

**HİDROJEN ATOMUYLA AZOT DÖTERYUM
MOLEKÜLÜNÜN ETKİLEŞİMİNİN İNCELENMESİ**

Seda SÜRÜCÜ

**Yüksek Lisans Tezi
Fizik Anabilim Dalı
Danışman: Doç. Dr. Sinan AKPINAR
TEMmuz-2011**

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

**HİDROJEN ATOMUYLA AZOT DÖTERYUM MOLEKÜLÜNÜN ETKİLEŞİMİNİN
İNCELENMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Seda SÜRÜCÜ

(091114110)

Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : 11 Temmuz 2011

Tezin Savunulduğu Tarih : 29 Temmuz 2011

Tez Danışmanı : Doç. Dr. Sinan AKPINAR (F.Ü)

Diğer Jüri Üyeleri : Doç. Dr. Niyazi BULUT (F.Ü)

Doç. Dr. Raşit ZENGİN (F.Ü)

TEMMUZ-2011

ÖNSÖZ

" Hidrojen Atomuyla Azot Döteryum Molekülünün Etkileşiminin İncelenmesi " adlı yüksek lisans tez çalışmamın yürütülmesinde değerli bilgileri ile her an bana yön veren ve bütün çalışmalarımı büyük bir sabır ve titizlikle inceleyip, çalışmamın her aşamasında maddi ve manevi desteğini esirgemeyen danışman hocam Sayın Doç. Dr. Sinan Akpınar ' a sonsuz saygı ve teşekkürlerimi sunarım.

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

Seda SÜRÜCÜ
ELAZIĞ-2011

İÇİNDEKİLER

Sayfa No

ÖNSÖZ.....	II
İÇİNDEKİLER.....	III
SUMMARY.....	V
ŞEKİLLER LİSTESİ.....	VI
TABLolar LİSTESİ.....	VIII
KISALTMALAR.....	IX
SEMBOLLER LİSTESİ.....	X
1. GİRİŞ.....	1
1.1. Reaksiyon Hız Sabiti	6
2. SAÇILMA TEORİSİ.....	8
2.1. Zamana Bağlı Schrödinger Denkleminin Çözümü	11
2.1.1. İkinci Dereceden Diferansiyel Alma Metodu	12
2.1.2. Operatör Ayırma Metodu.....	13
2.1.3. Chebychev Polinomları Açılım Metodu	14
2.1.4. Reel Dalga Paketi Metodu	17
2.2. Hamiltonyen' in Dalga Fonksiyonuna Etkisi	20
2.2.1. Potansiyel Enerji Operatörünün Etkisi.....	20
2.2.2. Radyal Kinetik Enerji Operatörünün Etkisi	21
2.2.3. Açısal Kinetik Enerji Operatörünün Etkisi	21
2.3. A+BC Reaksiyonu İçin Hamiltonyen.....	23
2.3.1. Cenrifugal Sudden (CS) Yaklaşımı.....	28
2.3.2. Coriolis Coupling (CC) Metodu	29
2.4. Başlangıç Dalga Fonksiyonu.....	29
2.5. Dalga Fonksiyonunun Analizi	30
2.5.1. Asimptotik Analiz	31
2.5.2. Flux analiz	33
2.5.3. Reaksiyon Tesir Kesiti	35
2.5.4. Reaksiyon Hız Sabiti	35
3. SONUÇLAR VE TARTIŞMA.....	37
3.1. H+ND Reaksiyonu İçin CS Hesaplamaları	41
3.1.1. Reaksiyon İhtimaliyetleri.....	41
3.1.2. Reaksiyon Tesir Kesitleri.....	46
3.1.3. Reaksiyon Hız Sabitleri.....	47
3.2. H+ND Reaksiyonu İçin CC Hesaplamaları	48
3.2.1. Reaksiyon İhtimaliyetleri.....	48
3.2.2. Reaksiyon Tesir Kesitleri.....	52
3.2.3. Reaksiyon Hız Sabiti	52
3.3. H+ND Reaksiyonu için CS ve CC Sonuçlarının Karşılaştırılması	53
3.3.1. Reaksiyon İhtimaliyetlerinin Karşılaştırılması	53
3.3.2. Reaksiyon Tesir Kesitlerinin Karşılaştırılması.....	55
3.3.3. Reaksiyon Hız Sabitlerinin Karşılaştırılması	56
3.4. Termal Hız Sabiti	57
4. KAYNAKLAR.....	60
5. ÖZGEÇMİŞ	64

ÖZET

Bu çalışmada bariyersiz potansiyel enerji yüzeyinde $H + ND(a^1\Delta) \rightarrow N(^2D) + HD$ depletion ve $H + ND(a^1\Delta) \rightarrow NH(a^1\Delta) + D$ değişim reaksiyonları için Reel Dalga Paketi metodu ve akı analizi kullanılarak reaksiyon dinamikleri hesaplandı ve Centrifugal Sudden (CS) ve Coriolis Coupling (CC) reaksiyon ihtimaliyetleri, tesir kesitleri, hız sabitleri elde edildi. CC kuantum saçılma hesaplamalarının önemi, CC ile CS yaklaşım hesaplamaları arasındaki karşılaştırmayla ortaya çıkarıldı. Son olarak, hesaplanan termal hız sabitleri deneysel ve yörünge yüzey atlama metodu sonuçlarıyla karşılaştırıldı. Coriolis Coupling termal hız sabitlerinin mevcut sonuçlarla uyumlu olduğu görüldü.

Anahtar Kelimeler: Akı Analizi, Centrifugal Sudden, Coriolis Coupling, Tesir Kesiti, Hız Sabiti.

SUMMARY

Investigation of Interaction of The Nitrogen Deuterium Molecule With The Hydrogen Atom

In this study, dynamics of depletion reaction $H + ND(a^1\Delta) \rightarrow N(^2D) + HD$ and of the exchange one $H + ND(a^1\Delta) \rightarrow NH(a^1\Delta) + D$ have been calculated using the real wavepacket method and flux analysis on the barrierless potential energy surface and indicated Centrifugal Sudden (CS), Coriolis Coupling (CC) reaction probabilities, cross section, and rate constant. The importance of including the CC quantum scattering calculations has been revealed by the comparison between the CC and the CS approximation calculations. Finally, calculated thermal rate constant have been compared with previous trajectory surface hopping method (TSH) and experimental results. The results showed that the CC thermal rate constant is in good agreement with the previous results.

Key Words: Flux Analysis, Centrifugal Sudden, Coriolis Coupling, Cross Section, Rate Constant.

ŞEKİLLER LİSTESİ

Sayfa No

Şekil 1.1. Endotermik (a) ve ekzotermik (b) reaksiyonların gösterimi	3
Şekil 2.1. Uzak merkezli ve cisim merkezli koordinat sistemi	23
Şekil 2.2. J toplam açısal momentum kuantum sayısının uzak merkezli ve cisim merkezli koordinat sisteminde z ekseninde izdüşümleri.....	24
Şekil 2.3. Cisim merkezli koordinat sisteminde jacobin koordinatlar: a) giriş kanalı b) ürün kanalı	25
Şekil 3.1. Giriş kanalı ve ürün kanalıdaki potansiyel enerji fonksiyonu ve grid noktaları .	37
Şekil 3.2. Sinüs dalganın çarpışma enerjisi ve yayılma parametrelerine göre değişimi	39
Şekil 3.3. Gaussian dalganın çarpışma enerjisi ve yayılma parametrelerine göre değişimi..	39
Şekil 3.4. Gaussian ve sinüs başlangıç dalga fonksiyonları için ürün kanallarındaki ihtimaliyet değerleri	40
Şekil 3.5. $H + ND(a^1\Delta) \rightarrow NH(a^1\Delta) + D$ reaksiyonu için korelasyon diyagramı.....	41
Şekil 3.6. $H+ND \rightarrow NH+D$ değişim reaksiyonu için CS reaksiyon ihtimaliyetleri.....	43
Şekil 3.7. $H+ND \rightarrow N+HD$ depletion reaksiyonu için CS reaksiyon ihtimaliyetleri.....	44
Şekil 3.8. j_0 dönme kuantum sayısının reaksiyon ihtimaliyetlerine etkisi.....	45
Şekil 3.9. CS reaksiyon ihtimaliyetlerinin verilen enerji değerlerinde J toplam açısal momentuma bağlı değişimi.....	46
Şekil 3.10. CS tesir kesiti	47
Şekil 3.11. CS reaksiyon hız sabitleri.....	48
Şekil 3.12. $H+ND \rightarrow NH+D$ değişim reaksiyonu için CC reaksiyon ihtimaliyetleri	49
Şekil 3.13. $H+ND \rightarrow N+HD$ depletion reaksiyonu için CC reaksiyon ihtimaliyetleri	50
Şekil 3.14. j_0 dönme kuantum sayısının CS reaksiyon ihtimaliyetlerine etkisi.....	51
Şekil 3.15. CC reaksiyon ihtimaliyetlerinin verilen enerji değerlerinde J toplam açısal momentuma bağlı değişimi	51
Şekil 3.16. CC tesir kesiti.....	52

	<u>Sayfa No</u>
Şekil 3.17. CC reaksiyon hız sabiti	53
Şekil 3.18. $e_0=2$, $v_0=0$, $K_0=0$ kuantum durumlarında $H+ND \rightarrow NH+D$ değişim reaksiyonunun farklı j_0 dönme ve J toplam açısal momentum değerlerindeki CS ve CC reaksiyon ihtimaliyetleri	54
Şekil 3.19. $e_0=2$, $v_0=0$, $K_0=0$ kuantum durumlarında $H+ND \rightarrow N+HD$ depletion reaksiyonunun farklı j_0 dönme ve J toplam açısal momentum değerlerindeki CS ve CC reaksiyon ihtimaliyetleri.....	55
Şekil 3.20. $H+ND \rightarrow NH+D$ değişim reaksiyonu için CC ve CS reaksiyon tesir kesitleri....	56
Şekil 3.21. $H+ND \rightarrow N+HD$ depletion reaksiyonu için CC ve CS reaksiyon tesir kesitleri ..	56
Şekil 3.22. $H+ND \rightarrow NH+D$ değişim reaksiyonu için CC ve CS reaksiyon hız sabitleri.....	57
Şekil 3.23. $H+ND \rightarrow N+HD$ depletion reaksiyonu için CC ve CS reaksiyon hız sabitleri ...	57

TABLÖLAR LİSTESİ

Sayfa No

Tablo 3.1. Hesaplamalarda kullanılan parametreler.....	38
Tablo 3.2. CC ve CS hesaplamalarında T=300 K de elde edilen başlangıç dönme kuantum durumlarındaki hız sabitleri ve termal hız sabitleri.....	58
Tablo 3.3. Hesaplanan termal hız sabitleri ile deneysel ve TSH termal hız sabitlerinin karşılaştırılması	58

KISALTMALAR

CC	: Coriolis Coupling
CS	: Centrifugal Sudden
DVR	: Kesikli Değişken Gösterimi
FFT	: Fast Fourier Dönüşümü
RT	: Renner-Teller
TSH	: Yörünge yüzey atlama metodu

SEMBOLLER LİSTESİ

ΔH	: Entalpi
ΔU	: İç Enerji
Σ, Π, Δ	: Moleküler terim sembolleri
S, P, D	: Atomik terim sembolleri
$\tilde{X}^2_{B1}$	: Taban elektronik durum
$\tilde{A}^2_{A1}$	: Birinci uyarılmış elektronik durum
∇	: Laplace operatörü
ψ	: Dalga fonksiyonu
v	: Titreşim kuantum sayısı
F	: Akı operatörü
$g(R)$	: Gelen atomun öteleme hareketini temsil eden dalga fonksiyonu
$\hat{H}$	: Hamiltonyen operatörü
h	: Planck sabiti
J	: Toplam açısal momentum kuantum sayısı
j	: Dönme kuantum sayısı
$\hat{J}^+, \hat{J}^-$	: Toplam açısal momentum operatörü alçaltma ve yükseltme operatörleri
$\hat{j}^+, \hat{j}^-$	: Dönme açısal momentum operatörü alçaltma ve yükseltme operatörleri
$\hat{K}^z$	: Toplam açısal momentumun z-eksenindeki izdüşümü
k	: Dalga sayısı
k_{vj}	: Reaksiyon hız sabiti
$\hat{l}$	: Yörünge açısal momentum operatörü
μ_R, μ_r	: İndirgenmiş kütleler
p	: Lineer momentum
$P_j(\gamma)$	: İki atomlu molekülün dönme hareketini temsil eden dalga fonksiyonu
$P^j(E)$	: Reaksiyon ihtimaliyetleri
p_{vj}	: Maxwell Boltzmann Hız Dağılımı
S	: Saçılma matrisi
$\hat{T}$	: Kinetik enerji operatörü
$\hat{\sigma}$	: Reaksiyon tesir kesiti
$\hat{U}(t)$	: Zaman yayılım operatörü
$\hat{U}(r)$	: İndirgenmiş potansiyel
$\hat{V}$	: Potansiyel enerji operatörü
α, β	: Dalga fonksiyonu genişlik parametreleri
E_{col}	: Çarpışma enerjisi

1.GİRİŞ

Bir sistemin makroskopik seviyedeki davranışlarını anlamak için 10^{-15} sn gibi çok kısa sürede meydana gelen mikroskopik özelliklerin iyi bilinmesi gerekir. Mikroskopik sistemler için temel hareket denklemi olan Schrödinger denkleminin çözülmesiyle elektronlar ve çekirdekler arasındaki etkileşimler incelenerek sistemin özellikleri belirlenebilir. Mikroskopik sistemlerin dinamiksel özelliklerinin teorik olarak belirlenmesi, moleküler Schrödinger denkleminin hem çekirdek hem de elektronlar için çözümünü gerektirdiğinden oldukça karmaşıktır. Elektronik ve nükleer hareket denklemlerinin ayrı olarak incelenmesini sağlayan Born-Oppenheimer yaklaşımı çekirdeklerin sabit konumlarında elektronlar için Schrödinger denkleminin çözümüne dayanır. Böylece elektronik enerji öz değerleri hesaplanır ve bu elektronik enerji öz değerlerine analitik ifadeler uydurulursa potansiyel enerji yüzeyleri hesaplanabilir.

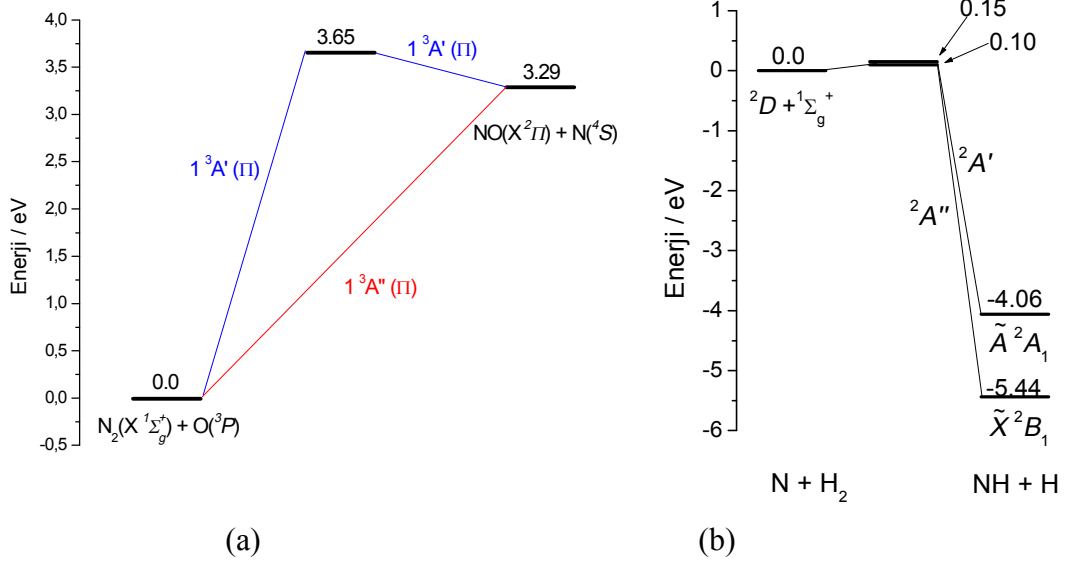
Hesaplanan potansiyel enerji yüzeyinin özelliklerine bağlı olarak, atom-molekül ve molekül-molekül kimyasal reaksiyonlar bariyerli ve bariyersiz reaksiyonlar şeklinde iki gruba ayrılabilir. $A+BC$ şeklindeki atom-molekül kimyasal reaksiyonun nasıl sonuçlanabileceği potansiyel enerji yüzeyinin sahip olduğu bariyere bağlı olarak belirlenir.

Reaksiyon dinamiğinde gelen A atomunun öteleme enerjisine bağlı olarak titreşim ve dönme hareketlerini birlikte yapan iki atomlu BC molekülü arasında oluşan mikroskopik kuantum durumları reaktif olmayan saçılma (esnek ve inelastik), reaktif saçılma ve ayrışma olayı şeklindedir. Reaktif olmayan saçılmada, iki atomlu molekülün kimyasal bağ yapısında, titreşim ve dönme gibi kuantum durumlarında bir değişiklik olmaması halinde esnek saçılma, iki atomlu molekül arasındaki bağ kopmadan molekülün titreşim ve dönme kuantum durumlarının uyarılması durumunda ise inelastik saçılma meydana gelir. Gelen atomun enerjisinin iki atomlu molekül arasındaki bağ koparacak kadar büyük olması durumunda reaktif saçılma ya da ayrışma olayı meydana gelir. Reaktif saçılmada moleküler bağın kopmasıyla gelen atom iki atomlu molekülün moleküllerinden birisiyle yeni bir bağ oluştururken ayrışma olayında ise moleküler yapı tamamen bozulur.

$A+BC \rightarrow [A..B..C] \rightarrow AB+C$ şeklinde gerçekleşen temel bir kimyasal reaksiyonda $A+BC$ giriş kanalı, $AB+C$ çıkış (ürün) kanalı, $[A..B..C]$ ise geçiş durumu olarak adlandırılır. Şekil 1.1' de farklı elektronik durumlarda bariyerli ve bariyersiz potansiyel

enerji yüzeylerine sahip endotermik ve ekzotermik reaksiyonlar için $A+BC$ şeklindeki atom-molekül kimyasal reaksiyonunun enerjileri ve geçiş durumları verilmiştir. Şekil 1.1' in sol tarafında gösterilen endotermik reaksiyon için bariyersiz taban elektronik durum ve bariyerli uyarılmış elektronik durum için ürünlerin potansiyel enerjisinin girenlerin potansiyel enerjisinden daha büyük olduğu görülmektedir. Bu nedenle endotermik bir reaksiyon boyunca sistem dışarıdan enerji alır ve reaksiyon ısısı pozitif bir değere sahiptir. Ekzotermik reaksiyonlar için ise Şekil 1.1' de sağ tarafta bir bariyere sahip taban ve uyarılmış elektronik durumlar için ürünlerin potansiyel enerji değerinin girenlerin potansiyel enerji değerinden daha az olduğu görülmektedir. Böylece ekzotermik reaksiyonlar dışarıya enerji salan reaksiyonlardır ve reaksiyon ısıları negatif bir değere sahiptir. Buradan ekzotermik reaksiyonlar için $\Delta H < 0$ (entalpi), $\Delta U < 0$ (iç enerji), endotermik reaksiyonlar için $\Delta H > 0$, $\Delta U > 0$ ifadeleri yazılabilir. Çoğu kimyasal reaksiyonların reaksiyon ısısı yani iç enerji ve entalpi değişimleri teorik hesaplamalarla bulunur.

Atom molekül saçılma problemlerinde, Schrödinger denkleminin toplam açısız momentum kuantum sayısının (J) tüm değerlerinde çözülmesiyle kuantum durumları arasındaki reaksiyon ihtimaliyetleri, tesir kesitleri ve reaksiyon hız sabitleri gibi reaksiyon kinetiği hesaplamaları bariyerli ve bariyersiz reaksiyonlar için yapılır. Bariyerli reaksiyonlarda J -Shifting yaklaşımı kullanılarak J' nin tüm değerleri için hesaplamalar yapılabilir (Bowman, 1991). Bu yaklaşımda, $J=0$ için hesaplanan reaksiyon ihtimaliyetleri, $J>0$ kuantum durumları için reaksiyon ihtimaliyetlerinin hesaplanmasında kullanılır. J -Shifting yaklaşımında, geçiş durumunda sistemin dönme enerjisindeki değişim $J>0$ ihtimaliyetlerinin enerjiye bağlı olarak kaymasına neden olur (Miquel vd., 2003). Bariyersiz reaksiyonlar için ise benzer işlemler J -shifting metodunun geliştirilmiş şekli olan Capture modeli kullanılarak elde edilmektedir (Gamallo vd., 2003). Ancak Capture modelinde, bir boyutlu efektif potansiyeldeki merkezci (centrifugal) bariyeri enerjideki kaymayı belirlemek için kullanılır (Gray vd., 2000).



Şekil 1.1. Endotermik (a) ve ekzotermik (b) reaksiyonların gösterimi (Defazio ve Petrongolo, 2006).

Son zamanlarda hızlı, geniş kapasiteli bilgisayarların kullanılmasıyla bariyerli ve bariyersiz reaksiyonlarda toplam açısal momentum kuantum sayısının (J) her bir değeri için reaksiyon ihtimaliyetlerinin hesaplamasında Centrifugal Sudden (CS) ve Coriolis Coupling (CC) metotları geliştirildi (Poirier, 2005). Ayrıca, reaksiyon ihtimaliyetleri çok fazla rezonanslı yapıya sahip olmayan $N+O_2$, $N+HD$ gibi reaksiyonlarda, reaksiyon ihtimaliyetleri bilinen J değerleri kullanılarak interpolasyon yöntemiyle ara J değerleri için reaksiyon ihtimaliyetleri hesaplanmaktadır (Miquel vd., 2003; Gamallo ve Defazio, 2009).

Kuantum dinamiğinin en zor problemlerinden biri olan reaktif saçılma olaylarını incelemek için Schrödinger denkleminin çözümünde zamana bağlı ve zamandan bağımsız kuantum metotları geliştirilmiştir. Zamandan bağımsız yöntemlerden biri Süper Pozisyon İlkesi ve Varyasyon Prensiplerine dayanan, Hamiltonyen matrisinin köşegen haline getirilmesini gerektiren Kapalı Kuplaj yaklaşımıdır (Bulut vd., 1999). Bu yaklaşımda sistemin hareketini temsil eden dalga fonksiyonu özellikleri iyi bilinen bir baz seti cinsinden seriye açılıp, öz değer denklemi kullanılarak Seculer denklemleri elde edilir. Hamiltonyen matrisinin köşegen haline getirilmesiyle enerji öz değerleri hesaplanarak, Seculer matrisinde açılım katsayıları belirlenir. Elde edilen açılım katsayıları ile dalga fonksiyonunun analizi yapılır. Fakat çok sayıda kuantum durumlarına sahip olan problemler incelendiğinde Hamiltonyen matrisinin boyutu çok büyük olacağından problemi çözmek neredeyse imkânsızdır. Diğer yöntem ise

Schrödinger denkleminin tekrarlanan integrasyonuna dayanır. Bu yöntemde deneysel sonuçlarla karşılaştırılma yapıldığında avantajlı olmasına rağmen, her bir enerji değeri için Schrödinger denkleminin çözümünü gerektirir.

