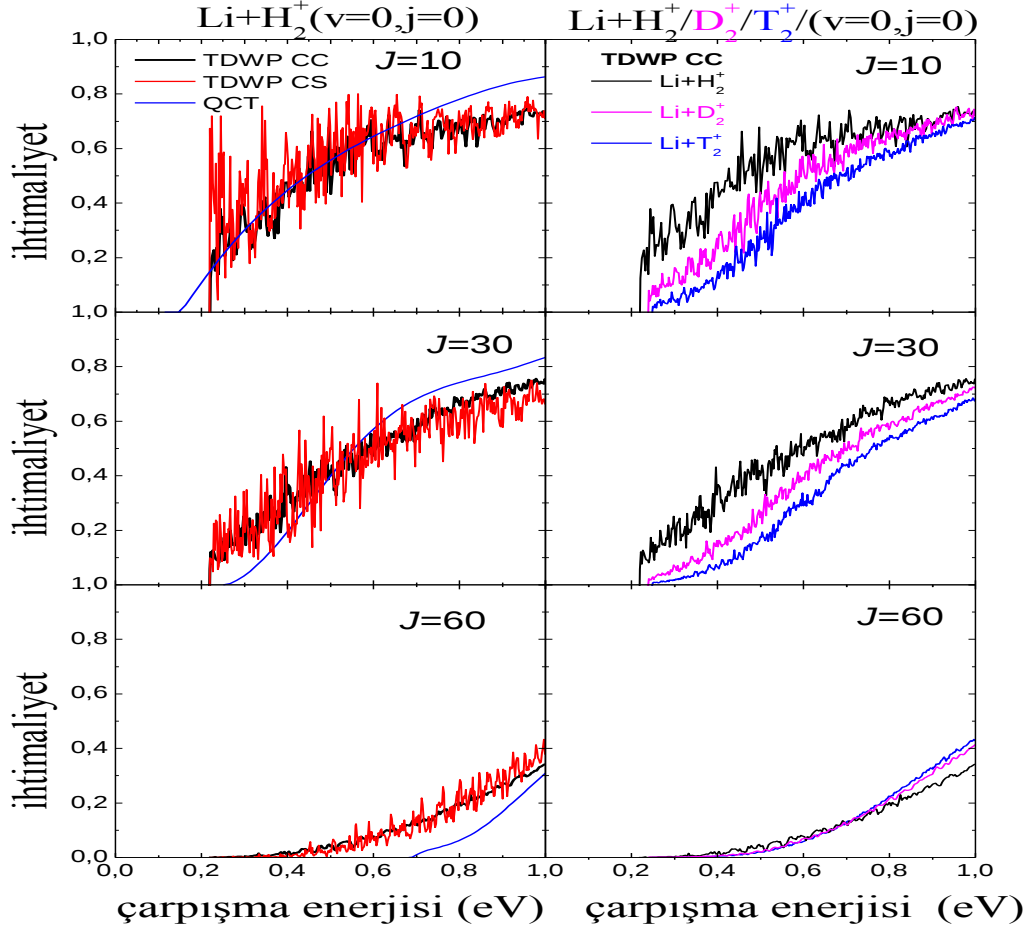
Reaksiyon ihtimaliyetinin, sabit enerjilerde ürün dönme kuantum sayısı ile değişimini gösteren Şekil 7.7 den, ihtimaliyetin çok düşük olduğu, yani molekülün dönme kuantum sayısına bağlılığının çok az olduğu görülmektedir [115]. Ayrıca çarpışma enerjisi arttıkça ürün molekülün titreşim kuantum durumları için geçiş ihtimaliyeti artmaktadır. Şöyle ki, her üç molekül için 0,3 eV çarpışma enerjisinde $v'=0$ için geçiş ihtimaliyetleri mevcut iken, $v'=1$ için bu enerjide ihtimaliyet görülmemektedir. Yine $v'=2$ kuantum durumu için $\text{Li}+\text{H}_2^+$ ve $\text{Li}+\text{D}_2^+$ reaksiyonları için sadece 0,7 eV enerji değerinde ihtimaliyet mevcutken, $\text{Li}+\text{T}_2^+$ reaksiyonu için 0,5 eV ve 0,7 eV değerleri için geçiş olduğu görülmektedir. Dolayısıyla molekülün kütle numarası arttıkça, ihtimaliyet yüksek enerji bölgesinde oluşmaktadır.



Şekil 7.7. Reaksiyon ihtimaliyetinin ürün dönme kuantum sayısı değişimi

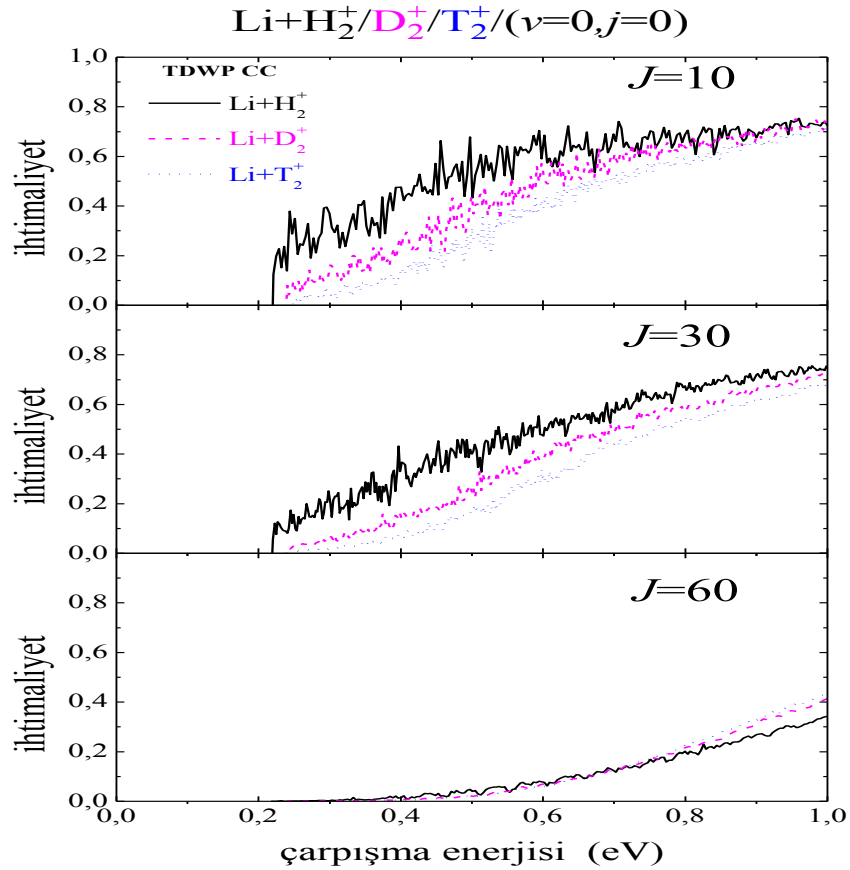
Açısal momentum kuantum sayısı $J=10, 30$ ve 60 değerleri ve $0-1,0$ eV enerji aralığında toplam ihtimaliyetinin değişimini gösteren Şekil 7.8 in, sol panelinde TDWP, TDCS, TDCC ve QCT metotlarıyla hesaplanmış sonuçlar görülmektedir [115]. Grafikten, hesaplama metotları arasında uyum olduğu görülmektedir. Öyle ki, bütün J değerleri için üç metotta uyum içerisinde olup, hepsi eşik değerine sahiptir. QCT hariç diğer iki metotta, eşik enerjileri eşittir. QCT de ise, hesaplamalar klasik olduğu için sıfır nokta enerjisi ve tünelleme gibi fiziksel olaylar düşünülmediğinden eşik noktası farklı çıkmıştır. J değeri arttıkça QCT nin iyi sonuç vermediği grafikte görülebilir. TDWP ve TDCS metotları kuantum mekaniksel hesaplama olduklarından dolayı, çok sayıda piklere sahiptir. Her iki kuantum mekaniksel hesaplamada J arttıkça ihtimaliyetlerdeki pikler azalmıştır. Ayrıca J

değeri arttıkça, ihtimaliyet azalmıştır. Sağdaki panel ise $Li+H_2^+ / D_2^+ / T_2^+ (\nu=0, j=0)$ reaksiyonları için, ihtimaliyetin çarpışma enerjisiyle değişimini göstermektedir. İzotop etkisi en fazla $J=10$ değeri için görülmektedir. Yine aynı J ve E değeri için ihtimaliyetin, en fazla $Li+H_2^+$ reaksiyonu için olduğu görülmektedir.



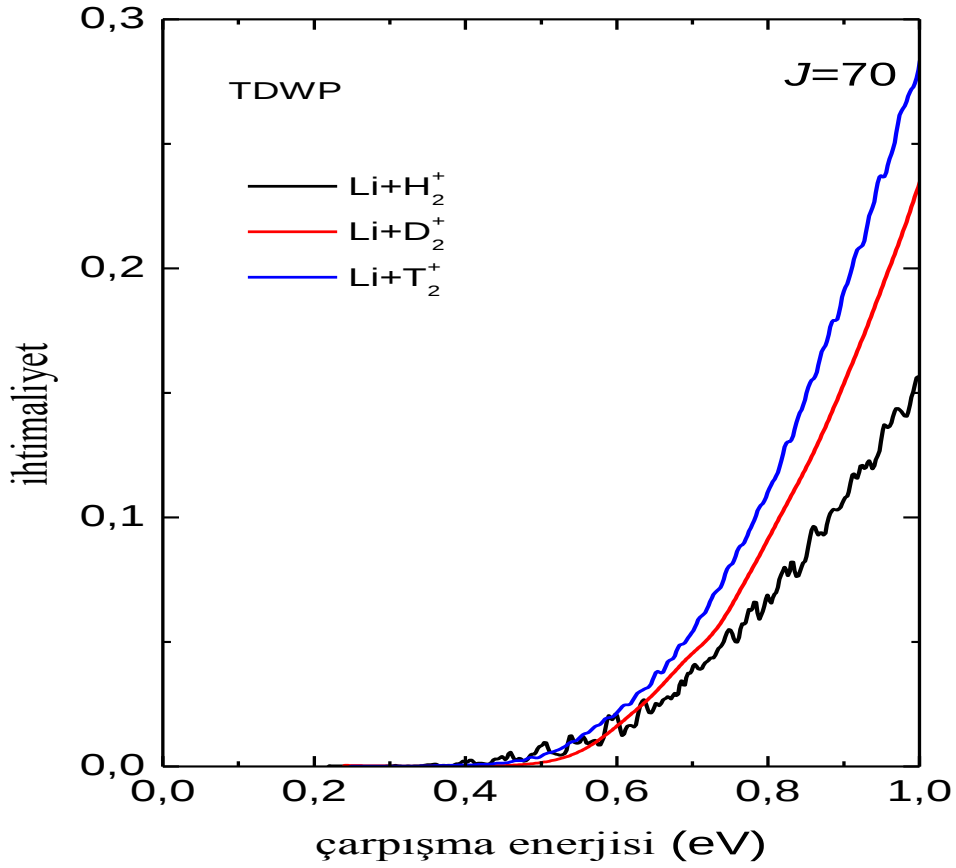
Şekil 7.8. Toplam reaksiyon ihtimaliyetinin çarpışma enerjisiyle değişimi

Şekil 7.9 dan TDWP-CC metoduyla hesaplanmış toplam açısal momentum kuantum sayısının ihtimaliyetin değişimi üzerindeki etkisini görülmektedir. Toplam açısal momentum kuantum sayısı arttıkça, centrifugal bariyerinin artmasından dolayı, ihtimaliyetin azaldığı görülmektedir. Ayrıca bütün J değerlerinde reaksiyonlar eşik davranışı göstermektedir. Buradaki gerçek sonuçlar şekil 7.8 deki CS sonuçlarıyla karşılaştırıldığında CC sonuçlarındaki rezonansların daha az olduğu görülür. Bu ise CC hesaplamalarında toplam açısal momentum kuantum sayısı izdüşümünün (Ω) etkisinin açık belirtisi olarak yorumlanabilir.



