

T.C.
FIRAT ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

ÜÇ BOYUTTA ATOM-İKİ ATOM REAKTİF
SAÇILMA PROBLEMİNİN KUANTUM DALGA PAKETİ
METODU İLE İNCELENMESİ

119 331

Niyazi BULUT

DOKTORA TEZİ -
FİZİK ANABİLİM DALI

ELAZIĞ - 2002

119531
FIRAT ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KÜTÜPHANE KATI
119531

II

T.C.

FIRAT ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

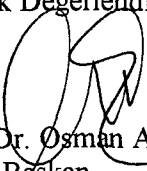
**ÜÇ BOYUTTA ATOM-İKİ ATOM REAKTİF
SAÇILMA PROBLEMİNİN KUANTUM DALGA PAKETİ
METODU İLE İNCELENMESİ**

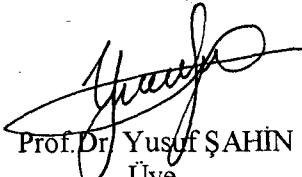
Niyazi BULUT

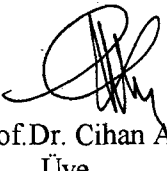
DOKTORA TEZİ

FİZİK ANABİLİM DALI

Bu tez, 08.03.2002 Tarihinde, Aşağıda belirtilen Jüri Tarafından Oybirliği İle Başarılı
Olarak Değerlendirilmiştir.


Prof. Dr. Osman ADIGÜZEL
Başkan


Prof. Dr. Yusuf ŞAHİN
Üye


Prof. Dr. Cihan ALKAN
Üye


Doç. Dr. Fahrettin GÖĞTAŞ
Danışman


Doç. Dr. Abdulkadir YILDIZ
Üye

TEŞEKKÜR

"Üç Boyutta Atom-İki Atom Reaktif Saçılma Probleminin Kuantum Dalga Paketi Metodu ile İncelenmesi" isimli Doktora Tezi çalışmamın yürütülmesinde değerli bilgileri ile her an bana yön veren, maddi ve manevi her türlü yardımını esirgemeyen çok değerli hocam Doç.Dr.Fahrettin GÖĞTAŞ'a minnet ve şükranlarımı sunmayı bir borç bilirim. Ayrıca çalışmam boyunca her türlü yardımını esirgemeyen Doç.Dr. Abdulkadir YILDIZ, Arş.Gör. Sinan AKPINAR ve Arş.Gör. Fethi DAĞDELEN'e teşekkür ederim.

Çalışmamda kullandığım potansiyel enerji fonksiyonunu sağlayan Prof. Gabriel G. Balint-Kurti ve Pedro Jimeno'ya teşekkür ederim.

Çalışmalarımın her aşamasında Fırat Üniversitesi Fizik Bölümü öğretim üyelerine göstermiş oldukları hoşgörüden ötürü teşekkür ederim.

Çalışmam boyunca daima ihmal etmek zorunda kaldığım ve en az benim kadar sitres yaşayan sevgili eşim Hakide ve biricik oğlum Burak Berkay'a sevgilerimi sunarım.

Bu tez çalışması **TÜBİTAK** (Münir Birsal Vakfı ve TBAG-1739 nolu proje) ve **Fırat Üniversitesi Araştırma Fonu** (FÜNAF-330) tarafından desteklenmiştir.

Niyazi BULUT

ÖZET

DOKTORA TEZİ

ÜÇ BOYUTTA ATOM-İKİ ATOM REAKTİF SAÇILMA PROBLEMİNİN
KUANTUM DALGA PAKETİ METODU İLE İNCELENMESİ

Niyazi BULUT

Fırat Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Fizik Anabilim Dalı

2002, Sayfa: 104

Bu çalışmada, zamana bağlı kuantum dalga paketi metodu iki ağır atom içeren $O+HCl$ reaktif saçılma problemine uygulandı.

Zamana bağlı kuantum dalga paketi metodu, bir başlangıç değeri problemi olan zamana bağlı Schrödinger denkleminin çözümüne dayanır. Atom-iki atom sisteminin hareketini tanımlayan başlangıç dalga fonksiyonu, önce giriş kanalı Jacobi koordinatları cinsinden tanımlandı. Bu dalga fonksiyonunun, daha önce belirlenen potansiyel enerji yüzeyi üzerinde yayılımı sağlandı. Dalga fonksiyonunun zamana bağlı yayılımı kompleks Chebychev polinomları cinsinden bir açılım ve tekrarlama bağıntısı kullanılarak yapıldı. Giriş kanalının asimptotik bölgesinde yayılımı yapılan dalga fonksiyonu tamamen güçlü etkileşme bölgesine yerleştikten sonra Fourier interpolasyon tekniğinden yararlanılarak çıkış kanalı Jacobi koordinatlarına dönüştürüldü ve bu koordinatlar cinsinden çıkış kanalı boyunca yayılımına devam edildi.

Schrödinger denkleminin çözümü, Hamiltonyen operatörünün dalga fonksiyonu üzerinde defalarca etkisinin hesaplanmasını gerektirmektedir. Bu işlem, Fourier dönüşüm tekniği ve Kesikli Değişken Gösterimi (Discrete Variable Representation) tekniği yardımıyla yapıldı.

Güçlü etkileşme bölgesini geçip çıkış kanalının asimptotik bölgesine ulaşan dalga paketi bileşenleri reaktif saçılma için gerekli olan bilgileri verir. Bunun için, çıkış

kanalının asimptotik bölgesinde bir analiz çizgisi seçildi ve herbir zaman adımında bu çizgiye ulaşan dalga analiz edilerek zamana bağlı katsayılar hesaplandı. Zamana bağlı katsayıların Fourier dönüşümleri alınarak enerjiye bağlı genlikler elde edildi. Giriş kanalı molekülü (HCl) ile çıkış kanalı molekülünün (OCl) bireysel kuantum seviyeleri arasındaki reaksiyon ihtimaliyetleri, reaktif saçılan dalga paketi genliğinin, başlangıç dalga paketinin genliğine oranının mutlak karesine eşittir. Zamana bağlı Schrödinger denkleminin bir tek çözümü geniş bir enerji aralığı için reaksiyon ihtimaliyetlerini vermektedir.

Anahtar Kelimeler: Reaktif saçılma, Dalga paketi metodu, Jacobi koordinatları, Reaksiyon ihtimaliyetleri, Potansiyel enerji yüzeyi, $O+HCl$.



ABSTRACT

Ph.D. THESIS

INVESTIGATION OF THE ATOM DIATOM REACTIVE SCATTERING
PROBLEM BY A QUANTUM WAVE PACKET METHOD IN THREE
DIMENSIONS

Niyazi BULUT

Firat University

Graduate School of Natural and Applied Sciences

Department of Physics

2002, Page: 104

In this study, we have applied the time dependent quantum wave packet method to three dimensional reactive scattering of $O+HCl$ reaction including two heavy atoms.

The time dependent quantum wave packet method is based on solution of the time-dependent Schrödinger equation which is an initial value problem. The time-dependent Schrödinger equation is 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 initial wave function is set up in the asymptotic region in terms of reactant Jacobi coordinates. Then, it is propagated along the reactant channel towards the strong interaction region. After the wave packet is fully located into the interaction region it is then transformed to product Jacobi coordinates by Fourier interpolation technique. Thus the propagation is carried out in term of product Jacobi coordinates along the exit channel. The propagation requires repeatedly operation of the wave function with the Hamiltonian operator. The operation of the Hamiltonian operator is carried out by means of Fast Fourier Transformation (FFT) and Discrete Variable Representation (DVR) techniques.

VII

As the wave function evolves some portions of it (high energy portion) cross the exit channel and reach to the asymptotic region of the product channel. These portions of the wave packet contain the quantum mechanical information which one seeks. In order to extract the quantum mechanical quantities an analysis line is set up across the exit valley. At each time step, the wave packet was analysed on this line giving a time-dependent coefficient for each quantum state. The Fourier transformation of these time dependent coefficients give the energy dependent amplitudes. The reactive scattering probabilities from an initial quantum state of HCl to final quantum states of OCl are proportional with the square modules of the ratio of the scattered amplitude to the incoming amplitude. The reaction probabilities for a broad range of collision energy are extracted from a single solution of the time dependent Schrödinger equation.

Keywords: Reactive scattering, Wave packet method, Jacobi coordinates, Reaction probabilities, Potential energy surface, $O+HCl$

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
TEŞEKKÜR.....	III
ÖZET.....	IV
ABSTRACT.....	VI
İÇİNDEKİLER.....	VIII
ŞEKİLLER LİSTESİ.....	X
ÇİZELGELER LİSTESİ.....	XI
1. GİRİŞ.....	1
2. REAKSİYON DİNAMİĞİ İÇİN KUANTUM MEKANİKSEL METOTLAR	7
2.1. Zamandan Bağımsız Kuantum Metodu.....	7
2.1.1. Kapalı Çiftlenim-Çiftlenimli Kanal (Close Coupling-Coupled Channel) Metodu.....	8
2.1.2. Kapalı Çiftlenim-Çiftlenimli Durum (Close Coupling-Coupled States) Yaklaşımı.....	13
2.2. Zamana Bağlı Kuantum Metodu.....	15
3. ZAMANA BAĞLI SCHRÖDİNGER DENKLEMİNİN ÇÖZÜMÜ	16
3.1. Zamana Bağlı Schrödinger Denklemi İçin Çözüm Metotları.....	17
3.1.1. İkinci Dereceden Diferansiyel Metodu.....	18
3.1.2. Operatör Ayırma Metodu.....	21
3.1.3. Kısa Tekrarlayıcı Lanczos Metodu.....	23
3.1.4. Chebychev Polinomları Açılım Metodu.....	26
4. ÜÇ BOYUTTA REAKTİF SAÇILMA PROBLEMİ İÇİN HAREKET	31
DENKLEMLERİ	31
5. ÜÇ BOYUTTA ZAMANA BAĞLI YAYILIM (J=0 DURUMU).....	38
5.1. Başlangıç Dalga Fonksiyonu.....	40
5.2. Hamiltonyen Operatörünün Dalga fonksiyonu Üzerindeki Etkisi	44
5.2.1. Potansiyel Enerji Operatörünün Etkisi.....	46
5.2.2. Radyal Kinetik Enerji Terimlerinin Etkisi	46
5.2.2.1. Fourier Dönüşüm Tekniği	47
5.2.3. Açısal Kinetik Enerji Teriminin Etkisi	51
5.3. Dalga Paketinin Giriş Kanalından Çıkış Kanalına Dönüşümü	52

5.4. İki Atomlu Moleküllerin Titreşim Dalgafonksiyonlarının Hesaplanması	56
5.5. Reaksiyon İhtimaliyetleri İçin İfadelerin Türetilmesi	61
5.6. Zamana Bağlı Kuantum Dinamiğinde Kullanılan Kompleks Yok Edici Potansiyel	65
5.7. Açısal Kinetik Enerjinin Yüksek Enerjili Bileşenlerinin Yok Edilmesi	69
6. $O+HCl(v,j) \rightarrow OCl(v',j')+H$ REAKTİF SAÇILMA PROBLEMİ	71
6.1. Born Oppenheimer Yaklaşımı	71
6.2. Potansiyel Enerji Yüzeyi	73
7. SONUÇLAR VE TARTIŞMA	75
8. KAYNAKLAR	97



ŞEKİLLER LİSTESİ

	<u>Sayfa</u>
Şekil 2.1 Jacobi koordinat sistemi.....	8
Şekil 4.2 Uzay merkezli referans sistemi ve bu sistemde kullanılan koordinatların tanımı.....	32
Şekil 4.3 Cisim merkezli referans sisteminin gösterimi ve Jacobi koordinatlarının bu referans sisteminde tanımlanması. Burada α giriş, β çıkış kanalını göstermektedir	36
Şekil 7.1 Giriş kanalında molekül ve atom-molekül sisteminin etkileşme potansiyel eğrileri.....	76
Şekil 7.2 $\gamma=120^\circ$ için $O+HCl$ potansiyel enerji yüzeyinin üç boyutlu ve kontür çizimi.	77
Şekil 7.3 $\gamma=120^\circ$ için dalga paketinin giriş kanalı boyunca zamanla yayılımı.....	80
Şekil 7.4 $\gamma=120^\circ$ için $OCl+H$ potansiyel enerji yüzeyinin üç boyutlu ve kontür çizimi.	81
Şekil 7.5 $\gamma=120^\circ$ için dalga fonksiyonunun çıkış kanalında yayılımının kontür çizimi.	83
Şekil 7.6 Zamana bağlı katsayıların zamanla değişimi.....	85
Şekil 7.7 $v=0, j=0$ başlangıç kuantum durumundan ürün molekülün dönme kuantum durumlarına reaksiyon ihtimaliyeti.....	86
Şekil 7.8 $v=0, j=0$ başlangıç kuantum durumundan ürün molekülün dönme kuantum durumlarına reaksiyon ihtimaliyeti.....	87
Şekil 7.9 $v=0, j=0$ başlangıç kuantum durumundan ürün molekülün dönme kuantum durumlarına reaksiyon ihtimaliyeti.....	88
Şekil 7.10 HCl molekülünün $v=0, j=0$ başlangıç kuantum durumundan OCl molekülünün $v'=0,1,2, j'=0$ titreşim durumlarına geçiş ihtimaliyetleri.....	90
Şekil 7.11 $v=0, j=0$ başlangıç kuantum durumundan ürün molekülün bütün dönme kuantum durumlarına geçiş için toplam reaksiyon ihtimaliyeti.....	91
Şekil 7.12 $v=0, j=0$ başlangıç kuantum durumundan ürün molekülün bütün dönme ve titreşim kuantum durumlarına geçiş için toplam reaksiyon ihtimaliyeti.....	92
Şekil 7.13 Reaksiyon ihtimaliyetinin ürün molekülün dönme kuantum sayısına göre değişimi	94
Şekil 7.14 Reaksiyon ihtimaliyetinin ürün molekülün titreşim kuantum sayısına göre değişimi	95

ÇİZELGELER LİSTESİ**Sayfa**

Çizelge 1.1 Çalışmada kullanılan birimler.....	6
Çizelge 3.1 Zamana bağlı Schrödinger denkleminin çözümü için kullanılan metotların karşılaştırılması.....	30
Çizelge 7.1 Dalga fonksiyonunun giriş kanalındaki yayılımı için kullanılan parametreler.	78
Çizelge 7.2 Dalga fonksiyonunun çıkış kanalındaki yayılımı için kullanılan parametreler.	82



1. GİRİŞ

Organik halojen bileşiklerinin çoğu, endüstriyel olarak, hidrokarbonlar ve halojenlerden elde edilirler. Doğrudan halojenleme tepkimeleri çoğu kez şiddetlidir ve birden çok ürün verirler. Bu nedenle bu tür tepkimeleri laboratuvar ortamında gerçekleştirmek oldukça zordur. Bir ya da daha çok sayıda çiftlenmemiş elektron içeren atom ya da atom grupları (radikaller), pozitif veya negatif yük taşımamalarına karşın, ortaklaşmamış elektrondan dolayı çok etkin taneciklerdir. Serbest radikaller, yüksek enerjili, çok etkin, kısa ömürlü ve izole edilemeyen ara ürünlerdir. Tipik bir radikal tepkime mekanizması, basamaklı tepkimeler dizisi olarak düşünülür. Her dizi, başlama basamağı, gelişme basamağı ve sonlanma basamağı olmak üzere üç basamak içerir. Başlama basamağı, radikalın oluştuğu basamaktır. Gelişme basamağında, radikal oluşur oluşmaz yeni radikallerin oluştuğu bir dizi tepkimeyi başlatır ve bu tepkimenin gelişme basamağı olarak adlandırılır.

Atmosferde ozonun bozunmasına ve azalmasına neden olan farklı tepkimeler vardır. Bu tepkimelerin incelenmesi, moleküler reaksiyon dinamiğinin konusudur. Moleküler reaksiyon dinamiği; yeni roket yakıtlarının araştırılmasında, kimyasal lazer teknolojisinde ve üst atmosferdeki kirlenme olaylarının dinamiğinin araştırılmasında önemli bir yer almaktadır. Üst atmosferdeki kirlilik, bu bölgedeki doğal karışımların sebep olduğu kimyasal reaksiyonlardan kaynaklanmaktadır. Bu kimyasal reaksiyonların başlıca kaynakları; kloroflorokarbon, kloroflorohidrokarbonlar ve atmosferde küresel ısınmaya neden olan azot oksitlerdir. Kloroflorokarbon bileşikleri stratosferde morötesi ışınların etkisiyle bozunarak, oksijen radikalini oluştururlar. Halojen türü moleküller (HC , HCl , ...) ozonun bozunması sonucu oluşan oksijen atomu ile reaksiyona girer. Reaksiyon sonucunda oluşan OCI molekülü ya da serbest kalan H atomu kararsız atom olduğu için ozon ile reaksiyona girip ozonun azalmasına neden olur. Bu nedenle $O+HCl$ reaksiyonu bir çok araştırmaya konu olmuştur.

Serbest radikallerin kimyasal reaksiyonları, günümüz imkanlarıyla laboratuvar ortamında gözlenmeyecek kadar çok kısa sürede ($10^{-15}s$) meydana gelmektedirler. Bu nedenle bu tür etkileşmeler süresince meydana gelen fiziksel olayların deneysel olarak gözlenmesi ve bir takım fiziksel büyüklüklerin ölçülmesi bu günki laboratuvar şartlarında oldukça zordur. Atomlar arasındaki bağların bozulduğu ve yeni bağların oluştuğu kimyasal reaksiyonlarda kuantum mekaniksel bilgilerin elde edilmesi,

reaksiyonun oluşması ve kontrol edilmesi açısından önemlidir. Bu nedenle son yıllarda bir çok deneysel ve teorik çalışmalar yapılmıştır. Geliştirilen deneysel teknikler (Moleküler Demet, Kimyasal Luminesans, Çok Kısa Dalga Boylu Lazer Teknikleri) yardımıyla belli bir enerji değerinde toplam reaksiyon tesir kesitleri ve reaksiyon hızı sabitleri gibi fiziksel büyüklükler ölçülebilmektedir. Diğer taraftan bireysel kuantum seviyeleri arasındaki reaksiyon ihtimaliyetleri (state-to-state reaction probabilities), geçiş durumu (transition state) parametreleri gibi fiziksel büyüklükler deneysel olarak henüz ölçülememektedir. Bu nedenle bu konularda teorik metotlara daha fazla ihtiyaç duyulmaktadır. Teorik metotlar gelişim sırasına göre Klasik, Yarı-Klasik ve Kuantum Metotları adı altında toplanabilirler.

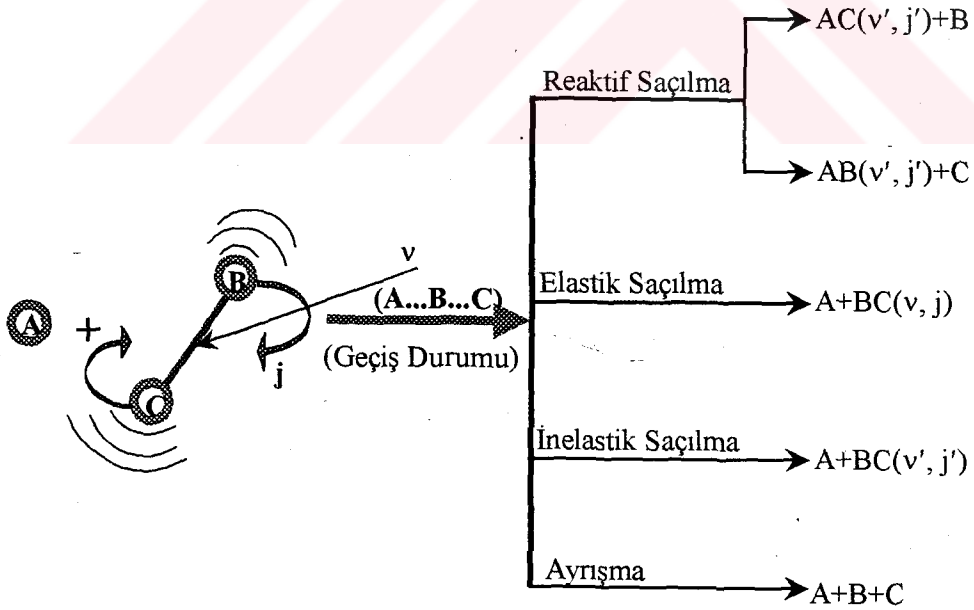
Tamamen kuantum mekaniksel olan saçılma problemlerinin, Schrödinger denkleminin çözümüne dayanan kuantum mekaniksel metotlar ile incelenmesi gerekir. Ancak 1926 yılında türetilen Schrödinger denkleminin henüz her kuantum mekaniksel sistem için çözümü mümkün olmamıştır. Başlangıçta geliştirilen metotların çoğu, zamandan bağımsız Schrödinger denkleminin çözümüne dayanmaktadır. Zamandan bağımsız Schrödinger denklemi bir sınır değer problemidir. Denklemin çözümü, dalga fonksiyonunun bir baz seti cinsinden açılımını ve Hamiltonyen matrisinin köşegen haline getirilmesini gerektirir. Ancak reaksiyona giren atomların kütleleri ve sayıları arttıkça daha çok baz vektörünün kullanılması gerekir. Bu ise Hamiltonyen matrisinin boyutunu artırır ve köşegen hale getirilmesini güçleştirir. Ancak son yıllarda birbirinden bağımsız olarak Kosloff (Kosloff, 1988), Feit ve gurubu (Feit ve diğ., 1982) ve ayrıca Askar ve Çakmak (Askar ve Çakmak, 1978) zamana bağlı Schrödinger denkleminin de saçılma problemleri için çözülebileceğini ve bunun zamandan bağımsız kuantum metoduna göre pek çok avantaja sahip olduğunu göstermiştir. Geliştirilen her üç teknikte de zamana bağlı Schrödinger denkleminin çözümünün Hamiltonyen operatörünün dalga fonksiyonu üzerine defalarca tekrarlanan operasyonunun gerektiği ortaya çıktı. Kosloff ve Tal-Ezer (Kosloff ve Tal-Ezer, 1984), Hamiltonyen operatörünün operasyonunu Fourier dönüşümü tekniği ile ve dalga fonksiyonun zaman yayılımını ise kompleks Chebychev polinomları cinsinden bir açılım yardımı ile yapılabileceğini gösterdi.

Kuantum dinamiğinde temel amaç, potansiyel enerji yüzeyleri ile bu yüzeyler üzerinde meydana gelen dinamiksel olaylar arasındaki ilişkiyi kurmaktır. Bu amaç için

kullanılan zamana bağılı ve zamandan bağımsız kuantum metotları aynı fiziksel sonuçları vermelerine rağmen, zamana bağılı metotların zamandan bağımsız metotlara göre bir çok avantajı vardır. Bu avantajlardan en önemlisi, geniş bir enerji aralığına karşılık gelen bir çok fiziksel büyüklüğün zamana bağılı Schrödinger denkleminin bir tek çözümünden elde edilmesidir. Ayrıca, dalga paketinin potansiyel enerji yüzeyi üzerinde zamana bağılı yayılımının resimsel gösterimi, kimyasal reaksiyonların oluşum mekanizması hakkında ilave bilgiler vermektedir.

Zamana bağılı kuantum dalga paketi yaklaşımı, zamandan bağımsız kuantum metodunda gerekli olan büyük matrisleri ve bu matrislerin köşegen hale getirilmesini içermez (Kosloff, 1988). Zamana bağılı metot, bir dinamiksel değişken olan zamanı da içerdiği için, Heisenberg belirsizlik şartı gereği, geniş bir enerji aralığındaki bilgilerin bir tek çözümle bulunması imkânını sağlar. Diğer taraftan zamana bağılı Schrödinger denklemi bir başlangıç değer problemidir; yani Schrödinger denkleminin çözümü için sadece başlangıç dalga fonksiyonunun bilinmesini gerektirir.

Kuantum mekaniğine göre, bir *A* atomu ile titreşim-dönme hareketi yapan bir *BC* molekülü arasındaki etkileşme, gelen atomun öteleme enerjisine bağılı olarak;



olmak üzere dört farklı şekilde meydana gelebilir. Gelen atomun öteleme enerjisi hedef molekülün atomları arasındaki kimyasal bağı koparacak ve hedef molekülün kuantum durumlarında bir değişiklik yapacak kadar büyük değilse reaksiyon elastik saçılma ile

sonuçlanır. Saçılma sonucunda hedef molekülün kuantum enerji durumlarında bir değişme olması halinde ise inelastik saçılma meydana gelir. Gelen atomun enerjisi hedef molekül arasındaki bağı koparacak kadar büyük olması durumunda elastik ve inelastik saçılmaları olabileceği gibi reaktif saçılma ya da ayrışma da gerçekleşebilir. Reaktif saçılmada, bağı bozulması ile gelen atom, moleküldeki atomlardan biri ile yeni bir bağ oluşturur. Ayrışmada ise bağı kopması ile molekül parçalanır.

Teorik kimyanın temel konularından biri olan reaktif saçılma, yukarıdaki saçılma olayları içerisinde en zor olanıdır. Bunun başlıca sebebi reaktif saçılmada birden fazla reaksiyon kanalının açık olması ve her bir kanalın farklı koordinatları içermesidir. Dalga fonksiyonunun örtüşmemesine sebep olan bu problemi ortadan kaldırmak için bir çok zamandan bağımsız kuantum mekanik metot geliştirilmiştir.

1950'li yıllarda tesir kesitlerinin hesaplanması için atom-iki atom reaksiyonlarına dayanan bir çok çalışma yapılmıştır. Genelde, yarı-deneysel potansiyellerin kullanıldığı ve zamandan bağımsız Schrödinger denkleminin çözümüne dayanan bu çalışmaların çoğunda atomların bir doğru (tek boyutlu) üzerinde sıralandığı (colinear) bir model sistemi dikkate alınmıştır. Geliştirilen yaklaşımların hemen hemen tamamı en basit sistem olan $H+H_2$ sistemine uygulanmıştır (Ranking ve Light, 1969; Kuppermann, 1971; Middleton ve Wyatt, 1972; Schatz ve diğ., 1973; Baer ve Kouri, 1974; Pack ve diğ., 1987;). Koliner olmayan durumlarda ise, hiper-küresel koordinatların kullanımına dayanan ve sadece güçlü etkileşme bölgesindeki kuantum mekanik olayların incelenebildiği metotlar geliştirilmiştir (Kupperman ve Hipes, 1986). Baer ve Kouri (Baer ve Kouri, 1971) integral denklem metodunu geliştirmiş ve üç boyutta basit bir atom-iki atom sistemine uygulamıştır. Saxon ve Light (Saxon ve Light, 1972), Altenberger-Siczek ve Light (Altenberger-Siczek ve Light, 1974) Clouse-Coupling denklemlerini kullanarak üç boyutta $H+H_2$ reaksiyonunu araştırmışlardır. Daha sonraki zamanlarda Elkowitz ve Wyatt (Elkowitz ve Wyatt, 1975) Clouse-Coupling metodunu kullanarak üç boyutta $H+H_2$ reaksiyonunu incelemişlerdir.

Son yıllarda reaktif saçılma problemini incelemek için zamana bağlı kuantum metotları da geliştirilmiştir. Bu metotlardan ilki Baer ve Neuhauser (Neuhauser ve Baer, 1989) tarafından geliştirilmiş olup, çıkış kanalının asimptotik bölgesinin kompleks damping potansiyeli ile kapatılması ilkesine dayanır. Bu metot ile sadece toplam reaksiyon ihtimaliyetleri ve tesir kesitleri hesaplanabilmektedir. Metotlardan ikincisi

Zhang ve Zhang tarafından geliştirilmiş olup (Zhang ve Zhang, 1994), asimptotik dalga fonksiyonunun bir baz seti cinsinden açılımını gerektirmektedir. Bu metot aynı şekilde sadece toplam reaksiyon ihtimaliyetlerinin hesaplanmasına imkan vermektedir. Üçüncü metot Balint-Kurti ve Göğtaş tarafından geliştirilen Fourier Grid metodudur (Balint-Kurti ve diğ., 1993; Göğtaş ve diğ., 1996). Bu metot bireysel kuantum seviyeleri arasındaki geçiş ihtimaliyetlerinin hesaplanmasını sağlamaktadır. Bu metotlar iki ve üç boyutta çeşitli atom-iki atom reaksiyonlarına uygulanmıştır.

Zamana-bağlı Schrödinger denkleminin çözümü için etkili metotların geliştirilmesinden sonra, başta $H+H_2$ olmak üzere iki ve üç boyutta bir çok atom iki atom reaktif saçılma problemi zamana bağlı kuantum metodu ile incelenmiştir (Baer, 1985). Zamana bağlı kuantum metotlarının genelinde toplam reaksiyon ihtimaliyetleri veya tesir kesitleri hesaplanmaktadır. Zamana bağlı kuantum metodu ile zamandan bağımsız kuantum metotları arasındaki en detaylı karşılaştırma Balint-Kurti ve diğerleri tarafından yapılmıştır (Balint-Kurti, ve diğ., 1993). Bu çalışmada zamana bağlı metodun zamandan bağımsız metot ile tamamen aynı sonuçları verdiği, bununla beraber zamana bağlı kuantum metodunun bir çok avantajının olduğu açıkça gösterilmiştir.

Günümüzde zamana bağlı kuantum metodu ile üç boyutta atom-iki atom reaktif saçılma çalışmaları gelişmiş bilgisayarlar vasıtasıyla detaylı olarak incelenmekte ve dört atomlu sistemler üzerinde çalışmalar yapılabilmektedir.

Bu tez çalışmasında; Göğtaş ve Balint-Kurti tarafından geliştirilen zamana bağlı kuantum dalga paketi metodu, iki ağır atom içeren ve çalışılması oldukça zor olan $O+HCl \rightarrow OCl+H$ reaksiyonuna uygulandı. HCl molekülünün $v=0$, $j=0$ başlangıç kuantum durumundan OCl ürün molekülünün bütün uyarılmış kuantum durumlarına reaksiyon ihtimaliyetleri hesaplandı. Bunun için ilk önce Schrödinger denklemi kompleks Chebychev polinomları cinsinden seriye açılıp çözüldü. Hamiltonyen operatörünün dalga fonksiyonu üzerindeki etkisi hızlı Fourier dönüşümü ve kesikli değişken gösterimi teknikleri ile hesaplandı. Hamiltonyen operatörünün komütatif olmayan kinetik ve potansiyel enerji operatörlerini içermesi, Hamiltonyen operatörü etkisinin kolay olmadığını gösterir. Hamiltonyen operatörünün içerdiği radyal kinetik enerji terimlerinin etkisi, Fourier dönüşüm tekniği yardımı ile yapıldı. Açısal kinetik enerji operatörünün etkisi açısal kinetik enerjinin nokta bir çarpım operatörü olduğu bir uzayda yapıldı. Potansiyel enerji operatörünün etkisi ise, dalga fonksiyonu ile

potansiyelin koordinat uzayındaki grid noktaları üzerinde doğrudan çarpılması ile hesaplandı. Fourier Grid Hamiltonyen metodu kullanılarak iki atomlu molekül için enerji öz değerleri ve öz fonksiyonları elde edildi. Her bir zaman adımında analiz çizgisinden geçen dalga fonksiyonu bileşenleri analiz edildi ve bu bileşenlerin ürün molekülün titreşim ve dönme öz fonksiyonları üzerindeki iz düşümünden zamana bağlı katsayılar elde edildi. Elde edilen zamana bağlı katsayıların Fourier dönüşümleri alınarak enerjiye bağlı genlikler hesaplandı. Bu genliklerden yararlanılarak bireysel kuantum seviyeleri arasındaki reaksiyon ihtimaliyetleri bulundu.

İkinci bölümde Klasik ve Yarı-Klasik metotlar kısaca özetlenerek Zamandan Bağımsız ve Zamana Bağlı Kuantum Metotları ayrıntılı olarak ele alındı. Üçüncü bölümde, zamana bağlı Schrödinger denkleminin çözümü için kullanılan metotlar üzerinde duruldu. Dördüncü bölümde, üç boyutlu reaktif saçılma problemi için kuantum mekaniksel hareket denklemler cisim merkezli Jacobi koordinatları cinsinden türetildi. Bölüm beşte, Chebychev açılım metodu, Fourier dönüşüm ve Kesikli Değişken Gösterimi teknikleri kullanılarak toplam açısal momentum kuantum sayısının sıfır olması durumunda hareket denklemlerinin çözümü tartışıldı ve reaktif saçılma ihtimaliyetleri için ifadeler türetildi.

Bu çalışma boyunca kullanılan 'kanal' kelimesi, $A+BC$ veya $AC+B$ şeklindeki atomların diziliş düzenini tanımlar. Kullanılan birimler çizelge 1.1 de gösterilmiştir.

Çizelge 1.1 Çalışmada kullanılan birimler.

	Birim
Kütle	atomik birim (a. b.)
Uzunluk	atomik birim (a. b.)
Zaman	femto saniye (fs)
Enerji	elektron Volt (eV)
$\hbar = 1$ a. b. cinsinden	

Bölüm 6'da $O+HCl$ sistemi ve potansiyel enerji yüzeyinin özellikleri tartışıldı. Bölüm 7'de ise hareket denklemlerinin çözülmesi ile $O+HCl$ sistemi için elde edilen sonuçlar tartışıldı.

2. REAKSİYON DİNAMİĞİ İÇİN KUANTUM MEKANİKSEL METOTLAR

Atomlar arasındaki bağların bozulduğu ve yeni bağların oluştuğu kimyasal reaksiyonlarda kuantum mekaniksel bilgilerin elde edilmesi, reaksiyonun oluşması ve kontrol edilmesi açısından önemlidir. Bu nedenle, atom-molekül veya molekül-molekül etkileşmelerini incelemek için çoğu zaman teorik metotlara ihtiyaç duyulmaktadır. Teorik metotlar gelişim sırasına göre Klasik, Yarı-Klasik ve Kuantum Mekaniksel Metotlar adı altında toplanabilirler.

Kimyasal reaksiyonların Klasik metot ile incelenmesinde bütün atom ve moleküllerin hareketleri (öteleme, titreşim ve dönme hareketleri) klasik mekanik kanunlarına göre incelenmektedir. Atom ve moleküllerin hareketleri için çeşitli başlangıç şartları dikkate alınarak Newton'un hareket denklemleri çözülmekte ve bütün başlangıç durumları üzerinde ortalama alınarak bazı fiziksel büyüklükler elde edilmektedir (Stephanie ve Chapman, 1997).

Yarı-Klasik metot ile amaç, bir takım kuantum mekaniksel özellikleri (sıfır nokta enerjisi gibi) hesaba katmak, fakat bununla birlikte klasik yörünge metodunun basit çözüm tekniğinden de faydalanmaktır. Bu nedenle, Yarı-Klasik metotta atom ya da molekülün öteleme hareketleri klasik olarak, titreşim ve dönme hareketleri ise kuantum mekaniksel olarak ele alınmaktadır (Hirst, 1985).