Schrödinger denkleminin en genel çözümünü sağlayan zamana bağlı dalga paketi metodu kuantum saçılma problemlerini anlamak için etkili bir araçtır. Zamana bağlı dalga paketi metodunun gelişmesiyle çok atomlu reaksiyonlarda integral tesir kesitlerinin yanı sıra $J=0$ kuantum durumu için bireysel kuantum seviyeleri arasındaki reaksiyon ihtimaliyetleri de hesaplanmaktadır (Yeh vd., 2003). Zamana bağlı kuantum dinamiksel hesaplamalar taban durum potansiyel enerji yüzeyinde $H+LiH^+$ kolinear reaksiyonu için Bodo ve arkadaşları tarafından yapılmıştır (Bodo vd., 2001). Son zamanlarda, hızlı ve geniş kapasiteli bilgisayarların gelişmesi ve hesaplamalarda kullanılmasıyla Meijer ve Goldfield çalışmalarında ($H+O_2$) gaz fazındaki reaktif saçılmalarda, özellikle J 'nin büyük değerleri için J toplam açısal momentumun farklı izdüşümleri arasındaki CC 'in önemli rol oynadığını ileri sürmüşlerdir (Meijer ve Goldfield, 1998). CC hesaplamaları ile CC terimlerini ihmal eden CS metodu hesaplamalarını karşılaştırmış ve reaktif sistemlerde CC' in artan J ve enerji değerlerinde daha önemli olduğu sonucuna varmışlardır. Daha sonra Carroll ve Goldfield $O(^1D)+H_2$ reaksiyonu için CC ve CS etkisini düşük, orta ve yüksek J değerleri içerisinde sınıflandırarak, bu grupların her biri için CC terimlerinin etkisini incelemişlerdir. Düşük J değerlerinde CC etkisinin yüksek J değerlerinin aksine reaksiyon ihtimaliyetinde daha az bir etki gösterdiğini, yüksek J değerlerinde her bir K değerinin de katkısıyla toplam reaksiyon ihtimaliyetinin CS metoduyla elde edilen reaksiyon ihtimaliyetlerinden daha fazla rezonans yapı gösterdiğini belirtmişlerdir (Carroll ve Goldfield, 2001). Defazio ve Petrongolo bir bariyere sahip $N(^2D)+H_2 \rightarrow NH(X^3\Sigma^- \text{ ve } a^1\Delta)+H(^2S)$ reaksiyonunu hem taban ve uyarılmış elektronik durum arasındaki Renner-Teller (RT) etkileşimini CC etkisini de kullanarak incelemişlerdir (Defazio ve Petrongolo, 2007). Çalışmalarında CC ve CS metotlarıyla elde edilen reaksiyon dinamikleri arasındaki uyumun yüksek enerjilerde bozulduğunu, RT uyarılmış durum potansiyelinden dolayı da CS metoduyla bulunan sonuçların yetersiz olduğu görülmüştür.

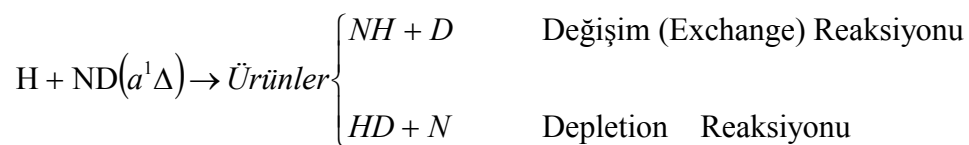
$Ne+H_2 \rightarrow NeH+H$ reaksiyonu için zamana bağlı dalga paketi metoduyla 0.5–1.5 eV enerji aralığında reaksiyon ihtimaliyetleri ve tesir kesitleri hesaplanmıştır. CC ve CS metotlarıyla elde edilen tesir kesitleri karşılaştırılmış, CC' in ihmal edildiği CS metoduyla hesaplanan tesir kesitleri değerlerinde önemli derecede azalma olduğu ortaya çıkmıştır. Buna bağlı olarak, atom molekül reaksiyonlarında doğru saçılma hesaplamalarının elde

edilmesi için CC terimlerinin de dâhil edilmesi gerektiğini öne sürmüşlerdir (Shuang-Jiang vd, 2010).

H+HLi reaksiyonu için yapılan reaksiyon dinamikleri hesaplamalarında, H+Li→HLi+H değişim(exchange) ve H+Li→H₂+Li depletion reaksiyon kanalları için tesir kesitleri ve termal hız sabitleri hesaplanmış ve bu değerler üzerinde CC metodunun etkisi incelenmiştir (Padmanaban ve Mahapatra, 2006). Değişim (exchange) kanalı için reaksiyon ihtimaliyetlerinin depletion kanalından daha büyük olduğu ortaya çıkmıştır. Ayrıca J toplam açısal momentumun daha büyük değerlerinde elde edilen CC sonuçları değişim (exchange) kanalının depletion kanalı üzerinde baskın olduğunu göstermiştir. Her iki reaksiyon kanalı için elde edilen tesir kesitleri karşılaştırıldığında, değişim (exchange) kanalındaki değerlerin depletion kanalındakinden daha büyük olduğu ortaya çıkmıştır. Her iki kanal içinde hız sabitleri düşük sıcaklıklarda birbirlerine çok yakın değerlere sahipken, yüksek sıcaklıklarda değişim (exchange) kanalındaki hız sabitinin depletion kanalından daha büyük olduğu gösterilmiştir (Padmanaban ve Manapatra, 2006).

NH+H reaksiyonu için yapılan kuantum mekaniksel çalışmada, NH+H→N+H₂ depletion ve NH+H→NH+H değişim (exchange) reaksiyonları için reaksiyon dinamikleri yeni hesaplanan bir potansiyel enerji fonksiyonu kullanılarak (Adam vd., 2007; Qu vd., 2005) hesaplanmıştır. Toplam açısal momentumun izdüşümü olan K kuantum sayısına bağlı olarak reaksiyon ihtimaliyetleri karşılaştırıldığında, depletion reaksiyon ihtimaliyetinin K=0 da daha büyük olmasına rağmen artan K değerlerinde bu ihtimaliyet değerlerinin azaldığı gösterilmiştir. Artan K değerlerinde depletion reaksiyon ihtimaliyetleri oluşmazken, değişim (exchange) kanalında ihtimaliyet değerlerinin olduğu görülmüştür. Bunun sonucunda hesaplanan tesir kesiti ve reaksiyon hız sabiti değerlerinin değişim (exchange) reaksiyonunun da depletion reaksiyonundan daha büyük olduğu gösterilmiştir (Akpınar vd., 2008).

Bu çalışmada, bariyersiz bir potansiyel enerji yüzeyine sahip olan H + ND(*a*¹Δ) reaksiyonunun, aşağıda gösterilen farklı ürün kanalları için reaksiyon kinetikleri zamana bağlı dalga paketi metodu kullanılarak hesaplanacaktır.



Potansiyel enerji yüzeyine bağlı olarak, kuantum mekaniksel hareket denklemleri belirlenecek, uyarılmış elektronik durumundaki ND molekülünün $v_0 = 0$, $j_0 = 2, 3, 4$ ve 5 titreşim ve dönme kuantum durumlarında toplam reaksiyon ihtimaliyetleri, tesir kesitleri ve hız sabitleri CS ve CC metotları kullanılarak hesaplanacaktır. CS ve CC metotlarında elde edilen sonuçlar birbirleriyle karşılaştırılacak ve CC terimlerinin reaksiyon kinetikleri üzerine etkileri gösterilecektir. Bununla birlikte, H+ND reaksiyonu için oda sıcaklığında ($T=300K$) elde edilmiş deneysel ve yörünge yüzey atlama metodu (TSH) termal hız sabitleri sonuçları (Adam vd., 2007; Qu vd., 2005) CC ve CS ile elde ettiğimiz sonuçlarla karşılaştırılacaktır.

1.1. Reaksiyon Hız Sabiti

Çevremizde gerçekleşen kimyasal reaksiyonlardan bazıları son derece kısa bir sürede olup biterken, bazıları oldukça uzun bir sürede sonuçlanabilmektedir. Günlük hayatımızda da vücudumuzdaki kasların kasılmasını veya sinir sistemi uyarılarının iletilmesini sağlayan reaksiyonlar çok hızlı gerçekleşen, hava ile temas halindeki demir parçasının paslanması ise yavaş yürüyen reaksiyonlara örnek verilebilir.

Tepkimeye giren atomların moleküllerin ve iyonların reaksiyona girmeden önce çarpışmaları gerekmektedir. Çarpışma esnasında atomlar veya atomlarda bulunan elektronlar yeniden düzenlenir ve mevcut bağlar kırılarak yeni bağlar oluşur. Ancak tanecikler arasında gerçekleşen tüm çarpışmalar ürünle sonuçlanmayabilir. Çarpışmaların ürünle sonuçlanması için çarpışan taneciklerin başlangıçtaki kinetik enerjilerinin yeterli olması gerekir. Bir reaktif saçılmanın gerçekleşebilmesi reaksiyona katılan taneciklerin aktivasyon enerjisine eşit veya daha yüksek enerjiye sahip olarak çarpışmaları temel koşuluna bağlıdır. Aktivasyon enerjisi, girenlerin ürünlere dönüşmesinden önce aşılması gereken bir potansiyel enerji engeli olarak tanımlanabilir. Bu engelin aşılp taneciklerin çarpışması halinde karmaşık bir yapı olan kısa ömürlü yüksek potansiyel enerjili aktifleşmiş kompleks oluşmaktadır. Aktifleşmiş kompleks atomlar arasında eski bağların zayıflayıp ürünleri meydana getirecek yeni bağların oluştuğu bir geçiş durumudur.

Kimyasal bir reaksiyonun hızı girenlerin yapılarına ve derişimlerine, reaksiyonun gerçekleştiği sıcaklığa ve katalizör etkisine bağlıdır. Kimyasal bir reaksiyon sırasında gerçekleşen bağların kırılma ve yeni bağların oluşma hızları, bu bağların ve bunların oluşturduğu moleküllerin yapısına bağlı olarak değişeceğinden kimyasal reaksiyonların

hızı girenlerin yapısıyla doğrudan ilişkilidir. Girenlerin derişimleri yani birim hacimdeki parçacık sayısı kimyasal reaksiyon hızını önemli ölçüde etkilemektedir. Reaksiyon ortamında çok sayıda taneciğin bulunması daha fazla çarpışmanın gerçekleşmesine neden olacağından reaksiyon hızını da arttırmaktadır.

Sıcaklıktaki artış, tepkime verebilecek uygun doğrultu ve yönde yeterli kinetik enerjiye sahip taneciklerin çarpışma sayısını arttıracığından tepkime hızını da artırır. Kimyasal bir reaksiyonun hız sabiti sıcaklık sabit kaldığı sürece girenlerin ve ürünlerin yapısına bağlı olup reaksiyon boyunca aynı kalırken, sıcaklığın değişmesi halinde hız sabitinin değeri de değişmektedir. Hız sabitinin yüksek bir değerde olması reaksiyonun hızlı, düşük bir değerde olması ise reaksiyonun yavaş gerçekleştiğini göstermektedir. Bununla birlikte, reaksiyon hızı hakkında teorik bilgi Bölüm 2.5 de verilmektedir.

2. SAÇILMA TEORİSİ

m kütleli bir parçacık için relativistik olmayan zamana bağlı Schrödinger denklemi

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \hat{\nabla}^2 + \hat{V}(r) \right] \Psi(r, t) = i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi(r, t) \quad (2.1)$$

olarak yazabilir. Burada $V(r)$ potansiyeli reel ve zamandan bağımsız tanımlanır (Bransden ve Joachain, 1999). Denklem (2.1)

$$\Psi(r, t) = \Psi(r) e^{-iEt/\hbar} \quad (2.2)$$

şeklindeki kararlı çözümlere sahiptir. $\Psi(r)$,

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(r) \right] \Psi(r) = E \Psi(r) \quad (2.3)$$

zamandan bağımsız Schrödinger denkleminin çözümüdür. Burada parçacığın enerjisi E

$$E = \frac{P^2}{2m} = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} = \frac{1}{2} m V^2 \quad (2.4)$$

değerine sahiptir. $p = |p_i| = |p_s|$, $k = |k_i| = |k_s|$, $V = |V_i| = |V_s|$ ifadeleri ilk ve son momentumun, dalga vektörünün ve hızın büyüklüklerini temsil etmektedir. Bu durumda

$$p_i = \hbar k_i = m V_i, \quad p_s = \hbar k_s = m V_s \quad (2.5)$$

olur. Böylece Denklem (2.3) ile verilen zamandan bağımsız Schrödinger denklemi

$$\left[\nabla^2 + k^2 - U(r) \right] \psi(r) = 0 \quad (2.6)$$

olarak yazılır. Burada $U(r)$ indirgenmiş potansiyel ifadesi olup,

$$U(r) = \frac{2m}{\hbar^2} V(r) \quad (2.7)$$

olarak tanımlanabilir. r 'nin büyük değerleri için $U(r)$ potansiyeli sıfır olur ve Schrödinger denklemi

$$(\nabla^2 + k^2)\psi(r) = 0 \quad (2.8)$$

şeklinde yazılabilir. Bu bölgede saçılma dalga fonksiyonu

$$\psi_{k_i}(r)_{r \rightarrow \infty} = \psi_{gel}(r) + \psi_{saç}(r) \quad (2.9)$$

olarak tanımlanır. Burada ψ_{gel} gelen dalga fonksiyonunu, $\psi_{saç}$ saçılan dalga fonksiyonunu temsil etmektedir. Gelen dalga fonksiyonu tek enerjili ve z eksenine paralel olarak seçilen k_i yönünde hareket ettiğinde

$$\psi_{gel}(r) = Ae^{ik_i \cdot r} = Ae^{ikz} \quad (2.10)$$

sonsuz genişlikteki düzlem dalga ifadesi yazılabilir. Birim hacimdeki parçacıkların sayısı $|\psi_{gel}| = A^2$ ve her parçacık $V = \hbar k / m$ hızına sahip olduğundan gelen akı j klasik olarak,

$$j = V |A|^2 \quad (2.11)$$

şeklindedir. Saçılan dalga fonksiyonu

$$\psi_{saç}(r) = A f(k, \theta, \phi) \frac{e^{ikr}}{r} \quad (2.12)$$

şeklinde yazılır. Burada (θ, ϕ) açıları r nin gelme eksenine göre polar açılarıdır ve f saçılma genliği olarak tanımlanmaktadır. $\psi_{saç}$ fonksiyonu serbest parçacık için Schrödinger denkleminin asimptotik çözümüdür. $\psi_{k_i}(r)$ asimptotik sınır koşulu gelen ve saçılan dalga cinsinden

$$\psi_{k_i}(r)_{r \rightarrow \infty} = A \left[e^{ik_i r} + f(k, \theta, \phi) \frac{e^{ikr}}{r} \right] \quad (2.13)$$

olarak yazılabilir. Olasılık akı yoğunluğu,

$$j = \frac{\hbar}{2mi} [\psi^* (\nabla \psi) - (\nabla \psi^*) \psi] \quad (2.14)$$

ile verilir.

Saçılma reaksiyonlarının ve çarpışma dinamiklerinin genel özellikleri sabit bir E enerjisindeki geçişler için saçılma matrisi ve ihtimaliyetlere bağlı olarak belirlenir. Saçılma matrisi etkileşim bölgesi dışında dalga fonksiyonunun asimptotik davranışını belirler ve E enerjisine sahip bir sistemin v, j başlangıç durumundan v', j' son durumuna kadar olan herhangi bir geçişi için olasılık genliği olarak adlandırılır. Saçılma matrisi teorisinde, tüm sistemin birbirinden uzakta olduğu etkileşimin olmadığı duruma karşılık gelen başlangıç ve son durum dikkate alınır. $\psi_{v,j}(E)$ ve $\psi_{v',j'}(E)$ dalga fonksiyonları sırasıyla çarpışmadan önceki ve sonraki asimptotik durumu temsil ettiği durumdaki geçiş olasılıkları,

$$P_{v',j',v,j}(E) = \left| \langle \psi_{v',j'}(E) | \hat{S} | \psi_{v,j}(E) \rangle \right|^2 = \left| S_{v',j',v,j}(E) \right|^2 \quad (2.15)$$

şeklinde hesaplanabilir.

2.1. Zamana Bağlı Schrödinger Denkleminin Çözümü

Zamandan bağımsız Hamiltonyen ($\hat{H}$) operatörü ile tanımlanan moleküler bir sistem için zamana bağlı Schrödinger denklemi

$$i\hbar \frac{\partial \psi(x, t)}{\partial t} = \hat{H} \psi(x, t) \quad (2.16)$$

şeklindedir. t_0 başlangıç zamanında normalize edilmiş bir dalga paketi belirleyerek, Denklem (2.16)'nın genel çözümüyle

$$\psi(x, t) = e^{\left(\frac{-i\hat{H}(t-t_0)}{\hbar} \right)} \psi(t_0) = \hat{U}(t) \psi(x, t_0) \quad (2.17)$$

ifadesi t_0 anındaki dalga paketine bağlı olarak elde edilir. $\hat{U}(t)$ Schrödinger denklemi için zaman yayılım operatörüdür. Zamana bağlı dalga paketi metodu genellikle tek bir dağılımla tüm olası durumlar hakkında bilgi vermesinden dolayı zamandan bağımsız saçılma yaklaşımlarından daha avantajlıdır.

Kuantum mekaniksel olaylarda, moleküler kuantum durumları, çekirdekler arası enerji dağılımı, inelastik ve reaktif saçılma gibi hem spektroskopik hem de dinamiksel özelliklerin incelenmesi için zamana bağlı Schrödinger denkleminin çok küçük zaman adımlarında geniş yayılım zamanı için çözülmesi gerekmektedir. Geniş zaman yayılımı ise dalga fonksiyonunun koordinat sonlarına ulaşmasıyla istemeyen yansımalarla neden olmaktadır. Bu yansımaları engellemek için dalga fonksiyonunun grid sonlarına ulaşımını geciktirecek çok büyük bir grid aralığı belirlenebilir. Ancak böyle bir durumda yeterli bilgisayar hafızasına ve uzun zaman yayılımına ihtiyaç duyulur (Mahapatra ve Sathiyamurthy, 1997). Bunun pratikte kullanılmasının oldukça zor olmasından dolayı günümüzde zamana bağlı Schrödinger denkleminin çözümü için birkaç metod geliştirilmiştir.

2.1.1. İkinci Dereceden Diferansiyel Alma Metodu

Denklem (2.17) deki $U(t) = e^{-i\hat{H}\Delta t/\hbar}$ zaman yayılım ifadesinin Taylor serisi açılımından faydalanarak,

$$U(t) = e^{-i\hat{H}\Delta t/\hbar} = 1 - \frac{i\hat{H}\Delta t}{\hbar} \quad (2.18)$$

şeklindeki terimlerin kullanılmasıyla $\hat{U}(t)$ operatörünün dalga fonksiyonu üzerindeki operasyonu yapılabilmektedir (Tal-Ezer ve Kosloff, 1984). Zaman yayılım operatörü ve kompleks eşleniği ($U^+(t) = e^{i\hat{H}\Delta t/\hbar}$) kullanılarak dalga fonksiyonunun yayılım ifadesi

$$\psi(x, t + \Delta t) = e^{-i\hat{H}\Delta t/\hbar} \psi(t) \quad (2.19)$$

$$\psi(x, t - \Delta t) = e^{i\hat{H}\Delta t/\hbar} \psi(t) \quad (2.20)$$

şeklinde yazılabilir. (2.19) ve (2.20) denklemleri kullanılarak

$$\psi(x, t + \Delta t) - \psi(x, t - \Delta t) = (e^{-i\hat{H}\Delta t/\hbar} - e^{i\hat{H}\Delta t/\hbar}) \psi(t) \quad (2.21)$$

elde edilir. $e^{-i\hat{H}\Delta t/\hbar}$ ve $e^{i\hat{H}\Delta t/\hbar}$ terimlerinin Taylor serisi yazıldığında ikinci dereceden diferansiyel metodundaki yayılım ifadesi

$$\psi(x, t + \Delta t) = \psi(t - \Delta t) - \frac{2i\Delta t}{\hbar} \hat{H} \psi(t) \quad (2.22)$$

$$\psi(x, t + \Delta t) = \left[e^{i\hat{H}\Delta t/\hbar} - \frac{2i\hat{H}\Delta t}{\hbar} \right] \psi(t) \quad (2.23)$$

elde edilir (Hu ve Schatz, 2006, Tal-Ezer ve Kosloff, 1984). İkinci dereceden diferansiyel metodunda, özellikle Δt zaman adımlarının çok küçük olduğu durumlarda

$(\Delta t \leq \hbar E_{\max})$ kararlılığın zaman yayılımı boyunca korunduğu ve pratikte $\Delta t \leq 0.2\hbar E_{\max}$ değerinde iyi sonuçların elde edildiği gösterilmiştir (Mahapatra ve Sathyamurthy, 1997).

Sayısal hesaplamalarda, Schrödinger denkleminin çözümünde sonlu koordinat sistemi kullanıldığından, koordinat sonlarında dalga fonksiyonunun yansımaları engellemek için negatif kompleks potansiyel kullanılır. İkinci dereceden diferansiyel alma metodunda Hamiltonyene $-iV_0$ negatif kompleks potansiyel eklendiğinde yayılım ifadesi

$$\psi(x, t + \Delta t) = \left[e^{i(\hat{H} - iV_0)\Delta t / \hbar} - \frac{2i\Delta t(\hat{H} - iV_0)}{\hbar} \right] \psi(t) \quad (2.24)$$

şeklinde yazılabilir. $\psi(x, t + \Delta t)$ dalga fonksiyonunun

$$\langle \psi(x, t + \Delta t) | \psi(x, t + \Delta t) \rangle = \langle \psi(t) | \left[e^{(2V_0\Delta t / \hbar)} - 4 \left(\frac{\Delta t V_0}{\hbar} \right) \right] | \psi(t) \rangle \quad (2.25)$$

şeklindeki normunda büyük zaman adımlarında üstel ifadesinin de artmasından dolayı ikinci dereceden diferansiyel alma metodu kompleks potansiyel ifadesinin kullanılmasına imkan vermemektedir.

2.1.2. Operatör Ayırma Metodu

Yayılım operatörü uygulamasında, kinetik ve potansiyel enerji operatörlerinin komütatif (yer değiştirebilir) olmamasından kaynaklanan bir hata oluşmaktadır (Kosloff, 1988). Operatör ayırma metodu, zaman yayılım operatörünün simetrik olarak ayrılmasıyla bu sorunu ortadan kaldıran bir metot olarak bilinir (Mahapatra ve Sathyamurthy, 1997). $\hat{U}(t)$ yayılım operatörü

$$e^{(-i\hat{H}\Delta t / \hbar)} = e^{(-i\hat{T}\Delta t / 2\hbar)} e^{(-i\hat{V}\Delta t / \hbar)} e^{(-i\hat{T}\Delta t / 2\hbar)} + O(\Delta t^3) \quad (2.26)$$

şeklinde yazılabilir. $\hat{T}$, kinetik enerji operatörünü, $\hat{V}$, potansiyel enerji operatörünü, $O(\Delta t^3)$, hata miktarını göstermektedir. Operatör ayırma metodunda Denklem (2.26) kullanılarak,

$$\psi(x, t + \Delta t) = e^{(-i\hat{T}\Delta t / 2\hbar)} e^{(-i\hat{V}\Delta t / \hbar)} e^{(-i\hat{T}\Delta t / 2\hbar)} \psi(x, t) \quad (2.27)$$

dalga fonksiyonu yayılım ifadesi elde edilir. Potansiyel enerji operatörü koordinat uzayında lokal çarpım operatörüken, kinetik enerji operatörü koordinat uzayında ikinci dereceden bir türev operatörü, fakat momentum uzayında lokal çarpım operatörüdür. Bu nedenle Denklem (2.27)' deki üstel ifadelerin dalga fonksiyonu üzerine etkilerinin operatörlerin skaler oldukları uzayda yapılması gerekmektedir. Bunun için öncelikle dalga fonksiyonu momentum uzayına dönüştürülür. Daha sonra $e^{(-i\hat{T}\Delta t / 2\hbar)}$ ifadesiyle çarpılıp Fourier dönüşümü kullanılarak yeniden koordinat uzayına dönüşüm yapılır.