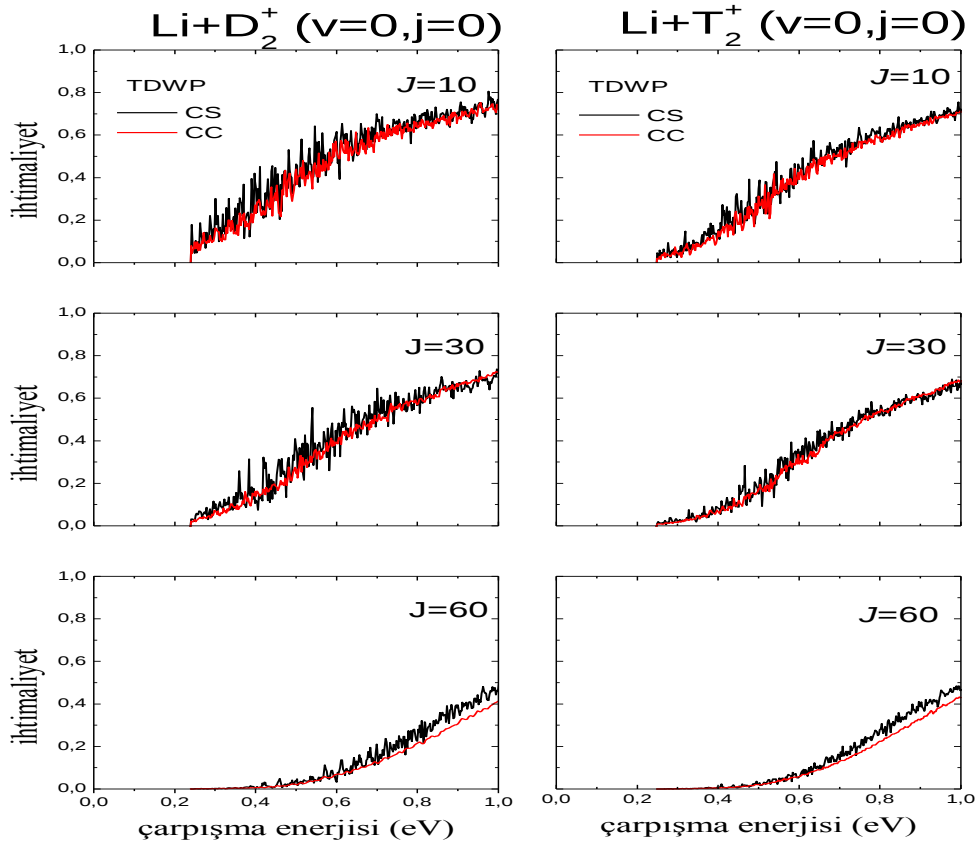
Şekil 7.9. $\text{Li} + \text{H}_2^+ / \text{D}_2^+ / \text{T}_2^+ (\nu = 0, j = 0)$ reaksiyonları için toplam reaksiyon ihtimaliyetinin çarpışma enerjisiyle değişimi

Şekil 7.10 a bakıldığında $J=70$ değeri için reaksiyon ihtimaliyetinin her üç izotop için birbirine çok yakın çıkmıştır. Bu J değerinden sonra ihtimaliyetin nasıl bir davranış göstereceğini görmek için daha büyük bir J değerinde ihtimaliyetler tekrar çizilip şekil 7.10 da gösterilmiştir. Ayrıca $J=70$ değerine bağlı olarak reaksiyon yaklaşık 0,4 eV değerinde eşik davranışı göstermektedir. En fazla olasılığın $\text{Li}+\text{T}_2^+$ için, yaklaşık % 29 olduğu görülmektedir.



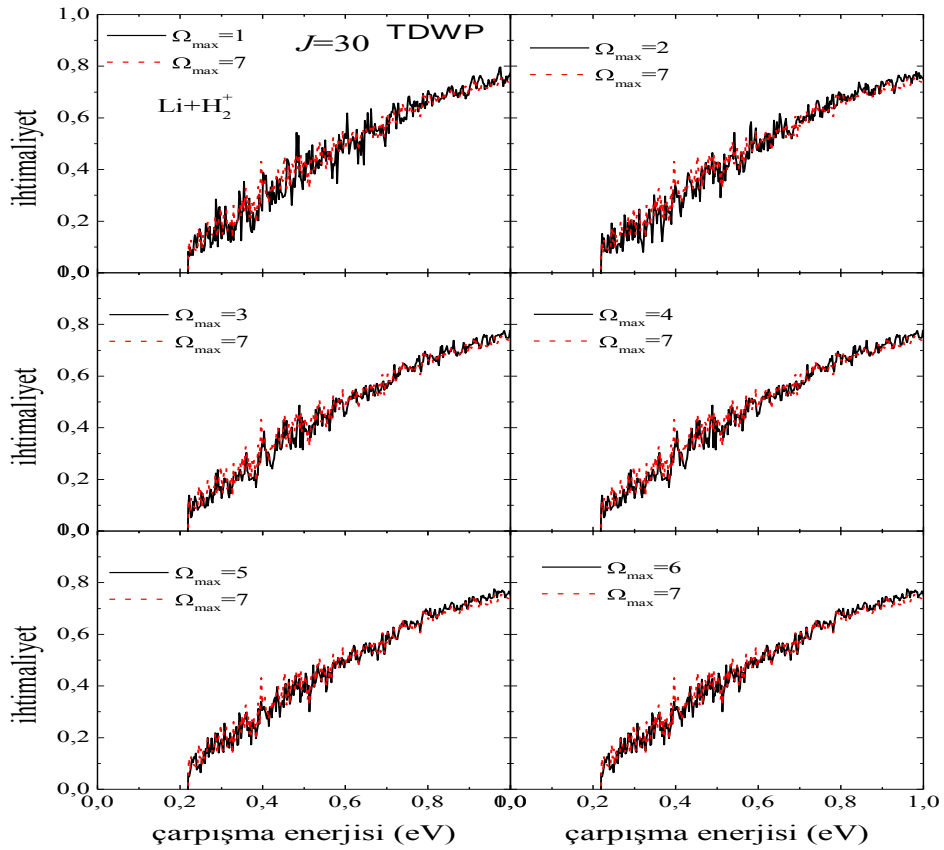
Şekil 7.10. Toplam reaksiyon ihtimaliyetleri

Şekil 7.11 $Li + D_2^+ / T_2^+ (\nu=0, j=0)$ reaksiyonlarının $J=10, 30$ ve 60 değerleri için toplam ihtimaliyetin, çarpışma enerjisiyle değişimini göstermektedir. Sonuçlar gerçek hesap olan CC ve yaklaşık bir metot olan CS metodlarıyla karşılaştırılmıştır. Grafiklerden her iki reaksiyon için, her iki metodun da birbiriyle uyumlu olduğu, dolayısıyla bu iki reaksiyon için Ω kuantum sayısının reaksiyon dinamikleri üzerine etkisinin az olduğu görülmektedir. Ω sadece rezonans yapılarını daha düz rezonanssız bir sonuç elde edilmesini sağlamıştır.



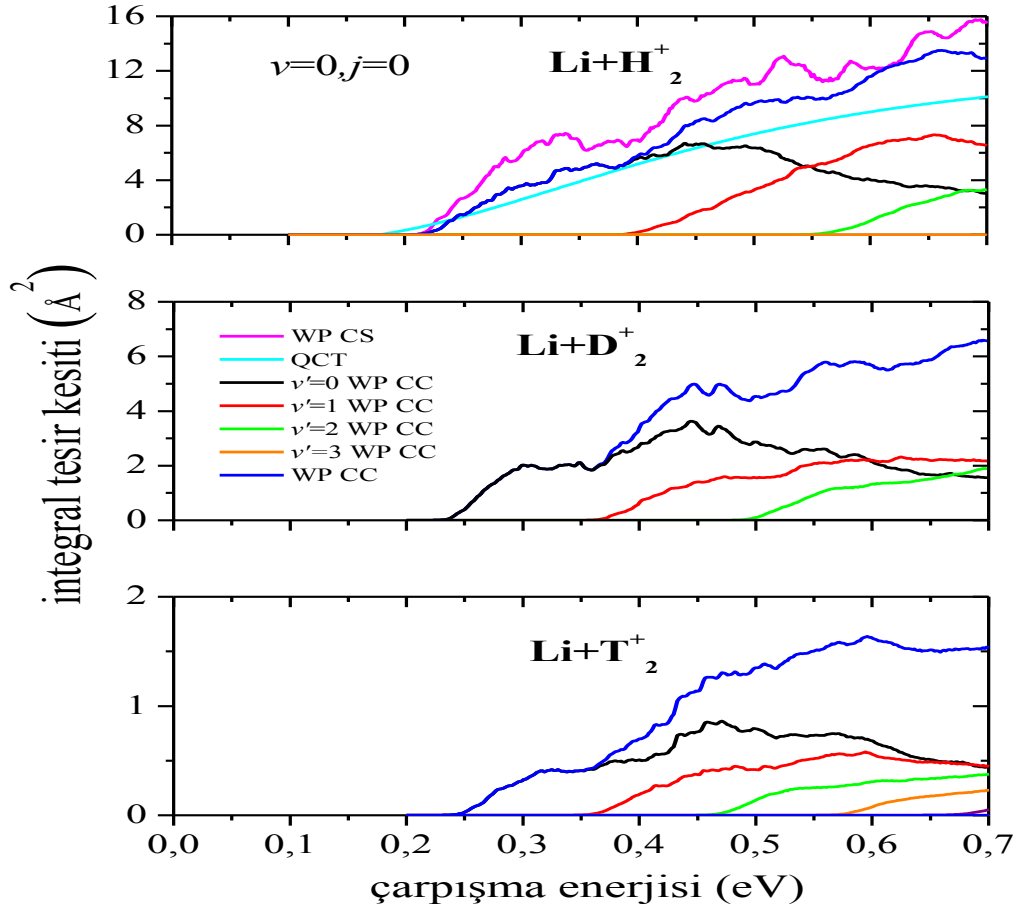
Şekil 7.11. $Li + D_2^+ / T_2^+ (\nu=0, j=0)$ reaksiyonları için toplam reaksiyon ihtimaliyetleri

Şekil 7.12, $Li + H_2^+$ reaksiyonu için çarpışma enerjisine bağlı olan ihtimaliyetin Ω ile değişimini göstermektedir. Bu sonuçlardan $Li + H_2^+ (v=0, j=0)$ reaksiyon için TDWP-CC ve TDWP-CS yaklaşımlarıyla ilgili sonuçlar uyum içinde olduğu dolayısıyla $J=30$ için Ω değişiminin ihtimaliyet üzerine etkisinin yok denecek kadar az olduğu görülmektedir. Çünkü $\Omega=1-7$, $\Omega=2-7$, $\Omega=3-7$,... $\Omega=6-7$ değerleri için yakınsama her iki metot için de aynı olduğu görülmektedir. Ayrıca ihtimaliyet, çarpışma enerjisi arttıkça artmaktadır. Bu endotermik bir reaksiyon için beklenen bir sonuçtur.



