

T.C.
FIRAT ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

114 388

İNELASTİK SAÇILMANIN ZAMANA BAĞLI KUANTUM
DİNAMİĞİ

Sinan AKPINAR

DOKÜMANİSTON MERKEZİ

114388

DOKTORA TEZİ
FİZİK ANABİLİM DALI

ELAZIĞ-2001

T.C.
FIRAT ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

İNELASTİK SAÇILMANIN ZAMANA BAĞLI KUANTUM DİNAMİĞİ

Sinan AKPINAR

DOKTORA TEZİ
FİZİK ANABİLİM DALI

Bu Tez,Tarihinde, Aşağıda Belirtilen Jüri Tarafından Oybirliği/Oyçokluğu
İle Başarılı / Başarısız Olarak Değerlendirilmiştir.

Danışman

Doç. Dr. Fahrettin GÖĞTAŞ

TEŞEKKÜR

“İnelastik Saçılmanın Zamana Bağlı Kuantum Dinamiği” isimli Doktora tez çalışmam boyunca değerli bilgileri ile her an bana yön veren, maddi ve manevi her türlü yardımını esirgemeyen danışman hocam sayın Doç. Dr. Fahrettin GÖĞTAŞ’ a sonsuz saygı ve şükranlarımı sunarım.

Ayrıca her zaman çeşitli tartışmalarla desteğini esirgemeyen sayın Prof. Gabriel G. Balint-Kurti’ ye, çalışmalarımnda kullandığım potansiyel enerji fonksiyonunu sağlayan Prof. N. Balakrishnan’a ve her türlü yardımını esirgemeyen Arş. Gör. Niyazi BULUT ve Ali YEŞİL’e teşekkür ederim.

Çalışmalarımın her aşamasında Fırat Üniversitesi Fizik Bölümü öğretim üyelerinin göstermiş olduğu hoşgörüyü teşekkür ederim.

Bu tez çalışması TUBİTAK (proje no: TBAG-1739) ve Fırat Üniversitesi Araştırma Fonu (proje no: 330) tarafından desteklenmiştir.

Sinan AKPINAR

ÖZET
DOKTORA TEZİ

İNELASTİK SAÇILMANIN ZAMANA BAĞLI KUANTUM DİNAMIĞI

Sinan AKPINAR

Fırat Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Fizik Anabilim Dalı
2001, Sayfa:84

Bu çalışmada Göğtaş ve Balint-Kurti tarafından reaktif saçılma için geliştirilen zamana bağlı kuantum dalga paketi metodu iki boyutlu $He+H_2$ inelastik saçılma problemine uygulanmıştır. Bu metod, bir başlangıç değer problemi olan zamana bağlı Schrödinger denkleminin çözümüne dayanmaktadır.

Zamana bağlı kuantum metodu, herhangi bir başlangıç kuantum durumu için tanımlanan dalga fonksiyonunun bir potansiyel enerji yüzeyi üzerinde yayılımını gerektirir. Dalga fonksiyonunun zamana-bağlı yayılımı kompleks Chebychev polinomları cinsinden bir açılım ve tekrarlama bağıntısı kullanılarak yapıldı. Schrödinger denkleminin çözümü Hamiltonyen operatörünün dalga fonksiyonu üzerinde defalarca etkisinin hesaplanmasını gerektirmektedir. Hamiltonyen operatörünün etkisi Fourier Dönüşüm (FFT) ve Kesikli Değişken Gösterimi (DVR) teknikleriyle yapıldı.

Dalga fonksiyonu potansiyel enerji yüzeyi üzerinde ilerlerken bir kısmı potansiyel duvarından yansyarak inelastik saçılmaya sebep olur. Saçılan dalga fonksiyonu reaksiyon kanalının asimtotik bölgesinde analiz edilerek bireysel kuantum seviyeleri arasındaki reaksiyon ihtimaliyetleri hesaplandı. Zamana bağlı Schrödinger denkleminin bir tek çözümü çarpışma enerjisinin geniş bir aralığı için reaksiyon ihtimaliyetlerini vermektedir.

Anahtar Kelimeler: İnelastik Saçılma, Reaksiyon Dinamiği, $He+H_2$, Reaksiyon İhtimaliyetleri

ABSTRACT

Ph. D. THESIS

TIME DEPENDENT QUANTUM DYNAMICS OF INELASTIC SCATTERING

Sinan AKPINAR

Firat University

Graduate School of Science and Technology

Department of Physics

2001, Page: 84

In this thesis we have applied the time-dependent quantum wave packet method, which has been developed by Göğtaş and Balint-Kurti for reactive scattering, to the two dimensional inelastic scattering of $He+H_2$. The time dependent quantum method used is based on the solution of the time dependent Schrödinger equation.

The time dependent Schrödinger equation is an initial value problem and can be solved by using an expansion in terms of modified complex Chebychev polynomials. The method involves the propagation of a predefined initial wave function on a potential energy surface. The propagation requires repeatedly operation of the Hamiltonian operator on the wave function. The operation of the Hamiltonian operator is carried out by means of Fast Fourier Transformation and Discrete Variable Representation techniques.

As the wave function evolves some portion of it is reflected from the strong potential wall leading inelastic scattering. The state-to-state reaction probabilities are calculated by analysing the reflected wave packet in the asymptotic region of reaction channel. The reaction probabilities for a broad range of collision energy are extracted from a single solution of the time dependent Schrödinger equation.

Keywords: Inelastic Scattering, Reaction Dynamics, $He+H_2$, Reaction Probabilities

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
TEŞEKKÜR.....	III
ÖZET.....	IV
ABSTRACT.....	V
İÇİNDEKİLER.....	VI
ŞEKİLLER LİSTESİ.....	VIII
TABLolar LİSTESİ.....	IX
SİMGELER LİSTESİ.....	X
1. GİRİŞ.....	1
2. SAÇILMA PROBLEMİNİN İNCELENDİĞİ METOTLAR.....	7
2.1. Klasik Yörünge Metodu.....	7
2.2. Yarı-Klasik Metot.....	10
2.3. Zamandan Bağımsız Kuantum Metodu.....	12
2.4. Zamana Bağlı Kuantum Metodu.....	16
2.4.1. Zamana Bağlı Schrödinger Denkleminin Çözümü.....	17
3. ZAMANA BAĞLI SCHRÖDINGER DENKLEMİ İÇİN ÇÖZÜM METOTLARI.....	20
3.1. İkinci Dereceden Diferansiyel Metodu.....	21
3.2. Operatör Ayırma Metodu.....	24
3.3. Chebychev Polinomları Cinsinden Açılım Metodu.....	26
3.4. Hamiltonyen Operatörünün Etkisinin Hesaplanması.....	28
3.4.1. Fourier Dönüşüm Tekniği.....	29
3.4.1.1. Sürekli Değişkenlerden Kesikli Değişkenlere Geçiş.....	32
3.4.2. Sonlu Fark Metodu.....	33
4. İNELASTİK SAÇILMA İÇİN KUANTUM MEKANİKSEL HAREKET	
DENKLEMLERİ.....	35
4.1. Born-Oppenheimer Yaklaşımı.....	35
4.2. Saçılma Problemi İçin Hareket Denklemleri.....	38
4.3. Hareket Denkleminin Çözümü.....	44
4.4. Kesikli Değişken Gösterimi (DVR) Metodunun Kullanılması.....	47
4.5. Başlangıç Dalga Fonksiyonu.....	50
4.6. Asimptotik Dalga Paketinin Analizi.....	51

5. İKİ BOYUTTA He+H ₂ İNELASTİK SAÇILMA PROBLEMİ.....	56
5.1. Potansiyel Enerji Yüzeyi.....	56
5.2. Grid Parametreleri.....	59
6. SONUÇ VE TARTIŞMA.....	62
7. KAYNAKLAR.....	76



ŞEKİLLER LİSTESİ

	<u>Sayfa</u>
Şekil 4.1: Uzay merkezli referans çerçevesine göre Jacobi koordinatları.....	38
Şekil 4.2: Cisim merkezli referans çerçevesine göre Jacobi koordinatları.....	42
Şekil 5.1: $He+H_2$ Potansiyel enerji yüzeyinin 3-boyutlu ve kontür çizimi	59
Şekil 6.1: $v=0$ Başlangıç titreşim kuantum durumu için, potansiyel enerji yüzeyi üzerinde dalga fonksiyonunun zamanla yayılımı	65
Şekil 6.2: Farklı titreşim kuantum durumları için zamana-bağlı katsayıların zamanla değişimi	66
Şekil 6.3: $He+H_2(v=0) \rightarrow He+H_2(v'=0,1,2,3)$ reaksiyonu için inelastik saçılma ihtimaliyetlerinin toplam enerjiye göre değişimi	67
Şekil 6.4: $He+H_2(v=1) \rightarrow He+H_2(v'=0,1,2,3)$ reaksiyonu için inelastik saçılma ihtimaliyetlerinin toplam enerjiye göre değişimi	68
Şekil 6.5: $He+H_2(v=2) \rightarrow He+H_2(v'=0,1,2,3)$ reaksiyonu için inelastik saçılma ihtimaliyetlerinin toplam enerjiye göre değişimi	69
Şekil 6.6: $He+H_2(v=3) \rightarrow He+H_2(v'=0,1,2,3)$ reaksiyonu için inelastik saçılma ihtimaliyetlerinin toplam enerjiye göre değişimi	70
Şekil 6.7: $He+H_2(v) \rightarrow He+H_2(v')$ reaksiyonu için $E=0.6$ eV enerji değerinde inelastik saçılma ihtimaliyetlerinin ürün titreşim kuantum sayısına göre değişimi	71
Şekil 6.8: $He+H_2(v) \rightarrow He+H_2(v')$ reaksiyonu için $E=0.7$ eV enerji değerinde inelastik saçılma ihtimaliyetlerinin ürün titreşim kuantum sayısına göre değişimi	72
Şekil 6.9: $He+H_2(v) \rightarrow He+H_2(v')$ reaksiyonu için $E=0.8$ eV enerji değerinde inelastik saçılma ihtimaliyetlerinin ürün titreşim kuantum sayısına göre değişimi.....	73
Şekil 6.10: $He+H_2(v) \rightarrow He+H_2(v')$ reaksiyonu için $E=0.9$ eV enerji değerinde inelastik saçılma ihtimaliyetlerinin ürün titreşim kuantum sayısına göre değişimi	74
Şekil 6.11: $He+H_2(v) \rightarrow He+H_2(v')$ reaksiyonu için $E=1.0$ eV enerji değerinde inelastik saçılma ihtimaliyetlerinin ürün titreşim kuantum sayısına göre değişimi	75

TABLolar LİSTESİ

	<u>Sayfa</u>
Tablo 5.1: Potansiyel parametreleri (Muchnick ve Russek, 1994).....	58



SİMGELER LİSTESİ

H	: Hamiltonyen operatörü
V	: Potansiyel enerji operatörü
T	: Kinetik enerji operatörü
P	: Momentum operatörü
$\hbar$	: Planck sabiti
μ_R	: A+BC sisteminin indirgenmiş kütlesi
μ_r	: İki atomlu molekülün indirgenmiş kütlesi
Ψ	: Dalga fonksiyonu
ϕ	: Molekülün titreşim öz fonksiyonları
V_{jn}	: Potansiyel matrisi
S	: S matrisi
∇	: Laplace operatörü
a_n	: Bessel fonksiyonları
l	: Yörünge açısal momentum operatörü
j	: Dönme açısal momentum operatörü
J	: Toplam açısal momentum operatörü
M	: Toplam açısal momentum manyetik kuantum sayısı
Y	: Küresel Harmonikler
J_z	: Toplam açısal momentumun z eksenindeki izdüşümü
j_z	: Dönme açısal momentum operatörün z eksenindeki izdüşümü
K	: Açısal momentum manyetik kuantum sayısı
ϵ_v	: Enerji öz değerleri

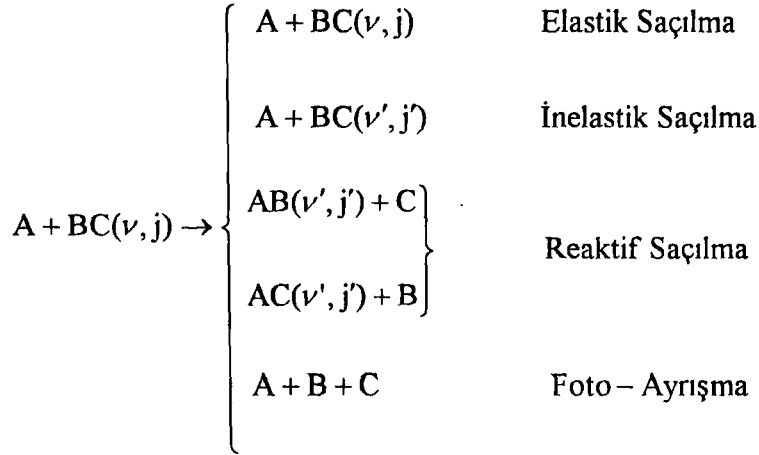
1.GİRİŞ

Günümüze değin moleküler reaksiyon dinamiğinin gelişmesinde deneysel çalışmalar kadar, teorik çalışmaların da büyük katkısı olmuştur. Temel parçacıkların bugün bilinen özelliklerinin tümü atomik saçılma, çarpışma veya kimyasal reaksiyonlarla ilgili deneysel ve teorik çalışmalardan elde edilmiştir. Atom-molekül veya molekül-molekül etkileşmeleri çoğu zaman 10^{-15} s gibi çok kısa sürelerde oluşmaktadır. Dolayısıyla, bu tür etkileşmeler süresince oluşan denge geometrileri, geçiş durumu özellikleri ve bireysel kuantum seviyeleri arasındaki geçiş ihtimaliyetleri gibi kuantum mekaniksel özellikleri deneysel olarak çalışmak güçtür. Her ne kadar son yıllarda geliştirilen moleküler demet, kimyasal lüminesans ve çok kısa dalga boylu kimyasal lazer teknikleri gibi deneysel tekniklerle bu özellikler kısmen incelenebiliyorsa da bu tekniklerin uygulanmasının oldukça pahalı olmasından ve istenilen bütün bilgileri verememelerinden dolayı teorik çalışmalara ihtiyaç duyulmaktadır (Zewail, 1988).

Schrödinger denklemi, kuantum mekaniğinde temel hareket denklemidir. Schrödinger denkleminin çözülmesiyle, çekirdek ve elektronların kendi aralarında ve birbirleriyle etkileşmelerine bağlı olarak, kuantum mekaniksel bir sistemin fiziksel ve kimyasal özellikleri hakkında bilgi edinilmiş olunur. Schrödinger denklemi, model veya basit sistemler için tam olarak çözülebilmesine rağmen çok boyutlu sistemler veya ağır atomları içeren sistemler için çözümü oldukça zor bir denklemdir.

Atom molekül çarpışmalarının en basit şekli, bir A atomu ile bir BC molekülü arasındaki çarpışmadır. Bu basit temel çarpışma da bile her atom veya molekül çifti tam olarak incelenebilmiş değildir. Şimdiye kadar yapılan kuantum mekaniksel çalışmalar genellikle Hidrojen molekülünü veya en azından bir Hidrojen atomunu içeren kimyasal reaksiyonlar için yapılmıştır. Diğer sistemler için ya sistemin serbestlik derecelerinde ya da fizik kanunlarında sınırlamaya gidilmiştir.

Molekülleri oluşturan atomlar arasındaki bağların koparak yeni bağların oluştuğu veya molekülün farklı titreşim veya dönme kuantum durumlarına uyarıldığı kimyasal reaksiyonlar, kuantum mekaniğinin en zor konularından biridir. Gelen atomun enerjisine bağlı olarak bir A atomu ile BC molekülü arasındaki kimyasal reaksiyon



şeklinde dört farklı durumdan biriyle sonuçlanır. Kimyasal bir reaksiyonda gelen atomun enerjisi hedef molekül arasındaki kimyasal bağı koparacak kadar büyük değilse elastik veya inelastik saçılma meydana gelir. Elastik saçılma hedef molekülün kuantum durumlarında bir değişiklik olmaması durumunda, inelastik saçılma ise hedef molekülün farklı kuantum durumlarına uyarılması durumunda meydana gelmektedir. Gelen atomun enerjisinin hedef molekülün bağı koparacak kadar büyük olması durumunda ise reaktif saçılma veya foto-ayrışma oluşur. Reaktif saçılda bağın bozulması ile gelen atom, moleküldeki atomlardan biri ile yeni bir bağ oluşturur. Foto-ayrışmada ise bağın kopması ile molekül parçalanır.

İnelastik saçılda, gelen atomun öteleme hareketi ile hedef molekülün titreşim, dönme ve elektronik durumları arasında bir enerji alış veriş söz konusu olur. Fakat yük veya atom alış veriş olmaz. Bu tür saçılda genel olarak; dönme, titreşim ve elektronik durumlarının uyarılması ile ilgilenilir. Kabaca bir kıyaslama yapmak gerekirse, bu iç durumları uyarmak için sırasıyla 0.01, 0.1 ve 1 eV'luk bir enerji gereklidir.

Elektronik durumların uyarılması titreşim ve dönme durumlarına göre daha yüksek enerji gerektirmektedir. Dönme ve titreşim durumlarının uyarılması genellikle birlikte meydana gelir. Ancak, çok düşük öteleme enerjisi titreşim durumlarının uyarılmasına yetmeyebilir. Teorik olarak titreşim ve dönme uyarılmalarını birbirinden ayırmak için "coriolis ve merkezci" kuvvetlerini ihmal etmek yeterlidir.

Moleküler çarpışma olaylarında kuantum seviyeleri arasındaki geçiş ihtimaliyetleri ve enerji transferinin hesaplanması pek çok fiziksel problemin anlaşılması için

önemlidir. Kuantum seviyeleri arasındaki geçişler, gelen atom veya molekülün öteleme hareketi ile hedef molekülün titreşim ve dönme hareketleri arasındaki enerji transferiyle gerçekleşmektedir. Teknolojide önemli bir yeri olan gaz lazerlerinin geliştirilmesinde kuantum seviyeleri arasındaki geçiş ihtimaliyetleri ve enerji transferinin hesaplanması büyük önemi vardır.

Bir A atomu ile bir BC molekülünün reaksiyonunda A atomu, BC molekülüne B atomu tarafından yaklaşırken, BC molekülünün titreşim genliğinin (moleküler bağın) sıkışmasına sebep olur. Moleküler itici kuvvetten dolayı A atomu bir süre sonra ters tarafa hareket etmeye başlar. BC molekülünün bağı bir minimum değere ulaştıktan sonra, tekrar genişlemeye başlar. Eğer A atomu çok yavaş hareket ederse, BC molekülünün bağı çok hızlı genişlediği için başka çarpışmalar da meydana gelebilir. Bazı sistemler için reaksiyon süresince bunun benzeri bir çok çarpışma meydana gelebilir. Ancak, bir reaksiyonda ilk çarpışmanın ne zaman bittiği ve ikinci çarpışmanın ne zaman başladığını belirlemek henüz mümkün değildir. Diğer taraftan teorik olarak, böyle çoklu çarpışmalar için henüz bir metot geliştirilmemiştir. Bu nedenle bir A atomu ile BC molekülünün reaksiyonunda, bir tek çarpışmanın olduğu kabul edilmekte ve teorik araştırmalar bu düşünce üzerine kurulmaktadır (Shin, 1976). Bir tek çarpışmanın olduğu kabul edilse bile kuantum mekaniksel hareket denklemlerini çözmek oldukça güçtür. Bu nedenle, genellikle iki yaklaşımdan biri yapılabilir. Bunlardan birincisi, basit bir model seçip, fizik teorilerini bir sınırlamaya gitmeksizin uygulamak, ikincisi ise sistem üzerinde herhangi bir sınırlama yapmadan problemi formüle etmek ve daha sonra problemin çözümünde çeşitli yaklaşımlara gitmektir.

Saçılma problemini incelemek için bir çok metot geliştirilmiştir (Göğtaş, 1995). Bu metotlar temel olarak klasik, yarı-klasik ve kuantum mekaniksel metotlar olmak üzere üç grupta toplanabilir. Tezin ikinci bölümünde ayrıntılı bir şekilde bu metotlardan bahsedilecektir.

Bir atom ile iki atomlu bir molekülün inelastik saçılması için; klasik, yarı-klasik ve zamandan bağımsız kuantum metotları kullanılarak bir çok çalışma yapılmıştır. İlk yapılan klasik (Rapp ve Kasal, 1969; Shin, 1976) ve yarı-klasik hesaplamalarda (Rapp ve Kasal, 1969; Duff ve Truhlar, 1975; Billing, 1975; Shin, 1976) hedef molekülün bir harmonik osilatör olarak davrandığı kabul edilmiştir. Benzer şekilde, harmonik osilatör modeline dayanan bir çok zamandan bağımsız kuantum metodu da geliştirilmiştir

(Secrest ve Johnson, 1966; Gordon, 1969; Rapp ve Kassal, 1969; Gordon, 1971; Erkoç ve Kolsuz, 1984; Göğtaş ve Kolsuz, 1991; Göğtaş, vd. 1997a). Spektroskopik verilerin elde edilmesiyle birlikte, atom-molekül etkileşmelerini daha gerçekçi bir şekilde temsil eden yarı deneysel potansiyeller (Morse ve Mie gibi) kullanılmaya başlanmıştır. Bu potansiyeller kullanılarak birçok sistem için klasik, yarı-klasik ve kuantum mekaniksel hesaplamalar yenilenmiştir (Clark ve Dickinson, 1973; Duff ve Truhlar, 1975; Billing, 1975; Billing, 1977; Billing, 1978; Jendrek, 1979; Clary, 1987; Erkoç, vd., 1980; Lee, 1999; Zhao, vd., 1999). 64 bit veya daha yüksek modda çalışan gelişmiş bilgisayarların ortaya çıkmasıyla birlikte, atomlar arasındaki etkileşmeleri kuantum mekaniksel olarak hesaplayan “self-consistent field”, “Hartree Fock” ve “ab initio” metodu gibi yeni metotlar geliştirildi (Hirst, 1985; Bransden ve Joachin, 1989; Henriksen, vd., 1992; Tao, 1994; Beck, vd., 2000). Tamamen kuantum mekaniksel olan bu metotlar kullanılarak bir çok atom-molekül ve molekül-molekül sistemi için etkileşme potansiyelleri türetilmiştir. Reaksiyon dinamiğinin gelişmesi süresince, daha önce yarı-deneysel potansiyeller kullanılarak çalışılan birçok sistem kuantum mekaniksel potansiyeller kullanılarak tekrar çalışılmış ve genelde deneysel sonuçlarla tamamen uyumlu sonuçlar elde edilmiştir (Islam, vd., 1999; Roueff ve Zeipen, 1999).

Zamandan bağımsız kuantum metodu uzun yıllar reaksiyon dinamiğini (inelastik saçılma, reaktif saçılma ve foto-ayırışma) çalışmak için tek alternatif metot olmuştur. Ancak bu metot ile daha ziyade hafif atomları (H, He, Li, gibi) ihtiva eden sistemler çalışılmıştır (Kouri ve Mowrey, 1987; Clary, 1987). Zamandan bağımsız kuantum metodu temelde Çiftlenimli Kanal (Close Coupling) açılımına dayanmaktadır. Yani, dalga fonksiyonu bir takım bilinen fonksiyonlar cinsinden (Airy ve Diary fonksiyonları, küresel harmonikler ve Green fonksiyonları) seriye açılır. Bu açılım zamandan bağımsız Schrödinger denkleminde kullanılarak Hamiltonyen matrisi elde edilir. Hamiltonyen matrisi köşegen hale getirilerek enerji özdeğerleri ve açılım katsayıları belirlenir. Böylece saçılma dalga fonksiyonu belirlenmiş olur. Daha sonra saçılan dalga fonksiyonun asimptotik formundan saçılma genlikleri (S matrisi) belirlenir. Bu genliklerin mutlak kareleri kuantum seviyeleri arasındaki reaksiyon ihtimaliyetlerini verir. Çiftlenimli Kanal Metodunu ağır atomları içeren sistemlere uygulamak çok zordur. Bunun sebebi çok sayıda titreşim ve dönme enerji seviyesinin oluşu ve yakınsaklığı sağlamak için çok geniş sayıda baz vektörünün kullanılması

gereksinimidir. Bu nedenle, Çiftlenimli Kanal Metodu olarak bilinen zamandan bağımsız kuantum metodunu ağır atomları ihtiva eden moleküler sistemlere uygulamak için bazı yaklaşımları içinde bulunduran ve temelde Çiftlenimli Kanal Metoduna dayanan birçok yeni metot geliştirilmiştir. Bunların en çok bilineni, İndirgenmiş Boyut Yaklaşımı (Reduced Dimensionality Approximation), Centrifugal Sudden Yaklaşımı (Clary, 1987), Energy Sudden Yaklaşımı (Clary, 1987), Infinite Order Sudden Yaklaşımı (McGuire ve Kouri, 1974; Pack, 1974; Clary, 1987) ve Distorted Wave Yaklaşımıdır (Illinger ve Trindle, 1968; Levine, vd., 1970; Eno ve Balint-Kurti, 1979).

20. yüzyılın sonlarında zamana bağlı Schrödinger denkleminin de kimyasal reaksiyonlar için çözülebileceği ve bunun zamandan bağımsız kuantum metotlarına göre bir çok avantajının olduğu gösterildi (Kosloff ve Kosloff, 1983; Kosloff, 1988). Böylece zamana bağlı Schrödinger denkleminin çözümü için birkaç alternatif çözüm tekniği geliştirildi (Feit, vd., 1982; Aşkar ve Çakmak, 1978; Tal-Ezer ve Kosloff, 1984). Bu çözüm teknikleri kullanılarak, zamana bağlı kuantum dinamiğinin inelastik saçılma, reaktif saçılma ve foto-ayırışma problemlerine uygulanması için değişik metodlar geliştirildi. Bu metotlar üç gruba ayrılabilir. Bunlardan birincisi, Zhang ve Zhang tarafından geliştirilmiş olup, dalga fonksiyonun Çiftlenimli Kanal Açılımı'na dayanmaktadır (Zhang ve Zhang, 1994). Zamana bağlı Schrödinger denklemi çözülerek toplam reaksiyon ihtimaliyetleri elde edilmektedir (Ge ve Zhang, 1998). İkinci metot, Neuhauser ve Baer tarafından geliştirilen "Projector Operatör" metodudur. Bu metotta, reaksiyonun çıkış kanalı bir kompleks potansiyel ile kapatılmakta ve saçılma dalga fonksiyonlarının ürün molekülün öz vektörleri üzerindeki iz düşümleri alınarak toplam reaksiyon ihtimaliyetleri hesaplanmaktadır (Judson, vd., 1990; Neuhauser, vd., 1990; Neuhauser, vd., 1991). Üçüncü metot ise, Göğtaş ve Balint Kurti tarafından geliştirilen Fourier Grid Metodu'dur (Göğtaş, vd., 1994; Göğtaş, vd., 1997b). Bu metot ile zamana bağlı Schrödinger denkleminin bir tek çözümünden çarpışma enerjisinin geniş bir aralığı için bütün kuantum mekaniksel bilgiler elde edilebilmektedir. Fourier Grid metodu şimdiye kadar birçok reaktif saçılma ve foto-ayırışma problemlerine uygulanmış, deneysel ve zamandan bağımsız kuantum metodu ile tamamen uyumlu sonuçlar elde edilmiştir (Balint-Kurti, vd., 1991; Offer ve Balint-Kurti, 1994; Göğtaş, vd., 1996; Bulut, vd., 1999).