Operatör ayırma metodunda, Δt zaman adımı değerleri potansiyel enerjinin maksimum değerine bağlı olarak seçilmelidir. $\Delta t < \frac{\pi\hbar}{3\Delta V_{\max}}$ seçildiğinde en iyi sonuçlar elde edilmektedir. $\Delta V_{\max} = (V_{\max} - V_{\min})$ olup, potansiyel aralığını göstermektedir (Mahapatra ve Sathyamurthy, 1997). İkinci dereceden diferansiyel alma metodunda olduğu gibi koordinat sonlarındaki yansımayı engellemek için negatif kompleks potansiyel operatörünü kullanarak dalga fonksiyonunun normu alındığında,

$$\langle \psi(x, t + \Delta t) | \psi(x, t + \Delta t) \rangle = \langle \psi(t) | e^{-2V_0\Delta t / \hbar} | \psi(t) \rangle \quad (2.28)$$

elde edilir. Denklem (2.28)' de görüldüğü gibi dalga fonksiyonun normu üstel olarak azalmaktadır. Bu nedenle, operatör ayırma metodu küçük zaman yayılımlarında negatif kompleks potansiyel operatörünün kullanılmasına imkan verdiğinden ikinci dereceden diferansiyel metoduna göre daha kullanışlı bir metottur.

2.1.3. Chebychev Polinomları Açılım Metodu

İkinci dereceden diferansiyel alma metodu ve operatör ayırma metodu kısa zaman adımları için geçerli olup dalga fonksiyonunun uzun zaman adımlarındaki yayılımını

gerektiren ve uzun ömürlü reaktif saçılma rezonansları ya da kompleks oluşumlar içeren çarpışmalarda yetersizdir. Bu gibi durumlarda, Chebychev polinomları yaklaşımı, diğer yaklaşımlarla karşılaştırıldığında hesaplamalarda elde edilen hatanın minimum olmasından dolayı en uygun yaklaşımdır (Kosloff, 1988). Bu yaklaşımda $U(t) = e^{-i\hat{H}\Delta t/\hbar}$ zaman yayılım ifadesinin en uygun polinom olan Chebychev polinomları cinsinden seriye açılması gerekir. Chebychev polinomları (-1,1) aralığında sınırlandırıldığından, e^{ax} şeklindeki skaler bir fonksiyon Chebychev polinomları cinsinden,

$$e^{ax} = \sum_{n=0}^x (2 - \delta_{n0}) J_n(\alpha) T_n(x) \quad (2.29)$$

olarak ifade edilebilir (Mahapatra ve Sathyamurthy, 1997). δ_{n0} Kronecker delta ve $\alpha = \Delta E \Delta t / 2\hbar$ olarak tanımlanır. $J_n(\alpha)$ Bessel fonksiyonları, $T_n(x)$ kompleks Chebychev polinomlarıdır. Yayılım operatörünün etkisi Chebychev polinomlarının tanımlı olduğu (-1,1) aralığında tanımlanarak, Hamiltonyen ifadesi bu aralıkta öz değerleri ile değiştirilerek yeniden normalize edilmelidir (Balakrishnan vd., 1997). Normalize edilmiş Hamiltonyen operatörü

$$\hat{H}_{norm} = 2 \frac{\hat{H} - \hat{I} \left(\frac{1}{2} \Delta E + V_{min} \right)}{\Delta E} \quad (2.30)$$

şeklinde ifade edilir. Denklem (2.30)' da $\hat{I}$ birim vektör, $\Delta E = E_{max} - E_{min}$ olup Hamiltonyen operatörünün öz değer aralığını göstermektedir. Hamiltonyen operatörünün öz değer aralığını bu şekilde tanımlamak için maksimum ve minimum enerji değerleri

$$E_{max} = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2m(\Delta x)^2} + V_{max} \quad (2.31)$$

$$E_{min} = V_{min} \quad (2.32)$$

olarak tanımlanabilir (Balakrishnan vd., 1997). Zaman yayılım operatörü, normalize edilmiş $\hat{H}_{norm}$ cinsinden

$$e^{(-i\hat{H}\Delta t/\hbar)} = e^{(-i\hat{H}\Delta t/\hbar)} e^{(-i\alpha\hat{H}_{norm})} \quad (2.33)$$

yazılır. Denklem (2.33)' deki ilk terim, enerji aralığındaki değişime denk gelen bir faz farkıdır (Kosloff, 1988; Mahapatra ve Sathiyamurthy, 1997). İkinci terim ise Chebychev polinomları cinsinden

$$e^{(-i\alpha\hat{H}_{norm})} = \sum_{n=0}^{\infty} (2 - \delta_{n0}) J_n(\alpha) \phi_n(-i\hat{H}_{norm}) \quad (2.34)$$

şeklinde ifade edilir. Bu ifadeyle, Chebychev polinomları cinsinden ψ dalga fonksiyonunun yayılım ifadesi

$$\psi(x, t + \Delta t) = e^{(-i\hat{H}\Delta t/\hbar)} \sum_{n=0}^N (2 - \delta_{n0}) J_n(\alpha) \phi_n(-i\hat{H}_{norm}) \psi(x, t = 0) \quad (2.35)$$

olarak yazılabilir. $\psi(x, t + \Delta t)$ yayılım ifadesinin kullanılması her bir zaman adımı için $\phi_n[-i\hat{H}_{norm}]$ teriminin $\psi(x, t = 0)$ başlangıç dalga fonksiyonu üzerine etkisinin hesaplanmasını gerektirir. Bu nedenle,

$$\phi_{n+1} = -2i\hat{H}_{norm} \phi_n + \phi_{n-1} \quad (2.36)$$

Chebychev polinomlarının tekrarlama bağıntısı kullanılır. Burada $\phi_n = \phi_n(-i\hat{H}_{norm})\psi(x, t = 0)$ şeklinde ifade edilir. Yayılım ifadesinde kullanılan terimlerin sayısı $\alpha = \Delta E \Delta t / \hbar$ değerine bağlı olarak belirlenir. Yayılım operatörü Chebychev polinomları serisi cinsinden yazıldığında, hata enerji öz değerleri üzerinde

eşit olarak yayılmaktadır. $n > \alpha$ olduğunda $J_n(\alpha)$ Bessel fonksiyonları üstel olarak azalır ve hata çok küçük bir değer alır (Kosloff, 1988; Mahapatra ve Sathyamurthy, 1997). Bu nedenle, Chebyshev polinomları açılım metodu diğer metotlara göre daha doğru sonuçları vermektedir.

2.1.4. Reel Dalga Paketi Metodu

Zamana bağlı Schrödinger denkleminin doğrudan çözümü t anında tanımlanan dalga fonksiyonunun küçük zaman adımlarında yayılımı sağlanarak Denklem (2.16)'nın tekrar eden çözümleriyle

$$\psi(x, t + \Delta t) = e^{\left(-i\hat{H}\Delta t/\hbar\right)}\psi(x, t) \quad (2.37)$$

elde edilir. Diferansiyel operatör olan Hamiltonyen operatörünün üstel değerini alıp dalga fonksiyonuna uygulama işlemini kolaylaştırmak için Denklem (2.37)'deki üstel ifade trigonometrik fonksiyonlar cinsinden yazılabilir.

$$\psi(x, t + \Delta t) = \left\{ \cos\left(\hat{H}\Delta t/\hbar\right) - i \sin\left(\hat{H}\Delta t/\hbar\right) \right\} \psi(x, t) \quad (2.38)$$

benzer işlemler $t - \Delta t$ anındaki dalga fonksiyonu için yapıldığında

$$\psi(x, t - \Delta t) = \left\{ \cos\left(\hat{H}\Delta t/\hbar\right) + i \sin\left(\hat{H}\Delta t/\hbar\right) \right\} \psi(x, t) \quad (2.39)$$

elde edilir. Denklem (2.38) ve (2.39)'un taraf tarafa toplanıp çıkartılmasıyla

$$\psi(t + \Delta t) = 2 \cos\left(\hat{H}\Delta t/\hbar\right) \psi(t) - \psi(t - \Delta t) \quad (2.40)$$

$$\psi(t + \Delta t) = -2i \sin\left(\hat{H}\Delta t/\hbar\right) \psi(t) + \psi(t - \Delta t) \quad (2.41)$$

elde edilir. (2.40) ve (2.41) denklemleri (2.37) denklemine eşittir ve sin ve cos terimleri dalga paketi yayılımını belirler. Herhangi bir $t + \Delta t$ zaman adımında dalga fonksiyonunun belirlenmesi önceki iki zaman adımındaki dalga paketine bağlıdır. Yukarıdaki denklemlerde imajiner birim $\psi(t)$ dalga fonksiyonun kompleks olduğunu gösterir. Kompleks dalga paketinin reel ve imajiner kısmı

$$Q(x, t) = \text{Re}[\psi(x, t)] \quad (2.42)$$

$$P(x, t) = \text{Im}[\psi(x, t)] \quad (2.43)$$

şeklinde gösterebilir. Gray ve Balint-Kurti dalga paketi ve yayılma operatörünü reel ve imajiner kısımlarına ayırarak dalga paketinin reel ve imajiner kısımlarının birbirinden bağımsız olarak yayıldığını elde etmişlerdir (Gray ve Balint-Kurti, 1998). Yalnızca dalga paketinin $Q(x, t)$ reel kısmını zaman içerisinde yayılımını sağlayarak hesaplamaları basite indirgeyerek yapmışlardır. (2.40) denklemi dalga paketinin sadece reel kısmı alınarak yazılırsa,

$$Q(x, t + \Delta t) = 2 \cos\left(\frac{\hat{H}\Delta t}{\hbar}\right) Q(x, t) - Q(x, t - \Delta t) \quad (2.44)$$

elde edilir. Reaksiyon tesir kesiti ve hız sabiti gibi zamandan bağımsız niceliklerin hesaplanmasında kullanılan zamana bağlı metotlar başlangıç değer problemi olur ve tek bir hesaplamayla geniş bir enerji aralığında tüm bilgiler elde edilir. Zamanın herhangi bir temel şekilde hesaplanması gereken niceliklere dâhil olmaması zamana bağlı Schrödinger denkleminde geliştirilmiş zaman yayılımı fonksiyonunun kullanılmasına olanak sağlar (Gray ve Balint-Kurti, 1998). Denklem (2.16)'da $\hat{H}$ 'in $f(\hat{H})$ ile yeniden tanımlanmasıyla Schrödinger denklemi

$$i\hbar \frac{\partial \psi(x, t)}{\partial t} = f(\hat{H}) \psi(x, t) \quad (2.45)$$

haline gelir. Burada, $f(\hat{H})$

$$f(\hat{H}) = -\frac{\hbar}{\Delta t} \cos^{-1}(\hat{H}_s) \quad (2.46)$$

Schrödinger denkleminin iterasyonunu basitleştirecek şekilde seçilir.

$$H_s = a_s \hat{H} + b_s \quad (2.47)$$

H_s , Hamiltonyen operatörünün minimum ve maksimum öz değerlerinin -1 ile +1 aralığında olmasını sağlayan bir skalandırma. Burada $a_s = 2/\Delta E$ ve $b_s = -1 - a_s E_{\min}$ şeklindedir. $E_{\min}$ ve $E_{\max}$, $\hat{H}$ hamiltonyen operatörünün öz değer aralığıdır ve $\Delta E = E_{\max} - E_{\min}$ olur. Denklem (2.45) 'in genel çözümü

$$\psi(x, t + \Delta t) = 2 \cos \left[\frac{f(\hat{H}) \Delta t}{\hbar} \right] \psi(x, t) - \psi(x, t - \Delta t) \quad (2.48)$$

şeklindedir. $f(\hat{H})$ ' in değeri yerine yazılıp gerekli düzenlemelerin yapılmasıyla,

$$\psi(x, t + \Delta t) = 2 \hat{H}_s \psi(x, t) - \psi(x, t - \Delta t) \quad (2.49)$$

ifadesi elde edilir. Dalga fonksiyonunun reel kısmının yayılımı için

$$Q(x, t + \Delta t) = 2 \hat{H}_s Q(x, t) - Q(x, t - \Delta t) \quad (2.50)$$

şeklindedir. Sayısal hesaplamalarda sonlu koordinat aralığının kullanılması dalga fonksiyonunun koordinat sonlarında yansımaya neden olacaktır. Bu yansımaların engellenmesi için koordinat aralığı sonlarına yok edici potansiyeller yerleştirilir. Yok edici potansiyeller dikkate alındığında dalga fonksiyonunun yayılımı

$$Q(x, t + \Delta t) = \hat{A}(-\hat{A}Q(x, t - \Delta t) + 2\hat{H}_s Q(x, t)) \quad (2.51)$$

olarak yazılabilir. $\hat{A}$ dalga fonksiyonunun koordinat sonlarından yansımaları engelleyen yok edici potansiyeldir.

2.2. Hamiltonyen' in Dalga Fonksiyonuna Etkisi

Atom moleköl saçılma olaylarında Hamiltonyen operatörü kinetik ve potansiyel enerji operatörlerinin toplamı

$$\hat{H} = \hat{T}(R) + \hat{T}(r) + \hat{T}(\gamma) + \hat{V}(R, r, \gamma) \quad (2.52)$$

şeklinde yazılabilir. Burada $\hat{T}(R)$ ve $\hat{T}(r)$ radyal kinetik enerji operatörlerini, $\hat{T}(\gamma)$ açısal kinetik enerji operatörünü ve $\hat{V}(R, r, \gamma)$ potansiyel enerji operatörünü göstermektedir. Saçılma olaylarında hesaplamalar yapılırken dalga fonksiyonunun zamana bağlı yayılımında Hamiltonyen operatörü ile dalga fonksiyonunun etkileşimi dikkate alınmaktadır. Ancak Hamiltonyen ifadesindeki kinetik ve potansiyel enerji operatörleri komutatif olmadıklarından aynı koordinat uzayında köşegen matris haline getirilemezler. Koordinat uzayında kinetik enerji operatörü ikinci dereceden bir diferansiyel operatördür. Potansiyel enerji operatörü ise koordinat uzayında bir lokal operatördür. Bu operatörlerin dalga fonksiyonuna etkilerinin hesaplanabilmesi operatörlerin bir lokal çarpım operatörü oldukları koordinat uzayında yapılabilir. Bu nedenle, radyal kinetik enerji teriminin dalga fonksiyonu üzerindeki etkisini değerlendirmek için Fast Fourier Dönüşümü (FFT), açısal kinetik enerji teriminin dalga fonksiyonu üzerindeki etkisini incelemede ise kesikli değişken gösterimi (DVR) kullanılarak dönüşümler yapılmaktadır (Skouteris vd., 2004; Padmanaban ve Mahapatra, 2002).

2.2.1. Potansiyel Enerji Operatörünün Etkisi

Potansiyel enerji operatörü koordinat uzayında skaler bir büyüklüktür. Bu nedenle dalga fonksiyonu üzerindeki etkisi doğrudan koordinat uzayındaki grid noktalarında potansiyelin aldığı değerlerle aynı grid noktalarındaki dalga fonksiyonunun aldığı değerlerin çarpılmasıyla hesaplanır.

2.2.2. Radyal Kinetik Enerji Operatörünün Etkisi

Radyal kinetik enerji operatörü koordinat uzayında ikinci dereceden bir türev operatörüdür.

$$\phi(R) = -\frac{1}{2\mu_r} \frac{\partial^2}{\partial R^2} \psi(R) \quad (2.53)$$

eşitliğinde radyal kinetik enerji operatörünün lokal çarpım operatörü olmaması dalga fonksiyonu üzerine uygulanmasını oldukça zorlaştırır. Fakat radyal kinetik enerji operatörü momentum uzayında skaler olduğundan Fourier dönüşümü kullanılarak dalga fonksiyonunun koordinat uzayından momentum uzayına dönüşümü yapılır.

$$\psi(k) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-ikR} \psi(R) \quad (2.54)$$

ifadesi momentum uzayındaki dalga fonksiyonunu verir. Bu ifade momentum uzayında lokal çarpım operatörü olan radyal kinetik enerji $k^2/2\mu_r$ ifadesiyle çarpılır. Son olarak ters Fourier dönüşümü kullanılarak tekrar koordinat uzayına dönüştürülür. Bu işlemler genel olarak

$$T(r)\psi(R, r, \gamma, t) = \frac{\hbar^2}{2\mu_r} \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{k=-\infty}^{\infty} k^2 e^{ikr} \left[\frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{r=-\infty}^{\infty} e^{-ikr} \psi(R, r, \gamma, t) dr \right] dk \quad (2.55)$$

şeklinde gösterilebilir.

2.2.3. Açısal Kinetik Enerji Operatörünün Etkisi

Açısal kinetik enerji operatörünün öz fonksiyonu $P_j(\cos \gamma)$ Legendre polinomlarıdır.

$$\left\{ -\frac{1}{\sin \gamma} \frac{\partial}{\partial \gamma} \sin \gamma \frac{\partial}{\partial \gamma} \right\} P_j(\cos \gamma) = j(j+1)P_j(\cos \gamma) \quad (2.56)$$

Koordinat uzayında γ cinsinden bir türev operatörü olan açısall kinetik enerji operatörü $\hat{j}$ uzayında lokal çarpım operatörüdür. Dalga fonksiyonu üzerindeki etkisi Gauss Legendre Quadrature şemasına dayanan kesikli değişken metodu (DVR) kullanılır. Dalga fonksiyonu,

$$\phi_i = \psi(R, r, \gamma_i, t) \sqrt{w_i} \quad (2.57)$$

şeklinde gösterilir. Burada $w_i = \sin(\gamma_i)$ olup Gauss Legendre ağırlık fonksiyonudur. DVR metodunda dalga fonksiyonu açısall uzaydan j uzayına $U_{i,j}$ dönüşüm matrisi

$$U_{i,j} = P_j(\cos(\gamma_i)) \sqrt{w_i} \quad (2.58)$$

ile dönüştürülür. Bu uzayda dalga fonksiyonu lokal çarpım operatörü olan açısall kinetik enerjinin

$$T = \frac{j(j+1)}{2} \left(\frac{1}{\mu_R R^2} + \frac{1}{\mu_r r^2} \right) \quad (2.59)$$

değeri ile çarpılır ve tekrar açısall uzaya dönüştürülür. Yapılan bu işlemler

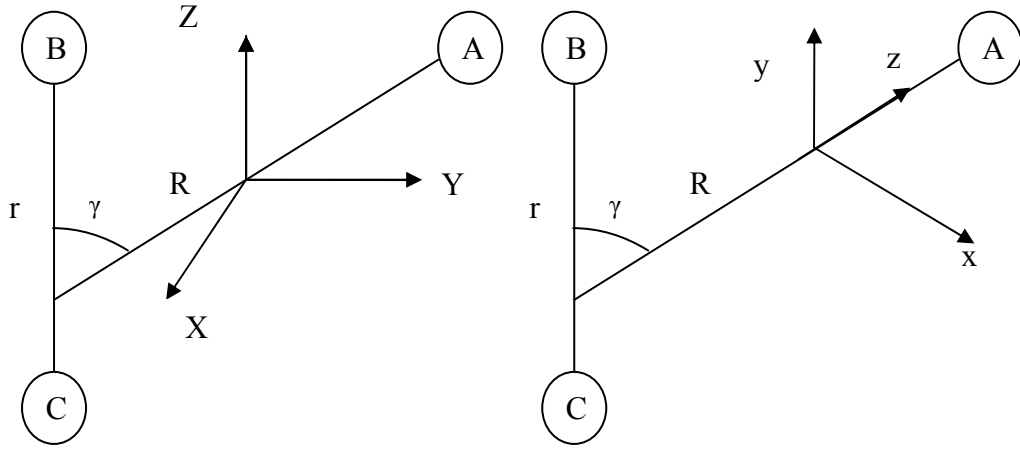
$$T(\gamma) \psi(R, r, \gamma, t) = \sum_i \left\{ \sum_j U_{i,j}^+ \frac{j(j+1)}{2} \left(\frac{1}{\mu_R R^2} + \frac{1}{\mu_r r^2} \right) U_{i,j} \right\} \phi_i \quad (2.60)$$

şeklinde gösterilebilir.

2.3. A+BC Reaksiyonu İçin Hamiltonyen

Atom ve molekül saçılma problemlerinde hareket denklemlerini elde etmek için genellikle iki farklı gösterim kullanılır. Bunlar aynı kütle merkezi sistemine ait olan uzay ve cisim merkezli koordinat sistemleridir. Uzay merkezli koordinat sisteminde koordinatlar ve eksenlerin yönleri sabittir. Fakat cisim merkezli koordinat sisteminde parçacıkların sabit yönelimlerini korumak için eksenlerin dönüşü belirlenir (Padmanaban, 2005).

Şekil 2.1' de (X, Y, Z) koordinatları uzay merkezli koordinat sistemini, (x, y, z) koordinatları cisim merkezli koordinat sistemini göstermektedir. Koordinat merkezi A-BC sisteminin kütle merkezidir (Padmanaban, 2005). Uzay merkezli koordinat sisteminde N tane parçacık için $3N$ tane serbestlik derecesi vardır. Cisim merkezli koordinat sisteminde eksenlerden biri molekül yönünde seçildiğinden bu serbestlik derecesi $3N-3$ ' e indirgenir.

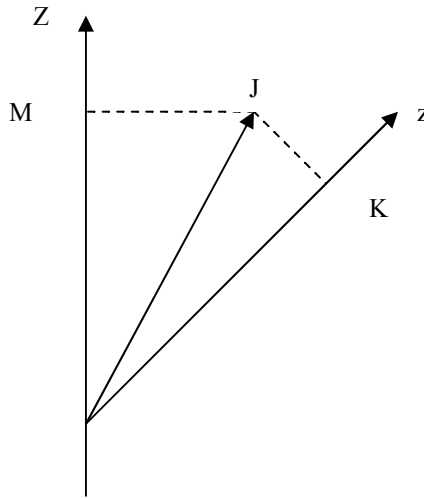


Şekil 2.1. Uzay merkezli ve cisim merkezli koordinat sistemi

Cisim merkezli koordinat sistemi, uzay merkezli koordinat sisteminin (X, Y, Z) eksenleri boyunca Euler açılarıyla (θ, ϕ, δ) dönmesi sayesinde elde edilir (Padmanaban, 2005). Uzay merkezli koordinat sistemindeki dalga fonksiyonunun cisim merkezli koordinat sistemine dönüşümü Wigner dönüşüm matrisleri kullanılarak Jacobi koordinatları ve (θ, ϕ, δ) Euler açıları cinsinden,

$$\left| \psi_M^J(R, r, \gamma, \theta, \phi, \delta, t) \right\rangle = \frac{1}{Rr} \sum_{K=-J}^J F_{KM}^{Jp}(\theta, \phi, \delta) \left| \psi_K^J(R, r, \gamma, t) \right\rangle \quad (2.61)$$

olarak elde edilir (Padmanaban ve Mahapatra, 2006; Morari ve Jaquet, 2005). Denklem (2.61)' deki M ve K kuantum sayıları Şekil 2.2' de gösterildiği gibi, sırasıyla, uzay merkezli koordinat sistemi ve cisim merkezli koordinat sistemi için J toplam açısal momentum kuantum sayısının z eksenine üzerindeki izdüşümünü gösterir. p sistemin paritesini temsil eder ve parite $p = (-1)^{j+L}$ şeklinde tanımlanır. Burada, L yörünge açısal momentum kuantum sayısıdır (Zhu vd., 1997).