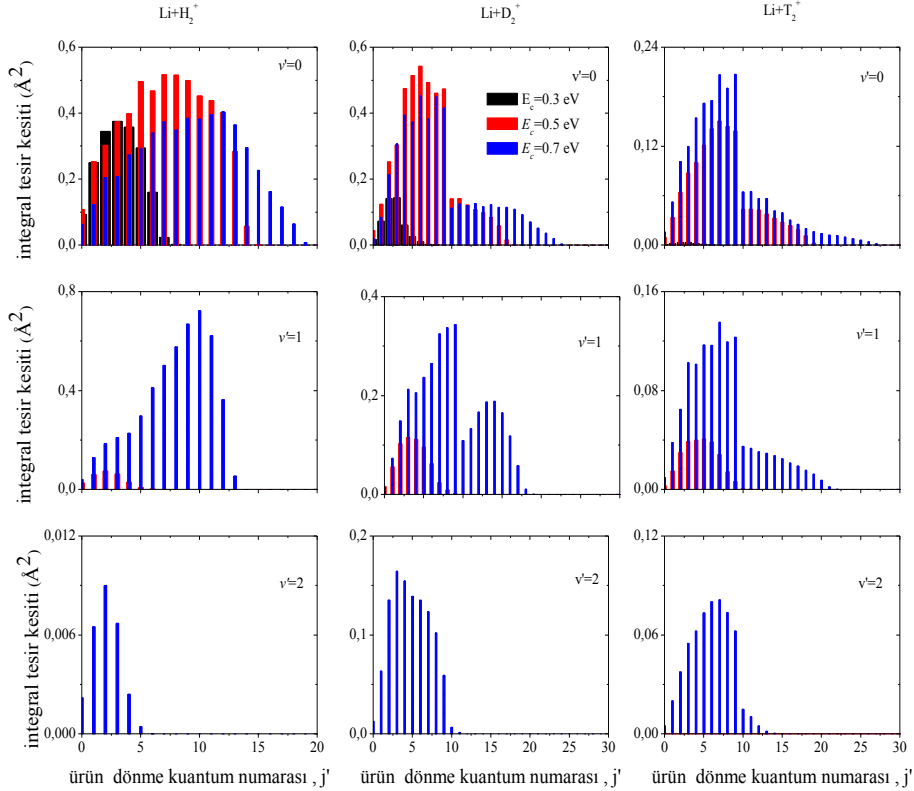
Şekil 7.12. Toplam reaksiyon ihtimaliyetinin çarpışma enerjisiyle ve Ω ile değişimi

Şekil 7.13, $Li + H_2^+ / D_2^+ / T_2^+ (\nu=0, j=0)$ reaksiyonları için WP-CC ve QCT metodlarıyla elde edilmiş ihtimaliyetlerin mevcut J kuantum durumları üzerinden toplamı alınarak ve denklem (6.25) kullanılarak, integral tesir kesiti hesaplanmış ve çarpışma enerjisiyle değişimi gösterilmiştir. Grafikten Şekil 7.11 ve 7.12 ile uyumlu olarak, $Li + H_2^+$ reaksiyonu için Coriolis bağlaşımlarının hesaba katılması ihtimaliyeti düşürdüğü, $Li + D_2^+$ ve $Li + T_2^+$ reaksiyonu için düşük enerjilerde Coriolis bağlaşımlarının etkisinin pek önemli olmadığı burada da görülmektedir.



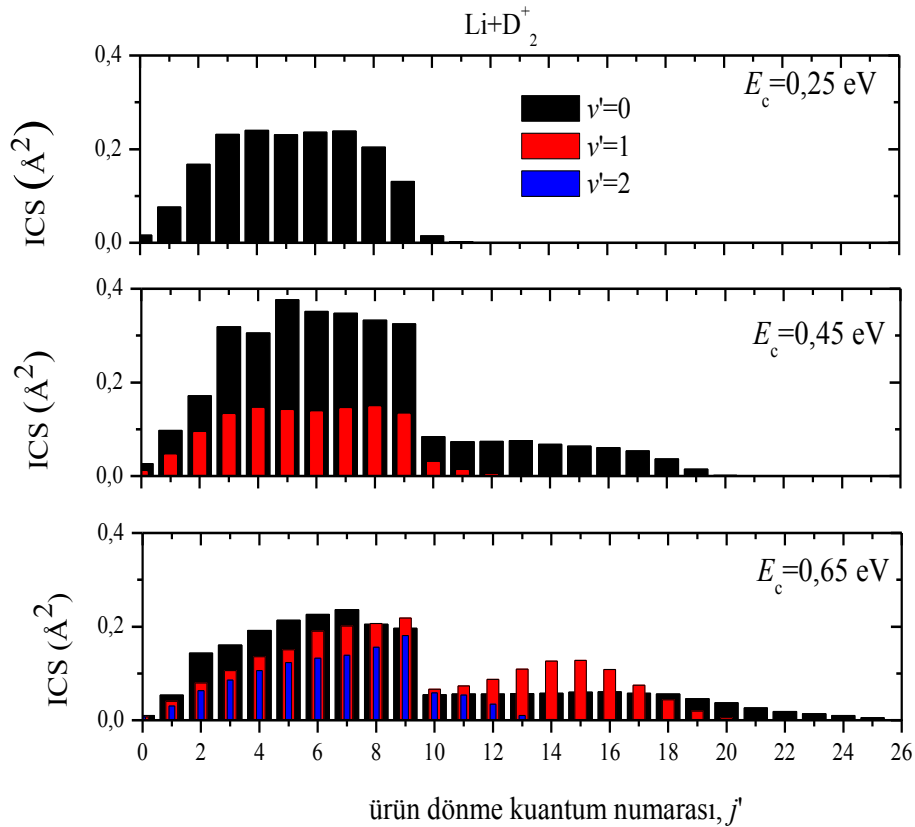
Şekil 7.13. $Li + H_2^+ / D_2^+ / T_2^+ (\nu=0, j=0)$ reaksiyonları için integral tesir kesitinin çarpışma enerjisiyle değişimi

Şekil 7.14 $\text{Li} + \text{H}_2^+/\text{D}_2^+/\text{T}_2^+$ reaksiyonlarına ait integral tesir kesitinin 0,3 eV, 0,5 eV ve 0,7 eV sabit enerji değerlerinde ürün molekülün dönme ve titreşim kuantum sayısına bağlı olarak değişimini göstermektedir. Bu grafiklerden kütle'nin önemi açıkça görülebilir. Çünkü sırasıyla $\text{Li} + \text{H}_2^+/\text{D}_2^+/\text{T}_2^+$ reaksiyonları için H_2^+ molekülünün izotopları olan D_2^+ ve T_2^+ moleküllerin kütleleri sırasıyla, artan şekildedir. Dolayısıyla kütle arttıkça molekülün sahip olacağı dönme ve titreşim kuantum sayısındaki artıştan dolayı şekilde görüldüğü gibi, yani aynı kuantum durumu için kütle arttıkça $v'=0$ dan $v'=2$ ye kadar tesir değeri'nin düştüğü görülmektedir.



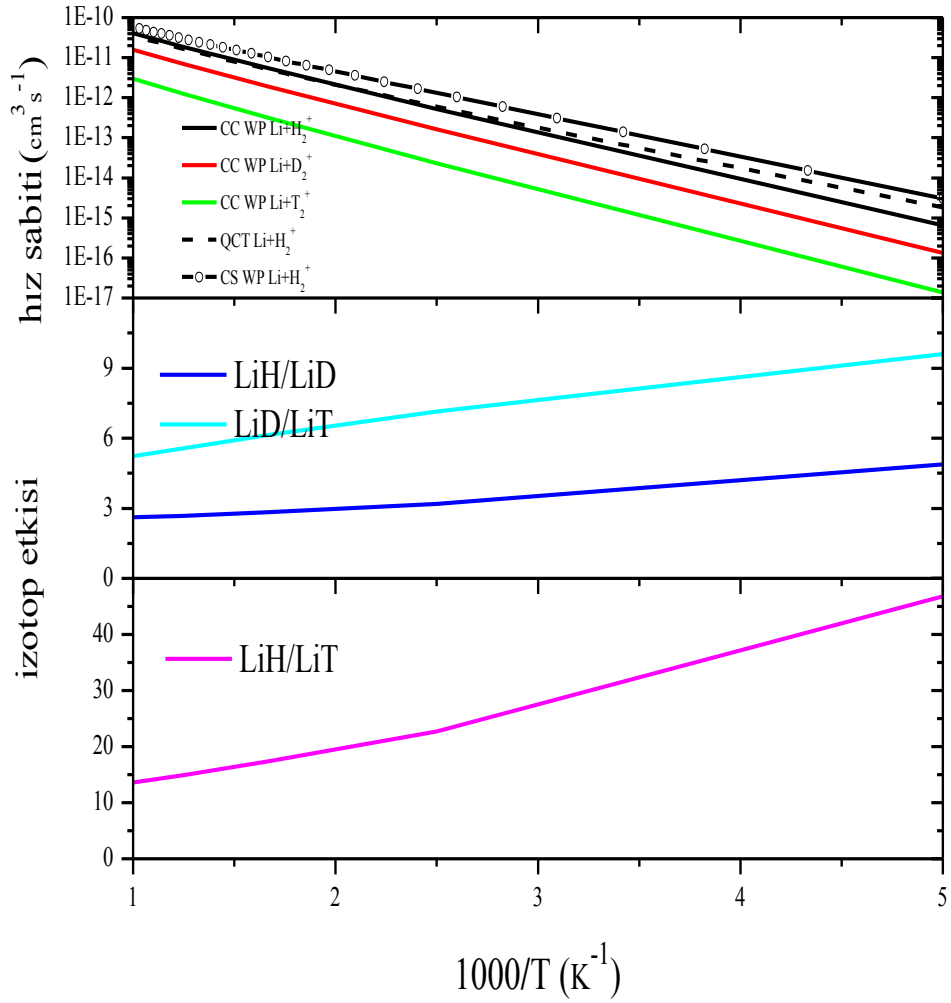
Şekil 7.14. Integral tesir kesitinin ürün dönme kuantum sayısı ile değişimi

Şekil 7.14 deki değişimin v' ne göre etkisinin daha net olarak anlaşılabilmesi için Şekil 7.15 çizilmiştir. Şekil 7.15 ten $\text{Li} + \text{D}_2^+$ reaksiyonu için bireysel kuantum seviyeleri arasındaki reaksiyon ihtimaliyetlerinin bütün v', j' üzerinden toplamı ile elde edilen kısmi tesir kesitlerinin, bütün J ler üzerinden toplamı alınarak elde edilen integral tesir kesitinin, ürün dönme kuantum numarası j' ile değişimini göstermektedir [115]. Grafikten düşük enerjide (0,25 eV), sadece $v'=0$ kuantum durumu için ihtimaliyetin mevcut olduğu, yüksek enerjide (0,65 eV) ise $v'=0, 1, 2$ kuantum durumları için geçişlerin mevcut olduğu görülmektedir. Çünkü molekülün sahip olduğu titreşim kuantum durumlarının alt durumlarında çok sayıda dönme kuantum durumu mevcuttur. Dolayısıyla titreşim kuantum sayısı arttıkça, molekülün enerjisi de arttığı söylenebilir.