Tamamen kuantum mekaniksel olan saçılma problemlerinin kuantum mekaniksel teorilere dayanan metotlar ile incelenmesi gerekir. Ancak kuantum mekaniksel incelemeler genellikle bilgisayarların gelişimine paralel olarak ilerlemektedir (Goldberger ve Watson, 1964; Taylor, 1972). Atom-molekül ya da molekül-molekül saçılma problemlerini incelemek için son yıllara kadar zamandan bağımsız Schrödinger denkleminin çözümüne dayanan kuantum mekaniksel metotlar kullanılmıştır. Ancak, son yıllarda zamana bağlı Schrödinger denklemi için de çözüm algoritmaları geliştirilmiş ve çeşitli sistemler zamana bağlı kuantum metodu ile de incelenebilmektedir.

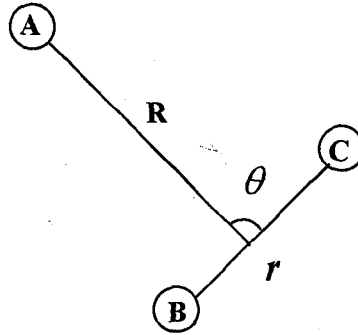
2.1. Zamandan Bağımsız Kuantum Metodu

Zamandan bağımsız Schrödinger denklemini çözmek için genel olarak iki metot geliştirilmiştir. Bunlardan ilki, Varyasyon prensibine dayanan ve matrislerin köşegen

hale getirilmesini gerektiren metottur. Bu metotta, sistemin hareketini tanımlayan dalga fonksiyonu bir baz seti cinsinden seriye açılır. Sınır şartlarının uygulanması ve Hamiltonyen matrisinin köşegen hale getirilmesi ile açılım katsayıları ve enerji öz değerleri elde edilir. Açılım katsayıları cinsinden ifade edilen dalga fonksiyonunun asimptotik davranışından saçılma genlikleri elde edilir ve bu genliklerin mutlak kareleri reaksiyon ihtimaliyetlerini verir. Fakat bu metotta, reaksiyona giren atomların kütleleri ve sayıları arttıkça daha çok baz vektörünün kullanılması gerekir. Bu ise Hamiltonyen matrisinin boyutunu artırır ve köşegen hale getirilmesini güçleştirir. Zamandan bağımsız kuantum metodunda ikinci çözüm yolu ise zamandan bağımsız Schrödinger denkleminin tekrarlanan integrasyonudur. Zamandan bağımsız Schrödinger denklemi bir sınır değer problemidir ve bir çok sistem için tam olarak çözülebilmektedir (Gordon,1971; Baer,1985).

2.1.1. Kapalı Çiftlenim-Çiftlenimli Kanal (Close Coupling-Coupled Channel) Metodu

Herhangi bir A atomu ile bir BC molekülü arasındaki etkileşme problemi Jacobi koordinatları kullanılarak en iyi şekilde tanımlanabilir. Şekil 2.1'de $A+BC$ sistemi için Jacobi koordinatları şematik olarak gösterilmiştir. Burada R , A atomu ile BC molekülünün kütle merkezi arasındaki uzaklığı; r , BC molekülünün atomları arasındaki mesafeyi; θ ise R ve r arasındaki açıyı göstermektedir.



Şekil 2.1 Jacobi koordinat sistemi.

$A+BC$ şeklindeki atom-iki atomlu molekül etkileşme problemi için toplam Hamiltonyen operatörü cisim merkezli koordinat sisteminde, Jacobi koordinatları cinsinden

$$\mathbf{H} = -\frac{1}{2\mu R} \frac{d^2}{dR^2} R + \frac{(\mathbf{J} - \mathbf{j})^2}{2\mu R^2} + \mathbf{H}_{BC} + V(R, r, \theta) - V_{BC}(r) \quad (2.1)$$

olarak yazılabilir. Burada μ , $A+BC$ sisteminin indirgenmiş kütlesi; $\mathbf{J}$, toplam açısal momentum operatörü; V_{BC} , B ve C atomları arasındaki etkileşme potansiyelidir. $V(R, r, \theta)$, A atomu ile BC molekülü arasındaki etkileşmeyi temsil eder ve potansiyel enerji yüzeyi olarak da adlandırılır. $\mathbf{H}_{BC}$ ise iki atomlu BC molekülü için Hamiltonyen operatörü olup

$$\mathbf{H}_{BC} = -\frac{1}{2\mu_{BC}} \frac{d^2}{dr^2} + \frac{\mathbf{j}^2}{2\mu_{BC} r^2} + V_{BC}(r) \quad (2.2)$$

şeklinde tanımlanır. Burada μ_{BC} iki atomlu BC molekülünün indirgenmiş kütlesidir. $\mathbf{j}$ ise BC molekülünün kendi kütle merkezi etrafındaki dönme hareketini tanımlayan dönme açısal momentum operatörüdür.

Zamandan-bağımsız Schrödinger denklemi basitçe

$$\mathbf{H}\psi^J = E\psi^J \quad (2.3)$$

şeklinde ifade edilebilir.

$A+BC$ etkileşmesinde, toplam enerjisi (E) ve toplam açısal momentum ($\mathbf{J}$) etkileşme boyunca sabit kalır. Bu nedenle (2.3) denkleminin her bir $\mathbf{J}$ ve E değeri için ayrıca çözülmesi gerekir. Çiftlenimli-kanal yaklaşımında herhangi bir $\mathbf{J}$ değeri için (2.3) denkleminin çözümü olan dalga fonksiyonu, $\mathbf{H}$ ile yer değiştirme özelliğine (komütatif) sahip olan $\mathbf{J}^2$ ve $\mathbf{j}^2$ operatörlerinin öz fonksiyonları cinsinden bir seriye açılabilir:

$$\psi^J = \frac{1}{R} \sum_{v, j, \Omega} F_{v\Omega}^J(R) \phi_v^j(r) P_j^\Omega(\theta) \quad (2.4)$$

Burada; $F_{v\Omega}^J(R)$ açılım katsayılarını, $\phi_v^j(r)$ titreşim öz fonksiyonlarını ve $P_j^\Omega(\theta)$ ise dönme durumu öz fonksiyonlarını göstermektedir. Titreşim ve dönme öz fonksiyonları

küresel harmonikler adı altında $Y_{\nu}^{\Omega}(r, \theta) = \phi_{\nu}^j(r) P_j^{\Omega}(\theta)$ şeklinde birleştirilebilirler. $P_j^{\Omega}(\theta)$ dönme durumunu temsil eden öz fonksiyonlar Asosiye Legendre polinomları cinsinden ifade edilebilirler. $\phi_{\nu}^j(r)$ titreşim öz fonksiyonları ise, iki atomlu molekül için

$$\mathbf{H}_{BC} \phi_{\nu}^j(r) = \varepsilon_{\nu} \phi_{\nu}^j(r) \quad (2.5)$$

şeklinde ifade edilen Schrödinger denkleminin çözümünden elde edilirler. Burada $\mathbf{H}_{BC}$ iki atomlu molekül için Hamiltonyen operatörüdür ve

$$\mathbf{H}_{BC} = -\frac{1}{2\mu_{BC}} \frac{d^2}{dr^2} + V_{BC}(r) + \frac{j(j+1)}{2\mu_{BC} r^2} \quad (2.6)$$

şeklinde yazılabilir. Burada ε_{ν} ve j , sırasıyla, iki atomlu molekülün dönme-titreşim enerji seviyeleri ve BC molekülünün kendi kütle merkezi etrafında dönmesinden kaynaklanan dönme açısal momentum kuantum sayılarıdır. Denklem (2.4) denklem (2.3) te kullanılıp, ϕ_{ν}^{Ω} fonksiyonları ile soldan çarpıldıktan sonra θ ve r değişkenleri üzerinden integral alındığında

$$\left[\frac{d^2}{dR^2} + k_{\nu}^2 \right] F_{\nu\Omega}^J(R) = 2\mu \sum_{\nu'j'} \left[\langle \nu j \Omega | V(r, R, \theta) | \nu' j' \Omega \rangle + \langle \nu j \Omega | \frac{(\mathbf{J} - \mathbf{j})^2}{2\mu R^2} | \nu' j' \Omega \rangle \right] F_{\nu'j'\Omega}^J(R) \quad (2.7)$$

ifadesi bulunur. Burada,

$$\langle \nu j \Omega | V(r, R, \theta) | \nu' j' \Omega \rangle = U_{\nu\Omega, \nu'j'\Omega} \quad (2.8)$$

ile verilen potansiyel enerji matrisi ve

$$\langle \nu j \Omega | (\mathbf{J} - \mathbf{j})^2 | \nu' j' \Omega \rangle = B_{\nu\Omega, \nu'j'\Omega} \quad (2.9)$$

ise açısal momentum matrisidir. Zamandan bağımsız kuantum metodunda asıl zorluk, potansiyel veya genel anlamda Hamiltonyen matrisinin boyutlarının çok büyük olmasındandır. Denklem (2.7) de verilen ifadeyi çözmek için potansiyel enerji matrisi ve açısal momentum matrisinin nasıl hesaplanacağını bilinmesi gerekir. Potansiyel matrisini hesaplamak için, etkileşme potansiyeli $V(r, R, \theta)$ 'yi, Legendre polinomları cinsinden

$$V(r, R, \theta) = \sum_{\lambda=0}^{\lambda_{\max}} V_{\lambda}(r, R) P_{\lambda}(\cos(\theta)) \quad (2.10)$$

bir seriye açmak uygun olur. Burada P_{λ} , λ . dereceden Legendre polinomlarıdır. (2.10) denkleminin $U_{\nu\Omega, \nu'j\Omega}$ ifadesinde kullanılması ile

$$U_{\nu\Omega, \nu'j\Omega} = \sum_{\lambda=0}^{\lambda_{\max}} (-1)^{\Omega} [(2j+1)(2j'+1)]^{1/2} \begin{pmatrix} j' & \lambda & j \\ \Omega' & 0 & \Omega \end{pmatrix} \times \begin{pmatrix} j' & \lambda & j \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \langle \nu | V_{\lambda}(r, R) | \nu' \rangle \quad (2.11)$$

denklemini elde edilir (Zare, 1988). Denklem (2.9) da verilen $(\mathbf{J} - \mathbf{j})^2$

$$(\mathbf{J} - \mathbf{j})^2 = \mathbf{J}^2 + \mathbf{j}^2 - 2\mathbf{J}_z \mathbf{j}_z - \mathbf{J}_+ \mathbf{j}_- - \mathbf{J}_- \mathbf{j}_+ \quad (2.12)$$

şeklinde açılabilir. Burada $\mathbf{J}_{\pm}$ ve $\mathbf{j}_{\pm}$ yükseltme (+) ve alçaltma (-) operatörleridir (Zare, 1988). Böylece açısal momentum matrisi elemanları Asosiy Legendre polinomları cinsinden

$$\begin{aligned} \mathbf{j}^2 |Y_{j\Omega}\rangle &= j(j+1) |P_j^{\Omega}\rangle \\ \mathbf{J}_z |Y_{j\Omega}\rangle &= \Omega |P_j^{\Omega}\rangle \\ \mathbf{j}_z |Y_{j\Omega}\rangle &= \Omega |P_j^{\Omega}\rangle \\ \mathbf{J}_{\pm} |Y_{j\Omega}\rangle &= [J(J+1) - \Omega(\Omega \mp 1)]^{1/2} |P_j^{\Omega \pm 1}\rangle \\ \mathbf{j}_{\pm} |Y_{j\Omega}\rangle &= [j(j+1) - \Omega(\Omega \pm 1)]^{1/2} |P_j^{\Omega \pm 1}\rangle \end{aligned} \quad (2.13)$$

ifadeleri ile hesaplanabilir. Etkileşme potansiyeli ve açısal momentum matrisleri belirlendikten sonra denklem (2.7) ile verilen saçılma problemi bir sınır değer denklemine dönüşür. Bu denklemin çözümü için en az iki sınır şartının bilinmesi gerekir. Bu şartlar,

$$\begin{aligned} F_{y\Omega}^J(R \rightarrow 0) &= 0 \\ \frac{dF_{y\Omega}^J}{dR}(R \rightarrow 0) &= \text{sabit} \end{aligned} \quad (2.14)$$

şeklinde tanımlanır. Asimptotik olarak $R \rightarrow \infty$ için etkileşme potansiyeli sıfır olur ve özel bir J değeri için dalga fonksiyonu,

$$\begin{aligned} \psi^J &= \frac{1}{R} \sum_{v,J,\Omega} (v_y)^{-1/2} \sum_{v',J',\Omega'} A_{v'y'\Omega'}^J \left\{ \delta_{v'} \delta_{\Omega'} \exp[-i(k_y r - (J+j)\pi/2)] \right. \\ &\quad \left. - S_{v'y'\Omega' \rightarrow y\Omega}^J \exp[i(k_y r - (J+j)\pi/2)] \right\} \phi_{y\Omega} \end{aligned} \quad (2.15)$$

şeklinde bir düzlem dalga olarak yazılabilir. Burada k_y dalga vektörü olup toplam enerji ve iki atomlu molekülün titreşim-dönme enerji öz değerleri cinsinden

$$k_y = \sqrt{2\mu_{BC}(E - \varepsilon_y)} \quad (2.16)$$

olarak ifade edilebilir. $A_{y\Omega}^J$ gelen akının ihtimaliyetini gösteren sabit bir değerdir ve

$v_y = \frac{k_y}{\mu}$ dir. $S_{y\Omega \rightarrow y'\Omega'}^J$ ise saçılma matrisi elemanları olup; mutlak kareleri sabit bir J ve

E değeri için reaktif saçılma ihtimaliyetlerini verir:

$$P_{y\Omega \rightarrow y'\Omega'}(E) = |S_{y\Omega \rightarrow y'\Omega'}^J(E)|^2 \quad (2.17)$$

Denklem (2.6) ile verilen Kapalı Çiftlenim Açılımında N tane baz fonksiyonu kullanılırsa o zaman çözülmesi gereken N tane ikinci dereceden diferansiyel denklem var demektir. Denklem (2.16)'da $E > \varepsilon_v$ olduğu zaman ε_v enerjili kuantum durumları açık kanal, $E < \varepsilon_v$ olduğu zaman ise kuantum durumları kapalı kanal olarak adlandırılır. Bir kuantum kanalının açık veya kapalı olması, iki atomlu molekülün söz konusu kanala uyarılıp uyarılamayacağını gösterir. İki atomlu bir molekülde her bir titreşim durumu için en az 10 ile 20 arasında dönme kuantum durumu vardır (Krems, 2000). Her bir j dönme kuantum durumu için Ω 'nın farklı değerleri ile birlikte $2j+1$ durum olduğundan iki atomlu bir molekülün ilk titreşim enerji seviyesine eşit bir enerjide molekül uyarıldığı zaman gerekli olan kuantum mekaniksel denklemlerin çözümü kolayca yapılabilir. Fakat ikinci titreşim seviyesindeki bir enerji değerinde 300 ile 500 arasında çiftlenimli denklemin çözülmesi gerekir. Modern literatürde en iyi hesaplamalar 600 kanala kadar yapılabilmektedir (Krems, 2000). Bu durum, Kapalı Çiftlenim metodunun çoğu iki atomlu moleküllerin ilk uyarılmış titreşim seviyeleri için çözümünün oldukça zor olacağını göstermektedir. Bu nedenle, kuantum mekaniksel hareket denklemlerindeki terim sayısını azaltmak için bazı yaklaşımlar yapılır. Bu yaklaşımlardan biri Kapalı Çiftlenimli -Çiftlenimli Durum yaklaşımıdır.

2.1.2. Kapalı Çiftlenim-Çiftlenimli Durum (Close Coupling-Coupled States)

Yaklaşımı

Yukarıda belirtildiği gibi iki atomlu bir molekülün her bir dönme-titreşim durumu Ω kuantum sayısının $2j+1$ tane değer almasından dolayı $2j+1$ katlı dejeneredir. Her bir dejenere durum ise alçaltma ve yükseltme operatörünün izdüşümü olan Ω 'dan dolayı birkaç farklı alt duruma bölünür ve böylece çarpışma probleminde yeni dönme durumları ortaya çıkar. Dolayısıyla problemin çözümü oldukça zorlaşır. Kapalı Çiftlenim metodunda Ω 'nın çarpışma süresince korunduğu kabul edilir. Bu, $2j+1$ tane çiftlenimli denklemin bağımsız olarak düşünülmesine ve verilen her bir j dönme durumu için $2j+1$ tane büyük problemin $2j+1$ tane küçük probleme indirgenmesi anlamına gelir. Kapalı Çiftlenim-Çiftlenimli durum yaklaşımının temeli de bu

düşünceye dayanır. Çarpışma süresince Ω 'nın korunması sonucunda (2.12) denklemi matematiksel olarak

$$(\mathbf{J} - \mathbf{j})^2 = \mathbf{J}^2 + \mathbf{j}^2 - 2\mathbf{J}_z \mathbf{j}_z \quad (2.18)$$

şeklinde yaklaşık olarak ifade edilebilir. Çiftlenimli Durum yaklaşımının temelini oluşturan bu denklem Kouri tarafından geliştirilmiştir (McGuire ve Kouri, 1974; McGuire, 1975; Alexander ve McGuire, 1976). Böylece çarpışma problemi $\mathbf{J}$, E ve Ω gibi üç sabite parametrik olarak bağlı olup dalga fonksiyonu

$$\psi^{\Omega} = \frac{1}{R} \sum_{v,j} F_v^{\Omega}(R) \chi_v^j(r) Y_{j\Omega}(\theta) \quad (2.19)$$

olarak yazılabilir. (2.7) denklemini elde etmek için yapılan işlemler ile birlikte (2.18) denklemi de göz önüne alındığı zaman sabit bir $\mathbf{J}$, E ve Ω değeri için Kapalı Çiftlenim-Çiftlenimli Durum denklemleri

$$\left[\frac{d^2}{dR^2} + k_v^2 - \frac{J(J+1) + j(j+1) - 2\Omega^2}{R^2} \right] F_v^{\Omega} =$$

$$2\mu \sum_{v',j'} \langle v'j' \Omega | V(r, R, \theta) | v j \Omega \rangle F_{v'j'}^{\Omega}(R) \quad (2.20)$$

şeklindeki bir probleme dönüşür. (2.20) denklemi sadece etkileşme potansiyeline parametrik olarak bağlıdır ve bu da kısım 2.1.1. de tanımlandığı gibi çözülür. Kapalı Çiftlenim metodunda olduğu gibi (2.20) denkleminin asimptotik olarak çözümü saçılma matrisini verir. Gerçek Çiftlenimli Durum yaklaşımı literatürde $He+H_2$ (McGuire ve Kouri, 1974; McGuire, 1975; Alexander ve McGuire, 1976) ve $He+CO$ (Reid ve diğ., 1997; Balakrishnan ve diğ., 2000) inelastik saçılma problemlerine uygulanmıştır.

Kapalı Çiftlenim-Çiftlenimli Kanal metodunun 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

bir defada hesaplanabilir. Ancak, ağır atomları içeren sistemlere uygulandığı zaman (2.19) denklemi ile verilen Kapalı Çiftlenim açılımında çok fazla baz fonksiyonu kullanılması gerekir. Bu ise, Hamiltonyen matrisinin boyutlarının artması anlamına gelir. Öyle ki, çok gelişmiş bilgisayarlarda bile köşegen hale getirilmesi imkansız olan matrisler ile karşılaşılabilir. Kapalı Çiftlenim-Çiftlenimli Kanal metodunun dezavantajı, her bir çarpışma enerji değeri için zamandan bağımsız Schrödinger denkleminin çözülmesi ihtiyacıdır.

2.2. Zamana Bağlı Kuantum Metodu

Zamana bağlı kuantum metodu, bir başlangıç değer problemi olan zamana bağlı Schrödinger denkleminin çözümüne dayanır. Bir başlangıç değer problemi olması problemin çözümünü basitleştirirken, ilave bir dinamiksel değişken olan zamanı da ihtiva etmesi, Heisenberg belirsizlik prensibine göre zamandan bağımsız kuantum metoduna göre oldukça kapsamlı bilgiler vermesini sağlamaktadır.

Moleküler dinamik çalışmalarında zamana bağlı hesaplamalar, moleküler yapıların simülasyonu ve modellenmesi konusunda önemli bir yer tutmaktadır (McCullough ve Wyatt, 1969; 1971; Kulander, 1978; Askar ve Çakmak, 1978; Aprowal ve Raff, 1982; Feit ve diğ., 1982; Kosloff ve Kosloff, 1983; Yinnor ve Kosloff, 1983). Kimyasal reaksiyonlar için zamana-bağlı Schrödinger denklemi bir model potansiyel kullanılarak ilk olarak Mazur ve Rubin tarafından çözülmüştür (Mazur ve Rubin, 1959). Daha sonra zamana bağlı kuantum dinamiği McCullough ve Wyatt tarafından kolineer bir reaksiyona uygulandı (McCullough ve Wyatt, 1969). Zamana bağlı kuantum metodunda asıl gelişme Fourier dönüşüm metodunun Kosloff tarafından kullanılması ile olmuştur (Kosloff ve Kosloff, 1983). Kosloff ve Ezer zamana bağlı Schrödinger denklemini çözmek için kompleks Chebychev polinomlarına dayanan bir çözüm geliştirmişlerdir (Kosloff ve Tal-Ezer, 1984).

Zamana bağlı kuantum dalga paketi metodu şu anda büyük ölçüde foto ayrışma (Balint-Kurti ve diğ., 1991), inelastik saçılma (Göğtaş ve Bulut, 2002), gaz yüzey saçılması (Jörg ve diğ., 1990) ve reaktif saçılma (Sun ve diğ., 1987; Sun ve diğ., 1989; Jackson ve Metiu, 1987; Joseph ve Manz, 1986; Orel ve Kulander, 1988; Göğtaş ve diğ., 1996; Bulut ve diğ., 1999) problemlerine başarılı bir şekilde uygulanabilmektedir.

3. ZAMANA BAĞLI SCHRÖDİNGER DENKLEMİNİN ÇÖZÜMÜ

Üç boyutta zamana bağlı Schrödinger denklemini en genel olarak,

$$\mathbf{H}\psi(R, r, \theta, t) = i\hbar \frac{\partial \psi(R, r, \theta, t)}{\partial t} \quad (3.1)$$

ifadesiyle verilir. Burada; R , r ve θ Jacobi koordinatları olup R , A atomu ile bir BC molekülünün kütle merkezi arasındaki uzaklık; r , BC molekülünün atomları arasındaki mesafeyi ve θ iki vektör arasındaki açıdır. Üç boyutta $A+BC$ sistemi için $\mathbf{H}$ Hamiltonyen operatörü kinetik ve potansiyel enerji operatörlerinin toplamı olarak

$$\mathbf{H} = \mathbf{T}_R + \mathbf{T}_r + \mathbf{T}_\theta + \mathbf{V}(R, r, \theta) \quad (3.2)$$

şeklinde yazılabilir. Burada $\mathbf{T}_R$ ve $\mathbf{T}_r$ radyal, $\mathbf{T}_\theta$ açısal kinetik enerji ve $\mathbf{V}(R, r, \theta)$ potansiyel enerji operatörüdür. (3.1) ifadesinin integre edilmesi ile herhangi bir $t+\Delta t$ anındaki dalga fonksiyonu, t anındaki dalga fonksiyonu ($\psi(R, r, \theta, t)$) cinsinden

$$\begin{aligned} \psi(R, r, \theta, t + \Delta t) &= e^{-i\mathbf{H}\Delta t/\hbar} \psi(R, r, \theta, t) \\ &= \mathbf{U}(\Delta t) \psi(R, r, \theta, t) \end{aligned} \quad (3.3)$$

olarak hesaplanır. Burada $\mathbf{U}(\Delta t)$,

$$\mathbf{U}(\Delta t) = e^{-i\mathbf{H}\Delta t/\hbar} \quad (3.4)$$

şeklinde tanımlanan zaman yayılım operatörüdür. Denklem (3.3) deki üstel ifade bir Taylor serisi cinsinde açıldığında,

$$\begin{aligned} \exp\left(\frac{-i\mathbf{H}\Delta t}{\hbar}\right) \psi(R, r, \theta, t) &= \\ \left\{ 1 + \left(\frac{-i\mathbf{H}\Delta t}{\hbar}\right) + \frac{1}{2!} \left(\frac{\mathbf{H}\Delta t}{\hbar}\right)^2 + \frac{i}{3!} \left(\frac{\mathbf{H}\Delta t}{\hbar}\right)^3 + \frac{1}{4!} \left(\frac{\mathbf{H}\Delta t}{\hbar}\right)^4 + \dots \right\} \psi(R, r, \theta, t) \end{aligned} \quad (3.5)$$

ifadesi bulunur. Pratikte bu serinin herhangi bir noktada kesilmesi gerekir. Ancak serinin kesilmesi dalga fonksiyonunun zaman-tersinirliği özelliğini ortadan kaldırır. Bu ise fiziksel olarak kabul edilemez. Denklem pratik olarak kullanılamazsa da Schrödinger denkleminin çözümünün, Hamiltonyen operatörünün dalga fonksiyonu üzerinde defalarca etkisinin hesaplanmasını gerektirdiğini göstermesi açısından önemlidir.

3.1. Zamana Bağlı Schrödinger Denklemi İçin Çözüm Metotları

Zamana-bağlı kuantum metodu uzun yıllar Kulander ve Heller tarafından moleküler spektroskopideki çeşitli problemlere uygulandı (Kulander 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 türevleri içeren 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 verilen başka bir metot geliştirdiler (Feit ve diğ., 1982). Ayrıca, kinetik enerji operatörünün dalga fonksiyonu üzerindeki etkisini Fourier dönüşüm metodunu kullanılarak momentum uzayında hesaplanabileceğini gösterdiler. Son yıllarda Kosloff ve Kosloff zamana-bağlı Schrödinger denkleminin hızlı Fourier metodu (Kosloff ve Kosloff, 1983; Leforestier, ve diğ., 1991) ve Chebychev açılımı metodu kullanılarak çok daha etkin bir şekilde çözülebileceğini gösterdi (Kosloff ve Tal-Ezer, 1984).

Dalga fonksiyonunun zamana-bağlı yayılımında birkaç önemli problem ortaya çıkmaktadır. Bu problemlerden biri, femto saniye mertebesindeki çok küçük zaman adımlarını kullanarak çok geniş zaman aralıklarına kadar yayılımın tekrarlanması

ihtiyacı, diğeri 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, üç boyutta zamana-bağılı Schrödinger dalga denklemi ele alınacak ve en yaygın olarak kullanılan yayılım metotları üzerinde durulup olumlu ve olumsuz yanları kısaca tartışılacaktır.

3.1.1. İkinci Dereceden Diferansiyel Metodu

Denklem (3.3)'de görüldüğü gibi $U(\Delta t)$ operatörü t anındaki dalga fonksiyonunu $t+\Delta t$ anındaki dalga fonksiyonuna dönüştürür. Aşkar ve Çakmak $U(\Delta t)$ operatörünün herhangi bir t anındaki dalga fonksiyonu üzerindeki operasyonunun Taylor açılımından faydalanılarak yapılabileceğini ve bunun için sadece,

$$U(\Delta t) = e^{-iH\Delta t/\hbar} = 1 - \frac{iH\Delta t}{\hbar} \quad (3.6)$$

şeklindeki lineer terimlerin kullanılmasının yeterli olacağını gösterdiler (Aşkar ve Çakmak, 1978). Diğer taraftan çözüme, zamana göre tersinirlik özelliğini kazandırmak için de aşağıdaki yaklaşımı önerdiler.

Eğer Δt zaman adımı için üstel operatör

$$U(\Delta t) = e^{[-iH\Delta t/\hbar]} \quad (3.7)$$

olarak seçilirse kompleks eşleniği

$$U^+(\Delta t) = e^{[iH\Delta t/\hbar]} \quad (3.8)$$

olur. Böylece $t+\Delta t$ anındaki dalga fonksiyonu için

$$\psi(R, r, \theta, t + \Delta t) = U(\Delta t)\psi(R, r, \theta, t) \quad (3.9)$$

$$\psi(R, r, \theta, t - \Delta t) = U^+(\Delta t)\psi(R, r, \theta, t) \quad (3.10)$$

ifadeleri yazılabilir. Denklem (3.9) dan (3.10) denklemi çıkartılırsa

$$\psi(R, r, \theta, t + \Delta t) - \psi(R, r, \theta, t - \Delta t) = \{e^{[-i\mathbf{H}\Delta t/\hbar]} - e^{[i\mathbf{H}\Delta t/\hbar]}\} \psi(R, r, \theta, t) \quad (3.11)$$

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

$$\psi(R, r, \theta, t + \Delta t) = \psi(R, r, \theta, t - \Delta t) - 2i\mathbf{H}\Delta t \psi(R, r, \theta, t) \quad (3.12)$$

veya

$$\psi(R, r, \theta, t + \Delta t) = [e^{i\mathbf{H}\Delta t/\hbar} - 2i\mathbf{H}\Delta t] \psi(R, r, \theta, t) \quad (3.13)$$

ifadesi bulunur. Denklem (3.12)'den görülebileceği gibi ikinci-dereceden yayılım metodunda t ve $t - \Delta t$ anındaki dalga fonksiyonları bilinirse, $\psi(R, r, \theta, t + \Delta t)$ 'nin değeri bulunabilir. Ancak (3.12) denkleminin kullanılabilmesi için dalga fonksiyonunun ilk iki zaman adımındaki değerinin bilinmesi gerekir. Bunun için herhangi bir $\psi(R, r, \theta, t = 0)$ ve Taylor serisindeki yüksek dereceden terimlerin kullanılması ile elde edilen $\psi(R, r, \theta, t = 0 + \Delta t)$ terimleri ile başlanır.

$$\langle \psi(R, r, \theta, t) | \psi(R, r, \theta, t + \Delta t) \rangle = \langle \psi(R, r, \theta, t - \Delta t) | \psi(R, r, \theta, t) \rangle = \text{sabit} \quad (3.14)$$

$$\langle \psi(R, r, \theta, t - \Delta t) | \mathbf{H} | \psi(R, r, \theta, t) \rangle = \text{sabit} \quad (3.15)$$

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 $\Delta t < \frac{0.2\hbar}{E_{\max}}$ 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 ulaşp istenmeyen yansımalara sebep olabilmektedir. Bu bakımdan sonlu bir grid'in sonunda dalga fonksiyonunun yansımaları 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 etmek ve dalga fonksiyonu ile ilgili kuantum mekaniksel kuralların geçerliliğini koruyup korumadığına bakmak gerekir. Denklem (3.13)'nin operatör kısmı,

$$Q = e^{iH\Delta t/\hbar} - 2iH\Delta t \quad (3.16)$$

şeklinde ifade edilip; H yerine $H - iV_0$ yazılırsa

$$Q = e^{i(H-iV_0)\Delta t/\hbar} - 2i(H-iV_0)\Delta t \quad (3.17)$$

olur. Bu operatörün kompleks eşleniği ile çarpımı,

$$QQ^* = e^{2V_0\Delta t/\hbar} - 4V_0\Delta t \quad (3.18)$$

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

$$\begin{aligned} \langle \psi(R, r, \theta, t + \Delta t) | \psi(R, r, \theta, t + \Delta t) \rangle &= \langle Q\psi(R, r, \theta, t) | Q\psi(R, r, \theta, t) \rangle \\ &= \langle \psi(R, r, \theta, t) | Q^* Q | \psi(R, r, \theta, t) \rangle \\ &= \langle \psi(R, r, \theta, t) | [e^{2V_0\Delta t/\hbar} - 4V_0\Delta t] | \psi(R, r, \theta, t) \rangle \end{aligned} \quad (3.19)$$

olacaktır. Bu denklemde, $\Delta t \rightarrow \infty$ için $e^{2V_0\Delta t/\hbar} \rightarrow \infty$ olur. Buradan açıkça görülmektedir ki kompleks bir potansiyelin kullanılması ile normdaki hata üstel olarak artmaktadır. Normalizasyonun artması ise kuantum fiziğinin postülatlarına aykırı olduğundan bu metot kompleks bir potansiyelin kullanılmasına imkan vermemektedir.

3.1.2. 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, ve diğ., 1982). Bu metot kinetik ve potansiyel enerji operatörlerinin dalga fonksiyonu üzerindeki etkilerinin, operatörlerin birer skaler oldukları uzayda yapılması ilkesine dayanmaktadır. H operatörü yerine denklem (3.2)'de verilen ifade kullanılırsa,

$$\psi(R, r, \theta, t) = e^{-i[T_R + T_r + T_\theta + V]t} \psi(R, r, \theta, t = 0) \quad (3.20)$$

elde edilir. Radyal kinetik enerji operatörü, koordinat uzayında ikinci dereceden bir türev operatörüdür. Bu nedenle denklemin bu hali ile çözümü güçtür. Ancak, momentum uzayında radyal kinetik enerji operatörünün bir skaler çarpım operatörü olması özelliğinden faydalanılarak (3.20) denkleminin çözümü basitleştirilebilir. Operatör ayırma metodunda (3.20) denklemindeki üstel ifade parçalanarak,

$$\psi(R, r, \theta, t) = e^{-iT_R t} e^{-iT_r t} e^{-iT_\theta t} e^{-iVt} \psi(R, r, \theta, t = 0) \quad (3.21)$$

şeklinde yazılabilir. Ayrıca radyal kinetik veya potansiyel enerji operatörleri tekrar parçalara bölünebilir. Radyal kinetik enerji operatörünün bölünmesi ile t anındaki dalga fonksiyonu,

$$\psi(R, r, \theta, t) = e^{-i(T_R/2)t} e^{-i(T_R/2)t} e^{-i(T_r/2)t} e^{-i(T_r/2)t} e^{-iVt} e^{-iT_\theta t} \psi(R, r, \theta, t = 0) \quad (3.22)$$

olarak yazılır. Radyal kinetik enerji operatörü, momentum uzayında bir lokal çarpım operatörü olduğu için (3.22) denkleminde dalga fonksiyonu önce R koordinatı boyunca momentum uzayına dönüştürülür, $e^{-i(T_R/2)t}$ ile çarpıldıktan sonra yeniden koordinat uzayına dönüştürülür. Daha sonra koordinat uzayında e^{-iVt} ile çarpıldıktan sonra tekrar momentum uzayına dönüştürülür ve $e^{-i(T_r/2)t}$ ile çarpıldıktan sonra sonuç koordinat uzayına dönüştürülür. Bu işlem r koordinatı için de benzer şekilde yapılır. Böylelikle, R koordinatı boyunca radyal kinetik enerji operatörünün etkisi

$$e^{-i(T_R/2)t} \psi(R, r, \theta, t=0) = Z_R e^{-i(K_R/2)t} Z_R^+ \psi(R, r, \theta, t=0) \quad (3.23)$$

şeklinde yazılabilir. Burada $Z_R^+ = N^{-(1/2)} e^{ik_r R_t}$ şeklindeki matris elemanlarına sahip Fourier dönüşüm matrisi, $K_R = \frac{\hbar^2 k_{t_r}^2}{2m}$ elemanlarına sahip kinetik enerjidir. r koordinatı boyunca radyal kinetik enerji operatörünün etkisi

$$e^{-i(T_r/2)t} \psi(R, r, \theta, t=0) = Z_r e^{-i(K_r/2)t} Z_r^+ \psi(R, r, \theta, t=0) \quad (3.24)$$

şeklinde yazılabilir. Burada $Z_r^+ = N^{-(1/2)} e^{ik_r r_t}$ şeklindeki matris elemanlarına sahip Fourier dönüşüm matrisi ve $K_r = \frac{\hbar^2 k_{t_r}^2}{2m}$ elemanlarına sahip kinetik enerjidir. Açısal kinetik enerji operatörü T_θ 'nin dalga fonksiyonu üzerine etkisi ise açısal kinetik enerji operatörünün tanımlı olduğu bir uzayda yapılır. 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 Sathyamurthy, 1997). Burada, $\Delta V = V_{\max} - V_{\min}$ olup potansiyel aralığını belirler. Bu metot ayrıca koordinat grid'i sonlarından dalga fonksiyonunun yansımaları 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,

$$Q = e^{-i(T_R/2)t} e^{-i(T_r/2)t} e^{-i(T_\theta/2)t} e^{-iV_0 t} e^{-iV_0 t} \quad (3.25)$$

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

$$\langle \psi(R, r, \theta, t) | \psi(R, r, \theta, t) \rangle = \langle \psi(R, r, \theta, t=0) | Q^+ Q | \psi(R, r, \theta, t=0) \rangle$$

$$= \left\langle \psi(R, r, \theta, t = 0) \left| e^{-2V_0} \right| \psi(R, r, \theta, t = 0) \right\rangle \quad (3.26)$$

şeklinde olmaktadır. Denklem (3.26)'dan 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.