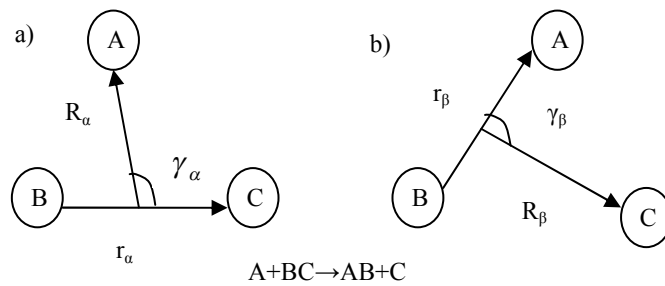
Şekil 2.2. J toplam açısal momentum kuantum sayısının uzay merkezli ve cisim merkezli koordinat sistemlerinde z eksenine üzerindeki izdüşümleri

$F_{KM}^{Jp}(\theta, \phi, \delta)$ normalize edilmiş simetrik dalga fonksiyonu, Wigner dönüşüm matris elemanları cinsinden ,

$$F_{KM}^{Jp}(\theta, \phi, \delta) = \left[2(1 + \delta_{K,0}) \right]^{-1/2} \sqrt{\frac{2J+1}{8\pi^2}} \left[D_{K,M}^J(\theta, \phi, \delta) + (-1)^{J+K+P} D_{-K,M}^J(\theta, \phi, \delta) \right] \quad (2.62)$$

şeklinde yazılır (Padmanaban ve Mahapatra, 2006). Denklem (2.61)' deki $\frac{1}{Rr}$ çarpanı kinetik enerji operatöründeki birinci türev terimlerini ortadan kaldırmak için gereklidir (Neuhauser vd., 1990).

Reaktif saçılma problemlerinde dalga paketi metotlarıyla reaksiyon dinamiklerini hesaplamada R , r , γ büyüklükleri ile tanımlanan Jacobi koordinatları kullanılır. Bu koordinat sisteminde ürün (R_β , r_β) ve giriş (R_α , r_α) kanalları Şekil 2.3' te gösterildiği gibi farklı koordinatlara sahiptir.



Şekil 2.3. Cisim merkezli koordinat sisteminde Jacobi koordinatları:
a) giriş kanalı b) ürün kanalı

Şekil 2.3' te gösterilen giriş kanalı Jacobi koordinatları R_α , A atomu ile BC molekülünün kütle merkezi arasındaki mesafeyi, r_α , B ve C atomları arasındaki mesafeyi, γ_α , R_α ve r_α vektörleri arasındaki açıyı göstermektedir. Aynı şekilde ürün kanalı Jacobi koordinatlarında ise R_β , C atomu ile reaksiyon sonrasında oluşan AB molekülünün kütle merkezi arasındaki mesafeyi, r_β , AB molekülünün çekirdekleri arasındaki mesafeyi, γ_β ise R_β ile r_β vektörleri arasındaki açıyı temsil etmektedir.

Ürün Jacobi koordinatları $J=0$ toplam açısal momentum değeri için bireysel kuantum seviyeleri arasındaki reaksiyon ihtimaliyetlerini hesaplamak için kullanılır. Ancak sıfırdan farklı J değerleri için durum daha farklıdır. Cisim merkezli koordinat sisteminde Jacobi koordinatlarda dalga paketini tam anlamıyla tanımlamak için z-ekseni üzerinde toplam açısal momentumun izdüşümü olan K kuantum sayısına ihtiyaç duyulmaktadır (Gómez-Carrasco ve Roncero, 2006).

Reaktif sistem için uzay merkezli koordinat sisteminde Jacobi koordinatları cinsinden Hamiltonyen operatörü

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2\mu_R} \frac{\partial^2}{\partial R^2} - \frac{\hbar^2}{2\mu_r} \frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{\hat{l}^2}{2\mu_R R^2} + \frac{\hat{j}^2}{2\mu_r r^2} + V(R, r, \gamma) \quad (2.63)$$

şeklinde yazılabilir. μ_R , A atomu ve BC molekülünden oluşan sistemin ve μ_r , BC iki atomlu molekülün indirgenmiş kütesidir.

$$\mu_r = \frac{m_B m_C}{m_B + m_C} \quad \mu_R = \frac{m_A (m_B + m_C)}{m_A + m_B + m_C} \quad (2.64)$$

şeklinde ifade edilir. $\hat{l}$, sistemin kütle merkezi etrafında dönmesinden kaynaklanan yörünge açısal momentum operatörünü, $\hat{j}$, cisim merkezli koordinat sisteminde BC molekülünün kendi kütle merkezi etrafında dönmesini tanımlayan dönme açısal momentum operatörünü temsil etmektedir ve

$$\hat{l}^2 = -\hbar^2 \left\{ \frac{1}{\sin \gamma_R} \frac{\partial}{\partial \gamma_R} \left(\sin \gamma_R \frac{\partial}{\partial \gamma_R} \right) - \frac{1}{\sin^2 \gamma_R} \frac{\partial^2}{\partial \phi_R^2} \right\} \quad (2.65)$$

$$\hat{j}^2 = -\hbar^2 \left\{ \frac{1}{\sin \gamma_r} \frac{\partial}{\partial \gamma_r} \left(\sin \gamma_r \frac{\partial}{\partial \gamma_r} \right) - \frac{1}{\sin^2 \gamma_r} \frac{\partial^2}{\partial \phi_r^2} \right\} \quad (2.66)$$

olarak yazılabilir. Toplam açısal momentum operatörü ($\hat{J}$)

$$\hat{J} = \hat{l} + \hat{j} \quad (2.67)$$

şeklinde ifade edilir. Buradan $\hat{l}$ yörünge açısal momentum operatörü

$$\hat{l} = \hat{J} - \hat{j} \quad (2.68)$$

olarak elde edilir.

$$\hat{l}^2 = (\hat{J} - \hat{j})^2 = J^2 + j^2 - 2\hat{J}_z \hat{j}_z - \hat{J}_+ \hat{j}_- - \hat{J}_- \hat{j}_+ \quad (2.69)$$

bulunur. Burada $\hat{J}_z$ ve $\hat{j}_z$ sırasıyla toplam açısai momentum ($\hat{J}$) ve BC molekülünün dönme açısai momentum operatörünün ($\hat{j}$) cisim merkezli koordinat düzleminde z-ekseni üzerindeki izdüşümüdür. $\hat{J}_+$, $\hat{J}_-$ ve $\hat{j}_+$, $\hat{j}_-$ yükseltme ve alçaltma operatörleridir ve

$$J_{\pm} = J_x \pm iJ_y \quad (2.70)$$

$$j_{\pm} = j_x \pm j_y \quad (2.71)$$

olarak tanımlanır. Böylece cisim merkezli sistemde Hamiltonyen operatörü

$$\begin{aligned} \hat{H} = & -\frac{\hbar^2}{2\mu_R} \frac{\partial^2}{\partial R^2} - \frac{\hbar^2}{2\mu_r} \frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{1}{2} \left[\frac{1}{\mu_R R^2} + \frac{1}{\mu_r r^2} \right] \left(\frac{1}{\sin \gamma} \frac{\partial}{\partial \gamma} \sin \gamma \frac{\partial}{\partial \gamma} - \frac{\hat{j}_z^2}{\sin^2 \gamma} \right) \\ & + \frac{\hbar}{2\mu_R R^2} (\hat{J}^2 - 2\hat{J}_z \hat{j}_z - \hat{J}_+ \hat{j}_- - \hat{J}_- \hat{j}_+) + V(R, r, \gamma) \end{aligned} \quad (2.72)$$

şeklinde yazılır (Morari ve Jaquet, 2005). Cisim merkezli koordinat sisteminde, z-ekseni R koordinatına bağı seçildiğinden ve J toplam açısai momentum operatörünün z-ekseni üzerindeki izdüşümü K kuantum sayısı ile gösterildiğinden Hamiltonyen operatörü

$$\begin{aligned} \hat{H} = & -\frac{\hbar^2}{2\mu_R} \frac{\partial^2}{\partial R^2} - \frac{\hbar^2}{2\mu_r} \frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{1}{2} \left[\frac{1}{\mu_R R^2} + \frac{1}{\mu_r r^2} \right] \left(\frac{1}{\sin \gamma} \frac{\partial}{\partial \gamma} \sin \gamma \frac{\partial}{\partial \gamma} - \frac{K^2}{\sin^2 \gamma} \right) \\ & + \frac{J^2 - 2K^2}{2\mu_R R^2} - \frac{J_+ j_- + J_- j_+}{2\mu_R R^2} + V(R, r, \gamma) \end{aligned} \quad (2.73)$$

olur. Denklem (2.73) ile tanımlanan Hamiltonyen' in dalga fonksiyonu üzerindeki etkisi belirlenerek reaksiyon kinetikleri elde edilir. Hamiltonyen operatörünün dalga fonksiyonu üzerine etkisi,

$$\begin{aligned}
\hat{H}\psi^{JK}(R, r, \gamma, t) = & \left\{ -\frac{\hbar^2}{2\mu_R} \frac{\partial^2}{\partial R^2} - \frac{\hbar^2}{2\mu_r} \frac{\partial^2}{\partial r^2} \right\} \psi^{JK}(R, r, \gamma, t) - \frac{1}{2} \left[\frac{1}{\mu_R R^2} + \frac{1}{\mu_r r^2} \right] \\
& \left(\frac{1}{\sin \gamma} \frac{\partial}{\partial \gamma} \sin \gamma \frac{\partial}{\partial \gamma} - \frac{K^2}{\sin^2 \gamma} \right) \psi^{JK}(R, r, \gamma, t) + \frac{1}{2\mu_R R^2} \\
& (J(J+1) - 2K^2) \psi^{JK}(R, r, \gamma, t) + V(R, r, \gamma) \psi^{JK}(R, r, \gamma, t) \\
& + C_{K, K-1}^J \psi^{JK-1}(R, r, \gamma, t) + C_{K, K+1}^J \psi^{JK+1}(R, r, \gamma, t)
\end{aligned} \tag{2.74}$$

ifadesi ile verilir (Lagana vd., 2004). Denklem (2.74) ile ifade edilen Hamiltonyen denkleminde ilk iki terim radyal kinetik enerji operatörlerini $\hat{T}(R)$ ve $\hat{T}(r)$, üçüncü terim açısıl kinetik enerji operatörünü $\hat{T}(\gamma)$, dördüncü terim Centrifugal Sudden (CS) ifadesini, beşinci terim potansiyel enerji fonksiyonunu ve son iki terim de Coriolis Coupling (CC) ifadesini gösterir (Nakamura ve Kato, 2000). Coriolis Coupling terimleri,

$$C_{K, K\mp 1}^J = - \frac{[J(J+1) - K(K\mp 1)]^{1/2} [j(j+1) - K(K\mp 1)]^{1/2}}{R^2} \tag{2.75}$$

şeklinde ifade edilir (Lagana vd., 2004).

2.3.1 Cenrifugal Sudden (CS) Yaklaşımı

CS yaklaşımında, potansiyel matrisi tekrar düzenlenerek $J>0$ ihtimaliyet değerleri bulunur. Denklem (2.73)' de CC ifadesi sıfır alınırsa, Hamiltonyen operatörü

$$\begin{aligned}
\hat{H} = & -\frac{\hbar^2}{2\mu_R} \frac{\partial^2}{\partial R^2} - \frac{\hbar^2}{2\mu_r} \frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{1}{2} \left[\frac{1}{\mu_R R^2} + \frac{1}{\mu_r r^2} \right] \left(\frac{1}{\sin \gamma} \frac{\partial}{\partial \gamma} \sin \gamma \frac{\partial}{\partial \gamma} - \frac{K^2}{\sin^2 \gamma} \right) \\
& + \frac{J^2 - 2K^2}{2\mu_R R^2} + V(R, r, \gamma)
\end{aligned} \tag{2.76}$$

şeklinde elde edilir (Nakamura ve Kato, 2000; Lin ve Guo, 2004). Cisim merkezli koordinat sisteminde yaygın olarak kullanılan bu yaklaşımda J toplam açısal momentumun z-ekseni üzerindeki izdüşümü olan K kuantum sayısı iyi kuantum sayısıdır ve dalga paketinin yayılımı süresince korunumlu bir parametredir (Nakamura ve Kato, 2000). Ayrıca CS hesaplamalarında K kuantum sayısının aldığı değerler $K=\min(J, j)$ ifadesiyle sınırlıdır (Liu vd., 2009).

2.3.2. Coriolis Coupling (CC) Metodu

Saçılma olayları reaksiyon dinamiği hesaplamalarında, gerçek kuantum mekaniksel hesaplamalar yalnızca zamana bağlı Schrödinger denkleminin toplam açısal momentum kuantum sayısının (J) tüm değerleri için çözülmesiyle elde edilir. Bu nedenle kuantum dinamik hesaplamaların herhangi bir yaklaşım kullanılmadan yapıldığı ve özellikle $J>0$ toplam açısal momentum değerlerinin etkisinin incelendiği CC metodu kullanılır. Böylece hesaplamalarda Denklem (2.74)' teki tüm terimler işleme dâhil edilir. Ancak reaksiyona giren atom ve moleküllerin kütleleri artıkça dönme ve titreşim kuantum sayıları da artacağından CC hesaplamaların yapılabilmesi için çok işlemcili bilgisayarların kullanılması gerekmektedir. Günümüzde çok işlemcili bilgisayarların gelişmesi ve paralel programlama tekniği ile birlikte zamana bağlı Schrödinger denkleminin çözümü CC metodunda korunumlu olmayan K kuantum sayısının her bir değeri için farklı işlemciler çalıştırılarak yapılabilmektedir (Meijer ve Goldfield, 1998). Bu çok işlemcili bilgisayarlar yardımıyla hesaplanması uzun zaman alan (en az 30 ya da 40 gün) büyük problemlerin çok kısa zamanda yapılması sağlanmaktadır.

2.4. Başlangıç Dalga Fonksiyonu

t_0 başlangıç anında kuantum mekaniksel sistemi temsil eden dalga fonksiyonu bilinirse, sistemin herhangi bir t anındaki dalga fonksiyonu zamana bağlı Schrödinger denkleminin çözülmesiyle belirlenir. A+BC sistemi için Jacobi koordinatlar cinsinden ifade edilen dalga fonksiyonu A atomunun öteleme hareketini ve BC molekülünün dönme ve titreşim hareketlerini ifade eden

$$\psi(R, r, \gamma, t) = g(R) \phi_v(r) P_j(\gamma) \quad (2.77)$$

bileşenleri içerir. Denklem (2.77)' de $g(R)$, A atomunun öteleme hareketini, $\phi_v(r)$, BC molekülünün titreşim hareketini, $P_j(\gamma)$ ise BC molekülünün dönme hareketini gösterir.

Saçılma olaylarındaki hesaplamalarda, başlangıç dalga fonksiyonu belirli bir enerji aralığında tanımlanır. Bu nedenle dalga paketinin genliğinin ilgili enerji aralığına düzenli bir şekilde yayılması ve bu enerji aralığı dışında genliğinin sıfır olması gerekir (Hankel vd., 2003). Saçılma hesaplamalarında gelen atomun öteleme hareketini temsil eden dalga fonksiyonu $g(R)$, Gaussian ya da Sinüs dalga fonksiyonları şeklinde belirlenmektedir. Gaussian dalga fonksiyonu

$$g(R) = N_g e^{-ik_0(R-R_0)} e^{-\beta_g(R-R_0)^2} \quad (2.78)$$

şeklinde verilir. $N_g = (2\beta_g / \pi)^{1/4}$ olup Gaussian dalga için normalizasyon sabitidir. β_g dalga fonksiyonunun ilgili enerji aralığında yayılımını sağlar. Ancak, Gaussian dalga paketinin genliğinin düşük ve yüksek enerjilerde çok küçük olması sayısal hesaplamalarda hatalara yol açabilmektedir (Hankel vd., 2003). Sinüs dalga paketi ise

$$g(R) = N_s e^{-ik_0(R-R_0)} e^{-\beta(R-R_0)^2} \frac{\sin(\alpha(R-R_0))}{R-R_0} \quad (2.79)$$

şeklindedir. Burada $N_s = \frac{1}{(\alpha\pi)^{1/2}}$ sinüs dalga paketinin normalizasyon sabitidir (Hankel vd., 2003). Başlangıç dalga fonksiyonunu enerji aralığı k_0 , α ve β değerlerine bağlı olarak belirlenir. Bu parametreleri değiştirerek farklı enerji aralıklarında saçılma olayları incelenebilir.

2.5. Dalga Fonksiyonunun Analizi

Atom-molekül ve molekül-molekül kimyasal reaksiyonlarında zamana bağlı reaktif saçılma hesaplamaları genellikle kompleks bir dalga fonksiyonunun yayılımını içerir. Reaksiyon ihtimaliyetleri, yayılan bu dalga paketinin uygun analizleriyle elde edilir. Bunun için kullanılan analiz teknikleri asimptotik analiz ve akı analizi şeklinde

sınıflandırılabilir. Bu kısımda asimptotik analiz ve akı analizi yöntemlerinden bahsedilerek, aralarındaki farklar ortaya koyulmaktadır. Bu tez çalışmasında da reaksiyon ihtimaliyetleri akı analizi metodu kullanılarak elde edilmiştir.

2.5.1. Asimptotik Analiz

Asimptotik analiz yönteminin amacı,

$$P_{vj}^J(E) = \left| S_{v'j',vj}^{JK}(E) \right|^2 \quad (2.80)$$

şeklinde doğrudan reaksiyon ihtimaliyetiyle ilgili olan saçılma matrisini hesaplamaktır. Denklem (2.80)' deki $P_{vj}^J(E)$ bireysel kuantum seviyeleri arasındaki reaksiyon ihtimaliyetidir ve buradaki v', j' reaksiyon sonunda oluşan iki atomlu molekülün, v, j ise başlangıçtaki iki atomlu molekülün dönme titreşim kuantum durumlarıdır. Tüm v', j' ürün kuantum durumları üzerinden $P_{v'j',vj}^{JK}(E)$ ihtimaliyetlerinin toplanmasıyla v, j kuantum durumları için toplam reaksiyon ihtimaliyetleri

$$P_{vj}^J(E) = \sum_{v'j'K} P_{v'j',vj}^{JK}(E) = \sum_{v'j'K} \left| S_{v'j',vj}^{JK}(E) \right|^2 \quad (2.81)$$

şeklinde elde edilir. Reaktif saçılma olaylarında asimptotik analiz için ürün Jacobi koordinatları kullanılır. Öncelikle giriş kanalı koordinatlarında girenlerin v, j kuantum durumlarını belirten başlangıç dalga fonksiyonu tanımlanır. Giriş koordinatlarında tanımlanan bu dalga fonksiyonu $\psi_{vj}(R, r, \gamma; t=0)$ çıkış koordinatlarına dönüştürülür. Başlangıç dalga fonksiyonunun çıkış koordinatlarına dönüşümü,

$$\psi_{vj}(R', r', \gamma'; t=0) = \frac{R'r'}{Rr} \psi_{vj}(R, r, \gamma; t=0) \quad (2.82)$$

şeklinde yapılır. Asimptotik analiz metodunda zamana bağlı katsayıları elde etmek için dalga fonksiyonunun $\phi_{vj'}(r')$ ürün molekülün dönme titreşim durumları üzerindeki izdüşümü kullanılır.

$$C_{vj',vj}(t) = \int_0^\infty dr' \phi_{vj'}(r') \int_0^\pi \sin \gamma' d\gamma \bar{P}_{j'}(\gamma') \psi_{vj}(R'_\infty, r', \gamma'; t) \quad (2.83)$$

Burada, $\phi_{vj'}(r')$ AB molekülünün dönme titreşim hareketini temsil eden dalga fonksiyonunu ve $\bar{P}_{j'}(\gamma')$ normalize edilmiş Legendre polinomlarını gösterir. Daha sonra enerjiye bağlı katsayıları elde etmek için yarı-Fourier dönüşümü kullanılır.

$$A_{vj',vj}(E) = \frac{1}{2\pi} \int_0^\infty dt e^{iEt/\hbar} C_{vj',vj}(t) \quad (2.84)$$

Saçılma matrisi,

$$S_{vj',vj}(E) = \left(\frac{\hbar^2 k_{vj'} k_{vj}}{\mu_{R'} \mu_R} \right)^{1/2} e(-ik_{vj'} R'_\infty) \frac{A_{vj',vj}(E)}{\bar{g}(k_{vj})} \quad (2.85)$$

şeklinde elde edilir. Burada $\mu_{R'}$ ve μ_R sırasıyla ürün kanalı ve giriş kanalındaki indirgenmiş kütlelerdir. $k_{vj'} = [2\mu_{R'}(E - \varepsilon_{vj'})/\hbar]^{\frac{1}{2}}$ olur. Burada, $\varepsilon_{vj'}$ AB ürün molekülünün enerjisidir. $\bar{g}(k_{vj})$, $g(R)$ dalga fonksiyonunun momentum uzayındaki Fourier dönüşümüdür. Reel dalga paketi metodu kullanılarak başlangıç dalga fonksiyonunun sadece reel kısmı için (2.83) ve (2.84) denklemleri yazıldığında

$$C_{vj',vj}(t) = \int_0^\infty dr' \phi_{vj'}(r') \int_0^\pi \sin \gamma' d\gamma \bar{P}_{j'}(\gamma') q_{vj}(R'_\infty, r', \gamma'; t) \quad (2.86)$$

$$A_{vj',vj}(E) = \frac{1}{2\pi} \sum_{t=0} e^{-itar \cos E_s} C_{vj',vj}(t) \quad (2.87)$$

şeklinde ifade edilir. Üstel terimde gösterilen E_s ifadesi Denklem (2.47)' de tanımlanan Hamiltonyen' in öz değeri olup $E_s = a_s E + b_s$ olarak yazılır. Reel dalga paketi için saçılma matrisi ifadesi

$$S_{v'j',vj}(E) = -\frac{\hbar^2 a_s}{(1 - E_s^2)^{1/2}} \left(\frac{k_{v'j'} k_{vj}}{\mu_{R'} \mu_R} \right)^{1/2} e(-ik_{v'j'} R'_\infty) \frac{2A_{v'j',vj}(E)}{\bar{g}(k_{vj})} \quad (2.88)$$

olarak bulunur.