Şekil 7.15. $\text{Li} + \text{D}_2^+$ reaksiyonu için integral tesir kesitinin ürün dönme kuantum numarasıyla değişimi

Şekil 7.16 da CCWP ve CSWP metotlarıyla 200-1000 K aralığında (6.29) denklemi kullanılarak hesaplanmış hız sabitinin değişimi görülmektedir. 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. Grafikten hız sabitinin sıcaklıkla doğru orantılı olarak değiştiği, esasen D_2^+ ve T_2^+ reaksiyonlarının hız sabitleri, H_2^+ reaksiyonuna göre sıcaklıkla daha çok azaldığı görülmektedir. Aslında bu sonuç daha önceki grafiklerden, reaksiyona giren moleküllerin (H_2^+ , D_2^+ ve T_2^+) kütesine bağlı olarak integral tesir kesitinin daha küçük, eşik değerinin daha büyük olmasından anlaşılabilir. Hızdaki sıcaklıkla bu değişim $Li + H_2^+(v=0, j=0)$ ve izotopik varyantları olan endotermik reaksiyonlar için uygun bir sonuçtur. Ayrıca hesaplamada kullanılan TDWP-CC ve TDWP-CS metodlarının sonuçları yüksek sıcaklıkta daha iyi olmakla beraber sıcaklık aralığı boyunca uyum içerisindedir. Grafiğin alt panelinde reaksiyonların hız sabitlerini karşılaştırmak amacıyla, kinetik izotop etkisinin sıcaklıkla değişim grafiği çizilmiştir. Grafikten, k_H/k_T oranının, k_H/k_D ve k_D/k_T ye göre daha büyük olduğu ve bu oranın azalan sıcaklıkla arttığı görülmektedir. Yani hız sabiti oranında en büyük değişim, k_H/k_T için olduğu, bu da iki molekül arasındaki kütle farkının en büyük olmasından kaynaklanmaktadır.



Şekil 7.16. $\text{Li} + \text{H}_2^+ (v=0, j=0)$ reaksiyonu ve H_2^+ nun izotopik varyantlarının hız sabitinin sıcaklıkla değişimi ve izotop etkisi

7.2 $\text{H}^+ + \text{LiH}$ Reaksiyonu

Özellikle ekzotermik reaksiyonlar astrofizikte son zamanlarda oldukça önemli hale gelmişlerdir. Bu tür reaksiyonlar kendiğinden gerçekleşen reaksiyonlar olup, çok düşük enerji değerleri için reaksiyon ihtimaliyetlerinin hesaplanması ve bu hesaplamalarla elde edilen sonuçların doğruluğu, kullanılan kuantum mekaniksel denklemlerin bir takım teknik detaylarından dolayı oldukça zor fakat bir o kadar da önemlidir. Çok düşük enerjiler, 10^{-4}

eV, çok düşük sıcaklıklara, 10 K gibi, tekabül eder ki, bu değerde elde edilen hız sabitleri, evrenin oluşumunu anlamak açısından oldukça önemlidir. Bu bölümde ekzotermik bir reaksiyon olan $H^+ + LiH$ reaksiyonu detaylı olarak incelenip, çok düşük çarpışma enerjisi değerlerinde bile kabul edilebilir reaksiyon ihtimaliyetleri ve bazı teknikler yardımıyla integral tesir kesitleri ve astrofizikte önemli olan düşük sıcaklıklardaki reaksiyon hız sabitleri hesaplandı.

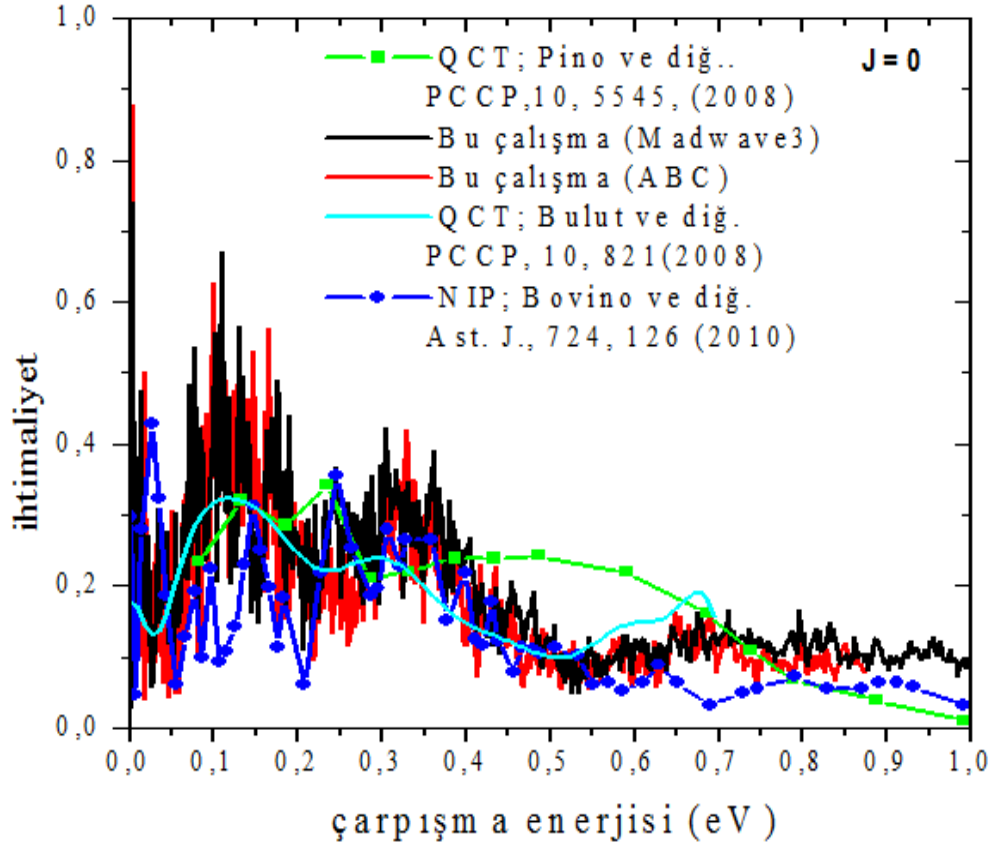
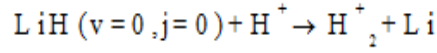
Tablo 7.2. $H^+ + LiH(v=0, j=0) \rightarrow Li + H_2^+$ hesaplamaları için kullanılan parametreler (Bütün birimler atomik birim (a.b.) cinsindendir)

Değişken	Değer	Tanım
j_{max}	40	Maksimum dönme açısal momentum kuantum sayısı
j_0	0-4	Başlangıç dönme kuantum sayısı
v_0	0	Başlangıç titreşim kuantum sayısı
N_R	320	R koordinati boyunca kullanılan grid nokta sayısı
R_{min}	0,7	R grid'inin minimum değeri
R_{max}	26	R grid'inin maksimum değeri
N_r	256	r koordinati boyunca kullanılan grid nokta sayısı
r_{min}	0,3	r grid'inin minimum değeri
r_{max}	26	r grid'inin maksimum değeri
V_{cut}	0,22	Yok edici potansiyelin değeri
r_{anal}	21	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	0,372	Dalga paketinin başlangıç kinetik enerjisi
R_0	eV	$t=0$ anında dalga paketinin yerleştirildiği nokta
Δt	22	Chebychev iterasyon sayısı
	80000	

$H^+ + LiH$ reaksiyonunun dinamik ve kinetikleri hesabı için de kuantum mekaniksel TDWP-CC modeli kullanıldı. $H^+ + LiH (v=0, j=0) \rightarrow H_2^+ + Li$ reaksiyonu için toplam ihtimaliyet, 5×10^{-3} eV dan 1 eV aralığında olmak üzere $J=0$ dan 110 değerine kadar

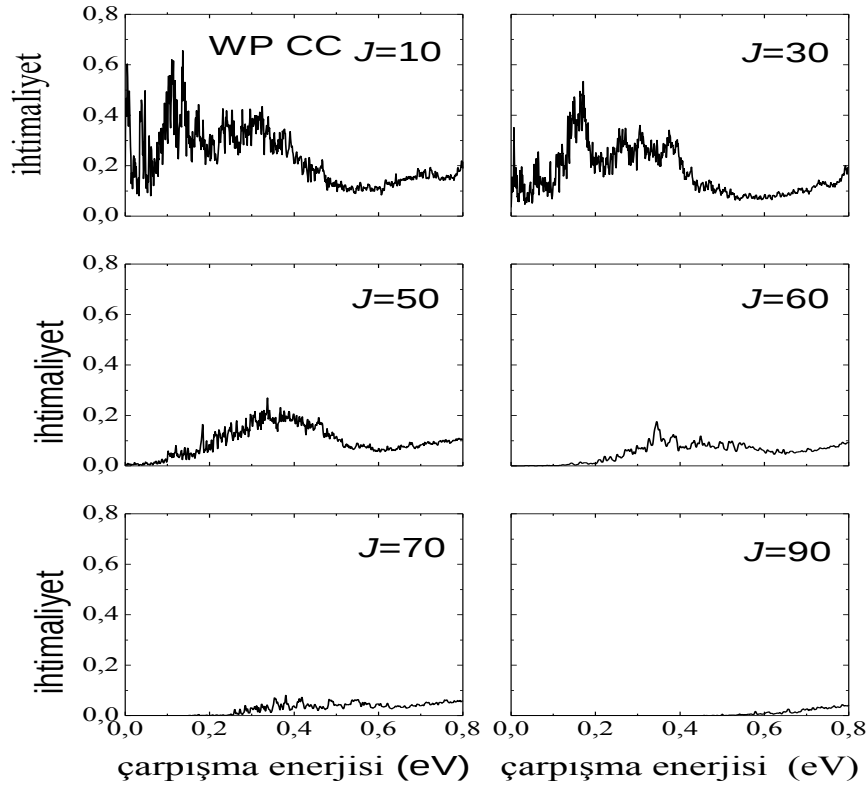
hesaplandı. Bu aralıkta ve 5×10^{-3} eV dan düşük enerjilerde Langevin model [116,117] kullanılarak extrapolasyon yapılarak integral tesir kesiti hesaplandı.

Şekil 7.17. de $H^+ + LiH(\nu = 0, j = 0) \rightarrow Li + H_2^+$ reaksiyonu için toplam reaksiyon ihtimaliyetinin çarpışma enerjisiyle değişimi görülmektedir [118]. Hesaplamada toplam açısal momentum kuantum sayısı $J=0$ değeri için TDWP-CC metodu kullanılmıştır. Şekilden görüldüğü gibi ihtimaliyet, eşik davranışı göstermemiştir. Bu da $H^+ + LiH(\nu = 0, j = 0) \rightarrow Li + H_2^+$ ekzotermik bir reaksiyon için beklenen bir sonuçtur. Ayrıca çok sayıda pikler mevcut olup, çarpışma enerjisinin artmasıyla piklerin azaldığı görülmektedir. Yine çarpışma enerjisi arttıkça ihtimaliyetin azaldığını ve reaksiyon ihtimaliyeti yaklaşık 0,1 eV, 0,3 eV ve 0,7 eV enerji değerlerinde maksimum değere ulaşır diğer enerjilerde azalma eğilimi göstermektedir. Şekil 7.17 de farklı metotlarla hesaplanan reaksiyon olasılıklarının özellikle, TDWP ile zamandan bağımsız dalga paketi (ABC) metodlarının birbirleriyle uyumlu olduğu görülmektedir. Metodlar arasındaki uyum 0,2 eV dan küçük enerjilerde daha çok görülmektedir. Bu sonuç oldukça güvenilir bir sonuçtur çünkü uzun yayılımın ve grid kenarlarındaki absorpsiyon fonksiyonundan dolayı düşük enerjilerde TDWP sonuçlarının yakınsaması zor bir durumdur. QCT sonuçları klasik olduğu için, şekilden de görüldüğü gibi, ortalama bir değerde seyretmiştir.