Bir atom ile iki atomlu bir molekülün inelastik saçılması; reaktif saçılma, inelastik saçılma ve foto ayrışma problemlerinin en basitidir. Bunun sebebi, birden fazla reaksiyon kanalının mevcut olduğu reaktif saçılma ve foto ayrışmanın tersine inelastik saçılmada bir tek reaksiyon kanalının açık olmasıdır. Buna rağmen, inelastik saçılma problemi şimdiye kadar temel düzeyde ele alınmış ve klasik, yarı klasik ve zamandan bağımsız kuantum metotlar bir takım yaklaşımlar ile beraber hafif atomları içeren sistemlere uygulanabilmektedir. Bu sistemlerden en çok çalışılan $\text{He}+\text{H}_2$ inelastik saçılma problemi. Bu sistem ilk olarak Secrest ve Johnson tarafından ele alınmıştır (Secrest ve Johnson, 1966). Bu çalışmada, kolineer bir model düşünülmüş ve H_2 molekülünün bir harmonik osilatör olduğu kabul edilmiştir. Daha sonra aynı sistem, harmonik olmayan bir potansiyel olan Morse potansiyeli kullanılarak çalışılmıştır (Clark ve Dickinson, 1973; Duff ve Truhlar, 1975). $\text{He}+\text{H}_2$ sistemi için ab initio potansiyel enerji yüzeyi hesaplandıktan sonra (Farantos, vd., 1984; Varandas ve Brandao, 1986; Muchnick ve Russek, 1994); klasik, yarı-klasik ve zamandan bağımsız kuantum metotlarına dayanan birçok çalışma yapılmıştır (Balint-Kurti, vd., 1993; Gray, vd., 1999; Bradley, vd., 1999; Balakrishnan, vd., 1999; Roueff ve Zeppen, 1999; Sakimoto, 1999).

Bu çalışmada Göğtaş ve Balint-Kurti tarafından geliştirilen Fourier Grid metodu ilk kez bir atom-iki atomlu molekül inelastik saçılma problemine uygulanmıştır. Daha önce reaktif saçılma ve foto ayrışma problemlerine uygulanmış olan Fourier Grid metodu, “Discrete Variable Representation” tekniği (Light, vd., 1985; Balint-Kurti ve Pulay, 1995) kullanılarak inelastik saçılma için daha kullanışlı hale getirilmiştir. Elde edilen algoritmalar $\text{He}+\text{H}_2(v) \rightarrow \text{He}+\text{H}_2(v')$ inelastik saçılma problemine uygulanarak test edilmiştir.

2. SAÇILMA PROBLEMİNİN İNCELENDİĞİ METOTLAR

Atom-molekül veya molekül-molekül etkileşimleri gibi kimyasal olayların incelenmesi için bir çok metot geliştirilmiştir. Bu metotlar genel olarak; klasik yörünge metodu, yarı-klasik metot, zamandan bağımsız kuantum metodu ve zamana bağlı kuantum metodu olarak sınıflandırılır.

2.1. Klasik Yörünge Metodu

Klasik yörünge metodunda hem gelen atomun hareketi hem de hedef molekülün hareketi klasik mekaniğin kanunları çerçevesinde ele alınıp incelenmektedir. Bunun için Newton veya Hamilton denklemleri, çeşitli başlangıç şartları kullanılarak çarpışma sistemi için çözülmektedir. Kolineer bir A+BC sistemi için Hamilton denklemi

$$\frac{\partial r}{\partial t} = \frac{\partial H(R,r)}{\partial P} \quad (2.1)$$

ve

$$\frac{\partial P}{\partial t} = -\frac{\partial H(R,r)}{\partial r} \quad (2.2)$$

ile verilmektedir. Burada, R gelen atom ile hedef molekülün kütle merkezi arasındaki mesafeyi, r molekülün bağ uzunluğunu, H(R,r) sistemin toplam enerjisini ve P lineer momentumu göstermektedir. Sistemin toplam enerjisi

$$H(R,r) = \frac{P^2}{2\mu} + V(R,r) \quad (2.3)$$

şeklinde ifade edilebilir. Burada, μ iki atomlu molekülün indirgenmiş kütlesi ve V(R,r) etkileşme potansiyelidir.

Klasik yörünge metodunda, atom-molekül etkileşme potansiyeli belirlendikten sonra (2.1) ve (2.2) denklemlerinin integrali alınarak relatif mesafe hesaplanmaktadır. Reaktif olmayan bir A+BC sistemi için etkileşme potansiyeli, gelen atom ile molekül arasındaki etkileşmeyi temsil eden bir itici potansiyel terimi ile iki atomlu molekülün atomları arasındaki etkileşmeyi temsil eden bir terimin toplamından ibarettir. İtici

potansiyel terimi, artan mesafe ile üstel olarak azalmaktadır. Bu nedenle, kolineer atom-molekül çarpışmasında genellikle gelen atom ile molekülün uzak atomu arasındaki etkileşme ihmal edilmektedir. Böylece, kolineer A+BC sistemi için etkileşme potansiyeli

$$V(R, r) = De^{-\alpha(R-R_E)} + V_0(r) \quad (2.4)$$

şeklinde ifade edilir (Shin, 1976; Göğtaş ve Kolsuz, 1991). Burada; D ve α potansiyel sabitleri, R_E denge mesafesi ve $V_0(r)$ iki atomlu molekülün etkileşme enerjisidir. Klasik yörünge metodunda genellikle hedef molekülün iç enerjisinin harmonik olduğu kabul edilmektedir. Böylece,

$$V_0(r) = \frac{1}{2}k(r - r_0)^2 \quad (2.5)$$

olur. Burada, k harmonik kuvvet sabiti ve r_0 BC molekülünün denge bağ uzunluğudur.

Denklem (2.1) ve (2.2) bir Taylor serisi açılımı kullanılarak çözülebilir. Taylor serisinde yüksek dereceden terimler ihmal edilirse (2.1) ve (2.2) denklemlerinin çözümleri sırasıyla,

$$r(t + \delta t) = r(t) + \frac{\partial H}{\partial P} \delta t \quad (2.6)$$

ve

$$P(t + \delta t) = P(t) - \frac{\partial H}{\partial P} \delta t \quad (2.7)$$

olur (Shin, 1976). Hedef molekülün bir harmonik osilatör olarak davrandığı kabul edilirse

$$H = \frac{P^2}{2\mu} + V'(R, r) + \frac{1}{2}k(r - r_0)^2 \quad (2.8)$$

olur. Böylece, Hamilton denklemleri

$$\frac{\partial r}{\partial t} = \frac{P}{\mu} \quad (2.9)$$

ve

$$\frac{\partial P}{\partial t} = -kr - \frac{\partial V'(R, r)}{\partial r} \quad (2.10)$$

olur. Eğer $\partial V'(R, r)/\partial r$ ihmal edilir ve bu değerler (2.6) ve (2.7) denklemlerinde kullanılırsa bu denklemlerin çözümü t_0 başlangıç zamanı ve t bitiş zamanı olmak üzere

$$r(t) - r_0 = B_f \sin(\omega t + \phi_f) \quad (2.11)$$

$$r(t_o) - r_0 = B_i \sin(\omega t + \phi_i) \quad (2.12)$$

şeklinde olur (Murrell ve Bosanac, 1989). Burada; B_f ve B_i başlangıç ve son durumlardaki titreşim genlikleri, ω osilatörün frekansı, ϕ_i ve ϕ_f ise başlangıç ve son durumdaki fazlardır. Titreşim enerji transferinin miktarı

$$\Delta E_{\phi_i} = \frac{1}{2} k (B_f^2 - B_i^2) \quad (2.13)$$

ile verilir. Enerji transferinin hesaplanması (2.1) ve (2.2) denklemlerin nümerik çözümlerini gerektirmektedir.

Taban durumundan birinci uyarılmış titreşim durumuna geçiş ihtimaliyeti

$$P_{01} = \frac{\Delta E}{\hbar \omega} \quad (2.14)$$

ile verilmektedir (Shin, 1976). Burada, $\hbar$ planck sabitidir. BC molekülü $\hbar \omega$ 'dan daha büyük enerji soğurabildiğinden (2.14) denklemi ihtimaliyetin 1'den daha büyük olabileceğini göstermektedir. Bu ise fiziksel olarak kabul edilemez. Bu nedenle

başlangıç şartları titreşim genliğinin çok büyük olmasını engeleyecek şekilde ayarlanır (Rapp ve Kassal, 1969; Shin, 1976). Klasik yörünge metodunda gelen atomun hızının yüksek olması enerji transferinin de yüksek olmasına sebep olur. Bu nedenden dolayı yüksek çarpışma enerjilerinde çok iyi sonuçlar elde edilmesine rağmen düşük çarpışma enerjilerinde iyi sonuçlar elde edilememektedir (Rapp ve Kassal, 1969).

Klasik yörünge hesaplamaları atom-molekül saçılma probleminde deneysel değerleri ve rezonans etkilerini açıklamakta yeterli olamamaktadır. Diğer taraftan çarpışma olayı tabiatında kuantum mekaniksel olduğu için klasik yörünge metodunda sıfır nokta enerjisi ve tünel olayı gibi pek çok olay açıklanamamaktadır.

2.2. Yarı-Klasik Metot

Klasik yörünge metodu BC molekülünün enerji seviyelerinin sürekli olduğu prensibine dayanmaktadır. Bu yüzden; titreşim kuantum durumları arasındaki geçiş ihtimaliyetleri tam olarak hesaplanamamaktadır. Yarı klasik yaklaşım hedef molekülün hareketini kuantum mekaniksel olarak hesaba katarken, aynı zamanda klasik yörünge yaklaşımının basit uygulanabilirliğinden faydalanmak için gelen atomun hareketini klasik olarak ele almaktadır. Yani, gelen atomun öteleme hareketi klasik olarak ele alınırken, hedef molekülün titreşim ve dönme hareketleri kuantum mekaniksel olarak ele alınmaktadır.

Perturbasyona uğramamış bir BC molekülü için zamana bağlı Schrödinger denklemini

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

ile verilir. Burada $\Psi^o(r,t)$ perturbe olmayan dalga fonksiyonudur. Bu denklemin çözümü

$$\Psi^o(r,t) = \sum_n a_n \phi_n^o(r) e^{-iE_n t / \hbar} \quad (2.16)$$

şeklinde bir seriye açılım ile verilebilir (Shin, 1976). Burada; a_n açılım katsayılarını, E_n ve ϕ_n ise sırasıyla hedef molekülün enerji öz değerleri ve öz fonksiyonlarını göstermektedir. Denklem (2.16) daki $\phi_n^0(r)$ öz fonksiyonları

$$H_0\phi_n^0 = E_n\phi_n^0 \quad (2.17)$$

denklemini sağlar. A atomu BC molekülüne yaklaşıncı molekül perturbasyona maruz kalır. Bu durumda sistemin hareketi

$$i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} = [H^0 + V(r,t)]\Psi \quad (2.18)$$

denklemini ile tanımlanabilir. Burada $V(r,t)$ perturbasyon enerjisidir. Perturbasyon enerjisinin A atomu ile BC molekülünün kütle merkezi arasındaki mesafeye olan bağımlılığı zaman cinsinden ifade edilmiştir. Çünkü bu mesafe zamana bağlı olarak değişmektedir. Denklem (2.18) in çözümünü elde etmek için Ψ dalga fonksiyonunu zamana bağlı $C_n(t)$ katsayıları ile ϕ_n^0 perturbe olmamış dalga fonksiyonları cinsinden

$$\Psi(r,t) = \sum_n C_n(t) \phi_n^0(r) e^{-iE_n t / \hbar} \quad (2.19)$$

olarak seriye açılabilir. $C_n(t)$ katsayıları herhangi bir j başlangıç durumundan bir n durumuna geçiş ihtimaliyeti ile ilgili bilgiyi içermektedir. Bu katsayıları elde etmek için denklem (2.19) da verilen dalga fonksiyonu denklem (2.18) de kullanılırsa bu durumda

$$i\hbar \sum_n \phi_n^0(r) e^{-iE_n t / \hbar} \frac{\partial C_n(t)}{\partial t} = V(R,r) \sum_n C_n(t) \phi_n^0(r) e^{-iE_n t / \hbar} \quad (2.20)$$

elde edilir. Bu denklemin her iki tarafı $\phi_j^{0*}(r)$ ile çarpılıp, r değişkenine bağlı olarak integrali alınırsa

$$\frac{\partial C_j}{\partial t} = -\frac{i}{\hbar} \sum_n C_n(t) V_{jn}(t) e^{i\Delta E_{jn}t/\hbar} \quad (2.21)$$

elde edilir. Burada

$$V_{jn}(t) = \int_{-\infty}^{+\infty} \phi_j^{0*}(r) V(r,t) \phi_n^0(r) dr \quad (2.22)$$

ve $\Delta E_{jn}=E_j-E_n$ dir. Bu denklemlerden görülebileceği gibi zamana bağlı katsayıların hesaplanması ilk önce denklem (2.22) ile verilen potansiyel matrisinin hesaplanmasını gerektirir. Daha sonra (2.21) denklemini sınır şartlarına göre çözülerek $C_n(t)$ katsayısı elde edilir. Böylece, perturbasyondan dolayı (A atomunun BC molekülüne yaklaşmasından dolayı) BC molekülünün j kuantum durumundan n kuantum durumuna uyarılma ihtimaliyeti

$$P_{j \rightarrow n} = |C_n(\infty)|^2 \quad (2.23)$$

ile belirlenir.

2.3. Zamandan Bağımsız Kuantum Metodu

Kimyasal reaksiyonlar temelde kuantum mekanikseldir. Bu nedenle, inelastik saçılma problemlerinin asıl kuantum mekaniksel metotlarla incelenmesi gerekir. Saçılma problemleri zamana parametrik olarak bağlı oldukları için zamana-bağlı Schrödinger denkleminin çözümünden faydalanmak daha avantajlıdır. Ancak, son yıllara kadar zamana bağlı Schrödinger denkleminin kimyasal reaksiyonlar için nasıl çözüleceği bilinmemekteydi. Bu yüzden, kimyasal reaksiyonları incelemek için zamandan-bağımsız Schrödinger denkleminin çözümüne dayanan bir çok teorik algoritma ve çözüm metodu geliştirilmiştir (Clary, 1987; Balakrishnan, vd., 1997).

Zamandan bağımsız Schrödinger denklemini çözmek için geliştirilen metotlar iki şekilde sınıflandırılır. Bunlardan ilki, varyasyon prensibine dayanan ve matrislerin köşegen hale getirilmesini gerektiren metottur. Bunun için sistemin hareketini

tanımlayan dalga fonksiyonu bir baz seti cinsinden seriye açılır. Sınır şartlarının uygulanması ve Hamiltonyen matrisinin köşegen haline getirilmesiyle açılım katsayıları ve enerji öz değerleri elde edilir. Bu açılım katsayılarının asimptotik davranışından saçılma genlikleri bulunur Bu genliklerin mutlak kareleri ise reaksiyon ihtimaliyetlerini verir. Bununla birlikte, reaksiyona giren atomların kütleleri ve sayıları arttıkça daha çok baz vektörünün kullanılması gerekir. Bu ise Hamiltonyen matrisinin boyutunu artırır ve köşegen hale gelmesini güçleştirir. İkinci çözüm şekli ise zamandan bağımsız Schrödinger denkleminin nümeriksel çözümüne dayanan tekrarlayıcı metottur.

Zamandan bağımsız kuantum metodunu kısaca izah etmek için bütün atomların aynı eksen üzerinde dizildiği kolineer çarpışma modelini düşünelim. Kolineer bir A+BC sistemi için zamandan-bağımsız Schrödinger denklemi Jacobi koordinatları cinsinden

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2\mu_R} \frac{\partial^2}{\partial R^2} - \frac{\hbar^2}{2\mu_r} \frac{\partial^2}{\partial r^2} + [V_0(r) + V(R, r)] \right\} \Psi(R, r) = E_T \Psi(R, r) \quad (2.24)$$

ile verilir. Burada R, A atomu ile BC molekülünün kütle merkezi arasındaki mesafe, r ise BC molekülünün bağ uzunluğudur. A+BC sistemin indirgenmiş kütlesi μ_R

$$\mu_R = \frac{m_A(m_B + m_C)}{m_A + m_B + m_C} \quad (2.25)$$

ve BC molekülün indirgenmiş kütlesi

$$\mu_r = \frac{(m_B \cdot m_C)}{(m_B + m_C)} \quad (2.26)$$

ile verilir. E_T , öteleme enerjisi $(\hbar^2 k^2 / 2\mu_R)$ ile BC molekülünün titreşim enerjisinin toplamından ibaret olup, k ise dalga sayısıdır. Kapalı Çiftlenim Metodunda (2.24) denkleminin çözümü için $\Psi(R, r)$ dalga fonksiyonu bilinen baz fonksiyonları cinsinden seriye açılır. Örneğin BC molekülünün titreşim öz fonksiyonları cinsinden

$$\Psi(R, r) = \sum_n \Psi_n(R) \phi_n(r) \quad (2.27)$$

olarak ifade edilebilir (Shin, 1976). Burada, BC molekülünün titreşim öz fonksiyonları $\phi_n(r)$ olup, iki atomlu molekül için

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu_r} \frac{\partial^2}{\partial r^2} + V_0(r) - \varepsilon_n \right] \phi_n(r) = 0 \quad (2.28)$$

şeklinde ifade edilen Schrödinger denkleminin çözülmesiyle hesaplanır (Göğtaş, vd., 1994).

Denklem (2.27) denklem (2.24) de kullanılırsa

$$\begin{aligned} & \sum_n \left[-\frac{\hbar^2}{2\mu_R} \frac{\partial^2}{\partial R^2} - \frac{\hbar^2}{2\mu_r} \frac{\partial^2}{\partial r^2} + V_0(r) + V(R, r) \right] \\ & \times \Psi_n(R) \phi_n(r) = E_T \sum_n \Psi_n(R) \phi_n(r) \end{aligned} \quad (2.29)$$

elde edilir. Denklem (2.29) yeniden düzenlenirse

$$\sum_n \left[-\frac{\hbar^2}{2\mu_R} \frac{\partial^2}{\partial R^2} - \frac{\hbar^2}{2\mu_r} k_n^2 + V(R, r) \right] \Psi_n(R) \phi_n(r) = 0 \quad (2.30)$$

bulunur. k_n dalga vektörü, toplam enerji ve iki atomlu molekülün titreşim enerji öz değerleri cinsinden

$$k_n = \sqrt{\frac{2\mu_r}{\hbar^2} [E_T - \varepsilon_n]} \quad (2.31)$$

olarak ifade edilebilir. Denklem (2.30)'u çözmek için denklemin her iki tarafı $\phi_j^*(r)$ ile çarpılıp integrali alınırsa,

$$\frac{\hbar^2}{2\mu_R} \left[\frac{d^2}{dR^2} + k_j^2 - \frac{2\mu_R}{\hbar^2} V_{jn} \right] \Psi_j(R) = 0 \quad (2.32)$$

elde edilir. Burada, V_{jn} elemanları

$$V_{jn} = \int_{-\infty}^{+\infty} \phi_j(r) V(R, r) \phi_n(r) dr \quad (2.33)$$

ile verilen potansiyel matrisidir. Zamandan bağımsız kuantum metodunda asıl zorluk, potansiyel veya genel anlamda Hamiltonyen matrisinin boyutlarının çok büyük olmasındandır. Kapalı Çiftlenim Metodu saçılma problemini bir sınır değer diferansiyel denkleminin çözümüne dönüştürür. Bu denklemin çözümü için en az iki sınır şartının bilinmesi gerekir. $R \rightarrow 0$ için etkileşme potansiyeli sonsuz olur. Dolayısıyla dalga fonksiyonu $\Psi(R \rightarrow 0) \rightarrow 0$ olmalıdır. $R \rightarrow \infty$ için ise etkileşme potansiyeli sıfır olur ve dalga fonksiyonu bir düzlem dalga olmak zorundadır. Eğer (2.27) denklemi ile verilen Kapalı Çiftlenim Açılımında N tane baz fonksiyonu kullanılırsa o zaman çözülmesi gereken N tane ikinci dereceden diferansiyel denklem var demektir. Denklem (2.31) saçılma olayında olduğu kadar (2.32) denkleminin çözümü için de önemli olan bir takım bilgiler içerir. $E_T > \epsilon_n$ olduğu zaman ϵ_n enerjili kuantum durumları açık kanal olarak adlandırılırlar. $E_T < \epsilon_n$ ise kuantum durumları kapalı kanal olarak adlandırılır. Bir kuantum kanalının açık veya kapalı olması, BC molekülünün söz konusu kanala uyarılıp uyarılamayacağını gösterir. Bu nedenle, (2.32) denkleminin asimptotik çözümü reaksiyonun sonuçlanacağı kuantum durumunun açık veya kapalı olması durumuna göre ayarlanmalıdır. Böylece, sistemin bir n başlangıç kuantum durumundan bir açık kanal olan bir n' kuantum durumuna geçişini temsil eden dalga fonksiyonu,

$$\Psi_n(R) = e^{-ik_n R} \delta_{nn'} - S_{nn'} \left(\frac{k_n}{k_{n'}} \right)^{1/2} e^{ik_{n'} R} \quad (2.34)$$

şeklinde ifade edilebilir (Murrell ve Bosanac, 1989). Burada, $S_{nn'}$ katsayıları saçılma matrisinin elemanlarını oluştururlar. S matrisinin elemanlarının mutlak karesi, sabit bir toplam enerji değeri için n ve n' kuantum durumları arasındaki geçiş ihtimaliyetlerini

$$P_{n \rightarrow n'}(E) = |S_{nn'}|^2 \quad (2.35)$$

verir.

Zamandan-bağımsız metodun bir çok avantajı vardır. Bu metotla doğrudan deneysel sonuçlarla karşılaştırılabilen sonuçlar elde edilebilir ve bir çarpışma enerjisi değeri için bütün kuantum seviyeleri arasındaki geçiş ihtimaliyetleri (S matrisinin bütün elemanları) bir defada hesaplanabilir. Ancak, ağır atomları içeren sistemlere uygulandığında (2.27) denklemi ile verilen Kapalı Çiftlenim Açılımında çok fazla baz fonksiyonun kullanılması gerekir. Bu ise, Hamiltonyen matrisinin boyutlarının artması anlamına gelir. Öyle ki çok gelişmiş bilgisayarlarda bile köşegen hale getirilmesi imkansız olan matrislerle karşılaşılabilir. Diğer bir dezavantajı ise, her bir çarpışma enerjisi için Schrödinger denkleminin çözülmesi ihtiyacıdır.

2.4. Zamana Bağlı Kuantum Metodu

Reaksiyon dinamiğinde zaman önemli bir parametredir. Bazı reaksiyonlar femto-saniye (10^{-15} s) mertebesindeki çok küçük zaman diliminde meydana geldikleri için bir takım bilgilerin deneysel olarak ölçülmesi çok güçtür. Bu nedenle, reaksiyon dinamiğinde zamanı içeren çözümlerin elde edildiği teorik çalışmalar oldukça önemlidir. Kuantum mekaniğinde temel hareket denklemi Schrödinger denklemidir. Schrödinger denkleminin çözümü olan dalga fonksiyonu sistemin hareketini temsil eder. Bundan dolayı dalga fonksiyonunun zamana bağlı olarak hesaplanması zamandan bağımsız çözümlere göre ilave bilgiler içerir. Zaman ve enerji uzayları birbirlerinin tersi olduklarından zamana bağlı çözümler enerji açısından da ilave bilgiler ihtiva eder. Örneğin, zamandan bağımsız dalga fonksiyonu bir tek enerji değerine karşılık gelirken, zamana bağlı dalga fonksiyonu belli bir enerji aralığını kapsar.

Zamana bağlı kuantum metodu bir başlangıç değer problemi olan zamana bağlı Schrödinger denkleminin çözümüne dayanmaktadır. Zamana bağlı Schrödinger

denkleminin bir tek çözümü bütün enerji aralığındaki kuantum mekaniksel bilgileri verir. Oysa, zamandan bağımsız kuantum metodunda zamandan bağımsız Schrödinger denklemi her bir çarpışma enerjisi için ayrı ayrı çözülmesi gerekir. Zamana bağlı kuantum metodunda, zamandan bağımsız hesaplamalarda karşılaşılan büyük matrislerin köşegen hale getirilmelerine gerek yoktur. Bu nedenle, ağır atomları ihtiva eden kuantum mekaniksel sistemlere uygulanması kolaydır. Zamana bağlı Schrödinger denkleminin bir başlangıç değer problemi olması problemin çözümünün sadece başlangıç dalga fonksiyonunun belirlenmesi ve bu dalga fonksiyonunun potansiyel enerji yüzeyi üzerinde yayılımının sağlanması anlamındadır.

Kimyasal reaksiyonlar için zamana bağlı Schrödinger denklemi bir model potansiyel kullanılarak ilk olarak Mazur ve Rubin tarafından çözülmüştür (Mazur ve Rubin, 1959). Daha sonra McCullough ve Wyatt kolineer bir reaksiyon için zamana bağlı Schrödinger denklemini çözmüşlerdir (McCullough ve Wyatt, 1969). Zamana bağlı kuantum metodunda asıl gelişme hızlı Fourier dönüşüm metodunun Kosloff tarafından kullanılmasıyla olmuştur (Kosloff ve Kosloff, 1983). Kosloff zamana bağlı Schrödinger denkleminin çözümünde karşılaşılan ve problemin en zor tarafı olan Hamiltonyen operatörünün etkisinin Fourier dönüşüm tekniğiyle yapılabileceğini gösterdi. Tal Ezer ve Kosloff aynı zamanda Schrödinger denkleminin çözümünde çok etkili bir metot olan Chebychev polinomları cinsinden bir açılıma dayanan bir teknik daha geliştirmişlerdir (Tal-Ezer ve Kosloff, 1984).