2.5.2. Akı Analizi

Ürün koordinatları kullanılarak, asimptotik analizle ürün dağılım durumları ya da bireysel kuantum durumları arasındaki reaksiyon ihtimaliyetleri hesaplanmaktadır. Ancak, birçok saçılma olaylarında, başlangıçta giriş kanalı koordinatlarında tanımlanan dalga paketini ürün koordinatlarına dönüştürmeden toplam reaksiyon ihtimaliyetleri hesaplanabilmektedir (Miquel vd., 2003). Dalga paketinin bütün yayılımının giriş kanalında yapılmasıyla toplam saçılma ihtimaliyetleri akı analizi metodu olarak adlandırılan yöntemle elde edilebilir. Akı analizi,

$$\hat{F} = -\frac{i\hbar}{2\mu} \left[\frac{\partial}{\partial r} \delta(r - r_d) + \delta(r - r_d) \frac{\partial}{\partial r} \right] \quad (2.89)$$

şeklinde tanımlanan (Meijer vd., 1998) akı operatörü ile ilgili matris elemanlarını hesaplar. Burada, r_d potansiyel enerji yüzeyini çıkış kanalında bölen noktadır (Padmanaban ve Mahapatra, 2006; Meijer vd., 1998). Akı analizinde v, j başlangıç kuantum durumları için reaksiyon ihtimaliyetleri saçılma dalga fonksiyonu cinsinden,

$$\begin{aligned} P_{vj}(E) &= \langle \psi^{+}_{vj}(E) | \hat{F} | \psi^{+}_{vj}(E) \rangle \\ &= \frac{\hbar}{2i\mu} \langle \psi^{+}_{vj}(E) | \delta(r - r_d) \frac{\partial}{\partial r} | \psi^{+}_{vj}(E) \rangle - \frac{\partial}{\partial r} \langle \psi^{+}_{vj}(E) | \delta(r - r_d) | \psi^{+}_{vj}(E) \rangle \\ &= \frac{\hbar}{\mu} \text{Im} \langle \psi^{+}_{vj}(E) | \delta(r - r_d) \frac{\partial}{\partial r} | \psi^{+}_{vj}(E) \rangle \end{aligned} \quad (2.90)$$

olarak elde edilir. $\psi_{vj}^+(E)$ saçılma fonksiyonu kompleks $\psi_{vj}(E)$ dalga fonksiyonunun Fourier dönüşümüyle

$$\psi_{vj}^+(E) = \frac{1}{a_{vj}(E)} \int_0^\infty dt e^{iEt/\hbar} \psi_{vj}(t) \quad (2.91)$$

şeklinde hesaplanır. $a_{vj}(E)$ normalizasyon sabitidir ve asimptotik saçılma fonksiyonlarından elde edilir.

$$k_{vj}(E) = - \left(\frac{\mu_R}{\hbar k_{vj}} \right)^{1/2} e^{-ik_{vj}R} \quad (2.92)$$

$$a_{vj}(E) = k_{vj}(E)g(R) = -2\pi \left(\frac{\mu_R}{\hbar k_{vj}} \right)^{1/2} g(k_{vj}) \quad (2.93)$$

olarak bulunur. Burada $g(R)$ başlangıçta A atomunun öteleme enerjisini gösteren dalga fonksiyonu ve $g(k_{vj})$ Fourier dönüşümüdür. $\psi_{vj}^+(E)$ saçılma fonksiyonu Denklem (2.90)'da yerine yazılırsa reaksiyon olasılıkları

$$P_{vj}(E) = \frac{\hbar}{\mu |a_{vj}(E)|^2} \text{Im} < \int_0^\infty dt e^{iEt/\hbar} \psi_{vj}(t) \left| \int_0^\infty dt e^{iEt/\hbar} \delta(r-r_d) \frac{\partial}{\partial r} \psi_{vj}(t) > \quad (2.94)$$

şeklinde elde edilir. Dalga paketinin sadece reel kısmı alındığında $r = r_\infty$ ile tanımlanan yüzeydeki akı değerlendirilir. Bu durumda reel dalga fonksiyonu için reaksiyon ihtimaliyeti

$$P_{vj}(E) = \frac{4\hbar^3 a_s^2}{\mu_r (1-E_s)^2 |a_{vj}(E)|^2} \text{Im} < \int_0^\infty dt e^{it \cos^{-1} E_s} q_{vj}(R, r, \gamma, t) \left| \int_0^\infty dt e^{it \cos^{-1} E_s} \delta(r-r_\infty) \frac{\partial}{\partial r} q_{vj}(R, r, \gamma, t) > \quad (2.95)$$

olarak hesaplanır.

2.5.3. Reaksiyon Tesir Kesiti

Reaktif saçılma olaylarında integral tesir kesitleri,

$$\sigma_{v'j',vj}(E) = \frac{\pi}{(2j+1)2\mu_R E_{col} / \hbar^2} \sum_J (2J+1) \sum_{K'K} \left| S_{v'j'K',vjK}^J(E) \right|^2 \quad (2.96)$$

şeklinde saçılma matrisine bağlı olarak verilir. Bu nedenle tesir kesitlerini elde etmek için birçok J değeri için reaktif saçılma matrisini hesaplamak gerekir. Saçılma olaylarında saçılma matrisi reaksiyon ihtimaliyetlerini verdiği için tesir kesiti

$$\sigma_{v'j',vj}(E) = \frac{\pi}{(2j+1)2\mu_R E_{col} / \hbar^2} \sum_J (2J+1) \sum_K P_{v'j',vj}^{JK}(E) \quad (2.97)$$

olur. Bu ifade bireysel kuantum durumları arasındaki tesir kesitini verir ve başlangıçtaki kuantum durumları için tesir kesitleri

$$\sigma_{vj}(E) = \sum_{v'j'} \sigma_{v'j',vj}(E) \quad (2.98)$$

şeklinde elde edilir (Padmanaban, 2005).

2.5.4. Reaksiyon Hız Sabiti

Reaksiyon hızı, klasik olarak reaksiyona giren ya da reaksiyonda oluşan ürün moleküllerinin miktarının birim zamandaki değişimi olarak tanımlanır ve

$$-\frac{dn_R}{dt} = \frac{dn_P}{dt} \quad (2.99)$$

şeklinde gösterilir. Burada dn_R ve dn_p sırasıyla dt zaman adımlarındaki giriş ve ürün molekülleri miktarındaki değişimdir (Upadhyay, 2006).

Kuantum mekaniksel olarak reaksiyon hızı verilen bir sıcaklık değerinde reaksiyonun oluşum hızıdır ve Maxwell Boltzmann dağılımına göre tüm enerji değerleri üzerinden reaksiyon tesir kesitlerinin integre edilmesiyle elde edilir.

$$k_{v'j',vj}(T) = \left(\frac{8}{\pi \mu_R k_B^3 T^3} \right)^{1/2} \int_0^\infty E \sigma_{v'j',vj}(E) e^{(-E/k_B T)} dE \quad (2.100)$$

(Chu vd., 2006). Burada k_B Boltzmann sabitidir ve $k_{v'j',vj}(T)$, T sıcaklığında bireysel kuantum seviyeleri arasındaki hız sabitini gösterir. Başlangıç kuantum durumları için hız sabitleri ürün kuantum durumları üzerinden hız sabitlerinin toplanmasıyla

$$k_{vj}(T) = \sum_{v'j'} k_{v'j',vj}(T) \quad (2.101)$$

şeklinde elde edilir. Son olarak, termal hız sabiti, her bir kuantum durumuna karşılık gelen Boltzmann ihtimaliyetleri ile hız sabitlerinin çarpılıp toplanmasıyla

$$k_{vj}(T) = \sum_{vj} k_{vj}(T) p_{vj}(T) \quad (2.102)$$

elde edilir. Buradaki $p_{vj}(T)$ Boltzmann ihtimaliyet ifadesi olup,

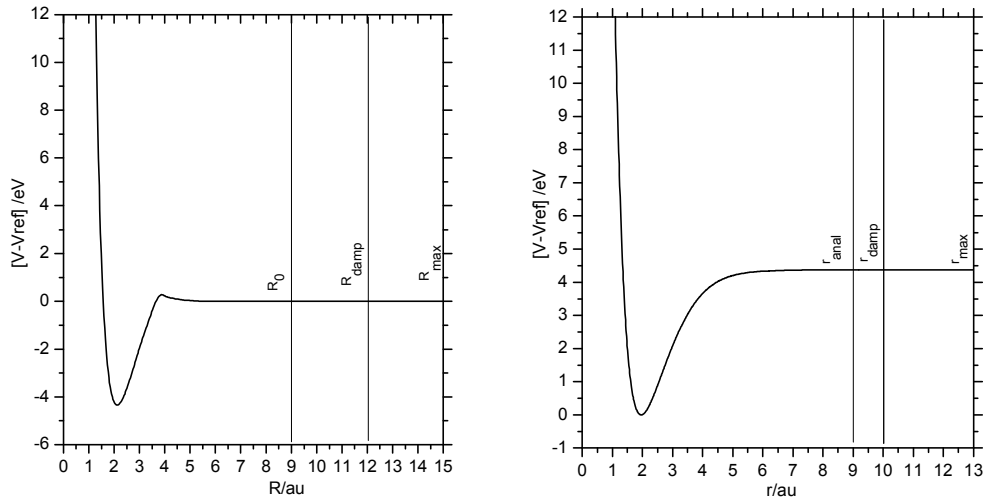
$$p_{vj}(T) = \frac{(2J+1)e^{(-\varepsilon_{vj}/k_B T)}}{\sum_{vj} (2j+1)e^{(-\varepsilon_{vj}/k_B T)}} \quad (2.103)$$

olarak ifade edilir. Denklem (2.103)' de paydadaki ifade başlangıç durumları için dağılım fonksiyonudur.

3. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

Bu tez çalışmasında, elektronik olarak uyarılmış ve bariyersiz bir potansiyel enerji yüzeyine sahip $H + ND(a^1\Delta)$ reaksiyonunun farklı başlangıç kuantum durumlarında ($v_0=0$ ve $j_0=2, 3, 4$ ve 5) reel dalga paketi ve akı analizi yöntemleri kullanılarak CS ve CC reaksiyon ihtimaliyetleri belirlendi. Daha sonra CS ve CC tesir kesitleri, reaksiyon hız sabitleri ve termal hız sabiti hesaplandı. Hesaplamalarda kullanılan parametreler Tablo 3.1' de atomik birimler cinsinden verilmektedir. Bu parametrelerin belirlenmesi için elde edilen test sonuçları Şekil 3.1, Şekil 3.2 ve Şekil 3.3 te gösterilmektedir.

Reaksiyon dinamiği hesaplamalarında, moleküler çekirdeklerin ve elektronların hareketlerini temsil eden Schrödinger denkleminin çözümüyle önceden belirlenmiş olan potansiyel enerji yüzeyleri kullanılır. Herhangi bir kimyasal reaksiyon sürecinin anlaşılabilmesi için bu potansiyel enerji yüzeyinin özelliklerinin iyi bilinmesi gerekmektedir. İki farklı reaksiyon kanalına sahip olan $H + ND(a^1\Delta) \rightarrow \text{Ürünler}$ reaksiyonu için potansiyel enerji fonksiyonları ve kullanılan grid noktaları Şekil 3.1' de gösterilmektedir. Burada, V_{ref} ile gösterilen ifade gelen atomun iki atomlu molekülden maksimum uzakta olduğu durumdaki değerdir.



Şekil 3.1. Giriş kanalı ve ürün kanalındaki potansiyel enerji fonksiyonu ve grid noktaları

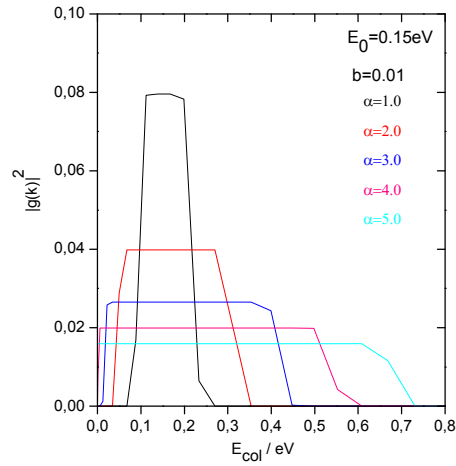
Tablo 3.1. Hesaplamalarda kullanılan parametreler (Bütün birimler atomik birim cinsinden verilmiştir.)

Değişken	Değer	Tanım
$j_{\max}$	80	Maksimum dönme açısal momentum kuantum sayısı
j_0	2-5	Başlangıç dönme kuantum sayısı
v_0	0	Başlangıç titreşim kuantum sayısı
N_R	139	R koordinatı boyunca kullanılan grid nokta sayısı
$R_{\min}$	1.0	R grid'inin minimum değeri
$R_{\max}$	15	R grid'inin maksimum değeri
N_r	139	r koordinatı boyunca kullanılan grid noktası
$r_{\min}$	1	r grid'inin minimum değeri
$r_{\max}$	13	r grid'inin maksimum değeri
V_{cut}	0.44	Yok edici potansiyelin değeri
r_{anal}	9.0	Analiz çizgisinin yerleştirildiği mesafe
R_{damp}	12	Yok edici potansiyelin yerleştirildiği yer
r_{damp}	10	Yok edici potansiyelin R koordinatı boyunca yerleştirildiği mesafe
α	4	Başlangıç dalga paketinin genişliği
E_0	0.15	Dalga paketinin başlangıç kinetik enerjisi
R_0	9.0	$t=0$ anında dalga paketinin yerleştirildiği nokta
Δt	80000	Toplam yayılım zamanı

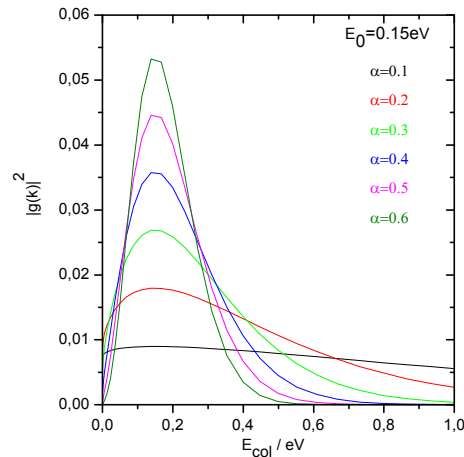
Saçılma olaylarında yapılan hesaplamalar, başlangıç dalga fonksiyonunun seçilen enerji aralığını kapsamaya (Bu tezde çalışma aralığı 0–0.5 eV çarpışma enerjisi) ve bu dalga fonksiyonunun potansiyel enerji yüzeyi üzerindeki yayılımına bağlıdır. Başlangıç dalga fonksiyonu belirli bir enerji aralığında Gaussian ya da Sinüs dalga fonksiyonları şeklinde tanımlanabilir. Bu fonksiyonunun belirlenmesindeki önemli özellik dalga fonksiyonunun tanımlanan enerji aralığında belirli bir genliğe sahip olması ve diğer enerji bölgelerinde genliğinin sıfır olmasıdır. Çalışmamızda başlangıç dalga fonksiyonunun belirlenmesinde Sinüs ve Gaussian dalga fonksiyonları için hesaplamalar yapılarak Sinüs dalga fonksiyonunda dalga paketinin genliğinin çalışılan enerji aralığında (0–0.5 eV) düzenli bir yayılım göstermesi sonucunda başlangıç dalga fonksiyonu Sinüs dalga fonksiyonu olarak seçildi. Şekil 3.2' de β ve α parametresinin farklı değerleri için bir Sinüs dalga paketinin enerji dağılımı verilmektedir. Şekil 3.2' de

E_{col} çarpışma enerjisini göstermektedir ve β parametresi sabit iken α parametresinin değişmesiyle Sinüs dalga fonksiyonunun enerji dağılımının nasıl olduğu gösterilmektedir. α 'nın küçük değerlerinde dar bir dağılım oluşurken α arttıkça yayılım daha geniş olmaktadır. Şekil 3.2' de gösterilen Sinüs dalga fonksiyonlarından $\beta=0.01$ ve $\alpha=4$ olan dalga fonksiyonu çarpışma enerjisinin düşük değerlerinde dahi belirli bir genliğe sahip olmasından dolayı bizim için en uygun dalgadır.

Başlangıç dalga fonksiyonu, Gaussian dalga fonksiyonu olarak alındığında kullanılan parametrelere bağlı olarak dalga fonksiyonunun enerji dağılımı Şekil 3.3' te gösterilmektedir. Şekil 3.3' te gösterilen Gaussian dalga fonksiyonlarından $\alpha=0.6$ değerindeki dalga fonksiyonu belirlenen enerji aralığına daha iyi bir yayılım göstermektedir.

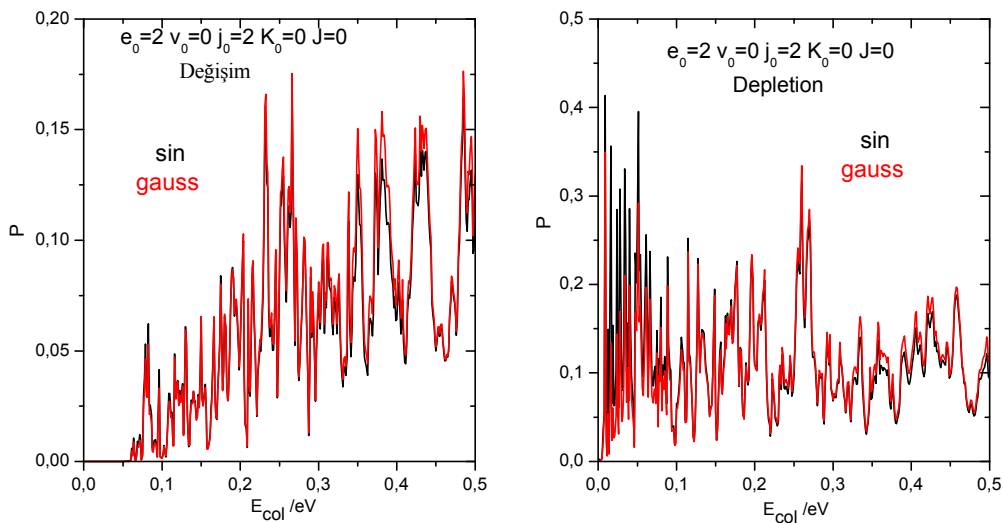


Şekil 3.2. Sinüs dalga fonksiyonunun çarpışma enerjisi ve yayılma parametrelerine göre değişimi

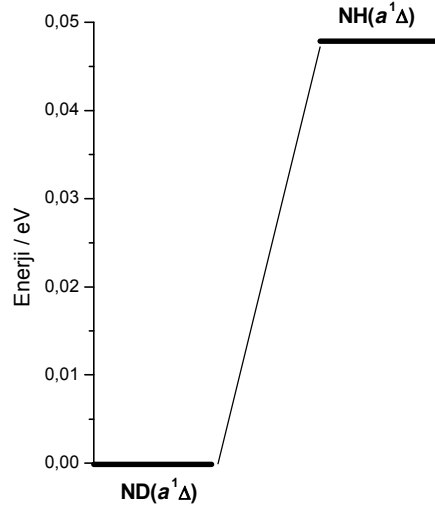


Şekil 3.3. Gaussian dalga fonksiyonunun çarpışma enerjisi ve yayılma parametrelerine göre değişimi

Şekil 3.3' teki Gaussian dalga fonksiyonlarından $\alpha=0.6$ değerindeki dalga fonksiyonu kullanılarak değişim (exchange) ve depletion reaksiyonları için $j_0=2$ (dönme kuantum sayısı), $v_0=0$ (titreşim kuantum sayısı), $K_0=0$ (açısal momentumun z eksenindeki izdüşümü), $J=0$ (toplam açısal momentum kuantum sayısı) kuantum durumlarında yapılan kuantum mekaniksel hesaplamalarla elde edilen ihtimaliyet değerleri ile Şekil 3.2' de seçilen Sinüs dalga fonksiyonu için elde edilen ihtimaliyet değerlerinin karşılaştırılması Şekil 3.4' te verilmektedir. Şekil 3.4' teki depletion reaksiyonu bariyersiz ve ekzotermik bir reaksiyonun bütün özelliklerini göstermesine rağmen, değişim (exchange) reaksiyonu bariyerli bir reaksiyonun özelliklerini göstermektedir. Bu beklenen bir durum değildir. Yapılan hesaplamalarda, $v_0=0$, $j_0=2$ kuantum durumundaki ND molekülünün enerjisi 0.15 eV ve aynı kuantum durumunda NH molekülünün enerjisi 0.20 eV olarak elde edilmiştir. Bu durumda, değişim reaksiyonu için reaksiyonlara girenlerle reaksiyonda oluşan ürünler arasında 0.05 eV değerinde bir enerji farkı oluşmaktadır. Bu enerji farkı Şekil 3.5' te verilen korelasyon diyagramında gösterilmektedir ve bu nedenle değişim (exchange) reaksiyonu endotermik bir reaksiyon olup bariyersiz ve endotermik bir reaksiyonun tüm özelliklerini göstermektedir. Bununla birlikte, Şekil 3.4' teki ihtimaliyet değerleri birbirlerine benzerdir. Ancak, Sinüs dalga fonksiyonunun enerji dağılımının daha kapsamlı yayılıma sahip olmasından dolayı çalışmamızda başlangıç dalga fonksiyonu Sinüs dalga fonksiyonu olarak tanımlanır.



Şekil 3.4. Gaussian ve sinüs başlangıç dalga fonksiyonları için ürün kanallarındaki ihtimaliyet değerleri



Şekil 3.5. $H + ND(a^1\Delta) \rightarrow NH(a^1\Delta) + D$ reaksiyonu için korelasyon diyagramı

3.1. H+ND Reaksiyonu İçin CS Hesaplamaları

3.1.1. Reaksiyon İhtimaliyetleri

Şekil 3.6 ve Şekil 3.7' de $H + ND(a^1\Delta) \rightarrow NH + D$ değişim (exchange) ve $H + ND(a^1\Delta) \rightarrow N + HD$ depletion reaksiyonlarının farklı j_0 dönme kuantum durumlarındaki reaksiyon ihtimaliyet değerleri J toplam açısal momentum ve açısal momentum kuantum sayısının izdüşümü olan K kuantum sayısının farklı değerleri için verilmektedir. $H + ND(a^1\Delta)$ reaksiyonu bariyersiz potansiyel enerji yüzeyine sahip olduğundan ekzotermik olan depletion reaksiyonunda, $J=0$ da herhangi bir eşik değeri görülmemektedir. Bununla birlikte, değişim (exchange) reaksiyonu ise ürünlerde oluşan NH molekülünün enerjisinin reaksiyona giren ND molekülünün enerjisinden büyük olmasından dolayı endotermik özellik gösterip, $J=0$ da girenlerle ürünler arasındaki enerji farkı kadar bir eşik değeri oluşmaktadır.

J toplam açısal momentum değerinin artmasıyla, hem değişim hem de depletion reaksiyon ihtimaliyetlerinde daha büyük enerji değerlerine doğru kayma görülmektedir. Bu kayma J toplam açısal momentum değerine bağlı olarak değişen merkezci (centrifugal) bariyerden kaynaklanmaktadır. Tüm ihtimaliyet değerleri derin potansiyel kuyusundan dolayı çok fazla rezonanslı bir yapı göstermektedir (Akpınar vd., 2008).

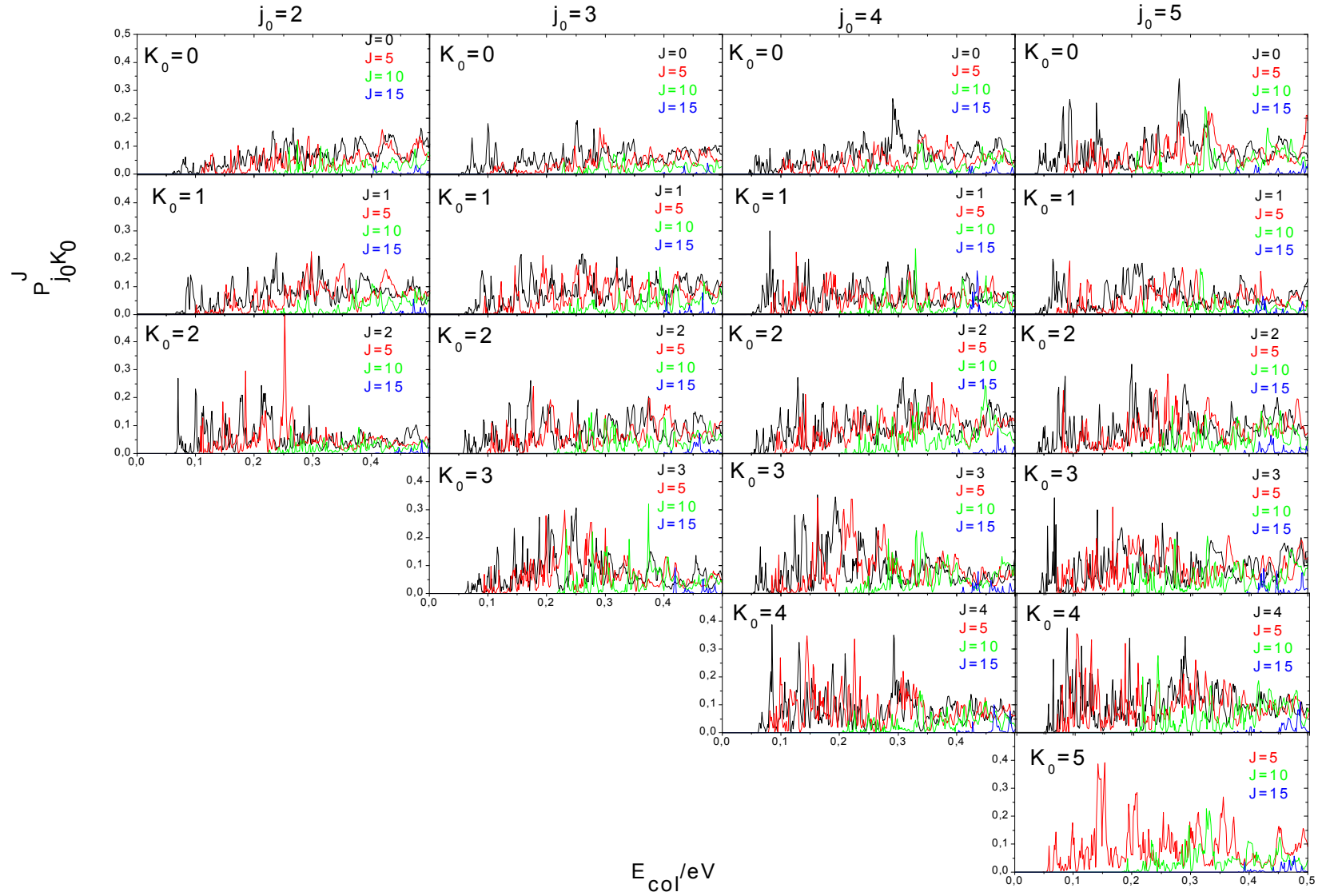
Şekil 3.6' da $H + ND(a^1\Delta) \rightarrow NH + D$ değişim reaksiyonu için $J=15$ değerinden sonra ihtimaliyet değerleri sıfır olduğu görülmektedir. Bunun sebebi, Hidrojen ve Döteryum

atomlarının kütlelerinin birbirine çok yakın olmasından dolayı reaksiyon sürecinin kısa olmasıdır. Şekil 3.7' deki $H + ND(a^1\Delta) \rightarrow N + HD$ depletion reaksiyonu için $J=30$ değerinde ihtimaliyetler bulunmaktadır. Bunun nedeni ise azot döteryum molekülündeki bağların kopup hidrojen döteryum molekülünün oluşması sırasında uzun ömürlü çarpışma kompleksinin olmasıdır. Ayrıca depletion reaksiyonunda bu uzun ömürlü çarpışma kompleksinin oluşması ihtimaliyetlerde keskin ve büyük rezonanslar göstermektedir. Her iki reaksiyonda da J toplam açısal momentum kuantum sayısının ve çarpışma enerjisinin düşük değerlerinde daha keskin pikler oluşmaktadır (Akpınar vd., 2008).