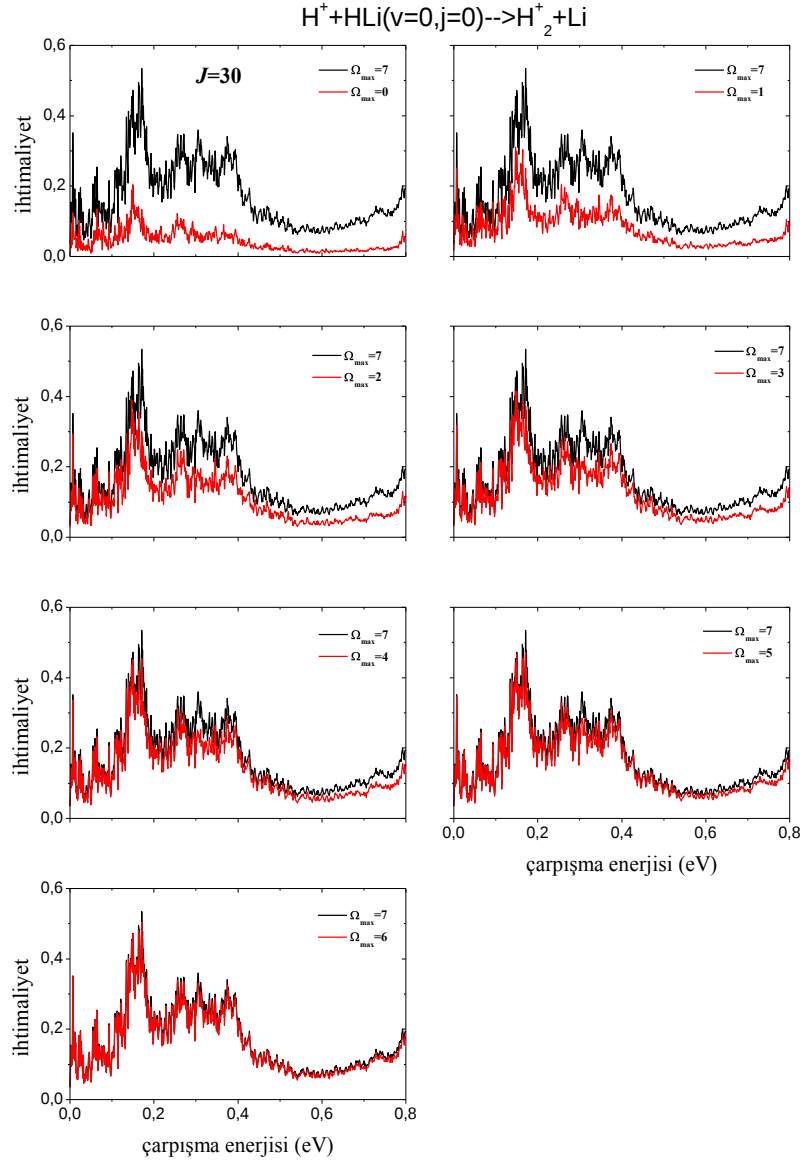
Şekil 7.17. Toplam reaksiyon ihtimaliyetinin çarpışma enerjisiyle değişimi

Şekil 7.18. $\text{LiH} + \text{H}^+ (v=0, j=0)$ reaksiyon ihtimaliyetinin, toplam açısal momentum kuantum sayısı ve çarpışma enerjisine bağlı olarak değişimini göstermektedir. Grafikten en fazla ihtimaliyetin $J=10$ değeri için olduğu, J kuantum sayısı arttıkça ihtimaliyetin azaldığı, $J=90$ için ihtimaliyetin yok denecek kadar az olduğu görülmektedir. Çünkü J kuantum sayısı arttıkça reaksiyon için centrifugal bariyeri artar ve dolayısıyla reaksiyon olasılığı azalır. $J=90$ için eşik değeri 0,6 eV dur. Bu da bize integral tesir kesitlerini hesaplarken 0,6 eV değerine kadar 90 tane J nin hesaba katılması gerektiğini söyler.



Şekil 7.18. Toplam reaksiyon ihtimaliyetinin açılal momentum kuantum sayısına bağılı olarak değişimi

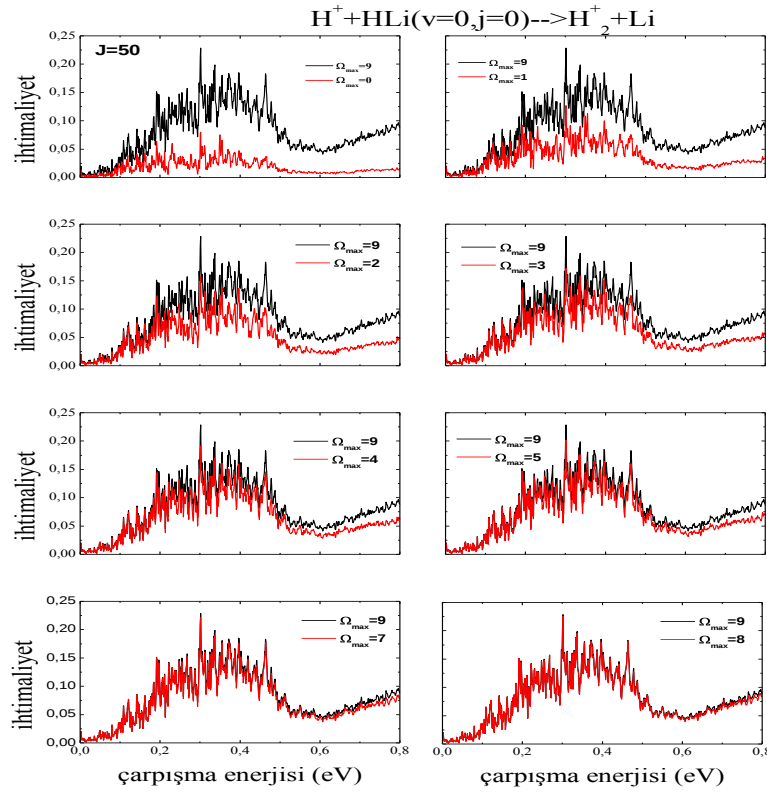
$J > 0$ için yapılan hesaplamalarda kaç tane izdüşümün hesaba katılması bilgisi, bir takım testlerin sonucunda karar verilir. Bu testler $J=30$ için çizilmiş şekil 7.19 da gösterilmiştir. Grafikte, Ω arasındaki fark büyüdükçe ihtimaliyet değerlerinin de değişmesi, bu reaksiyon için J nin ve çarpışma enerjisinin artmasıyla Coriolis bağlaşımının daha önemli olduğu yani Ω $H^+ + HLi(\nu=0, j=0)$ reaksiyonunun dinamikleri üzerinde etkisinin olduğu anlaşılmaktadır [118]. Fakat çoğu zaman J arttıkça daha çok izdüşümün Ω hesaba katılması gerekmektedir. Bununla ilgili olarak, $J=50$ için bir test yapılp, sonuçlar şekil 7.20 de gösterilmiştir.



Şekil 7.19. Toplam reaksiyon ihtimaliyetinin $J=30$ ve Ω kuantum sayısı ile değişimi

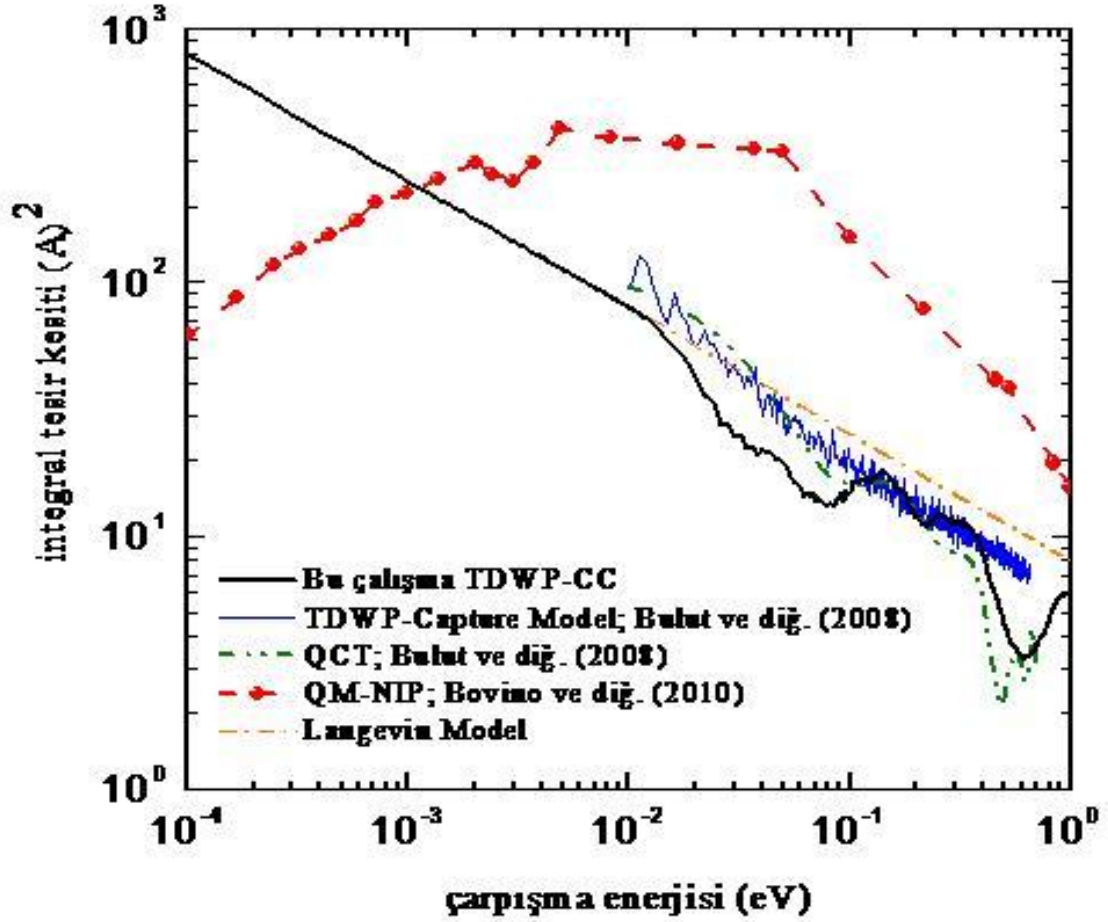
Şekilden 7.20 reaksiyon ihtimaliyetinin toplam açısal momentum kuantum sayısı $J=50$ için J nin izdüşümü olan $\Omega = 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9$ değerleri ile değişimini göstermektedir. Grafikten $H^+ + LiH(\nu=0, j=0) \rightarrow Li + H_2^+$ reaksiyonu için Ω kuantum

numarasının reaksiyon olasılığında önemli olduğu görülmektedir [118]. Çünkü Ω kuantum numarası arttıkça olasılık artmaktadır ve Ω arasındaki fark büyüdükçe ihtimaliyet değerlerinin de değişmesi, bu reaksiyon için J nin ve enerjinin artmasıyla Coriolis bağlaşımı daha önemli olduğunu görebiliriz. Çünkü bir önceki grafikte $J=30$ için ihtimaliyet % 70 lere kadar çıkmasına rağmen, $J=50$ için bu değer en fazla %20 olduğu görülmektedir. Ayrıca bir önceki grafikte $J=30$ için $\Omega=7$ durumunda yakınsanma elde edilmişken, bu grafikte $J=50$ için $\Omega=9$ durumunda yakınsama elde edilmiştir. Bütün bu testler sonucunda, $J \geq 9$ hesaplamaları için $\Omega=9$ alınarak hesaplamalar yapılmıştır.



