

T.C

FIRAT ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**REAKTİF OLMAYAN $C(^1D_1) + H_2$ ÜÇ-BOYUTLU
SAÇILMASINDA GEÇİŞ OLASILIKLARI VE TESİR
KESİTLERİNİN HESAPLANMASI**

Mehtap DEMİR

Tez Yöneticisi:

Prof. Dr. Fahrettin GÖKTAŞ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

FİZİK ANABİLİM DALI

ELAZIĞ, 2006

T.C.

FIRAT ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**REAKTİF OLMAYAN $C(^1D_1) + H_2$ ÜÇ-BOYUTLU
SAÇILMASINDA GEÇİŞ OLASILIKLARI VE TESİR
KESİTLERİNİN HESAPLANMASI**

Mehtap DEMİR

Yüksek Lisans Tezi

Fizik Anabilim Dalı

Bu tez, tarihinde aşağıda belirtilen jüri tarafından oybirliği /oyçokluğu ile başarılı / başarısız olarak değerlendirilmiştir.

Danışman:

Üye:

Üye:

Üye:

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

İÇİNDEKİLER

ŞEKİLLER LİSTESİ.....	I
ÖZET.....	II
ABSTRACT.....	III
1. GİRİŞ	1
2. SAÇILMA OLAYLARINDA TEMEL KAVRAMLAR	3
3. KUANTUM MEKANİKSEL REAKSİYON DİNAMİĞİ.....	10
3.1. ZAMANA BAĞLI SCHRÖDİNGER DENKLEMİ İÇİN ÇÖZÜM METOTLARI.....	16
3.1.1. İkinci Dereceden Diferansiyel Metodu	16
3.1.2. Operatör Ayırma Metodu.....	18
3.1.3. Chebychev Polinomları Açılım Metodu	19
3.1.4. Reel Dalga Paketi Metodu	22
4. $A+BC(v,j)$ İNELASTİK SAÇILMA PROBLEMİ.....	26
4.1. Born-Oppenheimer Yaklaşımı	26
4.2. Zamandan Bağımsız Analiz	29
4.2. Zamana Bağlı Analiz	32
5. $C(^1D)+H_2$ İNELASTİK SAÇILMASI	36
6. SONUÇLAR VE TARTIŞMA	39
KAYNAKLAR	54

ŞEKİLLER

Şekil 2.1. Genel bir reaksiyon için potansiyel bariyerinin reaksiyon koordinatına göre değişimi

Şekil-2.2. Saçılmanın genel bir tasviri

Şekil-3.1. Jacobi koordinat sistemi

Şekil-5.1 Potansiyel enerji yüzeyinin üç boyutlu ve kontur çizimi

Şekil-5.2. $C(^1D) + H_2$ reaksiyonu için minimum enerji yolu

Şekil-6.1. Potansiyel enerji yüzeyi üzerinde koordinat parametreleri

Şekil-6.2. $C(^1D) + H_2(v = 0, j = 0) \rightarrow C(^1D) + H_2(v' = 0, j')$ inelastik saçılma geçiş ihtimaliyetleri.

Şekil-6.3. $C(^1D) + H_2(v = 0, j = 1) \rightarrow C(^1D) + H_2(v' = 0, j')$ inelastik saçılma geçiş ihtimaliyetleri.

Şekil-6.4. $C(^1D) + H_2(v = 0, j = 2) \rightarrow C(^1D) + H_2(v' = 0, j')$ inelastik saçılma geçiş ihtimaliyetleri

Şekil-6.5. $C(^1D) + H_2(v = 0, j = 0) \rightarrow C(^1D) + H_2(v')$ inelastik saçılma geçiş ihtimaliyetleri.

Şekil-6.6. $C(^1D) + H_2(v = 0, j = 1) \rightarrow C(^1D) + H_2(v')$ inelastik saçılma geçiş ihtimaliyetleri.

Şekil-6.7. $C(^1D) + H_2(v = 0, j = 2) \rightarrow C(^1D) + H_2(v')$ inelastik saçılma geçiş ihtimaliyetleri.

Şekil-6.8. $C(^1D) + H_2(v = 0, j) \rightarrow C(^1D) + H_2$ kısmi diferansiyel tesir kesitleri

Şekil-6.9. $C(^1D) + H_2(v = 0, j = 0) \rightarrow C(^1D) + H_2(v' = 0, j')$ reaksiyonu için dönme kuantum seviyesi dağılımları.

Şekil-6.10. $C(^1D) + H_2(v = 0, j = 1) \rightarrow C(^1D) + H_2(v' = 0, j')$ reaksiyonu için dönme kuantum seviyesi dağılımları.

Şekil-6.11. $C(^1D) + H_2(v = 0, j = 2) \rightarrow C(^1D) + H_2(v' = 0, j')$ reaksiyonu için dönme kuantum seviyesi dağılımları.

Şekil-6.12. $C(^1D) + H_2$ İnelastik saçılması için toplam tesir kesitlerinin enerjiye göre değişimi.

Şekil-6.13. $C(^1D) + H_2$ İnelastik saçılması için reaksiyon hızının sıcaklığa göre değişimi

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

REAKTİF OLMAYAN $C(^1D) + H_2$ ÜÇ-BOYUTLU SAÇILMASINDA GEÇİŞ OLASILIKLARI VE TESİR KESİTLERİNİN HESAPLANMASI

Mehtap DEMİR

Fırat Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Fizik Anabilim Dalı

2006, Sayfa : 59

Bu çalışmada zamana bağlı Schrödinger denkleminin çözümüne dayanan kuantum dalga paketi metodu, üç boyutta $C(^1D) + H_2(v, j) \rightarrow C(^1D) + H_2(v', j')$ inelastik saçılma problemine uygulandı.

Bölüm 1 de zamana bağlı kuantum dinamiği genel olarak ele alınmış ve ilgili literatür verilmiştir. İkinci bölümde, reaksiyon kinetiği ile ilgili temel kavramlar ve fiziksel anlamları özetlenmiştir. Üçüncü bölümde reaksiyon dinamiğinde kullanılan zamandan bağımsız ve zamana bağlı hareket denklemleri genel olarak ele alınmış ve zamana bağlı Schrödinger denklemi için çözüm metotları verilmiştir. Dördüncü bölümde, $A+BC(v, j)$ inelastik saçılma problemi için üç boyutta zamandan bağımsız ve zamana bağlı kuantum mekaniksel hareket denklemleri çıkartılmış ve denklemlerin çözümünden kuantum seviyeleri arasındaki geçiş olasılıkları için ifadeler elde edilmiştir. Beşinci ve altıncı bölümlerde ise $C+H_2(v, j)$ inelastik saçılması için elde edilen sonuçlar tartışılmıştır.

Bu çalışmada Schrödinger denklemi Kosloff tarafından geliştirilen Chebychev açılımı metodu ile çözüldü. Hamiltonyen operatörünün dalga fonksiyonu üzerindeki etkisi Fourier Dönüşümü ve Kesikli Değişken Gösterimi teknikleri yapıldı. Dalga paketi Fourier Grid metodu ile analiz edilerek bireysel kuantum seviyeleri arasındaki geçiş olasılıkları hesaplandı. J-kaydırma tekniği kullanılarak $J>0$ durumları için diferansiyel tesir kesitleri hesaplandı. Bütün J kuantum durumları üzerinden diferansiyel tesir kesitleri toplanarak toplam tesir kesitleri elde edildi ve toplam tesir kesitlerinin Boltzmann dağılımına göre ortalaması alınarak saçılma hız sabitleri elde edildi.

Anahtar Kelimeler: İnelastik Saçılma, Hamiltonyen Operatörü, Tesir Kesitleri.

ABSTRACT

Master Thesis

THE CALCULATION OF TRANSITION PROBABILITIES AND CROSS SECTIONS FOR THREE-DIMENSIONAL NONREACTIVE SCATTERING OF $C(^1D) + H_2$

Mehtap DEMİR

Firat University

Graduate School of Science and Technology

Department of Physics

2006, Page: 59

In this study, quantum wave packet method based on the solution of the time-dependent Schrödinger equation was applied to three dimensional $C(^1D) + H_2(v, j) \rightarrow C(^1D) + H_2(v', j')$ inelastic scattering.

In section 1, quantum reaction dynamics has been discussed in general and recent works done have been summarized. In section 2, some basic concepts related to reaction kinetics have been discussed. In section 3, quantum time-independent and time-dependent equations of motion have been derived and the methods for the solution of the time-dependent Schrödinger equation have been explained in details. In section 4, three dimensional quantum mechanical equations of motion for $A+BC(v,j)$ inelastic scattering have been derived and from the solutions of these equations, the expressions for the state-to-state inelastic transition probabilities have been obtained. In sections 5 and 6, the time-dependent quantum wave packet method has been applied to $C+H_2(v,j)$ inelastic scattering problem and the results obtained have been discussed.

In this study, the Schrödinger equation has been solved in terms of complex Chebychev polynomials as proposed by Kosloff. The operation of the Hamiltonian operator on the wave function has been performed by Fourier Transformation and Discrete Variable Representation techniques. The Fourier Grid analysis method has been used to analyze the final wave function and extract the transition probabilities from it. The partial cross sections for $J>0$ have been estimated by J-Shifting method. The integral cross sections have been calculated by summing the partial cross sections over all J states and the thermal rate constants were calculated by Boltzmann averaging of the integral cross sections over all energies.

Keywords: Inelastic Scattering, Hamiltonian Operation, Cross Sections.

1. GİRİŞ

Atom-molekül veya molekül-molekül etkileşmelerini incelemek için birçok teorik metot geliştirilmiştir. Bu metotlar gelişme sırasına göre Klasik, Yarı- Klasik ve Kuantum Metotları adı altında üç temel grupta toplanmıştır.

Klasik metotta, kimyasal reaksiyonların, bütün atom ve moleküllerin hareketleri (öteleme, titreşim ve dönme) klasik mekaniğin kanunlarına göre incelenir. Çeşitli başlangıç şartları için Newton'un hareket denklemleri çözülür. Böylece bütün başlangıç durumları üzerinde ortalama alınarak bazı fiziksel büyüklükler (toplam tesir kesitleri ve reaksiyon hız sabitleri) elde edilmektedir [1]. Kimyasal reaksiyonlar temelde kuantum mekaniksel oldukları için tünel olayı ve sıfır nokta enerjisinin etkisi gibi temel özelliklerin klasik metot ile açıklanması mümkün değildir.

Yarı-klasik metotta, bir takım kuantum mekaniksel özellikler hesaba katılır ancak klasik yörünge metodunun basit çözüm tekniğinden de faydalanılır. Bu nedenle yarı-klasik metotta atom veya moleküllerin öteleme hareketleri klasik olarak, titreşim ve dönme hareketleri ise kuantum mekaniksel olarak ele alınmaktadır [2].

Oysaki tamamen kuantum mekaniksel olan saçılma problemlerinin tamamen kuantum mekaniksel teorilere dayanan metotlarla incelenmesi gerekir. Fakat kuantum mekaniksel sayısal incelemeler genellikle bilgisayarların gelişimine paralel olarak ilerlemektedir [3, 4].

Zamandan bağımsız kuantum metodu uzun yıllar reaksiyon kinetiğini çalışmak için tek alternatif olmuştur ve bu metotla daha ziyade hafif atomları (H, He, Li, gibi) içeren sistemler çalışılmıştır. 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. Ancak bu metotta, reaksiyona giren

atomların kütleleri ve sayıları arttıkça daha çok baz vektörlerinin kullanılması gerekir. Bu ise Hamiltonyen matrisinin boyutunu arttırır 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 birçok sistem için tam olarak çözülebilmektedir [5, 6].

1950'li yıllarda reaksiyon tesir kesitlerinin hesaplanması için atom-iki atom reaksiyonlarına dayanan birçok çalışma yapılmıştır. Genelde, yarı-deneysel potansiyellerin kullanıldığı ve zamandan bağımsız Schrödinger denkleminin çözümüne dayanan bu çalışmaların çoğunda atomların bir doğru üzerinde (tek boyutlu, kolinear) bir model sistemi dikkate alınmıştır. Geliştirilen yaklaşımların hemen hemen tamamı en basit sistem olan $H + H_2$ sistemine uygulanmıştır [7-12]. Kolinear olmayan durumlarda ise, yüksek-küresel koordinatların kullanımına dayanan ve sadece güçlü etkileşme bölgesindeki kuantum mekanik olayların incelenebildiği metotlar geliştirilmiştir [13]. Baer ve Kouri integral denklem metodunu geliştirmiş ve üç boyutta basit bir atom-iki atom sistemine uygulamıştır [14]. Üç boyutta $H + H_2$ reaksiyonu, genelde Kapalı Kuplaj (Close-Coupling) denklemleri kullanılarak bir çok araştırmacı tarafından incelenmiştir [15-17].

20. yüzyılın sonlarında zamana bağlı Schrödinger denkleminin de kimyasal reaksiyonlar için çözülebileceğini ve bu yeni metodun, zamandan bağımsız kuantum metotlarına göre pek çok avantajlarının olduğu gösterildi [18]. Zamana bağlı kuantum metodu, bir başlangıç değer problemi olan zamana bağlı Schrödinger denkleminin çözümüne dayanır. Bir başlangıç değer problemi olması problemin çözümünü basitleştirirken ayrıca dinamiksel bir değişken olan zamanı içermesi zamandan bağımsız metoda göre oldukça kapsamlı bilgiler vermesini sağlamaktadır.

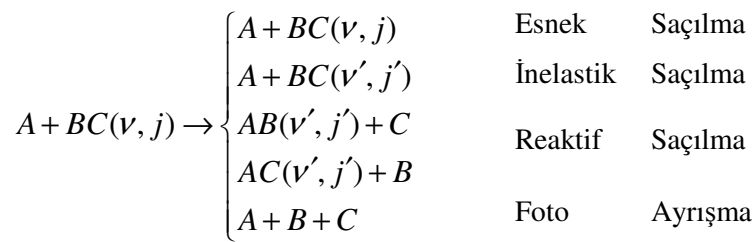
Kimyasal reaksiyonlar için zaman bağlı Schrödinger denklemi bir model potansiyel kullanılarak ilk olarak Mazur ve Rubin tarafından çözülmüştür [19]. Daha sonra zamana bağlı kuantum dinamiği Mc. Collough ve Wyatt tarafından kolinear bir reaksiyona uygulandı [20]. Zamana bağlı kuantum metodundaki asıl gelişme Fourier dönüşüm metodunun Kosloff tarafından

kullanılması ile olmuştur [18]. Kosloff ve Tal- Ezer zamana bağlı Schrödinger denklemini çözmek için kompleks Chebychev polinomlarının kullanımına dayanan bir çözüm geliştirmişlerdir [21]. Ancak Chebychev polinomları cinsinden açılım metodunun ağır atomları veya üçten fazla atom ihtiva eden sistemlere uygulanması pratikte çok zordur. Bu zorlukların başında özellikle çok büyük bilgisayar zamanı ve hafızası gereksinimi gelmektedir. Bu zorlukları ortadan kaldırmak için son zamanlarda yaygın olarak kullanılmaya başlanan ve dalga fonksiyonun sadece reel kısmının yayılımına dayanan bir metot Gray ve Balint Kurti tarafından geliştirilmiştir [22].

2. SAÇILMA OLAYLARINDA TEMEL KAVRAMLAR

Reaksiyon kinetiğinin en önemli amaçlarından biri kimyasal reaksiyonlar (esnek saçılma, inelastik saçılma, reaktif saçılma ve foto ayrışma) için reaksiyon olasılıkları, tesir kesitleri ve reaksiyon hız sabitlerini hesaplamak, reaksiyonun geçiş durumu için bilgi edinmek, bunlarla ilgili teori ve algoritmalar geliştirmek ve oldukça pahalı olan deneysel çalışmalara alternatif bilgi kaynağı geliştirmektir [23].

Gelen atomun öteleme enerjisine bağlı olarak bir A atomu ile bir BC molekülü arasındaki etkileşme



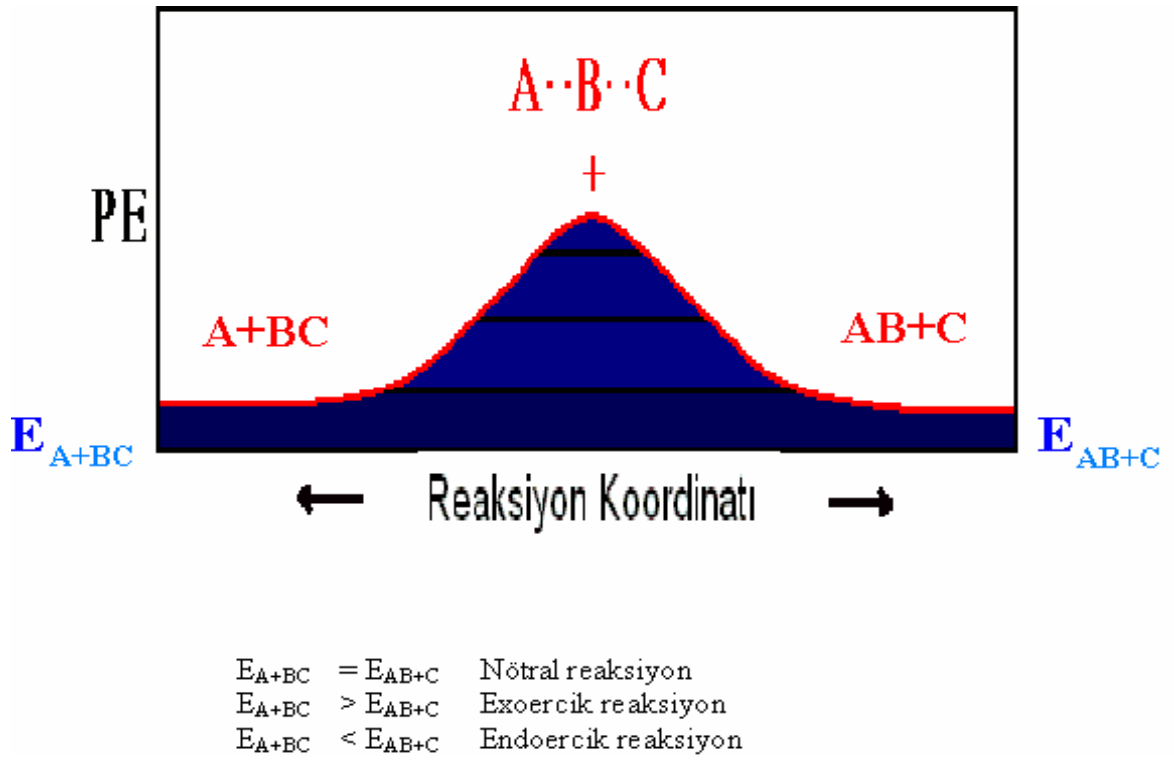
olmak üzere dört farklı şekilde meydana gelebilir. Kimyasal reaksiyonda gelen atomun enerjisi hedef molekülün kimyasal bağını koparacak kadar büyük değilse esnek veya inelastik saçılma meydana gelir. Gelen atomun enerjisinin hedef molekülün enerjisini koparacak kadar büyük olması

halinde reaktif saçılma veya foto-ayırışma oluşur. Reaktif saçılmada bağın bozulması ile gelen atom, moleküldeki atomlardan biri ile yeni bir bağ oluşturur. Foto-ayırışma olayında ise bağın kopmasıyla molekül parçalanır [24].