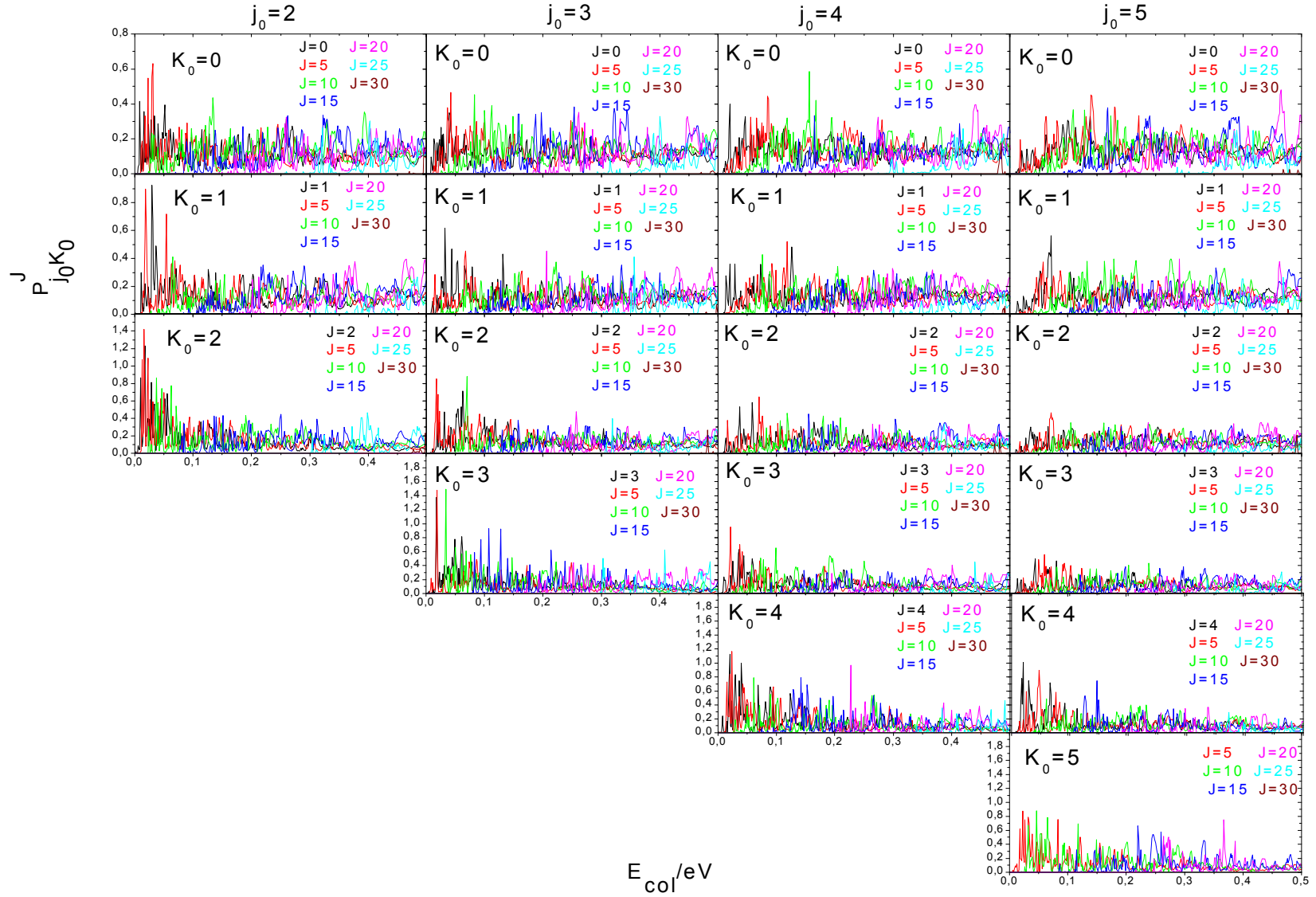
ND molekülünün $v_0 = 0$ ve $j_0=2, j_0=3, j_0=4$ ve $j_0=5$ başlangıç titreşim ve dönme durumundaki dönme enerjisi sırasıyla $E_{vj}=0.14\text{eV}$, $E_{vj}=0.15\text{eV}$, $E_{vj}=0.16\text{eV}$, $E_{vj}=0.17\text{eV}$ şeklinde bir artış göstermektedir. Reaksiyona giren ND molekülünün farklı dönme durumları için dönme enerjisindeki artış dikkate alınarak reaksiyon ihtimaliyet değerleri karşılaştırıldığında önemli farklar ortaya çıkmaktadır. Bu farklar ayrıntılı olarak Şekil 3.8' de gösterilmektedir.

Endotermik olan değişim reaksiyonunda j_0 dönme kuantum sayısının değeri arttıkça ürünlerle girenler arasındaki enerji farkı azalmaktadır. Şekil 3.8' de ihtimaliyetlerde ortaya çıkan eşik değeri bu enerji farkının azalmasına bağlı olarak yüksek j_0 değerlerinde daha küçük olmaktadır.

Ekzotermik bir reaksiyon olan depletion reaksiyonu için j_0 dönme kuantum sayısı arttıkça ihtimaliyetlerdeki eşik enerjisi artmaktadır. Ekzotermik reaksiyonlarda girenlerin enerjisi ürünlerin enerjisinden daha büyüktür ve bu enerji farkı j_0 dönme kuantum sayısının artışıyla daha da artacağından reaksiyon ihtimaliyetlerinde görülen eşik değeri artmaktadır. Bu durum endotermik ve ekzotermik reaksiyonların ilerleyişinde dönme enerjisinin etkisini göstermektedir.



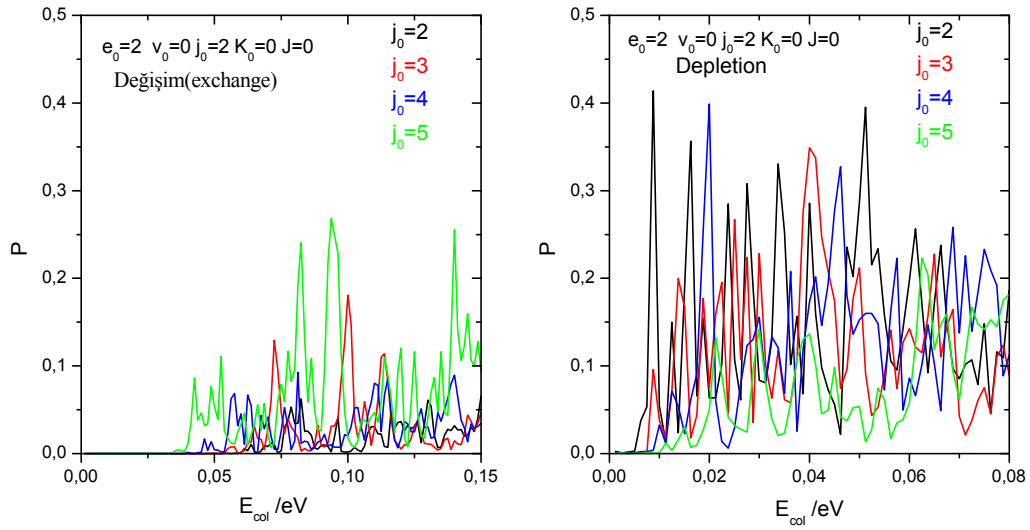
Şekil 3.6. $\text{H} + \text{ND} \rightarrow \text{NH} + \text{D}$ değişim reaksiyonu için CS reaksiyon ihtimaliyetleri



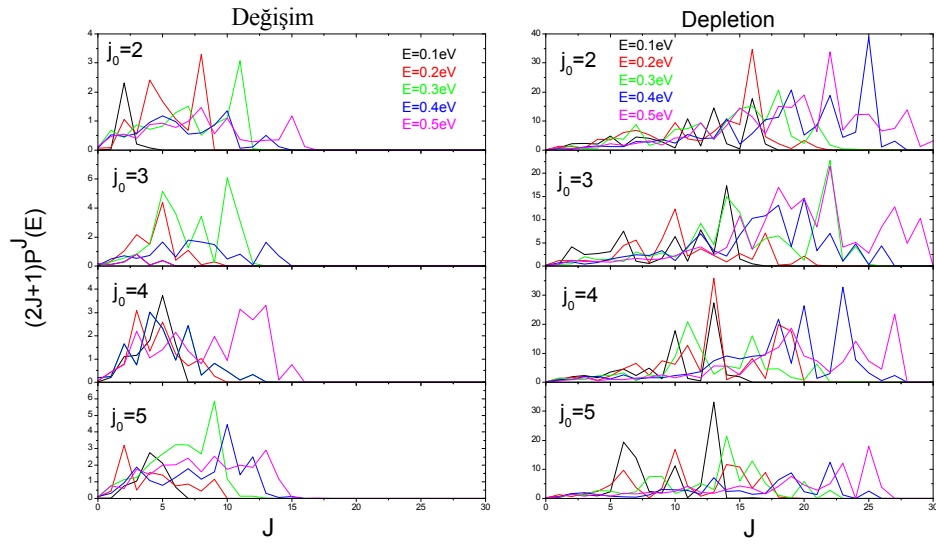
Şekil 3.7. $\text{H}+\text{ND} \rightarrow \text{N}+\text{HD}$ depletion reaksiyonu için CS reaksiyon ihtimaliyetleri

Şekil 3.9' da reaksiyon ihtimaliyetlerinin farklı j_0 ve verilen sabit enerji değerlerinde J toplam açısal momentuma bağlı değişimi görülmektedir. Buradan verilen enerji değerlerinde J kuantum sayısına bağlı olarak ihtimaliyet değerlerinin Denklem (2.97)' de belirtildiği gibi tesir kesitlerine katkısı ortaya çıkmaktadır. Verilen enerji değerinde reaksiyon ihtimaliyet değeri $(2J+1)$ dejenereliğinden dolayı artmakta ve daha sonra yüksek J değerlerinde ise merkezci (centrifugal) bariyerden kaynaklanan kaymadan dolayı azalmaktadır (Padmanaban, 2005). Artan enerji değerleriyle birlikte reaksiyon ihtimaliyetlerine katkıda bulunan $J_{\max}$ değeri de artmaktadır.

Şekil 3.9' da, depletion reaksiyonunun tesir kesitlerine katkısının değişim (exchange) reaksiyonundan daha fazla olduğu görülmektedir. Örneğin, $j_0=2$ dönme durumu ve $E=0.4$ eV enerji değerinde değişim reaksiyonu için $J_{\max}=15$ iken aynı şartlarda depletion reaksiyonunda $J_{\max}=28$ olmaktadır.



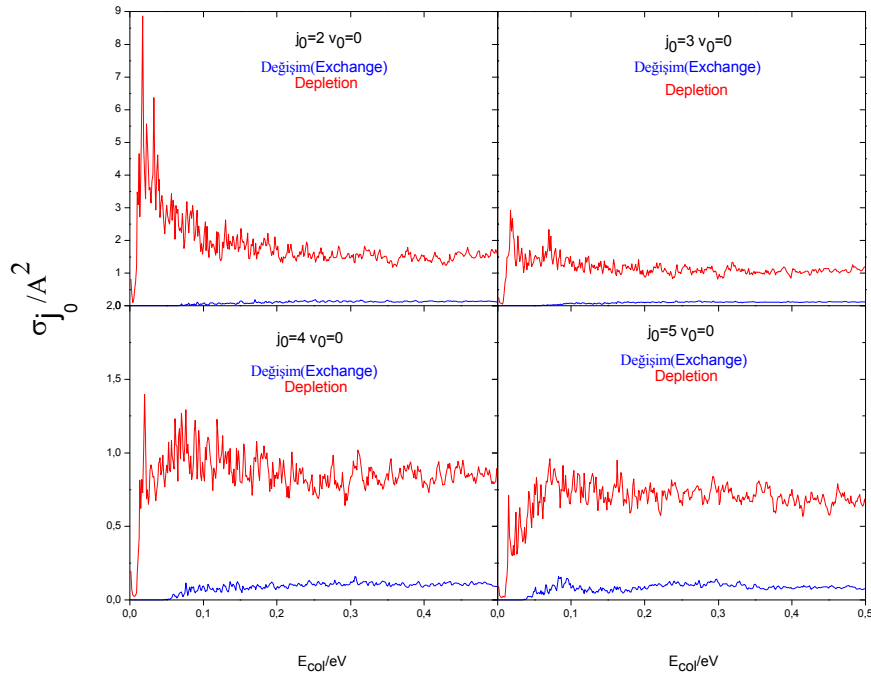
Şekil 3.8. j_0 dönme kuantum sayısının reaksiyon ihtimaliyetlerine etkisi



Şekil 3.9. CS reaksiyon ihtimaliyetlerinin sabit enerji değerlerinde J toplam açısal momentuma bağlı değişimi

3.1.2. Reaksiyon Tesir Kesitleri

Şekil 3.10' da farklı j_0 dönme kuantum durumlarında değişim ve depletion reaksiyonları için hesaplanan tesir kesitlerinin çarpışma enerjisine bağlı olarak değişimi gösterilmektedir. Ekzotermik ve bariyersiz potansiyel enerji yüzeyine sahip depletion reaksiyonu için hesapladığımız tesir kesiti değerleri beklenildiği gibi herhangi bir eşik değeri göstermemektedir. Düşük çarpışma enerjisi değerlerinde keskin bir artış gösterip daha sonra çarpışma enerjisinin artmasıyla azalmaktadır. Bu durum bariyersiz ve ekzotermik reaksiyonların genel özelliğidir (Lin ve Guo, 2004; Liu vd., 2009). Değişim reaksiyonu için hesaplanan tesir kesitlerinde yaklaşık olarak 0,05 eV bir eşik değer oluşmakta ve j_0 dönme kuantum sayısı arttıkça eşik değerin azaldığı görülmektedir. Bu değişim reaksiyonunun endotermik reaksiyon olmasından kaynaklanmaktadır (Lin vd., 2008). Eşik değerinden sonra, artan çarpışma enerjisi ile birlikte tesir kesiti değerleri de artmaktadır. Ayrıca, her iki reaksiyonda da ND molekülünün j_0 dönme kuantum durumunun artmasıyla tesir kesiti değerleri azalmaktadır. Şekil 3.10' da dikkat çeken özelliklerden biri de reaksiyon ihtimaliyetlerinde göze çarpan rezonans yapıların tesir kesitlerinde de ortaya çıkmasıdır.

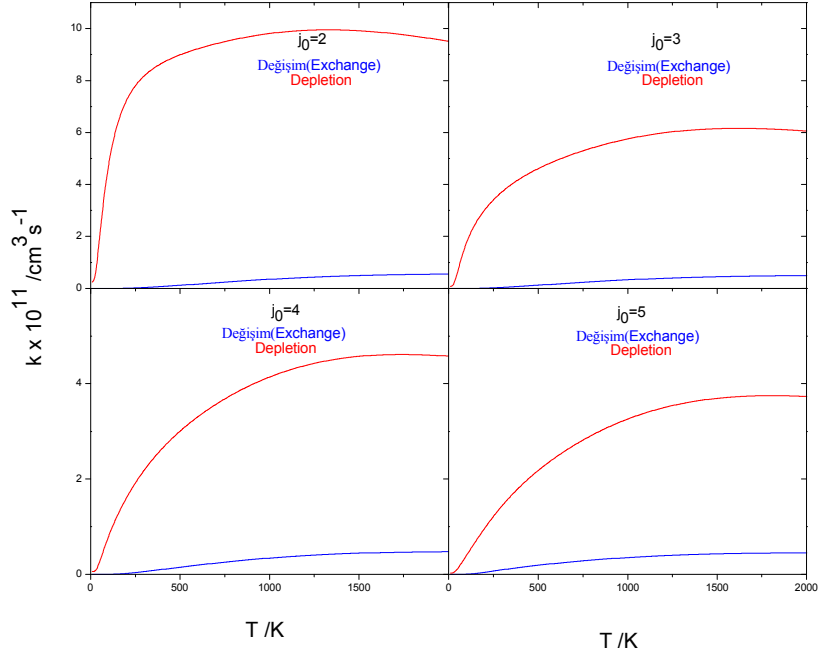


Şekil 3.10. CS tesir kesiti

3.1.3. Reaksiyon Hız Sabitleri

Şekil 3.11' de farklı dönme durumları için reaksiyon hız sabitinin sıcaklığa bağlı değişimi gösterilmektedir. Endotermik bir reaksiyon olan değişim reaksiyonunda beklenildiği gibi yüksek sıcaklıklarda reaksiyon hız sabiti artmaktadır. Dönme açısai momentum kuantum sayısının (j_0) artmasıyla değişim reaksiyonunda hem eşik değeri hem de reaksiyon hız sabiti azalmaktadır.

Depletion reaksiyonu ise düşük sıcaklıklarda keskin bir artış göstermekte ve yüksek sıcaklıklarda sabit kalmaktadır. Bu durum depletion reaksiyonunun bariyersiz ve ekzotermik olmasından kaynaklanmaktadır. Ayrıca, j_0 dönme açısai momentumun artması depletion reaksiyonu hız sabitinde de azalmaya neden olmaktadır.

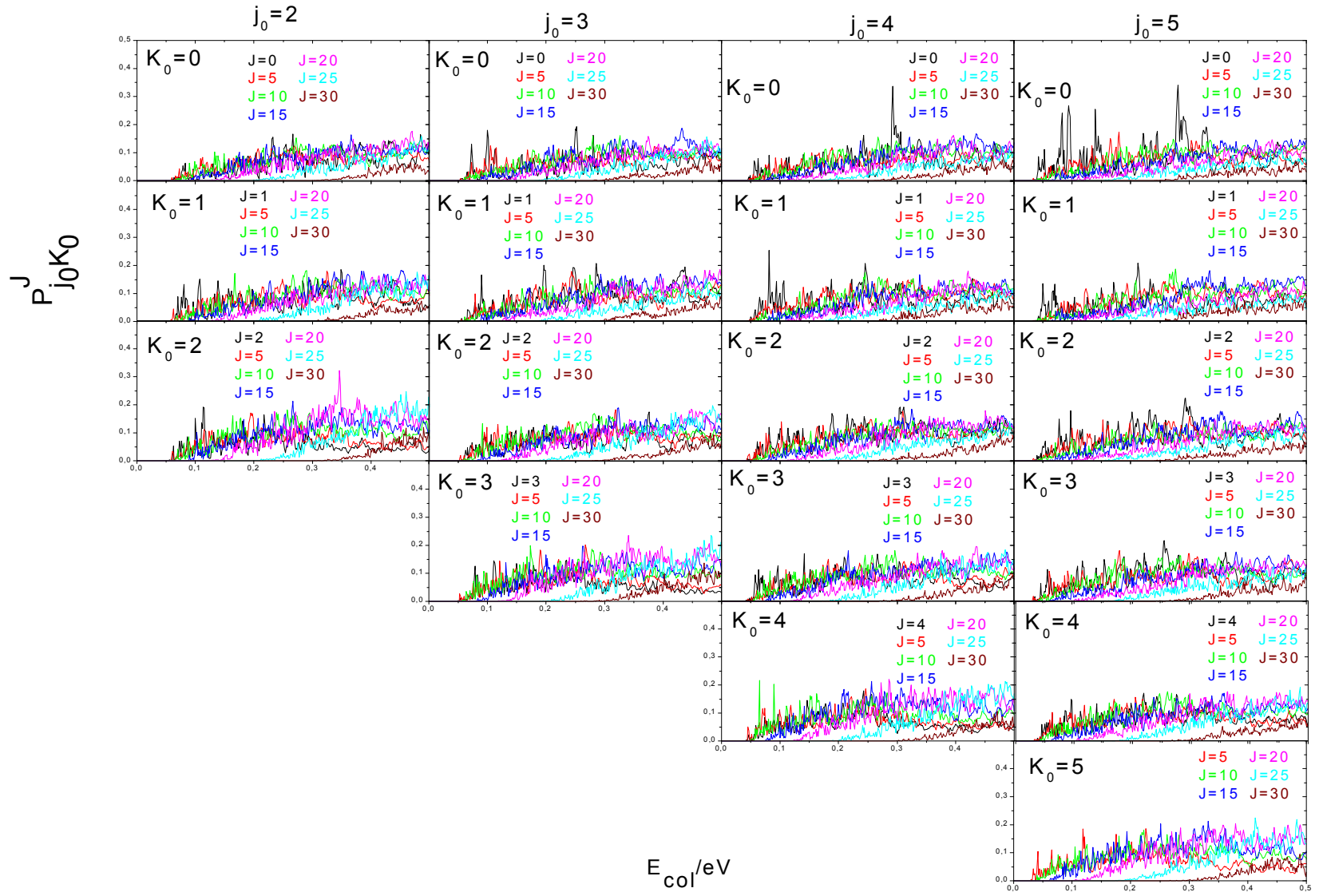


Şekil 3.11. CS reaksiyon hız sabitleri

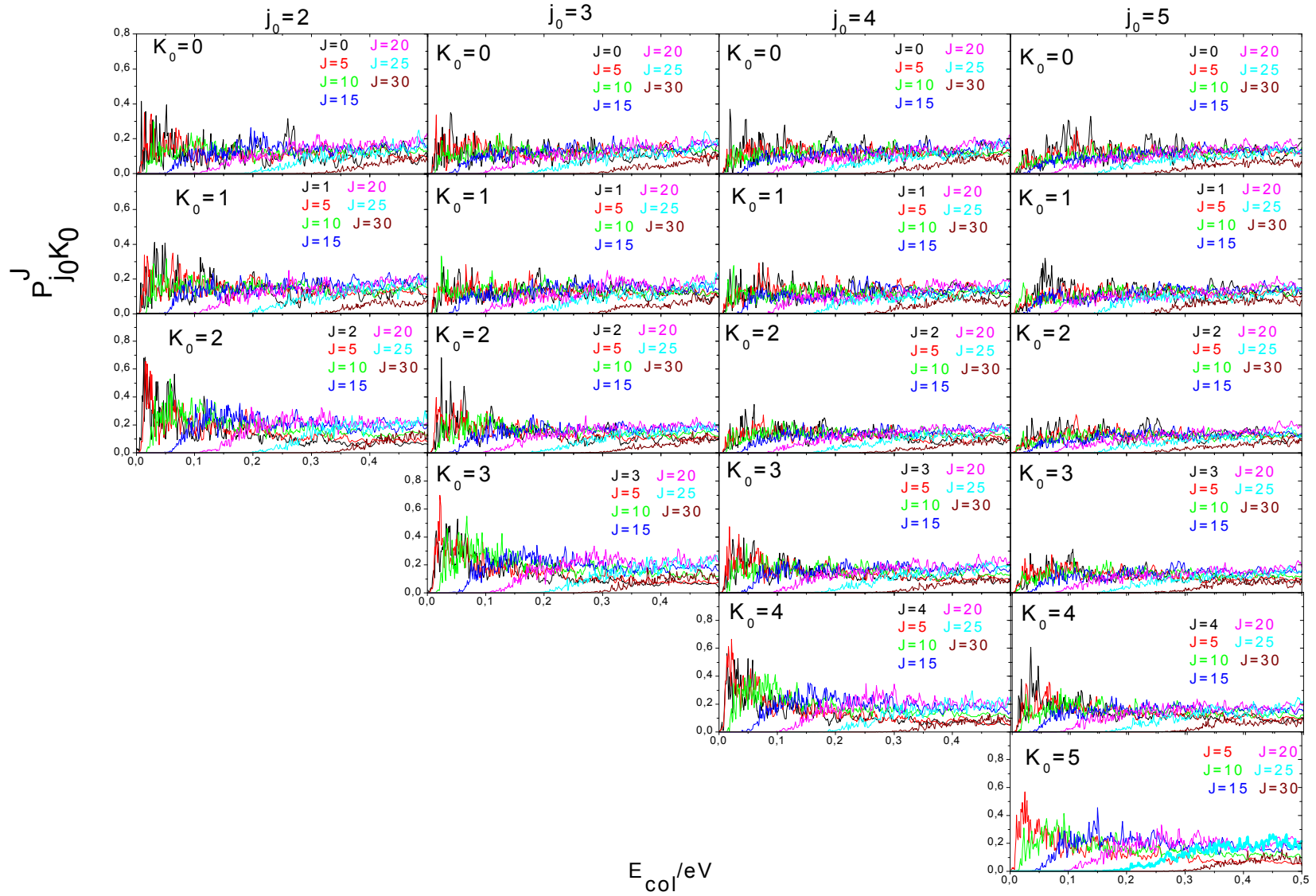
3.2. H+ND Reaksiyonu İçin CC Hesaplamaları