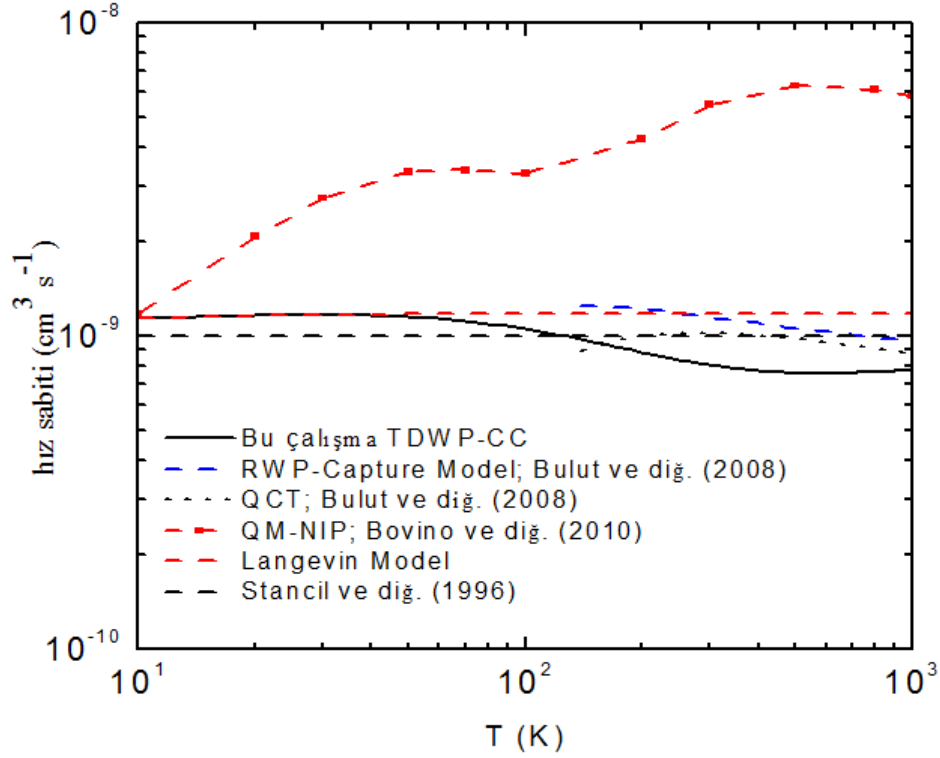
Şekil 7.20. $H^+ + HLi(v=0, j=0)$ reaksiyonu için toplam ihtimaliyetin $J=50$ ve Ω kuantum durumuyla değişimi

Şekil 7.21. $H^+ + LiH(\nu = 0, j = 0) \rightarrow Li + H_2^+$ reaksiyonu için, 0,005 eV ile 1 eV enerji aralığında integral tesir kesitinin değişimini göstermektedir. Toplam açısız momentum kuantum sayısının $J=0,10,20,...,110$ değerleri için reaksiyon olasılıkları TDWP-CC metoduyla, ara değerler için ise J -shifting interpolasyon metoduyla hesaplandıktan sonra, şekildeki integral tesir kesiti elde edildi. 0,005 eV enerjiden daha düşük enerji değerleri için integral tesir kesitleri, Langevin model ($\sigma_R(E_{kin}) = AE_{kin}^{-1/2}$) ile ekstrapolasyon yapılarak elde edildi. A parametresi $A = 8.0 \pm 0,5 \text{ Å}^2 (\text{eV})^{1/2}$ olup integral tesir kesitinin 0,005-0,01 eV enerji aralığında fit edilmesiyle elde edildi. Buradaki amaç 10^{-4} eV gibi bir değerde, integral tesir kesitlerine sahip olmaktır. Bu enerji değeri yaklaşık olarak 10 K sıcaklığına karşılık gelir. Bu sıcaklıkta hız sabitlerine sahip olmak, sonuçlarımızı astrofizik açısından önemli hale getirecektir. TDWP-CC sonuçları ile TDWP-capture model ve QCT hesaplamalarının uyum içerisinde olduğu fakat, QM-NIP (Kuantum Mekanik- Negatif İmajiner Potansiyel) metoduyla hesaplanmış tesir kesitinin özellikle 0,005 eV üstündeki enerji değerlerinde diğer metotlar ile uyumlu olmadığı görülmektedir. Bu sonuç Bonvino ve diğerlerinin çalışmalarında $J>0$ için reaksiyon olasılıklarını hesaplariken, kullandıkları metottan dolayı olabilir. Ayrıca grafiklerden TDWP-CC, TDWP-Capture modeli ve QCT metot sonuçlarının 0,1 eV un üstündeki değerlerde 15 Å^2 den daha küçük iken, 0,1 eV un üstündeki enerjilerde bu değer hızlıca 100-150 Å^2 değerlere kadar çıkmaktadır [118]. Burada elde edilen integral tesir kesitlerinin kullanılmasıyla reaksiyon hız sabitleri hesaplandı.



Şekil 7.21. $H^+ + LiH(\nu = 0, j = 0) \rightarrow Li + H_2^+$ reaksiyonu için integral tesir kesiti

Şekil 7.22 de TDWP-CC metot ile hesaplanmış integral tesir kesiti kullanılarak elde edilen 10-1000K sıcaklığındaki reaksiyon hız sabitinin değişimi görülmektedir [118]. Bu tez çalışmasında kullanılan TDWP-CC metot ile elde edilen hız sabiti, daha önceden hesaplanmış QCT ve RWP-CS hız sabitleri uyumlu olup, sıcaklıktan bağımsızdır. Fakat grafikten QM-NIP metodu ile hesaplanmış hız sabitinin, sıcaklıkla doğru orantılı olarak değiştiği ve aynı zamanda bu çalışmada hesaplanmış hız sabiti değerinden daha büyük olduğu görülmektedir. Bu tez çalışmasında elde edilen hız sabiti, astrofizik çalışmalarında bazı modeller kullanılarak tahmin edilen [15,18,24,116] hız sabitleriyle uyum içindedir.



Şekil 7.22. $H^+ + LiH(\nu=0, j=0) \rightarrow Li + H_2^+$ reaksiyonu için hız sabiti

Sonuç olarak; belirli bir enerji aralığında reaksiyon kinetiklerinin, bu kinetikler üzerine toplam açısal momentum kuantum sayısı J nin izdüşümü olan Ω nın etkisini ve yine reaksiyon kinetiklerinde izotop etkisinin önemini araştırmak için hazırlanan bu tezde, $Li+H_2^+/D_2^+/T_2^+$ reaksiyon ihtimaliyetlerinde izotop etkisinin önemli olduğu, Ω nın öneminin en fazla $Li + H_2^+$ reaksiyonu için olduğu görülmüştür. Benzer şekilde astrofizikte önemli bir reaksiyon olan $LiH + H^+$ reaksiyonu için de, Ω nın ihtimaliyet üzerine etkisinin önemli sayılacak derecede olduğu görülmüştür.

Bu tez çalışmasında, $Li+H_2^+$, H^+HLi , ve izotop reaksiyonları için RWP-CC metodu kullanılarak toplam reaksiyon ihtimaliyeti, reaksiyon tesir kesitleri ve hız sabitleri hesaplanmıştır. Elde edilen sonuçlar literatürdeki mevcut sonuçlar ile karşılaştırılmış ve uyumlu olduğu görülmüştür. Bu çalışma ilgili literatürde bir ilk olup, özellikle astrofizikteki çalışmalar için bir referans olma niteliği taşımaktadır.

KAYNAKLAR

- [1] Akçay, M., 2008, Paralel Bilgisayarlar İçin Dağıtık Dinamik Yük Dengeleme, Doktora Tezi, Osmangazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir.
- [2] www-unix.mcs.anl.gov/mpi/. Argonne National Lab. resmi MPI websitesi, 2006.
- [3] lam-mpi.org/. 11 Mart 2012.
- [4] A.J.H.M. Meijer and E.M.Goldfield., 1998. Time-dependent quantum mechanical calculations on $H+O_2$ for total angular momentum $J>0$ J. Chem. Phys., 108, 5404.
- [5] A.J.H.M. Meijer and E.M.Goldfield., 1999. Time-dependent quantum mechanical calculations on $H+O_2$ for total angular momentum $J>0$ II: On the importance of Coriolis coupling J. Chem.Phys., 110, 870.
- [6] T.E. Carroll and E.M.Goldfield., 2001. Coriolis-Coupled Quantum Dynamics for $O(^1D) + H_2 \rightarrow OH + H$, J. Phys.Chem. A., 105, 2251.
- [7] D.M. Charutz, I. Last and M. Baer., 1997. The Toeplitz approach to treating three-dimensional reactive exchange processes: Quantum mechanical cross sections and rate constants for the $D+H_2$ and $H+D_2$ reactions, J. Chem. Phys., 106, 7654.
- [8] S. Sukiasyan and H. D. Meyer., 2001. On the Effect of Initial Rotation on Reactivity. A Multi-Configuration Time-Dependent Hartree (MCTDH) Wave Packet Propagation Study on the $H + D_2$ and $D + H_2$ Reactive Scattering Systems, J.Phys. Chem. A., 105, 2604.
- [9] S. Sukiasyan and H. D. Meyer., 2002. Reaction cross sections for the $H+D_2(v_0=1) \rightarrow HD+D$ and $D+H_2(v_0=1) \rightarrow DH+H$ systems. A multiconfiguration time-dependent Hartree (MCTDH) wave packet propagation study, J. Chem. Phys., 116, 10641.
- [10] H. Morari and R. Jaquet., 2005. Time-Dependent Reactive Scattering for the System $H^- + D_2 \leftrightarrow HD + D^-$ and Comparison with $H^- + H_2 \leftrightarrow H_2 + H^-$, J. Phys. Chem. A., 109, 3396.
- [11] T. Chu and K. Han., 2008. Effect of Coriolis coupling in chemical reaction dynamics, Phys. Chem. Chem. Phys., 10, 2431-2441.
- [12] Gogtas, F., 2005. Quantum wave-packet calculation of reaction probabilities, cross sections, and rate constants for $Li+H_2^+$ reaction, J. Chem. Phys., 123, 244301.