Bir kimyasal reaksiyonun bu olaylardan hangisi ile sonuçlanacağı şekil-2.1’de gösterildiği gibi potansiyel enerji yüzeyinin reaksiyona göstereceği bariyere bağlıdır. Buna göre A atomu BC molekülüne yaklaşıncı bir potansiyel engeli ile karşılaşacaktır. Klasik olarak eğer A atomunun enerjisi potansiyel engelini aşacak büyüklükte ise reaktif saçılma veya foto-ayırışma meydana gelebilir. A atomunun enerjisi bariyeri aşabilecek büyüklükte değilse potansiyel engelinden geri yansıyacak dolayısıyla esnek ve inelastik saçılma olaylarından biri oluşacaktır. Elastik saçılmada kinetik enerji korunur ancak gelen parçacık yön değiştirir. İnelastik saçılma çarpışan parçacıkların iç enerjilerinde değişime sebep olur. Reaktif saçılmada ise çarpışmadan önceki moleküler bağlar bozulur ve yeni bağlar oluşur.

Temel bir kimyasal reaksiyon $A+BC \rightarrow [A..B..C] \rightarrow AB+C$ şeklinde şekil-2.1’de olduğu gibi gösterilebilir. Burada $A+BC$ giriş (reaktant) kanalı, $AB+C$ çıkış (ürün) kanalı adını alır. $[A..B..C]$ ise geçiş durumu (transition state) olarak adlandırılır. Klasik olarak eğer $A+BC$ sisteminin asimptotik enerjisi, $AB+C$ sisteminin asimptotik enerjisinden daha yüksek ise reaksiyon ekzotermik (ısı veren), daha düşük ise reaksiyon endotermik (ısı alan) reaksiyon adını alır. Ancak kuantum mekaniğinde sistemin sıfır nokta enerjisine göre değerlendirme yapılmaktadır. Buna göre $A+BC$ sisteminde asimptotik enerji (A atomu sonsuz uzaklıkta iken BC molekülünün sıfır nokta enerjisi), $AB+C$ sisteminin asimptotik enerjisinden (C atomu sonsuz uzakta iken AB molekülünün sıfır nokta enerjisi) daha yüksek ise reaksiyon ekzoercik (enerji salan), daha düşük ise reaksiyon endoercik (enerji soğuran) reaksiyon adını alır.

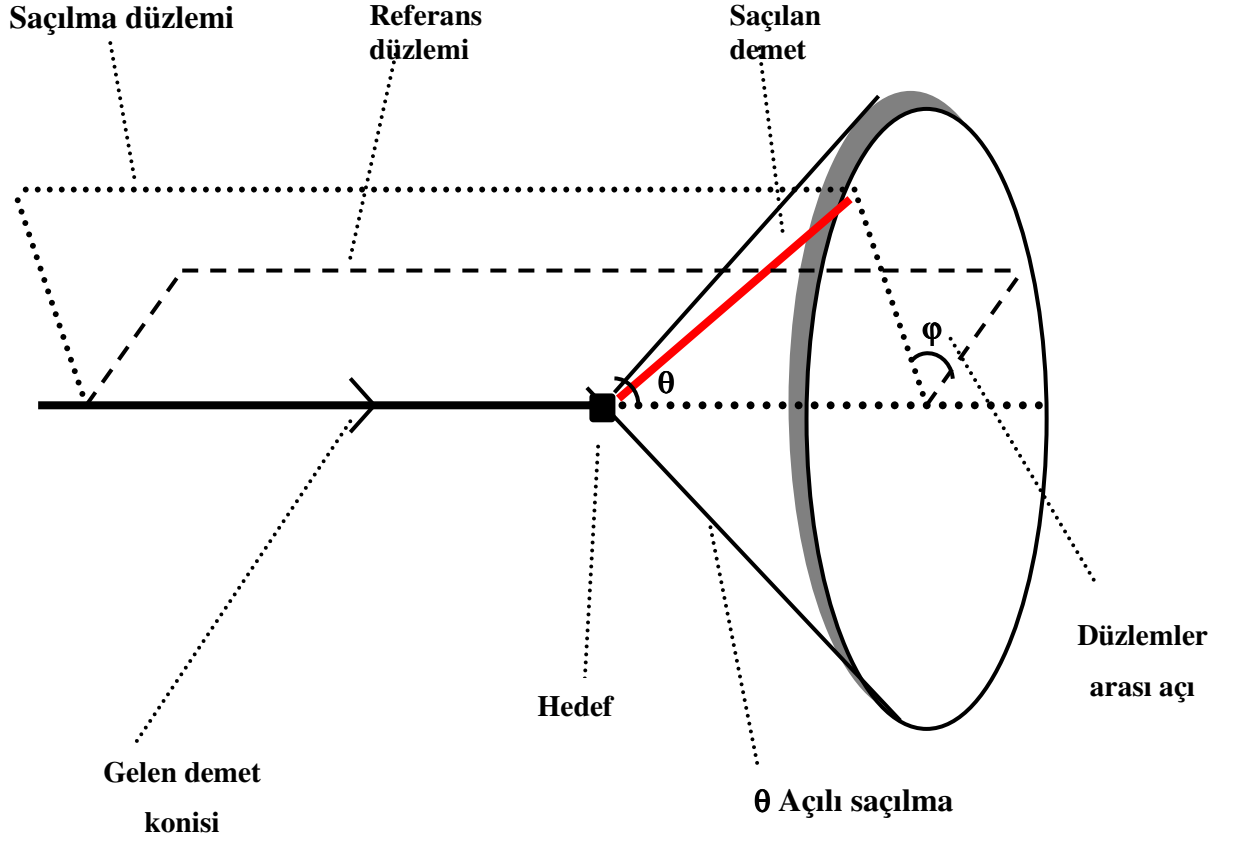
Günümüzde atom ve moleküllerin yapısı spektroskopik metotlarla incelenmektedir. Spektroskopi ise genel olarak enerji alış verişi veya saçılma prensibine dayanır. Bu nedenle saçılma olayının kuantum mekaniksel teorisinin bilinmesi, spektroskopik olayların anlaşılması için önemlidir [25].



Şekil 2.1. Genel bir reaksiyon için potansiyel bariyerinin reaksiyon koordinatına göre değişimi

Merkezcil bir potansiyel alanı içerisinde saçılmayı matematiksel olarak inceleyelim. $r = \infty$ 'da $V=0$ olan bir potansiyel alanına giren bir parçacık, potansiyel alanının uyguladığı itme veya çekmeye göre düzgün doğrusal hareketini değiştirir. Parçacığın merkeze geliş ve gidiş doğrultuları arasındaki açı sıfırdan farklı ise tanecik saçılmaya uğramıştır denir.

Klasik olarak bir saçılma problemini incelerken saçılmayı tasvir eden Şekil.2.2'den yararlanılabilir. Burada saçılma tesir kesiti bir kuvvet merkezinden saçılmaya uğrayan parçacıkların açısal dağılımının bir ölçüsüdür.



Şekil-2.2. Saçılmanın genel bir tasviri

Gelen parçacıkların her birinin momentumu P ve parçacıkların gidiş yönü z -ekseni olarak alınsın. Saçılma olayını gözlemek amacıyla kullanılan bir dedektör (saptayıcı), kutupsal koordinatları $r = (r, \theta, \phi)$ olan bir noktaya konulmuş olsun. Genellikle her dedektörün etkin bir kesit alanı vardır. Bu etkin alana dS dersek bunun gördüğü katı açı,

$$d\Omega = \frac{dS}{r^2} = \sin \theta d\theta d\phi \quad (2.1)$$

bağıntısıyla verilir. Saçılma sonucu parçacıklar her yönde kararlı bir şekilde saçılacaklardır. Bu durumda deneysel olarak tesir kesiti [26]

$$\sigma(\theta) = \frac{d\sigma}{d\Omega} = \frac{\text{Birim zamanda } d\Omega \text{ açısı içine saçılan parçacık sayısı}}{\text{Birim zamanda birim kesitten gelen parçacık sayısı}}$$

bağıntısıyla tanımlanır. Başka bir deyişle diferansiyel tesir kesiti, $\frac{d\sigma}{d\Omega}$, birim katı açı başına saçılan akının gelen akıya oranıdır. Diferansiyel tesir kesitinin tüm açılar üzerinden integrali alınırsa

$$\begin{aligned} \sigma &= \int \frac{d\sigma}{d\Omega} d\Omega = \int_0^\pi \int_0^{2\pi} \frac{d\sigma}{d\Omega} \sin \theta d\theta d\phi \\ &= 2\pi \int_0^\pi \sigma(\theta) \sin \theta d\theta \end{aligned} \quad (2.2)$$

şeklinde toplam tesir kesiti elde edilir. Diferansiyel tesir kesiti birimi, alan birimi ile aynıdır ve θ ve ϕ yönünde saçılan parçacıkların hedef (saçıcı) üzerinde gördükleri yüzeyin alanına eşittir [27].

Kuantum mekaniksel olarak, tek kanallı saçılma için tesir kesiti gelen bir düzlem dalga ($\Psi_{gel.}$) ve saçılan küresel bir dalga ($\Psi_{saç.}$) göz önünde tutularak türetilir. r saçıcıya olan uzaklık olmak üzere toplam dalga fonksiyonu

$$\begin{aligned} \Psi &= \Psi_{gel.} + \Psi_{saç.} \\ &= \exp(ikz) + f(\theta, \phi) \frac{\exp(ikr)}{r} \end{aligned} \quad (2.3)$$

olarak yazılabilir. Burada $f(\theta, \phi)$ saçılma genliğidir. k dalga sayısı, $k^2 = 2\mu E / \hbar^2$ ifadesinden E enerjisine ve μ indirgenmiş kütleyle bağlıdır. Kuantum mekaniksel olarak diferansiyel tesir kesiti,

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \frac{j_{saç}}{j_{gel}} \quad (2.4)$$

ile verilir. Burada $j_{saç}$ ve j_{gel} sırasıyla saçılan ve gelen olasılık akılarıdır. Olasılık akı yoğunluğu

$$j = \frac{i\hbar}{2\mu} [\Psi^* \nabla \Psi - \Psi \nabla \Psi^*] \quad (2.5)$$

ile verilir. Bu koşullar altında gelen akı $\frac{\hbar k}{\mu}$, her bir katı açısı başına saçılan akı $\frac{\hbar k}{\mu} |f|^2$ dir.

Diferansiyel tesir kesiti, $\frac{d\sigma}{d\Omega}$, birim katı açısı başına saçılan akının gelen akıya oranıdır ve

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \frac{j_{saç}}{j_{gel}} = |f(\theta, \phi)|^2 \quad (2.6)$$

ifadesiyle verilir [28]. Çoklu kanal saçılmasında ise, herhangi bir i . kanala gelen bir parçacığı tanımlayan dalga fonksiyonu Ψ_i ,

$$\Psi_i \approx \sum_j \frac{1}{(4\pi v_j)^{1/2}} (e^{-ik_j r \delta_{ij}} - S_{ij} e^{ik_j r}) \quad (2.7)$$

olarak yazılabilir. Burada toplam, tüm olası (açık) kanalları kapsar. N tane açık kanalı olan bir sistemin, Ψ_i dalga fonksiyonunun asimptotik davranışının belirlenmesi için, N tane S_{ij}

katsayısının bilinmesi gerekir. Böylece tüm sistemin dalga fonksiyonunu tanımlamak için $N \times N$ adet S_{ij} katsayılarının bilinmesi gerekir. Bu sabitler bir E enerjisinde sistemin saçılma matrisini oluştururlar. Bir birim matrisi olan S_{ij} saçılma matrisi, dalga fonksiyonunun bütün asimptotik davranışını tanımlar ve herhangi bir $i \rightarrow j$ geçişi için, olasılık genliği olarak adlandırılır. Böylece geçiş olasılığı veya kısmi diferansiyel tesir kesitleri

$$P_{i \rightarrow j}(E) = |S_{i \rightarrow j}(E)|^2 \quad (2.8)$$

şeklinde hesaplanabilir.

Eğer, tüm J değerleri için kısmi tesir kesitleri (reaksiyon olasılıkları) biliniyorsa; toplam (integral) tesir kesitleri, tüm J değerleri üzerinden bu kısmi diferansiyel tesir kesitlerinin toplanmasıyla

$$\begin{aligned} \sigma_{i \rightarrow j}(E) &= \frac{\pi}{k_i^2} \sum_{J=0}^{\infty} (2J+1) P_{i \rightarrow j}^J(E) \\ &= \frac{\pi}{k_i^2} \sum_{J=0}^{\infty} (2J+1) |S_{i \rightarrow j}^J - \delta_{ij}|^2 \end{aligned} \quad (2.9)$$

şeklinde elde edilir.

Hız sabiti, genel anlamda reaksiyona giren parçacıkların konsantrasyonunun veya ürünlerin konsantrasyonunun ya da reaksiyona girenlerden birinin konsantrasyonundaki değişimi olarak tanımlanır. Bir $A+B \rightarrow C$ reaksiyonu için reaksiyon hız sabiti

$$-\frac{d[n_A]}{dt} = -\frac{d[n_B]}{dt} = -\frac{d[n_C]}{dt} = \sum_{i,j} k_{i,j} [n_A] [n_B] \quad (2.10)$$

şeklinde yazılabilir [2]. Kuantum mekaniksel olarak termal hız sabitleri, Maxwell Boltzman dağılımına göre, tüm enerjiler (veya hız vektörleri) üzerinden toplam tesir kesitlerinin integre edilmesi ile elde edilir.

$$k(T) = \int_{v=0}^{\infty} E \sigma(E) f(E, T) dE \quad (2.11)$$

Burada $f(E, T)$, Maxwell Boltzman dağılımı fonksiyonudur. Bireysel kuantum seviyeleri arasındaki geçişlerde termal hız sabitleri

$$k_{i \rightarrow j}(T) = 4\pi \left(\frac{\mu}{2\pi kT} \right)^{3/2} \left[N_0 \int_{v=0}^{\infty} \sigma_{i \rightarrow j}(E) E^3 e^{-\mu v^2 / 2kT} dE \right] \quad (2.12)$$

ifadesiyle hesaplanırlar. Termal hız sabiti, her hangi bir sıcaklık değerinde, bir kimyasal reaksiyonun oluşum hızıdır. Bu nedenle, özellikle serbest radikalleri içeren reaksiyonlar için deneysel olarak saptanması zordur.

3. KUANTUM MEKANİKSEL REAKSİYON DİNAMİĞİ

Kuantum mekaniğinde temel hareket denklemi Schrödinger denklemidir. Schrödinger denklemi iki bilinmeyenli bir denklemdir. Bu denklem çözülerek hem ilgili sistemi temsil eden dalga fonksiyonu (özfonksiyon) hem de sistemin sahip olabileceği enerji değerleri (özdeğer) hesaplanır. Bir sistemi temsil eden dalga fonksiyonu hesaplandıktan sonra, o sistem ile ilgili hız, konum, enerji gibi bütün dinamiksel değişkenlerin ölçülebilir değerleri dalga fonksiyonundan elde edilirler. Zamandan bağımsız Schrödinger denklemi, R, r , ve θ bir A+BC reaksiyonunu temsil eden Jacobi koordinatlar olmak üzere, en basit şekilde

$$\hat{H}(R, r, \theta)\Psi(R, r, \theta) = E\Psi(R, r, \theta) \quad (3.1)$$

olarak ifade edilebilir. Denklemin çözümü için iki genel metot vardır. Bunlardan ilki ve en eski olanı zamandan bağımsız Schrödinger denkleminin tekrarlanan integrasyonuna dayanır. İkincisi ve son yıllarda en çok kullanılan metot ise Kapalı kuplaj metodudur. Bu metotta dalga fonksiyonu özellikleri iyi bilinen bazı fonksiyonlar (baz fonksiyonları) ve katsayılar cinsinden seriye açılır.

$$\Psi = \sum_i c_i \phi_i \quad (3.2)$$

Burada c_i 'ler açılım katsayılarını ve ϕ_i ler de $\hat{H}$ ile komutatif olan herhangi bir operatörün ortogonal özfonksiyonlarını göstermektedir. Denklem (3.2) denklem (3.1) de yerine yazılıp her iki taraf ϕ_j^* ile çarpılıp her iki taraf integre edilirse

$$\sum_i c_i \int \phi_j^* \hat{H} \phi_i d\tau = E \sum_i c_i \int \phi_j^* \phi_i d\tau \quad (3.3)$$

elde edilir. Bu denklemde integraller sırasıyla,

$$H_{ij} = \int \phi_j^* \hat{H} \phi_i d\tau \text{ Hamiltonyen matrisi} \quad (3.4)$$

$$K_{ij} = \int \phi_j^* \phi_i d\tau \text{ Örtüşme matrisi} \quad (3.5)$$

olarak adlandırılır. ϕ_i ler ortogonal baz fonksiyonları olduklarından örtüşme matrisi

$$K_{ij} = \int \phi_j \phi_i d\tau = \begin{cases} 1 & i = j \\ 0 & i \neq j \end{cases} \quad (3.6)$$

değerlerini alır. Böylece (3.4) denklemi

$$\sum_i c_i H_{ij} = E \sum_i c_i K_{ij} \quad (3.7)$$

şeklinde yazılır. Bu denklem düzenlenirse

$$\sum_i (H_{ij} - EK_{ij})c_i = 0 \quad (3.8)$$

olur. Bu denklem **Seculer Denklemi** olarak adlandırılmaktadır. Matris formunda Seculer denklemini elde etmek için i ve j 'ye değerler verilirse,

$j = 1$ için

$$(H_{11} - E)c_1 + H_{12}c_2 + H_{13}c_3 + \dots = 0$$

$j = 2$ için

$$H_{21}c_1 + (H_{22} - E)c_2 + \dots + H_{2j}c_j + \dots = 0$$

.....

$j = j$ için

$$H_{j1}c_1 + H_{j2}c_2 + \dots + (H_{jj} - E)c_j + \dots = 0$$

.....

denklem takımı elde edilir. Matris formunda bu denklem takımı

$$\begin{bmatrix} H_{11} - E & H_{12} & \dots & H_{1j} & \dots \\ H_{21} & H_{22} - E & \dots & H_{2j} & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ H_{j1} & H_{j2} & \dots & H_{jj} - E & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \end{bmatrix} \begin{bmatrix} c_1 \\ c_2 \\ \dots \\ c_j \\ \dots \end{bmatrix} = 0 \quad (3.9)$$

şeklinde ifade edilebilir. Burada c_j katsayılarının sıfır olması kabul edilemez. Dolayısıyla

$$\begin{vmatrix} H_{11} - E & H_{12} & H_{13} & \dots & H_{1j} & \dots \\ H_{21} & H_{22} - E & H_{23} & \dots & H_{2j} & \dots \\ H_{31} & H_{32} & H_{33} - E & \dots & H_{3j} & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ H_{j1} & H_{j2} & H_{j3} & \dots & H_{jj} - E & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \end{vmatrix} = 0 \quad (3.10)$$

olmalıdır. Bu denklem **Seculer determinantı** olarak adlandırılır. Buradan Seculer determinantının köklerinin enerji özdeğerlerini vereceği açıkça görülmektedir. Enerji özdeğerleri ($E_1, E_2, E_3, \dots$) bulunduğundan sonra herhangi bir özdeğere karşılık gelen özfonksiyonu hesaplamak için (3.10) denkleminde E yerine ilgili özdeğer yazılır. Örneğin E_1 özdeğerine karşılık gelen öz fonksiyon;

$$\begin{bmatrix} H_{11} - E_1 & H_{12} & \dots & H_{1j} & \dots \\ H_{21} & H_{22} - E_1 & \dots & H_{2j} & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ H_{j1} & H_{j2} & \dots & H_{jj} - E_1 & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \end{bmatrix} \begin{bmatrix} c_1 \\ c_2 \\ \dots \\ c_j \\ \dots \end{bmatrix} = 0 \quad (3.11)$$

denkleminde c_j katsayılarının hesaplanmasıyla belirlenir. Çoğu kuantum mekaniksel sistemler için seküler denklemindeki matrislerin boyutları basit bir bilgisayarda depolanamayacak kadar büyük değerler alır ve Hamiltonyen matrisinin köşegen hale getirilmesi imkânsızlaşır.