3.1.3. Kısa Tekrarlayıcı Lanczos Metodu

Lanczos metodu, öz değer problemini çözmek için geliştirilen bir tekrarlama işlemi olup ilk kez Park ve Light tarafından zamana bağlı Schrödinger denkleminin nümerik çözümü için uygulanmıştır (Park ve Light 1986). Son yıllarda ise bu metot geniş bir şekilde yayılım metodlarında kullanılmaktadır (Leforestier ve diğ., 1991; Iung ve Leforestier 1991; Markoviç ve Billing 1992).

Tekrarlayıcı Lanczos indirgeme metodu üç terimli bir tekrarlama ifadesi kullanarak Hamiltonyen matrisini bir tridiagonal biçime indirger. Tridiagonal matrisin boyutu Hamiltonyen matrisinin boyutundan çok daha küçüktür ve sadece Hamiltonyen matrisinin bir alt uzayını oluştururlar. Hamiltonyen matrisinin bir alt uzayı olan matrisler Krylov uzayında (baz vektörleri uzayı) kolayca köşegen hale getirilerek enerji öz değerleri elde edilir. Böylece zamana bağlı yayılımda Hamiltonyen operatörü yerine öz değerlerin kullanılmasını mümkün kılar.

$\psi(R, r, \theta, t = 0)$ başlangıç dalga fonksiyonu olmak üzere Krylov uzayını temsil eden baz vektörleri

$$\Phi_n = H^n \psi(R, r, \theta, t = 0) \quad (3.27)$$

ile verilir. Krylov uzayını oluşturan bu ortogonal baz vektörleri

$$\beta_n \Phi_{n+1} = (H - \alpha_n) \Phi_n - \beta_{n-1} \Phi_{n-1} \quad (3.28)$$

şeklinde ifade edilen Lanczos tekrarlama metodu kullanılarak hesaplanırlar. Burada α_n katsayıları

$$\alpha_n = \langle \Phi_n | \mathbf{H} | \Phi_n \rangle \quad (3.29)$$

olup β_n katsayıları ise her yeni Φ_{n+1} baz vektörünün normalize edilmesi ile elde edilirler:

$$\beta_n = \left(\langle \Phi_{n+1} | \Phi_{n+1} \rangle \right)^{\frac{1}{2}} \quad (3.30)$$

Lanczos tekrarlama bağıntısının başlatılması için en az ilk iki terimin bilinmesi gerekir. Bu terimler

$$\Phi_0 = \psi(R, r, \theta, t = 0) \quad (3.31)$$

$$\beta_0 \Phi_1 = \mathbf{H} \Phi_0 - \alpha \Phi_0 \quad (3.32)$$

ifadeleriyle hesaplanabilirler. Bu şekilde üretilen Φ_n baz vektörlerinden elde edilen α_n ve β_n katsayıları Hamiltonyen matrisinin tridiagonal biçimini oluştururlar:

$$\mathbf{H}_N = \begin{pmatrix} \alpha_0 & \beta_0 & 0 & . & . & . & . & 0 \\ \beta_0 & \alpha_1 & \beta_1 & 0 & . & . & . & 0 \\ 0 & \beta_1 & \alpha_2 & \beta_2 & . & . & . & 0 \\ . & . & . & . & . & . & . & . \\ . & . & . & . & . & . & . & . \\ . & . & . & . & . & . & . & . \\ 0 & 0 & 0 & . & . & . & \alpha_{N-2} & \beta_{N-2} \\ 0 & 0 & 0 & . & . & . & \beta_{N-2} & \alpha_{N-1} \end{pmatrix} \quad (3.33)$$

Böylece $\mathbf{H}$ Hamiltonyen operatörü yerine $\mathbf{H}_N$ matrisi kullanılarak zaman-yayılım operatörü $e^{-i\mathbf{H}\Delta t} = e^{-i\mathbf{H}_N\Delta t}$ şeklinde ifade edilebilir. Burada N Lanczos tekrarlama sayısıdır. Bu durumda $t = 0 + \Delta t$ anındaki dalga fonksiyonu

$$\psi(R, r, \theta, t = 0 + \Delta t) = e^{-i\mathbf{H}_N\Delta t} \psi(R, r, \theta, t = 0) \quad (3.34)$$

olur. Δt zaman adımı yeteri kadar küçük seçildiği zaman (fermo saniye/10) 5-10 tekrarlama (iterasyon) ile tridiagonal matris elde edilir ve açılım operatörü, herhangi bir basitleştirmeye gitmeksizin kolayca köşegen hale getirilebilir. Pratikte dalga fonksiyonunun zamanla yayılımında $\mathbf{H}_N$ yerine E_N enerji öz değerlerinin yazılması halinde

$$\psi(R, r, \theta, t = 0 + \Delta t) = Z^+ e^{-iE_N\Delta t} Z \psi(R, r, \theta, t = 0) \quad (3.35)$$

ifadesi elde edilir. Burada Z , E_N öz değer matrisini elde etmek için kullanılan ve $\mathbf{H}_N$ matrisini köşegen hale getiren birim matristir. Z^+ bu birim matrisin Hermityen eşleniğidir. E_N enerji öz değerleri Hamiltonyen matrisinin köşegen hale getirilmesi ile elde edilirler.

Lanczos yayılım metodu kısa zaman yayılımları için etkilidir ve dalga fonksiyonunun normu ve enerjisi korunur. Denklem (3.34) de Δt zaman adımı sonsuza doğru gittiğinde dalga fonksiyonu üstel olarak sıfıra doğru gider ve bu sonuç, yüksek hızlı dalga fonksiyonu bileşenlerinin grid sonlarında yansımaları engellemek için gerekli olan negatif bir kompleks potansiyel engelinin kullanılmasına imkan verir.

Lanczos metodunun duyarlılığı, tekrarlama işleminin başlatılabilmesi için seçilen başlangıç vektörlerine bağlı olarak değişir. Başlangıçta seçilen vektörler Hamiltonyen operatörünün gerçek öz fonksiyonlarına ne kadar yakın ise Hamiltonyen matrisinin öz değerlerini bulmak için gerekli olan tekrarlama sayısı da o kadar küçük olur (Balakrishnan ve diğ., 1997).

3.1.4. Chebychev Polinomları Açılım Metodu

Yukarıda tartışılan üç metot kısa zaman adımları için geçerli olup uzun zaman adımlarında doğruluk dereceleri zamanla azalır. Kosloff, zamana bağlı Schrödinger denkleminin çözümündeki üstel ifadenin bir seriye açılımının gerektiğini, ancak bu açılımda en uygun polinomların Chebychev polinomları olabileceğini gösterdi (Kosloff ve Tal-Ezer, 1984; Kosloff, 1988; Leforestier, 1991). Üstel ifade Chebychev polinomları cinsinden

$$e^{(-iH\Delta t/\hbar)} = \exp\left(\frac{-i\left(\frac{\Delta E}{2} + V_{\min}\right)\Delta t}{\hbar}\right) \sum_{n=0}^N (2 - \delta_{n0}) a_n \left(\frac{\Delta E \Delta t}{2\hbar}\right) P_n(-i\mathbf{H}) \quad (3.36)$$

şeklinde bir seriye açılabilir. Burada a_n Bessel fonksiyonlarıdır. Chebychev polinomları cinsinden zamana bağlı Schrödinger denkleminin çözümü

$$\psi(R, r, \theta, t) = \sum_{n=0}^N a_n \left(\frac{\Delta E \Delta t}{2\hbar}\right) P_n(-i\mathbf{H}_{\text{norm}}) \psi(R, r, \theta, t=0) \quad (3.37)$$

olarak verilebilir (Göğtaş ve diğ., 1997). Burada $\psi(R, r, \theta, t=0)$ başlangıç dalga fonksiyonunu, $P_n(\alpha)$ kompleks Chebychev polinomlarını, $a_n(\alpha)$ açılım katsayılarını ve $\Delta E = E_{\max} - E_{\min}$ Hamiltonyen operatörünün öz değer aralığını göstermektedir. Kompleks Chebychev polinomları argümenlerinin $-i$ ile $+i$ aralığında olması durumunda tanımlıdır. Eğer Hamiltonyen operatörünün öz değerleri -1 ile $+1$ aralığında olacak şekilde ölçeklendirilirse bu şart sağlanmış olur. Bu ölçeklendirme, Hamiltonyen operatörünün

$$\mathbf{H}_{\text{norm}} = \frac{\mathbf{H} - \mathbf{I}\left(\frac{1}{2}\Delta E + V_{\min}\right)}{\frac{1}{2}\Delta E} \quad (3.38)$$

şeklinde tanımlanması ile sağlanır. Burada $\mathbf{I}$ birim (unitary) operatördür. Hamiltonyen operatörünün öz değer aralığının (ΔE) sınırlı olması gerekir. Bu sınırlama için potansiyel ve kinetik enerji terimlerinin maksimum değerlerinin uygun olarak seçilmesi gerekir (Balin-Kurti, 1999). Toplam enerjinin maksimum ve minimumu;

$$E_{\max} = T_{\max}(R) + T_{\max}(r) + T_{\max}(\theta) + V_{\max} \quad (3.39)$$

ve

$$E_{\min} = V_{\min} \quad (3.40)$$

şeklinde ifade edilir. Burada $V_{\max}$ ve $V_{\min}$ sırası ile potansiyel gridinin maksimum ve minimumunu, $T_{\max}(R)$ ve $T_{\max}(r)$ sırasıyla R ve r grid'leri üzerindeki radyal kinetik enerjinin maksimum değerlerini ve $T_{\max}(\theta)$ açısall kinetik enerjinin maksimumunu göstermektedir. Kinetik enerji terimleri grid noktaları üzerinde

$$T_{\max}(R) = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2\mu \Delta R^2} \quad (3.41)$$

$$T_{\max}(r) = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2\mu' \Delta r^2} \quad (3.42)$$

$$T_{\max}(\theta) = \left[\frac{1}{2\mu R_{\min}^2} + \frac{1}{2\mu' r_{\min}^2} \right] j_{\max}(j_{\max} \pm 1) \hbar^2 \quad (3.43)$$

şeklinde tanımlanır. Burada μ ve μ' sırasıyla $A+BC$ ve BC molekülünün indirgenmiş kütlelerini, ΔR ve Δr sırasıyla R ve r koordinatları boyunca grid noktaları arasındaki mesafeleri göstermektedir. $j_{\max}$ ise BC molekülünün dönme açısall momentum kuantum sayısının maksimum değeridir. Pratikte $j_{\max} = (N_{\theta} - 1)$ olarak alınır (Leforestier,1991). Burada N_{θ} , açısall grid noktalarının sayısıdır.

Denklem (3.37) de verilen açılımın belli bir N değerinden yakınsaması ancak uygun açılım katsayılarının seçilmesi ile sağlanabilir. Bessel fonksiyonları ($a_n(x)$), n

artıkça üstel olarak azalmakta ve n argümenlerinin değerine (x) eşit olduğu zaman sifıra gitmektedirler. Dolayısıyla açılım katsayılarının, $a_n \left(\frac{\Delta E}{2} \Delta t \right)$ Bessel fonksiyonları olarak alınmasıyla toplamın (serinin) sınırı da belirlenmiş olur. Böylece a_n açılım katsayıları birinci mertebeden Bessel fonksiyonları cinsinden

$$a_0(\xi) = J_0(\xi) \quad (3.44)$$

$$a_n(\xi) = 2J_n(\xi) \quad (3.45)$$

olarak seçilebilirler. $n > \frac{\Delta E}{2} \Delta t$ olduğu zaman Bessel fonksiyonları üstel olarak sifıra

gittiği için açılımdaki terimlerin toplam sayısı $N \approx \frac{\Delta E}{2} \Delta t$ olarak alınabilir. Dolayısıyla zaman adımı ve enerji spektrumu aralığının uygun seçimi, Hamiltonyen operatörünün dalga fonksiyonu üzerine kaç defa uygulanması gerektiğini sınırlar. Denklem (3.37) de görüldüğü gibi Chebychev polinomları cinsinden dalga fonksiyonunun yayılımı, her bir zaman adımı için $P_n(-i\mathbf{H}_{norm})$ operatörünün başlangıç dalga fonksiyonu üzerinde N defa operasyonunu gerektirmektedir. Bu operasyon Chebychev polinomları cinsinden üç terimli bir tekrarlama (reccurence) ifadesi kullanılarak

$$\Phi_{n+1} = -2i\mathbf{H}_{norm} \Phi_n + \Phi_{n-1} \quad (3.46)$$

şeklinde gerçekleştirilebilir (Kosloff, 1988; Kosloff ve Tal-Ezer, 1984). Burada $\Phi_n = P_n(-i\mathbf{H}_{norm}) \psi(R, r, \theta, t = 0)$ 'dır ve tekrarlama bağıntısının başlatılabilmesi için Φ_0 ve Φ_1 gibi ilk iki değer

$$\Phi_0 = \psi(R, r, \theta, t = 0) \quad (3.47)$$

$$\Phi_1 = -i\mathbf{H}_{norm} \psi(R, r, \theta, t = 0) \quad (3.48)$$

olarak tanımlanır.

Chebychev polinomları cinsinden açılım metodunda genlik ve fazdaki hata Hamiltoniyeenin bütün enerji öz değerleri üzerinde eşit olarak dağılmaktadır. Bu nedenle bu metod diğer metotlara göre daha doğru sonuçlar vermektedir (Kosloff ve Tal-Ezer, 1984). Bu metotta dalga fonksiyonunun normu ve enerjisi zaman içinde korunmaz. Ayrıca metod, dalga fonksiyonunun koordinat grid'i sonlarında yansımaları engellemek için kullanılan kompleks yok edici potansiyellerin kullanılmasına da izin verir (Mahapatra ve Sathiyamurthy, 1997; Balint-Kurti, ve diğ., 1993; Göğtaş, 1995)).

Chebychev açılımı metodunda Hamiltonyen operatörünün öz değer aralığının, $[-1,1]$ aralığında olacak şekilde ayarlanması, açılımda hatanın minimum olmasını sağlar. Ayrıca Chebychev açılımında hata bütün terimler üzerinde düzgün olarak dağılır. Aksi takdirde dalga fonksiyonunun yayılımı kararsız olur ve hata zamanla artar.

Zamana bağlı Schrödinger denkleminin çözümü için geliştirilen yayılım metotlarının bazı özellikleri Çizelge 3.1 'de verilmiştir.

Çizelge 3.1 Zamana bağlı Schrödinger denkleminin çözümü için kullanılan metotların karşılaştırılması.

Metot	Norm	Enerji	kararlılık	$-iV_0$ pot. Kullanımı	Hata
İkinci Dereceden Diferansiyel Metodu	Korunur	Korunur	Küçük zaman adımları için kararlıdır	İzin vermez	Zamanla artar
Operatör Ayırma Metodu	Korunur	Korunur	Küçük zaman adımları için iyi sonuç verir	İzin verir	$(\Delta t)^3$ ile orantılıdır
Lanczos Metodu	Korunur	Korunur	Küçük zaman adımları için iyi sonuç verir	İzin verir	Zamanla artar
Chebyshev Açılım Metodu	Korunmaz	Korunmaz	Büyük zaman adımları için iyi sonuç verir	İzin verir	Bütün enerji özdeğerleri üzerinde eşit dağılır

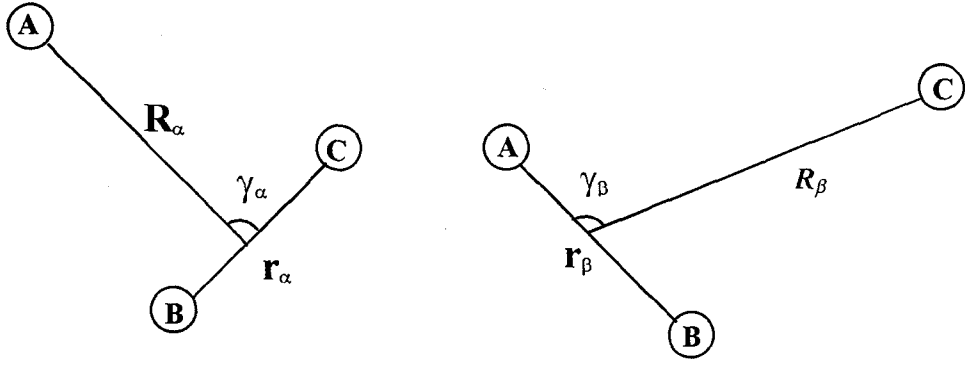
4. ÜÇ BOYUTTA REAKTİF SAÇILMA PROBLEMİ İÇİN HAREKET DENKLEMLERİ

Reaktif saçılma problemi, kuantum fizığının en zor problemlerinden biridir. Bunun sebeplerinden biri, giriş ve çıkış kanallarının ayrı ayrı koordinatlarla temsil edilmesi ve zaman zaman bazı fiziksel büyüklüklerin bu koordinatlar arasında dönüştürülmesi gereksinimi, bir diğeri ise ekzotermiklik ve bariyerlerden dolayı anormal derecede yüksek sayıda titreşim ve dönme kuantum seviyesinin hesaplara dahil edilmesi ihtiyacıdır.

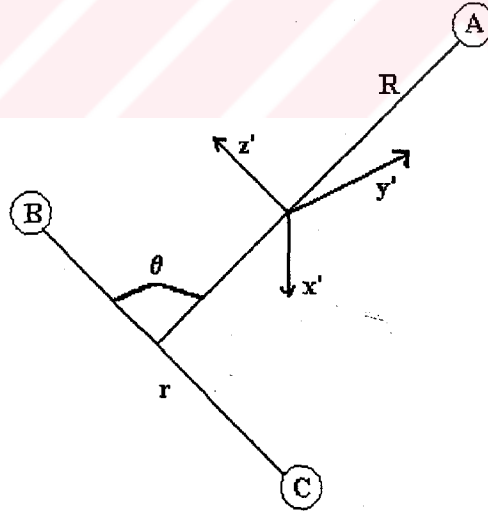
Genel olarak reaktif saçılmada kullanılan iki çeşit koordinat vardır. Bunlardan birincisi, bütün reaksiyon uzayını kapsayan koordinatlar ikincisi ise, reaksiyon uzayının farklı bölgelerinde farklılık gösteren koordinatlardır. Birinci guruba yüksek-küresel koordinatlar (hyperspherical coordinates) verilebilir. Bu koordinatlar, sadece güçlü etkileşme bölgesini en iyi şekilde temsil edebilmektedir. Ancak asimptotik davranışı bu koordinatlar cinsinden ifade etmek imkansızdır. Bu nedenle yüksek küresel koordinatların kullanıldığı kuantum mekaniksel hesaplamalarda ancak toplam reaksiyon tesir kesitleri hesaplanabilmektedir. Koordinatların ikinci kategorisine ise en iyi örnek Jacobi koordinatlarıdır. Ancak bu koordinatlar cinsinden bir kimyasal reaksiyonun giriş ve ürün kanallarını aynı koordinatların seti ile ifade etmek imkansızdır. Bu koordinatlar cinsinden kinetik enerji hiç bir çapraz türev içermez ve reaksiyonun asimptotik davranışı en iyi bu koordinatlar cinsinden ifade edilebilir (Göğtaş ve Kolsuz, 1991).

Giriş kanalının $A+BC$ ve çıkış kanalının ise $AB+C$ ile temsil edildiği reaktif saçılmada kullanılan Jacobi koordinatları sistemi Şekil 4.1'de verilmiştir. Burada $\tau = \alpha$ giriş kanalını ($A+BC$) tanımlarken, $\tau = \beta$ çıkış kanalını ($AB+C$) tanımlamaktadır. Şekilde r_r , moleküler bağ uzunluğunu; R_r , atom ile molekülün kütle merkezi arasındaki mesafeyi; γ_r ise r_r ve R_r vektörleri arasındaki açıyı göstermektedir.

Atom-molekül reaktif saçılma problemi için kuantum mekaniksel hareket denklemleri uzay merkezli veya cisim merkezli (Arthurs, 1960) bir referans sistemi seçilerek çıkarılabilir. Şekil 4.2 de gösterilen uzay merkezli bir referans sisteminde reaksiyon koordinatlarından herhangi birinin (R_r , r_r) vektörleri ile bu



Şekil 4.1 Giriş $(R_\alpha, r_\alpha, \gamma_\alpha)$ ve çıkış $(R_\beta, r_\beta, \gamma_\beta)$ kanalı Jacobi koordinat sistemi.



Şekil 4.2 Uzak merkezli referans sistemi ve bu sistemde kullanılan koordinatların tanımı.

vektörlerin uzay yönelimlerini belirleyen $\theta_\tau^R, \phi_\tau^R$ ve $\theta_\tau^r, \phi_\tau^r$ açılarıyla tanımlanır.

Jacobi koordinatları cinsinden elektronik potansiyel enerji yüzeyi üzerinde çekirdeklerin hareketi için Schrödinger denklemi en genel biçimde

$$\mathbf{H}\Psi(\mathbf{R}_\tau, \mathbf{r}_\tau, t) = i\hbar \frac{\partial \Psi(\mathbf{R}_\tau, \mathbf{r}_\tau, t)}{\partial t} \quad (4.1)$$

şeklinde verilir. Sistem üzerinde bir dış kuvvetin etkisinin olmaması durumunda kütle merkezi hareketinin fiziksel büyüklüklerin ölçülmesi üzerinde bir etkisi olmaz. Bu nedenle kütle merkezinin hareketi dikkate alınmayabilir. Kütle merkezinin hareketi ihmal edildikten sonra toplam Hamiltonyen operatörü

$$\mathbf{H} = -\frac{\hbar^2}{2\mu_\tau} \nabla_{R_\tau}^2 - \frac{\hbar^2}{2\mu'_\tau} \nabla_{r_\tau}^2 + V(R_\tau, r_\tau, \gamma_\tau) \quad (4.2)$$

olur. Burada $\nabla_{R_\tau}^2$ ve $\nabla_{r_\tau}^2$ uzay merkezli referans sistemine göre tanımlanması gereken Laplace operatörleridir. μ_τ ve μ'_τ indirgenmiş kütleleri olup

$$\mu'_\tau = \frac{m_y m_z}{m_y + m_z} \quad (4.3)$$

$$\mu_\tau = \frac{m_x (m_y + m_z)}{m_x + m_y + m_z} \quad (4.4)$$

ile verilir. Burada giriş kanalında $x=A$, $y=B$ ve $z=C$ dir. Çıkış kanalında ise $x=C$, $y=B$ ve $z=A$ olur. Uzay merkezli referans sisteminde Hamiltonyen operatörü aşağıdaki gibi ifade edilebilir (Schatz ve Kupperman, 1975; Göğtaş, 1995).

$$\mathbf{H} = -\frac{\hbar^2}{2\mu_\tau} \frac{1}{R_\tau} \frac{\partial^2}{\partial R_\tau^2} R_\tau - \frac{\hbar^2}{2\mu'_\tau} \frac{1}{r_\tau} \frac{\partial^2}{\partial r_\tau^2} r_\tau + \frac{\mathbf{l}_\tau^2}{2\mu_\tau R_\tau^2} + \frac{\mathbf{j}_\tau^2}{2\mu'_\tau r_\tau^2} + V(R_\tau, r_\tau, \gamma_\tau) \quad (4.5)$$

Burada $\mathbf{l}_\tau$ atom-molekül kütle merkezi etrafında dönmesinden kaynaklanan yörünge açısal momentum operatörü ve $\mathbf{j}_\tau$ iki atomlu molekülün kendi kütle merkezi etrafında dönmesini tanımlayan dönme açısal momentum operatörüdür. $\mathbf{l}_\tau^2$ ve $\mathbf{j}_\tau^2$ operatörleri sırasıyla $l_\tau(l_\tau + 1) \hbar^2$ ve $j_\tau(j_\tau + 1) \hbar^2$ öz değerlerine sahip olup aşağıdaki öz değer denklemlerini sağlarlar.

$$\mathbf{l}_\tau^2 Y_{l_\tau m_{l_\tau}}(\theta_\tau, \phi_\tau) = l_\tau(l_\tau + 1) \hbar^2 Y_{l_\tau m_{l_\tau}}(\theta_\tau, \phi_\tau) \quad (4.6)$$

$$\mathbf{j}_\tau^2 Y_{j_\tau m_{j_\tau}}(\theta_\tau, \phi_\tau) = j_\tau(j_\tau + 1) \hbar^2 Y_{j_\tau m_{j_\tau}}(\theta_\tau, \phi_\tau) \quad (4.7)$$

Burada, l_τ ve j_τ sıfır veya tamsayı değerlerini alan kuantum sayıları ve $Y(\theta_\tau, \phi_\tau)$ ilgili küresel harmonikleri göstermektedir. Bu açısal momentum operatörlerinin z bileşenleri ($\mathbf{l}_{z_\tau}$ ve $\mathbf{j}_{z_\tau}$) sırasıyla $m_{l_\tau} \hbar$ ve $m_{j_\tau} \hbar$ öz değerlerine sahiptir. Küresel harmonikler Asosiye Legendre fonksiyonları cinsinden

$$Y_{l_\tau m_{l_\tau}}(\theta_\tau, \phi_\tau) = \frac{e^{im_{l_\tau} \phi_\tau}}{\sqrt{2\pi}} \phi_{l_\tau}^{m_{l_\tau}}(\cos \theta_\tau) \quad (4.8)$$

$$Y_{j_\tau m_{j_\tau}}(\theta_\tau, \phi_\tau) = \frac{e^{im_{j_\tau} \phi_\tau}}{\sqrt{2\pi}} \phi_{j_\tau}^{m_{j_\tau}}(\cos \theta_\tau) \quad (4.9)$$

şeklinde tanımlanır. Toplam açısal momentum operatörü $\mathbf{J}$; $\mathbf{l}_\tau$ ve $\mathbf{j}_\tau$ operatörlerinin vektörel toplamı olarak

$$\mathbf{J} = \mathbf{l}_\tau + \mathbf{j}_\tau \quad (4.10)$$

şeklinde ifade edilebilir ve reaksiyon kanalından bağımsızdır (bir hareket sabitidir). $\mathbf{J}$ ve $\mathbf{J}_z$ operatörleri birbirleriyle ve Hamiltonyen operatörü ile yer değiştirme özelliğine

(komütatiflik) sahiptir. Bu nedenle toplam dalga fonksiyonu, $\mathbf{J}$ ve $\mathbf{J}_z$ 'nin aynı anda (simultaneous) öz fonksiyonu olan fonksiyonlar cinsinden bir seriye açılabilir:

$$\begin{aligned}\Psi_{\mathcal{M}}(\mathbf{R}_\tau, \mathbf{r}_\tau, t) &= \Psi_{\mathcal{M}}(R_\tau, \theta_\tau, \phi_\tau, r_\tau, \theta_r, \phi_r, t) \\ &= \sum_{l_\tau, j_\tau} C_{l_\tau, j_\tau}^{\mathcal{M}}(R_\tau, r_\tau, t) y_{l_\tau, j_\tau}^{\mathcal{M}}(\theta_\tau, \phi_\tau, \theta_r, \phi_r)\end{aligned}\quad (4.11)$$

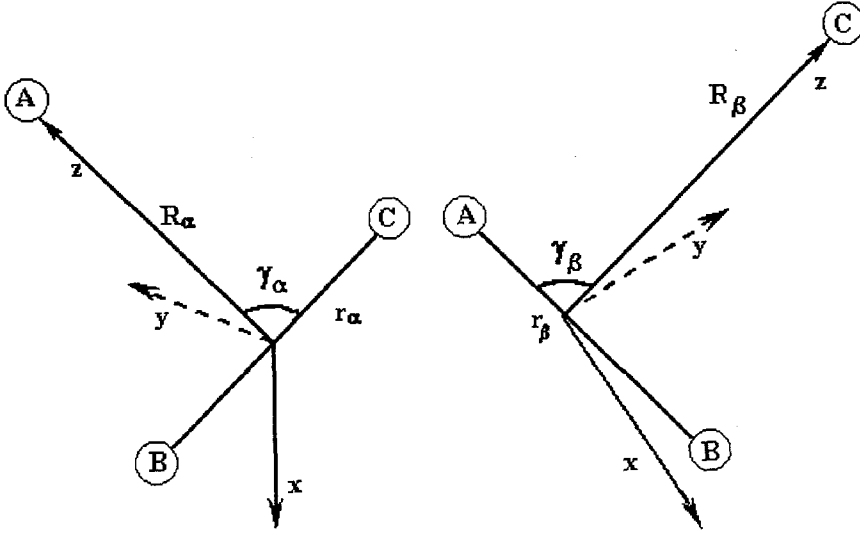
Burada $\mathcal{M}$, $\mathbf{J}_z$ 'nin ($\mathbf{J}$ 'nin z eksenini üzerindeki izdüşümü) ölçülebilir değeridir ve $y_{l_\tau, j_\tau}^{\mathcal{M}}$ aynı anda $\mathbf{J}$ ve $\mathbf{J}_z$ 'nin öz fonksiyonları olup küresel harmonikler cinsinden

$$\begin{aligned}y_{l_\tau, j_\tau}^{\mathcal{M}}(\theta_\tau, \phi_\tau, \theta_r, \phi_r) &= \sum_{m_{l_\tau}, m_{j_\tau}} C(j_\tau, m_{j_\tau}, l_\tau, m_{l_\tau} | \mathcal{M}) \\ &\times Y_{l_\tau, m_{l_\tau}}(\theta_\tau, \phi_\tau) Y_{j_\tau, m_{j_\tau}}(\theta_r, \phi_r)\end{aligned}\quad (4.12)$$

şeklinde ifade edilebilirler.

Reaktif saçılma problemlerinin kuantum mekaniksel hesaplamalarında giriş ve çıkış kanalları farklı Jacobi koordinatları takımına sahiptir. Bireysel kuantum seviyeleri arasındaki reaksiyon ihtimaliyetlerini hesaplamak için, dalga fonksiyonunun bir koordinat takımından diğerine dönüştürülmesi gerekir. Denklem (4.11)'de görüldüğü gibi, uzay merkezli bir referans sisteminde dalga fonksiyonu 6-değişkenin $(R_\tau, \theta_\tau, \phi_\tau, r_\tau, \theta_r, \phi_r, t)$ fonksiyonu olduğu için bu dönüşümün bu gösterimde yapılması oldukça zordur. Bu problem, cisim merkezli bir referans sistemi seçilerek kısmen basitleştirilebilir. Şekil 4.3'de gösterildiği gibi cisim merkezli referans sisteminde ilgili koordinatlar $(R_\tau, r_\tau, \gamma_\tau)$ ve cisim merkezli referans sisteminin uzay merkezli referans sistemine göre dönmesini tanımlayan $\{\theta_\tau, \phi_\tau, \delta_\tau\}$ Euler açılarıdır. Cisim merkezli referans sisteminde $\mathbf{R}_\tau$ özel olarak z eksenine paralel ve iki atomlu molekül ise x - z düzleminde seçilebilir.