2.4.1. Zamana Bağlı Schrödinger Denkleminin Çözümü

Sadece çekirdeklerin hareketleri dikkate alındığında kolineer bir A+BC sistemi için Schrödinger denklemi en basit şekliyle,

$$\hat{H}\Psi(R, r, t) = E\Psi(R, r, t) \quad (2.36)$$

olarak yazılabilir. Burada, $\hat{H}$ sistemin toplam Hamiltonyen operatörünü, E ise toplam enerjisini ya da başka bir ifade ile enerji öz değerlerini ve $\Psi(R, r, t)$ ise öz fonksiyonları temsil etmektedir. Denklem (2.36) nın sağ tarafı

$$\hat{H}\Psi(R,r,t) = i\hbar \frac{\partial \Psi(R,r,t)}{\partial t} \quad (2.37)$$

şeklinde yazılabilir. $V(R,r)$ potansiyel enerji operatörü olmak üzere A+BC sistemi için Hamiltonyen operatörü

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2\mu_R} \nabla_R^2 - \frac{\hbar^2}{2\mu_r} \nabla_r^2 + V(R,r) \quad (2.38)$$

şeklinde kinetik ve potansiyel enerji operatörlerinin toplamı ile verilir. Burada, ∇^2 Laplace operatörüdür. Zamana bağlı Schrödinger denkleminin çözümü başlangıç dalga fonksiyonu $\Psi(R,r,t=0)$ olmak üzere

$$\Psi(R,r,\Delta t) = e^{\frac{-i\hat{H}\Delta t}{\hbar}} \Psi(R,r,t=0) \quad (2.39)$$

ile verilir. Burada Δt zaman adımıdır. Başlangıç dalga fonksiyonu üzerine uygulanmakta olan Hamiltonyen operatörü komütatif olmayan iki operatörü (kinetik ve potansiyel enerji operatörleri) içermektedir. Hamiltonyen operatörünün köşegen hale getirilmesi zamandan bağımsız Schrödinger denkleminin çözümünü gerektirdiğinden, Hamiltonyen operatörünü köşegen hale getirerek, (2.39) denklemini çözmek özellikle geniş boyutlu problemler için kolay değildir. Bunun yerine üstel ifade $(i\hat{H}\Delta t/\hbar)$ bir polinom cinsinden seriye açılabilir. Örneğin Taylor serisi cinsinden

$$e^{\frac{-i\hat{H}\Delta t}{\hbar}} = \left[1 + \left(\frac{-i\hat{H}\Delta t}{\hbar} \right) + \left(\frac{-i\hat{H}\Delta t}{\hbar} \right)^2 \left(\frac{1}{2!} \right) + \left(\frac{-i\hat{H}\Delta t}{\hbar} \right)^3 \left(\frac{1}{3!} \right) \dots \right] \quad (2.40)$$

şeklinde ifade edilebilir (Göğtaş, 1995). Böylece zamana bağlı Schrödinger denkleminin çözümü

$$\Psi(\mathbf{R}, \mathbf{r}, \Delta t) = \left\{ 1 - i \left\{ \hat{H} \Psi(\mathbf{R}, \mathbf{r}, 0) \right\} \left(\frac{\Delta t}{\hbar} \right) - \left\{ \hat{H} \left[\hat{H} \Psi(\mathbf{R}, \mathbf{r}, 0) \right] \right\} \left(\frac{\Delta t}{\hbar} \right)^2 \left(\frac{1}{2!} \right) \right. \\ \left. + i \left\{ \hat{H} \left[\hat{H} \left[\hat{H} \Psi(\mathbf{R}, \mathbf{r}, 0) \right] \right] \right\} \left(\frac{\Delta t}{\hbar} \right)^3 \left(\frac{1}{3!} \right) \dots \right\} \quad (2.41)$$

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

3. ZAMANA BAĞLI SCHRÖDİNGER DENKLEMİ İÇİN ÇÖZÜM METOTLARI

Zamana-bağlı kuantum metodu uzun yıllar Kulender ve Heller tarafından moleküler spektroskopideki çeşitli problemlere uygulandı (Kulender ve Heller, 1978). Zamana bağlı Schrödinger denklemi bir model potansiyel kullanılarak kolineer bir reaksiyon için (atomlar aynı doğrultuda dizilmiş) ilk olarak Mazur ve Rubin tarafından çözülmüştür (Mazur ve Rubin, 1959). Daha sonra McCullough ve Wyatt aynı kolineer reaksiyon için gerçek bir potansiyel enerji yüzeyini kullanarak zamana-bağlı Schrödinger denklemini çözdüler (McCullough ve Wyatt, 1969). McCullough ve Wyatt kinetik enerji operatörünün dalga fonksiyonu üzerinde operasyonunu hesaplamak için Sonlu Fark Metodunu ve dalga paketinin yayılımını sağlamak için de Crank-Nicholson tekniğini kullandılar. Aşkar ve Çakmak ikinci-dereceden diferansiyelleri ihtiva eden bir yayılım metodunun Crank-Nicholson yayılım metodu ile aynı sonuçları verdiğini ve bu yeni tekniğin çok daha hızlı olduğunu gösterdi (Aşkar ve Çakmak, 1978). Feit ve arkadaşları zamana bağlı Schrödinger denklemini çözmek için operatör ayırma metodu adı verdikleri bir metot geliştirdiler. Ayrıca, kinetik enerji operatörünün dalga fonksiyonu üzerindeki etkisini Fourier dönüşüm metodunu kullanılarak momentum uzayında hesapladılar (Feit, vd., 1982). Son yıllarda Kosloff ve Kosloff zamana-bağlı Schrödinger denkleminin hızlı Fourier metodu (Kosloff ve Kosloff, 1983; Leforestier, vd., 1991) ve Chebychev açılımı metodu kullanılarak çok etkin bir şekilde çözülebileceğini gösterdi (Tal-Ezer ve Kosloff, 1984).

Dalga fonksiyonunun zamana-bağlı yayılımında önemli iki problem ortaya çıkmaktadır. Bu problemlerden birincisi, femto saniye mertebesindeki çok küçük zaman adımlarını kullanarak çok geniş zaman aralıklarına kadar yayılımın tekrarlanması ihtiyacı, ikincisi ise dalga fonksiyonu üzerinde Hamiltonyen operatörünün tekrarlanan operasyonudur. Günümüzde güçlü bilgisayarların kullanım alanına girmesi ile bu problemlerin çözümü büyük ölçüde mümkün olmuştur (Göğtaş, 1995). Bu bölümde, sadece bir boyutta zamana-bağlı Schrödinger dalga denklemi ele alınarak, en yaygın olarak kullanılan yayılım metotları üzerinde durulup avantajları ve dezavantajları kısaca tartışılacaktır.

3.1. İkinci Dereceden Diferansiyel Metodu

Denklem (2.39)'de görüldüğü gibi $e^{[-i\hat{H}t]}$ operatörü $t=0$ anındaki dalga fonksiyonunu t anındaki dalga fonksiyonuna dönüştürür. Aşkar ve Çakmak $e^{[-i\hat{H}t]}$ operatörünün başlangıç dalga fonksiyonu üzerindeki operasyonunun Taylor açılımından faydalanılarak yapılabileceğini ve bunun için sadece,

$$e^{[-i\hat{H}\Delta t]} = 1 - i\hat{H}\Delta t \quad (3.1)$$

şeklindeki lineer terimlerin kullanılmasının yeterli olacağını gösterdiler (Aşkar ve Çakmak, 1978). Eğer Δt zaman adımı için üstel operatör

$$\hat{U}(\Delta t) = e^{[-i\hat{H}\Delta t]} \quad (3.2)$$

olarak seçilirse kompleks eşleniği

$$\hat{U}^+(\Delta t) = e^{[i\hat{H}\Delta t]} \quad (3.3)$$

olur. Böylece yalnız r ve t 'nin fonksiyonu olan bir dalga fonksiyonu için

$$\psi(r, t + \Delta t) = \hat{U}(\Delta t)\psi(r, t) \quad (3.4)$$

$$\psi(r, t - \Delta t) = \hat{U}^+(\Delta t)\psi(r, t) \quad (3.5)$$

ifadeleri yazılabilir. Denklem (3.4)'den (3.5) denklemini çıkartılırsa

$$\psi(r, t + \Delta t) - \psi(r, t - \Delta t) = \{e^{[-i\hat{H}\Delta t]} - e^{[i\hat{H}\Delta t]}\}\psi(r, t) \quad (3.6)$$

elde edilir. Buradan, $e^{-i\hat{H}\Delta t}$ ve $e^{i\hat{H}\Delta t}$ terimleri Taylor serisine açılıp lineer terimin dışındaki diğer terimler ihmal edildiğinde,

$$\psi(r, t + \Delta t) = \psi(r, t - \Delta t) - 2i\hat{H}\Delta t\psi(r, t) \quad (3.7)$$

bulunur. Denklem (3.7) den görülebileceği gibi ikinci-dereceden yayılım metodunda t ve $t - \Delta t$ anındaki dalga fonksiyonları bilinirse, $\psi(r, t + \Delta t)$ 'nin değeri bulunabilir. Herhangi bir $\psi(r, t_0)$ dalga fonksiyonu ile başlayarak (3.7) denkleminin çözülebilmesi için $\psi(r, t_0 + \Delta t)$ 'nin ilk değeri Taylor serisine açılımda yüksek dereceden terimlerin kullanılması ile hesaplanmaktadır. Daha sonraki terimler ise bir tekrarlama bağıntısı olan (3.7) denkleminin kullanılmasıyla hesaplanır. Bu yayılım metodu hem Aşkar ve Çakmak tarafından geliştirilen Sonlu-Fark metodunda hem de Kosloff tarafından geliştirilen Fourier Dönüşüm metodunda yayılım tekniği olarak uzun yıllar kullanılmıştır. Hamiltonyen operatörü Hermityen olduğu zaman ikinci-dereceden yayılım metodunda hem dalga fonksiyonunun normu hem de enerji korunmaktadır. Yani;

$$\langle \psi(r, t) | \psi(r, t + \Delta t) \rangle = \langle \psi(r, t - \Delta t) | \psi(r, t) \rangle = \text{sabit} \quad (3.8)$$

$$\langle \psi(r, t - \Delta t) | \hat{H} | \psi(r, t) \rangle = \text{sabit} \quad (3.9)$$

dır. Ayrıca, ikinci-dereceden yayılım metodunda zaman adımı (Δt) yeterince küçük olduğu zaman $\left(\Delta t \ll \frac{\hbar}{E_{\max}} \right)$ çözümün kararlı olduğu ve pratikte $\Delta t \ll \frac{0.2\hbar}{E_{\max}}$ seçiminin iyi sonuçlar verdiği, ancak Taylor açılımındaki yüksek dereceden terimlerin ihmal edilmesinden dolayı hataların zamanla arttığı bulunmuştur (Mahaparata ve Sathiyamurthy, 1997).

Genellikle nümerik uygulamalarda zamana-bağlı Schrödinger denkleminin çözümünde sonlu koordinat grid'leri kullanılmaktadır. Diğer taraftan doğru sonuçların elde edilmesi için dalga fonksiyonunun yeterli zaman yayılımının sağlanması gerekir. Uzun zaman yayılımı neticesinde yüksek kinetik enerjili dalga fonksiyonu bileşenleri grid sonlarına daha erken ulaşip istenmeyen yansımalarla sebep olabilmektedir. Bu bakımdan sonlu bir grid'in sonunda dalga fonksiyonunun yansımalarını engellemek için

bir negatif kompleks potansiyel engeli kullanılır. İkinci-dereceden yayılım metodunda böyle bir potansiyelin kullanılıp kullanılmayacağını göstermek için Hamiltonyen operatörüne $-iV_0$ şeklinde bir negatif kompleks potansiyel ilave edildiğinde denklem (3.7) aynı zamanda,

$$\psi(r, t + \Delta t) = [e^{iH\Delta t} - 2iH\Delta t] \psi(r, t) \quad (3.10)$$

şeklinde de yazılabilir. Bu denklemdeki operatör kısmı,

$$Q = e^{iH\Delta t} - 2iH\Delta t \quad (3.11)$$

olsun. Bu ifadede H yerine $H-iV_0$ yazılırsa

$$Q = e^{i(H-iV_0)\Delta t} - 2i(H-iV_0)\Delta t \quad (3.12)$$

olur. Bu operatörün kompleks eşleniği ile çarpımı,

$$QQ^+ = e^{2V_0\Delta t} - 4V_0\Delta t \quad (3.13)$$

dir. $t + \Delta t$ anındaki dalga fonksiyonunun normunda QQ^+ değeri yerine yazılırsa,

$$\begin{aligned} \langle \psi(r, t + \Delta t) | \psi(r, t + \Delta t) \rangle &= \langle Q\psi(r, t) | Q\psi(r, t) \rangle \\ &= \langle \psi(r, t) | Q^+ Q | \psi(r, t) \rangle \\ &= \langle \psi(r, t) | [e^{2V_0\Delta t} - 4V_0\Delta t] | \psi(r, t) \rangle \end{aligned} \quad (3.14)$$

olacaktır. Bu denklemde, $\Delta t \rightarrow \infty$ için $e^{2V_0\Delta t} \rightarrow \infty$ olur. Buradan açıkça görülmektedir ki kompleks bir potansiyelin kullanılması ile normdaki hata üstel olarak artacaktır.

Normalizasyonun artması ise kuantum fiziğinin postulatlarına aykırı olduğundan bu metot kompleks bir potansiyelin kullanılmasına imkan vermemektedir.

3.2. Operatör Ayırma Metodu

Zamana bağlı Schrödinger denklemini çözmek için Feit ve arkadaşları tarafından Fourier dönüşüm tekniğine dayanan operatör ayırma tekniği adı verilen bir metot geliştirildi (Feit, vd., 1982). Bu metot kinetik ve potansiyel enerji operatörlerinin dalga fonksiyonu üzerindeki etkilerinin, operatörlerin diyagonal oldukları uzayda yapılması ilkesine dayanmaktadır. Denklem (2.38)'de $\hat{H}$ operatörü yerine $\hat{H} = \hat{T} + \hat{V}$ kullanılırsa,

$$\psi(r, t) = e^{-i[\hat{T} + \hat{V}]t} \psi(r, t = 0) \quad (3.15)$$

elde edilir. Kinetik enerji operatörü koordinat uzayında ikinci dereceden bir diferansiyel operatördür. Bu nedenle denklemin bu hali ile çözümü güçtür. Ancak, momentum uzayında kinetik enerji operatörünün bir skaler çarpım operatörü olması özelliğinden faydalanılarak (3.15) denkleminin çözümü basitleştirilebilir. Operatör ayırma metodunda (3.15) denklemindeki üstel ifade parçalanarak,

$$\psi(r, t) = e^{-i\hat{T}t} e^{-i\hat{V}t} \psi(r, t = 0) \quad (3.16)$$

şeklinde yazılmaktadır. Ayrıca kinetik veya potansiyel enerji operatörleri tekrar parçalara bölünebilir. Kinetik enerji operatörünün bölünmesi ile t anındaki dalga fonksiyonu,

$$\psi(r, t) = e^{-i(T/2)t} e^{-i\hat{V}} e^{-i(T/2)t} \psi(r, t = 0) \quad (3.17)$$

olarak yazılır. Benzer şekilde, potansiyel enerji operatörü de bölünebilir. Kinetik enerji operatörü momentum uzayında bir lokal çarpım operatörü olduğu için (3.17) denkleminde dalga fonksiyonu önce momentum uzayına dönüştürülür, $e^{-i(T/2)t}$ ile çarpıldıktan sonra geri koordinat uzayına dönüştürülür. Daha sonra koordinat uzayında

e^{-iVt} ile çarpıldıktan sonra tekrar momentum uzayına dönüştürülür ve $e^{-i(T/2)t}$ ile çarpıldıktan sonra sonuç koordinat uzayına dönüştürülür. Böylelikle, kinetik enerji operatörünün etkisi

$$e^{-i(T/2)t}\psi(r, t=0) = Ze^{-i(K/2)t}Z^+\psi(r, t=0) \quad (3.18)$$

şeklinde yazılabilir. Burada $Z^+ = N^{-(1/2)}e^{ik_r r}$ şeklindeki matris elemanlarına sahip Fourier dönüşüm matrisi, $K = \frac{\hbar^2 k_r^2}{2m}$ elemanlarına sahip kinetik enerjidir. Operatör ayırma metodu yaklaşımında hata $(\Delta t)^3$ ile orantılı olduğundan, Δt 'nin değeri yeteri kadar küçük $(\Delta t < \frac{\pi\hbar}{3\Delta V})$ seçilirse iyi sonuçlar elde edilmektedir (Mahapatra ve Sathiyamurthy, 1997). Burada, $\Delta V = V_{\max} - V_{\min}$ olup potansiyel aralığını belirler. Bu metot ayrıca koordinat gridi sonlarından dalga fonksiyonunun yansımasını engelleyen bir negatif kompleks potansiyelin kullanılmasına imkan verir. Bir önceki metoda benzer şekilde Hamiltonyen operatörüne $-iV_0$ terimi ilave edilip yeni bir tanımlama ile üstel ifade,

$$Q = e^{-i(T/2)t}e^{-iV_0t}e^{-iV_0t}e^{-i(T/2)t} \quad (3.19)$$

halini alır. Bu eşitlik negatif kompleks eşleniği ile çarpıldıktan sonra dalga fonksiyonun normu,

$$\begin{aligned} \langle \psi(r, t) | \psi(r, t) \rangle &= \langle \psi(r, t=0) | Q^* Q | \psi(r, t=0) \rangle \\ &= \langle \psi(r, t=0) | e^{-2iV_0t} | \psi(r, t=0) \rangle \end{aligned} \quad (3.20)$$

şeklinde olmaktadır. Denklem (3.20)'de görüldüğü gibi dalga fonksiyonunun normu üstel olarak azalmaktadır. Bu metot, negatif bir kompleks potansiyel engelinin kullanılmasına imkan verdiği için ikinci-dereceden yayılım metoduna göre daha

kullanışlı bir metottur. Ayrıca, bu metotta norm kısa yayılım zamanları için tam olarak korunur.

3.3. Chebychev Polinomları Cinsinden Açılım Metodu

Şimdiye kadar görüldüğü gibi zamana-bağı Schrödinger denklemini çözmenin yolu $e^{-i\hat{H}\Delta t}$ operatörünü en uygun polinomların bir serisi cinsinden açmaktır. Tal-Ezer ve Kosloff böyle bir açılımda en iyi polinomların kompleks Chebychev polinomları olabileceğini gösterdi (Tal-Ezer ve Kosloff, 1984). Üstel operatör, kompleks Chebychev polinomları cinsinden

$$e^{-i\hat{H}\Delta t} \equiv \sum_{n=0}^N a_n P_n(-i\hat{H}_{norm}) \quad (3.21)$$

seriye açılabilir (Tal-Ezer ve Kosloff, 1984). Burada, a_n açılım katsayılarını ve P_n ise kompleks Chebychev polinomlarını göstermektedir. Kompleks Chebychev polinomları argümanlarının $-i$ ile $+i$ aralığında olması durumunda tanımlıdır. Bu nedenle, Hamiltonyen operatörünün uygun olarak skalalandırılması gerekir. Eğer Hamiltonyen operatörü, öz değerleri -1 ile $+1$ aralığında olacak şekilde skalalandırılırsa bu şart sağlanmış olur. Bu skalalandırma Hamiltonyen operatörünün,

$$\hat{H}_{norm} = \frac{\hat{H} - \hat{I}\left(\frac{1}{2}\Delta E + V_{min}\right)}{\frac{1}{2}\Delta E} \quad (3.22)$$

şeklinde ifade edilmesiyle sağlanır. Burada $\hat{I}$ birim operatör ve $\Delta E = E_{max} - E_{min}$ olup, asıl Hamiltonyen operatörünün öz değer aralığını göstermektedir.

Hamiltonyen operatörünün bu şekilde skalalandırılması enerji spektrumunun en fazla -1 ile $+1$ arasında değerler almasını sağlar. Toplam enerjinin maksimum ve minimumu

$$E_{\max} = V_{\max} + \frac{p_{\max}^2}{2m} \quad (3.23)$$

ve

$$E_{\min} = V_{\min} \quad (3.24)$$

şeklinde ifade edilir. Burada $V_{\max}$ ve $V_{\min}$ sırası ile potansiyel gridinin maksimum ve minimumunu ve $P_{\max}$ ise maksimum momentumu temsil etmektedir. Bu tanımlama ile zaman yayılım operatörü,

$$e^{-i\hat{H}\Delta t} = e^{-i\left(\frac{\Delta E}{2} + V_{\min}\right)\Delta t} \sum_{n=0}^N a_n \left(\frac{\Delta E \Delta t}{2}\right) P_n(-i\hat{H}_{norm}) \quad (3.25)$$

durumuna indirgenir. Böyle bir açılımda toplamın sınırının sonlu olması gerekir. Bu sınırlama uygun açılım fonksiyonlarının seçilmesiyle sağlanabilir. Bunun için en uygun fonksiyonlar Bessel fonksiyonlarıdır. Bessel fonksiyonları (a_n), n artıkça üstel olarak azalmakta ve n argümanlarının değerine $(\Delta E \Delta t / 2)$ eşit olduğu zaman sifira gitmektedirler. Dolayısıyla açılım katsayılarının, $a_n \left(\frac{\Delta E}{2} \Delta t\right)$ Bessel fonksiyonları olarak alınması toplamın sınırını da belirlemiş olur. O zaman a_n katsayılarını birinci mertebeden Bessel fonksiyonları cinsinden,

$$a_0(\xi) = J_0(\xi) \quad (3.26)$$

$$a_n(\xi) = 2J_n(\xi) \quad (3.27)$$

olarak yazılabilir. Bu durumda $t_0 + \Delta t$ anındaki dalga fonksiyonu ise

$$\psi(r, t_0 + \Delta t) = e^{-i\left[\frac{\Delta E}{2} + V_{\min}\right]\Delta t} \sum_{n=0}^N a_n \left[\frac{\Delta E}{2} \Delta t\right] P_n(-i\hat{H}_{norm}) \psi(r, t_0) \quad (3.28)$$

ile verilir. Bessel fonksiyonları $n) \frac{\Delta E}{2} \Delta t$ olduğu zaman sıfıra gittiği için açılımdaki terimlerin toplam sayısı $N \approx \frac{\Delta E}{2} \Delta t$ olarak alınabilir. Denklem (3.28) de görüldüğü gibi Chebychev polinomları cinsinden dalga fonksiyonunun yayılımı, her bir zaman adımı için $P_n(-i\hat{H}_{norm})$ operatörünün başlangıç dalga fonksiyonu üzerinde N defa operasyonunu gerektirmektedir. Bu operasyon, Chebychev polinomları cinsinden üç-terimli bir tekrarlama ifadesi kullanılarak

$$\Phi_{n+1} = -2i\hat{H}_{norm}\Phi_n + \Phi_{n-1} \quad (3.29)$$

şeklinde gerçekleştirilebilir. Burada $\Phi_n = P_n(-i\hat{H}_{norm})\psi(r, t_0)$ dır. Tekrarlama bağıntısının başlatılması için (3.29) denkleminde iki terimin bilinmesi gerekir. Eğer,

$$\Phi_0 = \psi(r, t_0) \quad (3.30)$$

ve

$$\Phi_1 = -i\hat{H}_{norm}\psi(r, t_0) \quad (3.31)$$

alınırsa, serinin kalan terimleri (3.29) denkleminde hesaplanabilir.

Chebychev polinomları cinsinden açılım metodunda genlik ve fazdaki hata Hamiltoniye'nin bütün enerji öz değerleri üzerinde eşit dağılmaktadır. Bu nedenle, bu metot diğer metotlara göre daha doğru sonuçları vermektedir (Tal-Ezer ve Kosloff, 1984). Bu açılımda dalga fonksiyonunun normu ve enerjisi korunmaz.

Metot dalga fonksiyonunun koordinat gridi sonlarından yansımaları engellemek için kullanılan kompleks yok edici potansiyellerin kullanılmasına izin verir (Balint-Kurti, vd., 1993; Göğtaş, 1995).

3.4. Hamiltonyen Operatörünün Etkisinin Hesaplanması

Bütün yayılım metotlarında görüldüğü gibi dalga fonksiyonun zamana-bağlı yayılımı Hamiltonyen operatörünün dalga fonksiyonu üzerine defalarca operasyonunu

gerektirmektedir. Bu nedenle, zamana-bağı Schrödinger denklemini çözmek için başlangıç dalga fonksiyonu üzerinde Hamiltonyen operatörünün operasyonunun bir etkin yolunun bulunması gerekir. Hamiltonyen operatörünün komütatif olmayan kinetik ve potansiyel enerji operatörlerini içermesi işlemin kolay olmadığını göstermektedir. Hamiltonyen operatörünü oluşturan kinetik ve potansiyel enerji operatörleri aynı uzayda diyagonal hale getirilemezler.

Ancak, bu operatörlerin her birinin dalga fonksiyonu üzerine operasyonu, diyagonal oldukları uzayda yapılabilir (Koslof ve Kosloff, 1983). Örneğin, potansiyel enerji operatörü koordinat uzayında skaler bir büyüklük olup lokal bir karaktere sahiptir. Yani, dalga fonksiyonu üzerindeki operasyonu, sadece potansiyelin koordinat uzayında bir noktadaki değerinin o noktada dalga fonksiyonunun aldığı değer ile çarpılmasını gerektirir. Diğer taraftan, radyal kinetik enerji operatörü koordinat uzayında ikinci dereceden bir diferansiyel operatördür ve bu nedenle dalga fonksiyonu üzerine etkisinin hesaplanması çok zordur. Ancak, radyal kinetik enerji operatörü momentum uzayında lokal karaktere sahip skaler bir büyüklüktür. Bu nedenle, radyal kinetik enerji operasyonu momentum uzayında yapılabilir. Bunun için dalga fonksiyonunun koordinat uzayından momentum uzayına dönüştürülmesi ve kinetik enerjinin momentum uzayında hesaplanan değeri ile çarpıldıktan sonra tekrar koordinat uzayına dönüştürülmesi gerekmektedir. Bu amaç için çok hızlı çalışan Fourier dönüşüm algoritmalarına ihtiyaç duyulmaktadır.

Hamiltonyen operatörünün dalga fonksiyonu üzerine operasyonunu hesaplamak için Fourier Dönüşüm Tekniği ve Sonlu Fark Metodu olmak üzere iki metot kullanılabilir.

3.4.1. Fourier Dönüşüm Tekniği

Hamiltonyen operasyonunu gerçekleştirmek için kullanılan Fourier dönüşüm tekniği ilk olarak Feit ve arkadaşları tarafından zamana bağlı Schrödinger denkleminin çözümü için kullanılmıştır (Feit, vd., 1982). Daha sonra, alternatif bir şekli Kosloff tarafından geliştirilmiştir (Koslof ve Kosloff, 1983). Kosloff'un tekniğinde sürekli değişkenler kesikli değişkenler ile yer değiştirmiştir. Yani, koordinat uzayındaki $\partial^2/\partial r^2$ türevi momentum uzayında (ik) gibi skaler bir çarpıma dönüşmektedir. Fourier metodunun temel stratejisi, Hamiltonyen operatöründeki her bir operatörü lokal olarak

hesaplamaktır. Başka bir ifade ile, bir operatörün dalga fonksiyonu üzerindeki operasyonu bu operatörün bir skaler büyüklük olduğu gösterimde hesaplanmaktadır. Eğer Hamiltonyen operatörü açık olarak zamana bağlı değil ise bir kinetik enerji ve potansiyel enerji operatörünün toplamı olarak

$$\hat{H} = \hat{T} + V(\hat{r}) \quad (3.32)$$

şeklinde ifade edilebilir. Koordinat uzayında (3.32) denkleminin dalga fonksiyonu üzerindeki operasyonu

$$\hat{H}\psi(r,t) = \hat{T}\psi(r,t) + V(\hat{r})\psi(r,t) \quad (3.33)$$

olur. Burada, $\hat{T}$ kinetik enerji operatörü $V(\hat{r})$ ise potansiyel enerji operatörüdür. Bu iki operatör komütatif olmadıklarından aynı uzayda (koordinat ve momentum uzayında) diyagonal hale getirilemezler (Tal-Ezer ve Kosloff, 1984).