Diğer taraftan, zamana bağlı Schrödinger denkleminin çözümünde hem enerji özdeğerlerinin hem de özfonksiyonların eş zamanlı olarak hesaplanması gerekmez. Ayrıca zamana bağlı kuantum metodunda, zamandan bağımsız hesaplamalarda karşılaşılan büyük matrislerin köşegen hale getirilmesini içermez.

Bir A atomu ile BC molekülü arasındaki etkileşme problemini açıklayabilmek için üç boyutta zamana bağlı Schrödinger denklemi en genel haliyle

$$\hat{H}\psi(R, r, \theta, t) = i\hbar \frac{\partial \psi(R, r, \theta, t)}{\partial t} \quad (3.12)$$

ifadesiyle verilir. Burada, R, r ve θ Jacobi koordinatları olup şekil-3.1 de görüldüğü üzere R, A atomu ile bir BC molekülünün kütle merkezi arasındaki uzaklık; r, BC molekülünün atomları arasındaki mesafe ve θ iki vektör arasındaki açıdır. Üç boyutta Hamiltonyen operatörü kinetik ve potansiyel enerji operatörlerinin toplamı olarak

$$\hat{H} = T_R + T_r + T_\theta + V(R, r, \theta) \quad (3.13)$$

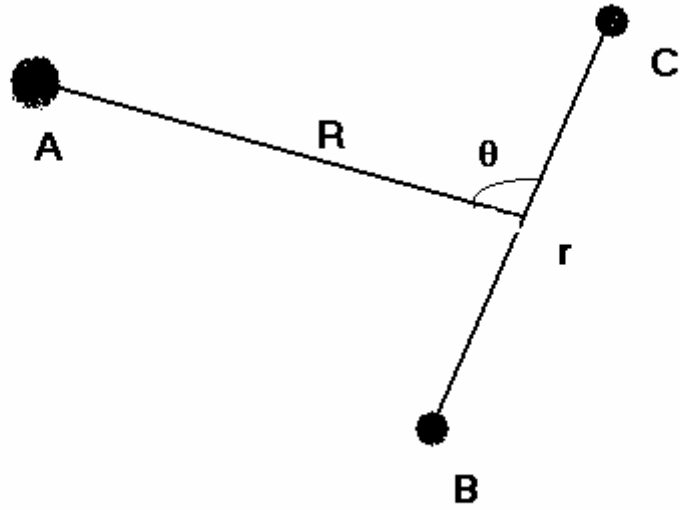
olarak yazılabilir. Burada T_R ve T_r radyal kinetik enerji, T_θ açısal kinetik enerji ve $V(R, r, \theta)$ potansiyel enerji operatörüdür. Herhangi bir $t+\Delta t$ anındaki dalga fonksiyonu, (3.12) denkleminin integre edilmesi ile

$$\psi(R, r, \theta, t + \Delta t) = e^{\left(-i\hat{H}\Delta t/\hbar\right)}\psi(R, r, \theta, t) \quad (3.14)$$

olarak hesaplanır. Denklem (3.14) deki üstel ifade bir Taylor serisi cinsinden açıldığında,

$$\psi(R, r, \theta, t + \Delta t) = \left[1 + \left(\frac{-i\hat{H}\Delta t}{\hbar} \right) + \frac{1}{2!} \left(\frac{-i\hat{H}\Delta t}{\hbar} \right)^2 + \dots \right] \psi(R, r, \theta, t) \quad (3.15)$$

ifadesi elde edilir. Bu denklemin pratikte kullanılması güç olmasına rağmen zamana bağlı Schrödinger denkleminin çözümünün Hamiltonyen operatörünün defalarca tekrarlanan operasyonunu içerdiğini göstermesi bakımından önemlidir [24].



Şekil-3.1. Jacobi koordinat sistemi

3.1. ZAMANA BAĞLI SCHRÖDİNGER DENKLEMİ İÇİN ÇÖZÜM

METOTLARI

Dalga fonksiyonunun zamana bağlı yayılımında iki önemli problemle karşılaşılır. 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 hesaplanması gereğidir. Günümüz koşullarında gelişmiş bilgisayarların kullanıma girmesi ile bu problemlerin çözümü büyük ölçüde mümkün olmuştur [29]. Zamana bağlı Schrödinger denkleminin Taylor serisi açılımı yoluyla çözülmesi pratik olarak mümkün değildir. Bunun başlıca sebebi, pratikte serinin belirli bir noktadan sonra kesilmesi gereklidir. Bu ise dalga fonksiyonunun sahip olması gereken zaman tersinirliği özelliğini ortadan kaldırdığı için fiziksel olarak uygun olmayan sonuçlar doğurur. Bu nedenle Zamana bağlı Schrödinger denkleminin çözümü için son 30 yılda değişik yaklaşımlar öne sürülmüştür.

3.1.1. İkinci Dereceden Diferansiyel Metodu

Aşkar ve Çakmak $\exp(-i\hat{H}\Delta t)$ operatörünün başlangıç dalga fonksiyonu üzerinde operasyonunun Taylor açılımından faydalanılarak yapılabileceğini ve bunun için üstel ifadede,

$$e^{-i\hat{H}\Delta t} = 1 - i\hat{H}\Delta t \quad (3.16)$$

şeklinde sadece birinci dereceden terimlerin kullanılmasının yeterli olacağını ifade etmişlerdir [30].

Burada Δt zaman adımı için üstel operatör

$$\hat{U}(\Delta t) = e^{-i\hat{H}\Delta t} \quad (3.17)$$

ve kompleks eşleniği

$$\hat{U}^+(\Delta t) = e^{iH \Delta t} \quad (3.18)$$

olmak üzere, $t + \Delta t$ ve $t - \Delta t$ anındaki dalga fonksiyonları

$$\psi(R, r, \theta, t + \Delta t) = \hat{U}(\Delta t)\psi(R, r, \theta, t) \quad (3.19)$$

$$\psi(R, r, \theta, t - \Delta t) = \hat{U}^+(\Delta t)\psi(R, r, \theta, t) \quad (3.20)$$

olarak yazılır. Denklem (3.19) ve (3.20) taraf tarafa çıkarılarak $e^{-iH \Delta t}$ ve $e^{iH \Delta t}$ terimleri Taylor serisine açılarak, birinci mertebeden sonraki terimler ihmal edildiğinde

$$\psi(R, r, \theta, t + \Delta t) = \psi(R, r, \theta, t - \Delta t) - 2i\hat{H}\Delta t\psi(R, r, \theta, t) \quad (3.21)$$

elde edilir. Eğer Hamiltonyen operatörü Hermityen ise ikinci dereceden yayılım metodunda hem dalga fonksiyonunun normu hem de enerji korunur. İkinci dereceden yayılım metodunda zaman

adımı Δt yeterince küçük ise $\Delta t \ll \frac{\hbar}{E_{\max}}$, çözümün kararlı olduğu ve pratikte $\Delta t \ll \frac{0,2\hbar}{E_{\max}}$ seçiminin

iyi sonuçlar verdiği ifade edilmektedir. Fakat Taylor serisi açılımındaki yüksek dereceden terimlerin ihmal edilmesinden dolayı hatalar zamanla artmaktadır.

Genellikle sayısal uygulamalarda zamana bağlı Schrödinger denkleminin çözümünde sonlu koordinat gridleri kullanılmaktadır. Halbuki dalga fonksiyonunun geniş yayılım zamanları için hesaplanması gerekir. Bu bakımdan sonlu bir gridin sonunda dalga fonksiyonunun yansımaları engellemek için negatif üstel sönümlü bir potansiyel kullanılır. Bu metotta böyle bir potansiyelin

kullanılması ile normdaki hata üstel olarak artmaktadır. Normalizasyonun artması kuantum fiziği postülatlarına aykırı bir durumdur.

3.1.2. Operatör Ayırma Metodu

Zamana bağlı Schrödinger denkleminin çözümüne ikinci bir alternatif, Feit ve arkadaşları tarafından geliştirilen operatör ayırma metodudur[31]. Bu metot Fourier dönüşüm yaklaşımına dayanır. $\hat{H}$ operatörü yerine $\hat{H} = \hat{T} + \hat{V}$ kullanılarak kinetik enerji ve potansiyel enerji operatörlerinin birer skaler operatör oldukları uzayda işlemler yapılmaktadır.

Operatör ayırma metodunda

$$\psi(R, r, \theta, t) = e^{-i(T+V)t} \psi(R, r, \theta, t = 0) \quad (3.22)$$

olarak yazılan dalga fonksiyonu ifadesinde, üstel ifade ayrılarak

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

şeklinde yazılır. Benzer şekilde potansiyel enerji operatörü de bölünebilir. Kinetik enerji operatörlerinin ayrılması ile t anındaki dalga fonksiyonu

$$\psi(R, r, \theta, t) = e^{-i(T/2)t} e^{-i(V)t} \psi(R, r, \theta, t = 0) \quad (3.23)$$

olarak ifade edilir. Böylece r ve R koordinatları boyunca radyal kinetik enerji operatörlerinin etkisi hesaplanır. Açısal kinetik enerji operatörü T_θ 'nın dalga fonksiyonu üzerine etkisi ise açısal kinetik enerji operatörünün tanımlı olduğu bir uzayda yapılır.

Operatör ayırma metodu yaklaşımında hata Δt^3 mertebesiyle değişmektedir. Yapılan çalışmalarda $\Delta t < \frac{\pi\hbar}{3\Delta V}$ şeklinde yeterince küçük seçildiğinde iyi sonuçların elde edileceği görülmüştür[32, 33]. Burada $\Delta V = V_{\max} + V_{\min}$ olup potansiyel aralığını tanımlar. Bu metod ayrıca bir negatif potansiyelin kullanılmasına imkân verir ve norm kısa yayılım zamanları için korunmaktadır. Bu özelliğinden dolayı operatör ayırma metodu, ikinci dereceden yayılım metoduna göre daha kullanışlı bir metottur.

3.1.3. Chebychev Polinomları Açılım Metodu

Şimdiye kadar görüldüğü gibi zamana bağlı Schrödinger denklemini çözmenin yolu $e^{-i\hat{H}\Delta t}$ operatörünü en uygun polinomların bir serisi cinsinden açmaktır. Tal- Ezer ve Kosloff böyle bir açılımda en iyi polinomların kompleks Chebychev polinomları olabileceğini gösterdi [21]. Üstel ifade Chebychev polinomları cinsinden

$$e^{-i\hat{H}\Delta t} = \exp\left[\frac{-i\left(\frac{\Delta E}{2} + V_{\min}\right)\Delta t}{\hbar}\right] \sum_{n=0}^N (2 - \delta_n) a_n \left(\frac{\Delta E \Delta t}{2\hbar}\right) P_n(-i\hat{H}) \quad (3.24)$$

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

$$\Psi(R, r, \theta, t) = \exp\left[\frac{-i\left(\frac{\Delta E}{2} + V_{\min}\right)\Delta t}{\hbar}\right] \sum_{n=0}^N a_n \left(\frac{\Delta E \Delta t}{2\hbar}\right) P_n(-i\hat{H}_{\text{norm}}) \Psi(R, r, \theta, t=0) \quad (3.25)$$

olarak verilebilir[34]. Burada $\Psi(R, r, \theta, t = 0)$ başlangıç dalg fonksiyonunu, $P_n(\alpha)$ kompleks Chebychev polinomlarını, $a_n(\alpha)$ açılım katsayılarını ve $\Delta E = E_{\max} - E_{\min}$ Hamiltonyen operatörünün özdeğer aralığını göstermektedir. Kompleks Chebychev polinomları argümanlarının -1 ile $+1$ aralığında olması durumunda tanımlıdır. Eğer Hamiltonyen operatörünün özdeğerleri -1 ile $+1$ aralığında olacak şekilde ölçeklendirilirse bu şart sağlanmış olur. Bu ölçeklendirme, Hamiltonyen operatörünün

$$H_{\text{norm}} = \frac{\hat{H} - \hat{I}(\Delta E / 2 + V_{\min})}{\Delta E / 2} \quad (3.26)$$

şeklinde tanımlanması ile sağlanır. Burada $\hat{I}$ birim operatördür. Hamiltonyen operatörünün özdeğer aralığı (ΔE), potansiyel ve kinetik enerji terimlerinin maksimum ve minimumları cinsinden,

$$E_{\max} = T_{\max}(R) + T_{\max}(r) + T_{\max}(\theta) + V_{\max} \quad \text{ve} \quad E_{\min} = V_{\min} \quad (3.27)$$

olarak ifade edilir. Burada $V_{\max}$ ve $V_{\min}$ sırası ile potansiyel gridinin maksimumu ve minimumunu $T_{\max}(R)$, $T_{\max}(r)$ ve $T_{\max}(\theta)$ sırası ile R, r ve θ gridleri üzerindeki kinetik enerji operatörlerinin maksimumlarını göstermektedir.

$$T_{\max}(R) = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2\mu \Delta R^2} \quad (3.28)$$

$$T_{\max}(r) = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2\mu' \Delta r^2} \quad (3.29)$$

$$T_{\max}(\theta) = \left[\frac{\pi^2 \hbar^2}{2\mu \Delta R_{\min}^2} + \frac{\pi^2 \hbar^2}{2\mu' \Delta r_{\min}^2} \right] j_{\max} (j_{\max} + 1) \hbar^2 \quad (3.30)$$

şeklinde tanımlanır. Burada μ ve μ' sırası ile A+BC sistemi ve BC molekülünün indirgenmiş kütlelerini ΔR ve Δr sırası ile R ve r koordinatları boyunca grid noktaları arasındaki mesafeleri göstermektedir. $j_{\max}$ ise BC molekülünün dönme açısal momentum kuantum sayısının maksimum değeridir. Pratikte $j_{\max} = (N_{\theta} - 1)$ olarak alınır. Burada N_{θ} , açısal grid noktalarının sayısıdır [35].

Denklem (3.25)'de verilen açılımın belli bir N değerinden yakınsaması ancak uygun açılım katsayılarının seçilmesi ile sağlanabilir. Bessel fonksiyonları $a_n(x)$, n arttıkça üstel olarak azalmakta ve n argümanlarının x değerine eşit olduğu anda sifıra gitmektedirler. Dolayısıyla açılım katsayılarının, $a_n\left(\frac{\Delta E}{2}\Delta t\right)$ Bessel fonksiyonları olarak alınmasıyla toplamın sınırları da belirlenmiş olur. Böylece a_n açılım katsayıları birinci mertebeden Bessel fonksiyonları cinsinden

$$a_0(\xi) = J_0(\xi) \quad (3.31)$$

$$a_n(\xi) = 2J_n(\xi) \quad (3.32)$$

olarak seçilebilir. $n \gg \frac{\Delta E}{2}\Delta t$ 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 belirler. Denklem (3.25)'de görüldüğü gibi Chebychev polinomları cinsinden dalga fonksiyonunun yayılımı, her bir zaman adımı için $P_n(-i\hat{H}_{\text{norm}})$ operatörünün

başlangıç dalga fonksiyonu üzerinde N defa operasyonunu gerektirmektedir. Bu operasyon Chebychev polinomları cinsinden üç terimli bir tekrarlama ifadesi kullanılarak

$$\phi_{n+1} = -2i\hat{H}_{norm}\phi_n + \phi_{n-1} \quad (3.33)$$

şeklinde gerçekleştirilir [36, 21]. Tekrarlama bağıntısının başlatılabilmesi için ilk iki değer (ϕ_0 ve ϕ_1)

$$\phi_0 = \Psi(R, r, \theta, t = 0) \quad (3.34)$$

$$\phi_1 = -i\hat{H}_{norm}\Psi(R, r, \theta, t = 0) \quad (3.35)$$

olarak tanımlanır. Chebychev polinomları cinsinden açılım metodunda genlik ve fazdaki hata Hamiltonyenin bütün enerji özdeğerleri üzerinde eşit dağıtılmaktadır. Bu nedenle, bu metod diğer metodlara göre daha doğru sonuçları vermektedir. Bu açılımda dalga fonksiyonun normu ve enerjisi korunmaz.

Metot dalga fonksiyonun koordinat gridi sonlarından yansımaları engellemek için kullanılan kompleks yok edici potansiyellerin kullanılmasına izin verir [37, 29].

3.1.4. Reel Dalga Paketi Metodu

Bu bölümde Gray ve Balint- Kurti tarafından geliştirilen reel dalga paketi metodu ele alınacaktır. Son yıllarda yaygın olarak kullanılmaya başlanan bu metot, zamana bağlı Schrödinger denkleminin çözümünde dalga fonksiyonunun sadece reel kısmının kullanılmasına dayanmaktadır[22]. Dalga fonksiyonunun sadece reel kısmının kullanılması, sayısal uygulamalarda

gerekli olan matrislerin boyutlarının azalmasına ve sayısal işlemlerin yarıya düşmesine yol açmaktadır. Ayrıca Hamiltonyen operatörünün dalga fonksiyonu üzerindeki etkisi için “Functional Mapping of Hamiltonian Operator” (FMHO) adı verilen yeni bir teknik geliştirilmiştir. Bu teknikle, standart Chebychev açılımı metodunda her bir zaman adımı için gerekli olan N defa Hamiltonyen etkisinin hesaplanması işlemi tek bir adıma indirgenmiştir.