3.2.1. Reaksiyon İhtimaliyetleri

Şekil 3.12 ve Şekil 3.13' te $H + ND(a^1\Delta) \rightarrow NH + D$ değişim ve $H + ND(a^1\Delta) \rightarrow N + HD$ depletion reaksiyonlarının farklı j_0 dönme kuantum durumlarındaki reaksiyon ihtimaliyet değerleri J toplam açısal momentum ve açısal momentum kuantum sayısının izdüşümü olan K kuantum sayısının farklı değerleri için verilmektedir. Genel olarak incelendiğinde değişim ve depletion reaksiyon ihtimaliyetleri CS metoduyla elde edilen ihtimaliyetlerle aynı özellikleri göstermektedir. Bununla birlikte CS hesaplamaları K kuantum sayısının sabit değerleri için yapılırken, CC metodunda K kuantum sayısı korunumlu değildir. Yani K kuantum sayısı 0 ile $\min(J, K_{\max})$ arasında değerler alır. $K=0,1,2,3,4,\dots,J$ değerlerini alır. Çok işlemcili bilgisayarlar kullanılarak paralel programlama yoluyla K değerlerine uygun $n=0,1,2,3,\dots,J$ tane işlemci kullanılarak reaksiyon ihtimaliyetleri elde edilir.



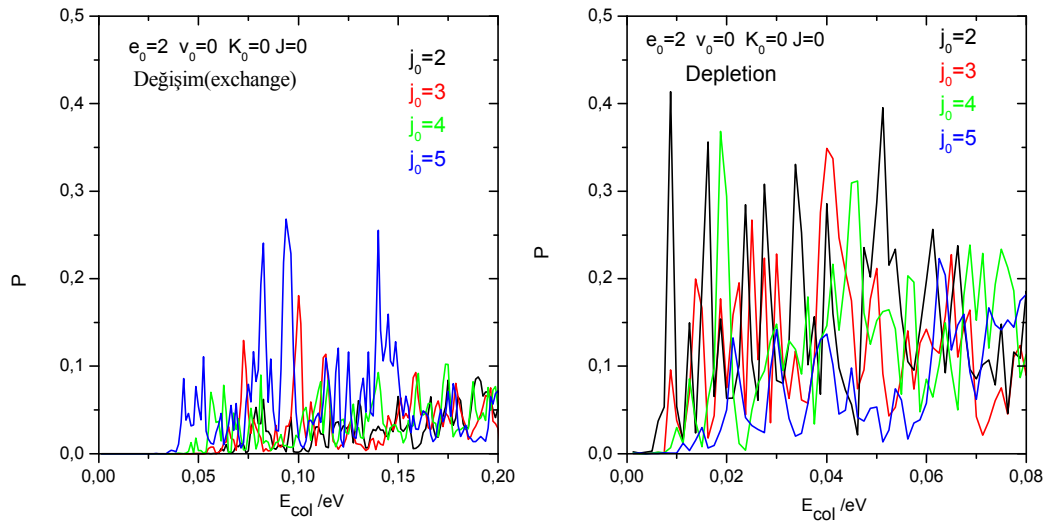
Şekil 3.12. $\text{ND} + \text{H} \rightarrow \text{NH} + \text{D}$ değişim reaksiyonu için CC reaksiyon ihtimaliyetleri



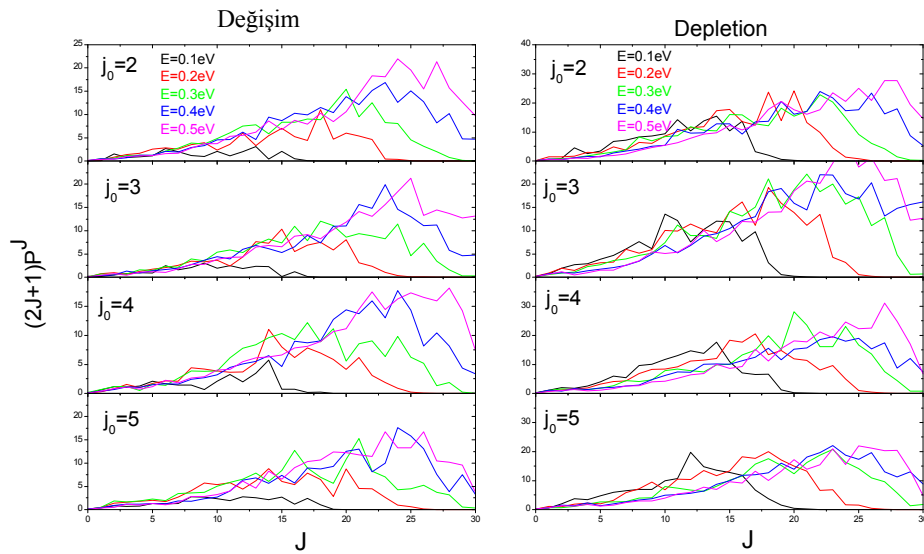
Şekil 3.13. $\text{ND} + \text{H} \rightarrow \text{N} + \text{HD}$ depletion reaksiyonu için CC reaksiyon ihtimaliyetleri

j_0 dönme kuantum sayısının değişim ve depletion reaksiyon kanalları için reaksiyon ihtimaliyetlerine etkisi Şekil 3.14' te gösterilmektedir. Reaksiyon kanallarının endotermik ve ekzotermik olmasına bağlı olarak CC sonuçları CS ile benzerdir.

Şekil 3.15' te belirli enerji değerlerinde reaksiyon ihtimaliyetlerinin J toplam açısal momentum değerine bağlı olarak değişimi gösterilmektedir. CS' de olduğu gibi önceleri bir artış daha sonra ise azalma olmaktadır. Ancak CC ile elde edilen ihtimaliyet değerlerinin katkısının daha büyük olduğu görülmektedir.



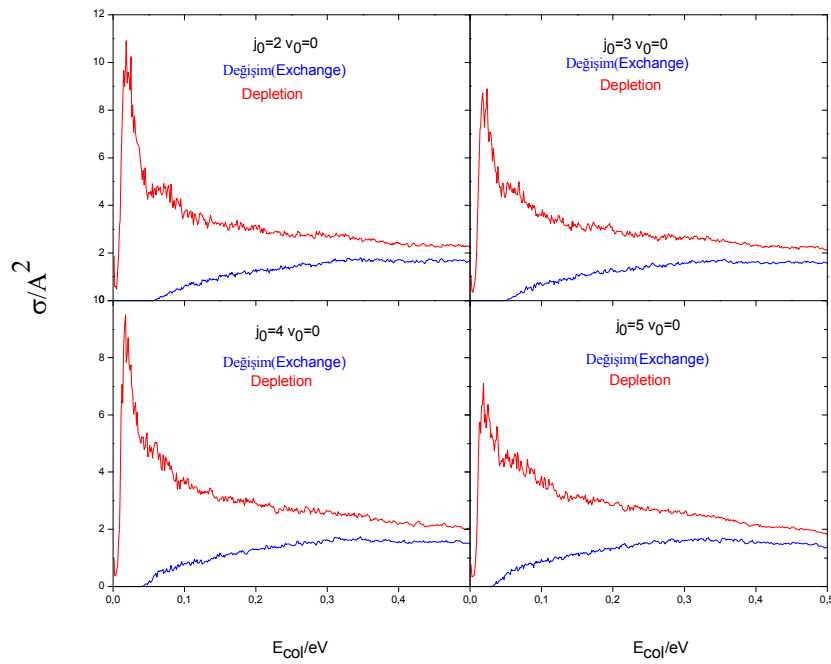
Şekil 3.14. j_0 dönme kuantum sayısının CS reaksiyon ihtimaliyetlerine etkisi



Şekil 3.15. CC reaksiyon ihtimaliyetlerinin verilen enerji değerlerinde J toplam açısal momentuma bağlı değişimi

3.2.2. Reaksiyon Tesir Kesitleri

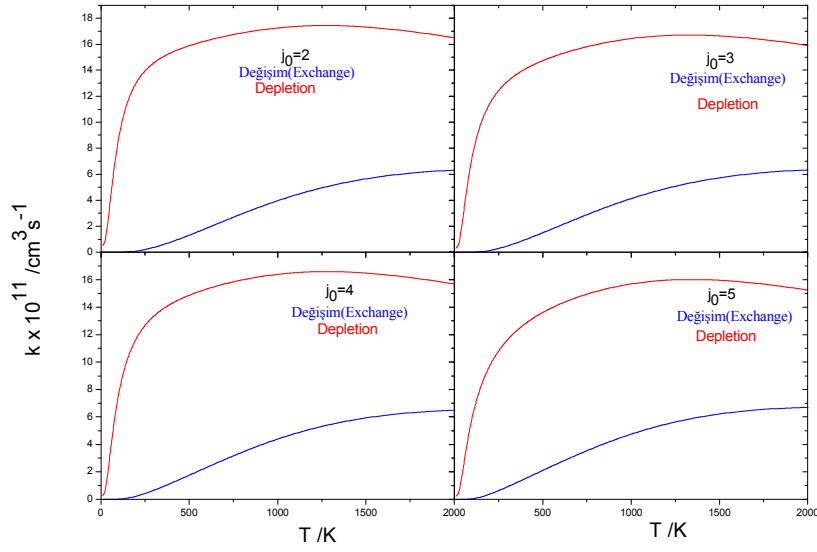
Denklem (2.98) kullanılarak elde edilen CC reaksiyon tesir kesitlerinin çarpışma enerjisine karşı değişimi Şekil 3.16' da görülmektedir. Farklı dönme durumları için değişim ve depletion reaksiyon tesir kesitleri CS metoduyla elde edilen sonuçlarla benzerdir. Şekil 3.15' te ihtimaliyet değerlerinin tesir kesitlerine olan katkısının CS den daha büyük olmasına bağlı olarak tesir kesitleri değerlerinin CS değerlerinden daha büyük olması beklediğimiz bir sonuçtur.



Şekil 3.16. CC tesir kesiti

3.2.3. Reaksiyon Hız Sabiti

Şekil 3.17' de farklı dönme durumları için reaksiyon hız sabitinin sıcaklığa bağlı değişimi gösterilmektedir. Değişim ve depletion reaksiyonlarının sırasıyla endotermik ve ekzotermik özellik göstermesinin bir sonucu olarak CC hız sabiti sonuçları CS hız sabiti sonuçlarıyla benzer özellikler göstermektedir.



Şekil 3.17. CC reaksiyon hız sabiti

3.3. H+ND Reaksiyonu için CS ve CC Sonuçlarının Karşılaştırılması

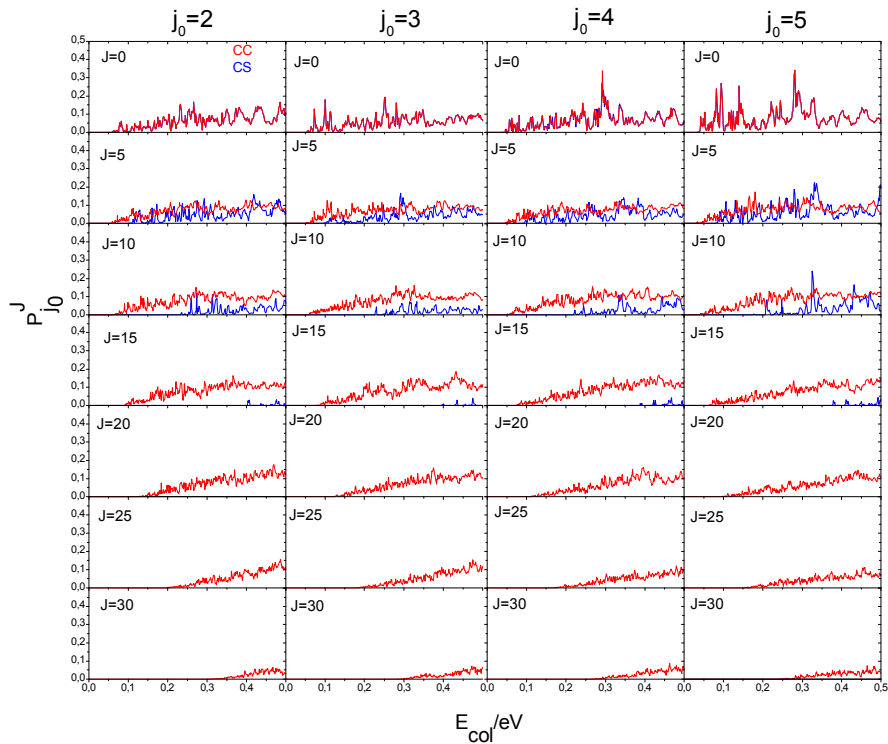
3.3.1. Reaksiyon İhtimaliyetlerinin Karşılaştırılması

Şekil 3.18 ve Şekil 3.19' da sırasıyla $e_0=2$, $v_0 = 0$, $j_0=2, 3, 4$ ve 5 başlangıç kuantum durumlarında $J=0, 5, 10, 15, 20, 25$ ve 30 toplam açısal momentum değerlerinde $H + ND(a^1\Delta) \rightarrow NH + D$ değişim ve $H + ND(a^1\Delta) \rightarrow N + HD$ depletion reaksiyonları için hesaplanan CS ve CC reaksiyon ihtimaliyet değerleri gösterilmektedir. Her iki yöntemle hesaplanan ihtimaliyetler J toplam açısal momentumun küçük değerlerinde ($J=0$ ve 5 gibi) büyük farklılıklar göstermezken, artan J değerlerine bağlı olarak ($J=10, 15, 20, 25$ ve 30) ihtimaliyetlerdeki rezonans piklerinin büyüklüğü ve ihtimaliyet değerleri arasında önemli farklılıklar ortaya çıkmaktadır (Lv vd., 2010).

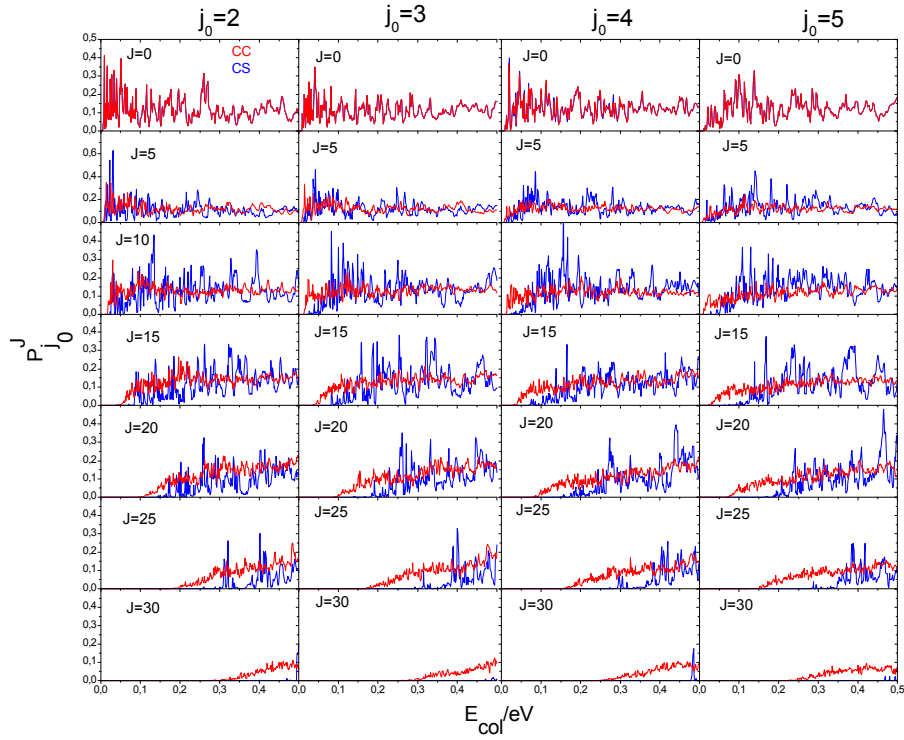
Her iki reaksiyon kanalında da reaksiyon ihtimaliyetleri rezonanslı bir yapı göstermektedir ki bu durum potansiyel enerji yüzeyindeki derin potansiyel kuyusundan kaynaklanmaktadır. Bununla birlikte, bu rezonans yapılar CC ihtimaliyetlerinde daha seyrek olup, özellikle depletion reaksiyonu için CS ihtimaliyetlerinde bulunan keskin rezonans pikleri CC ihtimaliyetlerinde oluşmamaktadır. CS sonuçlarının daha fazla rezonans yapı göstermesi hesaplamalarda K kuantum sayısının sabit kalmasına bağlıdır (Defazio ve Petrongolo, 2009). Ayrıca CC ihtimaliyetlerinin daha düşük bir eşik enerji gösterdiği görülmektedir.

Yaptığımız hesaplamalar CC terimlerinin toplam açısıl momentumun yüksek değerlerinde daha önemli olduğunu gösterir. Şekil 3.18 ve Şekil 3.19' da gösterildiği gibi, artan J değerine bağlı olarak özellikle değişim reaksiyonunda CS ihtimaliyet değerleri çok küçük olurken CC hesaplamalarında yüksek J ve enerji değerlerinde ihtimaliyet değerleri bulunmaktadır.

Sonuç olarak, reaksiyon ihtimaliyetleri moleküllerin yapısına, dönme ve elektronik durumları arasındaki etkileşimlere bağlıdır. Düşük çarpışma ve dönme enerjilerinde, yapısal özellikler daha önemlidir ve reaksiyon dinamiklerinin $K=0$ kuantum durumu için hesaplanması daha avantajlı olmaktadır (Defazio ve Petrongolo, 2009). Bununla birlikte, elde ettiğimiz sonuçlarda da görüldüğü gibi CC terimlerinin yüksek enerji ve yüksek J değerlerinde reaksiyon kinetiklerine katkısı daha fazladır (Defazio ve Petrongolo, 2009). CC terimlerinin önemli derecede etkili olması, hesaplama boyutunu azaltmak için K kuantum sayısının hesaplamalara dâhil edilmediği durumlarda yapılan hesaplamaların yanlış sonuçlara neden olabileceğini göstermektedir (Meijer ve Goldfield, 1999).



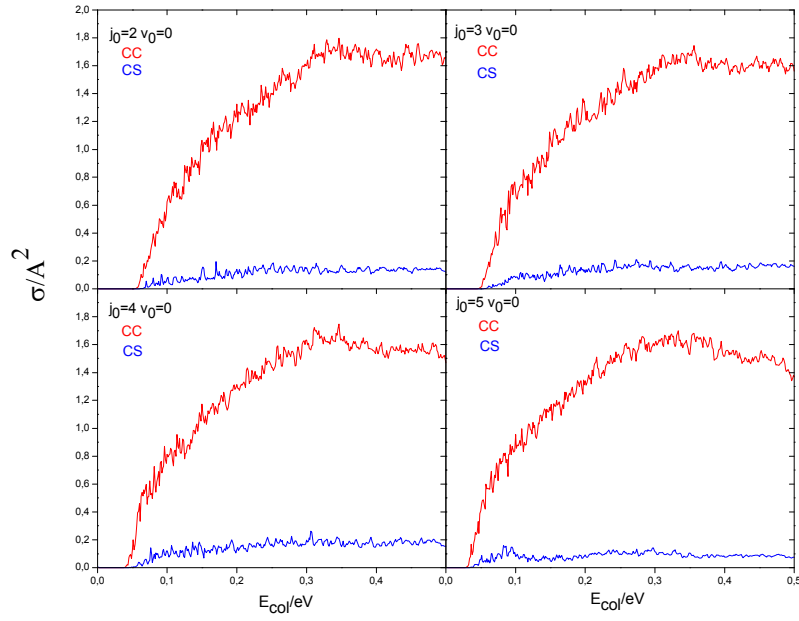
Şekil 3.18. $e_0=2$, $v_0=0$, $K_0=0$ kuantum durumlarında $H+ND \rightarrow NH+D$ değişim reaksiyonunun farklı j_0 dönme ve J toplam açısıl momentum değerlerindeki CS ve CC reaksiyon ihtimaliyetleri



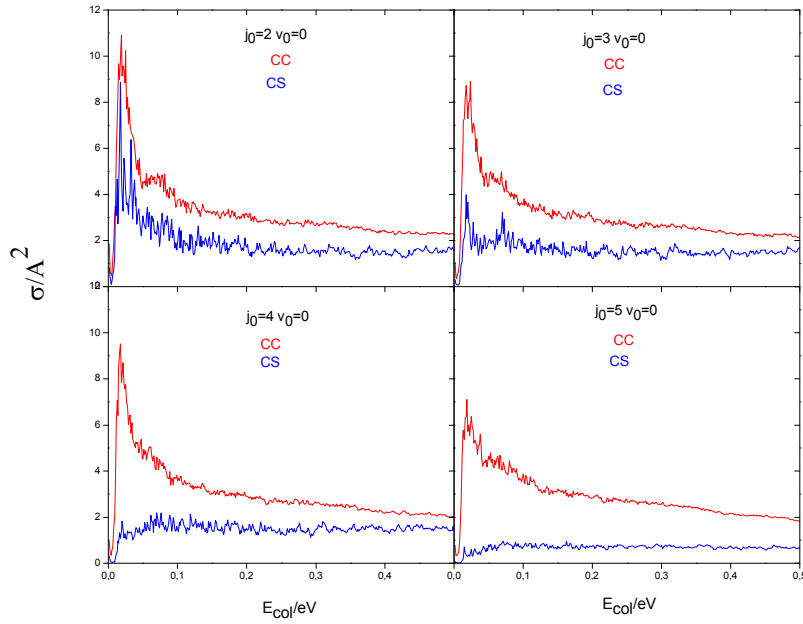
Şekil 3.19. $e_0=2$, $v_0=0$, $K_0=0$ kuantum durumlarında $H+ND \rightarrow N+HD$ depletion reaksiyonunun farklı j_0 dönme ve J toplam açısai momentum değerlerindeki CS ve CC reaksiyon ihtimaliyetleri

3.3.2. Reaksiyon Tesir Kesitlerinin Karşılaştırılması

Şekil 3.20 ve Şekil 3.21' de CC ve CS tesir kesitleri çarpışma enerjisinin bir fonksiyonu olarak farklı j_0 dönme kuantum durumları için gösterilmektedir. Şekil 3.20 ve Şekil 3.21' de değişim ve depletion reaksiyonlarında CC tesir kesiti değerleri CS değerlerinden daha büyüktür. Değişim reaksiyonu için tesir kesitleri incelendiğinde, eşik değerden sonra artan enerji değerleriyle CC sonuçlarındaki artışın daha fazla olduğu ve özellikle yüksek enerji değerlerinde aralarındaki farkın maksimum olduğu görülmektedir (Lv vd., 2010). Depletion reaksiyonunda da CC tesir kesiti değerleri CS değerlerinden daha büyük olmaktadır. Bu durum reaksiyon ihtimaliyetleri ve tesir kesiti gibi reaksiyon kinetikleri üzerine CC etkilerinin ihmal edilemeyecek kadar önemli olduğunu göstermektedir. Ayrıca Şekil 3.18 ve Şekil 3.19' da ki ihtimaliyet eğrilerinde görünen rezonans yapılar CC ve CS tesir kesitleri eğrilerinde de oluşmaktadır. Ancak CS tesir kesitlerindeki rezonans yapılar CC tesir kesitlerinden daha fazladır. Bu durum CC hesaplamalarında farklı K durumlarının da dâhil edilmesiyle rezonans ihtimaliyet etkilerinin daha fazla azaltıldığı şeklinde açıklanabilir (Lv vd., 2010).