Potansiyel enerji operatörü en iyi koordinat uzayında ifade edilebilir ve bu uzayda,

$$\langle r' | V(\hat{r}) | r \rangle = V(r) \delta(r - r') \quad (3.34)$$

şeklinde skaler bir operatördür. Potansiyel enerji operatörünün dalga fonksiyonu üzerindeki operasyonu, bütün koordinat uzayı grid noktalarındaki potansiyel enerji ve dalga fonksiyonunun aldığı değerlerin çarpılmasını gerektirir. Bu durum

$$V(\hat{r})\psi(r,t) = V(r_i)\psi(r_i,t) \quad (3.35)$$

şeklinde gösterilir. Öte yandan, kinetik enerji operatörü koordinat uzayında lokal olmayan bir karaktere sahip olup momentum uzayında lokal çarpım operatörüdür. Kinetik enerji operatörünün momentum uzayındaki değeri ise;

$$\langle k' | \hat{T} | k \rangle = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} \delta(k - k') \quad (3.36)$$

ile ifade edilmektedir. Fourier dönüşüm metodunda amaçlanan kinetik enerjinin dalga fonksiyonu üzerindeki operasyonu momentum uzayında gerçekleştirmektir. Bunun için koordinat uzayındaki dalga fonksiyonun $\psi(r,t)$ momentum uzayına dönüştürülmesi gerekir. Bu dönüşüm,

$$\psi(k,t) = \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-ikr} \psi(r,t) dr \quad (3.37)$$

ifadesi ile yapılabilir. Böylece radyal kinetik enerji operatörünün momentum uzayında operasyonu, aynı momentum grid noktası üzerinde kinetik enerji ve dalga fonksiyonun aldığı değerlerin çarpımı olarak,

$$\begin{aligned} \hat{T}(k_1) \psi(k_1,t) &= \frac{\hbar^2 k_1^2}{2m} \psi(k_1,t) \\ &= \psi'(k_1,t) \end{aligned} \quad (3.38)$$

şeklinde gösterilir. Momentum uzayındaki kinetik enerji operasyonundan sonra sonuç

$$\psi''(r,t) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{ikr} \psi'(k,t) dk \quad (3.39)$$

şeklinde ters Fourier dönüşümü ile geri koordinat uzayına dönüştürülür. Yukarıdaki denklemler birleştirilirse radyal kinetik enerjinin dalga fonksiyonu üzerinde operasyonu

$$T(\hat{r})\psi(r,t) = \frac{\hbar^2}{2m} \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{k=-\infty}^{k=\infty} k^2 e^{ikr} \left[\frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{k=-\infty}^{k=\infty} e^{-ikr} \psi(r,t) dr \right] dk \quad (3.40)$$

şeklinde tanımlanır.

3.4.1.1. Sürekli Değişkenlerden Kesikli Değişkenlere Geçiş

Denklem (3.40)'da verilen işlemlerin yapılabilmesi için değişkenlerin sürekli uzaylarının kesikli ve düzenli bir grid ile değiştirilmesi gerekmektedir. Örneğin, sürekli olan koordinat ve zaman uzayları nümerik uygulamada kesikli birer düzenli grid ile yer değiştirir. Böylece, dalga fonksiyonu koordinat uzayında bu düzenli grid noktaları üzerinde hesaplanır. Bunun için sürekli bir değişken olan yer değiştirme vektörü r , N tane kesikli değer (r_j) ile

$$r_j = j\Delta r \quad (3.41)$$

yer değiştirmelidir. Burada, Δr grid noktaları arasındaki mesafe olup, grid uzunluğu $L = N\Delta r$ dir. Ayrıca, koordinat uzayında seçilen grid büyüklüğü ve aralığına bağlı olarak momentum uzayındaki grid büyüklüğü $\Delta k = \frac{2\pi}{L}$ ile tanımlanır.

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

$$k_{\min} = \frac{N\pi}{L}, \quad k_{\max} = \left| \frac{N\pi}{L} \right| \quad (3.42)$$

ile tanımlanır. Momentum vektörünün bu kesikli grid üzerinde alacağı değerler

$$k_l = l\Delta k - k_{\min} \quad (3.43)$$

ifadesi ile hesaplanır. Koordinat ve momentum uzaylarındaki sürekli dalga fonksiyonları ile onların kesikli değerleri arasındaki ilişki sırası ile

$$\psi(r_j, t) = (\Delta r)^{-\frac{1}{2}} \psi_j(t) \quad (3.44)$$

$$\psi(k_l, t) = (\Delta k)^{\frac{-1}{2}} \Phi_l(t) \quad (3.45)$$

şeklinde ifade edilir. Böylece dalga fonksiyonu koordinat uzayından momentum uzayına

$$\begin{aligned} \psi(k_l, t) &= \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \sum_{j=1}^N e^{\left(\frac{-i2\pi j l}{N}\right)} \psi(r_j, t) \Delta r \\ &= \left(\frac{L}{2\pi}\right)^{\frac{1}{2}} \left[\left(\frac{1}{N}\right)^{\frac{1}{2}} \sum_{j=1}^N e^{\left(\frac{-i2\pi j l}{N}\right)} \psi_j(t) \right] \end{aligned} \quad (3.46)$$

ifadesi ile nümerik olarak dönüştürülebilir. Ters Fourier dönüşümü ise

$$\psi_j = \left(\frac{L}{2\pi}\right)^{\frac{1}{2}} \left[\left(\frac{1}{N}\right)^{\frac{1}{2}} \sum_{l=1}^N e^{\left(\frac{+i2\pi j l}{N}\right)} \psi_l(t) \right] \quad (3.47)$$

bağıntısı ile yapılabilir.

Fourier dönüşümü metodu nümerik olarak çok etkilidir ve optimize edilmiş programlar birçok bilgisayarın kütüphanelerinde mevcuttur. Böylece, zamana-bağılı Schrödinger denkleminde gerekli olan ve defalarca tekrarlanan Hamiltonyen operasyonu çok zor olan diferansiyeller alınmaksızın gerçekleştirilebilmektedir (Göğtaş, 1995).

3.4.2. Sonlu Fark Metodu

Dalga fonksiyonu üzerine Laplace operatörünün etkisini hesaplamak için McCullough ve Wyatt standart bir n-noktalı sonlu fark metodu geliştirdiler (McCullough ve Wyatt, 1969). Dalga fonksiyonun ikinci mertebeden türevini hesaplamak için Aşkar ve Çakmak,

$$\left(\frac{\partial^2 \Psi}{\partial r^2}\right)_j^n = \frac{\Psi_{j+1}^n + \Psi_{j-1}^n - 2\Psi_j^n}{\Delta r^2} \quad (3.48)$$

ile verilen 3-noktalı sonlu fark metodunu geliştirdiler (Aşkar ve Çakmak, 1978). Burada, Δr grid noktaları arasındaki mesafeyi, j ve n indisleri ise koordinat ve zaman grid noktalarını göstermektedir. Denklem (3.48)'i (2.37) denkleminde yerine yazarsak $n+1$ inci zaman adımıdaki dalga fonksiyonu,

$$\Psi_j^{n+1} = [1 - i(2\alpha + V_j \Delta t)]\Psi_j^n + i\alpha(\Psi_{j+1}^n + \Psi_{j-1}^n) \quad (3.49)$$

olarak bulunmaktadır (Aşkar ve Çakmak, 1978). Burada $\alpha = \hbar \Delta t / 2m(\Delta r)^2$ ve V_j , r_j konumundaki potansiyel enerjinin değeridir. Eğer, Δr yeteri kadar küçük seçilirse üç-nokta sonlu fark metodu iyi sonuçlar verir.

4. İNELASTİK SAÇILMA İÇİN KUANTUM MEKANİKSEL HAREKET DENKLEMLERİ

İnelastik saçılma, moleküler kuantum dinamiğinde en çok çalışılan saçılma türlerinden biridir. Reaktif saçılma ve foto ayrışma olaylarına göre inelastik saçılma, tek bir reaksiyon kanalının açık bulunması ve koordinat dönüşümlerinin olmamasından dolayı daha kolaydır.

Fiziksel olarak, $A + BC(\nu) \rightarrow A + BC(\nu')$ reaksiyonu, $A + BC(\nu)$ ile gösterilen bir başlangıç kuantum durumundan $A + BC(\nu')$ ile gösterilen bir uyarılmış duruma geçen bir sistemin kuantum mekaniksel hareketini ifade eder. Bu kuantum mekaniksel hareketin incelenmesi reaksiyonlar hakkındaki bütün kuantum mekaniksel bilgilerin elde edilmesini sağlar. Bu bölümde, atom-iki atomlu molekül inelastik saçılma problemi için kuantum mekaniksel hareket denklemleri çıkarılacak ve çözüm metotları üzerinde durulacaktır.

4.1. Born-Oppenheimer Yaklaşımı

Klasik Yörünge, Yarı-Klasik veya Kuantum Mekaniksel metotların tümünde, saçılma hesaplamaları önceden belirlenmiş bir potansiyel enerji yüzeyi üzerinde moleküler çekirdeklerin hareketleri için hareket denklemlerinin çözümünü gerektirir. Potansiyel enerji yüzeyleri Born-Oppenheimer yaklaşımı kullanılarak elde edilirler.

Bir kimyasal reaksiyon için kuantum mekaniksel denklemleri hem elektronlar hem de çekirdeklerin hareketleri aynı anda göz önünde bulundurularak çözülmesi gerekir. Ancak, en basit ve temel kimyasal reaksiyon olan $A + BC$ sistemi için her üç atomun hidrojen atomu olması durumunda bile elektronlar için 9 ve çekirdekler için 9 olmak üzere 18 tane serbestlik derecesi vardır. Bu nedenle, 18 tane değişkenin fonksiyonu olan hareket denklemlerini çözmek imkansızdır. Ancak, hafif ve aynı zamanda hareketli elektronlarla, ağır ve aynı zamanda çok yavaş olan çekirdekler arasında büyük bir kütle farkı vardır (örneğin, en hafif atom olan hidrojen için çekirdeğin kütlesi elektronun kütlesinin 1836 katı kadar daha büyüktür). Bu nedenle, çekirdeklerin kinetik enerjileri elektronların kinetik enerjileri yanında ihmal edilip, çekirdeklerin elektronlara göre durgun olduğu kabul edilebilir. Bu yaklaşım Born-Oppenheimer yaklaşımı olarak

adlandırılır (Göğtaş, 1995). Bu yaklaşıma göre elektronlar çekirdeklere göre çok hareketli olduklarından çekirdeklerin her yeni pozisyonu için elektronlar kendilerini hızlı bir şekilde ayarlayabilir. Böylece elektronların hareketleri, sanki çekirdeklerin sabit pozisyonlarda durgun olduğu kabul edilerek incelenebilir. Diğer taraftan, çekirdeklerinde elektronların oluşturduğu ortalama bir alan içerisinde hareket ettikleri düşünülebilir.

Bir molekül için toplam Hamiltonyen operatörü, bir kinetik enerji ve bir potansiyel enerji operatörünün toplamı olarak

$$\begin{aligned}\hat{H} &= \hat{T}_e + \hat{T}_n + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{nn} + \hat{V}_{en} \\ &= -\sum_{\alpha} \frac{\hbar^2}{2M_{\alpha}} \nabla_{Q_{\alpha}}^2 - \sum_i \frac{\hbar^2}{2m_i} \nabla_{q_i}^2 + V(Q_{\alpha}, q_i)\end{aligned}\quad (4.1)$$

şeklinde ifade edilebilir. Burada, Q_{α} ve q_i sırasıyla çekirdekler ve elektronların konumları, $\hat{T}_e$ ve $\hat{T}_n$ sırasıyla elektron ve çekirdeğin kinetik enerjileri, $\hat{V}_{ee}$ elektronlar arasındaki etkileşmeyi, $\hat{V}_{nn}$ çekirdekler arasındaki etkileşmeyi ve $\hat{V}_{en}$ elektronlar ile çekirdekler arasındaki etkileşmeyi temsil eden potansiyel enerji operatörleridir. M_{α} , Q_{α} konumunda bulunan α . çekirdeğin kütlesi ve m_i de q_i koordinatında bulunan i . elektronun kütlesidir. Böylece, çekirdek ve elektronların hareketleri için Schrödinger denklemi

$$\left[-\sum_{\alpha} \frac{\hbar^2}{2M_{\alpha}} \nabla_{Q_{\alpha}}^2 - \sum_i \frac{\hbar^2}{2m_i} \nabla_{q_i}^2 + V(Q_{\alpha}, q_i) \right] \Psi(Q_{\alpha}, q_i) = E \Psi(Q_{\alpha}, q_i) \quad (4.2)$$

ifade edilmektedir. Toplam dalga fonksiyonu çekirdek ve elektronların hareketlerini temsil eden dalga fonksiyonları cinsinden

$$\Psi(Q_{\alpha}, q_i) = \sum_k \Psi_k^n(Q_{\alpha}) \Psi_k^e(Q_{\alpha}, q_i) \quad (4.3)$$

yazılır. Çekirdekler elektronlara göre daha ağır oldukları için çekirdeklerin kinetik enerjileri elektronların kinetik enerjileri yanında ihmal edilebilir. Böylece (4.1) denkleminde verilen Hamiltonyen operatörü durgun çekirdekler etrafında hareket eden elektronların hareketini temsil eder ve

$$\hat{H}_e = \hat{T}_e + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{nm} + \hat{V}_{en} \quad (4.4)$$

şeklinde ifade edilir. (4.3) ve (4.4) denklemleri (4.2) denkleminde kullanılıp gerekli işlemler yapılırsa sadece elektronların hareketini temsil eden

$$\hat{H}_e \Psi_k^e(Q_\alpha; q_i) = E_k^e \Psi_k^e(Q_\alpha; q_i) \quad (4.5)$$

Schrödinger denklemi elde edilir (Göğtaş, 1995). Elektronik Schrödinger denklemi olarak adlandırılan bu denklem çekirdeklerin koordinatlarına parametrik olarak bağlıdır. Burada, Ψ_k^e elektronik dalga fonksiyonlarını, E_k^e de elektronik enerjileri temsil etmektedir. (4.4) ve (4.5) denklemlerinde çekirdeklerin belli konumlarda durgun olduğu kabul edilmiştir. Eğer çekirdekler yeni konumlara hareket ettirilirse hem Ψ_k^e hem de E_k^e değişecektir. Bu durumda Ψ_k^e ve E_k^e çekirdekler arası mesafeye parametrik olarak bağlı olacaktır. Böylece (4.1) denkleminde T_n haricindeki terimler yerine E_k^e yazılırsa, Hamiltonyen operatöründe tek değişken nükleer koordinat Q_α olur. Bu durumda gerekli işlemler yapılırsa çekirdek hareketleri için Schrödinger denklemi

$$(T_n + E_k^e) \Psi_k''(Q_\alpha) = E \Psi_k''(Q_\alpha) \quad (4.6)$$

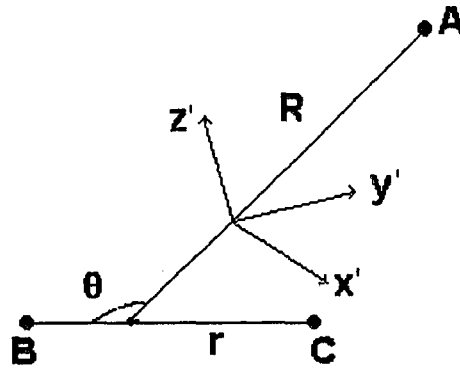
elde edilir. Burada, E_k^e çekirdeklerin hareketleri için potansiyel enerji yüzeyi görevini yapmaktadır. Böylece Born-Oppenheimer yaklaşımı kullanılarak çekirdeklerin koordinatlarına parametrik bağımlı olarak elektronik Schrödinger denklemi çözülür ve E_k^e elektronik enerji öz değerleri hesaplanır. Bu elektronik enerji öz değerlerine analitik ifadelerle uydurularak potansiyel enerji fonksiyonları bulunur. Reaksiyon dinamiği

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

4.2. Saçılma Problemi İçin Hareket Denklemleri

Saçılma problemleri genelde iki çeşit referans sisteminde incelenebilir. Bunların ilki Arthurs ve Dalgarno'nun uzay merkezli referans sistemidir (Arthurs ve Dalgarno, 1960). Bu referans sisteminde N tane parçacıktan oluşan bir sistemin $3N$ serbestlik derecesi vardır. Diğer referans sistemi ise Curtiss ve arkadaşları tarafından geliştirilen cisim merkezli referans sistemidir (Curtiss, vd., 1950). Cisim merkezli referans sisteminde eksenlerden biri özel olarak, bir moleküler eksen üzerinde seçilirse N parçacıktan oluşan sistemin $3N-3$ serbestlik derecesi olur. İnelastik saçılma probleminde tek bir reaksiyon kanalı açık olduğundan koordinatların seçimi amaca göre değişebilir. Ancak, zamana bağlı kuantum dinamiğinde en uygun koordinatlar Jacobi koordinatlarıdır. Bu koordinat sisteminde, kinetik enerji hiçbir çapraz türev içermediğinden bu koordinatlarda bölüm 3.4.1 de bahsedilen Fourier Dönüşüm Tekniğinin uygulanması oldukça kolaydır (Göğtaş, 1995).

Şekil 4.1 de gösterildiği gibi uzay merkezli referans sisteminin hareket denklemleri, $\{R, r\}$ vektörleri ve R, r vektörlerinin uzay yönelimlerini tanımlayan $\{\theta, \phi\}, \{\theta_r, \phi_r\}$ açıları ile tanımlanır.



Şekil 4.1: Uzay merkezli referans çerçevesine göre Jacobi koordinatları

Kütle merkezinin hareketi ihmal edildiğinde uzay merkezli referans sisteminde çekirdek hareketleri için zamana bağlı Schrödinger denklemi Jacobi koordinatları cinsinden en genel olarak

$$\hat{H}\Psi(R,r,\gamma,t) = i\hbar \frac{\partial \Psi(R,r,\gamma,t)}{\partial t} \quad (4.7)$$

şeklinde verilir. Burada $\hat{H}$, Hamiltonyen operatörü olup

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2\mu_R} \nabla_R^2 - \frac{\hbar^2}{2\mu_r} \nabla_r^2 + V(R,r,\gamma) \quad (4.8)$$

olarak ifade edilebilir. Burada ∇_R^2 ve ∇_r^2 Laplace operatörleri ve $V(R,r,\gamma)$ ise atom-iki atomlu molekül sisteminin etkileşme potansiyel enerjisidir. Sistemin indirgenmiş kütlesi, μ_R , ve iki atomlu molekülün indirgenmiş kütlesi, μ_r , atomların kütleleri cinsinden

$$\mu_r = \frac{m_B m_C}{m_B + m_C} \quad (4.9)$$

$$\mu_R = \frac{m_A (m_B + m_C)}{m_A + m_B + m_C} \quad (4.10)$$

olarak ifade edilebilirler. Laplace operatörlerinin uzay merkezli referans sistemindeki değerleri yerine yazılırsa Hamiltonyen operatörü;

$$\begin{aligned} \hat{H} = & -\frac{\hbar^2}{2\mu_R} \frac{1}{R} \frac{\partial^2}{\partial R^2} R - \frac{\hbar^2}{2\mu_r} \frac{1}{r} \frac{\partial^2}{\partial r^2} r \\ & + \frac{\hat{j}^2}{2\mu_R R^2} + \frac{\hat{j}^2}{2\mu_r r^2} + V(R,r,\gamma) \end{aligned} \quad (4.11)$$

şeklinde ifade edilir. Burada, $\hat{l}$ yörünge açısal momentum operatörü olup atom ve iki atomlu molekül sisteminin kütle merkezi etrafında dönme hareketini temsil edip, $\hat{j}$ ise açısal momentum operatörü olup iki atomlu molekülün kendi kütle merkezi etrafında dönme hareketini temsil eder. $\hat{l}^2$ ve $\hat{j}^2$ operatörlerinin öz değerleri sırası ile $l(l+1)\hbar^2$ ve $j(j+1)\hbar^2$ olup, l ve j sıfır veya tam sayı değerlerini alırlar. $\hat{l}^2$ ve $\hat{j}^2$ operatörlerinin öz fonksiyonları küresel harmoniklerdir.

$$\hat{l}^2 Y_{lm_l}(\theta, \phi) = l(l+1)\hbar^2 Y_{lm_l}(\theta, \phi) \quad (4.12)$$

$$\hat{j}^2 Y_{jm_j}(\theta, \phi) = j(j+1)\hbar^2 Y_{jm_j}(\theta, \phi) \quad (4.13)$$

Burada, $m_l\hbar$ ve $m_j\hbar$, l_z ve j_z operatörlerinin öz değerleridir. Küresel harmonikler asosiye Legendre fonksiyonları cinsinden;

$$Y_{l m_l}(\theta, \phi) = \frac{e^{im_l\phi}}{\sqrt{2\pi}} P_l^{m_l}(\cos\theta) \quad (4.14)$$

$$Y_{j m_j}(\theta_r, \phi_r) = \frac{e^{im_j\phi_r}}{\sqrt{2\pi}} P_j^{m_j}(\cos\theta_r) \quad (4.15)$$

şeklinde ifade edilirler.

$\hat{J}$ toplam açısal momentum operatörü, $\hat{l}$ ve $\hat{j}$ operatörlerinin toplamı cinsinden

$$\hat{J} = \hat{l} + \hat{j} \quad (4.16)$$

olarak ifade edilir. $\hat{J}^2$ ve $\hat{J}_z$ operatörleri ($\hat{J}$ operatörünün uzay merkezli referans sistemindeki z bileşeni) birbirleriyle ve Hamiltonyen operatörü ile komütatiftir. Hamiltonyen operatörünün öz fonksiyonu olan toplam dalga fonksiyonu $\Psi(\hat{R}, \hat{r}, t)$ aynı zamanda $\hat{J}$ ve $\hat{J}_z$ operatörlerinin öz fonksiyonları cinsinden de ifade edilebilir.

Herhangi bir çarpışma olayında $\hat{J}^2$ ve $\hat{J}_z$ operatörleri korunan büyüklüklerdir. $Y_{l m_l}(\theta, \phi)$ ve $Y_{j m_j}(\theta, \phi)$ öz fonksiyonlarının bileşiminden hem $\hat{J}^2$ ve $\hat{J}_z$ 'nin hem de $\hat{J}$ ve $\hat{J}_z$ 'nin ortak öz fonksiyonları oluşturulabilir (Arthurs ve Dalgarno, 1960).

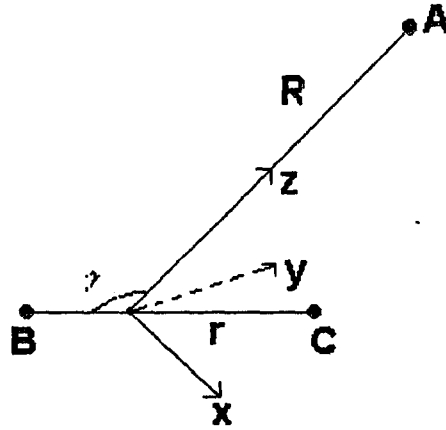
$$y_{l j}^{JM}(\theta, \phi, \theta_r, \phi_r) = \sum_{m_l, m_j} C(j m_j, l m_l | JM) \times Y_{l m_l}(\theta, \phi) Y_{j m_j}(\theta_r, \phi_r) \quad (4.17)$$

Burada $C(j m_j, l m_l | JM)$ Clebsh-Gordon katsayıları, J toplam açısal momentum kuantum sayısı, M toplam açısal momentum magnetik kuantum sayısı, l yörünge açısal momentum kuantum sayısı, j dönme kuantum sayısı, m_l ve m_j ise magnetik kuantum sayılarıdır (Baer, 1985). Böylece uzay merkezli koordinat sisteminde toplam dalga fonksiyonu $\Psi_{JM}(R, r, t)$

$$\begin{aligned} \Psi_{JM}(\hat{R}, \hat{r}, t) &= \Psi_{JM}(R, \theta, \phi, r, \theta_r, \phi_r, t) \\ &= \sum_{j l} C_{j l}^{JM}(R, r, t) y_{j l}^{JM}(\theta, \phi, \theta_r, \phi_r) \end{aligned} \quad (4.18)$$

şeklinde ifade edilir. Denklem (4.18) de görüldüğü gibi uzay merkezli referans gösteriminde dalga fonksiyonu 6 koordinatın ve 6 değişik kuantum sayısının bir fonksiyonudur. Bu nedenle, Schrödinger denkleminin çözümü oldukça zordur. Diğer taraftan, bu güçlü cisim merkezli koordinat sistemine geçiş yapılarak giderilebilir. Cisim merkezli referans çerçevesinde ilgili koordinatlar; $\{R, r, \gamma\}$ ve cisim merkezli koordinat sisteminin $\{x, y, z\}$ eksenlerinin uzay merkezli koordinat sisteminin $\{x', y', z'\}$ eksenlerine göre dönmesini tanımlayan $\{\theta, \phi, \delta\}$ Euler açılarıdır.

Şekil 4.2'de görüldüğü gibi cisim merkezli $\{x, y, z\}$ eksenlerinde z ekseni R koordinatına paralel ve iki atomlu BC molekülü ise (x, y) düzleminindedir. Şekilde γ açısı ise R ve r , koordinatları arasındaki açıdır.



Şekil 4.2: Cisim merkezli referans çerçevesine göre Jacobi koordinatları.

Dalga fonksiyonunun cisim merkezli gösterimine dönüşümü Euler açıları ve Wigner dönme matrisi kullanılarak yapılır. Cisim merkezli koordinat sisteminde Hamiltonyen ifadesi, uzay merkezli referans sistemindeki Hamiltonyen ifadesine özdeştir. Ancak Hamiltonyen ifadesinde R ve r cisim merkezli referans sistemine göre ve $\hat{l}^2$ operatörü $\hat{J}$ ve $\hat{j}$ cinsinden ifade edilmelidir. Yani

$$\begin{aligned}\hat{l}^2 &= (\hat{J} - \hat{j})^2 \\ &= (J^2 + j^2 - 2J_z j_z) - (J_+ j_- + J_- j_+) \end{aligned} \quad (4.19)$$

ifadesi (4.11) denkleminde kullanılırsa, Hamiltonyen operatörü;

$$\begin{aligned}\hat{H} &= -\frac{\hbar^2}{2\mu_R} \frac{1}{R} \frac{\partial^2}{\partial R^2} R - \frac{\hbar^2}{2\mu_r} \frac{1}{r} \frac{\partial^2}{\partial r^2} r + \frac{\hbar^2}{2} \left(\frac{1}{\mu_R R^2} + \frac{1}{\mu_r r^2} \right) j^2 \\ &+ \frac{1}{2\mu_R R^2} [J^2 - 2J_z j_z - J_+ j_- - J_- j_+] + V(R, r, \gamma) \end{aligned} \quad (4.20)$$

şeklini alır. Denklem (4.20) de $\hat{J}_z$ ve $\hat{j}_z$ sırasıyla, $\hat{J}$ ve $\hat{j}$ 'nin cisim merkezli z eksenini üzerindeki iz düşümleridir. Cisim merkezli z eksenini R koordinatı boyunca uzandığı için yörünge açısal momentumun cisim merkezli z eksenini üzerine izdüşümü (l_z) sıfır olur. Böylece, J_z ve j_z operatörlerinin öz değerleri $\hbar K$ olur ve K ya 'tombling' açısal momentum kuantum sayısı denir. Denklemdaki (+) ve (-)'ler yükseltme ve alçaltma operatörlerini gösterip

$$J_{\pm} = J_x \pm iJ_y \quad (4.21a)$$

$$j_{\pm} = j_x \pm ij_y \quad (4.21b)$$

şeklinde ifade edilirler.