$(t + \Delta t)$ anındaki dalga fonksiyonu t anından dalga fonksiyonu cinsinden;

$$\begin{aligned}\psi(t + \Delta t) &= e^{\left[-i\hat{H}\Delta t/\hbar\right]}\psi(t) \\ &= \cos\left[\frac{\hat{H}\Delta t}{\hbar}\right] - i \sin\left[\frac{\hat{H}\Delta t}{\hbar}\right]\psi(t)\end{aligned}\quad (3.36)$$

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

$$\psi(t - \Delta t) = \cos\left[\frac{\hat{H}\Delta t}{\hbar}\right] + i \sin\left[\frac{\hat{H}\Delta t}{\hbar}\right]\psi(t)\quad (3.37)$$

şeklinde yazılabilir. (3.36) ve (3.37) denklemlerinin taraf tarafa toplanması ile

$$\psi(t + \Delta t) = -\psi(t - \Delta t) + 2 \cos\left[\frac{\hat{H}\Delta t}{\hbar}\right]\psi(t)\quad (3.38)$$

elde edilir. Bu tekrarlama bağıntısı kompleks ifade içermediğinden, $\psi(t + \Delta t)$ dalga fonksiyonu reel bir fonksiyondur. Ancak bu haliyle denklemin kullanılması zordur. Denklem (3.38)’daki trigonometrik fonksiyondan kurtulmak için Hamiltonyen operatörünü

$$f(\hat{H}_s) = -\frac{\hbar}{\Delta t} \cos^{-1}(\hat{H}_s) \quad (3.39)$$

olarak yeniden tanımlandılar. Böylece Schrödinger denklemi

$$i\hbar \frac{\partial \psi(t)}{\partial t} = f(\hat{H}_s) \psi(t) \quad (3.40)$$

haline gelir. Bu denklemin çözümü

$$\psi(t + \Delta t) = -\psi(t - \Delta t) + 2 \cos \left[\frac{f(\hat{H}_s) \Delta t}{\hbar} \right] \psi(t) \quad (3.41)$$

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

$$\begin{aligned} \psi(t + \Delta t) &= -\psi(t - \Delta t) + 2 \cos \left[\frac{\Delta t}{\hbar} \left(-\frac{\hbar}{\Delta t} \cos^{-1}(\hat{H}_s) \right) \right] \\ &= -\psi(t - \Delta t) + 2 \hat{H}_s \psi(t) \end{aligned} \quad (3.42)$$

elde edilir. Kuantum mekaniğinde, dalga fonksiyonun mutlak karesi anlamlı ve ölçülebilir bir büyüklüktür. Dolayısıyla dalga fonksiyonunun sanal kısmının dinamiksel değişkenlere karşılık gelen operatörlerin ölçülebilir değerleri üzerinde doğrudan bir etkisi yoktur. Bu nedenle yukarıdaki denklemlerden dalga fonksiyonun sanal kısmı çıkarılabilir.

$$q = \text{Re}(\psi) \quad \text{ve} \quad p = \text{Im}(\psi) \quad (3.43)$$

olmak üzere dalga fonksiyonun reel kısmı cinsinden yayılım şeması

$$q(t + \Delta t) = (-q(t - \Delta t) + 2\hat{H}_s q(t)) \quad (3.44)$$

olarak yazılabilir[38, 39]. Dalga fonksiyonunun koordinat aralığı sonlarından yansımaları engellemek için kullanılan yok edici potansiyeli dikkate alındığında yayılım şeması

$$q_{n+1} = \hat{A}(-\hat{A}q_{n+1} + 2\hat{H}_s q_n) \quad (3.45)$$

olarak yazılabilir. Burada $n=1,2,\dots,N$ olmak üzere tekrarlama basamağıdır. $\hat{A}$ dalga fonksiyonunun koordinat aralığı sonlarından yansımaları engellemek için kullanılan yok edici potansiyeli temsil eden operatördür[40]. Tekrarlama bağıntısını başlatmak için ilk iki değer

$$q_0 = \text{Re}[\psi(R, r, \theta, t)] \quad (3.46)$$

$$q_1 = \hat{A}(\hat{H}_s q_0 - p_1) \quad (3.47)$$

olarak alınmaktadır. Burada $p_1 = \sqrt{1 - \hat{H}_s^2} p_0$ terimini hesaplamak için Chebychev açılımı metodu kullanılır. $\sqrt{1 - \hat{H}_s^2}$ operatörü

$$\sqrt{1 - \hat{H}_s^2} = \frac{2}{\pi} \left[1 - 2 \sum_{s=1}^{s_{\max}} (4s^2 - 1)^{-1} T_{2s}(\hat{H}_s) \right] \quad (3.48)$$

şeklinde seriye açılır. Burada $T_{2s}(x)$ birinci dereceden Chebychev polinomlarıdır. Chebychev polinomları, argümanlarının -1 ile $+1$ aralığında olması durumunda tanımlıdır. Bu nedenle Hamiltonyen operatörü, özdeğerleri -1 ile $+1$ aralığında olacak şekilde ölçeklendirilir. Ancak

burada Hamiltonyen operatörü ($\hat{H}$), kendisinin bir fonksiyonu olan $f(\hat{H}_s)$ ile yer değiştirdiğinden, $f(\hat{H}_s)$ fonksiyonunun da skalalandırılması gerekir. Bu skalalandırma,

$$\hat{H}_s = a_s \hat{H} + b_s$$

şeklinde yapılır. Burada $a_s = 2/\Delta E$ ve $b_s = -1 - a_s E_{\min}$ ile verilir. $E_{\min}$ ve $E_{\max}$, $\hat{H}$ operatörünün özdeğer aralığı ve $\Delta E = E_{\max} - E_{\min}$ dir .

4. $A+BC(v,j)$ İNELASTİK SAÇILMA PROBLEMİ

4.1. Born-Oppenheimer Yaklaşımı

Kuantum mekaniksel hareket denklemlerinin hem elektronların hem de çekirdeklerin hareketleri aynı anda göz önünde bulundurularak çözülmesi gerekir. Ancak, en basit bir üç atomlu molekül için üç atomun da hidrojen atomu olması durumunda bile elektronlar için 9 ve çekirdekler için de 9 olmak üzere toplam 18 tane serbestlik derecesi vardır. Bu nedenle 18 değişkenin fonksiyonu olan hareket denklemlerini çözmek imkansızdır [29].

Elektronlar çekirdeğe göre oldukça hafif parçacıklardır. En hafif atom olan H atomunda bile çekirdeğin kütlesi bir elektronun kütlesinden 1836 kat daha büyüktür. Bu nedenle atom veya moleküler sistem içerisindeki elektronlar çekirdeklere göre çok hızlı hareket eder. Herhangi bir anda çekirdekler çok küçük yer değiştirme yaptıklarında elektronlar defalarca hareket eder. Dolayısıyla elektronların hareketi ile ilgili dinamik, çekirdeklerin konumuna parametrik olarak bağlı olsa bile, hızlarından bağımsızdır. Elektronların orbital hareketlerini tamamlayabilmeleri için gerekli zaman, çekirdeklerin hareketleri için geçen zamana göre çok küçük olduğundan çekirdekler

hareketsiz kabul edilebilir. Ya da çekirdeklerin kinetik enerjisi elektronlarınkı yanında ihmal edilebilir. Bu yaklaşım Born-Oppenheimer Yaklaşımı adını alır [29]. Böylece bu yaklaşıma göre,elektronlar çekirdeklere göre çok hareketli olduklarından çekirdeklerin her yeni konumu için elektronlar kendilerini hızlı bir şekilde ayarlayabilir. Böylelikle 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

$$\begin{aligned}
 H &= T_e + T_n + V_{nn} + V_{en} + V_{ee} \\
 &= -\sum_{\alpha} \frac{\hbar^2}{2M_{\alpha}} \nabla_{R_{\alpha}}^2 - \sum_i \frac{\hbar^2}{2m_i} \nabla_{r_i}^2 + V(R_{\alpha}, r_i)
 \end{aligned} \tag{4.1}$$

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

$$\left[-\sum_{\alpha} \frac{\hbar^2}{2M_{\alpha}} \nabla_{R_{\alpha}}^2 - \sum_i \frac{\hbar^2}{2m_i} \nabla_{r_i}^2 + V(R_{\alpha}, r_i) \right] \psi(R_{\alpha}, r_i) = E \psi(R_{\alpha}, r_i) \tag{42}$$

olarak yazılır. Toplam dalga fonksiyonu çekirdek ve elektronların hareketlerini temsil eden dalga fonksiyonları cinsinden

$$\psi(R_\alpha, r_i) = \sum_k \psi_k^n(R_\alpha) \psi_k^e(r_i; R_\alpha) \quad (4.3)$$

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

$$H_e = T_e + V_{ee} + V_{en} \quad (4.4)$$

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

$$H_e \psi_k^e(r_i; R_\alpha) = E_k^e(R_\alpha) \psi_k^e(r_i; R_\alpha) \quad (4.5)$$

olarak elde edilir[29]. Elektronik Schrödinger denklemi olarak adlandırılan bu denklem çekirdeklerin koordinatlarına parametrik olarak bağlıdır. Burada, $\psi_k^e(r_i; R_\alpha)$ elektronik dalga fonksiyonlarını, $E_k^e(R_\alpha)$ da elektronik enerjileri temsil etmektedir. (4.4) ve (4.5) denklemlerinde çekirdeklerin belli konumlarda durgun olduğu kabul edilmiştir. Eğer çekirdekler yeni konumlara hareket ettirilirse hem ψ_k^e ve E_k^e çekirdekler arası mesafeye parametrik olarak bağlı olacaktır. Böylece (4.1) denkleminde T_n ve V_{nn} haricindeki terimler yerine E_k^e yazılırsa, Hamiltonyen operatöründe tek değişken nükleer koordinat R_α olur. Bu durumda gerekli işlemler yapılırsa çekirdek hareketleri için Schrödinger denklemi

$$(T_n + V_{nn} + E_k^n) \psi_k^n(Q_\alpha) = E \psi_k^n(Q_\alpha) \quad (4.6)$$

elde edilir. Burada, $V_{nm} + E_k^n = V$ potansiyel enerji olarak alınır ve Born-Oppenheimer potansiyel enerji fonksiyonu (üç boyutta potansiyel enerji yüzeyi) adını alır [41]. Bu durumda Born-Oppenheimer yaklaşımı kullanılarak çekirdeklerin koordinatlarına parametrik olarak bağlı elektronik Schrödinger denklemi çözülür ve E_k^e elektronik enerji özdeğerleri hesaplanır. Bu elektronik enerji özdeğerlerine analitik ifadeler uydurularak potansiyel enerji fonksiyonları bulunur.

Reaksiyon dinamiği hesaplamalarında bu şekilde elde edilen potansiyel enerji yüzeyleri üzerinde çekirdeklerin hareketleri için Schrödinger denklemi çözülür. Elektronik enerji özdeğerlerinin elde edilmesi için elektronik Schrödinger denkleminin çözülmesi gerekir. Bunun için geliştirilen metot ab initio (first principles) metodu olarak adlandırılmaktadır.

4.2. Zamandan Bağımsız Analiz

İnelastik saçılma olayında hedef moleküler bağ kopmaz ancak, molekül farklı titreşim-dönme kuantum durumlarına uyarılır. Titreşim ve dönme kuantum durumlarının uyarılması gazlarda klasik taşınım olayının anlaşılmasında önemlidir. Buna ilave olarak, inelastik çarpışmalar, birçok lazer sistemlerinde ve üst atmosferde meydana gelir. Genel olarak bir $A+BC$ inelastik saçılma problemi için Schrödinger denklemi

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{d^2}{dR^2} + \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2\mu R^2} + V(R) + H(r) \right] \Psi_i(R, r) = E \Psi_i(R, r) \quad (4.7)$$

şeklindedir[42]. Burada $H(r)$ hedef molekülün Hamiltonyen operatörüdür. $\phi_i(r)$ hedef sistemin titreşim ve dönme durumlarını temsil eden öz fonksiyonlar olmak üzere, denklem (4.7)'in çözümü olan dalga fonksiyonu bu öz fonksiyonlar cinsinden

$$\Psi_i(R, r) = \sum_j \phi_j(r) f_{ij}(R) \quad (4.8)$$

şeklinde seriye açılabilir (kapalı-kuplaj açılımı). Burada, $f_{ij}(R)$ radyal dalga fonksiyonudur. Bu dalga fonksiyonu (4.7) denkleminde tekrar yerine yazılıp, gerekli işlemler yapılırsa,

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{d}{dR^2} - E_j \right] f_{ij}(R) + \sum_{j'} V_{j,j'}(R) f_{ij}(R) = 0 \quad (4.9)$$

elde edilir. Burada $V_{i,j}(R)$,

$$V_{i,j}(R) = \int dr \phi_i(r) V(R, r) \phi_j(r) \quad (4.10)$$

ile verilen potansiyel matrisidir. $E_j = E - \epsilon_j$ olup burada E, toplam enerji ve ϵ_j , ϕ_j 'ye karşılık gelen özdeğerdir. E_j , j kuantum durumu için uygun öteleme enerjisidir. (4.9) denkleminin çözümü, köşegen olmayan elemanlar içermesinden dolayı güçtür. Burada denklemin çözümü üzerinde durulmayacaktır. Radyal dalga fonksiyonu için temel sınır şartı $R \rightarrow \infty$ 'a giderken dalga fonksiyonunun, i. kanalda bir giden radyal bileşen ile bütün açık olan j kanallarına giden radyal dalgaları içermesidir. Bu şartı sağlayan radyal fonksiyon

$$\lim_{R \rightarrow \infty} f_{ij}(R) \approx -\frac{e^{-ik_i R}}{\sqrt{v_i}} \delta_{ij} + \frac{e^{ik_j R}}{\sqrt{v_j}} S_{i,j}(E) \quad (4.11)$$

şeklinde ifade edilir. Burada $v_j = \sqrt{\frac{2E_j}{\mu}}$, j kanalları için öteleme hızıdır ve $S_{i,j}$ saçılma genliği veya saçılma matrisidir. (4.11) denklemi (4.8)' de kullanılırsa toplam dalga fonksiyonunun asimptotik şekli

$$\Psi_i(R, r) \approx -\phi_i(r) \frac{e^{-ik_i R}}{\sqrt{v_i}} \delta_{i,j} + \sum_j \phi_j(r) \frac{e^{ik_j R}}{\sqrt{v_j}} S_{i,j}(E) \quad (4.12)$$

olarak bulunur. Dalga fonksiyonunun bu şekildeki ifadesi açıkça i 'inci başlangıç kanalının gelen bir radyal dalga ve diğer bütün kanalların ise saçılan dalgaları içerdiğini göstermektedir. Bir birim matris olan S matrisi $i \rightarrow j$ geçişi için olasılık genliği olarak yorumlanabilir. Böylece i . kuantum durumundan j . kuantum durumuna inelastik geçiş olasılığı veya kısmi diferansiyel tesir kesitleri

$$P_{j \leftarrow i}^J(E) = |S_{i,j}^J(E)|^2 \quad (4.13)$$

şeklinde hesaplanabilir. Toplam açısal momentum operatörü ($\mathbf{J}$), relatif hareketin yörünge açısal momentum operatörü ($\mathbf{L}$) ile hedef molekülün dönme hareketini temsil eden açısal momentum operatörünün ($\mathbf{j}$) vektörel toplamına eşittir ($\vec{J} = \vec{L} + \vec{j}$). Toplam açısal momentum operatörü korunumlu bir büyüklüktür. Bu nedenle toplam açısal momentum operatörü dikkate alındığında Schrödinger denklemi $\mathbf{J}$ 'nin her farklı değeri için ayrı ayrı çözülebilir. Bu durumda toplam enerjinin bir fonksiyonu olan saçılma matrisi aynı zamanda $\mathbf{J}$ 'nin de bir fonksiyonu olur. Geçiş olasılıklarının bütün J değerleri üzerinden toplamı alındığında $i \rightarrow j$ geçişi için integral tesir kesiti elde edilir.

$$\sigma_{j \leftarrow i}(\theta) = \left| \frac{1}{2ik_j} \sum_{j=0}^{\infty} (2J+1) S_{j,i}^J(E) \right|^2 \quad (4.14)$$

Böylece termal hız sabitleri

$$k_{v,j}(T) = \frac{d_f}{k_B T} \left(\frac{8}{\pi \mu_{A+BC} k_B T} \right)^{1/2} \int dE_c E_c e^{-E_c/k_B T} \sigma_{v,j}(E_c) \quad (4.15)$$

olarak hesaplanır. Burada k_B Boltzmann sabitidir, T sıcaklık, d_f dejenerasyon faktörü, E_c çarpışma enerjisidir[43].

4.2. Zamana Bağlı Analiz

Bir atom ile iki atomlu bir molekülün inelastik saçılması, $A+BC(v, j)$ ile gösterilen bir kuantum durumundan $A+BC(v', j')$ ile gösterilen uyarılmış bir kuantum duruma olan, sistemin bütün kuantum mekaniksel hareketinden oluşur.

Elektronların ve çekirdeklerin oluşturduğu potansiyel enerji yüzeyi üzerinde sadece çekirdeklerin hareketleri için zamana bağlı Schrödinger denklemi Jacobi koordinatları cinsinden,

$$\hat{H}\Psi(R, r, t) = i\hbar \frac{\partial \Psi(R, r, t)}{\partial t} \quad (4.16)$$

olarak verilir [44]. Kütle merkezinin hareketi ihmal edildikten sonra kuantum mekaniksel toplam enerji ifadesi

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla_R^2 - \frac{\hbar^2}{2\mu'} \nabla_r^2 + V(R, r) \quad (4.17)$$

şeklinde olur. Burada ∇^2 Laplace operatörü, μ' ve μ indirgenmiş kütleler olup

$$\mu' = \frac{m_B m_C}{m_B + m_C} \quad \text{ve} \quad \mu = \frac{m_A (m_B + m_C)}{m_A + m_B + m_C} \quad (4.18)$$

ifadeleriyle verilir. Cisim merkezli koordinat sistemindeki toplam Hamiltonyen operatörü Jacobi koordinatları cinsinden,

$$\begin{aligned} \hat{H} = & -\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{\partial^2}{\partial R^2} - \frac{\hbar^2}{2\mu'} \frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{1}{2} \left(\frac{1}{\mu R^2} + \frac{1}{\mu' r^2} \right) j^2 \\ & + \frac{1}{2\mu R^2} [J^2 - 2J_z j_z - J_+ j_- - J_- j_+] + V(R, r, \gamma) \end{aligned} \quad (4.19)$$

şeklini alır. Burada j , iki atomlu molekülün dönme açısal momentum operatörüdür. J_z ve j_z toplam açısal momentum operatörü, J ve j 'nin z-ekseni üzerindeki izdüşümüdür. $[J^2 - 2J_z j_z - J_+ j_- - J_- j_+]$ ifadesi merkezcil kuplaj ifadesi olarak adlandırılır. Cisim merkezli koordinat sisteminde z-ekseni R koordinatına paralel seçildiği için yörünge açısal momentum kuantum sayısının z-ekseni üzerine izdüşümü sıfır olur. Böylece hem J_z hem de j_z operatörlerinin özdeğerleri $\hbar\Omega$ olur. Burada Ω 'ya 'helicity' açısal momentum kuantum sayısı denir. Denklem (4.19)'daki (+) ve (-) indisleri yükseltme ve alçaltma operatörlerini gösterir. Toplam açısal momentum kuantum sayısının sıfırdan farklı değerleri için zamana bağlı Schrödinger denkleminin doğrudan çözümleri güçtür. Ancak $J=0$ durumu için denklem çözülebilmektedir. $J=0$ olarak alınırsa denklem (4.19)'daki merkezcil terim ifadesi sıfır olur ve bu denklem yeniden düzenlenirse

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{\partial^2}{\partial R^2} - \frac{\hbar^2}{2\mu'} \frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{1}{2} \left(\frac{1}{\mu R^2} + \frac{1}{\mu' r^2} \right) j^2 + V(R, r, \gamma) \quad (4.20)$$

ifadesi elde edilir.