Cisim merkezli referans sisteminde Hamiltonyen operatörü (4.5) denkleminde özdeşdir. Ancak atom-molekül sisteminin kütle merkezi etrafında dönmesini tanımlayan yörünge açısal momentum operatörünün yerine



Şekil 4.3 Cisim merkezli referans sistemi gösterimi ve Jacobi koordinatlarının bu referans sisteminde tanımlanması. Burada α giriş, β çıkış kanalını göstermektedir (Göğtaş, 1995).

$$l_r^2 = (\mathbf{J} - \mathbf{j}_r)^2 = (\mathbf{J}^2 + \mathbf{j}_r^2 - 2\mathbf{J}_z \mathbf{j}_{r_z}) - (\mathbf{J}_+ \mathbf{j}_{r-} + \mathbf{J}_- \mathbf{j}_{r+}) \quad (4.13)$$

ifadesini yazmak gerekir. Bu ifadenin yazılması ile cisim merkezli koordinat sisteminde Hamiltonyen operatörü

$$\begin{aligned} \mathbf{H} = & -\frac{\hbar^2}{2\mu_r} \frac{1}{R_r} \frac{\partial^2}{\partial R_r^2} R_r - \frac{\hbar^2}{2\mu'_r} \frac{1}{r_r} \frac{\partial^2}{\partial r_r^2} r_r + \frac{\hbar^2}{2} \left(\frac{1}{\mu_r R_r^2} + \frac{1}{\mu'_r r_r^2} \right) \mathbf{j}^2 \\ & + \frac{1}{2\mu_r R_r^2} [\mathbf{J}^2 - 2\mathbf{J}_z \mathbf{j}_{r_z} - \mathbf{J}_+ \mathbf{j}_{r-} - \mathbf{J}_- \mathbf{j}_{r+}] + V(R_r, r_r, \gamma_r) \end{aligned} \quad (4.14)$$

şeklini alır. Burada $\mathbf{J}_z$ ve $\mathbf{j}_{r_z}$, toplam açısal momentum operatörü $\mathbf{J}$ ve $\mathbf{j}_r$ 'nin cisim merkezli koordinat sisteminde z eksenine üzerindeki izdüşümleridir. Denklemdaki $[\mathbf{J}^2 - 2\mathbf{J}_z \mathbf{j}_{r_z} - \mathbf{J}_+ \mathbf{j}_{r-} - \mathbf{J}_- \mathbf{j}_{r+}]$ ifadesi merkezci çiftlenim (centrifugal coupling) terimi olarak adlandırılır. Cisim merkezli koordinat sisteminde z eksenine $\mathbf{R}_r$ koordinatı paralel

seçildiği için yörünge açısal momentum kuantum sayısının z eksenine izdüşümü (l_z) sıfır olur. Böylece hem $\mathbf{J}_z$ hem de $\mathbf{j}_{\tau z}$ operatörlerinin öz değerleri $\hbar K_{\tau}$ olur. Burada K_{τ} 'ya 'tombling' açısal momentum kuantum sayısı denir. (4.14) denklemindeki (+) ve (-) indisleri yükseltme ve alçaltma operatörlerini gösterir ve ilgili operatörler

$$J_{\pm} = J_x \pm iJ_y \quad \text{ve} \quad j_{\tau\pm} = j_{\tau x} \pm ij_{\tau y} \quad (4.15)$$

şeklinde ifade edilirler. Uzay merkezli koordinat sistemindeki dalga fonksiyonu ile cisim merkezli koordinat sistemindeki dalga fonksiyonları arasındaki dönüşüm, Wigner dönüşüm matrisi yardımıyla

$$\begin{aligned} \Psi^M(R_{\tau}, r_{\tau}, \gamma_{\tau}, \theta_{\tau}, \phi_{\tau}, \delta_{\tau}, t) &= \sum_{k_{\tau}=-J}^J \left(\frac{2J+1}{8\pi^2} \right)^{1/2} \\ &\times \mathfrak{R}_{K_{\tau}}^J(R_{\tau}, r_{\tau}, \gamma_{\tau}, t) D_{K_{\tau}, M}^J(\theta_{\tau}, \phi_{\tau}, \delta) \end{aligned} \quad (4.16)$$

şeklinde yazılabilir. Burada M , toplam açısal momentum operatörünün ($\mathbf{J}$) uzay merkezli z eksenine üzerindeki izdüşümüdür. K_{τ} ise j_{τ} (aynı zamanda $\mathbf{J}$ 'nin) cisim merkezli z eksenine üzerindeki izdüşümüdür. $\mathfrak{R}_{K_{\tau}}^J(R_{\tau}, r_{\tau}, \gamma_{\tau}, t)$ dalga fonksiyonu;

$$\mathfrak{R}_{K_{\tau}}^J(R_{\tau}, r_{\tau}, \gamma_{\tau}, t) = \frac{1}{R_{\tau} r_{\tau}} \psi_{K_{\tau}}(R_{\tau}, r_{\tau}, \gamma_{\tau}, t) \quad (4.17)$$

olarak seçilirse (4.14) ile verilen Hamiltonyen ifadesi

$$\begin{aligned} \mathbf{H} &= -\frac{\hbar^2}{2\mu_{\tau}} \frac{\partial^2}{\partial R_{\tau}^2} - \frac{\hbar^2}{2\mu'_{\tau}} \frac{\partial^2}{\partial r_{\tau}^2} + \frac{\hbar^2}{2} \left(\frac{1}{\mu_{\tau} R_{\tau}^2} + \frac{1}{\mu'_{\tau} r_{\tau}^2} \right) \mathbf{j}_{\tau}^2 \\ &+ \frac{1}{2\mu_{\tau} R_{\tau}^2} [\mathbf{J}^2 - 2\mathbf{J}_z \mathbf{j}_{\tau z} - \mathbf{J}_+ \mathbf{j}_{\tau-} - \mathbf{J}_- \mathbf{j}_{\tau+}] + V(R_{\tau}, r_{\tau}, \gamma_{\tau}) \end{aligned} \quad (4.18)$$

şeklini alır. Burada $\mathbf{j}_{\tau}^2$ iki atomlu molekülün dönme açısal momentum operatörüdür.

5. ÜÇ BOYUTTA ZAMANA BAĞLI YAYILIM (J=0 DURUMU)

Üç boyutta reaktif saçılma probleminde, toplam tesir kesitleri ve reaksiyon hızı sabitleri gibi fiziksel büyüklüklerin hesaplanması için zamana-bağlı Schrödinger denkleminin toplam açısal momentum kuantum sayısının bütün değerleri için çözülmesi gerekir. Toplam açısal momentum operatörü kuantum mekaniksel hareket boyunca korunduğu için, J (toplam açısal momentum kuantum operatörü) ve K_r (J nin cisim merkezli z eksenine üzerindeki izdüşümü) iyi kuantum sayılarıdır. Dolayısıyla üç boyutlu hesaplamalarda, zamana bağlı Schrödinger denkleminin çözümü, her bir K_r değeri için ayrı ayrı yapılabilir ve farklı K_r değerleri için elde edilen dalga fonksiyonları Schrödinger denklemindeki *merkezcil çiftlenim* terimi kullanılarak birleştirilir. Ancak böyle bir çözüm en gelişmiş bilgisayarlarda dahi henüz mümkün olamamıştır. Bu nedenle zamana bağlı kuantum metodunu kullanarak bireysel titreşim ve dönme kuantum seviyeleri arasındaki reaktif saçılma ihtimaliyetleri ancak $J=0$ durumu için yapılabilmektedir (Göğtaş, 1995). Denklem (4.18)'de $J=0$ alındığında, aynı zamanda M ve K_r' da sıfır olur ve böylece Hamiltonyen operatörü;

$$\begin{aligned} H &= -\frac{\hbar^2}{2\mu_r} \frac{\partial^2}{\partial R_r^2} - \frac{\hbar^2}{2\mu_r'} \frac{\partial^2}{\partial r_r'^2} + \frac{\hbar^2}{2} \left(\frac{1}{\mu_r R_r^2} + \frac{1}{\mu_r' r_r'^2} \right) j_r^2 + V(R_r, r_r', \gamma_r) \\ &= T(R_r, r_r') + T(\gamma_r) + V(R_r, r_r', \gamma_r) \end{aligned} \quad (5.1)$$

şeklini alır. (5.1) Denklemindeki Hamiltonyen operatörü denklem (4.1)'de yerine yazılırsa,

$$\begin{aligned} &[T(R_r, r_r') + T(\gamma_r) + V(R_r, r_r', \gamma_r)] \Psi(R_r, r_r', \gamma_r) \\ &= i\hbar \frac{\partial \Psi(R_r, r_r', \gamma_r)}{\partial t} \end{aligned} \quad (5.2)$$

ifadesi elde edilir.

Denklem (5.2) ile verilen zamana-bağılı Schrödinger denkleminin, Chebychev polinomu açılımı metodu kullanılarak en iyi şekilde çözülebileceği kısım 3.1.4'de detaylı olarak izah edilmiştir. Buna göre (5.2) denkleminin Chebychev polinomları cinsinden çözümü

$$\psi(R, r, \theta, t) = \sum_{n=0}^N a_n \left(\frac{\Delta E \Delta t}{2\hbar} \right) P_n(-i\mathbf{H}_{norm}) \psi(R, r, \theta, t=0) \quad (5.3)$$

olarak ifade edilebilir. Bu durumda Hamiltonyen operatörünün öz değer aralığı (enerji spektrumu aralığı)

$$E_{\max} = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2\mu \Delta R^2} + \frac{\pi^2 \hbar^2}{2\mu' \Delta r^2} + \left[\frac{1}{2\mu R_{\min}^2} + \frac{1}{2\mu' r_{\min}^2} \right] j_{\max} (j_{\max} + 1) \hbar^2 + V_{\max} \quad (5.4)$$

ve

$$E_{\min} = V_{\min} \quad (5.5)$$

ile verilir. Burada ΔR ve Δr , sırasıyla R ve r grid uzaylarında adım büyüklüklerini göstermektedir. Ortalama enerji ($\bar{E}$),

$$\bar{E} = \frac{(E_{\max} + E_{\min})}{2} \quad (5.6)$$

ve enerji spektrumunun aralığı,

$$\Delta E = E_{\max} - E_{\min} \quad (5.7)$$

olmak üzere, normalize edilmiş Hamiltonyen operatörü,

$$\mathbf{H}_{norm} = \frac{(\mathbf{H} - \bar{E})}{\Delta E} \quad (5.8)$$

ile verilir.

Enerji spektrumu aralığı aynı zamanda, zamana-bağı kuantum dalga paketi yayılımında kullanılacak olan zaman adımı büyüklüğünün belirlenmesinde kullanılır. Zaman adımı (Δt) ve enerji aralığı arasında

$$\Delta E = \frac{2\pi}{\Delta t} \quad (5.9)$$

ile verilen bir bağıntı mevcuttur (Gasiorowicz, 1974).

5.1. Başlangıç Dalga Fonksiyonu

Zamandan bağımsız Schrödinger denklemi bir sınır değer problemi olup, her sistem için özel sınır şartlarını gerektirir. Zamana bağlı Schrödinger denklemi ise bir başlangıç değer problemidir. Dolayısıyla, zamana bağlı Schrödinger denkleminin çözümü için sadece başlangıç dalga fonksiyonunun bilinmesi yeterlidir. Diğer taraftan zamana bağlı kuantum metodunun tek dezavantajı, dalga fonksiyonunun zaman yayılımı boyunca genişlemesi ve bundan dolayı çok geniş grid uzaylarının kullanımını gerektirmesidir. Dalga fonksiyonunun zamanla genişlemesi

$$\Delta w \approx \hbar t / m \delta \quad (5.10)$$

bağıntısı ile verilir. Burada m kütle, δ başlangıç dalga paketinin genişliği ve t toplam yayılma süresidir. Zamana bağlı tekniklerin nümerik uygulamalarında eğer başlangıç dalga fonksiyonu uygun bir biçimde seçilirse, dalga fonksiyonunun hızlı genişlemesi engellenip daha küçük grid'lerin kullanımı sağlanabilir. Uygun başlangıç dalga fonksiyonunun belirlenmesi için son yıllarda değişik teknikler geliştirilmiştir (Zhang, 1989; Göğtaş ve diğ., 1996).

Giriş ve çıkış kanallarının asimptotik davranışları en iyi kendi Jacobi koordinatları cinsinden ifade edilebilir. Bu nedenle, başlangıç dalga fonksiyonu önce giriş kanalı Jacobi koordinatları cinsinden tanımlanır. Zamana bağlı Schrödinger denklemi bu koordinatlar cinsinden çözülerek, dalga paketinin küçük zaman aralıkları ile potansiyel enerji yüzeyi üzerinde yayılımı sağlanır. Diğer taraftan kuantum

mekaniksel bilgiler çıkış kanalı asimptotik dalga fonksiyonunun hesaplanmasını gerektirir. Bu nedenle dalga fonksiyonunun herhangi bir zamanda, çıkış kanalı koordinatlarına dönüştürülmesi gerekir. Bu dönüşüm esnasında dalga paketinin dar olması pratikte daha avantajlıdır (Göğtaş, ve diğ., 1996).

Koordinat dönüşümünün yapılabileceği en iyi bölge güçlü etkileşme bölgesidir. Bu nedenle, bu bölgede dalga fonksiyonunun dar bir form alması gerekir. Bunun için, başlangıç dalga fonksiyonu giriş kanalının asimptotik bölgesinde öyle tanımlanmalıdır ki, güçlü etkileşme bölgesine ulaştığında dar bir biçim alsın. Böyle bir tanımlama aşağıdaki gibi yapılabilir.

Güçlü etkileşme bölgesinde, R_C noktasında dar bir biçime sahip ve $+R$ doğrultusunda ilerleyen dalga paketi

$$\chi(R,0) = e^{-\sigma(R-R_C)^2} e^{ik_0 R} \quad (5.11)$$

ile ifade edilebilir. Burada k_0 ortalama momentum ve σ dalga fonksiyonunun genişliği ile ilgili parametredir. Kuantum mekaniksel olarak dalga fonksiyonunun genişlemesi kinetik enerji operatöründen kaynaklanır. Yani potansiyel enerjiden dolayı fazla genişlemez. Bu nedenle, başlangıç dalga fonksiyonu ayarlanırken potansiyelin sıfır olduğu kabul edilecektir.

Başlangıç dalga fonksiyonunun momentum uzayındaki değeri,

$$\begin{aligned} f(k,0) &= \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-ikR} \chi(R,0) dR \\ &= \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-iR} e^{-\sigma(R-R_C)^2} e^{ik_0 R} dR \\ &= \frac{e^{-\sigma R_C^2}}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\sigma R^2 + [2\sigma R_C - i(k-k_0)]R} dR \end{aligned} \quad (5.12)$$

ile verilir. Denklem (5.12)'nin integrali alındıktan sonra (Göğtaş, 1995) momentum uzayındaki başlangıç dalga fonksiyonu

$$f(k,0) = \frac{1}{\sqrt{2\sigma}} e^{-i(k-k_0)R_C - (k-k_0)^2/4\sigma} \quad (5.13)$$

olarak elde edilir. Böylece momentum uzayında herhangi bir t anındaki dalga fonksiyonu

$$f(k, t) = e^{-i\left(\frac{k^2}{2m}\right)t} f(k, 0) \quad (5.14)$$

olarak yazılabilir. Denklem (5.13), (5.14)'de kullanılırsa;

$$f(k, t) = e^{-i\left(\frac{k^2}{2m}\right)t} \frac{1}{\sqrt{2\sigma}} e^{-i(k-k_0)R_c - (k-k_0)^2/4\sigma} \quad (5.15)$$

ifadesi elde edilir. Öte yandan bu fonksiyonun koordinat uzayındaki ters Fourier dönüşümü ise

$$\chi(R, t) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} e^{ikR} f(k, t) dk \quad (5.16)$$

olarak elde edilir. Bu integralin çözülmesi ile, $t=0$ anında R_c noktasında denklem (5.11) ile verilen dalga fonksiyonunun t yayılım süresince pozitif R doğrultusunda yayılımı sonucu (analitik olarak) elde edilen dalga fonksiyonu

$$\chi(R, t) = \exp\left(i\left[k_0 R - \frac{k_0^2 \beta}{4\sigma}\right]\right) \frac{\exp\left(\frac{-i\alpha \tan \beta}{2}\right)}{(1+\beta)^{1/2}} \exp\left(-\frac{(1-i\beta)}{(1+\beta^2)}\sigma \left[\frac{k_0 \beta}{2\sigma} - (R - R_c)\right]^2\right) \quad (5.17)$$

olarak bulunur. Bu denklem $+R$ doğrultusunda hareket eden dalga fonksiyonu için analitik bir ifade olup denklemdeki t , dalga fonksiyonunun R_c noktasından giriş kanalının asimptotik bölgesine ($R_{\alpha, \infty}$) ulaşana kadar geçen süredir. Bu dalga fonksiyonunun kompleks eşleniği alındığı zaman, dalga fonksiyonu $-R$ doğrultusunda hareket eder. Bu nedenle denklem (5.17)'nin kompleks eşleniği alınıp dalga fonksiyonunun $R_{\alpha, \infty} \approx R_c + k\hbar t/\mu_\alpha$ noktasından $-R$ doğrultusunda yayılımı sağlanırsa t süresi sonunda tekrar (5.11) ile verilen compact dalga fonksiyonunu verir. Böylece $V \neq 0$ durumunda başlangıç dalga fonksiyonu (5.17) denkleminin kompleks eşleniği olarak

$$\chi(R) = \exp\left(-i\left[k_0 R - \frac{k_0^2 \beta}{4\sigma}\right]\right) \frac{\exp\left(\frac{ia \tan \beta}{2}\right)}{(1+\beta)^{1/2}} \exp\left(-\frac{(1+i\beta)}{(1+\beta^2)}\sigma\left[\frac{k_0 \beta}{2\sigma} - (R - R_C)\right]^2\right) \quad (5.18)$$

şeklinde ifade edilebilir. Burada β parametresi;

$$\beta = \frac{2\sigma}{\mu_\alpha} \quad (5.19)$$

dir. Bu dalga fonksiyonunun $R_{\alpha,\infty}$ den R_C noktasına yayılımı sağlanırsa gerçekte potansiyel enerji sıfır olmazsa dahi, dalga fonksiyonu denklem (5.11) ile verilene yaklaşık olarak eşit olacaktır (Göğtaş, 1995). Bu durumda $A+BC$ sisteminin öteleme, titreşim ve dönme hareketini temsil eden başlangıç dalga fonksiyonu

$$\psi(R_\alpha, r_\alpha, \gamma_\alpha, t=0) = \chi(R_\alpha) \phi_\gamma(r_\alpha) \hat{P}_j(\gamma_\alpha) \quad (5.20)$$

olarak yazılabilir. Burada $\chi(R_\alpha)$ radyal dalga fonksiyonu (5.11)'de verilene eşittir. $\phi_\gamma(r_\alpha)$ hedef molekülünün titreşim hareketini temsil eden ve dönme açısal momentum kuantum sayısına da bağlı olan titreşim dalga fonksiyonu olup Fourier Grid Hamiltonyen metodu (FGH) kullanılarak hesaplanabilir (Göğtaş ve diğ., 1997). $\hat{P}_j(\gamma_\alpha)$ ise normalize edilmiş Legendre polinomları olup, j dönme kuantum durumu için açısal dalga fonksiyonunu temsil etmektedir. Ayrıca açısal kinetik enerji operatörünün dalga fonksiyonu üzerindeki etkisini hesaplamak için, ileride tartışılacak olan kesikli değişken gösterimini kullanmak için dalga fonksiyonunu kesikli değişken gösterimi grid noktaları üzerinde ifade etmek gerekir. Bunun için dalga fonksiyonu $\omega(\gamma_k)^{1/2}$ ağırlık fonksiyonu ile çarpılır:

$$\Phi(R_i, r_i, \gamma_k, 0) = \sum_k \omega(\gamma_k)^{1/2} \psi(R_i, r_i, \gamma_k, 0) \quad (5.21)$$

5.2. Hamiltonyen Operatörünün Dalga fonksiyonu Üzerindeki Etkisi

Dalga fonksiyonunun zamana-bağı yayılımında iki önemli problem ortaya çıkar. Bunlardan birincisi, 10^{-15} saniye gibi çok küçük zaman adımlarını kullanarak çok geniş zaman aralıklarına kadar yayılımın tekrarlanması ihtiyacı, ikincisi ise dalga fonksiyonu üzerinde Hamiltonyen operatörünün tekrarlanan etkisinin hesaplanmasıdır. Günümüzde güçlü bilgisayarların kullanım alanına girmesi ile bu problemlerin çözümü büyük ölçüde mümkün olmuştur (Göğtaş, 1995).

Dalga fonksiyonunun zamana bağlı olarak yayılımı, $\exp(-iH\Delta t/\hbar)$ şeklindeki üstel operatörün herhangi bir t anındaki dalga fonksiyonuna uygulanması ve sistemin bir sonraki durumu için, $t+\Delta t$ durumu için, dalga fonksiyonunun tespit edilmesidir. Bütün yayılım metotlarında görüldüğü gibi dalga fonksiyonunun zamana-bağı yayılımı Hamiltonyen operatörünün dalga fonksiyonu üzerine defalarca operasyonunu gerektirmektedir. Bu nedenle, zamana-bağı Schrödinger denklemini çözmek için başlangıç dalga fonksiyonu üzerinde Hamiltonyen operatörünün etkisini hesaplayanın etkin bir yolunun bulunması gerekir. Üç boyutlu atom-iki atom saçılma problemlerinde, Hamiltonyen operatörünün komütatif olmayan açısallık kinetik enerji, radyal kinetik enerji ve potansiyel enerji operatörlerini içermesi işlemin kolay olmadığını göstermektedir. Hamiltonyen operatörünü oluşturan kinetik ve potansiyel enerji operatörleri yer değiştirme özelliğine sahip olmadıklarından dolayı dalga fonksiyonu üzerindeki etkileri aynı uzayda hesaplanamaz. Ancak, bu operatörlerin her birinin dalga fonksiyonu üzerindeki etkisi, operatörlerin bir nokta çarpım operatör oldukları uzayda yapılabilir (Kosloff ve Kosloff, 1983). Örneğin, potansiyel enerji operatörü koordinat uzayında bir nokta operatördür. Dolayısıyla, dalga fonksiyonu üzerindeki etkisi, 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 uzayda dalga fonksiyonu üzerine etkisinin hesaplanması oldukça zordur. Ancak, radyal kinetik enerji operatörü momentum uzayında ölçülebilir bir karaktere sahip skaler bir operatördür. Bu nedenle, radyal kinetik enerji operatörünün dalga fonksiyonu üzerindeki etkisi momentum uzayında kolayca 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. Açısal kinetik enerji operatörü ise Legendre polinomlarının baz setini oluşturduğu bir uzayda (j uzayında) skaler bir operatördür. Dolayısıyla bu operatörün etkisi de bu uzayda hesaplanabilir.

H Hamiltonyen operatörü açık olarak zamana bağlı değil ise kinetik ve potansiyel enerji operatörlerinin toplamı olarak

$$\mathbf{H} = \mathbf{T}(R_\tau) + \mathbf{T}(r_\tau) + \mathbf{T}(\gamma_\tau) + \mathbf{V}(R_\tau, r_\tau, \gamma_\tau) \quad (5.22)$$

şeklinde yazılabilir. Burada $\mathbf{T}(R_\tau)$ ve $\mathbf{T}(r_\tau)$ radyal kinetik enerji operatörlerini, $\mathbf{T}(\gamma_\tau)$ açısal kinetik enerji operatörünü ve $\mathbf{V}(R_\tau, r_\tau, \gamma_\tau)$ ise potansiyel enerji operatörünü temsil etmektedir. Burada τ giriş ($\tau = \alpha$) ve çıkış ($\tau = \beta$) kanalını temsil eden bir indistir. Koordinat uzayında (5.22) ifadesi ile verilen Hamiltonyen operatörünün dalga fonksiyonu üzerindeki etkisi genel olarak

$$\begin{aligned} \mathbf{H}\psi(R, r, \gamma, t) &= \mathbf{T}(r_\tau)\psi(R, r, \gamma, t) + \mathbf{T}(R_\tau)\psi(R, r, \gamma, t) + \mathbf{T}(\gamma_\tau)\psi(R, r, \gamma, t) \\ &+ \mathbf{V}(R, r, \gamma, t) \psi(R, r, \gamma, t) \end{aligned} \quad (5.23)$$

şeklinde yazılabilir. Radyal ($\mathbf{T}(R_\tau), \mathbf{T}(r_\tau)$) ve açısal ($\mathbf{T}(\gamma_\tau)$) kinetik enerji operatörleri ile potansiyel enerji operatörü ($\mathbf{V}(R_\tau, r_\tau, \gamma_\tau)$) yer değiştirme (komütatif) özelliğine sahip olmadıklarından aynı uzayda eş zamanlı olarak köşegen hale getirilemezler. Bu nedenle bu operatörlerin koordinat uzayında dalga fonksiyonu üzerindeki etkilerini hesaplamak zordur. Ancak bu operatörlerin her birinin dalga fonksiyonu üzerindeki etkisi bu operatörlerin birer skaler çarpım operatörü oldukları uzayda yapılabilir (Kosloff ve Kosloff, 1983).

5.2.1. Potansiyel Enerji Operatörünün Etkisi

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

$$\langle r'_\tau | \mathbf{V}(R_\tau, r_\tau, \gamma_\tau) | r_\tau \rangle = V(R_\tau, r_\tau, \gamma_\tau) \delta(r_\tau - r'_\tau) \quad (5.24)$$

$$\langle R'_\tau | \mathbf{V}(R_\tau, r_\tau, \gamma_\tau) | R_\tau \rangle = V(R_\tau, r_\tau, \gamma_\tau) \delta(R_\tau - R'_\tau) \quad (5.25)$$

$$\langle \gamma'_\tau | \mathbf{V}(R_\tau, r_\tau, \gamma_\tau) | \gamma_\tau \rangle = V(R_\tau, r_\tau, \gamma_\tau) \delta(\gamma_\tau - \gamma'_\tau) \quad (5.26)$$

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

$$\begin{aligned} \mathbf{V}(R_\tau, r_\tau, \gamma_\tau) \psi(R_\tau, r_\tau, \gamma_\tau, t) &= V(R_\tau, r_\tau, \gamma_\tau) \delta(R_\tau - R'_\tau) \delta(r_\tau - r'_\tau) \\ &\quad \cdot \delta(\gamma_\tau - \gamma'_\tau) \cdot \psi(R_\tau, r_\tau, \gamma_\tau, t) \end{aligned} \quad (5.27)$$

şeklinde gösterilebilir.

5.2.2. Radyal Kinetik Enerji Terimlerinin Etkisi

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

$$\langle k' | \mathbf{T}(r_\tau) | k \rangle = \frac{\hbar^2 k^2}{2\mu_{BC}} \delta(k - k') \quad (5.28)$$

$$\langle k' | \mathbf{T}(R_r) | k \rangle = \frac{\hbar^2 k^2}{2\mu_{A-BC}} \delta(k - k') \quad (5.29)$$

şeklinde yazılabilir. Denklem (5.28) ve (5.29)'da görüldüğü gibi radyal kinetik enerji operatörleri momentum uzayında skaler bir ifadeye sahiptir ve bunun için momentum uzayı grid noktalarında kinetik enerji değeri ile dalga fonksiyonunun çarpılması gerekir. Ancak bu durumda dalga fonksiyonunun koordinat uzayından momentum uzayına dönüştürülmesi ve kinetik enerjinin momentum uzayında hesaplanan değeri ile çarpıldıktan sonra tekrar koordinat uzayına dönüştürülmesi gerekmektedir. Dalga fonksiyonunun koordinat ve momentum uzayları arasındaki dönüşümleri Fourier dönüşüm tekniği ile yapılabilir.

5.2.2.1. Fourier Dönüşüm Tekniği

Hamiltonyen operatörünün dalga fonksiyonu üzerindeki etkisini hesaplamada Fourier dönüşüm tekniği ilk olarak Feit ve arkadaşları tarafından kullanılmıştır (Feit ve diğ., 1982). Daha sonra sürekli değişkenler ile kesikli değişkenlerin yer değiştirmesi mantığına dayanan alternatif bir metot Kosloff tarafından geliştirilmiştir (Kosloff ve Kosloff, 1983). Fourier metodunun dayandığı temel nokta, Hamiltonyen operatöründeki radyal kinetik enerjinin dalga fonksiyonu üzerindeki etkisini lokal olarak hesaplamaktır. Bunun için koordinat uzayındaki dalga fonksiyonunun momentum uzayına dönüştürülmesi gerekir. Momentum uzayında kinetik enerji ile dalga fonksiyonu çarpıldıktan sonra sonuç tekrar koordinat uzayına dönüştürülür. Bu işlem ileri ve ters Fourier dönüşümleri yardımı ile yapılır.

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

$$\Phi(k) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} \psi(x) e^{-ikx} dx = FT[\psi(x)] \quad (5.30)$$

$$\psi(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} \Phi(k) e^{ikx} dk = FT^{-1}[\Phi(k)] \quad (5.31)$$

şeklinde verilir. Burada, $\Phi(k)$ momentum uzayındaki dalga fonksiyonu, $\psi(x)$ ise koordinat uzayındaki dalga fonksiyonudur. Böylece kinetik enerjinin dalga fonksiyonu üzerindeki etkisi,

$$T(x)\psi(x) = T(k)\Phi(k) = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} \Phi(k) \delta(k - k') \quad (5.32)$$

olarak hesaplanır. r koordinatı boyunca radyal kinetik enerji operatörünün dalga fonksiyonu üzerindeki etkisini hesaplamak için; $\psi(R, r, \gamma, t)$ dalga fonksiyonu r koordinat uzayından, momentum uzayına dönüştürülür.

$$\psi(k) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} \exp(-ikr) \psi(R, r, \gamma, t) dr \quad (5.33)$$

Bu dalga fonksiyonu $\hbar^2 k_r^2 / 2\mu_{BC}$ ile çarpılıp sonuç ters Fourier dönüşümü ile koordinat uzayına dönüştürülür:

$$\psi'(R) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} \exp(ikr) \frac{k_r^2}{2\mu_{BC}} \psi(k) dk \quad (5.34)$$

Bu dalga fonksiyonu (5.31) ile verilen ifadede olduğu gibi her bir grid noktasında, k^2 ile çarpılır ve daha sonra ters Fourier dönüşümü alınarak koordinat uzayına geçilir. Bütün bu ifadeler bir tek işlem ile

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

$$= FFT^{-1} \left\{ \frac{k^2}{2\mu_{BC}} FFT \{ \psi(R, r, \gamma, t) \} \right\} \quad (5.35)$$

şeklinde gösterilebilir. Burada μ_{BC} iki atomlu molekül için indirgenmiş kütlelerdir. R koordinatı boyunca ise

$$\begin{aligned} T(R)\psi(R, r, \gamma, t) &= \frac{\hbar^2}{2\mu_{A-BC}} \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{k=-\infty}^{k=\infty} k^2 e^{ikR} \times \left[\frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{R=-\infty}^{R=\infty} e^{-ikR} \psi(R, r, \gamma, t) dR \right] dk \\ &= FFT^{-1} \left\{ \frac{k^2}{2\mu_{A-BC}} FFT \{ \psi(R, r, \gamma, t) \} \right\} \end{aligned} \quad (5.36)$$

şeklinde yazılabilir. Burada μ_{A-BC} atom-iki atomlu molekül etkileşme sisteminin indirgenmiş kütlesidir.

Fourier dönüşüm tekniğinin nümerik uygulamada kullanılabilmesi için sürekli değişkenlerin kesikli değişkenler ile yer değiştirmesi gerekir. Bu amaçla, sürekli olan koordinat ve zaman uzayları nümerik uygulamada kesikli birer düzenli grid ile yer değiştirir ve dalga fonksiyonu koordinat uzayında bu düzenli grid noktaları üzerinde hesaplanır. Böylece, kesikli uzayda R ve r vektörleri sırasıyla

$$r_m = m\Delta r_m \text{ ve } R_l = l\Delta R_l \quad (5.37)$$

olarak ifade edilebilir. Burada Δr_m ve ΔR_l , r ve R koordinatları boyunca adım aralığını temsil etmektedir. Kesikli uzayda r ve R koordinatları boyunca grid uzunlukları ise sırasıyla $L_r = N_r \Delta r_m$ ve $L_R = N_R \Delta R_l$ 'dir. Koordinat uzayında seçilen grid büyüklüğü

ve aralığı, momentum uzayındaki $\Delta k_l = \frac{2\pi}{L_R}$ ve $\Delta k_m = \frac{2\pi}{L_r}$ grid büyüklüğünü belirler.

Momentum uzayında merkez noktası $k = 0$ olarak alınır ve grid noktalarının bu merkez noktası etrafında düzgün olarak dağıldıkları kabul edilir. Genel olarak momentum gridinin maksimum ve minimum değerleri

$$k_{\min} = \frac{N\pi}{L_{R,r}} \quad \text{ve} \quad k_{\max} = \left\lfloor \frac{N\pi}{L_{R,r}} \right\rfloor \quad (5.38)$$

olarak tanımlanır. Momentum vektörünün bu kesikli grid üzerinde alacağı değerler ise

$$k_l = l\Delta k_l - k_{\min} \quad \text{ve} \quad k_m = m\Delta k_m - k_{\min} \quad (5.39)$$

ifadesi ile hesaplanır.

Sürekli değişkenlerin kesikli değişkenler ile yer değiştirmesi sonucunda (5.35) ve (5.36) ile verilen ifadeler

$$\begin{aligned} T(r_m)\psi(R_l, r_m, \gamma_n, t) &= \frac{\hbar^2}{2\mu_{BC}} \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \sum_m k_m^2 e^{ik_m r_m} \\ &\times \left[\frac{1}{\sqrt{2\pi}} \sum_m e^{-ik_m r_m} \psi(R_l, r_m, \gamma_n, t) \right] \Delta k_m \Delta r_m \end{aligned} \quad (5.40)$$

$$\begin{aligned} T(R_l)\psi(R_l, r_m, \gamma_n, t) &= \frac{\hbar^2}{2\mu_{A-BC}} \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \sum_l k_l^2 e^{ik_l R_l} \\ &\times \left[\frac{1}{\sqrt{2\pi}} \sum_l e^{-ik_l R_l} \psi(R_l, r_m, \gamma_n, t) \right] \Delta k_l \Delta R \end{aligned} \quad (5.41)$$

şeklini alır.

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

5.2.3. Açısal Kinetik Enerji Teriminin Etkisi

Açısal kinetik enerji operatörünün, T_γ , öz fonksiyonları,

$$\left[\frac{\hbar^2}{2\mu_{A-BC}R^2} + \frac{\hbar^2}{2\mu_{BC}r^2} \right] \left\{ -\frac{1}{\sin \gamma} \frac{\partial}{\partial \gamma} \sin \gamma \frac{\partial}{\partial \gamma} \right\} P_j(\cos \gamma) = \left[\frac{\hbar^2}{2\mu_{A-BC}R^2} + \frac{\hbar^2}{2\mu_{BC}r^2} \right] j(j+1)P_j(\cos \gamma) \quad (5.42)$$

veya

$$\mathbf{T}(\gamma)P_j(\cos \gamma) = Bj(j+1)P_j(\cos \gamma) \quad (5.43)$$

şeklindeki öz değer denklemini sağlayan $P_j(\cos \gamma)$ Legendre polinomlarıdır. Dolayısıyla koordinat uzayında ikinci dereceden bir türev operatörü olan $\mathbf{T}(\gamma)$, j -uzayında skaler bir operatördür. Bu nedenle açısal kinetik enerji operatörünün etkisi j -uzayında hesaplanabilir. Dalga fonksiyonunun sonlu baz uzayından, kesikli değişken uzayına dönüşümü için

$$\Phi = \psi(R, r, \gamma_k, t) \sqrt{\omega_k} \quad (5.44)$$

şeklinde ölçeklendirilmesi gerekir (Leforestier ve diğ., 1991). Burada ω_k Gauss-Legendre ağırlık fonksiyonudur ve

$$\omega_k = \sin(\gamma_k) \quad (5.45)$$

ifadesine eşittir.