Uzay merkezli ve cisim merkezli referans sistemlerindeki dalga fonksiyonları arasındaki dönüşüm, Wigner dönüşüm matrisi yardımıyla,

$$\begin{aligned} \Psi^{JM}(R, r, \gamma, \theta, \phi, \delta, t) = \sum_{k,=-J}^J \left(\frac{2J+1}{8\pi^2} \right)^{1/2} \\ \times \mathfrak{R}_K^J(R, r, \gamma, t) D_{K,M}^J(\theta, \phi, \delta) \end{aligned} \quad (4.22)$$

olarak yapılır (Göğtaş, 1995). Burada, $\mathfrak{R}_K^J(R, r, \gamma, t)$ cisim merkezli referans sistemindeki dalga fonksiyonudur. Hamiltonyen operatörünü daha basit hale getirmek için $\mathfrak{R}_K^J(R, r, \gamma, t)$ dalga fonksiyonu;

$$\mathfrak{R}_K^J(R, r, \gamma, t) = \frac{1}{Rr} \psi_K(R, r, \gamma, t) \quad (4.23)$$

olarak skalalandırılabilir. Böylece Hamiltonyen operatörü

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

$$+ \frac{1}{2\mu_R R^2} [\hat{j}^2 - 2J_z j_z - J_+ j_- - J_- j_+] + V(R, r, \gamma) \quad (4.24)$$

olarak ifade edilebilir.

A+BC sisteminin kütle merkezi etrafındaki hareketi dikkate alınmazsa ve BC molekülünün sadece titreşim hareketi yaptığı düşünülürse $J=0$, $j=0$ ve $\gamma=sbt$ olur. Böylece, (4.24) denklemi ile verilen Hamiltonyen operatörü,

$$H = -\frac{\hbar^2}{2\mu_R} \frac{\partial^2}{\partial R^2} - \frac{\hbar^2}{2\mu_r} \frac{\partial^2}{\partial r^2} + V(R, r) \quad (4.25)$$

haline indirgenir ve dalga fonksiyonundaki dönme kuantum sayılarına olan bağımlılık ortadan kalkar. Denklem (4.25) deki Hamiltonyen ifadesi (4.7) denkleminde yerine yazılırsa,

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu_R} \frac{\partial^2}{\partial R^2} - \frac{\hbar^2}{2\mu_r} \frac{\partial^2}{\partial r^2} + V(R, r) \right] \Psi(R, r) = i\hbar \frac{\partial \Psi(R, r)}{\partial t} \quad (4.26)$$

ifadesi elde edilir.

4.3. Hareket Denkleminin Çözümü

Denklem (4.26) ile verilen zamana bağlı Schrödinger denklemi Chebychev Polinomu Açılımı Metoduyla

$$\Psi(R, r, t) = \sum_{n=0}^N a_n \left(\frac{\Delta E \cdot t}{2\hbar} \right) P_n \left(-i\hat{H}_{norm} \right) \Psi(R, r, t=0) \quad (4.27)$$

şeklinde çözülebilir. Burada, başlangıç dalga fonksiyonunu, $a_n(\alpha)$ Bessel fonksiyonları ve ΔE normalize edilmemiş Hamiltonyen operatörünün enerji spektrumu aralığıdır. Normalize edilmiş Hamiltonyen operatörü;

$$\hat{H}_{norm} = \frac{\hat{H} - \hat{I}\left(\frac{\Delta E}{2} + V_{min}\right)}{\frac{\Delta E}{2}} \quad (4.28)$$

ile verilir. Burada, $\hat{I}$ birim matris operatörü ve V_{min} potansiyelin minimumudur. Enerji spektrum aralığı ΔE ise

$$\begin{aligned} \Delta E &= E_{max} - E_{min} \\ &= [V_{max} + T_{max}(R) + T_{max}(r)] - V_{min} \\ &= \left[V_{max} + \frac{\pi^2 \hbar^2}{2\mu_R (\Delta R)^2} + \frac{\pi^2 \hbar^2}{2\mu_r (\Delta r)^2} \right] - V_{min} \end{aligned} \quad (4.29)$$

olarak hesaplanır. Burada $T_{max}(R)$ ve $T_{max}(r)$ sırasıyla R ve r koordinatlarındaki maksimum kinetik enerjiler ve V_{max} maksimum potansiyel enerjidir. ΔR ve Δr aynı gridlerdeki adım büyüklüklerini gösterir.

Zamana-bağılı yayılım (4.27) denkleminde görüldüğü gibi Hamiltonyen operatörünün dalga fonksiyonu üzerinde defalarca operasyonunu gerektirmektedir. Eğer, $\hat{H}$ operatörü, açık olarak zamana bağlı değilse kinetik ve potansiyel enerji operatörlerinin toplamı olarak

$$\hat{H} = \hat{T}_R + \hat{T}_r + V(\hat{R}, \hat{r}) \quad (4.30)$$

şeklinde ifade edilebilir. Koordinat uzayında Hamiltonyen operatörünün dalga fonksiyonu üzerindeki operasyonu,

$$\hat{H}\psi(R, r, t) = \hat{T}_r\psi(R, r, t) + \hat{T}_R\psi(R, r, t) + V(\hat{R}, \hat{r})\psi(R, r, t) \quad (4.31)$$

olur (Tal-Ezer ve Kosloff, 1984). Burada $\hat{T}_r$ ve $\hat{T}_R$ sırasıyla radyal kinetik enerji operatörleri olup $V(\hat{R}, \hat{r})$ ise potansiyel enerji operatörüdür. Radyal kinetik enerji ve potansiyel enerji operatörleri komütatif olmadıklarından aynı uzayda diyagonal değildirler. Ancak, bu operatörlerin her birinin dalga fonksiyonu üzerindeki operasyonu diyagonal oldukları uzayda yapılabilir.

Potansiyel enerji operatörü en iyi koordinat uzayında ifade edilebilir ve bu uzayda lokal bir karaktere sahiptir ve

$$\langle r' | V(R, r) | r \rangle = V(R, r) \delta(r - r') \quad (4.32)$$

$$\langle R' | V(R, r) | R \rangle = V(R, r) \delta(R - R') \quad (4.33)$$

olarak yazılabilir. Potansiyel enerji operatörünün dalga fonksiyonu üzerinde operasyonu, koordinat uzayında bir noktadaki değerinin o noktada dalga fonksiyonunun aldığı değer ile çarpılmasını gerektirir. Bu durum;

$$V(R, r) \psi(R, r, t) = V(R_i, r_j) \psi(R_i, r_j, t) \quad (4.34)$$

şeklinde gösterilebilir.

Radyal kinetik enerji operatörü koordinat uzayında ikinci dereceden bir diferansiyel operatör olmasına rağmen momentum uzayında bir skaler çarpım operatörüdür. Böylece, kinetik enerji operatörünün momentum uzayında beklenen değeri grid noktaları üzerinde sırasıyla

$$\langle k' | T_r | k \rangle = \frac{\hbar^2 k^2}{2\mu_r} \delta(k - k') \quad (4.35)$$

$$\langle k' | T_R | k \rangle = \frac{\hbar^2 k^2}{2\mu_R} \delta(k - k') \quad (4.36)$$

ile ifade edilebilir. Bu nedenle momentum uzayındaki her bir grid noktasındaki kinetik enerjinin değeriyle dalga fonksiyonu çarpılarak radyal kinetik enerji operatörünün operasyonu gerçekleştirilir. Dalga fonksiyonun koordinat ve momentum uzayları arasındaki dönüşümleri bölüm 3.4.1 deki Fourier Dönüşüm Tekniğiyle yapılır. Böylece, T_R ve T_r kinetik enerji operatörlerinin operasyonu,

$$\hat{T}(r)\psi(R,r,\gamma,t) = \frac{\hbar^2}{2\mu_r} \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{k=-\infty}^{k=\infty} k^2 e^{ikr} \times \left[\frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{r=-\infty}^{r=\infty} e^{-ikr} \psi(R,r,\gamma,t) dr \right] dk \quad (4.37)$$

$$\hat{T}(R)\psi(R,r,\gamma,t) = \frac{\hbar^2}{2\mu_R} \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{k=-\infty}^{k=\infty} k^2 e^{ikR} \times \left[\frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{R=-\infty}^{R=\infty} e^{-ikR} \psi(R,r,\gamma,t) dR \right] dk \quad (4.38)$$

şeklinde ifade edilebilir.

Zamana bağlı hesaplamalarda zaman adımının büyüklüğü önemlidir. Zaman adımı enerji aralığına

$$\Delta E = \frac{2\pi}{\Delta t} \quad (4.39)$$

ifadesiyle bağlıdır. Bu nedenle zamana bağlı yayılımda kullanılacak zaman adımının büyüklüğü bu ifade ile belirlenebilir.

4.4. Kesikli Değişken Gösterimi (DVR) Metodunun Kullanılması

Denklem (4.26) da verilen Hamiltonyen operatörünün verildiği şekliyle kullanılması, kinetik enerji operatörlerinin dalga fonksiyonu üzerindeki etkisinin hesaplanması için defalarca tekrarlanan Fourier ve ters Fourier dönüşümlerini gerektirir.

Bu işlem, zamana bağlı kuantum dinamiğinin nümerik uygulamalarında oldukça çok zaman almaktadır. Bu çalışmada DVR tekniğine dayanan yeni bir metod geliştirilerek bu problem kısmen ortadan kaldırılmıştır.

DVR metodu iki atomlu bir molekülün enerji öz değerlerini ve öz fonksiyonlarını bulmak için geliştirilen bir metottur (Light vd., 1985; Bacic, vd., 1988; Bacic, vd., 1990). Ancak, burada Hamiltonyen operatörünün dalga fonksiyonu üzerindeki etkisinin hesaplanması için kullanılacaktır. Denklem (4.26)'ya sadece iki atomlu molekülün etkileşme potansiyeli $V(r)=V(R=\infty, r)$ ifadesi eklenip çıkartılırsa,

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu_R} \frac{\partial^2}{\partial R^2} + V(R, r) - V(R = \infty, r) - \frac{\hbar^2}{2\mu_r} \frac{\partial^2}{\partial r^2} + V(R = \infty, r) \right] \Psi(R, r) = i\hbar \frac{\partial \Psi(R, r)}{\partial t} \quad (4.40)$$

ifadesi elde edilir. Bu ifadenin sol tarafındaki $-\frac{\hbar^2}{2\mu_r} \frac{\partial^2}{\partial r^2} + V(R = \infty, r)$ terimi iki atomlu molekülün Hamiltonyen ifadesidir. Böylece (4.40) denklemi

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu_R} \frac{\partial^2}{\partial R^2} + U(R, r) + H_{BC} \right] \Psi(R, r) = i\hbar \frac{\partial \Psi(R, r)}{\partial t} \quad (4.41)$$

şeklinde yeniden ifade edilebilir. Burada,

$$U(R, r) = V(R, r) - V(R = \infty, r) \quad (4.42)$$

dir. İki atomlu molekül için Schrödinger denklemi,

$$H_{BC}(r)\phi(r) = \varepsilon_v \phi(r) \quad (4.43)$$

şeklinde ifade edilir. Denklem (4.43) Fourier Grid Hamiltonyen Metodu yardımıyla çözülerek ϵ_v enerji öz değerleri ve $\phi(r)$ öz fonksiyonları hesaplanır (Göğtaş, vd., 1994; Göğtaş, vd., 1997b). Böylece (4.41) denklemi

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu_R} \frac{\partial^2}{\partial R^2} + U(R, r) \right] \Psi(R, r) + \epsilon_v \Psi(R, r) = i\hbar \frac{\partial \Psi(R, r)}{\partial t} \quad (4.44)$$

olur. Buradaki $-\frac{\hbar^2}{2\mu_R} \frac{\partial^2}{\partial R^2}$ radyal kinetik enerji operatörü ve $U(R, r, \gamma)$ potansiyel enerji operatörlerinin operasyonları diyagonal oldukları uzaylarda yapılır. Ancak, Schrödinger denkleminin (4.44) denklemindeki gibi ifade edilmesiyle r koordinatı cinsinden kinetik enerji operasyonu Fourier dönüşümüne gerek kalmadan yapılabilir. Grid uzaylarını kullanan zamana bağlı kuantum metotlarında temel zorluklardan birisi geniş sayıda grid noktalarına ihtiyaç duyulmasıdır. Schrödinger denkleminin bu şekilde ifade edilmesi bu güçlüğü ortadan kalkmasını mümkün kılmaktadır. İki atomlu molekülün Hamiltonyen ifadesinin toplam Hamiltonyen ifadesinde ayrı yazılması r grid noktalarının DVR grid noktaları olarak seçilebilmesi olanağını verir. DVR grid noktaları, r nin $\phi(r)$ uzayındaki izdüşümüdür. Denklem (4.43), ϵ_v öz değerlerini hesaplamak için çözüldüğünde $\phi(r)$ öz fonksiyonları da hesaplanmış olmaktadır. Bu öz fonksiyonlar kullanılarak r koordinatının beklenen değerleri hesaplanabilir. Yani,

$$\langle r_j \rangle = \langle \phi_v(r) | r | \phi_v(r) \rangle \quad (4.45)$$

dir. Bu şekilde elde edilen r_j değerleri enerji öz değerlerinin potansiyel enerji eğrisini kestiği noktalar olacaktır. Bu noktalar potansiyel üzerinde optimize edilmiş DVR noktaları olarak adlandırılır. Bu noktalar (4.44) denkleminin çözümünde r koordinatının grid noktaları olarak kullanılabilir ve bu çok geniş sayıda grid noktalarının kullanımını ortadan kaldırır. Bu şekilde optimize grid noktalarının kullanımı, r koordinatı sonlarında bir kompleks potansiyel engelinin kullanımını da gerektirmez.

4.5. Başlangıç Dalga Fonksiyonu

Başlangıç dalga fonksiyonu giriş kanalının asimptotik bölgesinde tespit edilir. Bir $A + BC(v)$ sistemi için, başlangıç dalga fonksiyonu gelen atomun relatif hareketini tanımlayan bir bileşen ve hedef molekülün titreşim hareketini tanımlayan bir bileşenden ibarettir. Ayrıca, dalga fonksiyonunun giriş kanalından güçlü potansiyel bölgesine hareketini sağlamak için negatif R yönünde bir başlangıç momentumu verilir. Gaussian tipi bir dalga fonksiyonu, yayılımı boyunca şeklini korumasından dolayı genellikle tercih edilir. Bu üç bileşeni ihtiva eden bir dalga fonksiyonu

$$\psi(R, r, t = 0) = e^{-ik(R-R_0)} e^{-\sigma(R-R_0)^2} \phi_v(r) \quad (4.46)$$

ile verilir. Burada, R_0 Gaussian dalga fonksiyonunun yerleştirildiği yeri gösterir. σ Gaussian dalga fonksiyonunun genişlik parametresidir. $e^{-ik(R-R_0)}$ terimi dalga fonksiyonun güçlü etkileşme bölgesi yönünde ilk hareketini sağlamak için ona bir momentum kazandıran faz faktörüdür. $\phi_v(r)$ ise v kuantum durumundaki BC molekülünün titreşim hareketini tanımlayan titreşim dalga fonksiyonudur. Bu dalga fonksiyonu bölüm 4.4 de bahsedilen DVR noktaları üzerinde zamandan bağımsız Schrödinger denklemi çözülerek hesaplanır. İki atomlu bir molekül için zamandan bağımsız Schrödinger denklemi,

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu_r} \frac{\partial^2}{\partial r^2} + V(r) \right] \phi_v(r) = \varepsilon_v \phi_v(r) \quad (4.47)$$

olarak yazılabilir. Burada $V(r)$ iki atom arasındaki etkileşme potansiyeli ve ε_v iki atomlu molekülün titreşim enerjisidir. Başlangıç dalga fonksiyonu kompleks eşleniği ile çarpılarak

$$\int \psi^*(R, r, 0) \psi(R, r, 0) dR dr = 1 \quad (4.48)$$

şeklinde normalize edilir.

4.6. Asimptotik Dalga Paketinin Analizi

Zamana bağlı kuantum metodunda, başlangıç dalga fonksiyonu reaksiyon kanalının asimptotik bölgesine yerleştirilir. Daha sonra, Schrödinger dalga denklemi çözülerek dalga fonksiyonun etkileşme bölgesi boyunca potansiyel enerji yüzeyi üzerinde yayılımı sağlanır. Dalga fonksiyonunun yüksek enerjili bileşenleri potansiyel engellerini aşabilir ve bu reaktif saçılmaya neden olur. Bununla beraber daha az kinetik enerjili bileşenler ise potansiyel engellerinden geriye yansır ve inelastik saçılmaya neden olurlar. Güçlü etkileşme bölgesinden veya potansiyel engellerinden yansıyarak inelastik saçılmaya neden olan dalga paketi bileşenleri asimptotik bölgeye ulaşırlar. Bu bileşenler inelastik saçılma için aranan bilgileri ihtiva etmektedir.

Nümerik uygulamalarda, giriş kanalının asimptotik bölgesinde R 'nin sabit bir değerinde (R_∞) giriş kanalına dikey olarak bir analiz çizgisi tanımlanır. Her bir zaman adımında, bu noktadan geçen dalga fonksiyonu analiz edilir. Bu çizgi boyunca analiz edilen dalga fonksiyonu BC molekülünün titreşim koordinatının bir fonksiyonu olur. Analiz çizgisi üzerinde dalga fonksiyonunun ürün molekülünün titreşim öz fonksiyonları üzerindeki izdüşümü zamana bağlı katsayıları verir. Her bir zaman adımında ν' kuantum durumu için zamana bağlı katsayılar

$$C_{\nu'}(t) = \int_{r=0}^{\infty} \phi_{\nu'}(r) \psi(R_\infty, r, t) dr \quad (4.49)$$

ile verilir. Burada $\phi_{\nu'}(r)$ iki atomlu molekülün uyarılmış titreşim öz fonksiyonudur ve DVR grid noktaları üzerinde hesaplanır. Pratikte, (4.49) denklemi nümerik hesaplama için

$$C_{\nu'}(t) = \sum_{i=1}^{N_r} \phi_{\nu'}(r_i) \psi(R_\infty, r_i, t) \Delta r \quad (4.50)$$

olarak yazılabilir. Bu zamana bağlı katsayıların Fourier dönüşümü ise

$$A_{\nu'}(E) = \frac{1}{2\pi} \int_{t=0}^{\infty} e^{\frac{iEt}{\hbar}} C_{\nu'}(t) dt \quad (4.51)$$

şeklinde enerjiye bağlı genlikleri verir.

Balint-Kurti ve diğerleri, enerjiye bağlı genliklerin asimptotik dalga fonksiyonu cinsinden

$$A_{\nu'}(R_{\infty}, E) = 4\pi\hbar \left(\frac{\mu_R}{h^2 2\pi k_{\nu'}} \right)^{1/2} \frac{1}{2i} e^{ik_{\nu'} R} \langle \bar{\Psi}_{\nu'}(R_{\infty}, r, E) | \Psi(R, r, t=0) \rangle \quad (4.52)$$

olarak ifade edilebileceğini göstermiştir (Balint-Kurti, vd., 1990; Balint-Kurti, vd., 1991).

Saçılma dalga fonksiyonu $\bar{\Psi}_{\nu'}(R_{\infty}, r, E)$ zamandan bağımsız bir düzlem dalga fonksiyonudur. Giriş kanalının asimptotik bölgesinde dalga fonksiyonun davranışı

$$\bar{\Psi}_{\nu'}(R \rightarrow \infty, r, E) = -4\pi \left(\frac{\mu_R}{h^2 2\pi k_{\nu'}} \right)^{1/2} \frac{1}{2i} \sum_{\nu''} S_{\nu'\nu''}^* \left[\frac{k_{\nu'}}{k_{\nu''}} \right]^{1/2} e^{-ik_{\nu'} R} \phi_{\nu''}(r) \quad (4.53)$$

şeklinde yazılabilir. Denklem (4.53)'ü (4.52) denkleminde yazarsak

$$A_{\nu'}(R_{\infty}, E) = 4\pi\hbar \left(\frac{\mu_R}{h^2 2\pi k_{\nu'}} \right)^{1/2} \frac{1}{2i} e^{ik_{\nu'} R} \int_{R=0}^{\infty} \int_{r=0}^{\infty} \left[-4\pi \left(\frac{\mu_R}{h^2 2\pi k_{\nu'}} \right)^{1/2} \frac{1}{2i} \sum_{\nu''} S_{\nu'\nu''}^* \left[\frac{k_{\nu'}}{k_{\nu''}} \right]^{1/2} e^{-ik_{\nu'} R} \phi_{\nu''}(r) \right] \Psi(R, r, t=0) dR dr \quad (4.54)$$

elde edilir. Denklem (4.54)'de başlangıç dalga fonksiyonu yerine yerleştirilir ve denklem yeniden düzenlenirse,

$$A_{\nu'}(R_{\infty}, E) = 4\pi^2 \hbar \frac{\mu_R}{h^2 2\pi k_{\nu'}} e^{ik_{\nu'} R_{\infty}} \int_{R=0}^{\infty} \int_{r=0}^{\infty} \sum_{\nu''} S_{\nu' \nu''}^* e^{-ik_{\nu''} R} \left[\frac{k_{\nu'}}{k_{\nu''}} \right]^{1/2} \phi_{\nu'}(r) \phi_{\nu''}(r) R(R) dR dr \quad (4.55)$$

elde edilir. Eğer $\nu' \neq \nu''$ ise; (4.55) denklemindeki $\phi_{\nu'}(r) \phi_{\nu''}(r)$ terimi sıfır olur. Böylece,

$$A_{\nu'}(R_{\infty}, E) = 4\pi^2 \hbar \frac{\mu_R}{h^2 2\pi k_{\nu'}} e^{ik_{\nu'} R_{\infty}} \int_{R=0}^{\infty} \int_{r=0}^{\infty} S_{\nu' \nu'}^* e^{-ik_{\nu'} R} \left[\frac{k_{\nu'}}{k_{\nu'}} \right]^{1/2} \phi_{\nu'}(r) \phi_{\nu'}(r) R(R) dR dr \quad (4.56)$$

elde edilir. Denklem (4.56)'de gerekli matematiksel düzenlemeler yapılsa,

$$A_{\nu'}(R_{\infty}, E) = 4\pi^2 \hbar \frac{\mu_R}{h^2 2\pi k_{\nu'}} e^{ik_{\nu'} R_{\infty}} \left[\frac{k_{\nu'}}{k_{\nu'}} \right]^{1/2} S_{\nu' \nu'}^* \int_{r=0}^{\infty} \int_{R=0}^{\infty} e^{-ik_{\nu'} R} \phi_{\nu'}(r) R(R) dR dr \quad (4.57)$$

bulunur. Burada, $\phi_{\nu'}(r) R(R) \equiv \Psi(R, r, t=0)$ olmasından dolayı, (4.57) denkleminde

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

$$\frac{1}{2\pi} \int_{R=0}^{\infty} e^{-ik_{\nu'} R} \Psi(R, r, 0) dr \quad (4.58)$$

halini alır. Denklem (4.58)'de

$$\frac{1}{2\pi} \int_{R=0}^{\infty} e^{-ik_v R} \Psi(R, r, 0) dr = f(k_v) \phi_v(r)$$

eşitliği kullanılırsa,

$$A_{v'}(R_{\infty}, E) = \frac{4\pi^2 \hbar \mu_R}{h^2 k_{v'}} e^{ik_{v'} R_{\infty}} \left[\frac{k_{v'}}{k_{v''}} \right]^{1/2} S_{v'v''}^* f(k_v) \int_{r=0}^{\infty} \phi_v^*(r) \phi_v(r) dr \quad (4.59)$$

haline getirilir. $\phi_v(r)$ öz fonksiyonları normalize edilmiş fonksiyonlar olduğundan denklem (4.59)'deki integralin değeri 1'e eşit olur. Böylece, enerjiye bağlı genlikler

$$A_{v'}(R_{\infty}, E) = \frac{\mu_R}{\hbar} \left[\frac{1}{k_v k_{v''}} \right]^{1/2} S_{v'v''}^* f(-|k_v|) \quad (4.60)$$

şeklinde yazılabilir. Bireysel kuantum seviyeleri arasındaki geçiş ihtimaliyetleri enerjiye bağlı genlikler cinsinden

$$P_{v,v'}(E) = |S_{vv'}|^2 = \frac{\hbar^2}{\mu_R^2} k_v k_{v'} \left| \frac{A_{v'}(E)}{f(-|k_v|)} \right|^2 \quad (4.61)$$

olarak ifade edilebilir. Buradaki dalga vektörü k_v , toplam enerji E ve iki atomlu molekülün titreşim enerjisi cinsinden aşağıdaki şekilde

$$k_v = \sqrt{\frac{2\mu_r(E - \varepsilon_v)}{\hbar^2}} \quad (4.62)$$

yazılabilir. Denklem (4.61)'deki $f(-|k_v|)$ başlangıç öteleme dalga fonksiyonunun Fourier dönüşümüdür.



5. İKİ BOYUTTA He + H₂ İNELASTİK SAÇILMA PROBLEMİ

5.1. Potansiyel Enerji Yüzeyi

He+H₂ reaksiyonu özellikle hidrojenin moleküler formda olduğu durumlarda önemlidir. Bu reaksiyon, iki tane hidrojen atomunu içerdiği için en basit çarpışma şekli ve aynı zamanda asal gaz atomları molekül çarpışmalarının tipik bir örneğidir. He+H₂ reaksiyonu için potansiyel enerji yüzeyi hesaplamaları bir çok grup tarafından yapılmıştır (Billing, 1975; Farantos vd.,1984; Varandas ve Brandao,1986; Muchnick ve Russek, 1994). Muchnick ve Russek kendi ab initio noktalarını kullanarak He+H₂ için yeni bir analitik potansiyel enerji ifadesi elde ettiler (Muchnick ve Russek, 1994). Şimdiye kadar yayınlanan potansiyellerin en doğrusu olan bu potansiyel enerji yüzeyi üç farklı etkileşme teriminin toplamı olarak,

$$V(R,r,\gamma)=V_c+V_p+V_d \quad (5.1)$$

şeklinde ifade edilir. Burada, R, He atomuyla H₂ molekülünün kütle merkezi arasındaki uzaklık, r, H₂ molekülünün atomları arasındaki uzaklık ve γ ise R ve r arasındaki açıdır. Denklem (5.1)'in sağ tarafındaki V_c, V_p ve V_d sırasıyla Coulomb, Pauli ve Dispersiyon kuvvetlerinin sebep olduğu etkileşme potansiyeli terimleridir.