- [13] Gogtas, F. 2006. Quantum Wave Packet Calculation of Reaction Probabilities, Cross Sections and Rate Constants for $\text{H}^+ + \text{LiH} \rightarrow \text{Li} + \text{H}_2^+$ Reaction, *Int. J. Quantum Chem.*, 106, 1979
- [14] Bulut, N., Castillo, J. F., Banares, L., Aoiz, F., 2009. Quantum Mechanical Wave Packet and Quasiclassical Trajectory Calculations for the $\text{Li} + \text{H}_2^+$ Reaction, *J. Phys. Chem. A.*, 113, 14657.
- [15] Bulut, N., Castillo, J. F., Aoiz, F. J., Banares, L., 2008. Real wave packet and quasiclassical trajectory studies of the $\text{H}^+ + \text{LiH}$ reaction *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 10, 821.
- [16] Cunha, W. F., Barreto, P. R. P., Silva, G. M., Martins, J. B. L., Gargano, R., 2009. Thermal rate coefficients calculation for the $\text{H}^+ + \text{LiH}$ reaction, *Int. J. Quantum Chem.*, 110, 2024.
- [17] Bovino, S., Wernli, M., Gianturco, F. A., 2009. Fast Lih Destruction In Reaction With H: Quantum Calculations And Astrophysical Consequences, *Ap. J.*, 699, 383.
- [18] Bovino, S., Tacconi, M., Gianturco, F. A., Stoecklin, T., 2010. Is H^+ an Efficient Destroyer of Lih molecules? A Quantum Investigation at Early Universe Conditions *Astro-phys. J.*, 724, 126.
- [19] Bovino, S., Tacconi, M., Gianturco, F. A., Galli, D., Palla, F., 2011. On The Relative Abundance Of Lih And Lih^+ Molecules In The Early Universe: New Results From Quantum Reactions, *Astrophys. J.*, 731, 107.
- [20] Martinazzo, R., Tantardini, G. F., Bodo, E., Gianturco, F. A., 2003. Accurate potential energy surfaces for the study of lithium–hydrogen ionic reactions *J. Chem. Phys.*, 119, 11241.
- [21] Gray, S. K., Balint-Kurti, G. G., 1998. Quantum dynamics with real wave packets, including application to three-dimensional ($J = 0$) $\text{D} + \text{H}_2 \rightarrow \text{HD} + \text{H}$ reactive scattering, *J. Chem. Phys.*, 108, 950.
- [22] Pino, I., Martinazzo, R., Tantardini, G. F., 2008. Quasi-classical trajectory study of the adiabatic reactions occurring on the two lowest-lying electronic states of the LiH_2^+ system *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 10, 5545.
- [23] Gray, S. K., Goldfield, E.M., Schatz, G.C., Balint-Kurti, G.G., 1999. Helicity decoupled quantum dynamics and capture model cross sections and rate constants for $\text{O}(^1\text{D}) + \text{H}_2 \rightarrow \text{OH} + \text{H}$, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 1, 1141.

- [24] Stancil, P. C., Lepp, S., & Dalgarno, A., 1996. The Lityum Chemistry of the early universe, *Ap. J.*, 458, 401.
- [25] Zanchet, A., Gonzalez-Lezana, T., Aguado, A., Gomez-Carrasco, S., & Roncero, O. 2010. Nonadiabatic State-to-State Reactive Collisions among Open Shell Reactants with Conical Intersections: The $\text{OH}(^2\Pi) + \text{F}(^2\text{P})$ Example, *J. Phys. Chem. A*, 114, 9733.
- [26] Gomez-Carrasco, S., Roncero, O., 2006. Coordinate tranformation methods to calculate state to state reaction probabilities with wave packet treatments, *J. Chem. Phys.*, 125, 054102.
- [27] Zanchet, A., Roncero, O., Gonzalez-Lezana, T., Rodriguez-Lopez, A., Aguado, A., Sanz-Sanz, C., Gomez-Carrasco, S., 2009. Differential Cross Sections and Product Rotational Polarization in $\text{A} + \text{BC}$ Reactions Using Wave Packet Methods: $\text{H}^+ + \text{D}_2$ and $\text{Li} + \text{HF}$ Examples, *J. Phys. Chem. A.*, 113, 14488.
- [28] Zanchet, A., Gonzalez-Lezana, T., Aguado, A., Gomez-Carrasco, S., Roncero, O., 2010. Nonadiabatic State-to-State Reactive Collisions among Open Shell Reactants with Conical Intersections: The $\text{OH}(^2\Pi) + \text{F}(^2\text{P})$ Example *J. Phys. Chem. A.*, 114, 9733.
- [29] Grama, A., Gupta, A., Karypis, G., and Kumar, V., 2003. *An Introduction to Parallel Computing*, Second Edition. Addison Wesley Publishing, Boston.
- [30] www.llnl.gov/computing/tutorials/parallel_comp/Lawrence, Livermore Ulusal Laboratuar'ı (Amerika) web sayfası, 2006.
- [31] Karniadakis, G. E., and Kirby II R. M., 2005. *Parallel scientific computing in C++ and MPI*, pp 70-80, Cambridge University Press, Britain.
- [32] El-Rewini, H., and Abd-El-Barr, M., 2005. *Advanced Computer Architecture and Parallel Processing*. Wiley-Interscience, John Wiley and Sons Inc. Publishing, Newyork.
- [33] Pacheco, P.S., 1997. *Parallel Programming with MPI*, Morgan Kaufmann Publishers, San Francisco, California.
- [34] Karasulu, B., 2006. *Paralel Hesaplama Tekniğinin Monte Carlo Simulasyonunda Uygulanması, Yüksek Lisans Tezi*, Maltepe üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.

- [35] <http://en.wikipedia.org>, Vikipedi Özgür Ansiklopedi, 2006.
- [36] Heiss, H.U., Schmitz, M., 1995, Decentralized dynamic load balancing: the particles approach. Information Sciences, 84, 1-2, pp. 115-128.
- [37] <http://www.cis.temple.edu/~shi/docs/amdahl/amdahl.html>, Amdahl kanunu hakkında Temple University makalesi, 2006.
- [38] Uehara, H., Tamura M., Yokokawa, M., 2002, ‘An MPI Benchmark Program Library and Its Application to the Earth Simulator’, Lecture Notes in Computer Science, January , 2327, 351-356.
- [39] Shi, Y., 1996, Reevaluating Amdahl’s Law and Gustafson’s Law, Temple University and Computer-Information Sciences Department, Philadelphia, USA.
- [40] Kanmaz, A. A., Paralel Hesaplama Kütüphaneleri (MPI , PVM) ve Linux Ağında Çalıştırılmaları, İstanbul Teknik Üniversitesi Bilişim Enstitüsü, İstanbul
- [41] Gropp, W., Lusk, E., Doss, N., and Skjellum, A., 1996. A high-performance, portable implementation of the MPI message passing interface standard Parallel Computing, pp 789-828, MIT Press, USA.
- [42] Duato, J., Yalamanchili, S., and Ni, L., 2002. Interconnection Networks, Morgan Kaufmann Publishers, USA.
- [43] Gropp, W., Lusk, E., and Thakur, R., 1999. Using MPI-2: Advanced features of the message-passing interface, MIT Press, USA.
- [44] <http://www.lam-mpi.org/> . LAM/MPI Parallel Computing, 2006.
- [45] www.virtualbox.org/. Virtual Box Resmi Sitesi, 2012.
- [46] Kaleci, D., Kaya O. A., Karakaplan, M., Şahin, A., 2008. The Linear Acoustic Field Calculation on 15 node Linux Cluster, Balkan Physics Letters, Special Issue, Boğaziçi University Press, 215-219 (in İstanbul).
- [47] Barney, B., 2006. Introduction to Parallel Computing.
- [48] Stefano, C., Axel, K., and Roger R., 2006. Benchmark Analysis of 64-bit Servers for Linux Clusters for Application in Molecular Modeling and Atomistic Simulations, Proceedings of the 7 th LCI International Conference on Clusters, Oklahoma, 1-4 May.
- [49] www-unix.mcs.anl.gov/mpi/mpich/ . MPICH2 resmi web sitesi , 2006.

- [50] www.buyya.com/cluster/. Cluster Info Centre, 2006.
- [51] Pacheco, P., 1996. Parallel Programming With MPI, Morgan Kaufmann Publishers, USA.
- [52] Pfister, G., 1997. In Search of Clusters, Prentice Hall, New Jersey.
- [53] Roosta, S., 2000. Parallel Processing and Parallel Algorithms: Theory and Computation, Springer Verlag, USA.
- [54] Dix, T., ve Buyya, R., 2000. CSC433: Parallel Systems, Monash University. <http://www.buyya.com/csc433/>, 12 July 2012.
- [55] PACS Training Group NCSA Access., 2001, 'Introduction to MPI created by the'. Board of Trustees of the University of Illinois, 2001.
- [56] [www.grid.org.tr / etkinlikler / egitim / sunumlar / mpi_ornekleri.pdf](http://www.grid.org.tr/etkinlikler/egitim/sunumlar/mpi_ornekleri.pdf) ,MPI Örnekleri, 2011.
- [57] <http://www.cs.otago.ac.nz/cosc461/occam.pdf>, Introduction To The Programming Language Occam, 20 March 1995.
- [58] Rapp, D. and Kassal, T., 1969. The Theory of Vibrational Energy Transfer Between Simple Molecules In Nonreactive Collisions, Chem. Phys., 69, 61.
- [59] Shin, H. K., 1976. Dynamics of Molecular Collisions, Part A, Plenum Press, New York, 131.
- [60] Duff, James W. and Truhlar, Donald G., 1975. Test of Semiclassical Treatments of Vibrational-Translational Energy Transfer In Collinear Collisions of Helium With Hydrogen Molecules, Chem. Phys., 9- 243.
- [61] Billing, G. Due., 1975. Semi-Classical Calculations of Rotational/Vibrational Transitions In He-H₂, Chem. Phys., 9- 359.
- [62] Taylor, J. R. , 1972. The Quantum Theory of Nonrelativistic Collisions, pp 427, Willey Press, Newyork.
- [63] Gordon, R.G., 1971. Quantum Scattering Using Piecewise Analytical Solutions, Methods In Comp. Phys., 10-81.
- [64] Aşkar, A. and Çakmak, C.S., 1978. Explicit Integration For The Time-Dependent Schrödinger Equation For Collision Problems, J. Chem. Phys., 68-2794.

- [65] Feit, M.D., Fleck, J.A. and Steiger, A., 1982. Solution of The Schrödinger Equation By A Spectral Method, J. Comp. Phys., 47,412.
- [66] Kosloff, D. and Kosloff, R., 1983. A Fourier Method Solutions For The Time Dependent Schrödinger Equations As A Tool In Molecular Dynamics J. Comput. Phys., 52-35.
- [67] Tal-Ezer, H. and Kosloff, R., 1984. An Accurate And Efficient Scheme For Propagation The Time Dependent Schrödinger Equation , J. Chem.Phys., 81,3967.
- [68] Pilling, J.M., and Seakings, W.P., 1999. Reaction Kinetics, pp 305, School of Chem., University of Leeds Oxford University Press, USA.
- [69] Oturak, H., 2002. Ne+H₂⁺İnelastik Saçılmasının Zamana Bağlı Kuantum Metodu İle İncelenmesi, Doktora Tezi, Süleyman Demirel Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.
- [70] Stephanie, L. ve Chapman, S., 1997. A Classical Trajectory Study of O + HF --OH +F⁻ J.Phys. Chem. A., 101, 2310-2315.
- [71] Hirst, D.M., 1985. Potential energy surfaces: Molecular structure and reaction dynamics, pp 234, Taylor & Francis, London and Philadelphia.
- [72] Goldberger, M.L. and Watson, K.M., 1964, Collision Theory, Willey Press, New York.
- [73] Baer, M., 1985. The General Theory of Reactivite Scattering: The Differencial Equation Approach, Theory Chemical Reaction Dynamics, pp 156, Crc Press, Inc., Baco Raton, Florida.
- [74] Kouri, D. J. and Mowrey, R.C., 1987. Close Coupling Wave Packet Formalism For Gas Phase Nonreactive Atom-Diatom Collisions, J. Chem. Phys., 86- 2087.
- [75]Clary, D.C., 1987. Coupled-Channel Calculations On Energy Transfer, Photochemistry and Reactions of Polyatomic Molecules, J. Phys. Chem., 91-1718.
- [76] Bulut, N., 2002. Üç boyutta Atom-İki Atom Reaktif Saçılma Probleminin Kuantum Dalga Paketi Metoduyla İncelenmesi, Doktora Tezi, Fırat Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü.
- [77] Krems, R. V., 2000. Quasiresinant Vibration-to-Rotation Energy Transfer in Collisions of Diatomic Molecules With Atoms -A Quantum Mechanical Study, Doktora Tezi, Göteborg University.