Zamana bağı kuantum hesaplamalarında genel olarak potansiyel enerji yüzeyi üzerinde, etkileşmenin olmadığı bir bölgede, bir başlangıç dalga paketi tanımlanır. Daha sonra bu dalga paketine bir momentum verilerek güçlü etkileşme bölgesine doğru hareketi sağlanır. Zamana bağı Schrödinger denklemi tekrarlanan zaman adımları için çözülür. Eğer inelastik saçılma problemi inceleniyorsa dalga fonksiyonunun güçlü etkileşme bölgesinden geri yansıyıp asimptotik bölgeye ulaşan bileşeni analiz edilir. Bunun için, giriş kanalının asimptotik bölgesinde bir analiz çizgisi ($R = R_\infty$) tanımlanır. Zamana bağı yayılım bütün dalga fonksiyonu güçlü etkileşme bölgesini ter edinceye kadar sürdürülür ve her zaman adımında analiz çizgisi üzerinde dalga paketi analiz edilir. Asimptotik bölgedeki cisim merkezli koordinat sisteminde tanımlanan dalga fonksiyonu, normalize edilmiş Legendre polinomları cinsinden

$$\Psi(R, r, \gamma, t) = \sum_j \xi_j(R, r, t) \hat{P}_j(\gamma) \quad (4.21)$$

olarak açılabilir. Böylece zamana bağı açılım katsayıları

$$\xi_{j'}(R, r, t) = \sum_{j''} \Psi(R, r, \gamma_{j''}, t) P_{j''}(\gamma_{j''}) \omega_{j''} \quad (4.22)$$

şeklinde hesaplanır. Her bir uyarılmış kuantum durumu için zamana bağı katsayılar

$$C_{v'j'}(R_\infty, t) = \int_{r=0}^{\infty} \xi_{j'}(R_\infty, r, t) \phi_{v'j'}(r) dr \quad (4.23)$$

ifadesiyle hesaplanır. Zamana-bağılı genliklerin Fourier dönüşümü ise

$$A_{v'j'}(R_{\infty}, E) = \frac{1}{2\mu} \int_{t=0}^{\infty} e^{-iEt/\hbar} C_{v'j'}(R_{\infty}, t) dt \quad (4.24)$$

şeklinde enerjiye bağılı genlikler verir [44, 34]. v, j başlangıç kuantum durumundan v', j' uyarılmış kuantum durumuna inelastik geçiş olasılıkları yansıyan olasılık akısının gelen olasılık akısına oranına eşittir ve yansıyan genlik ile gelen genliğin mutlak kareleri cinsinden

$$\begin{aligned} P_{jv, j'v'}^{J=0}(E) &= |S_{jv, j'v'}(E)|^2 \\ &= \frac{\hbar^2}{\mu\mu'} k_{v'j'} k_{vj} \left| \frac{A_{v'j'}(E)}{f(k)} \right|^2 \end{aligned} \quad (4.25)$$

olarak hesaplanır[45]. Burada E toplam enerjidir. k_{vj} dalga vektörü olup , toplam enerji ve iki atomlu molekülün titreşim-dönme enerjisi ($\epsilon_{v,j}$) ye bağılı olarak

$$k_{vj} = \left[\frac{2\mu(E - \epsilon_{vj})}{\hbar^2} \right]^{1/2} \quad (4.26)$$

şeklinde yazılabilir. μ ve μ' sırasıyla $A-BC$ ve BC' 'nin indirgenmiş kütleleridir. Benzer bir ifade $k_{v'j'}$ için de yazılabilir. Toplam açısal momentum operatörünün sıfırdan büyük değerleri için geçiş olasılıkları J-shifting (J-Kaydırma) yöntemi ile hesaplanabilir[46, 47].

$$P_{v,j \rightarrow v',j'}^J(E) = P_{v,j \rightarrow v',j'}^{J=0} [E - BJ(J+1)] \quad (4.27)$$

Burada B dönme sabitidir. Böylece toplam inelastik saçılma tesir kesitleri bütün J kuantum durumları için geçiş olasılıkları toplanarak

$$\sigma_{v,j \rightarrow v',j'}(E) = \frac{\pi}{k^2} \sum_{J=0}^{\infty} (2J+1) P_{v,j \rightarrow v',j'}^J(E) \quad (4.28)$$

şeklinde hesaplanabilir. Herhangi bir T sıcaklığında inelastik saçılma hızı

$$k_{v,j}(T) = \frac{d_f}{k_B T} \left(\frac{8}{\pi \mu_{A+BC} k_B T} \right)^{1/2} \int dE_c E_c e^{-E_c/k_B T} \sigma_{v,j}(E_c) \quad (4.29)$$

olarak hesaplanır. Burada k_B Boltzmann sabitidir, T sıcaklık, d_f dejenerasyon faktörü, E_c çarpışma enerjisidir[43].

5. C(¹D)+H₂ İNELASTİK SAÇILMASI

Potansiyel enerji yolu üzerinde derin bir potansiyel kuyusu bulunan kovalent bağlı atomları içeren reaksiyonlara “birleşme(insertion) reaksiyonlar” denir. Birleşme reaksiyonlarda gelen atom hedef molekülle, moleküler eksene dik bir şekilde yaklaşarak etkileşir ve minimum reaksiyon yolu üzerinde herhangi bir bariyer ile karşılaşmaz. Bu tip kimyasal reaksiyonlarda bir kimyasal bağ bozulmakta ve iki yeni bağ oluşmaktadır. Bu nedenle bu reaksiyonları modellemek teorik olarak oldukça zordur. Bu tip reaksiyonlarda, ilk olarak bir ara kompleks oluşmakta ve daha sonra ana ürün bir kompleksin ayrışması veya bir eleme işlemi sonucunda meydana gelir. Bu iki işlem birbirinden bağımsız, ancak ardı ardına meydana gelir. Son yıllarda yapılan çalışmalar, bu tip reaksiyonların kuantum dalga paketi metodu ile kolaylıkla ele alınabilir olduğunu göstermektedir[43, 48].

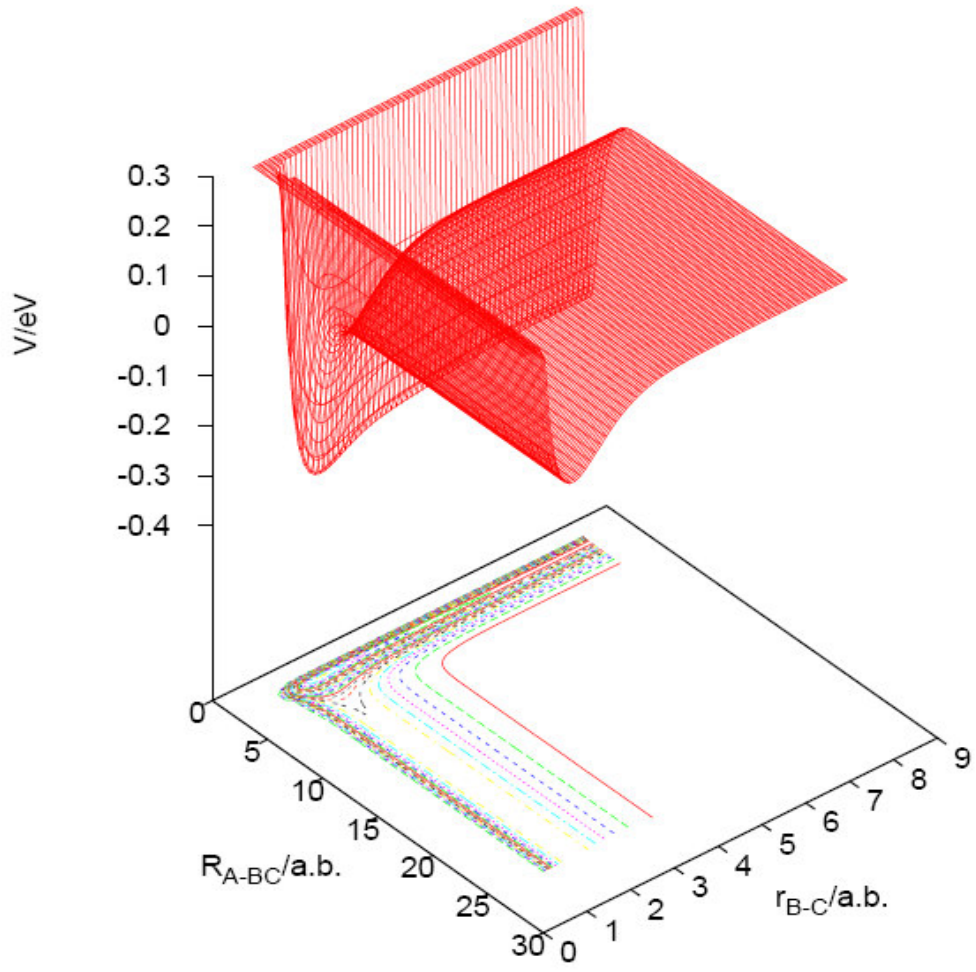
Atomik karbon ve hidrojen molekülü arasındaki reaksiyonlar ($C(^1D) + H_2$, $C(^1D) + HD$ ve $C(^1D) + D_2$) astrokimyada oldukça önemli bir rol oynar. CH_2 molekülü kendine has spektroskopik ve kimyasal özellikleri ile organik kimyada prototip molekül olarak kabul edilir.

Karbon atomunun elektronik karakterine bağılı olarak, $C + H_2$ reaksiyonu değişik elektronik enerji durumları üzerinden gerçekleşir. Ancak singlet D durumu ile triplet P durumu en çok çalışılan elektronik durumdur.

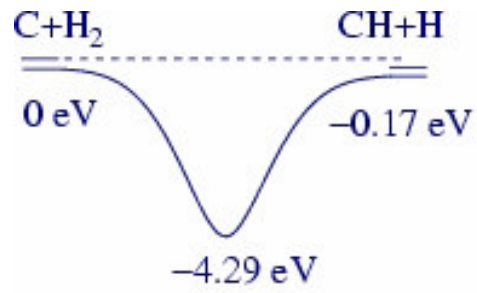
Reaksiyon çok derin bir potansiyel kuyusu boyunca ilerler. Reaksiyon yolu üzerinde bariyersiz derin bir potansiyel kuyusunun olması C atomu ile H_2 molekülünün çok uzun-ömürlü, yarı kararlı ve reaktif CH_2 kompleksinin oluşmasına yol açar.

Sistemin en düşük singlet kuantum durumu (1A_1) için *ab initio* potansiyel enerji yüzeyi Launay ve diğerleri tarafından yayınlanmıştır[49]. Bu potansiyel enerji yüzeyi şekil-5.1 de gösterildiği gibi 4,3 eV'luk derin bir potansiyel kuyusuna ve kolineer geometride, ayrışma kanalında 0,54 eV'luk bir bariyere sahiptir. Sıfır nokta enerjileri hesaba katılmadığında reaksiyon 0.17 eV' enerjiye sahip exotermik bir reaksiyondur (şekil-5.2).

Bu reaksiyon şimdiye kadar birçok çalışmanın konusu olmuştur. Banares ve diğerleri [50] hem analitik bir potansiyel enerji yüzeyi üzerinde yarı-klasik yörünge hesaplamalarını hem de Bussey Honvault ve diğerlerinin [49] *ab initio* potansiyel enerji yüzeyi üzerinde zamandan bağımsız kuantum mekaniksel ve yarı-klasik yörünge hesaplamalarını gerçekleştirmişlerdir. Lio ve Guo [51], $J=0$ kuantum durumu için $C(^1D) + H_2$ inelastik ve reaktif saçılma olayları için kuantum dalga paketi hesaplamalarını geliştirmişlerdir. Söz konusu reaksiyon İstatistik metot kullanılarak Manolopoulos ve diğerleri tarafından incelenmiştir[52]. Ancak bu çalışmalarda, bireysel kuantum seviyeleri arasındaki geçiş ihtimaliyetleri ve inelastik saçılma için tesir kesitleri ve reaksiyon termal hız sabitleri hesaplanmamıştır.



Şekil-5.1 Potansiyel enerji yüzeyinin üç boyutlu ve kontur çizimi



Şekil-5.2. $C(^1D) + H_2$ reaksiyonu için minimum enerji yolu.

6. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

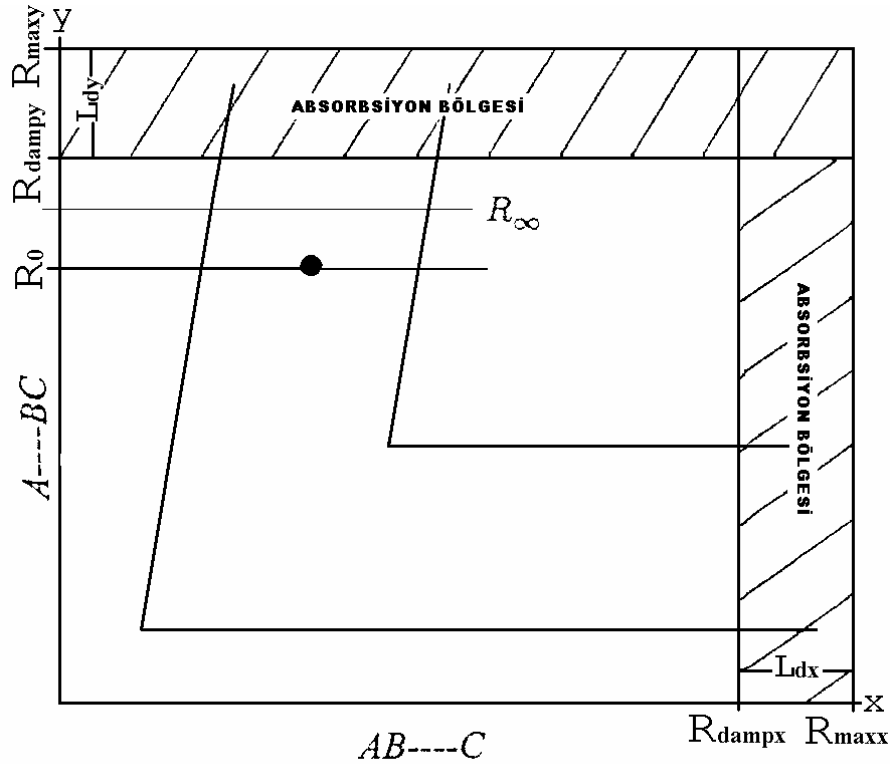
Bu çalışmada kuantum dalga paketi metodu kullanılarak $C(^1D) + H_2$ inelastik saçılması, toplam açısal momentum kuantum sayısının (J) sıfır değeri için incelendi. Bireysel kuantum seviyeleri arasında geçiş ihtimaliyetleri ve diferansiyel tesir kesitleri hesaplandı. Daha sonra J-Kaydırma(J-Shifting) yaklaşımı[48] kullanılarak, $J>0$ durumu için geçiş ihtimaliyetleri hesaplandı. Bütün J kuantum durumları üzerinden diferansiyel tesir kesitleri toplanarak toplam tesir kesitleri hesaplandı. Elde edilen toplam tesir kesitlerinin Boltzmann dağılımına göre mevcut olan enerji aralığı üzerinden toplamı alınarak inelastik saçılma hız sabitleri hesaplandı.

İnelastik saçılmanın zamana bağlı kuantum metodu ile incelenmesinde başlangıç dalga fonksiyonu reaktant (giriş) kanalına asimptotik bölgesine yerleştirilir. Dalga paketine, potansiyel enerji yüzeyi üzerinde ilerlemesini sağlamak için bir kinetik enerji verilir ve zamana bağlı Schrödinger denklemi tekrarlanan küçük zaman adımları için çözülerek dalga paketinin potansiyel enerji yüzeyi üzerinde yayılımı sağlanır. Dalga paketi potansiyel enerji yüzeyi üzerinde ilerlerken bir kısmı potansiyel bariyerini aşarak reaktif saçılmaya sebep olacaktır. Diğer taraftan düşük enerjili bileşenler ise güçlü etkileşme potansiyeli bölgesinden geriye yansıtılacaktır. Dalga fonksiyonunun bu bileşenleri kuantum mekaniksel olarak C atomunun H_2 molekülünden inelastik olarak saçılmasını temsil etmektedir. Bu nedenle kuantum mekaniksel olarak asimptotik bölgede, inelastik saçılma olasılık akı yoğunluğunun gelen akı yoğunluğuna oranı inelastik saçılma ihtimaliyetini verecektir. Bu amaçla, reaksiyonun giriş kanalının asimptotik bölgesinde Şekil-6.1’de gösterildiği gibi bir analiz çizgisi (R_∞) seçildi ve her zaman adımında bu analiz çizgisi üzerinde inelastik saçılma ihtimaliyetleri hesaplandı. Dalga paketinin yayılımına bütün dalga paketi etkileşme bölgesinden yansıyıp analiz çizgisini geçinceye kadar devam edildi. Hesaplamalar için kullanılan parametreler Tablo-1’ de verilmiştir.

Şekil-6.2, 6.3 ve 6.4 de toplam enerjinin bir fonksiyonu olarak $C(^1D) + H_2(v = 0, j) \rightarrow C(^1D) + H_2(v' = 0, j')$ bireysel kuantum seviyeleri arasındaki inelastik saçılma ihtimaliyetleri verilmiştir. Reaksiyon olasılıkları, çarpışma enerjisiyle azalan bir temel yapı (background) üzerine yerleşmiş çeşitli keskin rezonansları içermektedir. Ürün dönme kuantum sayısı arttıkça inelastik saçılma ihtimaliyetlerinin azaldığı görülmektedir. Diğer taraftan, bireysel kuantum seviyeleri arasındaki geçiş olasılıkları parite secim kuralına uymaktadır. Yani çift j kuantum durumlarından tek j' kuantum durumlarında geçiş olasılıkları sıfırdır. Benzer şekilde tek j kuantum durumlarından çift j' kuantum durumlarında geçiş olasılıkları sıfırdır.