Potansiyel enerji ifadesindeki Coulomb potansiyeli çekirdekler arasındaki iticiliği ifade eder. İki çekirdek arasındaki uzaklığın kısa olması durumunda etkili olur ve çekirdekler arası mesafe artıkça etkisi azalır. Çekirdeklerin elektronlar tarafından perdelenmesinden kaynaklanan elektrostatik perdelenme katkısının da göz önünde bulundurulmasıyla Coulomb potansiyeli

$$V_c = AC(r) \left[1 + \left(\frac{2}{AC} - 1 \right) P_2(\eta) \right] \left(\frac{e^{-\lambda_c R_A}}{R_A} + \frac{e^{-\lambda_c R_B}}{R_B} \right) \quad (5.2)$$

şeklinde gösterilir. Burada, R_A ve R_B sırasıyla He atomuyla H₂ molekülünün iki atomu arasındaki uzaklık, λ_c ve AC(r) sabit sayılar ve P₂(η) ise elektrostatik perdelenme katkısını ifade eder (Muchnick ve Russek, 1994).

Pauli etkileşme terimi, aynı uzaysal ve spinsel duruma sahip iki elektronun aynı kuantum durumunda bulunamayacağından dolayı kaynaklanır. Böyle iki elektron simetrik dalga fonksiyonlarına sahiptir. İki elektron birbirine yaklaşırsa simetrik dalga fonksiyonlarının üst üste çakışması sonucu aralarında bir itici kuvvet doğar ve elektronlardan biri üst enerji seviyesine itilir. Böylelikle atomlar arasında bir itme kuvveti ortaya çıkar. Pauli terimi He ve H₂'deki elektron dağılımlarının çakışmasıyla orantılıdır. He atomuyla H₂ molekülünün elektron dağılımları Born-Mayer bağıntısı ile ifade edilir (Muchnick ve Russek, 1994).

Pauli etkileşme terimi, He atomunun H atomlarının elektron bulutları ile etkileşmesini ifade eden bir terim ile H atomlarının kendi elektron bulutlarının çakışmasından doğan etkileşmeyi ifade eden bir terimin toplamıyla

$$V_p = V_H + V_{cb} \quad (5.3)$$

gösterilir. Denklem (5.3)'teki V_H ve V_{cb} terimleri sırasıyla

$$V_H = A_H (1 - e^{-ar})(e^{-\lambda_p R_A} + e^{-\lambda_p R_B}) \quad (5.4)$$

$$V_{cb} = A_{cb}(r)[1 + \alpha_{cb} P_2(\eta)]e^{-\lambda_{cb} \bar{R}} \quad (5.5)$$

ile ifade edilir (Muchnick ve Russek, 1994). Denklem (5.5)'teki $\bar{R}$ ve η parametreleri

$$\bar{R} = \frac{1}{2}(R_A + R_B) \quad (5.6)$$

$$\eta = \frac{R_A - R_B}{r} \quad (5.7)$$

ve $P_2(\eta)$ legendre polinomları ise

$$P_2(\eta) = \frac{1}{2}(3\eta^2 - 1) \quad (5.8)$$

şeklinde verilmektedir.

Dispersiyon kuvvetleri uzun mesafeli dipol etkileşmelerinden kaynaklanan kuvvetlerdir. Uzun mesafeli olmalarından dolayı son derece zayıf etkileşmelerdir. Etkileşme enerjisine dispersiyon teriminin katkısı

$$V_d = -A_d(r) \left[1 + \alpha_d(r) \eta^2 \right] \left(\frac{1}{R^6 C_1^6} + \frac{C_3}{R^8 C_2^8} \right) \quad (5.9)$$

şeklinde ifade edilebilir (Muchnick ve Russek, 1994).

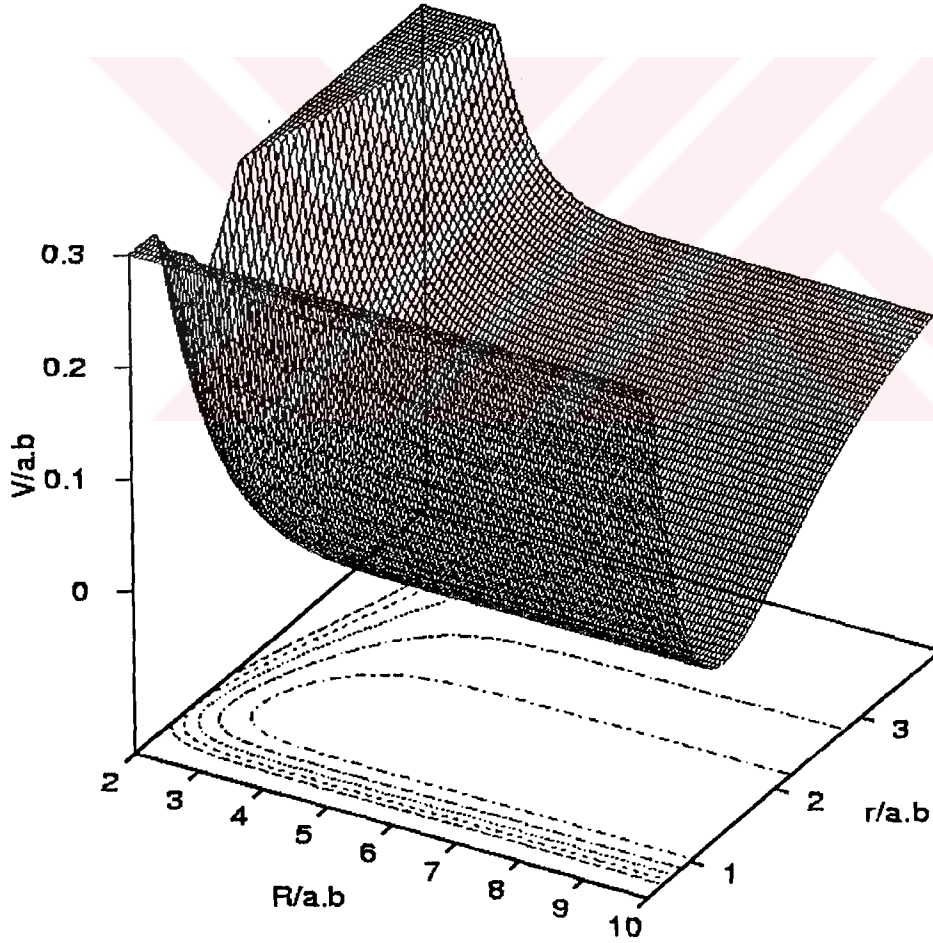
Coulomb, Pauli ve Dispersiyon etkileşme terimlerindeki sabitler Tablo 1'de atomik birimler (a.b.) cinsinden verilmiştir.

Tablo 5. 1: Potansiyel Parametreleri (Muchnick ve Russek, 1994).

A_c	$2-4.34re^{-1.72r}$
λ_c	4.3
A_H	1.234
a	1.935
λ_P	1.940
A_{cb}	$8.45e^{-0.360r}$
α_{cb}	0.037
λ_{cb}	$1.388+1.150e^{-0.622r}$
C_1	4.30
C_2	5.05
C_3	30.45
α_d	$0.112+0.06r$
A_d	$0.81+1.92r$

5.2. Grid Parametreleri

Bu bölümde, bölüm 4’de anlatılan zamana-bağı kuantum mekaniksel hareket deklemleri iki boyutlu $\text{He}+\text{H}_2$ inelastik saçılma problemine uygulandı. $\text{He}-\text{H}_2$ bağ açısının sabit bir değeri için ($\gamma=180^\circ$) $\text{He}+\text{H}_2$ potansiyel enerji yüzeyinin 3-boyutlu ve kontür çizimi Şekil 5.1’de verilmiştir. Şekilden görülebileceği gibi He atomu H_2 molekülüne yaklaştıkça -0.000118 eV değerindeki küçük bir potansiyel çukurunu geçtikten sonra, çok güçlü bir itici potansiyel engeli ile karşılaşmaktadır. $R \rightarrow 0$ ’a giderken potansiyel sonsuza gitmektedir. Ancak sayısal uygulamada potansiyel grid’inin maksimum değeri 5 eV olarak alındı.



Şekil 5.1: $\text{He}+\text{H}_2$ Potansiyel enerji yüzeyinin 3-boyutlu ve kontür çizimi

Denklem (4.46) ile ifade edilen başlangıç dalga fonksiyonu giriş kanalının asimptotik bölgesinde He-H₂ etkileşme mesafesinin 32.8 a.b. lik bir değerine yerleştirildi ve giriş kanalı boyunca yaklaşık olarak 0.272 eV luk bir başlangıç kinetik enerjisi verildi. Deklem (4.27) ile verilen Chebychev Polinomu Açılım Metodu kullanılarak dalga fonsiyonunun küçük zaman adımları ile potansiyel enerji yüzeyi üzerinde yayılımı sağlandı. Hesaplamalar için zaman adımı 20 a.b. (0.48 fs) olarak alındı. Dalga fonksiyonunun yayılımına, güçlü etkileşme potansiyeline giderek, oradan geri yansıyıp tekrar giriş kanalının asimptotik bölgesine ulaşınca kadar devam edildi. Bunun için yaklaşık 7000 zaman adımı kullanıldı. Güçlü etkileşme bölgesi ile etkileştikten sonra, yansıyıp asimptotik bölgeye ulaşan dalga fonksiyonu saçılma ile ilgili bütün kuantum mekaniksel bilgileri içermektedir. Bu dalga fonksiyonunu analiz etmek için He-H₂ etkileşme mesafesinin asimptotik bölgesinde, 42.62 a.b. lik bir değerde bir analiz çizgisi belirlendi. Bu analiz çizgisi üzerinde asimptotik dalga fonksiyonun ürün molekülün titreşim kuantum durumları üzerindeki iz düşümü alınarak zamana bağlı katsayılar hesaplandı. Bunun için 32 titreşim kuantum durumu dikkate alındı.

Koordinat gridinin genişliği He-H₂ mesafesi yönünde 2.6-56.4 a.b. olarak alınırken H-H mesafesi yönünde 0.5-8.7 a.b. olarak alındı. He-H₂ mesafesi yönünde 512 grid noktası ve H-H mesafesi yönünde 32 DVR grid noktası alındı.

Nümerik uygulamalarda zamana bağlı yayılımın sonlu bir grid üzerinde olması zorunludur. Öte yandan, yayılma zamanının çok uzun olması gerekebilir. Dalga fonksiyonunun yüksek kinetik enerjili bileşenleri etkileşme bölgesini terkederken düşük enerjili bileşenler hala güçlü etkileşme bölgesinde olabilirler. Doğru sonuçları elde edebilmek için yayılıma bütün dalga fonksiyonu güçlü etkileşme bölgesini terk edinceye kadar devam ettirilmelidir. Bu esnada analiz çizgisini geçen dalga fonksiyonunun gridin sınırlarına ulaşp geri yansması söz konusu olabilir. Bunu engellemek için analiz çizgisinden sonra negatif bir kompleks potansiyel engeli yerleştirilir (Neuhauser ve Baer, 1989; Vibok ve Balint-Kurti, 1992). Böylece, dalga fonksiyonu gridin sonuna ulaşmadan yok edilir. Bu çalışmada

$$V(R) = -iA_2 \frac{3}{2} (R - R_D)^2 \quad R_D \leq R \leq R_{MAX} \quad (5.10)$$

formundaki bir kompleks potansiyel kullanıldı. Burada R_D kompleks potansiyelin başladığı noktayı, R_{MAX} ise grid sonunu göstermektedir. A_2 ve R_D potansiyel parametreleri dalga fonksiyonun içerdiği enerji aralığının maksimum değerine göre ayarlandı (Vibok ve Balint-Kurti, 1992). Kompleks potansiyelin başlangıç noktası He-H₂ etkileşme koordinatı boyunca 45.85 a.b. olarak hesaplandı.

6. SONUÇ VE TARTIŞMA

Şekil 6.1’de $v=0$ başlangıç titreşim kuantum durumu için dalga fonksiyonunun bir kaç zaman adımı için potansiyel enerji yüzeyi üzerindeki yayılımı gösterilmiştir. Şekildeki dalga fonksiyonu 0.15-1.1 eV luk toplam enerji aralığını ihtiva etmektedir. Bu enerji aralığı dalga fonksiyonunun anlamlı kısmına karşılık gelir. Zamandan bağımsız metoda göre zamana bağlı metodun üstün özelliklerinden biri de dalga fonksiyonunun bu şekilde yayılımının reaksiyonun oluş şekli hakkında ayrıntılı bilgiler vermesidir. $t=0$ fs anındaki dalga fonksiyonu başlangıç dalga fonksiyonudur. $t=121$ fs değerinde dalga fonksiyonu güçlü etkileşme bölgesine yerleşmiş ve hedef molekülün öz fonksiyonları ile etkileşimden dolayı Gaussian formunda değişim olmuştur. $t=242$ fs değerinde dalga fonksiyonu güçlü etkileşme bölgesinden geriye yansımış ve $t=362$ fs de ise güçlü etkileşme bölgesini tamamen terk etmiştir.

Şekil 6.2 de analiz çizgisinde elde edilen zamana bağlı katsayıların $v=0, 1, 2, 3$ titreşim kuantum durumları için ayrı ayrı çizimleri görülmektedir. Her bir titreşim kuantum durumu için elde edilen zamana bağlı katsayıların zamanla değişim grafiklerine baktığımızda, başlangıçta katsayıların sıfır olduğu ve bu katsayıların zamanın artmasıyla bir maksimum değere ulaştıkları ve daha sonra tekrar sıfır oldukları görülür. Zamana bağlı katsayıların başlangıçta sıfır olmaları, başlangıçta dalga fonksiyonun güçlü etkileşme bölgesine doğru gittiğini ve buradan henüz geri dönmediğini göstermektedir. Katsayıların maksimum olduğu anda dalga fonksiyonunun en şiddetli kısmı analiz çizgisine ulaşmıştır. Zamana bağlı katsayıların maksimum değerden sonra zamanın artmasıyla sıfıra doğru gitmeleri dalga fonksiyonunun büyük ölçüde etkileşme bölgesini terk ettiği ve analiz çizgisine çok az genliğin ulaştığı anlamındadır. Katsayıların sıfır olduğu anda dalga fonksiyonu güçlü etkileşme bölgesini tamamen terk etmiştir. Reaksiyon ihtimallerinin doğru olarak hesaplanabilmesi için dalga fonksiyonunun tamamen etkileşme bölgesini terk etmesi yani katsayıların sıfıra gitmeleri gerekir. Şekil 6.2’de zamana bağlı katsayıların yayılım zamanına göre grafiklerinde görüldüğü gibi 140000 a.b.(3389.8 fs) lik toplam yayılım zamanı zamana bağlı katsayıların sıfıra gitmesi için yeterli olduğu görüldü.

$\text{He} + \text{H}_2(v) \rightarrow \text{He} + \text{H}_2(v')$ reaksiyonu için inelastik saçılma ihtimaliyetlerinin toplam enerjiye göre değişimi Şekil 6.3-6’de verilmiştir. $v=0,1,2,3$ başlangıç kuantum

durumlarından uyarılmış kuantum durumlarına geçiş ihtimaliyetleri genelde aynı değişimi göstermektedir. Yalnız çalışılan enerji aralığında $v=v'$ geçişleri için, ihtimaliyet beklenildiği gibi enerjinin artmasıyla 1'e doğru artmakta, diğer geçişlerde ise sıfıra doğru azalmaktadır. S matrisinin simetrik bir özellik göstermesinden dolayı, $P_{v \rightarrow v'}$ ve $P_{v' \rightarrow v}$ gibi geçişler tamamen aynıdır.

Reaksiyon ihtimaliyetlerini gösteren bütün şekillerde 0-0.2 eV enerji aralığında reaksiyon ihtimaliyetlerinin bir pik yaptığı görülmektedir. Atom-molekül veya molekül-molekül çarpışmalarında görünen bu piklerin sebebi gelen atom veya molekülün öteleme hareketi ile hedef molekülün titreşim veya dönme modunun rezonansa girmesidir. Yani, gelen atomun öteleme hareketi hedef molekül tarafından belli bir süre yavaşlatılmakta ve atom potansiyel kuyusundan kurtulunca reaksiyon ihtimaliyetleri ani bir değişim göstermektedir. Burada kullanılan potansiyel enerji yüzeyi çok küçük bir potansiyel çukuruna sahip olduğu için sadece bir rezonans gözlenmiştir. Diğer taraftan H_2 molekülünün daha derin bir potansiyel enerji çukuruna sahip olduğu spektroskopiden bilinmektedir. Bu nedenle, Muchnick ve Russek tarafından geliştirilen bu potansiyel enerji fonksiyonunun H_2 molekülünün titreşim hareketini tam olarak temsil edemediği görülmektedir. Buna rağmen literatürde He- H_2 etkileşmesini en iyi tanımlayan ve H_2 'nin de denge konumu etrafındaki küçük salınımlarını ihtiva eden tek potansiyel enerji ifadesi Muchnick ve Russek'in geliştirdiği potansiyeldir. Bu potansiyel enerji yüzeyi bütün rezonans yapıları vermese de S-matrisinin özelliklerini ortadan kaldırmadığı için, reaksiyon ihtimaliyetlerinin temel yapısını doğru verdiği burada ispatlanmıştır. Literatürde mevcut olan potansiyel enerji fonksiyonları kullanıldığında S-matrisinin simetrik özelliği ve spekular geçiş ihtimaliyetlerinin en yüksek çıkma özelliği ortadan kalkmaktadır.

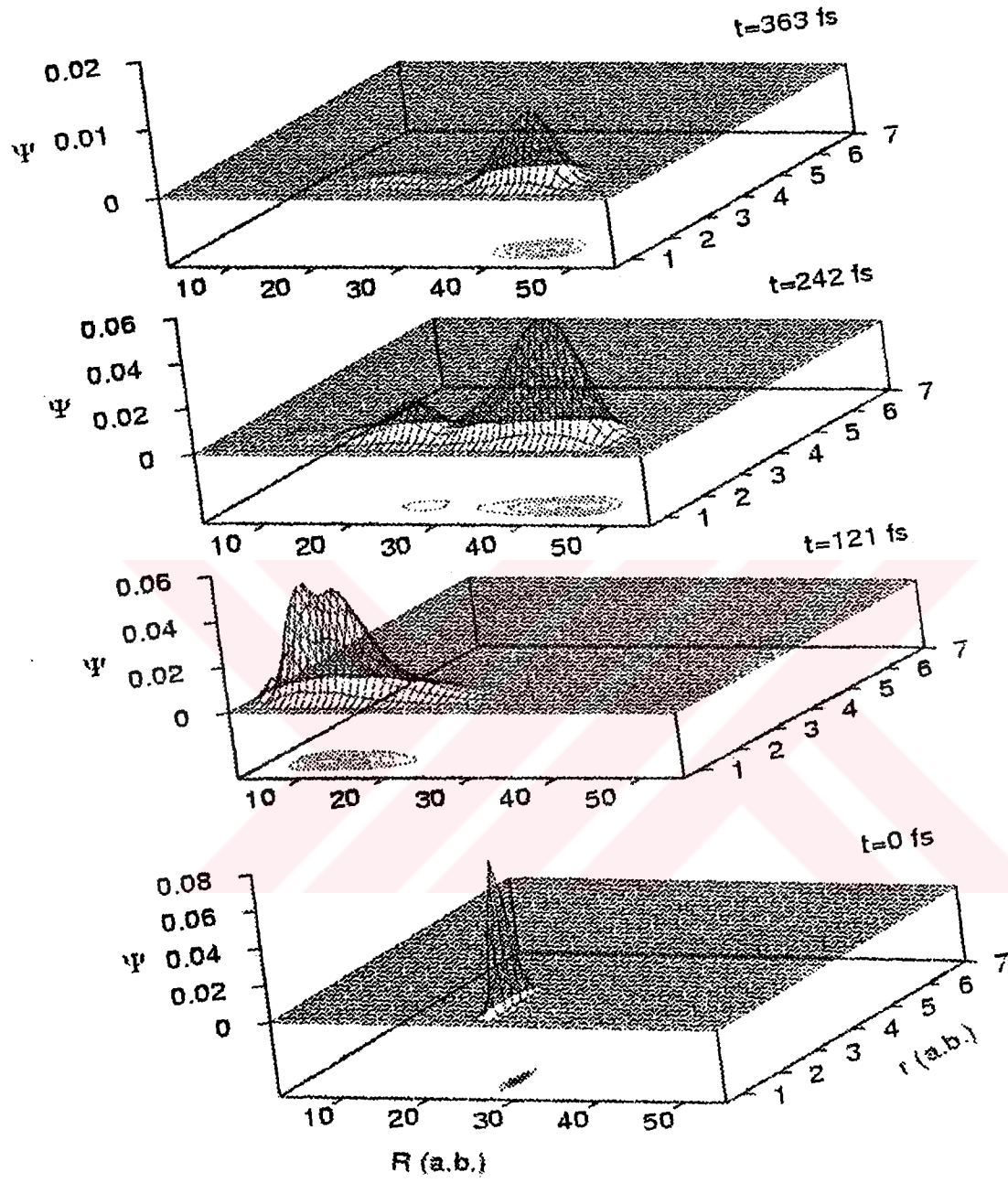
Burada kullanılan zamana bağlı dalga paketi metodunun en çekici özelliği, zamana bağlı Schrödinger denkleminin bir tek çözümünden elde edilen dalga fonksiyonu çarpışma enerjisinin geniş bir aralığı için reaksiyon ihtimallerini vermesidir. H_2 'nin $v=0$ titreşim kuantum durumundan H_2 'nin bütün titreşim kuantum durumlarına reaksiyon ihtimaliyet sonuçları zamana bağlı Schrödinger denkleminin bir tek çözümünden elde edilmiştir. 0.15-1.1 eV enerji aralığında 741 tane enerji değeri mevcuttur. Zamandan bağımsız Schrödinger denkleminde, Şekil 6.4'te ürün titreşim kuantum sayısının sadece dört değeri için verilen reaksiyon ihtimaliyetlerini elde edebilmek için her bir enerji

değeri için zamandan bağımsız Schrödinger denkleminin tekrar tekrar çözülmesi gerekir. Yani 741 defa zamandan bağımsız kuantum hareket denklemlerinin çözülmesi gerekir. Bu bakımdan zamana bağlı kuantum metodu zamandan bağımsız kuantum metoduna göre daha avantajlıdır.

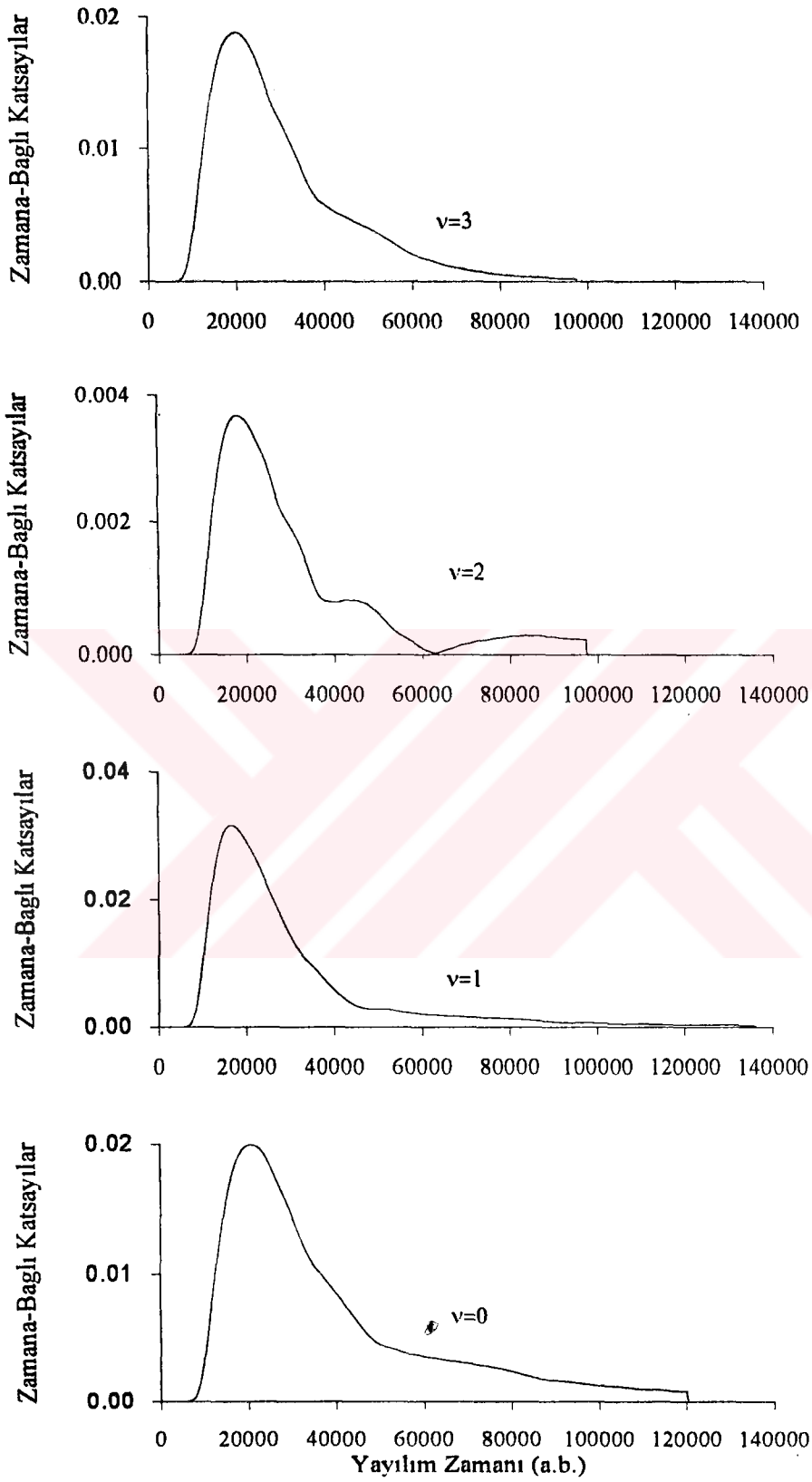
Bölüm 4’de verildiği gibi bu çalışmada ilk olarak hedef molekülün radyal kinetik enerji operatörünün dalga fonksiyonu üzerindeki etkisi DVR tekniği kullanılarak Fourier dönüşümlerine gerek kalmadan yapıldı. Kinetik enerji etkisinin bu şekilde hesaplanmasının her bir başlangıç kuantum durumu için hesaplama süresini %36 oranında düşürdüğü görüldü.