Açısal kinetik enerji operatörünün Legendre polinomlarının baz setini oluşturduğu bir uzayda (j -uzayı) beklenen değeri,

$$\langle j' | T_r | j \rangle = \frac{j(j+1)}{2I} \delta(j-j') \quad (5.46)$$

olarak verilebilir. Açısal kinetik enerjinin etkisini hesaplamak için dalga fonksiyonu bir U birim matrisi ile açısal uzaydan (γ -uzayı) j -uzayına dönüştürülür. U matrisinin eleman sayısı $N_\gamma = j_{max} + 1$ 'dir. Burada j_{max} , j dönme açısal momentum kuantum sayısının maksimum değeridir. U matrisi ise

$$U_{j,k} = \omega(\gamma_k)^{1/2} \hat{P}_j(\cos \gamma_k) \quad (5.47)$$

ile verilir. Dalga fonksiyonun j -uzayına dönüştürüldükten sonra açısal kinetik enerjinin skaler olan değeri $(j(j+1)/2I)$ ile çarpılır ve tekrar geri γ -uzayına dönüştürülür. Bu işlem U matrisinin hermityen eşleniği olan $U^\dagger$ matrisi yardımı ile yapılır (Leforestier, 1991; Light ve diğ., 1985). Bu işlem tek bir ifade ile

$$\mathbf{T}(\gamma)\psi(R,r,\gamma,t) = \sum_k \left\{ \sum_j U_{k,j}^+ \frac{j(j+1)}{2I} U_{j,k} \right\} \Phi_{ilk} = T_{l,k} \quad (5.48)$$

şeklinde de ifade edilebilir. Burada I eylemsizlik momenti olup

$$\frac{1}{I} = \left(\frac{1}{\mu_{A-BC} R^2} + \frac{1}{\mu_{BC} r^2} \right) \quad (5.49)$$

ile hesaplanır.

5.3. Dalga Paketinin Giriş Kanalından Çıkış Kanalına Dönüşümü

Zamana bağlı kuantum dinamiği, $A+BC \rightarrow AB+C$ reaksiyonun, $A+BC$ ile gösterilen giriş kanalının asimptotik bölgesinden, $AB+C$ ile gösterilen çıkış kanalının asimptotik bölgesine kadar olan hareketinin incelenmesini gerektirir. Reaktif saçılmanın diğer saçılma türlerine göre en zor yönü, giriş ve çıkış kanallarının farklı koordinatlar gerektirmesidir. Zamana bağlı kuantum mekaniksel hesaplamalarda başlangıç dalga fonksiyonu giriş kanalı koordinatları cinsinden, saçılan dalga fonksiyonu ise çıkış kanalı

koordinatları cinsinden ifade edilir. Reaksiyon ihtimaliyetlerini hesaplamak için bu iki dalga fonksiyonunun aynı koordinatlar cinsinden tanımlanması gerekir. Her ne kadar her iki kanalı birlikte temsil eden koordinatlar (yüksek küresel koordinatlar gibi) geliştirilmişse de, bu koordinatlar sadece güçlü etkileşme bölgesini tam olarak temsil edebilmekte ve bu nedenle bireysel kuantum seviyeleri arasındaki geçişler hesaplanamamaktadır (Pack ve diğ., 1987). Diğer taraftan zamana bağlı kuantum dinamiğinde gerekli olan Fourier dönüşümlerinin bu koordinatlarda yapılması oldukça zordur. Koordinat dönüşümleri ilk olarak atomların hareketinin aynı eksen üzerinde sınırlandırıldığı kolineer bir reaksiyon için hiperbolik koordinatlar kullanılarak yapılmıştır (Balakrishnan ve diğ., 1997). Daha sonraları, giriş ve çıkış kanallarının asimptotik davranışlarının en iyi Jacobi koordinatları cinsinden ifade edilebileceği ve herhangi bir kanalı temsil eden koordinatlar setinde, diğer kanalın koordinatlarına geçişin mümkün olduğu gösterilmiştir (Göğtaş ve diğ., 1996). Bu koordinatlar cinsinden Hamiltonyen operatöründe çapraz türevler $(\partial^2 / \partial r \partial R)$ bulunmadığı için Fourier dönüşümünün uygulanması da kolaydır. Ancak, Jacobi koordinatları cinsinden bir kanaldan diğerine geçiş hızlı ve aynı zamanda geniş hafızalı bilgisayarlar gerektirmektedir.

Jacobi koordinatları cinsinden başlangıç dalga fonksiyonu $(\phi(R, r, \gamma, t=0) = \sqrt{\omega(\gamma)} \psi(R, r, \gamma, t=0))$ giriş kanalının asimptotik bölgesine yerleştirilir ve bu koordinatlar cinsinden dalga fonksiyonunun yayılımı sağlanır. Dalga fonksiyonu tamamen güçlü etkileşme bölgesine yerleştikten sonra çıkış Jacobi koordinatlarına dönüşüm yapılır. Bu dönüşümden sonra dalga fonksiyonunun çıkış kanalındaki yayılımı sağlanır.

Giriş kanalında dalga fonksiyonu

$$\psi(R_\alpha, r_\alpha, \gamma_\alpha, t) = \sum_j \hat{P}_j(\gamma_\alpha) \varepsilon_j(R_\alpha, r_\alpha, t) \quad (5.50)$$

şeklinde verilir. Burada $\hat{P}_j(\gamma_\alpha)$ normalize edilmiş Assosiye Legendre polinomlarıdır.

Böylece giriş kanalında açılım katsayıları

$$\varepsilon_j(R_\alpha, r_\alpha, t) = \sum_k \psi(R_\alpha, r_\alpha, \gamma_\alpha^k, t) \hat{P}_j(\omega(\gamma_\alpha^k)) \quad (5.51)$$

olarak hesaplanabilir. Denklem (5.51) grid noktaları üzerinde

$$\varepsilon_j(R_\alpha, r_\alpha, t) = \sum_k \Phi(R_\alpha, r_\alpha, \gamma_\alpha^k, t) \hat{P}_j(\gamma_\alpha^k) \omega(\gamma_\alpha^k)^{1/2} \quad (5.52)$$

şeklinde ifade edilebilir. Burada k indisi açısal grid noktalarını göstermek için kullanılmıştır. Benzer şekilde çıkış kanalı (β kanalı) dalga fonksiyonu da

$$\psi(R_\beta, r_\beta, \gamma_\beta, t) = \sum_{j'} \hat{P}_{j'}(\gamma_\beta) \varepsilon_{j'}(R_\beta, r_\beta, t) \quad (5.53)$$

şeklinde yazılabilir. Bu kanalda açılım katsayıları ise benzer olarak;

$$\varepsilon_{j'}(R_\beta, r_\beta, t) = \sum_{k'} \psi(R_\beta, r_\beta, \gamma_\beta^{k'}, t) \hat{P}_{j'}(\gamma_\beta^{k'}) \omega(\gamma_\beta^{k'}) \quad (5.54)$$

şeklinde ifade edilebilir. Grid noktaları üzerinde ise,

$$\varepsilon_{j'}(R_\beta, r_\beta, t) = \sum_{k'} \Phi(R_\beta, r_\beta, \gamma_\beta^{k'}, t) \hat{P}_{j'}(\gamma_\beta^{k'}) \omega(\gamma_\beta^{k'})^{1/2} \quad (5.55)$$

olarak tanımlanabilir. Giriş $(R_\alpha, r_\alpha, \gamma_\alpha, \theta_\alpha, \phi_\alpha, \delta_\alpha)$ ve çıkış $(R_\beta, r_\beta, \gamma_\beta, \theta_\beta, \phi_\beta, \delta_\beta)$ kanalındaki koordinatlar uzayda aynı noktayı gösteriyorsa toplam dalga fonksiyonu her iki kanalda da aynı olmak zorundadır. Yani,

$$\Psi(R_\alpha, r_\alpha, \gamma_\alpha, \theta_\alpha, \phi_\alpha, \delta_\alpha) = \Psi(R_\beta, r_\beta, \gamma_\beta, \theta_\beta, \phi_\beta, \delta_\beta) \quad (5.56)$$

yazılabilir. Çıkış kanalı koordinatlarının bir fonksiyonu olan yeni giriş kanalının koordinatlarını orijinal giriş kanalı koordinatlarından ayırmak için, yeni giriş kanalı koordinatları $\bar{R}_\alpha, \bar{r}_\alpha, \bar{\gamma}_\alpha$ ile gösterilmiştir.

$\mathbf{J}=0$ durumunda ($M=0$ ve $K_\tau=0$) denklem (5.56), cisim merkezli referans sistemine göre tanımlanan dalga fonksiyonu cinsinden kısaca;

$$\frac{1}{R_\beta r_\beta} \psi(R_\beta, r_\beta, \gamma_\beta, t) = \left[\frac{1}{\bar{R}_\alpha \bar{r}_\alpha} \psi(\bar{R}_\alpha, \bar{r}_\alpha, \bar{\gamma}_\alpha, t) \right]_{(\bar{r}_\alpha, \bar{r}_\alpha, \bar{\gamma}_\alpha) = (R_\beta, r_\beta, \gamma_\beta)} \quad (5.57)$$

olarak yazılabilir. Buradan çıkış kanalı (β kanalı) koordinatları cinsinden dalga fonksiyonu

$$\psi(R_\beta, r_\beta, \gamma_\beta, t) = \left[\frac{R_\beta r_\beta}{\bar{R}_\alpha \bar{r}_\alpha} \psi(\bar{R}_\beta, \bar{r}_\beta, \bar{\gamma}_\beta, t) \right]_{(\bar{R}_\alpha, \bar{r}_\alpha, \bar{\gamma}_\alpha) = (R_\beta, r_\beta, \gamma_\beta)} \quad (5.58)$$

olarak bulunur. Denklem (5.21) dikkate alınarak çıkış kanalında, cisim merkezli referans sisteminde tanımlanan ve çıkış kanalı Jacobi koordinatları cinsinden tanımlanan dalga fonksiyonu grid noktaları üzerinde

$$\Phi(R_\beta, r_\beta, \gamma_\beta, t) = \sqrt{\omega(\gamma_\beta)} \left[\frac{R_\beta r_\beta}{\bar{R}_\alpha \bar{r}_\alpha} \sum_j \bar{P}_j(\bar{\gamma}_\alpha) \varepsilon_j(\bar{R}_\alpha, \bar{r}_\alpha, t) \right]_{(\bar{R}_\alpha, \bar{r}_\alpha, \bar{\gamma}_\alpha) = (R_\beta, r_\beta, \gamma_\beta)} \quad (5.59)$$

şeklinde ifade edilebilir. Eğer yeni giriş kanalı Jacobi koordinatları $(\bar{R}_\alpha, \bar{r}_\alpha, \bar{\gamma}_\alpha)$ orijinal giriş koordinatları $(R_\alpha, r_\alpha, \gamma_\alpha)$ ile aynı grid noktası üzerine düşmezse, Fourier interpolasyon metodu kullanılarak bu yeni noktadaki $\varepsilon_j(\bar{R}_\alpha, \bar{r}_\alpha, t)$ açılım katsayıları hesaplanır.

Giriş ve çıkış kanallarında Jacobi koordinatları arasındaki ilişki ise,

$$r_\alpha^2 = \left(\frac{m_A}{m_A + m_B} r_\beta \right)^2 + R_\beta^2 + 2 \frac{m_A}{m_A + m_B} r_\beta R_\beta \cos(\gamma_\beta) \quad (5.60)$$

$$R_\alpha^2 = \left[\left(\frac{m_A m_C}{(m_A + m_B)(m_C + m_B)} - 1 \right) r_\beta \right]^2 + \left[\frac{m_C}{m_C + m_B} R_\beta \right]^2 + 2 \left(\frac{m_A m_C}{(m_C + m_B)(m_A + m_B)} - 1 \right) r_\beta \frac{m_C}{m_C + m_B} R_\beta \cos(\gamma_\beta) \quad (5.61)$$

$$\cos(\gamma_\alpha)^2 = \frac{(m_C + m_B)}{2r_\alpha R_\alpha m_B} \left[\left(\frac{m_B r_\alpha}{(m_C + m_B)} \right)^2 R_\alpha^2 - \frac{(m_C + m_B)}{2r_\alpha R_\alpha m_B} \left[\left(\frac{m_B r_\beta}{(m_A + m_B)} \right)^2 + R_\beta^2 - 2 \frac{r_\beta R_\beta m_\beta}{(m_A + m_B)} \cos(\gamma_\beta) \right] \right] \quad (5.62)$$

eşitlikleri ile verilir.

5.4. İki Atomlu Moleküllerin Titreşim Dalgafonksiyonlarının Hesaplanması

Bu çalışmada, giriş kanalındaki molekül (BC) ile çıkış kanalındaki molekülün (AB) titreşim hareketlerini temsil eden dalga fonksiyonlarını ve moleküllerin titreşim-dönme enerjilerini hesaplamak için, Marston ve Balint-Kurti tarafından geliştirilen (Marston ve Balint-Kurti, 1989) ve daha sonra da Göğtaş ve diğerleri tarafından modife edilen Fourier Grid Hamiltonyen metodu (FGH) kullanılmıştır (Göğtaş ve diğ., 1996). Bu metodun bazı özellikleri aşağıda verilmiştir.

FGH metodu, Light ve gurubu tarafından etraflıca ele alınan Kesikli Değişken Metodunun (DVR) özel bir şeklidir (Light ve diğ., 1985; Bacic ve diğ., 1988). FGH metodu, diğer metotlara göre büyük avantajlara sahiptir. Bu avantajlardan en önemlisi, öz fonksiyonların doğrudan grid noktaları üzerinde hesaplanmasıdır.

$A+BC(v,j) \rightarrow AB(v',j')+C$ şeklindeki bir reaktif saçılma problemi için, başlangıç dalga fonksiyonunu, öteleme hareketini temsil eden bir terim, titreşim hareketini temsil eden bir terim ile dönme hareketini temsil eden bir terimin çarpımı şeklinde yazılabilir:

$$\psi(R, r, \gamma, 0) = e^{-\sigma(R-R_0)^2} e^{ik(R-R_0)} \phi_v(r) \hat{P}_j(\theta) \quad (5.63)$$

Burada $\phi_v(r)$ iki atomlu BC molekülünün titreşim hareketini temsil eden dalga fonksiyonudur. İki atomlu molekül için zamandan bağımsız Schrödinger denklemi,

$$\mathbf{H}_{BC} \phi_v(r) = E_v \phi_v(r) \quad (5.64)$$

şeklinde ifade edilir. İki atomlu molekül için $\mathbf{H}$ Hamiltonyen operatörü, kinetik ve potansiyel enerji operatörlerinin toplamı olarak tek boyutta

$$\mathbf{H} = \mathbf{T} + \mathbf{V}(r) = \frac{P^2}{2m} + \mathbf{V}(r) \quad (5.65)$$

şeklinde yazılabilir. Burada $V(\hat{r})$, BC molekülünün atomları arasındaki etkileşme potansiyelidir. Titreşim hareketini temsil eden ϕ_v dalga fonksiyonunu bulmak için Dirac notasyonundan faydalanmak daha uygundur. Dirac notasyonunda, koordinat uzayında konum vektörünün beklenen değeri,

$$\hat{r}|r\rangle = r|r\rangle \quad (5.66)$$

ifadesi ile verilir. Bu vektörlerle bağlantılı olarak diklik bağıntısı,

$$\langle r|r'\rangle = \delta(r-r') \quad (5.67)$$

şeklinde tanımlanır. Koordinat uzayında birim vektör ise

$$\hat{I}_r = \int_{-\infty}^{+\infty} |r\rangle\langle r| dr \quad (5.68)$$

olarak ifade edilir. Buna göre potansiyel enerji operatörünün koordinat uzayında grid noktaları üzerinde beklenen değeri,

$$\langle r'|\mathbf{V}(r)|r\rangle = V(r)\delta(r-r') \quad (5.69)$$

şeklinde hesaplanabilir.

Momentum uzayında ise; momentum operatörünün, $\hat{p}$, öz fonksiyonları ya da beklenen değeri

$$\hat{p}|k\rangle = \hbar k|k\rangle \quad (5.70)$$

şeklinde hesaplanabilir. Bu nedenle kinetik enerji operatörü momentum uzayında daha kolay tanımlanabilir ve momentum uzayında kinetik enerji operatörünün beklenen değeri ise

$$\langle k' | T | k \rangle = T_k \delta(k - k') = T_i \langle k | k' \rangle$$

$$= \frac{\hbar^2 k^2}{2\mu_{BC}} \delta(k - k') \quad (5.71)$$

şeklinde yazılabilir. Momentum uzayında diklik bağıntısı ve birim vektör sırası ile

$$\langle k | k' \rangle = \delta(k - k') \quad \text{ve} \quad \hat{I}_k = \int_{-\infty}^{+\infty} |k\rangle \langle k| dk \quad (5.72)$$

şeklinde verilebilir. Koordinat ve momentum uzayları arasındaki dönüşüm ise

$$\langle k | x \rangle = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{-ikx} \quad (5.73)$$

şeklinde gösterilir. Bütün bu tanımlamalardaki amaç, Hamiltonyen matris elemanlarını analitik olarak elde etmektir. Hamiltonyen operatörünün koordinat uzayındaki beklenen değeri

$$\langle r | \mathbf{H} | r' \rangle = \langle r | \mathbf{T} | r' \rangle + V(r) \delta(r - r') \quad (5.74)$$

şeklindedir. Kinetik enerji operatörünün sağ tarafına birim operatörü uygulanırsa

$$\langle r | \mathbf{H} | r' \rangle = \langle r | \mathbf{T} \left\{ \int_{-\infty}^{+\infty} |k\rangle \langle k| \right\} | r' \rangle dk + V(r) \delta(r - r')$$

$$= \int_{-\infty}^{+\infty} \langle r | k \rangle T_k \langle k | r' \rangle dk + V(r) \delta(r - r')$$

$$= \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{ik(r-r')} T_k dk + V(r) \delta(r-r') \quad (5.75)$$

ifadesi elde edilir. Zamana bağlı hesaplamalarda sürekli değişkenler kesikli değişkenler ile yer değiştirir. Yani r koordinat değerlerinin sürekli aralığı, kesikli r_i değerleri ile yer değiştirir. Böylece r koordinatı üzerinde herhangi bir grid noktası

$$r_i = i\Delta r \quad (5.76)$$

olarak belirlenir. Burada, Δr adım büyüklüğüdür. Dalga fonksiyonunun sürekli uzaydaki normalizasyon integrali

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \psi^*(r) \psi(r) dr = 1 \quad (5.77)$$

şeklinde tanımlanırken, kesikli değişkenler cinsinden

$$\sum_{i=1}^N \psi^*(r_i) \psi(r_i) \Delta r = 1 \quad (5.78)$$

ya da

$$\Delta r \sum_{i=1}^N |\psi_i|^2 = 1 \quad (5.79)$$

şeklinde yazılabilir. Burada $\psi_i = \psi(r_i)$ denkliği kullanılmıştır. Koordinat uzayında seçilen grid aralığı ve büyüklüğü momentum uzayındaki grid büyüklüğünü de belirler. Koordinat uzayındaki gridin toplam uzunluğu,

$$L = N\Delta r \quad (5.80)$$

olarak verilir. Bu uzunluk, en büyük dalga boylu bir dalga paketinin yerleşebileceği uzunluktur. Heisenberg belirsizlik ilkesine göre maksimum değerdeki bu uzunluğa momentum uzayında minimum sayıda dalga yerleşir. Buna göre momentum uzayındaki dalga sayısı,

$$k = \frac{2\pi}{\lambda_{\max}} = \frac{2\pi}{N\Delta r} \quad (5.81)$$

olur. Bu ilişki bize momentum uzayındaki grid aralığını verir. Momentum uzayında merkez noktası $k=0$ olarak alınır ve grid noktalarının bu nokta etrafında simetrik olarak dağıldığı kabul edilir.

Bra ve Ket vektörleri kullanılarak koordinat uzayındaki grid noktaları üzerinde dalga fonksiyonunun değerleri

$$\langle r_i | \psi \rangle = \psi(r_i) = \psi_i \quad (5.82)$$

şeklinde verilir. Koordinat uzayında birim operatör ve diklik bağıntısı sırasıyla

$$\hat{I}_r = \sum_{i=1}^N |r_i\rangle \Delta r \langle r_i| \quad (5.83)$$

$$\Delta x \langle x_i | x_j \rangle = \delta_{ij} \quad (5.84)$$

olarak tanımlanırsa, Hamiltonyen matrisi elemanları grid noktaları üzerinde

$$\begin{aligned} \mathbf{H}_{ij}^{BC} &= \langle r_i | \mathbf{H}^{BC} | r_j \rangle \\ &= \frac{1}{2\pi} \sum_{l=-n}^n e^{il\Delta k(r_i - r_j)} \left\{ \frac{\hbar^2}{2m} (l\Delta k)^2 \right\} \Delta k + \frac{V(r_i) \delta_{ij}}{\Delta r} \\ &= \frac{1}{2\pi} \left(\frac{2\pi}{N\Delta r} \right) \sum_{l=-n}^n \exp[i l (2\pi / N\Delta r) r (i - j) \Delta r] \{T_l\} + \frac{V(r_i) \delta_{ij}}{\Delta r} \end{aligned} \quad (5.85)$$

halini alır. Gerekli düzeltmelerden sonra Hamiltonyen matrisi

$$H_{ij}^{BC} = \frac{1}{\Delta r} \left\{ \sum_{l=-n}^n \frac{e^{i2\pi(i-j)l/N}}{N} \{T_l\} + V(r_i) \delta_{ij} \right\} \quad (5.86)$$

şeklini alır. Burada $T_l = \frac{\hbar^2}{2m} (l\Delta k)^2$ kinetik enerji operatörünün momentum grid noktaları üzerindeki aldığı değerlerdir. l 'nin pozitif ve negatif değerleri için Hamiltonyen matrisi

$$H_{ij}^{BC} = \frac{1}{\Delta r} \left\{ \sum_{l=1}^n \frac{2 \cos(2l\pi(i-j)/N)}{N} T_l + V(r_i) \delta_{ij} \right\}$$

ya da

$$H_{ij}^{BC} = \frac{1}{\Delta r} \left\{ \frac{2}{N} \sum_{l=1}^n \cos(2l\pi(i-j)/N) T_l + V(r_i) \delta_{ij} \right\} \quad (5.87)$$

şeklinde de yazılabilir. Pratik uygulamada Hamiltonyen matrisi bu şekilde oluşturulduktan sonra, köşegen hale getirilerek enerji öz değerleri ve öz fonksiyonları $(\phi_j(r))$ hesaplanır.

5.5. Reaksiyon İhtimaliyetleri İçin İfadelerin Türetilmesi

Zamana bağlı yayılımında reaksiyon ihtimaliyetleri başlangıç dalga fonksiyonu ile çıkış kanalı asimptotik dalga fonksiyonunun karşılaştırılması sonucu elde edilir. Bu amaçla çıkış kanalının asimptotik bölgesinde ($R_\beta = R_{\beta\infty}$) bir analiz çizgisi seçilerek bu çizgi üzerinde dalga fonksiyonunun analiz edilmesi gerekir. Çıkış kanalının asimptotik bölgesinde dalga fonksiyonu normalize edilmiş Legendre polinomları $\hat{P}_f(\gamma_\beta)$ cinsinden;

$$\psi(R_\beta, r_\beta, \gamma_\beta, t) = \sum_j \varepsilon_j(R_\beta, r_\beta, t) \hat{P}_j(\gamma_\beta) \quad (5.88)$$

olarak ifade edilebilir. Buradan açılım katsayıları

$$\varepsilon_j(R_\beta, r_\beta, t) = \sum_{k'} \psi(R_\beta, r_\beta, \gamma_\beta^{k'}, t) \hat{P}_j(\gamma_\beta^{k'}) \omega(\gamma_\beta^{k'}) \quad (5.89)$$

olarak yazılabilir. Denklem (5.89) grid noktaları üzerinde

$$\varepsilon_j(R_\beta, r_\beta, t) = \sum_{k'} \Phi(R_\beta, r_\beta, \gamma_\beta^{k'}, t) \hat{P}_j(\gamma_\beta^{k'}) \omega(\gamma_\beta^{k'})^{1/2} \quad (5.90)$$

şeklinde ifade edilebilir. Her bir zaman adımı için çıkış kanalının analiz çizgisi üzerinde bu açılım katsayıları hesaplanır. Açılım katsayılarının ürün molekülün titreşim-dönme öz fonksiyonları üzerindeki izdüşümleri zamana bağlı katsayıları verir. Ürün molekülün herhangi bir $\nu j'$ kuantum durumu için zamana bağlı katsayılar

$$C_{\nu j'}(R_{\beta\infty}, t) = \int_{r_\beta=0}^{\infty} \varepsilon_j(R_{\beta\infty}, r_\beta, t) \phi_{\nu j'}(r_\beta) dr_\beta \quad (5.91)$$

şeklinde hesaplanır. Burada $\phi_{\nu j'}$ ürün molekülün titreşim-dönme öz fonksiyonlarını göstermekte olup, çıkış kanalı grid noktaları üzerinde Fourier Grid Hamiltonyen Metodu kullanılarak hesaplanabilir (Göğtaş, ve diğ., 1997). Denklem (5.91) ile verilen zamana bağlı katsayıların Fourier dönüşümü ise

$$A_{\nu j'}(R_{\beta\infty}, E) = \frac{1}{2\pi} \int_{t=0}^{\infty} e^{iEt/\hbar} C_{\nu j'}(R_{\beta\infty}, t) dt \quad (5.92)$$

şeklinde enerjiye bağlı genlikleri verir. Enerjiye bağlı genlikler genel olarak başlangıç ve saçılan dalga fonksiyonları cinsinden

$$A_{\nu_j'}(R_{\beta\infty}, E) = 4\pi\hbar \left(\frac{\mu_\beta}{h^2 2\pi k_{\nu_j'}} \right)^{1/2} \frac{1}{2i} e^{ik_{\nu_j'} R_{\beta\infty}} \times \langle \psi_{\nu_j'}^-(R, r, \gamma, E) | \psi(R, r, \gamma, t=0) \rangle \quad (5.93)$$

olarak ifade edilebilir (Marston, ve diğ., 1991). Burada $\psi_{\nu_j'}^-(R, r, \gamma, E)$ asimptotik davranışı temsil eden zamandan bağımsız bir düzlem dalgadır. Çıkış kanalı Jacobi koordinatları cinsinden, asimptotik dalga fonksiyonu

$$\psi_{\nu_j'}^-(R, r, \gamma, E) \xrightarrow{R_\beta \rightarrow \infty} 4\pi \left(\frac{\mu_\beta}{h^2 2\pi k_{\nu_j'}} \right)^{1/2} \frac{1}{2i} \times \left[e^{ik_{\nu_j'} R_\beta} \phi_{\nu_j'}(r_\beta) \hat{P}_{j'}(\gamma_\beta) - \sum_{\nu'', j''} S_{\nu_j', \nu_j''}^* \left[\frac{k_{\nu_j'}}{k_{\nu_j''}} \right]^{1/2} e^{-ik_{\nu_j''} R_\beta} \phi_{\nu_j''}(r_\beta) \hat{P}_{j''}(\gamma_\beta) \right] \quad (5.94)$$

ile verilirken, giriş kanalı koordinatları cinsinden de

$$\psi_{\nu_j'}^-(R, r, \gamma, E) \xrightarrow{R_\alpha \rightarrow \infty} -4\pi \left(\frac{\mu_\alpha}{h^2 2\pi k_{\nu_j'}} \right)^{1/2} \frac{1}{2i} \times \sum_{\nu'', j''} S_{\nu_j', \nu_j''}^* \left[\frac{k_{\nu_j'}}{k_{\nu_j''}} \right]^{1/2} e^{-ik_{\nu_j''} R_\alpha} \phi_{\nu_j''}(r_\alpha) \hat{P}_{j''}(\gamma_\alpha) \quad (5.95)$$

şeklinde verilir. Denklem (5.95), denklem (5.93)'de yerine yazılıp giriş kanalındaki titreşim ve dönme dalga fonksiyonlarının ortonormallik durumundan yararlanılırsa

$$\begin{aligned}
A_{\nu\nu'}(R_{\beta\infty}, E) &= \frac{1}{\hbar} \left(\frac{\mu_{\beta}\mu_{\alpha}}{k_{\nu\nu'}k_{\nu}} \right)^{1/2} e^{ik_{\nu\nu'}R_{\beta\infty}} S_{\nu\nu'}^* \\
&\times \frac{1}{2\pi} \int_{R_{\alpha}=0}^{\infty} \int_{r_{\alpha}=0}^{\infty} e^{-ik_{\nu}R_{\alpha}} \phi_{\nu}(r_{\alpha}) \varepsilon_{\nu}(R_{\alpha}, r_{\alpha}, t=0) dR_{\alpha} dr_{\alpha}
\end{aligned} \quad (5.96)$$

elde edilir. Başlangıç dalga paketinin R_{α} giriş koordinatı üzerinden Fourier dönüşümü

$$f(k)\phi_{\nu}(r_{\alpha}) = \frac{1}{2\pi} \int_{R_{\alpha}=0}^{\infty} e^{-ikR_{\alpha}} \varepsilon_{\nu}(R_{\alpha}, r_{\alpha}, t=0) dR_{\alpha} \quad (5.97)$$

ile ya da

$$f(k) = \frac{1}{2\pi} \int_{R_{\alpha}}^{\infty} e^{-ikR_{\alpha}} \chi(R_{\alpha}) dR_{\alpha} \quad (5.98)$$

ile verilir. Buna göre denklem (5.96) yeniden düzenlenirse

$$A_{\nu\nu'}(R_{\beta\infty}, E) = \frac{1}{\hbar} \left(\frac{\mu_{\beta}\mu_{\alpha}}{k_{\nu\nu'}k_{\nu}} \right)^{1/2} e^{ik_{\nu\nu'}R_{\beta\infty}} S_{\nu\nu'}^* f(-|k_{\nu}|) \quad (5.99)$$

olur. Burada $f(-|k_{\nu}|)$, sadece $\hbar k = -|k_{\nu}|\hbar$ momentumuna sahip gelen genlikle ilgilendiğimizi belirtmek için kullanılmıştır. Burada $S_{\nu\nu'}$, S -matrisi elemanlarını göstermektedir. Bu elemanların mutlak kareleri, kuantum seviyeleri arasındaki reaksiyon ihtimaliyetini vermektedir. Böylece bireysel kuantum seviyeleri arasındaki reaksiyon ihtimaliyetleri

$$\begin{aligned}
P_{\nu\nu'}(E) &= |S_{\nu\nu'}|^2 \\
&= \frac{\hbar^2}{\mu_{\alpha}\mu_{\beta}} k_{\nu\nu'}k_{\nu} \left| \frac{A_{\nu\nu'}(E)}{f(-|k_{\nu}|)} \right|^2
\end{aligned} \quad (5.100)$$

ifadesi ile hesaplanır. Dalga vektörü k_y , toplam enerji (E) ve giriş kanlında iki atomlu molekülün titreşim-dönme enerjisi (ε_y) cinsinden

$$k_y = \left[\frac{2\mu_a (E - \varepsilon_y)}{\hbar^2} \right]^{1/2} \quad (5.101)$$

şeklinde ifade edilebilir. Benzer ifade, çıkış kanlında iki atomlu molekülün titreşim-dönme enerjisi cinsinden $k_{y'}$ için de yazılabilir.

5.6. Zamana Bağlı Kuantum Dinamiğinde Kullanılan Kompleks Yok Edici Potansiyel

Zamana bağlı Schrödinger denklemini çözmek için kullanılan sayısal teknikler, dalga paketinin zamanla yayılımının bir grid üzerinde tanımlanması mantığına dayanır. Bu alandaki ilk çalışmalar McCollough ve Wyatt tarafından yapılmıştır (McCollough ve Wyatt, 1969). McCollough ve Wyatt daha sonra Feit ve diğerleri tarafından geliştirilen Fourier dönüşüm tekniğiyle kendi çalışmalarını birleştirip mesafe kat etmişlerdir. McCollough, Wyatt ve Feit tarafından kullanılan metotları Kosloff kapsamlı bir şekilde kullanarak zamana bağlı Schrödinger denkleminin çözümü için, bizim de bu çalışmada kullandığımız, Chebychev açılım metodunu geliştirmiştir (Kosloff, 1988). Bu tür grid metotlarında, mevcut olan türevlerden kurtulmak için Fourier dönüşümü kullanılsın ya da kullanılsın dalga paketinin yayılımı sırasında grid sonlarına yakın bölgelerde bazı önemli problemlerle karşılaşılır. Bu problem, dalga paketinin yüksek hızlı bileşenlerinin grid sonlarında yansması problemidir. Bu tür problemlerden kurtulmak için çok uzun gridlerin kullanımı bilgisayarların hafızasında sorun oluşturduğundan şu an için bu bir çözüm değildir. Bu nedenle, dalga fonksiyonu grid sonlarına doğru yaklaşırken grid sonlarında yansmasını engellemek için yavaş yavaş yok edilmeye çalışılır. Bu tür işlemler için dalga paketi her bir zaman adımında bir yok edici ifade ile çarpılıp grid sonlarına yakın bölgelerde dalga paketinin genliği sıfıra indirgenebilir. Alternatif olarak $V(x) = -if(x)$ şeklindeki kompleks yok edici bir potansiyel grid sonlarına yakın

bölgelerde kullanılabilir. Bu tür potansiyeller, saçılma problemlerinde çok çeşitli amaçlar için kullanılmaktadır ve bu potansiyellere "optik potansiyeller" denir (Mott ve Massey, 1965; Leforestier ve Wyatt, 1983).

Kinetik ve potansiyel enerji operatörlerinin toplamından meydana gelen Hamiltonyen operatörünün dalga fonksiyonu üzerindeki etkisinde Fourier dönüşüm tekniği kullanılırsa o zaman grid sonlarına ulaşan dalga paketi bileşenleri ters yönde bir genliğe sahip olacaklardır.

Neuhauser ve Baer grid sonlarında kullanılan yok edici potansiyeli lineer bir formda denediler (Neuhauser ve Baer, 1989). Bu şekildeki potansiyel aynı zamanda Child tarafından incelenirken (Child, 1991) alternatif bir yaklaşım McCurdy ve Stroud tarafından geliştirilmiştir (McCurdy ve Stroud, 1991). Bu yaklaşımda, grid sonlarındaki koordinatlar kompleks olarak seçilmiştir. Daha sonraki yıllarda değişik şekillerdeki yok edici potansiyeller Vibok ve Balint-Kurti tarafından incelenmiştir (Vibok ve Balint-Kurti, 1992). Grid sonlarında kullanılan yok edici potansiyelin teorisi kabaca aşağıdaki gibi verilebilir.