Çizelge-1. Hesaplamalar için kullanılan parametreler

Parametre Tanımı	Parametre Gösterimi ve Değeri	
	(Atomik Birimler cinsinden verilmiştir)	
Saçılma koordinat aralığı	$R_{\min}=1.4$	$R_{\max}=26.8$
R üzerindeki grid noktalarının sayısı	256	
İki atomlu koordinat aralığı	$r_{\min}=0.7$	$r_{\max}=7.6$
r üzerindeki grid noktalarının sayısı	64	
Açısal taban fonksiyonlarının sayısı	29	
Başlangıç dalga paketinin merkezi	$R_0=18.4$	
Gausyen genişlik faktörü	$\sigma=10$	
Başlangıç kinetik enerji	$E_0=0.0004$	
Analiz çizgisinin konumu	$R_{\infty}=21.1$	
Δt	50	
Toplam Yayılım Zamanı	100000	



Şekil-6.1. Potansiyel enerji yüzeyi üzerinde koordinat parametreler

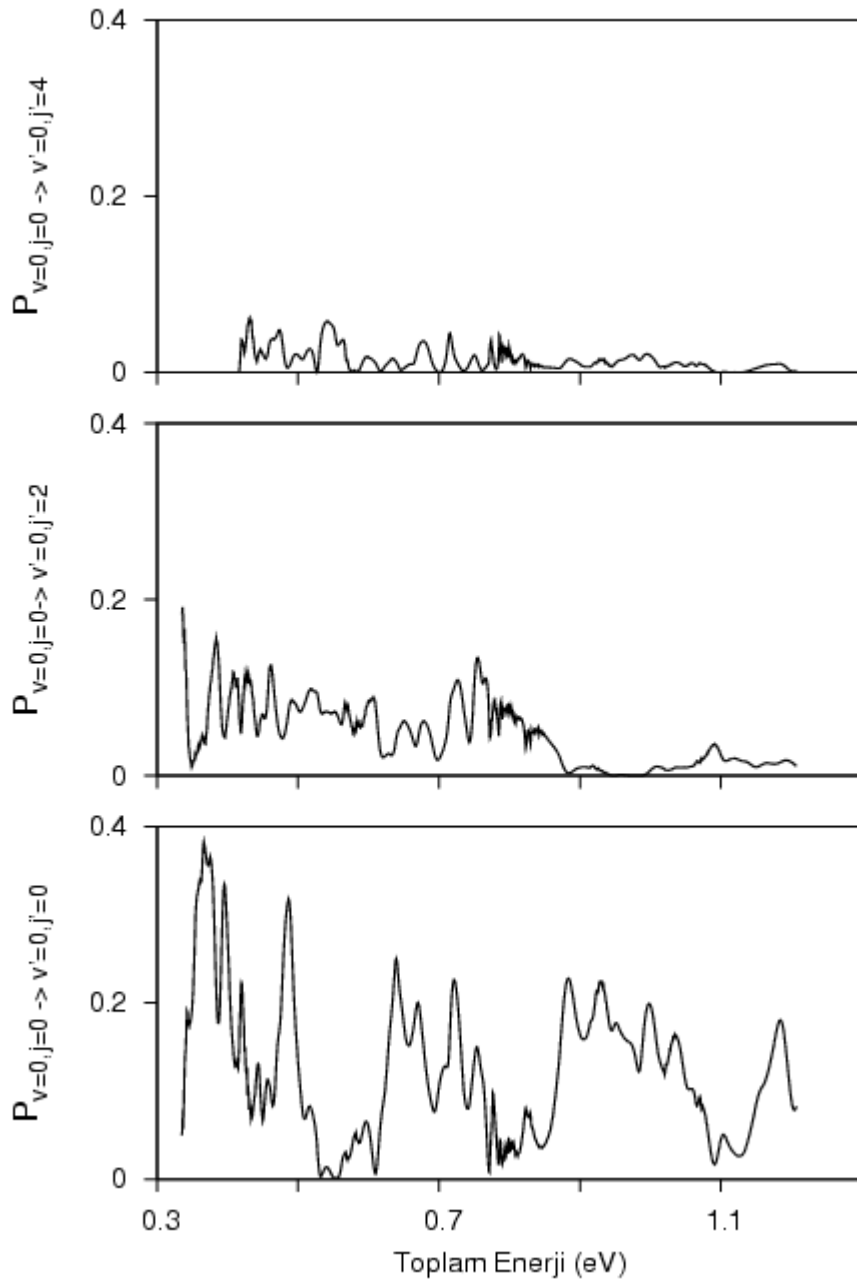
Şekil-6.5, 6.6, ve 6.7 de toplam enerjinin bir fonksiyonu olarak $C(^1D) + H_2(v=0, j) \rightarrow C(^1D) + H_2(v')$ inelastik saçılması için, $v'=0,1$ ve bütün j' kuantum durumları üzerinden toplanmış reaksiyon olasılıkları verilmiştir. Şekillerde görüldüğü gibi, bütün ürün dönme kuantum durumları üzerinde toplanmasına rağmen geçiş olasılıklarındaki temel yapı değişmemiş ve rezonans yapılar kaybolmamıştır. Dolayısıyla inelastik saçılma olasılıkları ürün dönme kuantum durumlarına bağlı olarak değişmemektedir. Ancak $v'=0$ ve $v'=1$ kuantum durumları karşılaştırıldığında geçiş olasılıklarının ürün titreşim kuantum sayısına bağlı değiştiği görülmektedir.

Şekil-6.8 de $C(^1D) + H_2(v=0, j) \rightarrow C(^1D) + H_2$ inelastik saçılması için bütün ürün titreşim ve dönme kuantum durumları üzerinden toplanmış geçiş olasılıkları (kısmi diferansiyel tesir kesitleri) verilmiştir. Şekilde görüldüğü gibi toplam geçiş olasılıkları enerjiye bağlı olarak önemli ölçüde değişmemektedir. Ayrıca rezonans yapı hala belirgin bir şekilde bulunmakta ve bir çok keskin rezonanslar j' 'nin bütün değerlerinde görülebilmektedir. Geçiş olasılıklarında görülen bu rezonans yapılar potansiyel enerji yüzeyinin bir karakteristiğidir. CH_2 kompleksi derin bir potansiyel kuyusuna sahip olduğundan C atomunun öteleme hareketi geçici olarak bu potansiyel kuyusuna ait titreşim modları tarafından yavaşlatılmakta ve böylece geçiş olasılıklarında ani değişimler meydana gelmektedir.

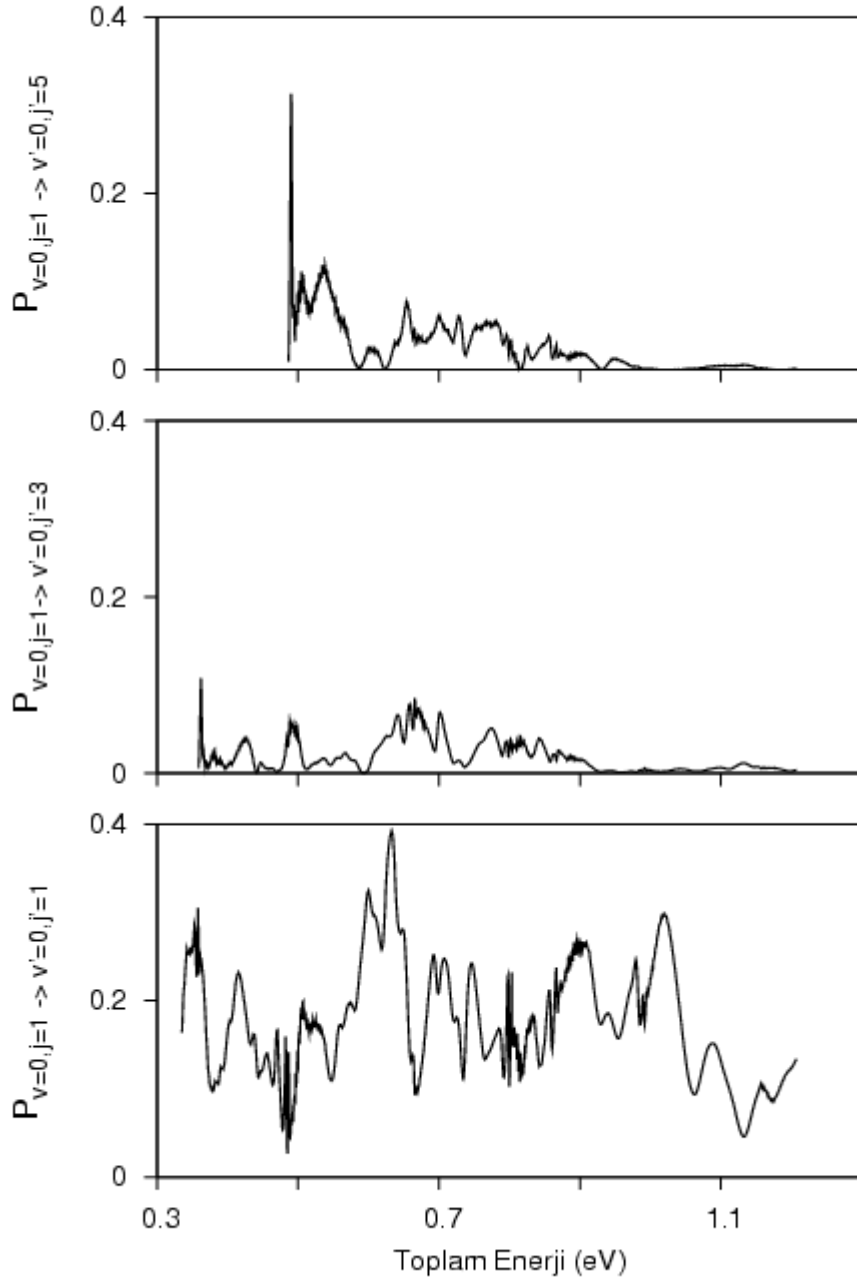
Şekil-6.9, 6.10 ve 6.11'de $C(^1D) + H_2(v=0, j) \rightarrow C(^1D) + H_2(v'=0, j')$ için geçiş olasılıklarının dönme kuantum sayısına bağlı değişimi çeşitli enerji değerleri için verilmiştir. Şekillerden görüldüğü gibi enerji değeri arttıkça daha yüksek dönme kuantum durumları uyarılmaktadır. Ayrıca bütün şekillerden görülebileceği gibi inelastik geçiş olasılıkları parite seçim kuralına uymaktadır.

Şekil-6.12'te H_2 molekülünün $v=0$ ve $j=0,1,2$ kuantum durumlarına karşılık gelen integral tesir kesitleri verilmiştir. Tesir kesitleri bariyersiz bir reaksiyon için beklendiği gibi enerjiye bağlı olarak artmaktadır. Her üç başlangıç dönme kuantum sayısı değerinde de tesir kesitleri eşik (threshold) davranışı göstermektedir. Eşik enerjileri H_2 molekülünün ilgili v, j kuantum durumunun enerjisine eşittir.

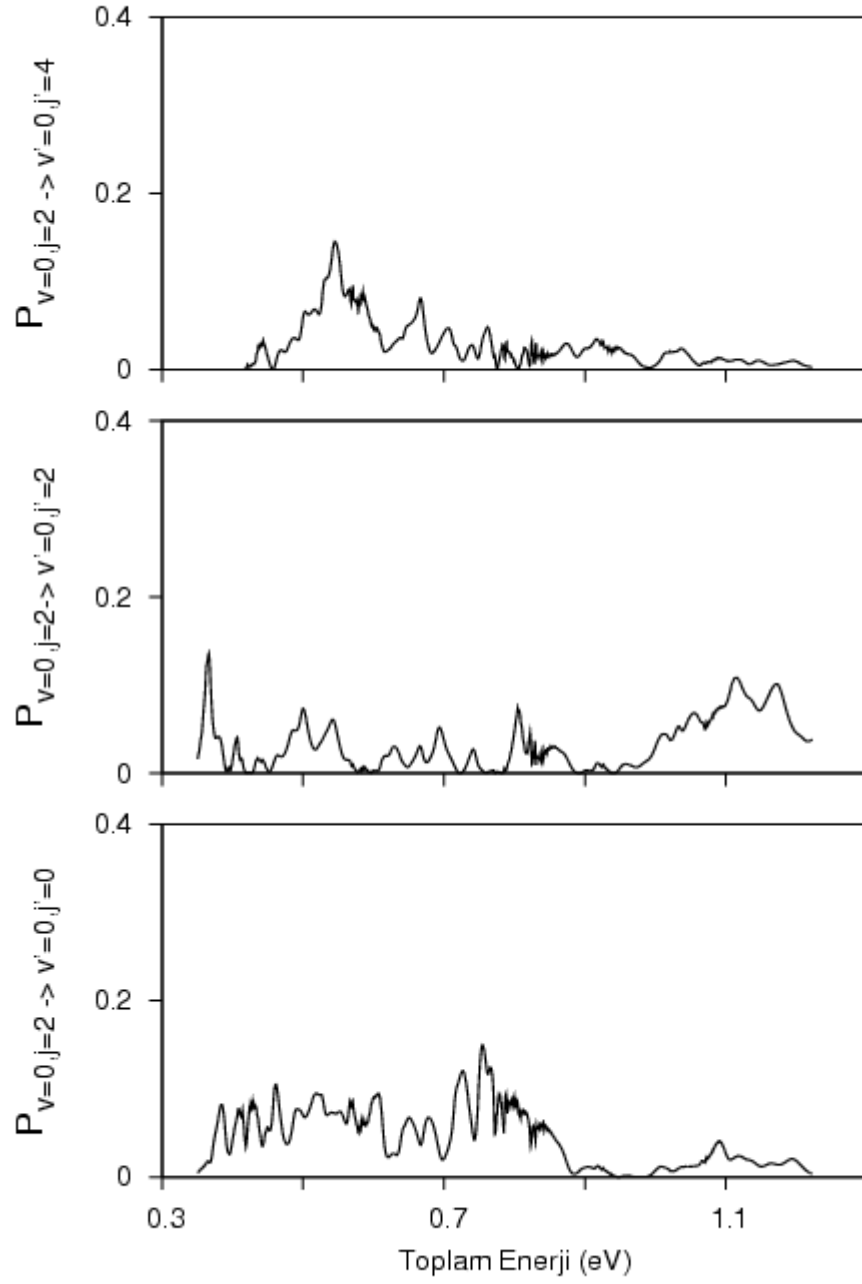
Termal hız sabitleri Şekil-6.13'de gösterilmektedir. Termal hız sabitleri sıcaklığa bağlı olarak lineer olarak artmakta ve her üç kuantum durumu için de eşik davranışı göstermektedir. Reaktif saçılmanın aksine inelastik saçılma termal hız sabitleri sıcaklığa önemli ölçüde bağlıdır. Ayrıca şekilden görülebileceği gibi ürün dönme kuantum sayısı arttıkça termal hız sabitleri azalmaktadır.



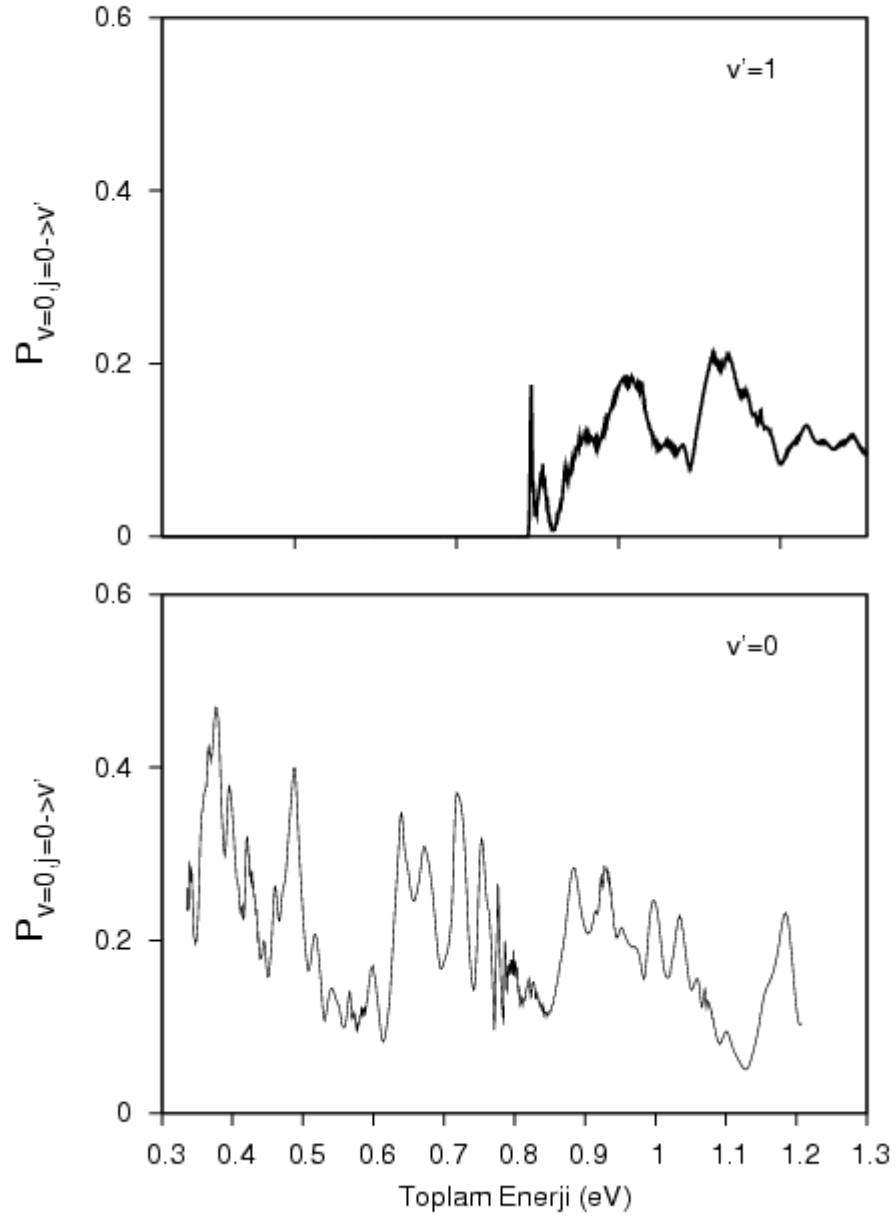
Şekil-6.2. $C(^1D) + H_2(v = 0, j = 0) \rightarrow C(^1D) + H_2(v' = 0, j')$ inelastik saçılma geçiş ihtimaliyetleri



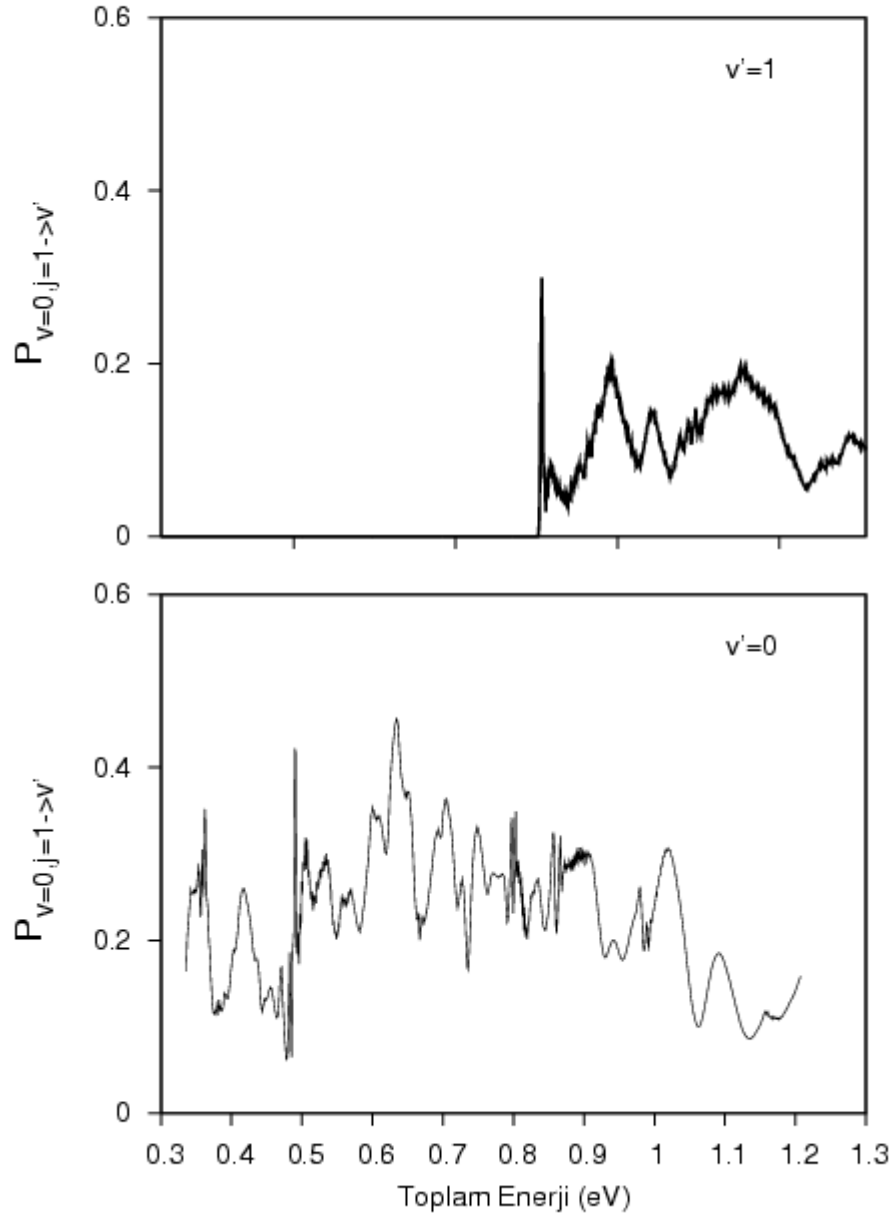
Şekil-6.3. $C(^1D) + H_2(v = 0, j = 1) \rightarrow C(^1D) + H_2(v' = 0, j')$ inelastik saçılma geçiş ihtimaliyetleri.