- [78] Laganà, A. and Riganeli A., 2000. Reaction and Molecular Dynamics, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 130.
- [79] Mazur, J. and Rubin, R.j., 1959. Quantum- Mechanical Calculation of the Probability of an Exchange Reaction for Constrained Linear Encounters, J. Chem. Phys., 31-1395.
- [80] McCullough, E. A. and Wyatt, R.E., 1969. Time-Dependent Quantum Mechanical Approach to Reactive Scattering, J. Chem. Phys., 51- 1253.
- [81] Bado, P., Berens, P. H., Bergsma, J. P., Coladonato, M.H., Dupuy, C. G., Edelsten, P.M., Kahn, J.D., Wilson, K.R. and Fredkin, D.R., 1983. Molecular Dynamics of Chemical Reactions in Solution. Laser Chemistry, 3:231-247.
- [82] Whitnell, R. M. and Wilson. K. R., 1993. Computational Molecular Dynamics of Chemical Reactions in Solutions. In K. B. Lipkowitz and D.B. Boyd, Editors, Reviews in Computational Chemistry, Vol. IV, pp. 67,148, New York.
- [83] Ho_mann, D., Sharafeddin, O., Judson, R. and Kouri, D., 1990. Time-Dependent Treatment of Scattering: integral Equation Approaches Using the Time-Dependent Amplitude Density. J.Chem.Phys., 92:4167-4177.
- [84] Kouri, D. and Ho_mann D., 1991. Time-Dependent Integral Equation Approach to Quantum Dynamics of Systems with Time-Dependent Potentials.Chem.Phys.Lett., 186,91-99.
- [85] Abramowitz, M., and Stegun, I. A., 1972. Handbook Of Mathematical Functions Applied Mathematics, pp 55, National Bureau Of Standards, Washington.
- [86] Gradshteyn, I. S. and Ryhzhink, I. M., 1965. Series and Products, Academic Press, New York.
- [87] Tal-Ezer, H., Siam J., 1986. Spectral Methods in Time for Parabolic Problem, Numer. Anal., 23- 11.
- [88] Gray, S. K., 1992., Wavepacket dynamics of resonance decay: An iterative equation approach with application to $\text{HCO} \rightarrow \text{H} + \text{CO}$, J. Chem. Phys., 96-6543.
- [89] Hankel, M., Balint-Kurti, G. G. and Gray, S. K., 2003. Sinc wave packets: New form of wave packet for time-dependent quantum mechanical reactive scattering calculations, Int. J. Quant. Chem. 92-205.
- [90] (a) Wyatt, R. E. And Zhang, J. Z. H., 1996. Dynamics Of Molecules And Chemical Reactions, Edited By Marcel Dekker, New York.

- (b) Zhang, J. Z. H., 1999. Theory And Application Of Quantum Molecular Dynamics World Scientific, Singapore.
- [91] Balint-Kurti, G. G., Göğtaş, F., Mort, S.P., Offer, A.R., Lagana, A. and Garvasi, O., 1993. A Comparasion of Time-Dependent and Time-Independent Quantum Reactive Scattering $\text{Li}+\text{HF} \rightarrow \text{LiF}+\text{H}$, Model Calculations, J. Chem. Phys., 99, 9567.
- [92] Schatz, G. C. ve Kuppermann, A., 1976. Quantum mechanical reactive scattering for three-dimensional atom plus diatom systems. I. Theory, J. Chem. Phys., 4642-4667.
- [93] Wigner, E. P., 1959. Group Theory, Academic Press, New York.; Zare, R. N., 1988. Angular Momentum, John Wiley & Sons, New York.
- [94] Pack, R. T., 1974. Space-fixed vs body-fixed axes in atom-diatomic molecule scattering. Sudden approximations, J. Chem. Phys., 60, 633-640.
- [95] Goldfield, E. M. And Gray, S. K., 1996. Mapping Coriolis- coupled quantum dynamics onto parallel computer architectures, Comput. Phys. Commun., 98, 1-14.
- [96] Poirier, B., 2005. Analytical treatment of Coriolis coupling for three-body systems Chem. Phys., 308, 305-315.
- [97] Mcguire, P. and Kouri, D. J., 1974. Quantum mechanical close coupling approach to molecular collisions. j_z -conserving coupled states approximation, J. Chem. Phys., 60, 2488-2500.
- [98] Lezano, T. G., Roncero, O., Honvault, P., Launay, J. M., Bulut, N., Aoiz, F. J., and Banares, L., 2006. A Detailed Quantum Mechanical and Quasiclassical Trajectory Study On The Dynamics Of The $\text{H}^+ + \text{H}_2 \rightarrow \text{H}_2 + \text{H}^+$ Exchange Reaction, J. Chem. Phys. 125, 094314.
- [99] 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 $\text{H}^+ + \text{D}_2 (\nu=0, j=0) \rightarrow \text{HD} + \text{D}^+$ Reaction : A Comparison Between Theory And Experiment, J. Chem. Phys. 128, 014304.
- [100] Munowitz, M. and Vezzetti, D. J., 1990. Application of the Fourier Grid Method to Guided Wave Problems, Journal of Lightwave Technology, 8-6.

- [101] Göğtaş, F., 1995. Time-Dependent Quantum Dynamics of Reactive Scattering: Li+HF-LiF+H, Doktora Tezi, Bristol University.
- [102] Morari, C., Jaquet, R., 2004. Time-Dependent Reactive Scattering for the System $\text{H} + \text{D}_2^+ \rightarrow \text{HD} + \text{D}^+$ and Comparison with $\text{H}^+ + \text{H}_2 \rightarrow \text{H}_2^+ + \text{H}$, J. Phys. Chem. A.
- [103] Hankel, M., Smith, S. C., Allan, R. J., Gray, S. K., and Balint-Kurti, G. G., 2006. State-to-state reactive differential cross sections for the $\text{H} + \text{H}_2 \rightarrow \text{H}_2 + \text{H}$ reaction on five different potential energy surfaces employing a new quantum wavepacket computer code: DIFFREALWAVE, J. Chem. Phys., 125-164303.
- [104] Zhang, H., and Smith, S. C., 2004. Iterative quantum computations of HO_2 bound states and resonances for $J = 4$ and 5 , Phys. Chem. Chem. Phys., 6, 4240-4246.
- [105] Chu, T. S., Zhang, Y., and Han, K.L., 2006. Quasiclassical Trajectory Calculations of the Isotope Effect: Chemical Stereodynamics for the $\text{H}(\text{D}) + \text{FCl}$ ($v = 0-3$, $j = 0-3$) $\rightarrow \text{HCl}$ (DCl) + F Reactions, Int.Rev. Phys. Chem., 25- 201.
- [106] Baer, M., Chem. Phys., 1976, 15, 49.
- [107] Alexander, M. H., Manolopoulos, D. E., and Werner, H.J., 2000. An investigation of the $\text{F} + \text{H}_2$ reaction based on a full ab initio description of the open-shell character of the $\text{F}(^2P)$ atom, J. Chem. Phys., 113, 11084.
- [108] Anthony, J. H., Meijer, M., Goldfield, E. M., Gray, S. K., Balint-Kurti, G. G., 1998. Flux Analysis For Calculating Reaction Probabilities With Real Wave Packets, Chem. Phys. Lett. 293,270-276.
- [109] Manolopoulos, E. D., 2005. Theory of Chemical Reaction Dynamics, Lecture notes, NATO Science Series.
- [110] Lepp. S., Stancil P. C. and A. Dalgarno, 2002. Atomic and molecular processes in the early Universe, J. Phys. B: At. Mol. Phys., 35, R57.
- [111] Aoiz, F. J., Saez. Rabanos. V., Bruno, Martinez-Haya, B., Gonzalez-Lezana, T., 2005. Quasiclassical determination of reaction probabilities as a function of the total angular momentum J. Chem. Phys., 123, 094101.
- [112] Alagia, M., Balucani, N., Cartechini, L., Casavecchia, P., Volpi, G. G., Aoiz, F. J., Banares, L., Allison, T. C., Mielke, S. L., Truhlar, D. G., 2000. Dynamics of the $\text{Cl} + \text{H}_2/\text{D}_2$ reaction: a comparison of crossed molecular beam experiments with quasiclassical trajectory and quantum mechanical calculations, Phys. Chem. Chem. Phys., 2, 599.

- [113] Neuhauser, D. and Baer, M.,1989. The time-dependent Schrödinger equation: Application of absorbing boundary conditions, J.Chem.Phys., 90,4351.
- [114] E. Aslan, N. Bulut, 2012. Time Dependent Wave Packet Calculations At State To State Level: $\text{Li} + \text{H}_2^+$ Example, NWSA_Physical. Science, 7,1,19-27.
- [115] E. Aslan, N. Bulut, J. F. Castillo, L. Banares, O. Roncero, and F. J. Aoiz., 2012, Accurate Time-Dependent Wave Packet Study of the $\text{Li} + \text{H}_2^+$ Reaction and Its Isotopic Variants, J. Phys. Chem. A., 116, 132-138.
- [116] Langevin, P. 1905, Ann. Chim. Phys., 5, 245
- [117] Gioumoussis, G., & Stevenson, D. P., 1958. Reactions of Gaseous Molecule Ions with Gaseous Molecules. V. Theory J. Chem. Phys., 29, 294.
- [118] E. Aslan, N. Bulut, J. F. Castillo, L. Banares, F.J. Aoiz and O. Roncero., 2012, Accurate Time-Dependent Wave Packet Study Of The $\text{H}^+ + \text{LiH}$ Reaction At Early Universe Conditions, The Astrophys. J., 759, 31 (6pp).

ÖZGEÇMİŞ

KİŞİSEL BİLGİLER

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

EĞİTİM

- Fırat Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Fizik Bölümü Mezunu (2002-2006)
- Fırat Üniversitesi Eğitim Fakültesi Tezsiz Yüksek Lisans (2006-2007)
- Fırat Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Tezli Yüksek Lisans (2007-2009)
- Fırat Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Doktora Programı (2009-2013)

ÇALIŞTIĞI KURUM

Ahi Evran Üniversitesi Fizik Bölümü Araştırma Görevlisi (2010-)

BU TEZ ÇALIŞMASI SONUÇLARI İLE YAPILAN YAYIN VE BİLDİRİLER

A) ULUSLARARASI DERGİLERDE YAYINLANAN MAKALELER

- 1) E. Aslan, N. Bulut, J. F. Castillo, L. Banares, O. Roncero, and F. J. Aoiz., 2012, Accurate Time-Dependent Wave Packet Study of the $\text{Li} + \text{H}_2^+$ Reaction and Its Isotopic Variants, J. Phys. Chem. A., 116, 132-138.
- 2) E. Aslan, N. Bulut, J. F. Castillo, L. Banares, F. J. Aoiz and O. Roncero., 2012, Accurate Time-Dependent Wave Packet Study Of The $\text{H}^+ + \text{LiH}$ Reaction At Early Universe Conditions, The Astrophys. J., 759:31 (6pp).
- 3) E. Aslan, N. Bulut, 2012, Time Dependent Wave Packet Calculations At State To State Level: $\text{Li} + \text{H}_2^+$ Example, NWSA_Physical. Science, 7,1,19-27.

B) ULUSLARARASI BİLDİRİLER

- 1) 28. Uluslararası Fizik Kongresi, 6-9 Eylül 2011 (sözlü sunum)
- 2) 10. Kimyasal Fizik Kongresi, 10-12 Kasım 2012 (poster)
- 3) 19. İstatistiksel Fizik Günleri, 1-3 Temmuz 2012 (sözlü sunum)