Bir boyutta zamana bağlı Schrödinger denklemini en genel olarak

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi(x, t) = \mathbf{H} \psi(x, t) \quad (5.102)$$

şeklinde yazabiliriz. Bu denklemin çözümü ise

$$\psi(x, t) = e^{-i\mathbf{H}t} \psi(x, t=0) \quad (5.103)$$

ifadesi ile verilir. Yok edici potansiyel, zamana bağlı analizlerde grid'in sonlarına yakın bölgelerde dalga paketinin yavaş yavaş sönmesini sağlar. Yok edici potansiyel,

$$V = -iV_I(x) \quad (5.104)$$

şeklinde kompleks bir potansiyel olarak seçilir ve bu potansiyel Hamiltonyen operatöründe kullanılırsa

$$\mathbf{H}' = \mathbf{H} + (-iV_I(x)) \quad (5.105)$$

ifadesi elde edilir. $\mathbf{H}'$ cinsinden Schrödinger denklemi,

$$i \frac{\partial}{\partial t} \psi'(x, t) = \mathbf{H}' \psi'(x, t) \quad (5.106)$$

şeklinde yazılabilir ve bu denklemin çözümü olan dalga fonksiyonu ise

$$\begin{aligned} \psi'(x, t) &= e^{-i\mathbf{H}t} \psi'(x, t=0) \\ &= e^{-i[\mathbf{H}-iV_I(x)]t} \psi'(x, t=0) \end{aligned}$$

$$\psi'(x, t) = e^{-V_I(x)t} e^{-i\mathbf{H}t} \psi'(x, t=0) \quad (5.107)$$

olarak ifade edilebilir. Denklem (5.119)'da görüldüğü gibi, yok edici potansiyel dalga fonksiyonunun zamanla üstel olarak azaltacak şekilde bu ifadede yer almaktadır. Burada kullanılan $V_I(x)$ yok edici potansiyelinin

$$V_I(x) = \begin{cases} 0 & x < x_I \\ V_I(x) & x > x_I \end{cases} \quad (5.108)$$

şartını sağlaması gerekir. Burada, x_I yok edici potansiyelin başladığı noktadır. $V_I(x)$ yok edici potansiyel, $x=0$ ve $x=x_I$ arasındaki bölgede sıfır olduğundan, bu aralık için

$$\psi'(x, t=0) = \psi(x, t=0) \quad (5.109)$$

ifadesi kolayca yazılabilir. Buradan herhangi bir t anındaki dalga fonksiyonu

$$\begin{aligned} \psi'(x, t) &= e^{-V_I(x)t} e^{-i\mathbf{H}t} \psi(x, t=0) \\ &= e^{-V_I(x)t} \psi(x, t) \end{aligned} \quad (5.110)$$

olur. $x < x_I$ bölgesinde $V_I(x)=0$ olduğundan dolayı dalga fonksiyonu

$$\psi'(x,t) = \begin{cases} \psi(x,t) & x < x_I \\ e^{-V_I(x)t} \psi(x,t) & x > x_I \end{cases} \quad (5.111)$$

şeklinde tanımlanabilir.

Yok edici potansiyel keyfi olarak seçilmeyip uyulması gereken bazı kriterler aranır. Bu kriterlerden ilki, kullanılan yok edici potansiyelin grid sonlarında meydana gelebilecek muhtemel yansımaları tamamen engellemesi gerekir. İkinci kriter ise, yok edici potansiyelin yeteri kadar geniş olmasıdır. Gelen dalga paketinin enerjisine göre yok edici potansiyeli en uygun bir şekilde seçmek için, yok edici potansiyel enerjinin bazı uygun parametreleri içermesi gerekir. Bu çalışmamızda, grid sonlarındaki yansılardan etkilenmemek için

$$V\left(\frac{x}{L}\right) = -iA_2 \left(\frac{x}{L}\right)^2 \quad (5.112)$$

şeklinde ikinci dereceden bir yok edici potansiyel kullandık. Burada L kullanılan yok edici potansiyelin genişliği, A_2 ise potansiyel çarpanıdır. Bu potansiyel parametreleri başlangıç dalga paketinin en yüksek kinetik enerjili bileşenlerinin grid sonlarına ulaşmasını engeleyecek şekilde ayarlanır (Vibok ve Balint-Kurti, 1992).

Reaktif saçılma problemlerinde güçlü etkileşme bölgesinden hemen sonra, yok edici potansiyellerin kullanılması ile reaktif saçılma problemi kolayca inelastik saçılma problemine dönüştürülebilir.

5.7. Açısal Kinetik Enerjinin Yüksek Enerjili Bileşenlerinin Yok Edilmesi

Chebychev polinomları açılım metodu, zamana bağlı Schrödinger denklemini çözmek için en etkili ve en doğru metot olarak bilinir (Wang ve Scholz, 1998). Chebychev polinomlarında açılımdaki N terim sayısı, Bessel fonksiyonlarının argümanlarının sayısından $(\alpha_n(\hat{x}))$ biraz daha büyüktür. Bu ise, açılımdaki terim sayısı arttıkça Bessel fonksiyonu argümanlarının artacağı anlamına gelir. Chebychev polinomları açılımına dayanan zamana bağlı yayılımlar için Bessel fonksiyonlarının argüman değeri

$$\hat{x} = \frac{\Delta E}{2} \Delta t \quad (5.113)$$

olarak verilir. Burada Δt zaman adımı ve ΔE ise enerji öz değer aralığıdır. (R, r, γ) Jacobi koordinatları olmak üzere üç boyutta ΔE enerji aralığının

$$\Delta E = T_{\max}(R) + T_{\max}(r) + T_{\max}(\gamma) + V_{\max} - V_{\min} \quad (5.114)$$

olarak yazılabileceği daha önceden belirtilmişti. Denklem (5.14) de verilen açısal kinetik enerji terimi grid noktaları üzerinde,

$$T_{\max}(\gamma) = \left[\frac{1}{2\mu R_{\min}^2} + \frac{1}{2\mu' r_{\min}^2} \right] j_{\max}(j_{\max} + 1) \hbar^2 \quad (5.115)$$

şeklinde tanımlanabilir. Denklem (5.115)'de $R_{\min}$ ve $r_{\min}$ sırasıyla R ve r koordinatları boyunca gridlerin minimum değerlerini gösterir. $j_{\max}$ maksimum dönme açısal momentum kuantum sayısıdır ve $N_\gamma - 1$ değerine eşittir. N_γ ise açısal grid'de (γ) toplam grid noktalarının sayısıdır. Vektör uzunluklarından birinin veya her ikisinin $(r_{\min}, R_{\min})$ minimum değeri oldukça küçük alınırsa (ki pratikte bu gereklidir) ve $j_{\max}$ değeri de oldukça büyük ise, maksimum açısal kinetik enerjinin değeri $(T_{\max}(\gamma))$ çok büyük olur ya da sonsuza doğru gider. Böyle bir durumda, Chebychev polinomları açılımında terimlerin sayısı çok büyür ve sonsuza doğru gider. Bu da Chebychev açılım

metodunu tamamen etkisiz kılar. Kinetik enerjinin böyle büyük değerleri fiziksel değildir ve gerçek dalga fonksiyonu bu tür büyüklükteki kinetik enerji bileşenlerini içermez. Chebychev açılımındaki terimlerin sayısını sınırlandırmak için büyük kinetik enerjili terimleri kullanmamak esastır. Bu nedenle yüksek kinetik enerjili bileşenler mantıklı bir değerden sonra kesilir. Kinetik enerjiyi belli bir değerden hemen sonra kesmek dalga paketinin momentum uzayındaki süreksizliğine neden olabilir ya da dalga fonksiyonu geri yansıyarak istenmeyen fiziksel sonuçlara neden olabilir. Bu çalışmada, açısal kinetik enerji değeri daha önceden belirlediğimiz maksimum potansiyel enerji değerinden daha büyük olduğu zaman açısal kinetik enerji değeri kademeli olarak düşürüldü. Açısal kinetik enerji değeri V_{max} değerinden daha büyük olduğu zaman, V_{max} ile σV_{max} aralığına düşecek şekilde

$$T(\gamma) = \begin{cases} T(\gamma) & \text{eğer } T(\gamma) \leq V_{max} \\ T_1 + \left(\frac{T(\gamma) - T_1}{T_{max}(\gamma) - T_1} \right)^2 (T_2 - T_1) & \text{eğer } T(\gamma) > V_{max} \end{cases} \quad (5.116)$$

ayarlandı. Burada T_1 , V_{max} değerine, T_2 ise σV_{max} değerine eşittir. σ ise 1'den büyük bir sayıdır. Bu ifadelerle göre enerji spektrum aralığı,

$$\Delta E = T_{max}(R) + T_{max}(r) + T_2 + V_{max} - V_{min} \quad (5.117)$$

olarak ifade edilebilir. Açısal kinetik enerjinin belli bir değerden sonra yok edilmesi problemi kinetik enerji operatörünün her iki bileşeni için de kullanılabilir.

Bir reaksiyona giren atom ya da moleküllerin kütleleri arttıkça titreşim ve dönme kuantum sayıları da artar. Kuantum sayılarındaki bu artış Chebychev açılımındaki terim sayılarının aşırı derecede artmasına neden olur ve bu durum ise problemin çözümünü imkansız kılar. Açısal kinetik enerjideki bu işlem Chebychev açılımındaki terim sayısını mantıklı bir değere indirgeyerek Chebychev açılım metodunun başarılı bir şekilde kullanılmasını sağlar.

6. $O+HCl(v,j) \rightarrow OCl(v',j')+H$ REAKTİF SAÇILMA PROBLEMİ

6.1. Born Oppenheimer Yaklaşımı

Atom-molekül veya molekül-molekül çarpışmalarının kuantum mekaniksel olarak incelenmesi iki temel basamakta yapılır. Bunlardan birincisi, çekirdeklerin sabit pozisyonları için elektronik Schrödinger denlemini çözerek potansiyel enerji yüzeylerini hesaplamak, ikincisi ise bu potansiyel enerji yüzeyleri çekirdeklerin hareketleri için kuantum mekaniksel hareket denklemlerini çözmektir.

Bir kimyasal reaksiyon için kuantum mekaniksel hareket denklemlerinin hem elektronların hem de çekirdeklerin hareketleri aynı anda göz önünde bulundurularak çözülmesi gerekir. Ancak, en basit ve temel bir kimyasal reaksiyon olan $A + BC$ sistemi için her üç atomun hidrojen atomu olması durumunda bile elektronlar için 9 ve çekirdekler için de 9 olmak üzere toplam 18 tane serbestlik derecesi vardır. Bu nedenle, 18 tane değişkenin fonksiyonu olan hareket denklemlerini çözmek imkansızdır. Ancak, hafif ve aynı zamanda hareketli elektronlar ile, ağır ve aynı zamanda çok yavaş olan çekirdekler arasında büyük bir kütle farkı vardır (örneğin, en hafif atom olan hidrojen atomu 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 konumu için elektronlar kendilerini hızlı bir şekilde ayarlayabilir. Böylece elektronların hareketleri, sanki çekirdeklerin sabit pozisyonlarda durgun olduğu kabul edilerek incelenebilir. Diğer taraftan, çekirdeklerin ise elektronların oluşturduğu ortalama bir alan içerisinde hareket ettikleri düşünülebilir.

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

$$H = T_e + T_n + V_{ee} + V_{nn} + V_{en}$$

$$= -\sum_{\alpha} \frac{\hbar^2}{2M_{\alpha}} \nabla_{Q_{\alpha}}^2 - \sum_i \frac{\hbar^2}{2m_i} \nabla_{q_i}^2 + V(Q_{\alpha}, q_i) \quad (6.1)$$

şeklinde ifade edilebilir. Burada, Q_{α} ve q_i sırasıyla çekirdekler ve elektronların konumları, T_e ve T_n sırasıyla elektron ve çekirdeğin kinetik enerjileri, V_{ee} elektronlar arasındaki etkileşmeyi, V_{nn} çekirdekler arasındaki etkileşmeyi ve V_{en} elektronlar ile çekirdekler arasındaki etkileşmeyi temsil eden potansiyel enerji operatörleridir. M_{α} , Q_{α} konumunda bulunan α . çekirdeğin kütlesi ve m_i ise q_i koordinatında bulunan i . elektronun kütlesidir. Böylece, çekirdek ve elektronların hareketleri için Schrödinger denklemi

$$\left[-\sum_{\alpha} \frac{\hbar^2}{2M_{\alpha}} \nabla_{Q_{\alpha}}^2 - \sum_i \frac{\hbar^2}{2m_i} \nabla_{q_i}^2 + V(Q_{\alpha}, q_i) \right] \Psi(Q_{\alpha}, q_i) = E \Psi(Q_{\alpha}, q_i) \quad (6.2)$$

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

$$\Psi(Q_{\alpha}, q_i) = \sum_k \Psi_k^n(Q_{\alpha}) \Psi_k^e(Q_{\alpha}, q_i) \quad (6.3)$$

şeklinde açılabilir. Çekirdekler elektronlara göre daha ağır oldukları için kinetik enerjileri elektronların kinetik enerjileri yanında ihmal edilebilir. Böylece (6.1) denkleminde verilen Hamiltonyen operatörü durgun çekirdekler etrafında hareket eden elektronların hareketini temsil eder ve

$$\mathbf{H}_e = \mathbf{T}_e + \mathbf{V}_{ee} + \mathbf{V}_{nn} + \mathbf{V}_{en} \quad (6.4)$$

şeklinde ifade edilir. (6.3) ve (6.4) denklemleri (6.2) denkleminde kullanılıp gerekli işlemler yapılırsa sadece elektronların hareketini temsil eden

$$\mathbf{H}_e \Psi_k^e(Q_{\alpha}; q_i) = E_k^e \Psi_k^e(Q_{\alpha}; q_i) \quad (6.5)$$

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. (6.4) ve (6.5) 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 (6.1) 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

$$(T_n + E_k^e)\Psi_k^n(Q_\alpha) = E\Psi_k^n(Q_\alpha) \quad (6.6)$$

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

6.2. Potansiyel Enerji Yüzeyi

Reaksiyon dinamiği ile ilgili hesaplamaların tümü önceden belirlenmiş bir potansiyel enerji yüzeyi üzerinde moleküler çekirdeklerin hareketleri düşünülerek yapılır.

Potansiyel enerji yüzeyleri deneysel, yarı-deneysel veya kuantum mekaniksel olarak elde edilirler. Kuantum mekaniksel hesaplamalara dayanan (*ab initio*) potansiyel enerji yüzeyleri (6.6) denkleminin çözümünü gerektirir. Ancak her moleküler sistem için bu denklemin çözümü mümkün değildir. Özellikle ağır atomları ihtiva eden moleküller için, çok sayıda elektron bulunması nedeniyle kuantum mekaniksel potansiyel enerji yüzeylerini hesaplamak oldukça zordur.

$O+HCl$ reaksiyonu stratosferde ozonun azalmasında katalizör görevi yaptığından bu reaksiyon üzerinde pek çok çalışma yapılmıştır. Reaksiyon deneysel olarak detaylı bir şekilde incelenmesine rağmen, bu reaksiyon üzerinde yapılan teorik çalışmalar genelde potansiyel enerji yüzeyi ve onun spektroskopik sonuçlar ile uyumluluğu üzerinde yapılmıştır. İlk kuantum mekaniksel potansiyel enerji yüzeyi Nabusada ve diğerleri tarafından hesaplanmıştır (Nabusada ve diğ., 1997; 1998). Bu potansiyel enerji yüzeyi üzerinde bir çok kuantum mekaniksel hesaplama yapılsa da (Lin ve diğ., 2000; Skakov ve diğ., 2000; Nabusada ve diğ., 2000) yapılan çalışmaların hiç birinde deneysel sonuçlar ile uyumluluk sağlanamamıştır. Bununla beraber, Martinez ve diğerleri tarafından son zamanlarda yeni bir *ab initio* potansiyel enerji yüzeyi hesaplandı (Martinez ve diğ., 2000). Bu potansiyel enerji yüzeyi Piermarini ve diğerleri tarafından tesir kesitleri, ürün kuantum dağılımları ve reaksiyon hız sabitlerinin hesaplanmasında kullanıldı ve deneysel çalışmalar ile karşılaştırmalar yapıldı (Piermarini ve diğ., 2001). Bu son çalışmadan elde edilen sonuçlar deneysel sonuçlarla çok iyi uyumlu olmakla beraber, bu sistem için bireysel kuantum seviyelerine olan reaksiyon ihtimaliyetleri henüz hesaplanamamıştır.

Bu reaksiyon iki tane ağır atom içerdiği için çalışılması zor olan bir çarpışma örneğidir. Literatürde iki ağır atom içeren $HOCl$ sistemi ile ilgili olarak bireysel kuantum seviyeleri arasındaki reaksiyon ihtimaliyetlerinin hesaplandığı herhangi bir çalışma mevcut değildir. Bunun başlıca sebebi ağır atomları içeren sistemler için, gerek zamana bağlı gerekse zamandan bağımsız kuantum mekaniksel metotlarda ortaya çıkan hesaplama güçlükleridir. Bu nedenle, bu çalışma iki sebepten önemlidir. Bunlardan birincisi, zamana bağlı Fourier Grid metodunu iki ağır atom içeren bir reaktif saçılma problemine uygulanması, ikincisi ise bu sistem için bireysel kuantum seviyeleri arasındaki reaksiyon ihtimaliyetlerinin hesaplanmasıdır. Çalışmada kullanılan potansiyel enerji yüzeyi, Martinez ve diğerleri tarafından hesaplanmıştır (Martinez ve diğ., 2000).

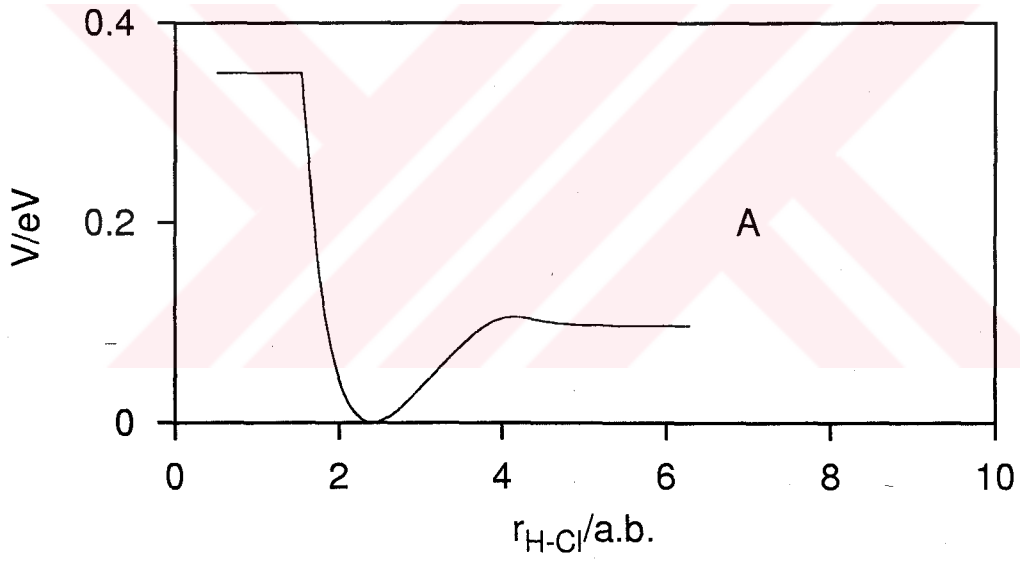
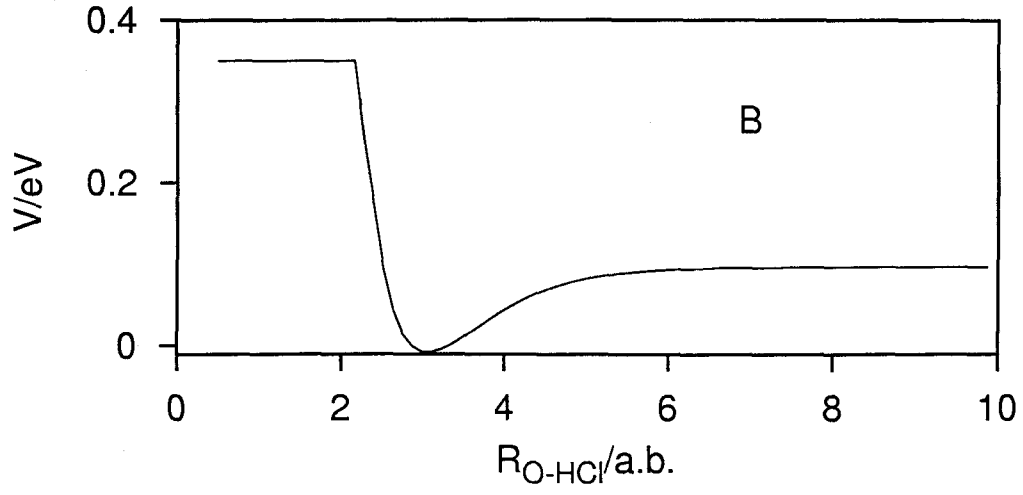
7. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

Bu çalışmada, Bölüm 6'da belirtilen zamana-bağı kuantum mekaniksel hareket denklemleri üç boyutlu $O+HCl(v,j) \rightarrow OCl(v',j')+H$ reaktif saçılma problemine uygulandı. Herhangi bir kimyasal reaksiyonun anlaşılabilmesi için, potansiyel enerji yüzeyinin bazı topoğrafik özelliklerinin bilinmesi gerekir. İncelenen $O+HCl \rightarrow OCl+H$ reaksiyonunun giriş ve çıkış kanallarındaki sıfır nokta enerjilerinin karşılaştırılmasından bu reaksiyonun kuantum mekaniksel olarak endotermik bir reaksiyon olduğu görülmektedir.

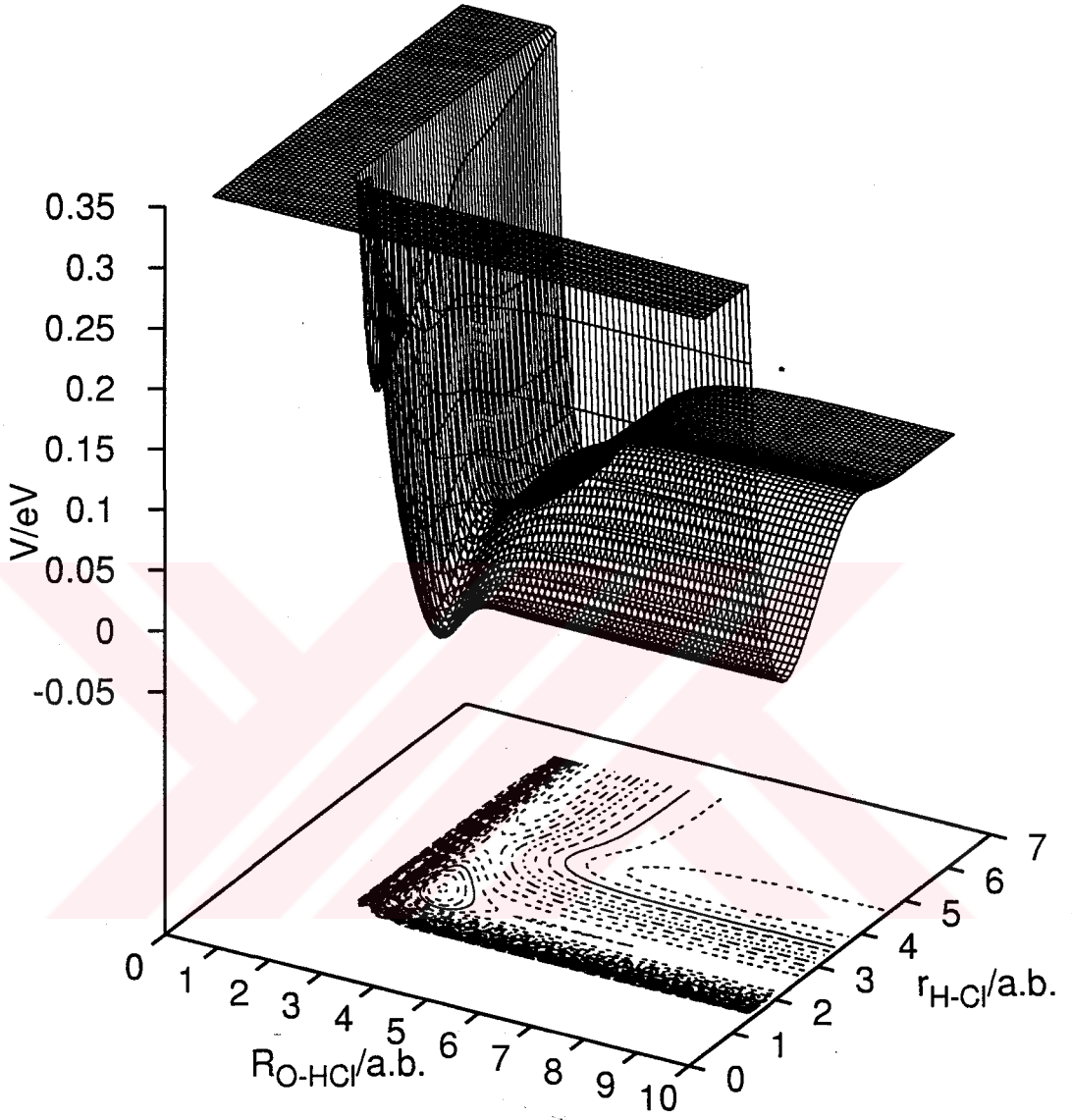
Potansiyel enerji yüzeyinin bazı özellikleri şöyledir: O atomu çok uzak mesafede iken hedef molekülün (HCl) etkileşme potansiyel eğrisi, sabit bir açı değerinde (120°) Şekil 7.1'deki A panelinde görüldüğü gibidir. Bu potansiyel eğrisine bakıldığında, potansiyelin $r_{H-Cl} = 2,152$ a.b. değerinde minimum olduğu ancak yaklaşık olarak 4 a.b. civarında küçük bir engele (bariyere) sahip olduğu görülmektedir. Şekil 7.1'in B panelinde ise, hedef molekülün (HCl) bağ uzunluğunun denge mesafesinde sabit olması durumunda, gelen atom (O) ile hedef molekül arasındaki etkileşme potansiyelinin değişimi görülmektedir. Şekilden görülebileceği gibi, gelen atom yaklaşık 0.1 a.b. değerine sahip bir potansiyel çukuru ile karşılaşmaktadır.

$O+HCl$ potansiyel enerji yüzeyinin üç boyutlu ve kontür çizimi $O--HCl$ bağ açısının sabit bir değeri için ($\gamma=120^\circ$) Şekil 7.2'de verilmiştir. Bu açıda potansiyel enerji yüzeyi minimum engele sahiptir (Martinez ve diğ., 2000). Şekilden de görülebileceği gibi, O atomu HCl molekülüne yaklaştıkça $R_{O-HC} = 2,9$ a.b. civarında, -0,025 eV derinliğindeki bir potansiyel çukuru ile karşılaşıldıktan sonra $r_{H-Cl} = 2,152$ a.b. civarında, 0.1 eV yüksekliğindeki bir potansiyel engeli ile karşılaşmaktadır. Potansiyel enerji yüzeyinin bu şekilde küçük bir potansiyel çukuru ve engelini ihtiva etmesi, gelen atomun öteleme hareketinin bir süre burada gecikmesine sebep olacaktır. Bu nedenle reaksiyon ihtimaliyetlerinde bazı salınımların görülmesi beklenmektedir. $R_{O-HCl} \rightarrow 0$ a giderken potansiyel duvarı sonsuza doğru gitmektedir. Ancak, sayısal uygulamada potansiyel grid'inin maksimum değeri 0,35 eV olarak alındı.

Başlangıç dalga fonksiyonu giriş kanalının asimptotik bölgesinde $O-HCl$ etkileşme mesafesinin 8,63 a.b.'lik bir değerine yerleştirildi ve giriş kanalı boyunca 0,27212 eV'luk bir başlangıç kinetik enerjisi verildi ve genişlik parametresi ($\alpha=1,2$)



Şekil 7.1 Giriş kanalında molekül ve atom-molekül sisteminin etkileşme potansiyel eğrileri.



Şekil 7.2 $\gamma = 120^\circ$ için $O+HCl$ potansiyel enerji yüzeyinin üç boyutlu ve kontür çizimi.

dalga fonksiyonu yeterli geniş enerji aralığına sahip olacak şekilde ayarlandı. Bu değerlere karşın dalga fonksiyonunun anlamlı kısmının sahip olduğu enerji aralığı 0,382-0,546 eV'tur. Dalga fonksiyonuna verilen bu kinetik enerji değeri, $r_{H-Cl}=2,15$ a.b. civarında görülen potansiyel engelinden büyük bir enerjidir. Aksi halde, dalga fonksiyonu bu küçük potansiyel engeline çarpıp geri dönebilir ve reaktif saçılma olayı gerçekleşmeyebilir.

Giriş kanalında, koordinat genişliği, $O-HCl$ etkileşmesi boyunca 0,62-25,78 a.b. alınırken $H-Cl$ etkileşmesi boyunca 0,38-7,64 a.b. olarak alındı. Grid nokta sayısı $O-HCl$ mesafesi boyunca 256 alınırken $H-Cl$ mesafesi boyunca ise 64 olarak alındı. Giriş kanalında, dalga fonksiyonunun açılımında kullanılan maksimum dönme kuantum durumlarının sayısı 50 olarak alındı. Bu parametreler toplu olarak Çizelge 7.1'de verilmiştir.

Çizelge 7.1 Dalga fonksiyonunun giriş kanalındaki yayılımı için kullanılan parametreler.

GİRİŞ KANALI PARAMETRELERİ		
Değişken	Değer	Tanım
j_{max}	50	Maksimum dönme açısal momentum kuantum sayısı
j_0	0	Başlangıç dönme kuantum sayısı
v_0	0	Başlangıç titreşim kuantum sayısı
N_R	256	R koordinatı boyunca kullanılan grid nokta sayısı
R_{min}	0,62 a.b.	R grid'inin minimum değeri
R_{max}	25,78 a.b.	R grid'inin maksimum değeri
N_r	64	r koordinatı boyunca kullanılan grid nokta sayısı
r_{min}	0,38 a.b.	r grid'inin minimum değeri
r_{max}	7,64 a.b.	r grid'inin maksimum değeri
σ	1,2 a.b.	Başlangıç dalga paketinin genişliği
E_0	0,27212 eV	Dalga paketinin başlangıç kinetik enerjisi
R_0	8,63 a.b.	$t=0$ anında başlangıç dalga paketinin yerleştirildiği yer
Δt	2,3 fs.	Zaman adımı

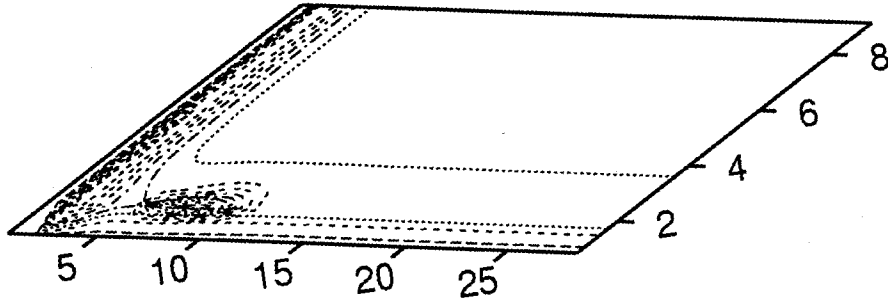
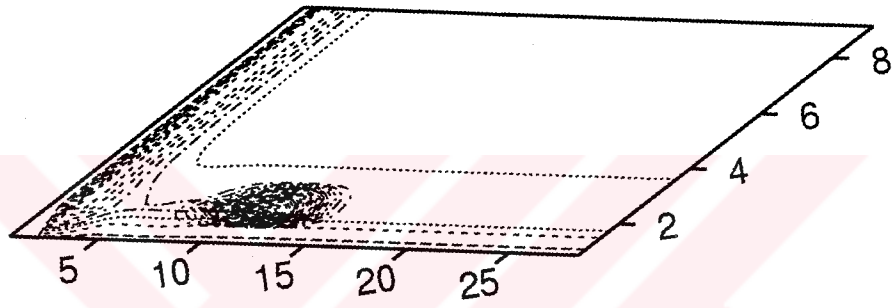
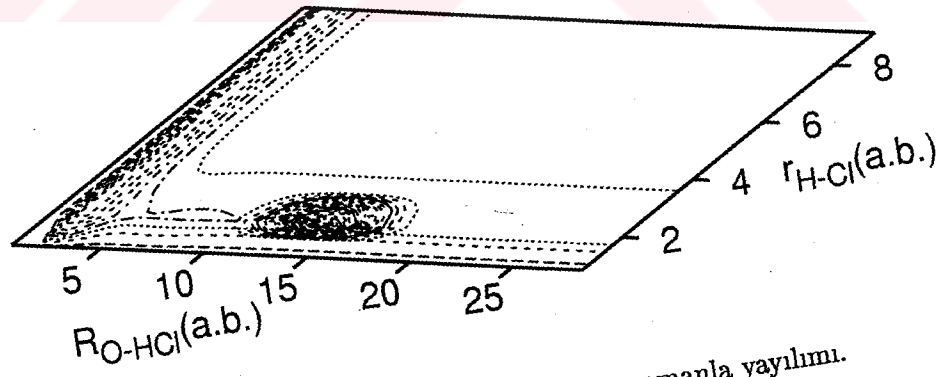
Chebychev açılımı metodu kullanılarak, başlangıç dalga fonksiyonunun küçük zaman adımları ile potansiyel enerji yüzeyi üzerinde yayılımı sağlandı. Hesaplamalarda zaman adımı 100 a.b. (2.3 fs) olarak alındı. Dalga fonksiyonuna verilen başlangıç kinetik enerji ile potansiyel enerji yüzeyi üzerinde ilerlerken, her bir zaman adımında güçlü etkileşme bölgesine tam olarak yerleşip yerleşmediği kontrol edildi.

Dalga fonksiyonunun potansiyel enerji yüzeyi üzerinde giriş kanalında yayılımı Şekil 7.3'te gösterilmiştir.