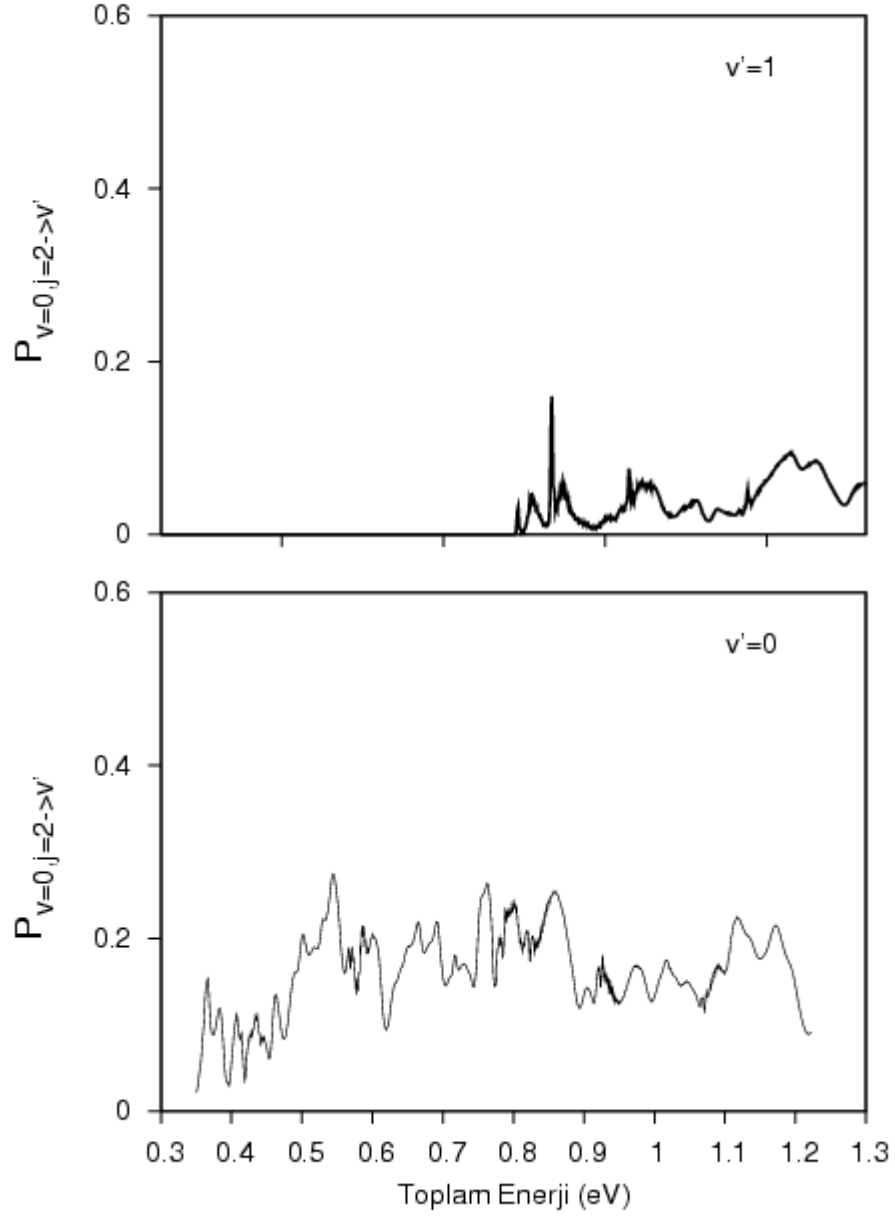
Şekil-6.4. $C(^1D) + H_2(v = 0, j = 2) \rightarrow C(^1D) + H_2(v' = 0, j')$ inelastik saçılma geçiş ihtimaliyetleri.



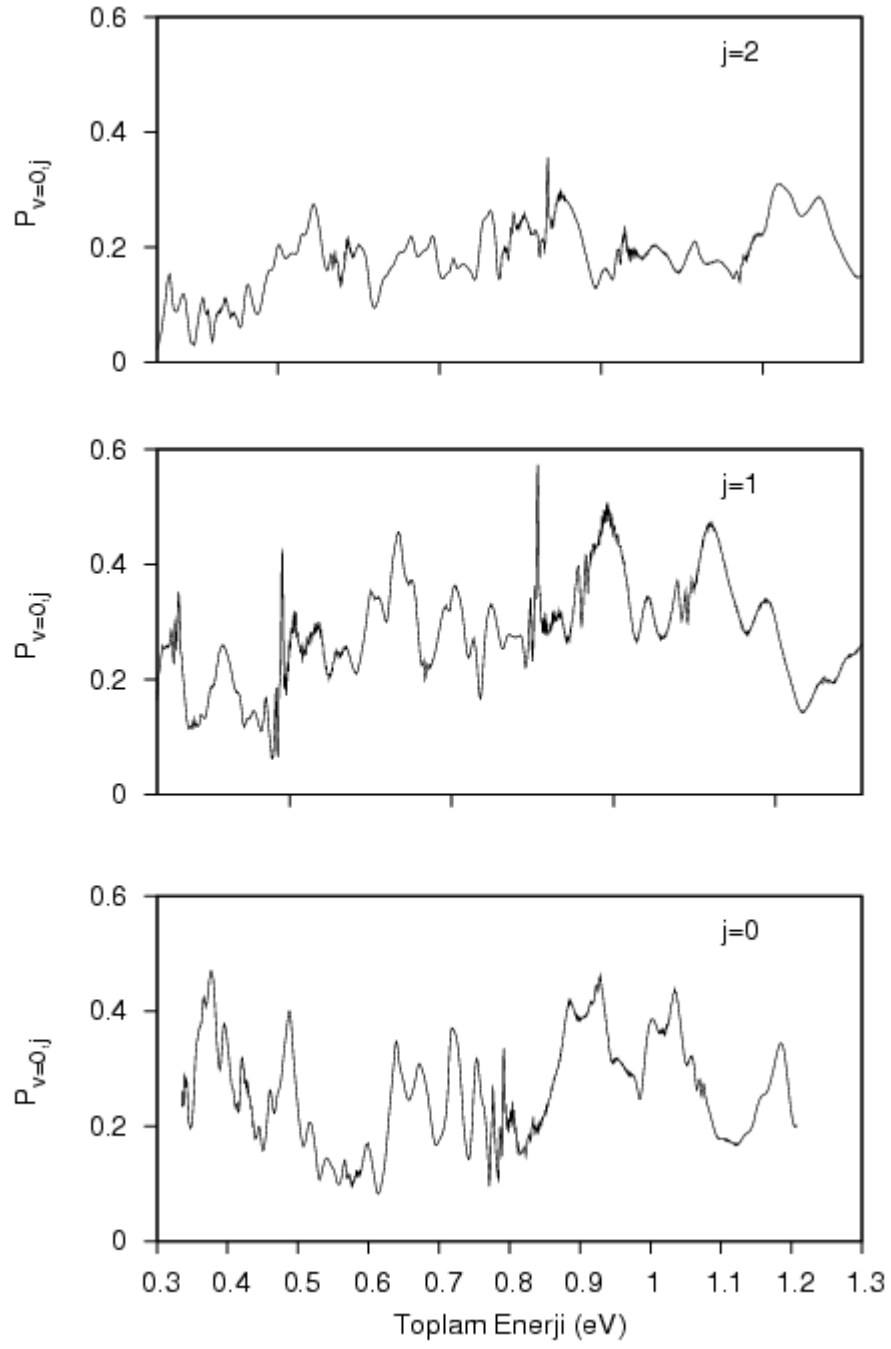
Şekil-6.5. $C(^1D) + H_2(v = 0, j = 0) \rightarrow C(^1D) + H_2(v')$ inelastik saçılma geçiş ihtimaliyetleri.



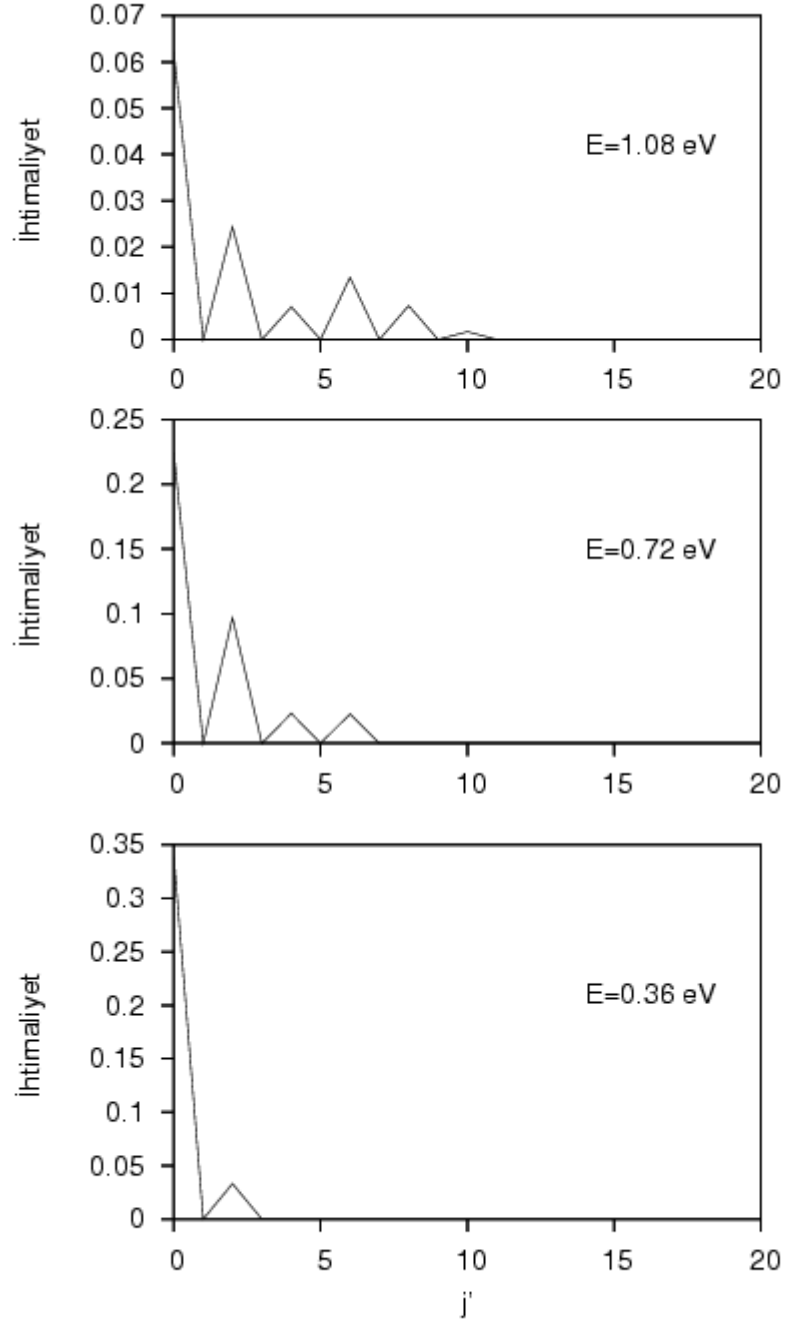
Şekil-6.6. $C(^1D) + H_2(v = 0, j = 1) \rightarrow C(^1D) + H_2(v')$ inelastik saçılma geçiş ihtimaliyetleri.



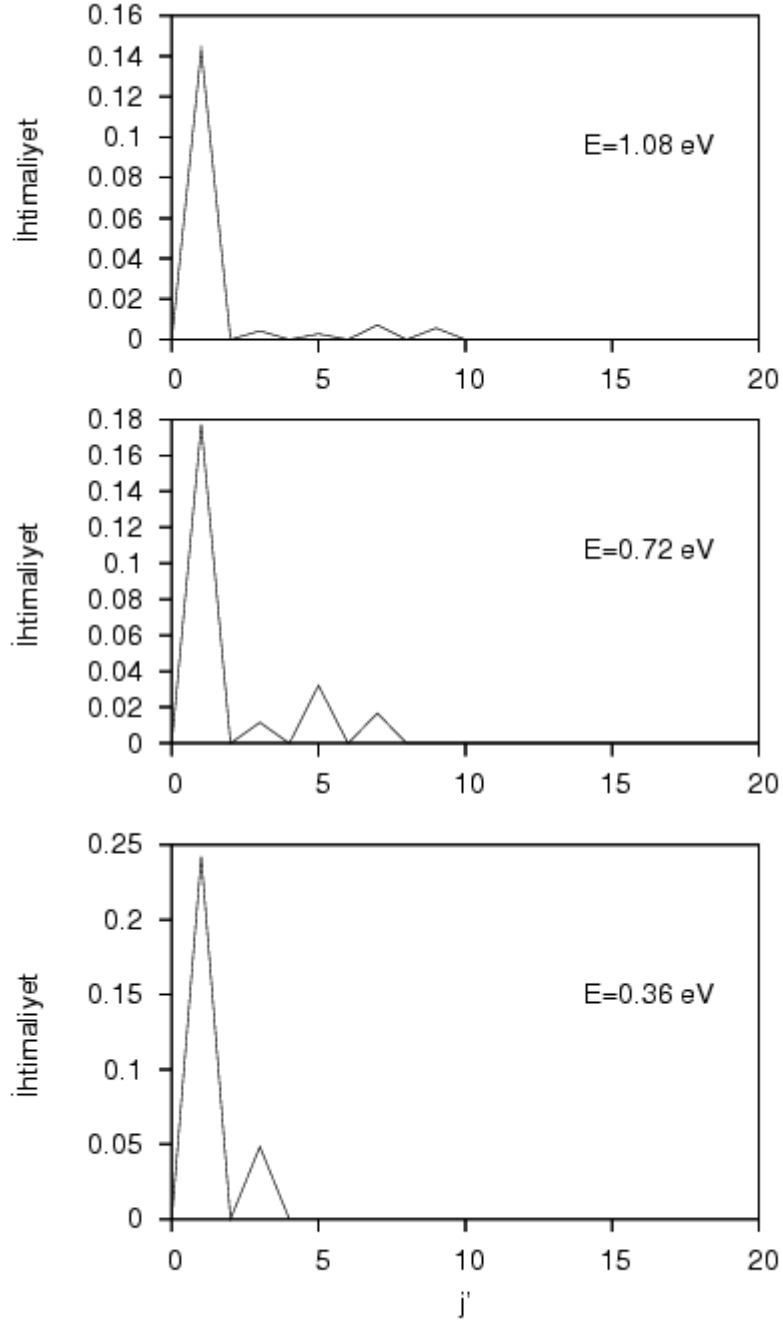
Şekil-6.7. $C(^1D) + H_2(v=0, j=2) \rightarrow C(^1D) + H_2(v')$ inelastik saçılma geçiş ihtimaliyetleri.



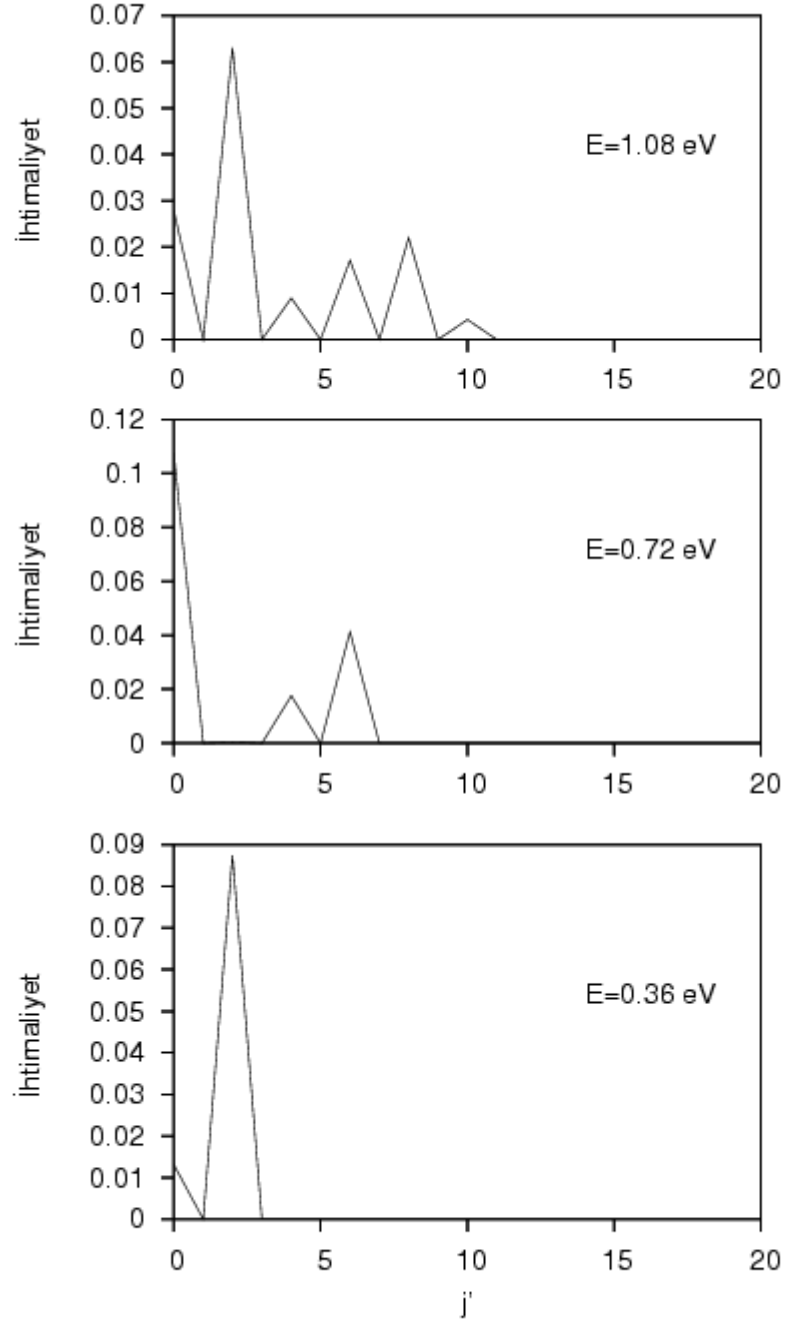
Şekil-6.8. $C(^1D) + H_2(v=0, j) \rightarrow C(^1D) + H_2$ kısmi diferansiyel tesir kesitleri (bütün ürün titreşim-dönme kuantum durumları üzerinden toplamı alınmış reaksiyon ihtimaliyetleri).