Şekil 6.7-11’de sabit enerji değerlerinde reaksiyon ihtimaliyetlerinin ürün titreşim kuantum sayısına göre değişim grafikleri çizilmiştir. Bu şekillerde görüldüğü gibi molekülün uyarılma enerjisinin herhangi bir değerinde yüksek titreşim kuantum durumlarına uyarılması ihtimaliyeti titreşim kuantum sayısı arttıkça azalmaktadır. Bu kuantum mekaniksel olarak beklenen bir sonuçtur. Ancak, düşük ürün titreşim kuantum durumlarında görünen salınımlar daha önce açıklandığı gibi kuantum mekaniksel rezonans olayının bir sonucudur. Şekil 6.7-11’de görüldüğü gibi başlangıç titreşim kuantum sayısının (v) değeri arttıkça şiddetli rezonans $v=v'$ ye kaymaktadır

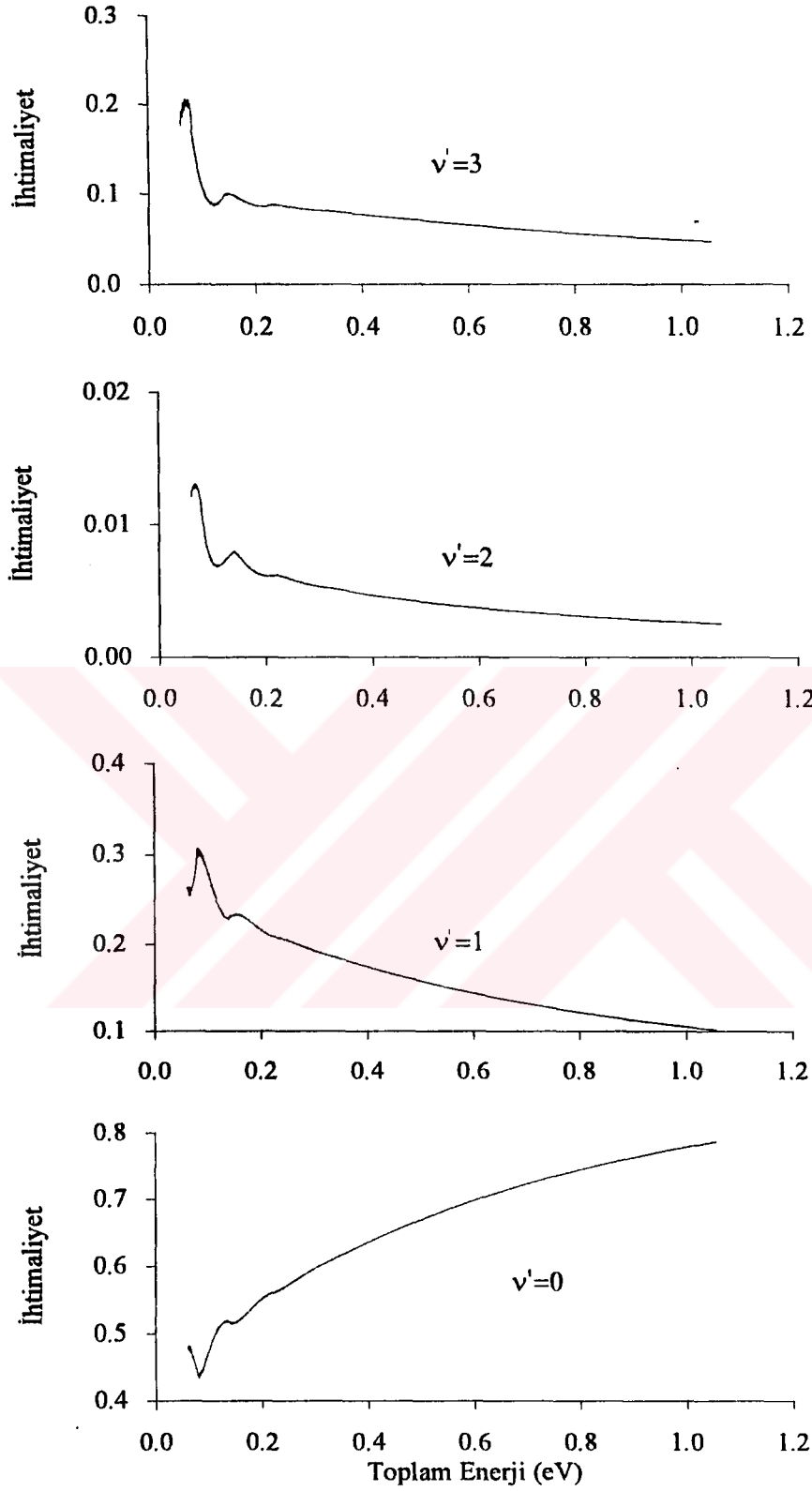
Bu çalışmada, Göğtaş ve Balint-Kurti tarafından geliştirilen zamana bağlı kuantum dalga paketi metodu inelastik saçılmaya uygulanarak iki boyutta inelastik saçılma denklemleri türetildi. Elde edilen denklemler iki boyutlu $\text{He}+\text{H}_2$ inelastik saçılma problemine uygulandı. İlerdeki çalışmalarda bu metot atom-rijit molekül ve üç boyutta atom-molekül inelastik çarpışmalarına uygulanacaktır.



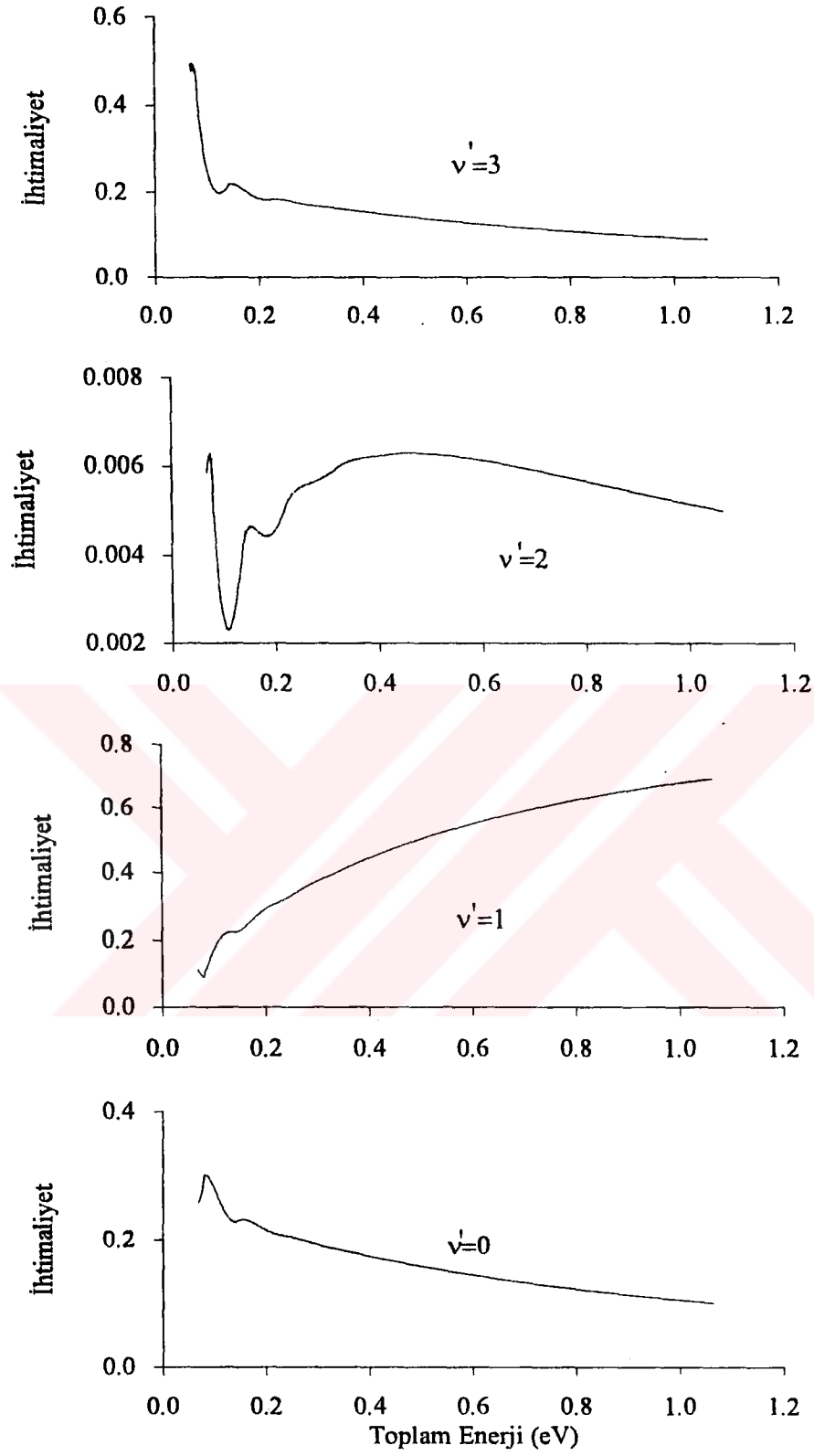
Şekil 6.1: $v=0$ başlangıç titreşim kuantum durumu için potansiyel enerji yüzeyi üzerinde dalga fonksiyonunun zamanla yayılımı.



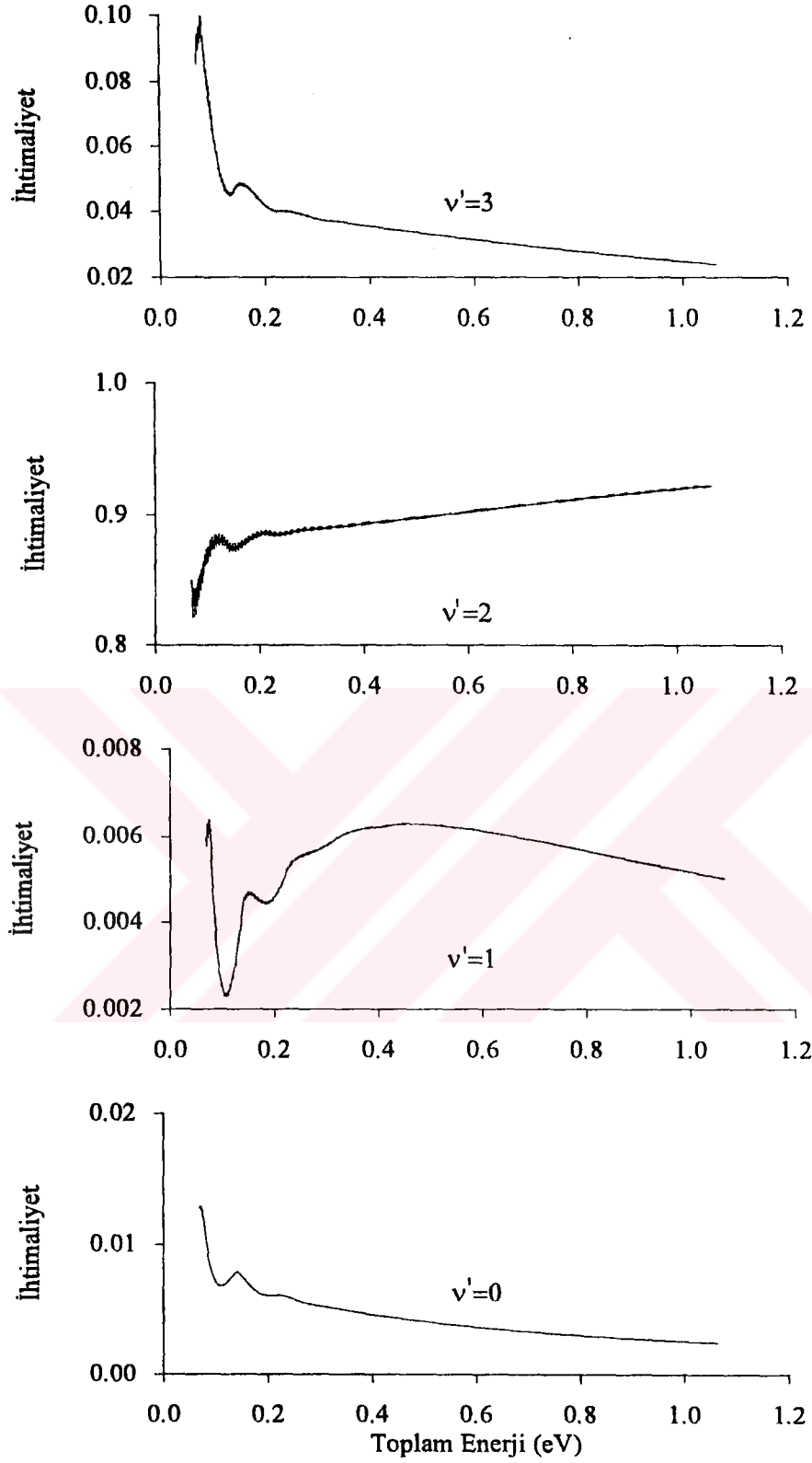
Şekil 6.2. Farklı titreşim kuantum durumları için zamana-bağılı katsayıların zamanla değişimi



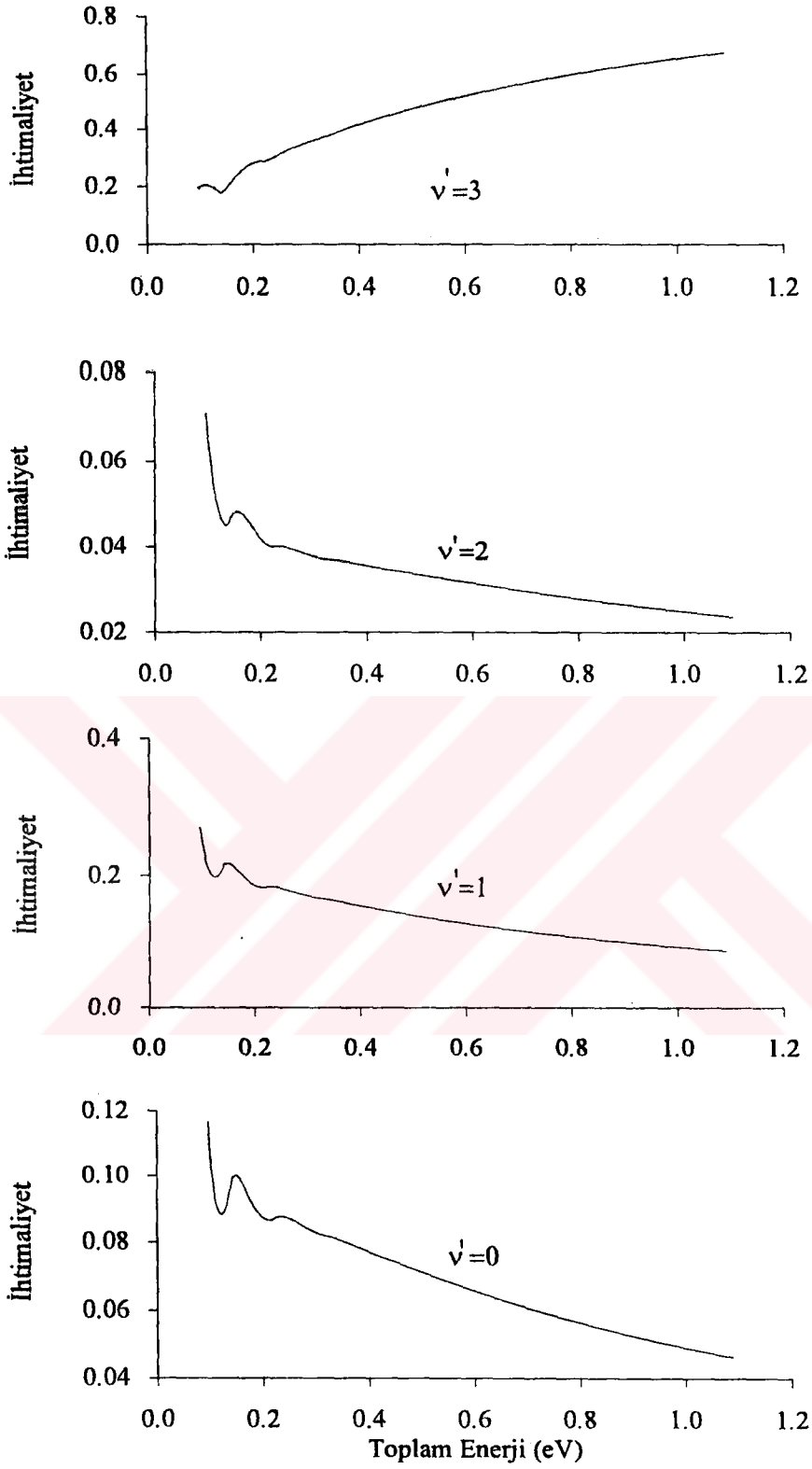
Şekil 6.3. $\text{He} + \text{H}_2(v=0) \rightarrow \text{He} + \text{H}_2(v'=0,1,2,3)$ reaksiyonu için inelastik saçılma ihtimaliyetlerinin toplam enerjiye göre değişimi



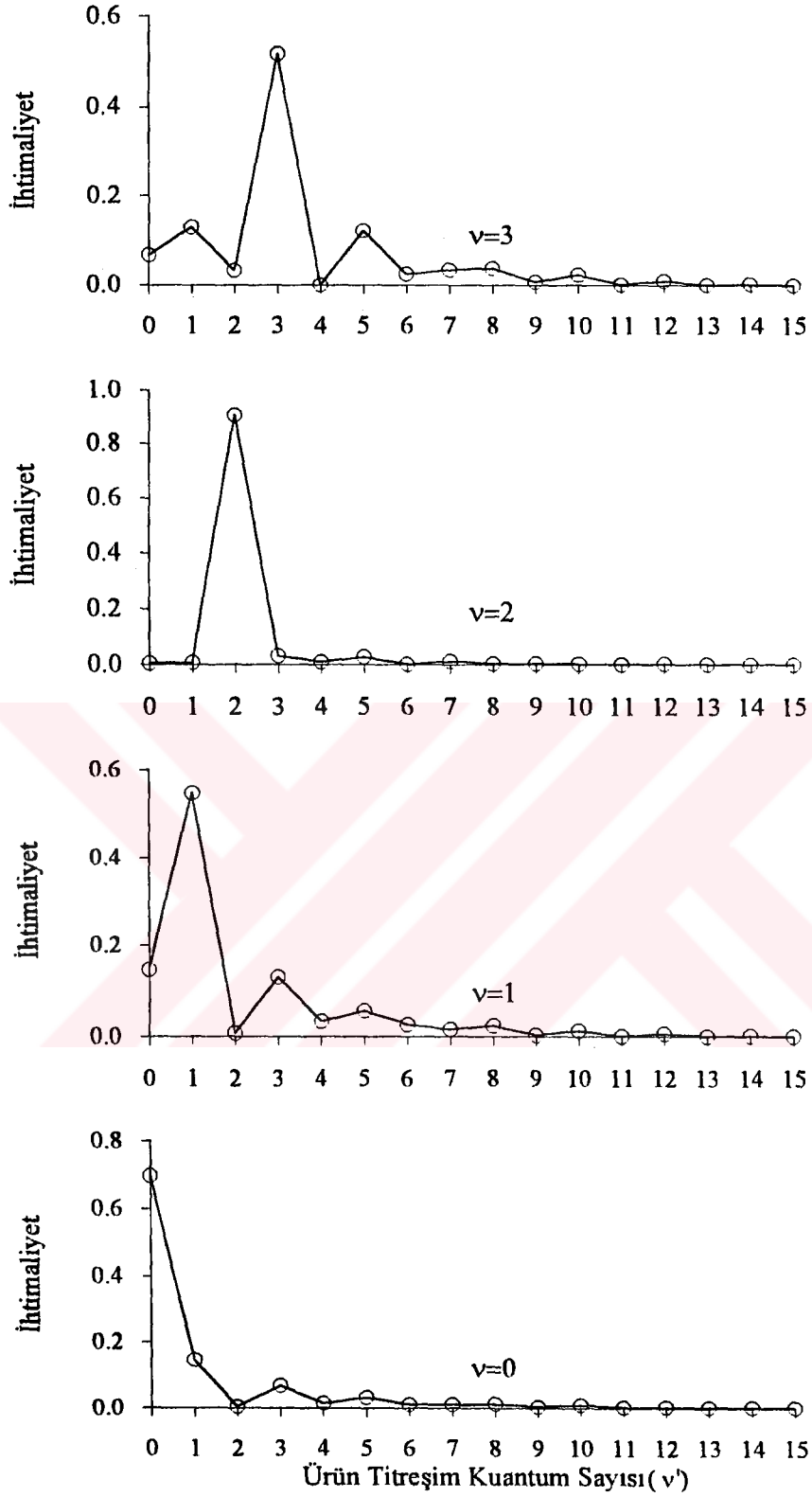
Şekil 6.4. $\text{He} + \text{H}_2(v=1) \rightarrow \text{He} + \text{H}_2(v'=0,1,2,3)$ reaksiyonu için inelastik saçılma ihtimaliyetlerinin toplam enerjiye göre değişimi



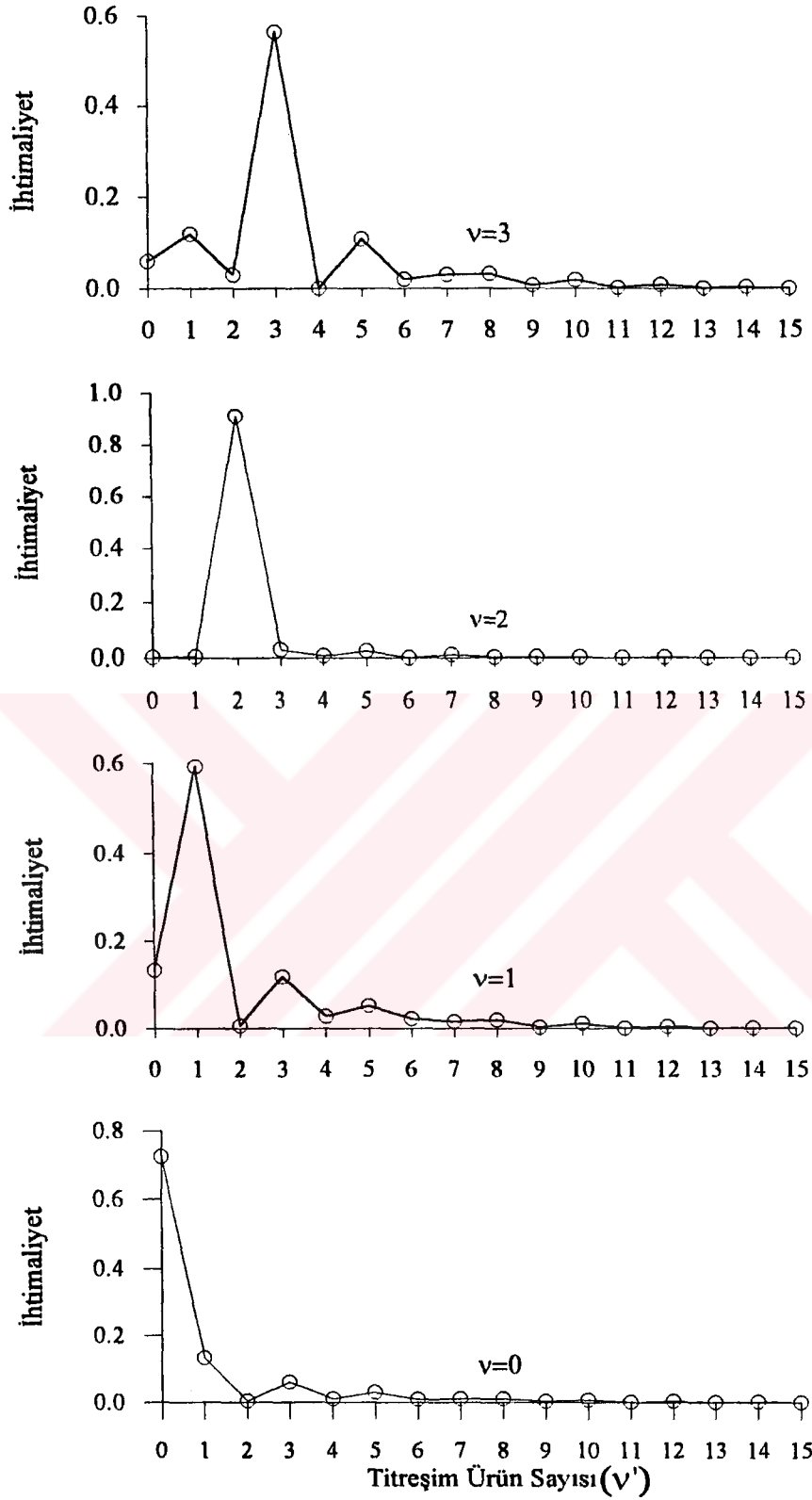
Şekil 6.5. $\text{He} + \text{H}_2(v=2) \rightarrow \text{He} + \text{H}_2(v'=0,1,2,3)$ reaksiyonu için inelastik saçılma ihtimaliyetlerinin toplam enerjiye göre değişimi



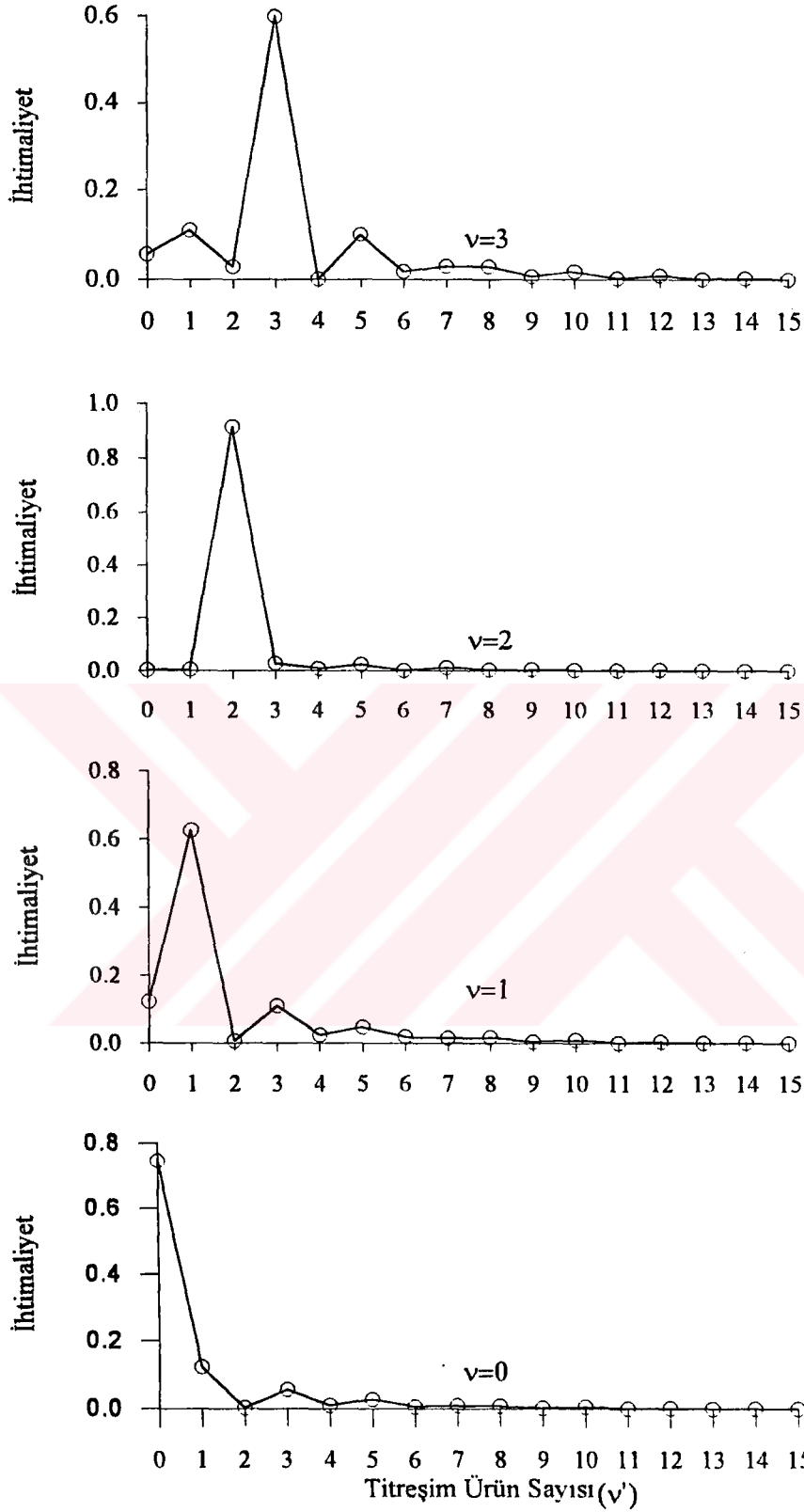
Şekil 6.6. $\text{He} + \text{H}_2(v=3) \rightarrow \text{He} + \text{H}_2(v'=0,1,2,3)$ reaksiyonu için inelastik saçılma ihtimaliyetlerinin toplam enerjiye göre değişimi