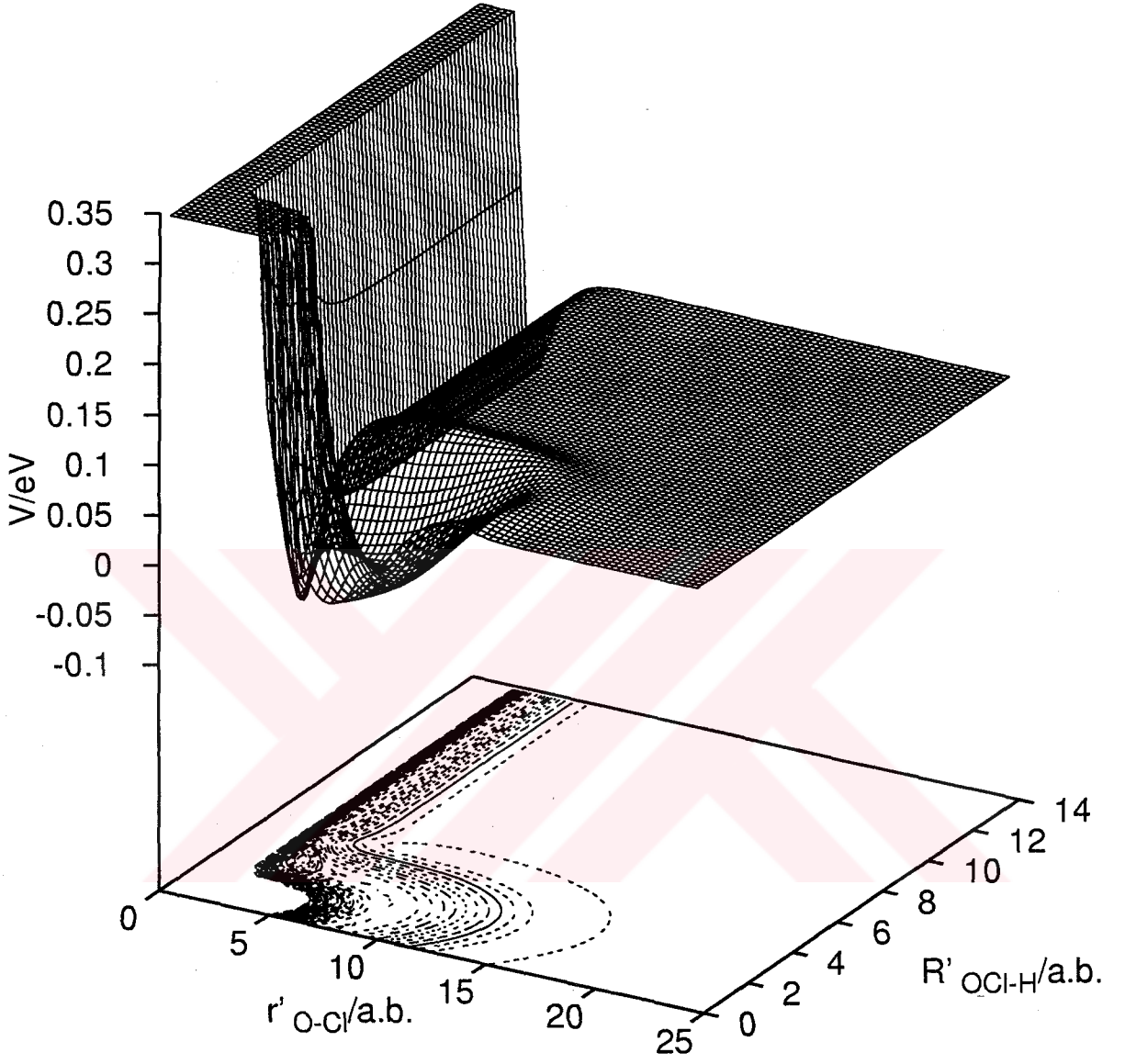
Dalga paketinin güçlü etkileşme bölgesine tamamen yerleştiğini tespit etmek için çıkış kanalının hemen başında ($H-Cl$ mesafesinin 4,14 a.b. lik değerinde) bir kontrol noktası alındı. Her bir zaman adımında bu kontrol noktasına ulaşan genlik hesaplandı. Dalga fonksiyonunun bu noktaya ulaşan genliği 1×10^{-8} değerine ulaşınca kadar dalga fonksiyonunun giriş kanalı Jacobi koordinatları cinsinden yayılımına devam edildi. Kontrol noktasına ulaşan genlik 1×10^{-8} olduğu zaman dalga fonksiyonunun güçlü etkileşme bölgesine tamamen yerleştiği kabul edildi. Verilen bu başlangıç kinetik enerji (0,27212 eV) değeri için, dalga fonksiyonunun güçlü etkileşme bölgesine ulaşıp dar bir şekil (form) alması için geçen süre 105,6 fs olarak belirlendi. Dalga fonksiyonu tamamen dar bir form alınca normalizasyon sabitinin 0,9999999051412 değerine eşit olduğu tespit edildi. Bu noktadan sonra dalga fonksiyonunun giriş kanalı Jacobi koordinatları cinsinden yayılımı durduruldu. Daha sonra Fourier İnterpolasyon tekniğinden faydalanılarak dalga fonksiyonu çıkış kanalı Jacobi koordinatlarına dönüştürüldü. Bu dönüşümden hemen sonra normalizasyon sabitinin değeri 0,9999999834256141 olarak belirlendi. Önceki norm ile karşılaştırıldığında koordinat dönüşümü esnasında genliğin sadece 2×10^{-7} 'lik bir kesrinin farklı olduğu görülür. Dolayısıyla bu fark nümerik uygulamada ölçülebilir büyüklükler üzerinde önemsenmeyecek derecede az etkili olacaktır (Göğtaş, 1995).

Potansiyel enerji yüzeyinin $OCl-H$ bağ açısının sabit bir değeri için ($\gamma=120^\circ$) çıkış kanalı Jacobi koordinatları cinsinden üç boyutlu ve kontür çizimi Şekil 7.4'te verilmiştir. Bu şekilde, özellikle potansiyel enerji çukurunun yapısı daha açık olarak görülmektedir. Kontür çizimi panelinden görülebileceği gibi, dalga paketi giriş kanalına girmeden önce bir potansiyel engeline çarpacak ve daha sonra yeterli kinetik enerjiye sahip bileşenler potansiyel çukuru içerisinde dönerek çıkış kanalına gireceklerdir. Çıkış

80

 $t=172 \text{ fs}$  $t=48 \text{ fs}$  $t=12 \text{ fs}$ 

Şekil 7.3 $\gamma = 120^\circ$ için dalga paketinin giriş kanalı boyunca zamanla yayılımı.



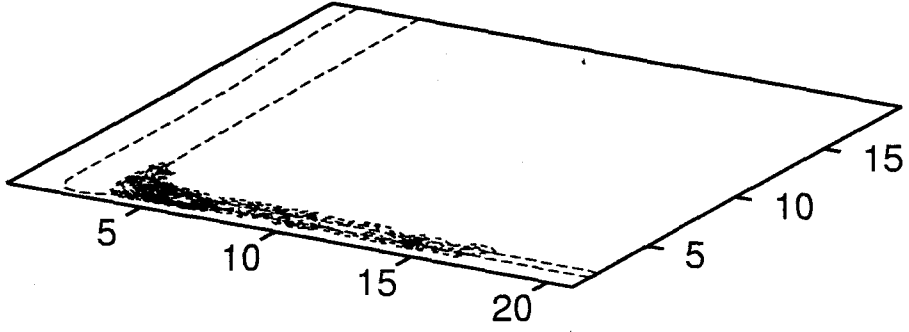
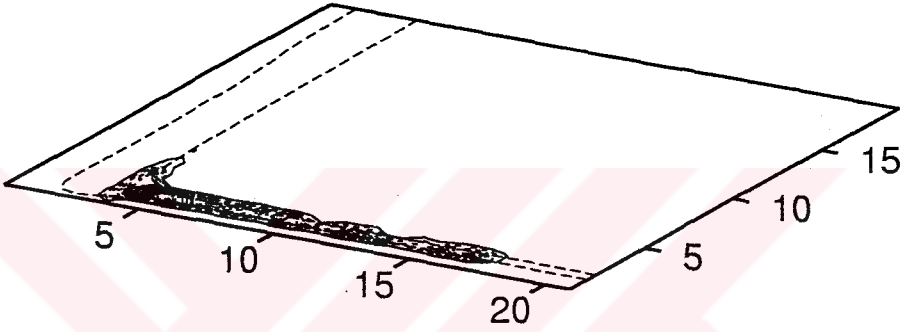
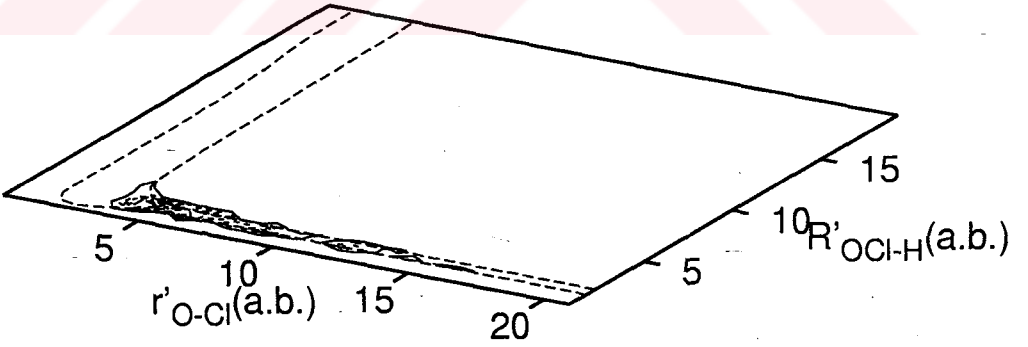
Şekil 7.4 $\gamma = 120^\circ$ için $OCl+H$ potansiyel enerji yüzeyinin üç boyutlu ve kontür çizimi.

Çizelge 7.2 Dalga fonksiyonunun çıkış kanalındaki yayılımı için kullanılan parametreler.

ÇIKIŞ KANALI PARAMETRELERİ		
Değişken	Değer	Tanım
j'_{max}	100	Maksimum dönme açısal momentum kuantum sayısı
N_R'	180	R' koordinatı boyunca kullanılan grid nokta sayısı
R'_{min}	0,049 a.b.	R' grid'inin minimum değeri
R'_{max}	12,74 a.b.	R' grid'inin maksimum değeri
N_r'	162	r' koordinatı boyunca kullanılan grid nokta sayısı
r'_{min}	0,47 a.b.	r' grid'inin minimum değeri
r'_{max}	17,45 a.b.	r' grid'inin maksimum değeri
Δt	2,3 fs.	Zaman adımı

kanalı Jacobi koordinatları cinsinden grid uzunlukları $OCl-H$ etkileşmesi boyunca 0,049-12,74 a.b. olarak alınırken $O-Cl$ etkileşmesi boyunca 0,47-17,45 a.b. olarak alındı. Çıkış kanalı Jacobi koordinatlarında yayılım için kullanılan grid nokta sayısı $OCl-H$ mesafesi boyunca 180, $O-Cl$ mesafesi boyunca ise 162 olarak alındı. Çıkış kanalı dalga fonksiyonunun açılımında kullanılan dönme kuantum sayısının maksimum değeri ise 100 olarak alındı. Çıkış kanalında kullanılan fiziksel parametreler toplu olarak Çizelge 7.2'de verilmiştir.

Şekil 7.5'de çıkış kanalı Jacobi koordinatları cinsinden dalga fonksiyonunun güçlü etkileşme bölgesi ile etkileştikten hemen sonraki yayılımını göstermektedir. Şekilde görüldüğü gibi yayılım zamanı arttıkça dalga fonksiyonunun bir kısmı giriş kanalına doğru dönerken çok az bir kesri çıkış kanalına geçebilmektedir. Giriş kanalına doğru yayılan bu bileşenlerin sonlu koordinatın sonunda yansımaları engellemek için $O-Cl$ etkileşme koordinatı boyunca 15,5 a.b. lik bir mesafeden sonra bir kompleks yok edici potansiyel yerleştirildi. Kompleks yok edici potansiyelin parametreleri öyle belirlendi ki, dalga fonksiyonu grid'in sonlarına ulaşmadan yok edildi ve böylece grid sonlarından yansımalar engellenebildi. Çıkış kanalına geçip asimptotik bölgeye ulaşan

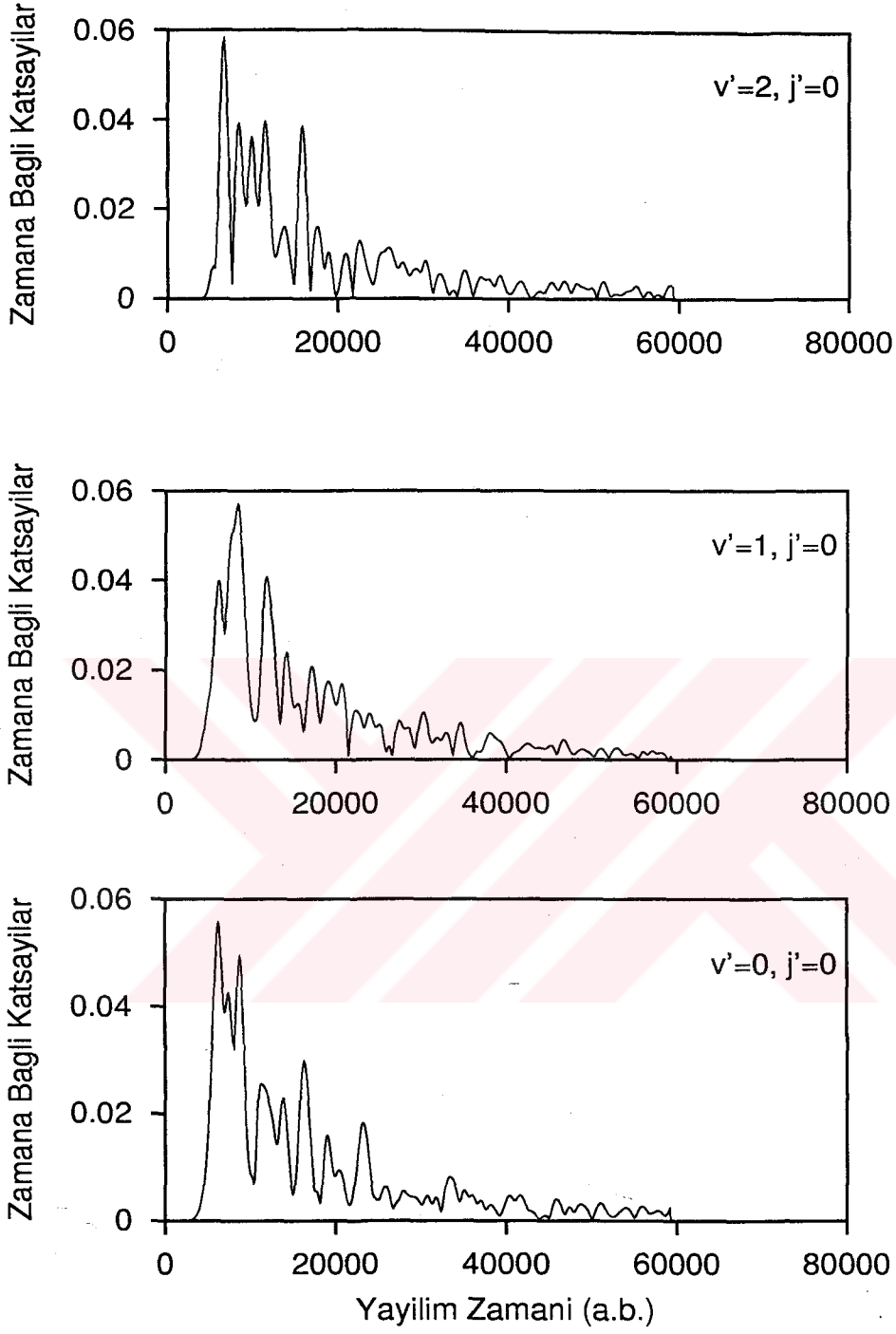
$t=1584 \text{ fs}$

 $t=1188 \text{ fs}$

 $t=396 \text{ fs}$


Şekil 7.5 $\gamma = 120^\circ$ için dalga fonksiyonunun çıkış kanalında zamanla yayılımının kontür çizimi.

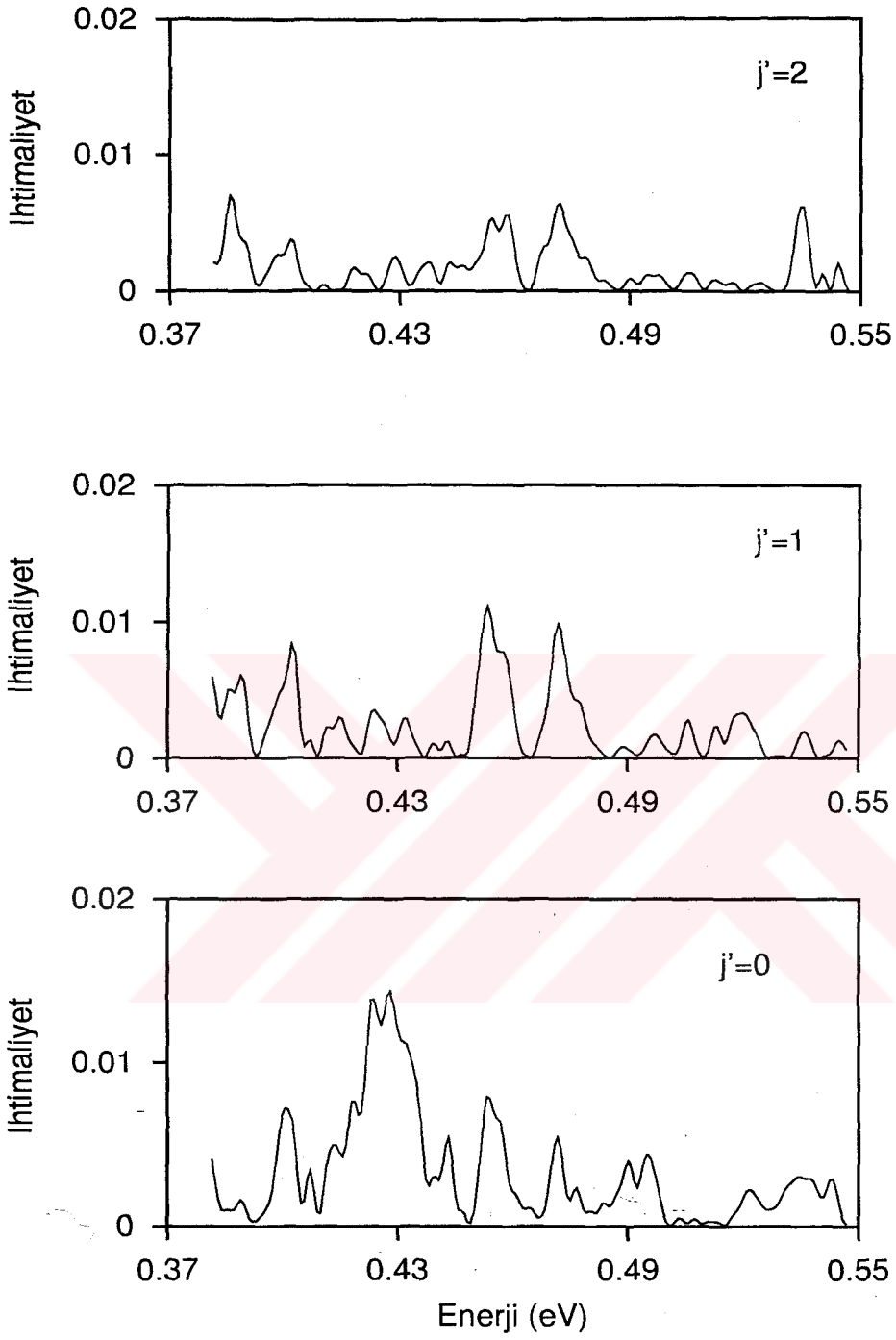
dalga fonksiyonu bileşenleri reaksiyon hakkında kuantum mekaniksel bilgileri içermektedir. Bu bileşenleri analiz etmek amacıyla çıkış kanalının asimptotik bölgesinde ($R'_{OCl-H}=11,47$ a.b. değerinde) ve çıkış kanalını dik kesen bir analiz çizgisi belirlendi. Bu analiz çizgisi üzerinde dalga fonksiyonunun ürün molekülün titreşim ve dönme kuantum durumları üzerinde izdüşümleri alınarak zamana bağlı katsayılar hesaplandı. Zamana bağlı yayılıma bütün dalga fonksiyonu analiz çizgisini geçinceye kadar devam edildi. Bunun için toplam 80,000 a.b. (1691 fs) lik bir süre gerekti. Bu zamana bağlı katsayıların zaman üzerinden Fourier dönüşümü alınarak bireysel kuantum durumlarına olan reaksiyon ihtimaliyetleri hesaplandı. Analiz çizgisine ulaşan bileşenler analiz edildikten sonra, ilerleyip çıkış kanalının sonuna ulaşırlar. Koordinat grid'inin sonuna ulaşan bileşenler oradan yansıyarak geri analiz çizgisine dönerek orijinal dalga fonksiyonuna karışabilir. Bu dalga fonksiyonu bileşenlerinin geri yansıyıp orijinal dalga fonksiyonuna karışmasını engellemek için R'_{OCl-H} koordinatı boyunca 12,4 a.b. lik bir mesafede bir kompleks yok edici potansiyel kullanıldı.

Şekil 7.6'da analiz çizgisinde $v'=0, j'=0$; $v'=1, j'=0$; $v'=2, j'=0$ ürün kuantum durumları için elde edilen zamana bağlı katsayıların yayılım zamanına göre değişimleri gösterilmiştir. Her bir titreşim ve dönme kuantum durumu için elde edilen zamana bağlı katsayıların değişimlerine bakıldığında, başlangıçta katsayıların sıfır olduğu ve zamanın artmasıyla birlikte bu katsayıların bir maksimum değere ulaştıkları ve daha sonra tekrar sıfır oldukları görülür. Zamanın artmasıyla zamana bağlı katsayıların bir maksimum değere doğru artmaları, dalga fonksiyonunun etkileşme bölgesini geçerek analiz çizgisine kavuştuğu anlamına gelir. 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 genlik ulaştığı anlamına gelir. Zamana bağlı katsayıların değişiminde görülen çeşitli salınımlar güçlü etkileşme bölgesinde mevcut olan potansiyel çukuru ve onu takip eden potansiyel engelinden kaynaklanmaktadır. Katsayılarda görülen bu salınımlar reaksiyon ihtimaliyetlerine de aynı şekilde yansıyacaktır.

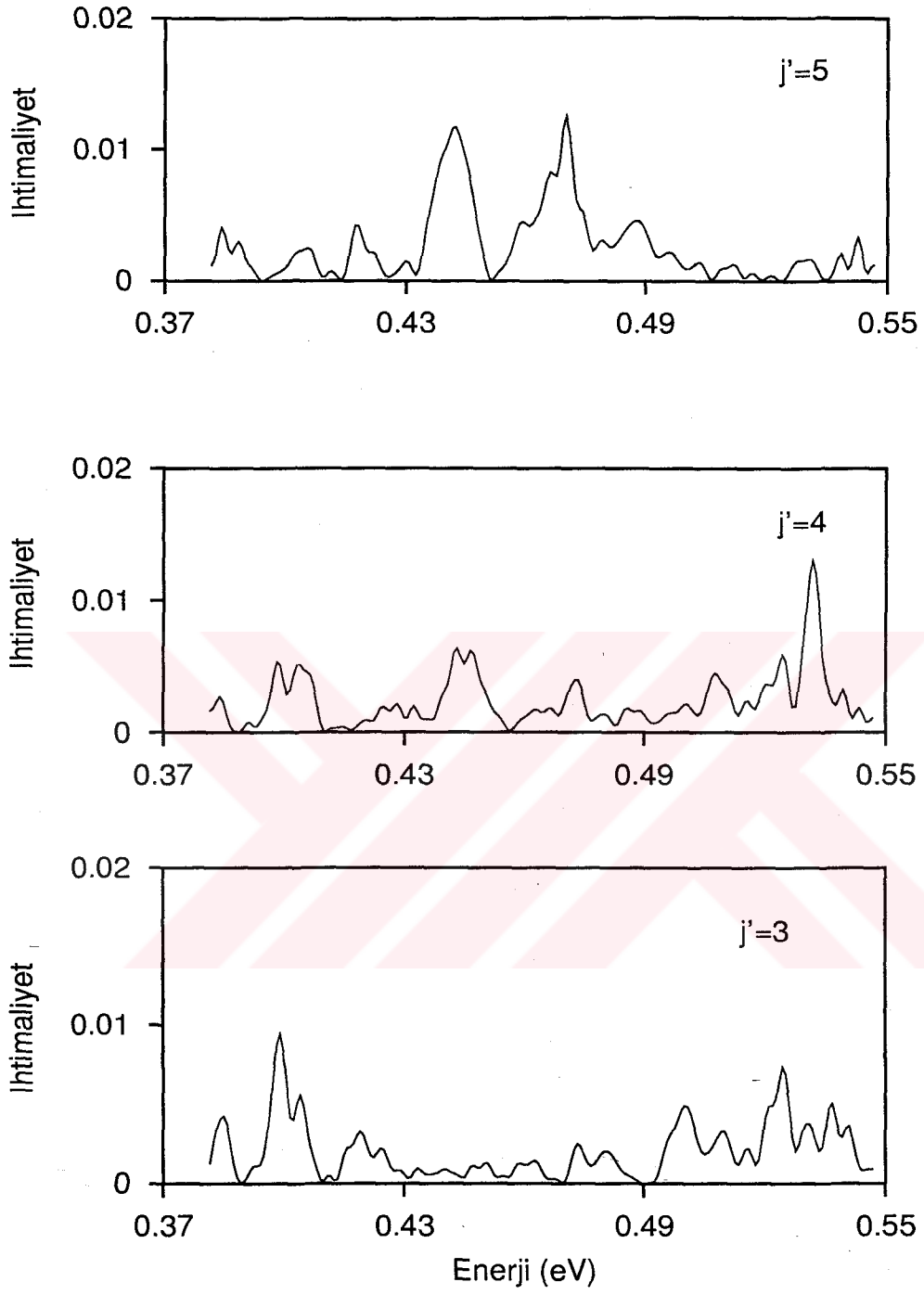
Şekil 7.7, 7.8 ve 7.9'da, HCl molekülünün $v=0, j=0$ başlangıç kuantum durumundan OCl molekülün $v'=0, j' (j'=0,1,2,3,4,5,6,7,8)$ ile tanımlanan çeşitli dönme kuantum durumlarına olan reaksiyon ihtimaliyetleri gösterilmiştir. Reaksiyon



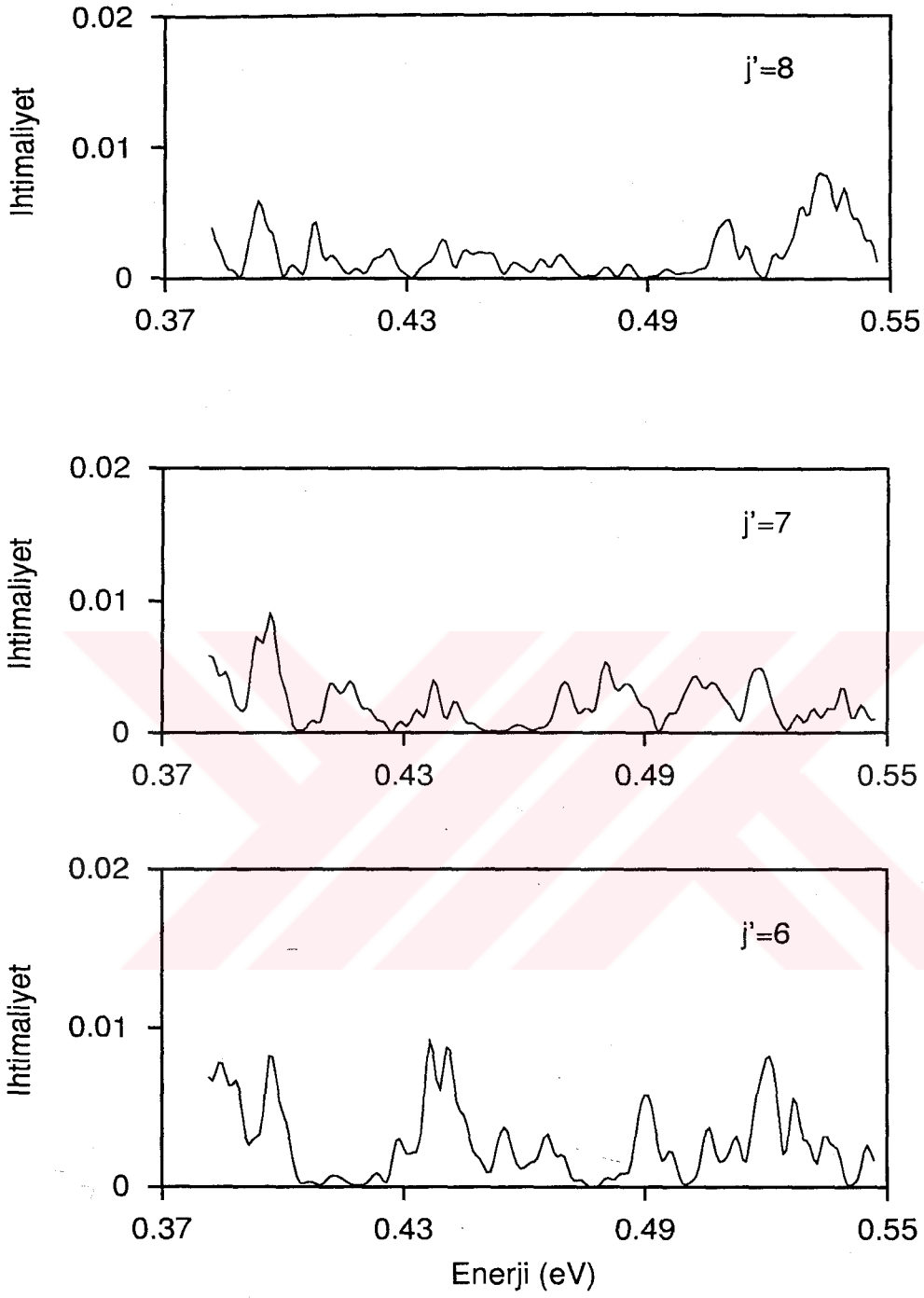
Şekil 7.6 Zamana bağlı katsayıların zamanla değişimi.



Şekil 7.7 $v=0$, $j=0$ başlangıç kuantum durumundan ürün molekülün dönme kuantum durumlarına reaksiyon ihtimaliyeti.



Şekil 7.8 $v=0, j=0$ başlangıç kuantum durumundan ürün molekülün dönme kuantum durumlarına reaksiyon ihtimaliyeti.



Şekil 7.9 $v=0, j=0$ başlangıç kuantum durumundan ürün molekülün dönme kuantum durumlarına reaksiyon ihtimaliyeti.

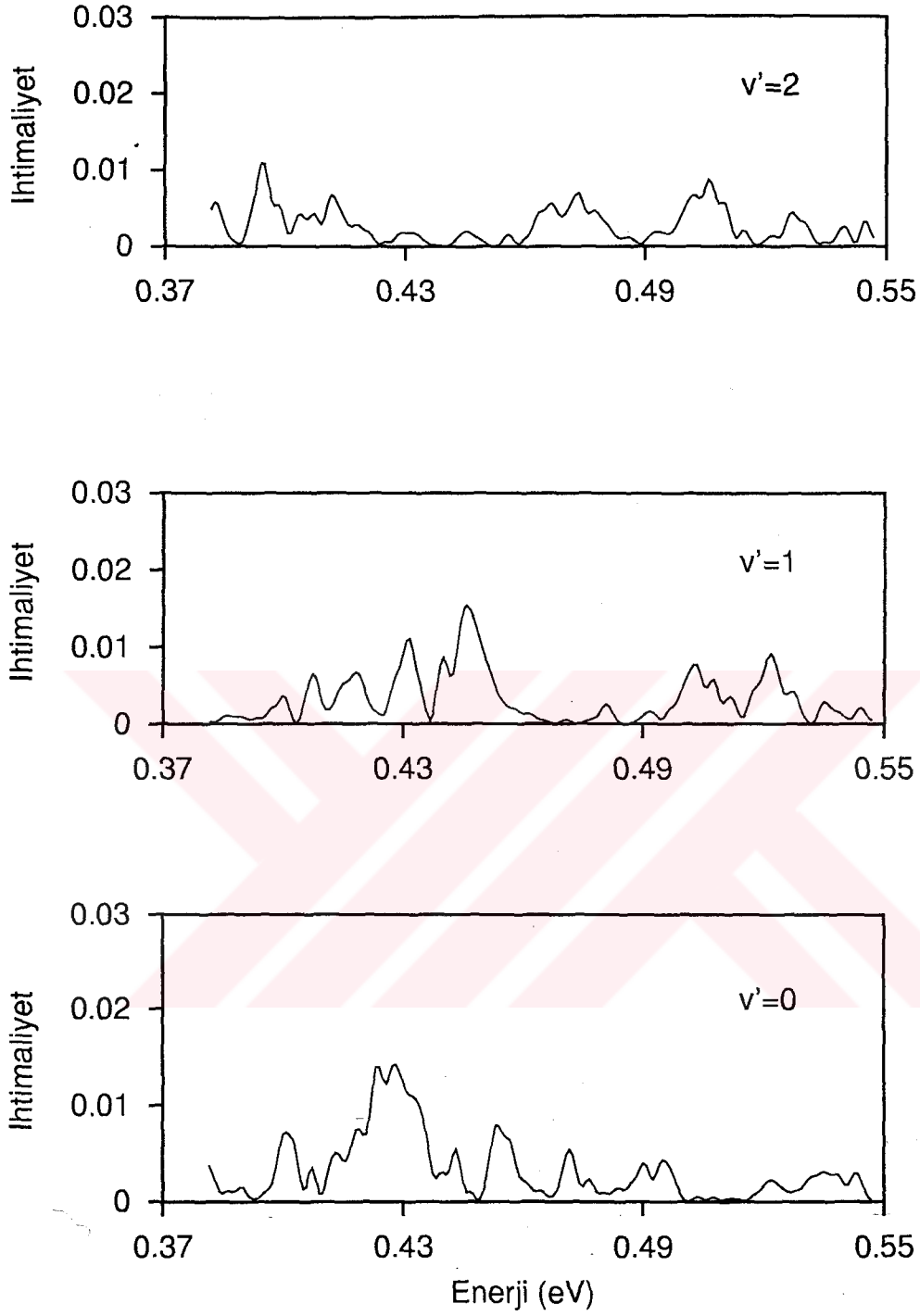
ihtimaliyetlerinin toplam enerjiye göre değişim grafiklerine bakıldığında, reaksiyon ihtimaliyetlerinin bir birine benzeyen bir geniş temel (background) yapı gösterdikleri; ancak, bir çok tekrarlanan keskin salınımın bu yapı üzerine yerleştii görölmektedir. Herhangi bir j' değerine geçiş için reaksiyon ihtimaliyeti grafiğine bakıldığında, reaktif saçılma olaylarında çok sık karşılaşılan Fano ve Feshbach tipi rezonansları görmek mümkündür (Göğtaş, 1995). Daha önce yapılan çalışmalarda, saçılma olaylarında görülen bu tür rezonansların güçlü etkileşme bölgesinde bulunan potansiyel çukuru veya engelinden kaynaklandığı ispatlamıştır (Göğtaş 1995). Buna göre, reaksiyon ihtimaliyetlerinde görülen keskin piklerin sebebi, gelen atomun potansiyel çukurunda belli bir süre tutulması veya başka bir ifadeyle öteleme hareketinin hedef molekülün bağlı titreşim-dönme modlarında veya potansiyel engelinden kaynaklanan yarı-kararlı kuantum durumlarında (quasi states) belli bir süre yavaşlanmasıdır.

Diğer taraftan çalışılan enerji aralığında $v=0$, $j=0$ başlangıç kuantum durumundan $v'=0$, j' kuantum durumlarına geçiş için reaksiyon ihtimaliyetlerinin hiç birisinde eşik (treshhold) davranışının olmadığı görölmektedir.