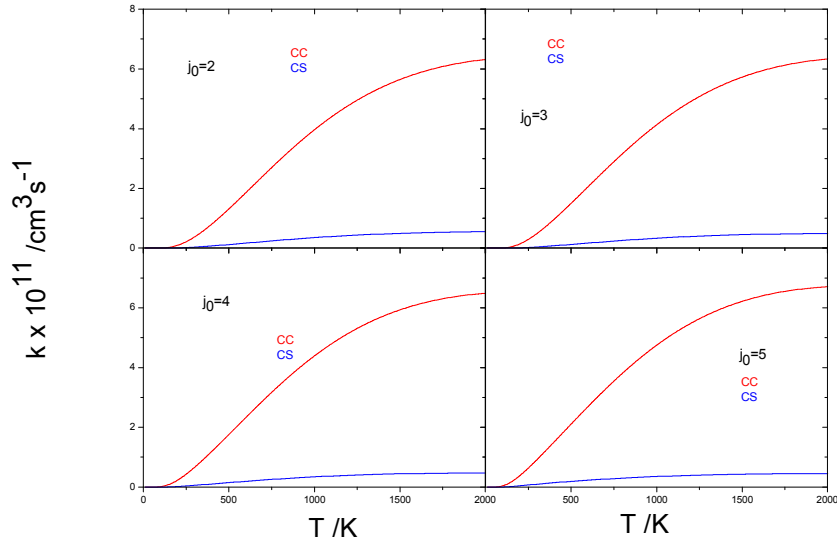
Şekil 3.20. $H+ND \rightarrow NH+D$ değişim reaksiyonu için CC ve CS reaksiyon tesir kesitleri



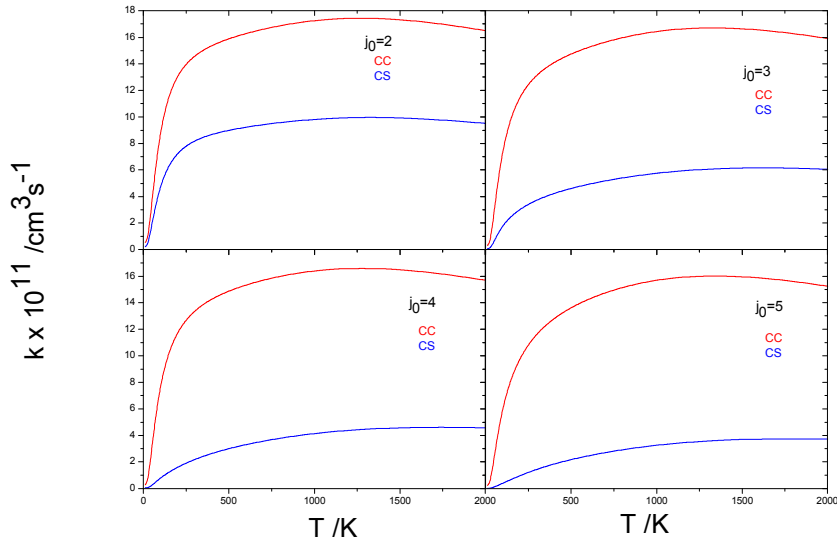
Şekil 3.21. $H+ND \rightarrow N+HD$ depletion reaksiyonu için CC ve CS reaksiyon tesir kesitleri

3.3.3. Reaksiyon Hız Sabitlerinin Karşılaştırılması

Şekil 3.22 ve Şekil 3.23' te sırasıyla değişim ve depletion reaksiyon kanallarında farklı dönme kuantum durumları için CS hız sabiti ile CC hız sabiti değerlerinin sıcaklığa karşı değişimi gösterilmiştir. Tüm reaksiyon kanallarında CC hız sabiti değerleri CS değerlerinden daha büyüktür.



Şekil 3.22. $H+ND \rightarrow NH+D$ exchange reaksiyonu için CC ve CS reaksiyon hız sabitleri



Şekil 3.23. $H+ND \rightarrow N+HD$ depletion reaksiyonu için CC ve CS reaksiyon hız sabitleri

3.4. Termal Hız Sabiti

Tablo 3.2' de $T=300$ K sıcaklığında ve farklı j_0 kuantum durumlarında her iki ürün kanalı (değişim-depletion) için hesaplanan CC ve CS ihtimaliyetleriyle Maxwell-Boltzmann hız dağılımları verilmektedir. Termal hız sabiti, başlangıç kuantum durumlarına karşılık gelen Maxwell-Boltzmann hız dağılımlarıyla ihtimaliyet değerlerinin çarpılıp toplanmasıyla elde edilir. Bu tez çalışmasında, $j_0=2, 3, 4$ ve 5 değerleri için hesaplamalar tüm J değerleri için yapıldı ancak çok fazla bilgisayar hafızası ve zaman gerektiren $j_0=6$ ve 7 kuantum durumu için interpolasyon yapılarak başlangıç hız sabiti değerleri elde edildi.

$j_0 > 7$ durumlarında ise Maxwell-Boltzmann hız dağılımlarının çok küçük olmasından dolayı hız sabiti hesaplamalarına katılmamaktadır.

Tablo 3.3' te N+HD reaksiyonu için $T=300$ K de 1/2 elektronik dejenere faktörü (Akpınar vd., 2008) ile çarpılarak hesaplanan termal hız sabitleri verilmektedir. Tablo 3.3' te CS ve CC yöntemleriyle elde ettiğimiz sonuçlar deneysel ve TSH ile elde edilen sonuçlarla karşılaştırılmaktadır. CS sonuçlarından elde ettiğimiz $T=300$ K sıcaklığında ki hız sabitleri $1.74 \times 10^{11} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ değerindedir ve bu değer deneysel olarak ölçülen $4,07 \times 10^{11} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ değerinden ve TSH ile hesaplanan $3,87 \times 10^{11}$ değerinden çok küçüktür. Ancak, $5.76 \times 10^{11} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ olarak hesaplanan CC hız sabiti değeri hem deneysel hem de TSH ile elde edilen değerlerle daha uyumludur. Bu nedenle deneysel değerlerle daha uyumlu sonuçlar elde etmek için CC hesaplamaları gereklidir (Defazio ve Petrongolo, 2009).

Tablo 3.2. CC ve CS hesaplamalarında $T=300$ K de elde edilen başlangıç dönme kuantum durumlarındaki hız sabitleri ve termal hız sabitleri

v, j	P_{vj}	$k_{N+HD}(\text{cm}^3 \text{ s}^{-1})$		$k_{NH+D}(\text{cm}^3 \text{ s}^{-1})$	
		CS	CC	CS	CC
0, 2	0.190693	8.18×10^{-11}	1.46×10^{-10}	3.45×10^{-13}	3.78×10^{-12}
0, 3	0.207359	5.0×10^{-11}	1.31×10^{-10}	4.64×10^{-13}	4.88×10^{-12}
0, 4	0.190398	3.48×10^{-11}	1.34×10^{-10}	7.15×10^{-13}	6.64×10^{-12}
0, 5	0.152839	1.44×10^{-11}	1.16×10^{-10}	9.33×10^{-13}	9.15×10^{-12}
0, 6	0.109132	0.52×10^{-11}	0.96×10^{-10}	12.43×10^{-13}	11.61×10^{-12}
0, 7	0.070009	0.08×10^{-11}	0.8×10^{-10}	15.89×10^{-13}	14.14×10^{-12}
0, 8	0.040609				
0, 9	0.021393				
0, 10	0.010269				
0, 11	0.004504				
0, 12	0.001808				
0, 13	0.000666				
0, 14	0.000225				
Termal Hız Sabiti ($T=300$ K)		3.48×10^{-11}	1.143×10^{-10}	6.89×10^{-13}	6.65×10^{-12}

Tablo 3.3. Hesaplanan termal hız sabitleri ile deneysel ve TSH termal hız sabitlerinin karşılaştırılması (Adam vd, 2007).

T=300 K	$k_{N+HD}(\text{cm}^3 \text{ s}^{-1})$	$k_{NH+D}(\text{cm}^3 \text{ s}^{-1})$
Yöntem		
CS	1.74×10^{11}	0.35×10^{12}
CC	5.76×10^{11}	3.33×10^{12}
Deneysel	$4,07 \times 10^{11}$	
TSH	$3,87 \times 10^{11}$	

Sonuç olarak, çalışmamızda zamana bağlı dalga paketi metodu kullanılarak Schrödinger denkleminin toplam açısal momentum sayısının (J) tüm değerleri için $H + ND(a^1\Delta) \rightarrow N(^2D) + HD$ depletion ve $H + ND(a^1\Delta) \rightarrow NH(a^1\Delta) + D$ değişim reaksiyonlarının CS ve CC reaksiyon ihtimaliyetleri, tesir kesitleri, hız sabitleri elde edildi. ND molekülünün farklı başlangıç dönme kuantum durumlarının hesaplanan reaksiyon dinamikleri üzerindeki etkisi araştırıldı. Denklem (2.73) ile tanımlanan Hamiltonyen operatörünün tüm terimlerinin hesaplamalara dahil edildiği CC metodunun reaksiyon dinamikleri üzerinde etkisi detaylı olarak incelendi. Elde edilen CS ve CC termal hız sabitleri literatürde mevcut olan deneysel ve yörünge yüzey atlama (TSH) metodu sonuçları ile karşılaştırıldı. CC termal hız sabiti sonuçlarının hem deneysel hem de TSH sonuçlarıyla uyumlu olduğu görüldü.

4. KAYNAKLAR

- Adam, L., Hack, W., Zhu, H., Qu, Z.W. and Schinke, R., 2007. Exploring Renner - Teller induced quenching in the reaction $\text{H}(^2\text{S}) + \text{NH}(a^1\Delta)$: A combined experimental and theoretical study, *The Journal of Chemical Physics*, **126**, 034304-034316
- Akpınar, S., Defazio, P., Gamallo, P. and Petrongolo, C., 2008. Quantum dynamics of $\text{NH}(a^1\Delta) + \text{H}$ reactions on the NH_2 A^2A_1 surface, *The Journal of Chemical Physics*, **129**, 174307
- Balakrishnan, N., Kalyanaraman, C. and Sathyamurthy, N., 1997. Time dependent quantum mechanical approach to reactive scattering and related processes, *Physics Reports*, **280**, 79-144
- Bransden, B.H. ve Joachain, C.J., 1999. Atom ve Molekül Fiziği, Bilim yayıncılık, Ankara
- Bodo, E., Gianturco, F.A. and Martinazzo, R., 2001. Reactive Behavior of The $(\text{LiH}_2) + \text{System II}$. Collision- Induced Dissociation and Collinear Reaction Dynamics of $\text{LiH}^+ + \text{H}$ from Quantum Time Dependent Calculations, *The Journal of Physical Chemistry A*, **105**, 10994-11000
- Bowman, J.M., 1991. Reduced Dimensionality Theory of Quantum Reactive Scattering, *The Journal of Physical Chemistry*, **95**, 4960-4968
- Bulut, N., Yıldız, A., Göğtaş, F. and Akpınar, S., 1999. Quantum wave packet study of $\text{O}(^1\text{D}) + \text{HCl}(v) \rightarrow \text{ClO}(v') + \text{H}$ reaction, *International Journal of Quantum Chemistry*, **73**, 425-432
- Carroll, T.E. and Goldfield, E.M., 2001. Coriolis-Coupled Quantum Dynamics for $\text{O}(^1\text{D}) + \text{H}_2 \rightarrow \text{OH} + \text{H}$, *The Journal of Physical Chemistry*, **105**, 2251-2256
- Chu, T.S., Han, K.L. and Varandas, A.J.C., 2006. A Quantum Wave Packets Dynamics Study of the $\text{N}(^2\text{D}) + \text{H}_2$ Reaction, *The Journal of Physical Chemistry*, **110**, 1666-1671
- Defazio, P. and Petrongolo, C., 2006. Renner Teller quantum dynamics of the $\text{N}(^2\text{D}) + \text{H}_2 \rightarrow \text{NH} + \text{H}$ reaction, , *The Journal of Chemical Physics*, **125**, 064308-064315
- Defazio, P. and Petrongolo, C., 2007. Coriolis coupling effects on the initial-state-resolved dynamics of the $\text{N}(^2\text{D}) + \text{H}_2 \rightarrow \text{NH} + \text{H}$ reaction, *The Journal of Chemical Physics*, **127**, 204311-204314
- Defazio, P. and Petrongolo, C., 2009. Rotational, Steric and Coriolis Effects on the $\text{F} + \text{HCl} \rightarrow \text{HF} + \text{Cl}$ reaction on the $1^2A'$ ground-state surface, *The Journal of Physical Chemistry A*, **113**, 4208-421

- Gamallo, P., Gonzalez, M., Sayos, R. and Petrongolo, C.,** 2003. Quantum wave packet dynamics of the $1^3A''$ $N(^4S)+NO(X^2\Pi)\rightarrow N_2(X^1\Sigma_g^+)+O(^3P)$ reaction, *Journal of Chemical Physics*, **119**, 7156-716
- Gamallo, P. and Defazio, P.,** 2009. Born-Oppenheimer and Renner-Teller coupled-channel quantum dynamics of the $N(^2D)+HD$ reactions, *The Journal of Chemical Physics*, **131**, 131-138
- Gómez-Carrasco, S. and Roncero, O.,** 2006. Coordinate transformation methods to calculate state-to-state reaction probabilities with wave packet treatments, *The Journal of Chemical Physics*, **125**, 054102-054116
- Gray, S.K. and Balint-Kurti, G.G.,** 1998. Quantum dynamics with real wave packets, including application to three-dimensional ($J=0$) $D+H_2\rightarrow HD+H$ reactive scattering, *The Journal of Chemical Physics*, **108**, 950-962
- Gray, S., Balint-Kurti, G.G., Schatz, G.C., Lin, J.J., Liu, X., Harich, S. and Yang, X.,** 2000. Probing the effect of the H_2 rotational state in $O(^1D)+H_2\rightarrow OH+H$: Theoretical dynamics including nonadiabatic effects and a crossed molecular beam study, *Journal of Chemical Physics*, **113**, 7330-7344
- 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, *International Journal of Quantum Chemistry*, **92**, 205-211
- Hu, W. and Schatz, G.C.,** 2006. Theories of reactive scattering, *The Journal of Chemical Physics*, **125**, 132301-132316
- Kosloff, R.,** 1988. Time -dependent quantum- mechanical methods for molecular dynamics, *The Journal of Physical Chemistry*, **92**, 2087-2100
- Lagana, A., Pacifici, L. and Bellucci, D.,** 2004. Parallelization strategies for quantum reactive scattering codes, *Future Generation Computer Systems*, **20**, 829-840
- Lin, S.Y. and Guo, H.,** 2004. Quantum integral cross section and rate constant of the $O(^1D)+H_2\rightarrow OH+H$ reaction on a new potential energy surface, *Chemical Physics Letters*, **385**, 193-197
- Lin, S.Y. and Guo, H.,** 2006. Exact quantum dynamics of $N(^2D)+H_2\rightarrow NH+H$ reaction: Cross-sections, rate constants, and dependence on reactant rotation, *The Journal of Chemical Physics*, **124**, 031101-031104
- Lin, S.Y., Guo, H. and Honvault, P.,** 2008. Quantum dynamics of $C(^3P)+OH(X^2\Pi)\rightarrow H(^2S)+CO(X^1\Sigma^+)$ reaction, *Chemical Physics Letters*, **453**, 140-144

- Liu, J., Fu, B. and Zhang, D.,** 2009. Quantum wave packet study of the $C(^1D)+H_2$ reaction, *Chemical Physics Letters*, **480**, 46-48
- Ly, S.J., Zhang, P.Y., Han, K.L. and He G.Z.,** 2010. Exact quantum scattering study of the $Ne+H_2^+$ reaction on a new ab initio potential energy surface, *The Journal of Chemical Physics*, **132**, 014303-014309
- Mahapatra, S. and Sathyamurthy, N.,** 1997. Negative imaginary potentials in time-dependent quantum molecular scattering, *Journal of the Chemical Society*, **93**, 773-779
- Meijer, A.J.H.M. and Goldfield, E.M.,** 1998. Time-dependent quantum mechanical calculations on $H+O_2$ for total angular momentum $J>0$, *Journal of Chemical Physics*, **108**, 5404-5413
- Meijer, A.J.H.M., Goldfield, E.M., Gray, S.K. and Balint-Kurti, G.G.,** 1998. Flux analysis for calculating reaction probabilities with real wave packets, *Chemical Physics Letters*, **293**, 270-276
- Meijer, A.J.H.M. and Goldfield, E.M.,** 1999. Time dependent quantum mechanical calculations on $H+O_2$ for total angular momentum $J>0$ II: on the importance of Coriolis coupling, *Journal of Chemical Physics*, **110**, 870-880
- Miquel, I., Gonzales, M., Sayos, R., Balint-Kurti, G.G, Grau, S.K. and Goldfield, E.M.,** 2003. Quantum reactive scattering calculations of cross sections and rate constant for the $N(^2D)+O_2(X^3\Sigma_g^-)\rightarrow O(^3P)+NO(X^2\Pi)$ reaction, *Journal of Chemical Physics*, **118**, 3111-3123
- Morari, C. and Jaquet, R.,** 2005. Time dependent reactive scattering for the system $H^+D_2 \leftrightarrow HD+D^+$ and comparison with $H^+H_2\leftrightarrow H_2+H^+$, *The Journal of Physical Chemistry A*, **109**, 3396-3404
- Nakamura, H. and Kato, S.,** 2000. State resolved reaction rates of the spin-forbidden predissociation of NO_2 : A quantum dynamics study of the rotational effect, *Journal of Chemical Physics*, **112**, 1785-1796
- Neuhauser, D., Baer, M., Judson, R.S. and Kouri, D.J.,** 1990. A time dependent wave packet approach to atom-diatom reactive collision probabilities: Theory and application to the $H+H_2$ ($J=0$) system, *The Journal of Chemical Physics*, **93**, 1
- Padmanaban, R. and Mahapatra, S.,** 2002. Time-dependent wave packet dynamics of the $H+HLi$ reactive scattering, *Journal of Chemical Physics*, **117**, 6469-6477
- Padmanaban, R.,** 2005. Time dependent wave packet dynamics of the $H+HLi$ reaction, *Doktora Tezi*, University of Hyderabad, India

- Padmanaban, R. and Mahapatra, S.,** 2006. Coriolis- Coupling Wave Packet Dynamics of H+HLi Reaction, *The Journal of Physical Chemistry*, **110**, 6039-6046
- Poirier, B.,** 2005. Analytical treatment of Coriolis coupling for the three-body systems, *Chemical Physics*, **308** , 305-315
- Qu, Z.W., Schinke, R., Adam, L. and Hack, W.,** 2005. Experimental and theoretical investigations of the reactions $\text{NH}(\text{X}^3\Sigma^-)+\text{D}(\text{S})\rightarrow\text{ND}(\text{X}^3\Sigma^-)+\text{H}(\text{S})$ and $\text{NH}(\text{X}^3\Sigma^-)+\text{D}(\text{S})\rightarrow\text{N}(\text{S})+\text{HD}(\text{X}^1\Sigma_g^+)$, *The Journal of Chemical Physics*, **122**, 204313-204323
- Shuang-Jiang, L., Zhang, P.Y., Han, K.L. and He, G.Z.,** 2010. Exact quantum scattering study of the Ne+H₂ reaction on a new ab initio potential energy surface, *The Journal of Chemical Physics*, **132**, 014303-014310
- Skouteris, D., Lagana, A., Capecchi, G. and Werner, H.J.,** 2004. Wave packet calculations for the CI+H₂ reactions, *International Journal of Quantum Chemistry*, **96**, 562-567
- Tal-Ezer, H. and Kosloff, R.,** 1984. An accurate and efficient scheme for propagating the time dependent Schrödinger equation, *The Journal of Chemical Physics*, **81**, 3967-3971
- Upadhyay, S.K.,** 2006. Chemical Kinetics and Reactions Dynamics, Department of Chemistry Harcourt Butter Technological Institute, India
- Yeh K., Xie, D., Zhang, D., Lee, S. and Schinke, R.,** 2003. Time-Dependent Wave Packet Study of the O+O₂ ($v=0, j=0$) Exchange Reaction, *The Journal of Physical Chemistry A*, **107**, 7215-7219
- Zhu, W., Wang, D. and Zhang, J.Z.H.,** 1997. Quantum dynamics study of Li+HF reaction, *Theoretical Chemistry Accounts*, **96**, 31-38

5.ÖZGEÇMİŞ

İletişim: ssurucu@firat.edu.tr

Doğum Tarihi/Yeri

01 Eylül 1986/ELAZIĞ

Tezli Yüksek Lisans

2009–2011, Fırat Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Atom ve Molekül Fiziği Ana Bilim Dalı

Lisans

2005–2009, Fırat Üniversitesi Fen Fakültesi Fizik Bölümü

Lise

2004–2000, Mehmet Akif Ersoy Yabancı Dil Ağırlıklı Lise

Orta Öğretim

1997–2000, Dumlupınar İlköğretim Okulu

İlk Öğretim

1992–1997, Gazi İlköğretim Okulu

Mesleki Deneyim

2009–2011, Araştırma Görevliliği, Elazığ, Fırat Üniversitesi