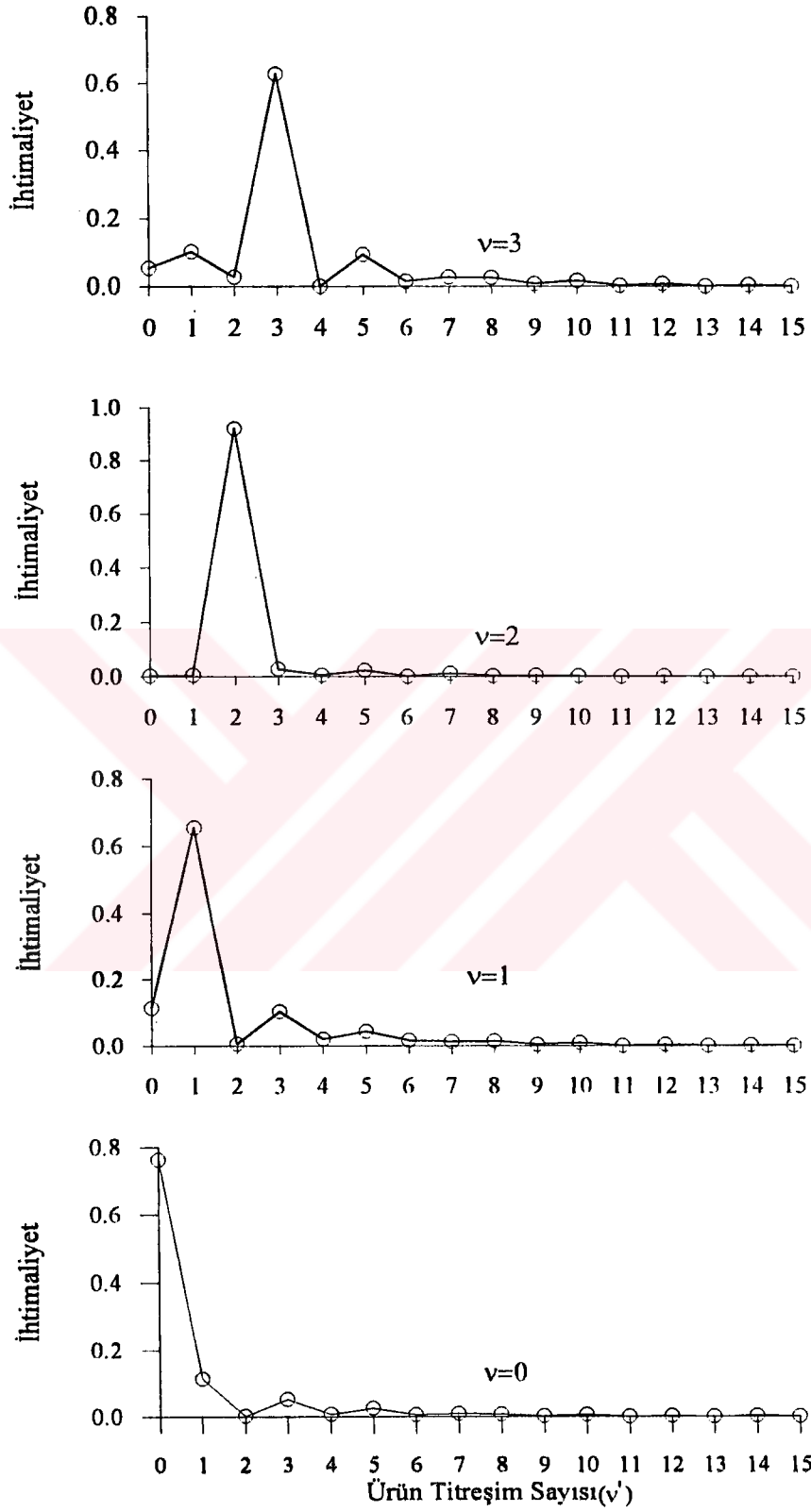
Şekil 6.7. $\text{He}+\text{H}_2(v) \rightarrow \text{He}+\text{H}_2(v')$ reaksiyonu için $E=0.6$ eV enerji değerinde inelastik saçılma ihtimaliyetlerinin ürün titreşim kuantum sayısına göre değişimi



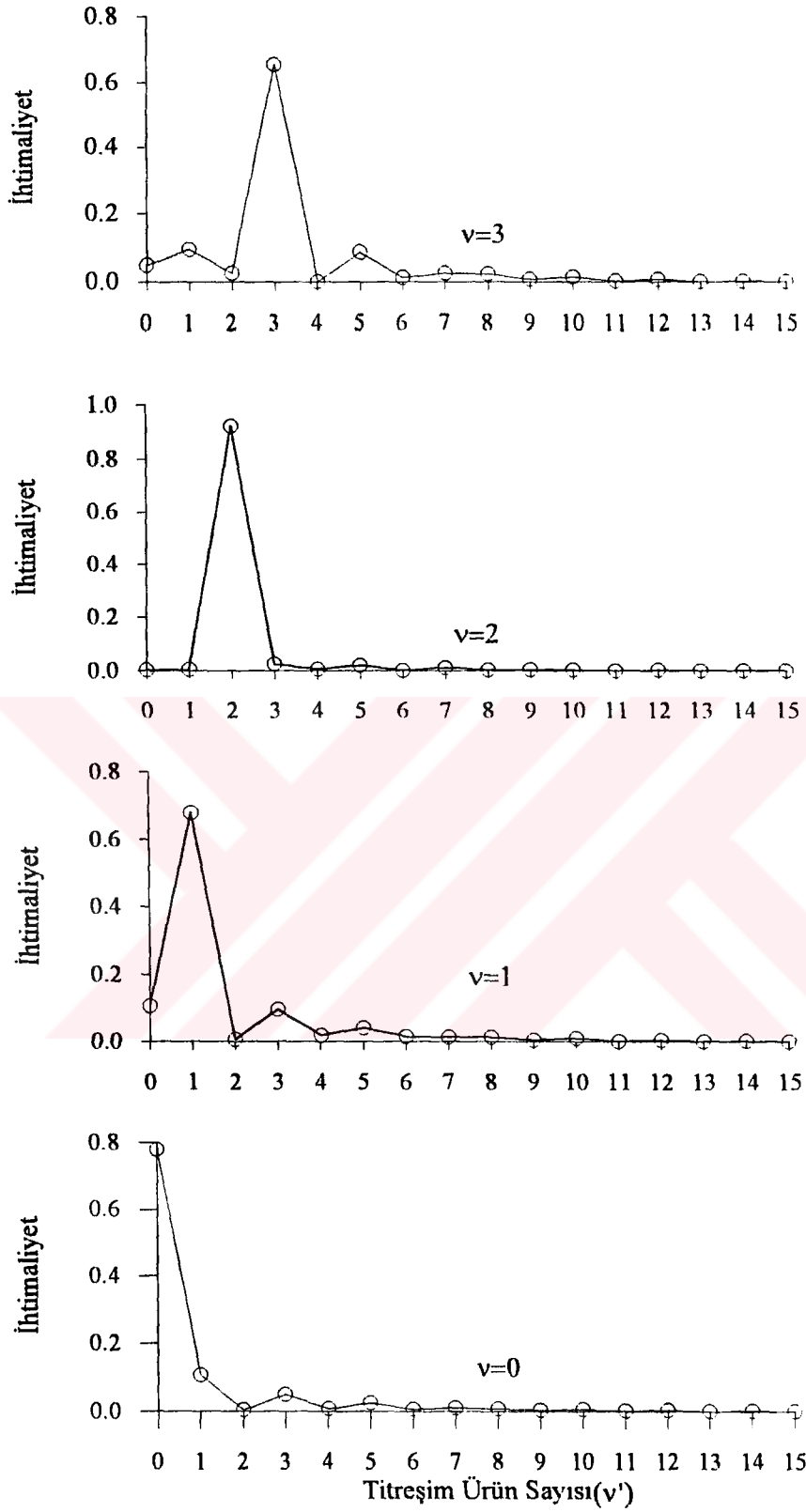
Şekil 6.8. $\text{He}+\text{H}_2(v) \rightarrow \text{He}+\text{H}_2(v')$ reaksiyonu için $E=0.7$ eV enerji değerinde inelastik saçılma ihtimaliyetlerinin ürün titreşim kuantum sayısına göre değişimi



Şekil 6.9. $\text{He} + \text{H}_2(v) \rightarrow \text{He} + \text{H}_2(v')$ reaksiyonu için $E=0.8$ eV enerji değerinde inelastik saçılma reaksiyon ihtimaliyetlerinin ürün titreşim kuantum sayısına göre değişimi



Şekil 6.10. $\text{He}+\text{H}_2(v) \rightarrow \text{He}+\text{H}_2(v')$ reaksiyonu için $E=0.9$ eV enerji değerinde inelastik saçılma ihtimaliyetlerinin ürün titreşim kuantum sayısına göre değişimi.



Şekil 6.11. $\text{He} + \text{H}_2(v) \rightarrow \text{He} + \text{H}_2(v')$ reaksiyonu için $E=1.0$ eV enerji değerinde inelastik saçılma ihtimaliyetlerinin ürün titreşim kuantum sayısına göre değişimi.

7. KAYNAKLAR

- ARTHURS, A. M. ve DALGARNO, A., (1960), The Theory of Scattering by Rigid Rotator, **Proc. R. Soc. London A**, **256**, 540.
- AŞKAR, A. ve ÇAKMAK, C.S., (1978), Explicit Integration for The Time-Dependent Schrödinger Equation for Collision Problems, **J. Chem. Phys.**, **68**, 2794.
- BACIC, Z., WHITNELL, R.M., BROWN, D. ve LIGHT, J.C., (1988), Localized Representations for Large Amplitude Molecular Vibrations, **Computer Physics Communications**, **51**, 35.
- BACIC, Z., KRESS, J. D., PARKER, G.A. ve PACK, R.T., (1990), Quantum Reactive Scattering in Three Dimensions Using Hyperspherical (APH) Coordinates. IV. Discrete Variable Representation (DVR) Basis Functions and The Analysis of Accurate Results for F+H₂, **J. Chem. Phys.**, **92**, 2344.
- BAER, M., (1985), The General Theory of Reactive Scattering: The Differential Equation Approach, *Theory of Chemical Reaction Dynamics*, Vol I, Boca Raton, Florida, 25.
- BALAKRISHNAN, N., KALYANARAMAN, C. ve SATHYAMURTHY, N., (1997), Time-Dependent Quantum Mechanical Approach to Reactive Scattering and Related Approach, **Phys. Reports**, **280**, 79.
- BALAKRISHNAN, N., FORREY, R.C. ve DALGARNO, A., (1999), Quantum-Mechanical Study of Ro-Vibrational Transitions in H₂ Induced by He Atoms, **The Astrophysical Journal**, **514**, 520.
- BALINT-KURTI, G.G., DIXON, R.N., MARSTON, C.C., (1990), Time-Dependent Quantum Dynamics of Molecular Photofragmentation Process, **J. Chem. Soc. Faraday Trans.**, **86**, 1741.

BALINT-KURTI, G.G., DIXON, R.N., MARSTON, C.C., MULHOLLAND, A.J., (1991), The Calculation of Product Quantum State Distributions and Partial Cross-Section in Time-Dependent Molecular Collision and Photodissociation Theory, **Computer Physics Comm.**, **63**, 126.

BALINT-KURTI, G.G., GÖĞTAŞ, F., MORT, S.P., OFFER, A.R., LAGANA, A. ve GARVASI, O., (1993), A Comparison of Time-Dependent and Time-Independent Quantum Reactive Scattering – $\text{Li} + \text{HF} \rightarrow \text{LiF} + \text{H}$ Model Calculations, **J. Chem. Phys.**, **99**, 9567.

BALINT-KURTI, G.G. ve PULAY, P., (1995), A New Grid-Based Method for the Direct Computation of Excited Molecular Vibrational States: Test Application to Formaldehyde, **J. Molecular Structure (Theochem)**, **341**, 1.

BECK, M.N., JACKLE, G.A., WORTH, G. A. ve MEYER, H.D., (2000), The Multiconfiguration Time-Dependent Hartree (MCDTH) Method: A Highly Efficient Algorithm for Propagating Wavepackets, **Phys. Reports**, **324**, 1.

BILLING, G. Due, (1975), Semi-Classical Calculations of Rotational/Vibrational Transitions in He-H_2 , **Chem. Phys.**, **9**, 359.

BILLING, G. Due, (1977), Comparison of Quantum Mechanical and Semiclassical Cross Sections for Rotational Excitation of Hydrogen, **Chem. Phys. Lett.**, **50**, 320.

BILLING, G. Due, (1978), Cross Sections and Rate Constants for Rotational and Vibrational Excitation of H_2 and D_2 Colliding ^4He , **Chem. Phys.**, **30**, 3387.

BRADLEY, Kimberly S., SCHATZ, George C. ve BALINT-KURTI, Gabriel G., (1999), Wave Packet Methods for the Direct Calculation of Energy Transfer Moments in Molecular Collisions, **J. Phys. Chem A.**, **103**, 947.

- BRANDSDEN, B. H. ve JOACHIN, C. J. (1989), Introduction to Quantum Mechanics, John Wiley & Sons Inc., 605 third Avenue, New York, 340.
- BULUT, N., YILDIZ, A., GÖĞTAŞ, F., AKPINAR, S., (1999), Quantum Wave Packet Study of $O(^1D)+HCl(v) \rightarrow ClO(v')+H$ Reaction, **Int. J. Quant. Chem.**, **73**, 425.
- CLARK, A.P., ve DICKINSON, A.S., (1973), Collinear Collision of an Atom a Morse Oscillator: Exact Quantum Mechanical Results, **J. Phys. B: Atom Molec. Phys.**, **6**, 164.
- CLARY, D.C., (1987), Coupled-Channel Calculations on Energy Transfer, Photochemistry and Reactions of Polyatomic Molecules, **J. Phys. Chem.**, **91**, 1718.
- CURTISS, C. F., HIRSCHFELDER, J. O. ve ADLER, F. T., (1950), The Separation of the Rotational Coordinates from the N-Particle Schrödinger Equation, **J. Chem. Phys.**, **18**, 1638.
- DUFF, James W. ve TRUHLAR, Donald G., (1975), Test of Semiclassical Treatments of Vibrational-Translational Energy Transfer in Collinear Collisions of Helium with Hydrogen Molecules, **Chem. Phys.**, **9**, 243.
- ENO, L. ve BALINT-KURTI, G.G., (1979), The Adiabatic Distorted Wave Infinite Order Sudden (ADWIOS) Approximation for the Calculation of Inelastic Molecular Collision Cross Sections, **J. Chem. Phys.**, **71**, 144.
- ERKOÇ, Ş., MURRELL, J. N., ve CLARY, D. C., (1980). Quantum Mechanical Calculations of Collinear Atom-Triatom Transition Probabilities for Anharmonic Triatom Potentials, **Chem. Phys. Lett.**, **72**, 264.

ERKOÇ, Ş. ve KOLSUZ, N., (1984), Quantum Calculations of Vibrational Harmonic Energy Transfer in Collinear Collisions of X_2Y_2+A and $X_2Y_2+A_2$, **Chem. Phys. Lett.**, **109**, 56.

FARANTOS, Stavros C., MURRELL, J.N. ve CARTER, S., (1984), Analytical ab initio Potential-Energy Surfaces for the Ground and the First Singlet Excited States of HeH_2 , **Chem. Phys. Lett.**, **108**, 367.

FEIT, M.D., FLECK, J.A. ve STEIGER, A., (1982), Solution of the Schrödinger Equation by a Spectral Method, **J. Comp. Phys.**, **47**, 412.

GE, Jiu-Yuan ve ZHANG, John Z. H., (1998), Channel-Dependent Complex Absorbing Potential for Multi-Channel Scattering, **Chem. Phys. Lett.**, **292**, 51.

GORDON, R.G., (1969), New Method for Constructing for Bound States and Scattering, **J. Chem. Phys.**, **51**, 14.

GORDON, R.G., (1971), Quantum Scattering Using Piecewise Analytical Solutions, **Methods in Comp. Phys.**, **10**, 81.

GÖĞTAŞ, F. ve KOLSUZ, N., (1991), Quantum Calculations of Harmonic -Vibrational Transition Probabilities in Collinear $X_2Y_2+X_2Y_2$ Collisions, **International Journal of Modern Physics A**, **6**, 26, 4686.

GÖĞTAŞ, F., BALINT-KURTI, G.G. ve MARSTON, C. C., (1994), FGHEVEN: Solution of the One-Dimensional Schrödinger Equation, **Quantum Chemistry Program Exchange**, **14**, 19.

GÖĞTAŞ, F., (1995), Time-Dependent Quantum Dynamics of Reactive Scattering: $LiFH$, Bristol University, **Doktora Tezi**.

- GÖĞTAŞ, F., BALINT-KURTI, G.G., OFFER, A.R., (1996), Quantum Mechanical Three-Dimensional Wave Packet Study of The $\text{Li}+\text{HF}\rightarrow\text{LiF}+\text{H}$ Reaction **J. Chem. Phys.**, **104**, 7927.
- GÖĞTAŞ, F., AKPINAR, S. ve BALINT-KURTI, G.G., (1997a), A Quantum Wave Packet Study of Inelastic Atom-Diatom Scattering, **Balkan Physics Lett.**, **5**, 42.
- GÖĞTAŞ, F., BALINT-KURTI, G.G., MARSTON, C.C., (1997b), The Fourier Grid Hamiltonian Method Based on Even Grid Numbers, **Turkish Journal of Phys.**, **21**, 923-929.
- GRAY, Stephen K., GOLDFIELD, Evelyn M., SCHATZ, C. ve BALINT-KURTI, Gabriel G., (1999), Helicity Decoupled Quantum Dynamics and Capture Model Cross Sections and Rate Constants for $\text{O}+\text{H}_2\rightarrow\text{OH}+\text{H}$, **Phys. Chem. Chem. Phys.**, **1**, 1141.
- HENRIKSEN, Niels E., BILLING, Gert D., ve HANSEN, Flemming Y., (1992), The Accuracy of the Time-Dependent Self-Consistent Field Approximation for Inelastic Collisions, **Chem. Phys. Lett.**, **199**, 176.
- HIRST, D. M., (1985), **Potential Energy Surfaces**, Taylor & Francis, London and Philadelphia, 250.
- ILLINGER, K. H. ve TRINDLE, C. O., (1968), Rotational and Vibration-Rotation Line Shifts and Widths. Distorted Wave Approximation, **J. Chem. Phys.**, **48**, 4427.
- ISLAM, M., SMITH, Ian W. M., ALEXANDER, Millard H., (1999), Rate Constant for Total Relaxation from the rotational Levels $J=7.5$, 20.5 , 31.5 and 40.5 in NO in Collisions with He, Ar and N_2 : A Comparision Between Experiment and Theory, **Chem. Phys. Lett.**, **303**, 311.

- JENDREK, E.F., (1979), Inelastic Scattering of LiH and H₂ by He, Maryland of University, **Doktora Tezi**, 105.
- JUDSON, R.S., KOURI, D.J., NEUHAUSER, D., BAER, M., (1990), Time Dependent Wave Packet Method for The Complete Determination of S-Matrix Elements for Reactive Molecular Collisions in Three Dimensions, **Phys. Rev. A**, **42**, 351.
- KOSLOFF, D., KOSLOFF, R., (1983), A Fourier Method Solution for The Time-Dependent Schrödinger Equation as a Tool in Molecular Dynamics, **J. Comput. Phys.**, **52**, 35.
- KOSLOFF, R., (1988), Time-Dependent Quantum Mechanical Methods For Molecular Dynamics, **J.Chem. Phys.**, **52**, 35.
- KOURI, D.J. ve MOWREY, R.C., (1987), Close Coupling-Wave Packet Formalism for Gas Phase Nonreactive Atom-Diatom Collisions, **J. Chem. Phys.**, **86**, 2087.
- KULENDER, K.C. ve HELLER, E.J., (1978), Collision Induced dissociation in Collinear H+H₂: Quantum Mechanical Probabilities Using The Time Dependent Wave Packet Approach, **J. Chem. Phys.**, **69**, 2439.
- LEE, C.S., (1999), Collision Energy Dependence of Vibrational Transition in I₂(v=5)+He, **Bull. Korean Chem. Soc.**, **20**, 3, 376.
- LEFORESTIER, C., BISSELING, R., CERJAN, C., FEIT, M.D., FRIESNER, R., GULDBERG, A., HAMMERICH, A., JOLICARD, G., KARRLEIN, W., MAYER, H.D., LIPKIN, N., RONCERO, O., KOSLOFF, R., (1991), A Comparison of Different Propagation Schemes for The Time-Dependent Schrödinger Equation, **J. Comput. Phys.**, **94**, 128.

- LEVINE, R. D., SHAPIRO, M., ve JOHNSON, B. R., (1970), Transition Probabilities in Molecular Collisions: Computational Studies of Rotational Excitation, **J. Chem. Phys.**, **52**, 1755.
- LIGHT, J.C., HAMILTON, I. P. ve LILL, J.V., (1985), Generalized discrete variable approximation in quantum mechanics, **J. Chem. Phys.**, **82**, 1400.
- MAHAPARATA, S. ve SATHYAMURTHY, N., (1997), Negative Imaginary Potentials in Time-Dependent Quantum Molecular Scattering, **J. Chem. Phys.**, **93**, 773.
- MAZUR, J. ve RUBIN, R.J., (1959), Quantum-Mechanical Calculation of the Probability of an Exchange Reaction for Constrained Linear Encounters, **J. Chem. Phys.**, **31**, 1395.
- McCULLOUGH JR, E.A. ve WYATT, R.E., (1969), Time-Dependent Quantum Mechanical Approach to Reactive Scattering **J. Chem. Phys.**, **51**, 1253.
- McGUIRE, P. ve KOURI, Donald J., (1974), Quantum Mechanical Close Coupling Approach to Molecular Collisions. j_z -Conserving Coupled States Approximation, **J. Chem. Phys.**, **60**, 2488.
- MUCHNICK, P. ve RUSSEK, A., (1994), The HeH₂ energy surface, **J. Chem. Phys.**, **100**, 4336.
- MURRELL, J. N. ve BOSANAC, S. D., (1989), Introduction to the Teory of Atomic and Molecular Collision, John Wiley & Sons, Newyork, 275.
- NEUHAUSER, D. ve BAER, M., (1989), The Time-Dependent Schrödinger Equation: Application of Absorbing Boundary Conditions, **J. Chem. Phys.**, **90**, 4351.

NEUHAUSER, D., BAER, M., JUDSON, R.S., KOURI, D.J., (1990), Time Dependent (wave packet) Quantum Approach to Reactive Scattering: Vibrationally Resolved Reaction Probabilities for $F+H_2 \rightarrow HF+H$, **Chem. Phys. Lett.**, **169**, 372.

NEUHAUSER, D., BAER, M., JUDSON, R.S., KOURI, D.J., (1991), The Application of Time-Dependent Wave Packet Methods to Reactive Scattering, **Comput. Phys. Commun.**, **63**, 460.

OFFER, A.R. ve BALINT-KURTI, G. G., (1994), Time-Dependent Quantum Study of the Photodissociation of HOCl and DOCl, **Chem. Phys. Lett.**, **228**, 200.

PACK, Russell T., (1974), Space-Fixed and Body-Fixed Axes in Atom-Diatomic Molecule Scattering. Sudden Approximations, **J. Chem. Phys.**, **60**, 633.

RAPP, D. ve KASSAL, T., (1969) The Theory of Vibrational Energy Transfer between Simple Molecules in Nonreactive Collisions, **Chem. Phys.**, **69**, 61.

ROUEFF, E. ve ZEIPPEN, C.J., (1999), Rotational Excitation of HD molecules by He Atoms, **Astron. Astrophys.**, **343**, 1005.

SAKIMOTO, K., (1999), A Semiclassical Study of Collision-Induced Dissociation in $He+H_2$: The Effect of Molecular Rotation, **J. Chem. Phys.**, **110**, 11233.

SECREST, D. ve JOHNSON, B.R., (1966), Exact Quantum-Mechanical Calculation of a Collinear Collision of a Particle with a Harmonic Oscillator, **J. Chem. Phys.**, **45**, 4556.

SHIN, H. K., (1976), Dynamics of Molecular Collisions, Part A, Plenum Press, New York, 131.

- TAL-EZER, H. ve KOSLOFF, R., (1984), An Accurate and Efficient Scheme for Propagating The Time Dependent Schrödinger Equation, **J. Chem. Phys.**, **81**, 3967.
- TAO, Fu-M., (1994), An Accurate ab Initio Potential Energy Surface of the He-H₂ Interaction, **J. Chem. Phys.**, **100**, 4947.
- VARANDAS, A.J.C. ve BRANDAO, J., (1986), A Double Many-Body Expansion of Molecular Potential Energy Functions: II. Applications to Selected AB₂-Type Van der Waals Molecules and More Stable Molecules: The Ground-State Surfaces of HeH₂, HeLi₂ and HeO₂, **Mol. Phys.**, **57**, 387.
- VIBOK, A. ve BALINT-KURTI, G.G., (1992), Parametrization of Complex Absorbing Potentials for Time-Dependent Quantum Dynamics, **J. Chem. Phys.**, **96**, 8712.
- ZEWAIL, A. H., (1988), Laser Femtochemistry, **Science**, **242**, 1645.
- ZHANG, D.H. ve ZHANG, J.Z.H., (1994), A full-dimensional time-dependent treatment for diatom-diatom reactions: The H₂ + OH reaction, **J. Chem. Phys.** **101**, 1146.
- ZHAO, M., JANG, S. ve RICE, Stuart A., (1999), Quantum Wave Packet Dynamics of Van Der Waals Fragmentation, **Internet J. Chem.**, **2**, 1.