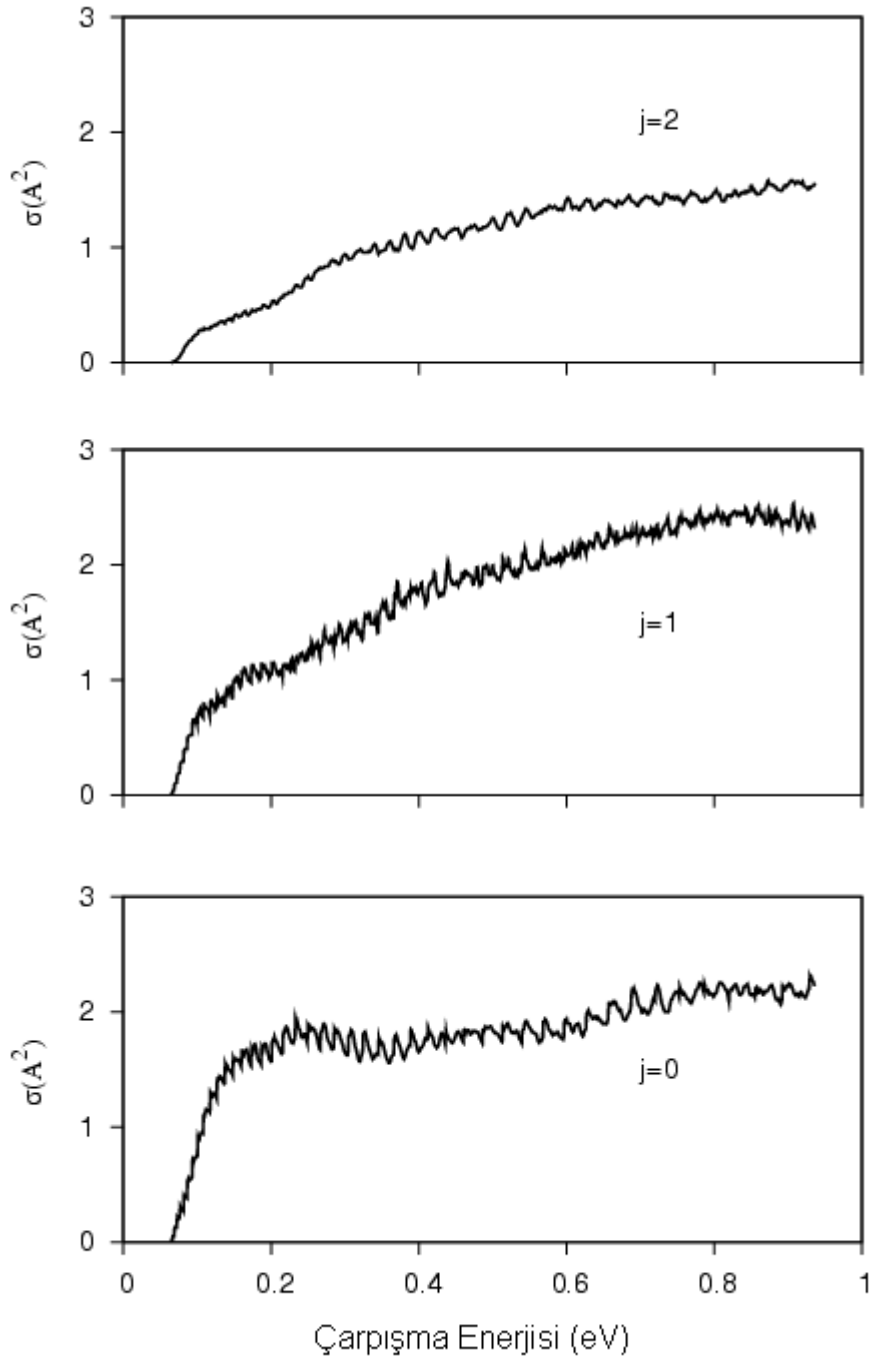
Şekil-6.9. $C(^1D) + H_2(v=0, j=0) \rightarrow C(^1D) + H_2(v'=0, j')$ reaksiyonu için dönme kuantum seviyesi dağılımları.



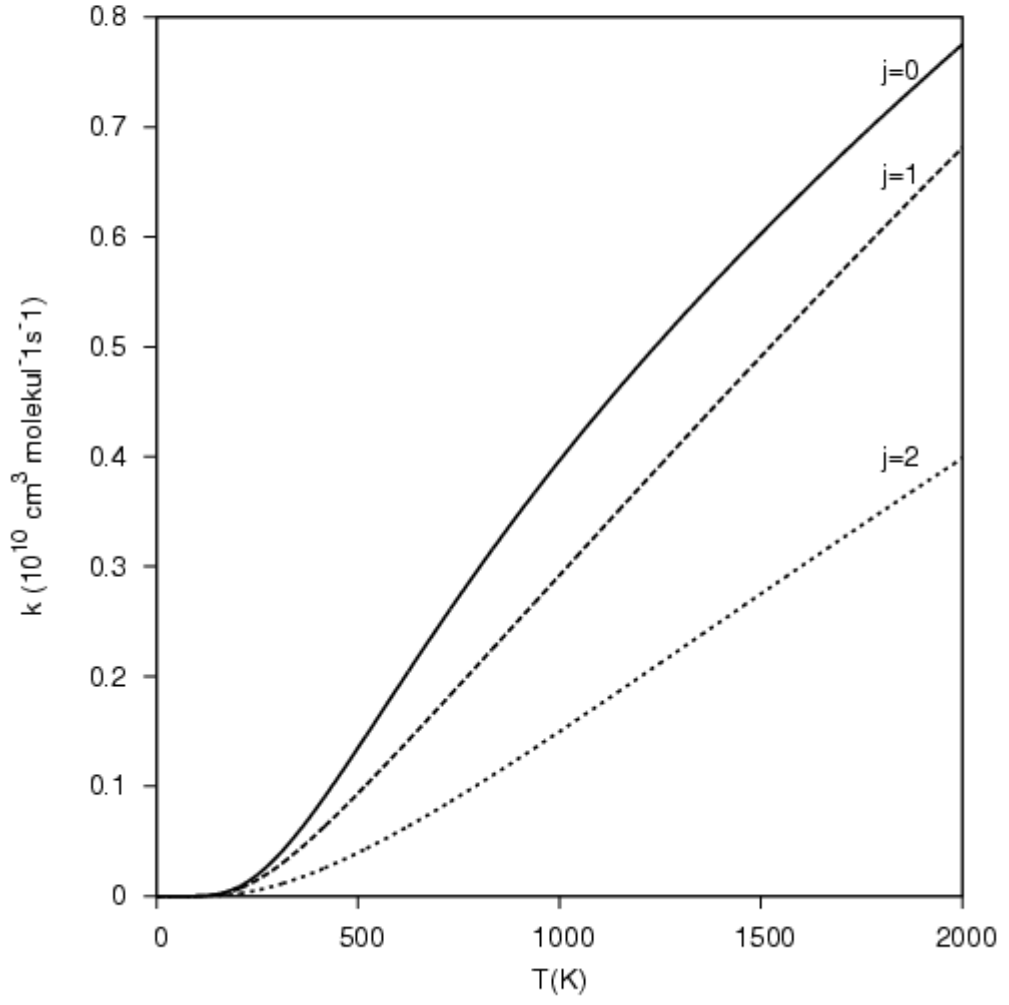
Şekil-6.10. $C(^1D) + H_2(v=0, j=1) \rightarrow C(^1D) + H_2(v'=0, j')$ reaksiyonu için dönme kuantum seviyesi dağılımları.



Şekil-6.11. $C(^1D) + H_2(v=0, j=2) \rightarrow C(^1D) + H_2(v'=0, j')$ reaksiyonu için dönme kuantum seviyesi dağılımları.



Şekil-6.12. $C(^1D) + H_2$ İnelastik saçılması için toplam tesir kesitlerinin enerjiye göre değişimi.



Şekil-6.13. $C(^1D) + H_2$ İnelastik saçılması için reaksiyon hızının sıcaklığa göre değişimi

KAYNAKLAR

- 1- Stephanie, L. and Chapman, S., 1997, A Classical Trajectory Study of $\text{OH}+\text{F} \rightarrow \text{OH}+\text{F}$, J. Chem. Phys. A., 101, 2310-15.
- 2- Hirst, D. M., 1985, Potential Energy Surfaces ,Taylor& Francis, London and Philadelphia. 136p.
- 3- Goldberger, M.L. and Watson, K. M., 1964, Collision Theory (Willey, Newyork), 256p.
- 4- Taylor, J. R., 1972, The Quantum Theory of Nonrelativistic Collisions (Willey, Newyork), 427p.
- 5- Gordon, R. G., 1971, Quantum Scattering Using Piecewise Analytical Solutions, Methods in Comp. Phys., 10, 81.
- 6- Baer, M., 1985, The General Theory of Reactive Scattering: The Differential Equation Approach, Theory Chemical Reaction Dynamics, CRC Press,Inc., Baco Raton, Florida, 156p.
- 7- Ranking, C. C. and Light, J., 1969, Quantum Solution of Collinear Reactive Systems: $\text{H}+\text{Cl}_2$ to $\text{HCl}+\text{Cl}$ Chem. Phys. Lett., 51, 1701.
- 8- Kupperman, A., 1971, Proc. Conf. Potential Energy Surf. Chem. U. C. Santa Cruz, Electronic and Atomic Collisions, Proocedings of VII, 3, 121.
- 9- Middleton,P. B. and Wyatt, R. E., 1972, Broken Path Model of Reactive Collisions - Application to Collinear (H,H_2) J. Chem. Phys., 56, 2702.
- 10- Schatz, G. C., Bowman, J. and Kupperman, A., 1973, Large Quantum Effects in the Collinear $\text{F} + \text{H}_2$ to $\text{FH} + \text{H}$ Reaction J. Chem. Phys., 58 ,4023.
- 11- Baer, M. and Kouri, D. J., 1974, Collinear Quantum-Mechanical Calculations of $\text{He} + \text{H}_2+$ Proton-Transfer Reaction,Chem. Phys. Lett., 24, 37.

- 12- Pack, R. T. and Parker, G. A., 1987, Quantum Reactive Scattering in Three Dimensional Using Hyperspherical (Aph) Coordinates Theory, J. Chem. Phys., 87, 3888-3919.
- 13- Kupperman, A. and Hipes, P. G., 1986, Three Dimensional Quantum Mechanical Reactive Scattering Hyperspherical Coordinates, J. Chem. Phys., 84, 5692.
- 14- Baer, M. and Kouri, D. J., 1971, Exact Quantum Cross Sections for A 3-Dimensional Angle Dependent Model for 3 Body Reactions Chem. Phys. Lett., 11, 238.
- 15- Saxon, R.P. and Light, J.C., 1972, Quantum Calculations of Planar Reactive $H+H_2$.2. Application J. Chem. Phys., 56, 3835.
- 16- Altanberger-Siczek, A. and Light, J. C., 1974, Quantum Calculations of Planar Reactive $H + H_2$.3. Labeled Nuclei and Angular-Distributions J. Chem. Phys., 61, 4373.
- 17- Elkowitz, A. B. and Wyatt, R. E., 1975, Quantum Mechanical Reaction Cross Sections for The Three-Dimensional Hydrogen Exchange Reaction J. Chem. Phys., 62, 2504.
- 18- Kosloff, D. and Kosloff, R., 1983, A Fourier Method Solutions for The Time Dependent Schrödinger Equations as A Tool in Molecular Dynamics, J. Comput.Phys., 52, 35.
- 19- Mazur, J. and Rubin, R. J., 1959, Quantum-Mechanical Calculation of The Probability of An Exchange Reaction for Constrained Linear Encounters, J. Chem. Phys., 31, 1395.
- 20- Edward, A., Mc. Collough, Jr. and Wyatt, R. E., 1969, Quantum Dynamics of the Collinear (H, H_2) Reaction, J Chem.Phys., 51, 1253.
- 21- Tal-Ezer, H. and Kosloff, R., 1984, an Accurate and Efficient Scheme for Propagation The Time Dependent Schrödinger Equation, J. Chem. Phys., 81, 3967.
- 22- Gray, S. K., Balint-Kurti, G. G., 1998, Quantum Dynamics with Real Wave Packets, Including Application to Three Dimensional ($J=0$) $D+H_2 \rightarrow HD+H$ Reactive Scattering, J. Chem. Phys., 108, 950.
- 23- Pillig, J. M. and Seakins, W. P., 1999, Reaction Kinetics, School of Chem., University of Leeds, Oxford University Press, 305p.

- 24- Oturak, H., 2002, $\text{Ne}+\text{H}_2^+$ İnelastik Saçılmasının Zamana Bağlı Kuantum Metodu ile İncelenmesi, Doktora Tezi, Süleyman Demirel Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, 66s.
- 25- Zeren M. A., 1998, Atomlar ve Moleküller, Birsen Yayınevi, İstanbul, 439s.
- 26- Karaoğlu, B., 2003, Kuantum Mekaniğine Giriş, Ankara, 260s.
- 27- Atkins, P. W., 1979, Physical Chemistry, Oxford University Press, Oxford.
- 28- Marmier, P., and Sheldon, E., Scattering and Reaction Models Physics of Nuclei and Particles, Academic Press, In New York and London, 2, 1086p.
- 29- Göğtaş, F., 1995, Time-Dependent Quantum Dynamics of Reactive Scattering: $\text{LiHF} \rightarrow \text{LiFH}$, Ph. D. Thesis, University of Bristol, 195p.
- 30- Aşkar, A.ve Çakmak, C. C., 1978, Explicit Integration for The Time-Dependent Equation for Collisions Problems, J. Chem. Phys., 68, 2794.
- 31- Feit, M. D., Fleck, J. A. and Steiger, A., 1982, Solution of The Schrödinger Equation by A Spectral Method, J. Compt. Phys., 47, 412.
- 32- Balakrishnan, N., Kalyanaraman, C., Sathyamurthy, N., 1997, Time-Dependent Quantum Mechanical Approach to Reactive Scattering and Related Approach, Phys., Reports, 280, 79.
- 33- Mahaparata, S. and Sathyamurthy, N., 1997, Negative Imaginary Potentials In Time-Dependent Quantum Molecular Scattering, J. Chem. Phys., 93, 773-779.
- 34- Göğtaş F., Balint Kurti, G. G., and Marston, C.C., A. R., 1997, The Fourier Grid Hamiltonyen Method Based on Even Grid Numbers, Tr. J.Physics, 21, 923-929.
- 35- 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. and Kosloff, R., 1991,

- A Comparasion of Different Propogation Schemes for The Time-Dependent Schrödinger Equation, J. Compt. Phys., 94, 59.
- 36- Kosloff, R., 1988, Time-Dependent Quantum Mechanical Methods for Molecular Dynamics, J. Chem. Phys., 52, 35.
- 37- Balint-Kurti, G. G., Göğtaş, F., Mort, S. P., Offer, A. R., Lagona, A. and Garvasi, O., 1993, A Comparasion of Time-Dependent and Time-Independent Quantum Reactive Scattering $\text{Li}+\text{HF}\rightarrow\text{LiF}+\text{H}$ Model Calculations, J. Chem. Phys., 99, 9567.
- 38- Gray, S. K. and Verosky, J. M., 1994, Classical Hamiltonian Structures in Wave Packet Dynamics J. Chem. Phys., 100, 5011.
- 39- Gray, S. K. and Monolopoulos, D. E., 1996, Symplectic Integrators Tailored to The Time-Dependent Schrödinger Equation J. Chem. Phys., 104, 7099.
- 40- Vibok, A. and Balint-Kurti, G. G., 1992, Parametrization of Complex Absorbing Potentials for Time-Dependent Quantum Dynamics, J. Chem. Phys., 96, 8712.
- 41- Balint-Kurti, G. G., Gonzalez, A.I., Goldfield, E. M., Gray, S.K., 1998, Quantum Reactive Scattering of $\text{O}(^1\text{D}) + \text{H}_2$ and $\text{O}(^1\text{D}) + \text{HD}$. Chem. Phys., 110, 169.
- 42- Akpınar, S., Göğtaş F., Bulut N., Yıldız A., 2000, A Quantum Wave Packet Study of $\text{He}-\text{H}_2$ Inelastic Scattering, International J. of Quantum Chem., 79, 274-279
- 43- Lin, S. Y., Guo, H., 2005, Quantum Statistical and Wave Packet Studies of Insertion Reactions of $\text{S}(^1\text{D})$ with H_2 , HD, and D_2 . J J. Chem. Phys., 122, 74304.
- 44- Göğtaş, F., Akpınar, S., Bulut, N., 2004, Reactive Scattering and Inelastic Scattering Probabilities for The $\text{Cl}+\text{H}_2$ Scattering: Time-Dependent Calculations, J. of Molecular Structure, 676, 185-192.
- 45- Göğtaş, F., Oturak, H., Bulut, N., Akpınar, S., Kökce, A., 2003, A Quantum Wave Packet Study of Three-Dimensional $\text{Ne}-\text{H}_2^+$ Scattering, Molecular Physics, 101, 1901-1909.

- 46- Bowman, J. M., 1991, Reduced Dimensionality Theory Of Quantum Reactive Scattering J. Chem. Phys., 95, 4960.
- 47- Bittererova, M., Bowman, J. M., 2000, A Wave packet Calculation of The Effect of Reactant Rotation and Alignment on Product Branching in The $O(^1D)+HCl \rightarrow ClO+H$, $OH+Cl$ Reactions. J. Chem. Phys., 113, 1.
- 48- Defazio, P., Petrongolo, C., 2003, Dynamics of The $N(D-2)+H-2$ Reaction on The $(X)Over-Tilde(2)$ A Surface, Propagating Real Wave Packets with An Arccos Mapping of The Hamiltonian, J. Theor. Compt. Chem., 2, 547.
- 49- Bussey-Honvault, B., Honvault, P., Launay, J. M., 2001, A Study of The $C(^1D) + H_2 \rightarrow CH + H$ Reaction : Global Potential Energy Surface and Quantum Dynamics, J. Chem. Phys., 115, 10701.
- 50- Banares, L., Aoiz, F. J., Vazquez, S. A., Ho, T. S., Rabitz, H., 2003, Quasi-Classical Trajectory Calculations on A Fast Analytic Potential Energy Surface for The $C(^1D)+H_2$ Reaction, Chem. Phys. Lett. 374, 243.
- 51- Lin, S. Y., Guo, H., 2003, Quantum Wave Packet Study of Reactive and Inelastic Scattering Between $C(^1D)$ and H_2 . J. Chem. Phys., 119, 11602.
- 52- Edward J. Rackham, Tomas Gonzalez-Lezana, and David E. Manolopoulos, 2003, A Rigorous Test of The Statistical Model for Atom-Diatom Insertion Reactions, J. Chem. Phys. 119, 12895.