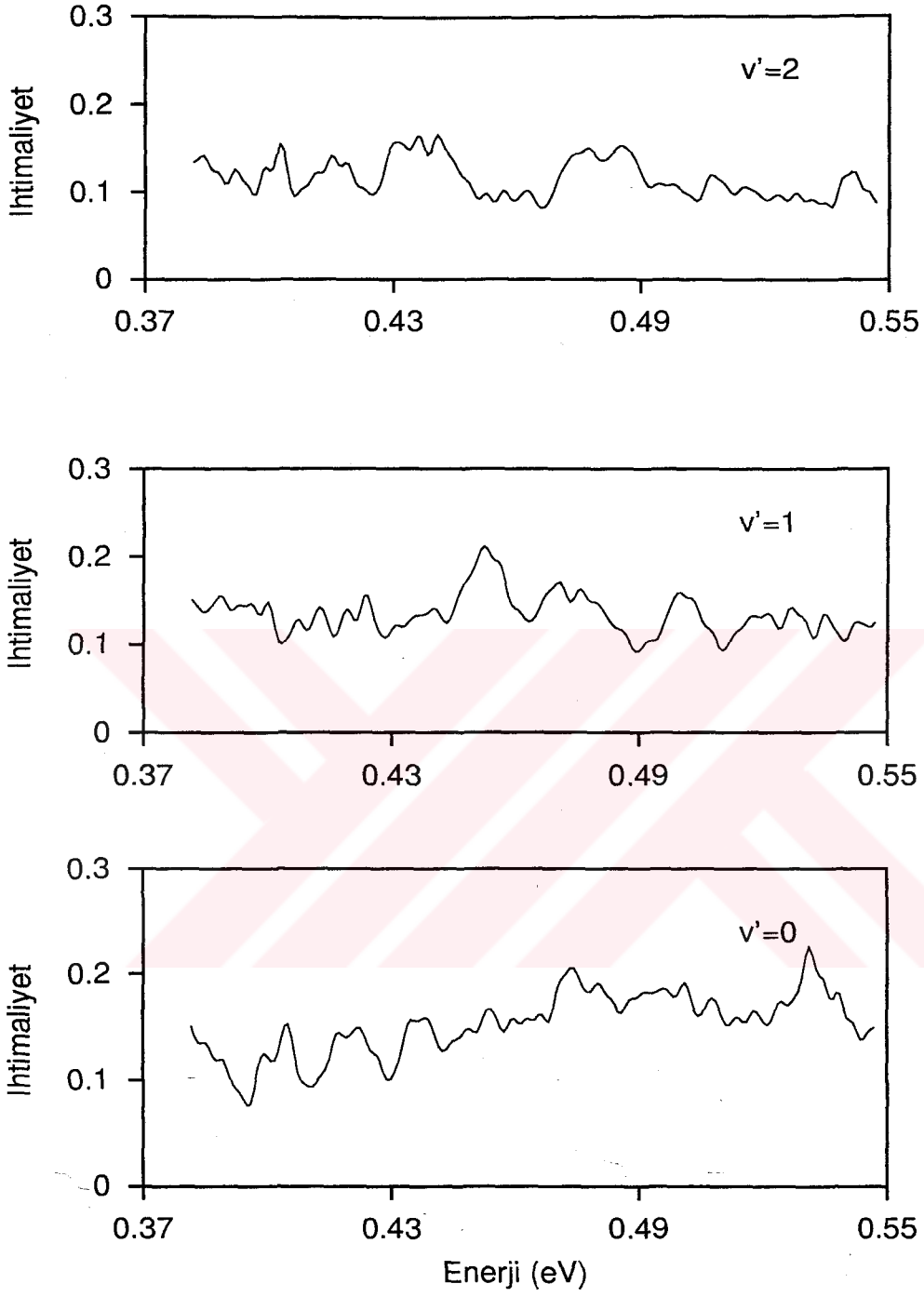
Şekil 7.10'da HCl molekülünün $v=0$, $j=0$ başlangıç kuantum durumundan OCI ürün molekülünün $v'=0$, 1, 2; $j'=0$ titreşim durumlarına geçiş ihtimaliyetleri verilmiştir. Burada da geniş background yapının her üç v' değerinde de benzer olduğu ve bazı küçük salınımların tekrar ettiği görölmektedir. Dönme kuantum durumlarının aksine $v'=1$ titreşim durumuna geçiş reaksiyon ihtimaliyeti eşik davranışı göstermektedir.

HCl molekülünün $v=0$, $j=0$ başlangıç kuantum durumundan ürün molekülün farklı titreşim kuantum durumlarına, ancak ürün molekülün bütün dönme kuantum durumları üzerinden toplam alınmış reaksiyon ihtimaliyetleri Şekil 7.11'de verilmiştir. Şekilden görülebileceği gibi, dönme kuantum durumları üzerinden toplam alındığında daha önce reaksiyon ihtimaliyetlerinde görülen keskin salınımlar ve eşik davranışı ortadan kalkmaktadır. Ürün molekülün $v'=0$, 1 ve 2 durumlarına uyarılması ihtimaliyeti ortalama olarak eşittir (0.1-0.2 aralığında).

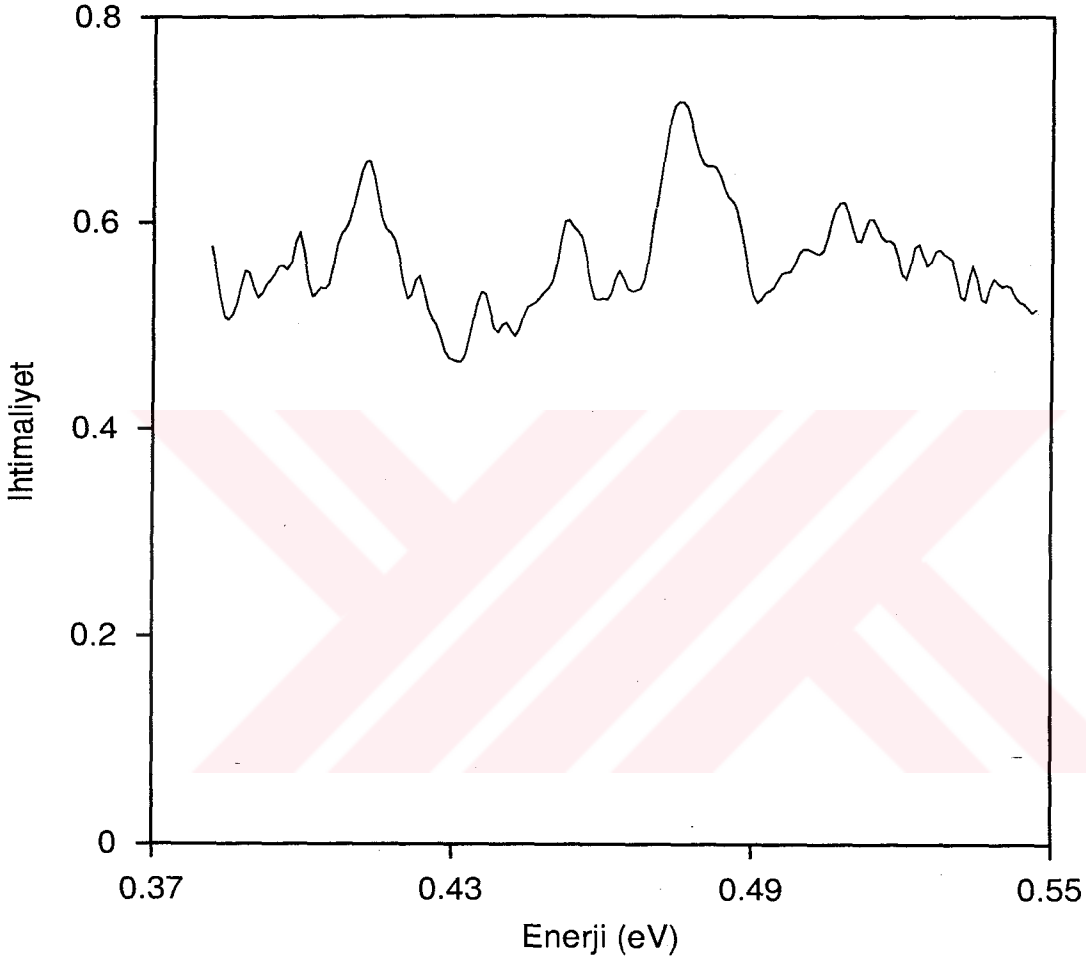
Şekil 7.12 HCl molekülünün $v=0$, $j=0$ taban kuantum durumundan ürün molekülün bütün titreşim ve dönme kuantum durumlarına geçiş için toplam reaksiyon ihtimaliyeti gösterilmiştir. Reaksiyon ihtimaliyetinin tekrarlanan bazı salınımlar gösterdiği görölmektedir. Burada hesaplanan toplam reaksiyon ihtimaliyetleri (diferansiyel tesir kesitleri) $O+HCl(v=0, j=0) \rightarrow OCI(v', j)+H$ reaksiyonu içindir. Yani



Şekil 7.10 HCl molekülünün $v=0, j=0$ başlangıç kuantum durumundan OCl molekülünün $v'=0, 1, 2$ ve $j'=0$ titreşim durumlarına geçiş ihtimaliyetleri.



Şekil 7.11 $v=0, j=0$ başlangıç kuantum durumundan ürün molekülün bütün dönme kuantum durumlarına geçiş için toplam reaksiyon ihtimaliyeti.



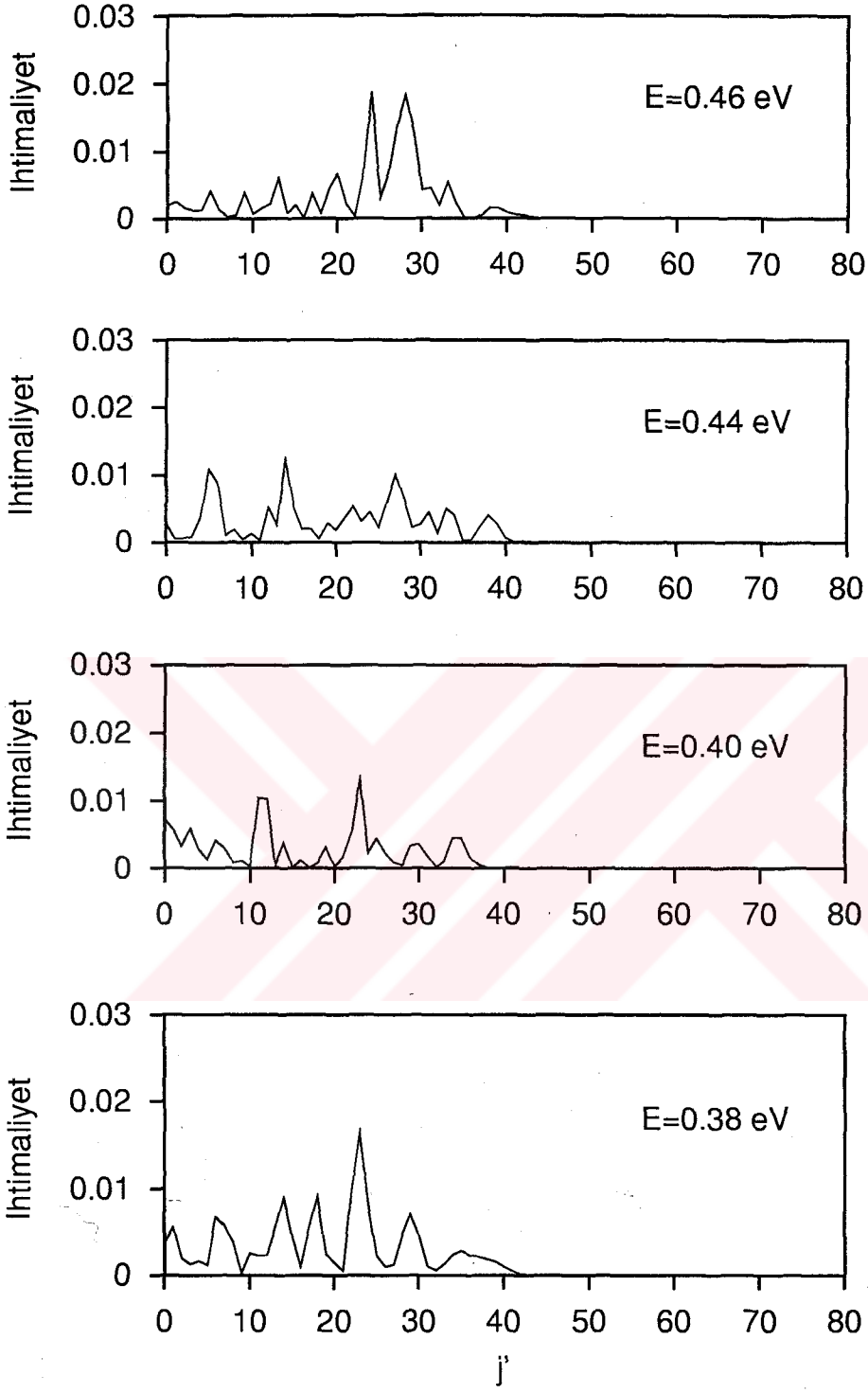
Şekil 7.12 $v=0, j=0$ başlangıç kuantum durumundan ürün molekülün bütün dönme ve titreşim kuantum durumlarına geçiş için toplam reaksiyon ihtimaliyeti.

sadece $OCI(v', j) + H$ kanalını kapsamaktadır. Reaksiyonun bu ürün ile sonuçlanması ihtimaliyeti 0,6 civarındadır. Diğer taraftan $OH(v', j) + Cl$ ürününün de yaklaşık 0,3'lük bir ihtimaliyetle oluşabileceği sonucu çıkarılabilir.

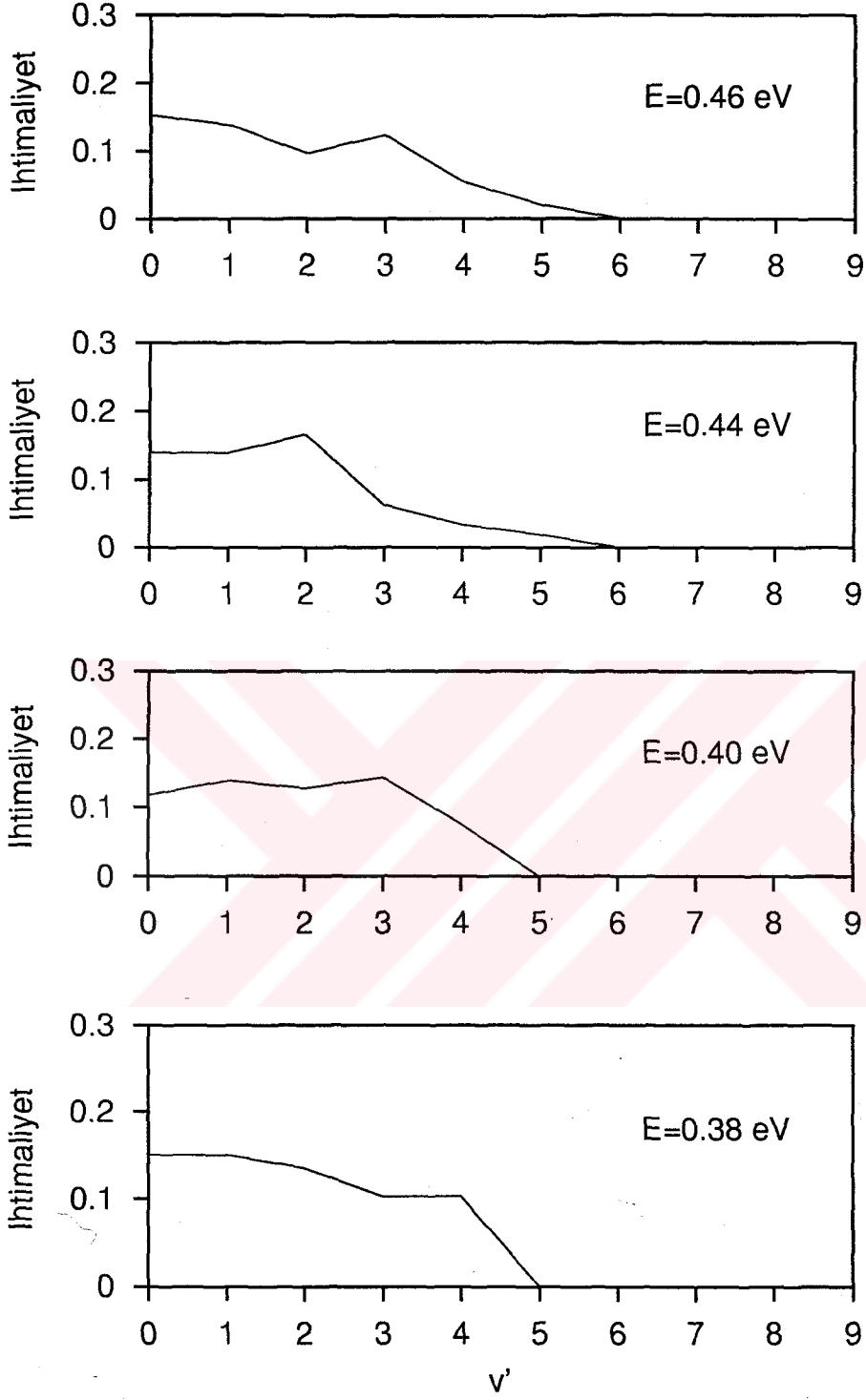
Şekil 7.13'de sabit bazı enerji değerlerinde ($E=0,38, 0,40, 0,44$, ve $0,46$ eV) reaksiyon ihtimaliyetinin ürün molekülün dönme kuantum sayısına göre değişim grafikleri verilmiştir. Sabit enerji değerinde ürün molekülün dönme kuantum durumlarının dağılımı grafikleri, reaksiyonu anlamak açısından oldukça önemlidir. Şekildeki panellere bakıldığında reaksiyon ihtimaliyetinin verilen enerji değerleri için parite seçim kuralına (tek-çift j' değerlerinde açık benzerlik kuralı) uymadığı görülmektedir. Diğer taraftan verilen enerji aralığında yapılacak bir kuantum mekaniksel hesaplamada dönme durumlarını temsil eden 40 tane baz fonksiyonunun hesaba dahil edilmesinin yeterli olacağı görülmektedir. Diğer taraftan en yüksek pikin genelde yüksek j' değerlerine sahip olan bölgeye yerleştiği açık olarak görülmektedir. Dolayısıyla bu reaksiyondan yüksek dönme kuantum durumlarına uyarılmış CIO ürün molekülünün çıkması ihtimaliyetinin oldukça yüksek olduğu sonucuna varılabilir. Ancak bu sonuç enerji değerine bağlı olarak değişmektedir.

Şekil 7.14 sabit enerji değerlerinde reaksiyon ihtimaliyetlerinin ürün molekülün titreşim kuantum durumlarına göre değişim grafiklerini göstermektedir. Burada bütün ürün dönme kuantum seviyeleri üzerinden toplam alınmıştır. Şekilden görülebileceği gibi, ürün titreşim dağılımları enerjideki artıştan çok fazla etkilenmemektedir. Yani enerjideki artış daha yüksek titreşim enerji seviyelerine uyarılmış CIO molekülünün oluşmasına sebep olmamaktadır.

Sonuç olarak, bu çalışmada Göğtaş ve Balint-Kurti tarafından geliştirilen zamana bağlı kuantum dalga paketi metodu, ilk kez iki ağır atom içeren $O + HCl \rightarrow OCI + H$ sistemine uygulandı. Bu hesaplamalar Linux işletim sisteminde 800 MHz'lik işlemciye sahip bir PC yardımıyla yapıldı. HCl molekülünün $v=0, j=0$ taban kuantum durumundan CIO molekülünün bütün v', j' kuantum durumlarına olan reaksiyon ihtimaliyetlerinin hesaplanması yukarıda belirtilen bilgisayarda yaklaşık olarak 4320 saat süre almıştır. Bu durum, reaktif saçılma probleminin kuantum mekaniksel olarak incelenmesinin bu günkü şartlarda ne kadar güç olduğunu açık olarak ortaya koymaktadır.



Şekil 7.13. Reaksiyon ihtimaliyetinin ürün molekülün dönme kuantum sayısına göre değişimi.



Şekil 7.14. Reaksiyon ihtimaliyetinin ürün molekülün titreşim kuantum sayısına göre değişimi.

Burada kullanılan zamana bağılı dalga paketi metodunun en çekici özelliği, zamana bağılı Schrödinger denkleminin bir tek çözümünden elde edilen dalga fonksiyonunun çarpışma enerjisinin geniş bir aralığı için reaksiyon ihtimaliyetlerini vermesidir. *HCl* molekülünün $v=0$, $j=0$ kuantum durumlarından *OCl* molekülünün bütün titreşim ve dönme kuantum durumlarına reaksiyon ihtimaliyet sonuçları zamana bağılı Schrödinger denkleminin bir tek çözümünden elde edilmiştir. 0,382-0,546 eV enerji aralığında 576 tane enerji değeri mevcuttur. Zamandan bağımsız Schrödinger denkleminin çözümüne dayanan herhangi bir metot ile aynı sonuçları elde edebilmek için Schrödinger denkleminin 576 defa ayrı ayrı çözülmesi gerekir. Bu bakımdan zamana bağılı kuantum metodunu kullanmak, zamandan bağımsız kuantum metodunu kullanmaya göre oldukça avantajlıdır. Zamandan bağımsız kuantum metodunun avantajlı tarafı ise deneysel sonuçlar ile doğrudan karşılaştırma imkanının olmasıdır.



8. KAYNAKLAR

Alexander, M.H. ve Mcguire, P., 1976, **J.Chem.Phys.**, **64**, 452.

Altanberger-Siczek, A. ve Light, J.C., 1974, **J.Chem.Phys.**, **61**, 4373.

Aprawal, P.M. ve Raff, L.M., 1982, **J.Chem.Phys.**, **77**, 3846.

Arthurs, A.M., 1960, Proc. R. Soc. Londen.Ser., **12**, 540.

Aşkar, A. ve Çakmak, C.C., 1978, Explicit Integration for the Time Dependent Equation for Collisions 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, **Comp. Phys. Comm.**, **51**, 35.

Baer, M., 1985, The General Theory of Reactive Scattering: The Differenciel Equation Aproach, **Theory of Chemical Reaction Dynamics**, **1**, 91, (CRC Press, Inc., Baco Raton, Florida).

Baer, M. ve Kouri, D.J., 1971, **Chem.Phys. Lett.**, **11**, 238.

Baer, M. ve Kouri, D.J., 1974, **Chem.Phys. Lett.**, **24**, 37.

Balakrishnan, N., Dalgarno, A. ve Forrey, R.C., 2000, **J.Chem.Phys.**, **113**, 621.

Balakrishnan, N., Kalyanaraman, C., Sathyamurthy, N., 1997, Time-Dependent Quantum Mechanical Approach To Reactive Scattering And Related Approach, **Phys.Reports**, **280**, 79.

Balint-Kurti, G.G., 1999, **Lecture Notes in Chemistry**, Ed. W. Jakubetz Springer Verlag..

- 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, **Comp. Phys. Comm.**, **63**, 126.
- Balint-Kurti, G.G., Göğtaş, F., Mort, S.P., Offer, A.R., Lagana, A. ve Garvasi, O., 1993, A Comparision of Time-Dependent and Time-Independent Quantum Reactive Scattering- $\text{Li}+\text{Hf} \rightarrow \text{Li}+\text{H}$ Model Calculations, **J. Chem. Phys.**, **99**, 9567.
- Bulut, N., Yıldız, A., Göğtaş, F., Akpınar, S., 1999, Quantum Wave Packet Study of $\text{O}(^1\text{D})+\text{HCl}(\nu) \rightarrow \text{ClO}(\nu')+\text{H}$ Reaction, **Int. J. Quant. Chem.**, **73**, 425-432.
- Child, M.S., 1991, Semiclassical with Molecular Application (Clarendon Press, Oxford).
- Clary, D.C., 1981, New Quantum Dynamics Approximation for Light-Heavy-Light Chemical Reaction in Three Dimensional Application to $\text{D}+\text{HCl}(\nu=0, j) \rightarrow \text{DCI}(\nu \leq 1, j)+\text{H}$, **Molec. Phys.**, **44**, 1067.
- Elkowitz, A.B. ve Wyatt, R.E., 1975, **J.Chem.Phys.**, **62**, 2504.
- Feit, M.D., Fleck, J.A. ve Steiger, A., 1982, Solution of The Schrödinger Equation by A Spectral Method, **J. Comp. Phys.**, **47**, 412.
- Gasiorowicz, S., 1974, **Quantum Physics**, University of Minnesota.
- Goldberger, M.L. ve Watson, K.M., 1964, **Collision Theory** (Willey, New York).
- Gordon, R.G., 1971, Quantum Scattering Using Piecewise Analytical Solutions, **Methods in Comp. Phys.**, **10**, 81.

- Göğtaş, F. ve Bulut, N., 2002, A Quantum Wave Packet Study of Three Dimensional Inelastic Scattering: $He+H_2(v, j) \rightarrow He+H_2(v', j')$, **J. Molec. Phys.** **1**, 1-7.
- Göğtaş, F. ve Kolsuz, N., 1991, Quantum Calculations of Harmonic-Vibrational Transition Probabilities in Collinear $X_2Y_2+X_2Y_2$ Collisions, **Int. J. Phys. A**, **6**, 26, 4686.
- Göğtaş, F., 1995, Time-Dependent Quantum Dynamics of Reactive Scattering: LiHF LiFH, University of Bristol, **Doktora Tezi**.
- Göğtaş, F., Balint-Kurti, G.G. ve Marston, C.C., 1994, Fgheven: Solution of The One-Dimensional Schrödinger Equation, **QCPE**, **14**, 19.
- Göğtaş, F., Balint-Kurti, G.G. ve Marston, C.C., 1997, The Fourier Grid Hamiltonyen Method Based On Even Grid Numbers, **Tr. J. Phys.**, **21**, 923-929.
- Göğtaş, F., Balint-Kurti, G.G. ve Offer, A.R., 1996, Quantum Mechanical Tree Dimensional Wave Packet Study Of The $Li+HF \rightarrow LiF+H$ Reaction, **J.Chem.Phys.**, **104**(20), 7927- 7939.
- Hirst, D.M., 1985, **Potential Energy Surfaces** (Taylor & Francis, London and Philadelphia).
- Iung, C. ve Leforestier, C., 1991, **Comput. Phys. Commun.**, **63**, 135.
- Jackson, B. ve Metiu, H., 1987, **J.Chem.Phys.**, **86**, 1026.
- Joseph, T. ve Manz, J., 1993, **Mol. Phys.** **58**., 1149.
- Jörg, A., Degli-Esposti, A. ve Werner, H.J., 1990, **J.Chem.Phys.**, **93**, 8757.

- Kosloff, D. ve Kosloff, R., 1983, A Fourier Method Solutions for The Time Dependent Schrödinger Equations as A Tool in Molecular Dynamics, **J.Comput.Phys.**, **52**, 35.
- Kosloff, R., 1988, **J.Chem.Phys.**, **92**, 35.
- Kosloff, R., 1988, Time Dependent Quantum Mechanical Methods for Molecular Dynamics, **J.Chem.Phys.**, **52**, 35.
- Kosloff, R. ve Tal-Ezer, H., 1984, An Accurate and Efficient Scheme for Propagation the Time Dependent Schrödinger Equation, **J.Chem.Phys.**, **81**, 9.
- Krems, R.V., 2000, Quasiresonant Vibration-to-Rotation Energy Transfer in Collisions of Diatomic Molecules With Atoms –A Quantum Mechanical Study, Göteborg University, **Doktora Tezi**,
- Kulender, K.C., 1978, **J.Chem.Phys.**, **69**, 5064.
- Kulender, K.C. ve Heller, E.J., 1978, Collisions Induced Dissosation in Collinear H+H₂: Quantum Mechanical Probabilities Using the Time Dependent Wave Packet Approach, **J.Chem.Phys.**, **69**, 2439.
- Kupperman, A., 1971, Proc.Conf. Potential Energy Surf. Chem. U.C. Santa Cruz, **Electronic And Atomic Collisions, Proceedings Of VII cpeac**, **3**, 121.
- Kupperman, A. ve Hipes, P.G., 1986, Three Dimensional Quantum Mechanical Reactive Scattering Hyperspherical Coordinates, **J.Chem.Phys.**, **84**, 5962.
- Leforestier, C., 1991, Grid Representantation of Rotating Triatoms, **J.Chem.Phys.**, **94**, 6389-6397.

- Leforestier, C., Bisseling, R., Cerjan, C., Feit, M.D., Friesner, R., Geldberg, A., Hammerich, A., Jolicard, G., Karrlein, W., Mayer, H.D., Lipkin, N., Roncero, O. ve Kosloff, R., 1991, **J. Comput. Phys.**, **94**, 59.
- Leforestier, C. ve Wyatt, R.E., 1983, **J.Chem.Phys.**, **78**, 2334.
- Light, J.C., Hamilton, I.P. ve Lill, J.V., 1985, Generalized Discrete Variable Approximation in Quantum Mechanics, **J.Chem.Phys.**, **82**, 1400.
- Lin, S.Y., Han, K.L. ve Zhang, Z.H., 2000, Time-Dependent Wavepacket for $O(^1D)+HCl(v_0=0, j_0=0)$ Reaction, **Phys. Chem. Chem. Phys.**, **2**, 2529-2534.
- Mahaparata, S. ve Sathyamurty, N., 1997, Negative Imaginary Potentials in Time-Dependent Quantum Molecular Scattering, **J.Chem.Phys.**, **93**, 773-779.
- Marković, N. ve Billing, G.D., 1992, **J.Chem.Phys.**, **97**, 8201.
- Marston, C.C. ve Balint-Kurti, G.G., 1989, **J. Chem. Phys.**, **91**, 3571-3576.
- Marston, C.C., Balint-Kurti, G.G. ve Dixon, R.N., 1991, **Theo. Chim. Acta.**, **79**, 313.
- Martinez, T., Hernandez, M.L., Alvarino, J.M., Lagana, A., Aoiz, F.J., Menendez, M. ve Verdasco, E., 2000, Quasiclassical Trajectory Simulation of the $O(^1D)+HCl \rightarrow OH+Cl$, $ClO+H$ Reactions on an Improved Potential Energy Surface, **Phys. Chem. Chem. Phys.**, **2**, 589-597.
- Mazur, J. ve Rubin, R.J., 1959, **J.Chem.Phys.**, **31**, 1395.
- McCullough, E.A. ve Wyatt, R.E., 1969, **J.Chem.Phys.**, **51**, 1253.
- McCullough, E.A. ve Wyatt, R.E., 1971, **J.Chem.Phys.**, **54**, 3578.

- McCurdy, C.W. ve Stroud, C.K., 1991, **Comput. Phys. Comm.**, **63**, 323.
- Mcguire, P., 1975, **J.Chem.Phys.**, **62**, 525.
- Mcguire, P. ve Kouri, D.J., 1974, **J.Chem.Phys.**, **60**, 2488.
- Middleton, P.B. ve Wyatt, R.E., 1972, **J.Chem.Phys.**, **56**, 2720.
- Mott, N.F. ve Massey, H.S.W., 1965, The Theory of Atomic Collisions, Oxford University Press: London.
- Neuhauser, D. ve Baer, M., 1989, The Time Dependent Schrödinger Equation: Application of Absorbing Boundary Condition, **J.Chem.Phys.**, **90(8)**, 4351.
- Nobusada, K., Moribayashi, K. ve Nakamura, H., 1997, Quantum Dynamics of $O(^3P)+HCl \rightarrow OH+Cl$ Effects of Reagent Rotational Excitation, **J. Cem. Soc., Faraday Trans.**, **93**, 721-726.
- Nobusada, K., Nakamura, H., Lin, Y. ve Ramachandran, B., 2000, Quantum Reaction Dynamics of $O(^3P)+HCl$ on a new *ab initio* Potential Energy Surface, **J. Cem. Phys.**, **113**, 1018-1026.
- Nobusada, K., Tolstikhin, O.I. ve Nakamura, H., 1998, Quantum Mechanical Elucidation of Reaction Mechanisms of Heavy-Light-Heavy Systems: Role of Potential Ridge, **J. Cem. Phys.**, **108**, 8922-8930.
- Orel, A.E. ve Kulander, K.C., 1988, **Chem. Phys.Lett.**, **146**, 428.
- Pack, R.T., 1973, Space-Fixed vs Body-Fixed Axes in Atom-Diatomic Molecule Scattering. Sudden Approximation, **J.Chem. Phys.**, **60**, 633-639.

- Pack, R.T. ve Parker, G.A., 1987, Quantum Reactive Scattering in Three Dimensional Using Hyperspherical (Aph) Coordinates Theory, **J.Chem. Phys.**, **87**, 3888-3919.
- Park, T.J. ve Light, T.J., 1986, Unitary Quantum Time Evolution by Iterative Lanczos Reduction, **J.Chem., Phys.** **85**, 5780.
- Piermarini, V., Balint-Kurti, G.G., Gray, S.K., Göğtaş, F., Lagana, A. ve Hernandez, M.L., 2001, Wave Packet Calculation of Cross Sections, Product State Distribution, and Branching Ratios for the $O(^1D)+HCl$ Reaction, **J. Phys. Chem. A** **105**, 5743-5750.
- Ranking, C.C. ve Light, J., 1969, **Chem.Phys. Lett.**, **51**, 1701.
- Reid, J.P., Simpson, S.J.S.M. ve Quiney, H.M., 1997, **J.Chem.Phys.**, **107**, 9929.
- Saxon, R.P. ve Light, J.C., 1972, **J.Chem.Phys.**, **56**, 3835.
- Schatz, G.C., Bowman, J. ve Kuppermann, A., 1973, **J.Chem.Phys.**, **58**, 4023.
- Schatz, G.C. ve Kuppermann, A., 1975, **J.Chem.Phys.**, **65**, 4642.
- Skokov, S. Tsuchida, T., Nanbu, S., Bowman, J.M. ve Gray, S.K., 2000, A Comparative Study of the Quantum Dynamics and Rate Constants of the $O(^1P)+HCl$ Reaction Described by two Potential Surfaces, **J. Chem. Phys.**, **113**, 227-236.
- Stephanie, L. ve Chapman, S., 1997, A Classical Trajectory Study of $O+HF \rightarrow OH+F$, **J. Phys. Chem. A.**, **101**, 2310-2315.
- Sun, Y., Judson, R.S. ve Kouri, D.J., 1989, **J.Chem.Phys.**, **90**, 241.
- Sun, Y., Mowrey, R.C. ve Kouri, D.J., 1987, **J.Chem.Phys.**, **87**, 339.

Taylor, J.R., 1972, The Quantum Theory of Nonrelativistic Collisions (Willey, New York).

Vibok, A. ve Balint-Kurti, G.G., 1992, **J.Phys.Chem.**, **96**, 8712-8719.

Wang, J.B. ve Scholz, T.T., 1998, **Phys. Rev. A.**, **57(5)**, 3554-3559.

Yinnor, A.T. ve Kosloff, R., 1983, **J.Chem.Phys.**, **84**, 5962.

Zare, R.N., 1988, Angular Momentum, John Wiley and Sons, Inc.

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.

Zhang, J.Z.H., 1989, **Chem.Phys.Lett.**, **160**, 417.