

**ATOM-MOLEKÜL REAKSİYONLARINDA TİTREŞİM
KUANTUM SAYISININ REAKSİYON TESİR KESİTİ
VE REAKSİYON HIZ SABİTİNE OLAN ETKİSİ**

Esra ŞİMŞEK

**Yüksek Lisans Tezi
Fizik Anabilim Dalı
Danışman: Doç. Dr. Sinan AKPINAR
OCAK-2014**

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

**ATOM-MOLEKÜL REAKSİYONLARINDA TİTREŞİM KUANTUM SAYISININ
REAKSİYON TESİR KESİTİ VE REAKSİYON HIZ SABİTİNE OLAN ETKİSİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Esra ŞİMŞEK

Anabilim Dalı: Fizik

Programı: Atom ve Molekül Fiziği

Danışman: Doç. Dr. Sinan AKPINAR

Ocak 2014

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

**ATOM-MOLEKÜL REAKSİYONLARINDA TİTREŞİM KUANTUM SAYISININ
REAKSİYON TESİR KESİTİ VE REAKSİYON HIZ SABİTİNE OLAN ETKİSİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Esra ŞİMŞEK

(111114105)

Anabilim Dalı: Fizik

Programı: Atom ve Molekül Fiziği

Danışman: Doç. Dr. Sinan AKPINAR

Ocak 2014

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

**ATOM-MOLEKÜL REAKSİYONLARINDA TİTREŞİM KUANTUM SAYISININ
REAKSİYON TESİR KESİTİ VE REAKSİYON HIZ SABİTİNE OLAN ETKİSİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Esra ŞİMŞEK

(111114105)

Tezin Enstitüye Verildiği Tarih: 17.12.2013

Tezin Savunulduğu Tarih: 02.01.2014

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

Diğer Jüri Üyeleri: Prof. Dr. Raşit ZENGİN (F.Ü.)

Prof. Dr. Niyazi BULUT (F.Ü.)



Ocak-2014

ÖNSÖZ

“Atom-Molekül Reaksiyonlarında Titreşim Kuantum Sayısının Reaksiyon Tesir Kesiti ve Reaksiyon Hız Sabitine Olan Etkisi” adlı yüksek lisans tezimi hazırladığım sürede değerli bilgileri ile bana yön veren ve benden maddi ve manevi desteğini esirgemeyen çok değerli hocam ve danışmanım Doç. Dr. Sinan AKPINAR’ a sonsuz saygı ve teşekkürlerimi sunarım.

Tezimi hazırlarken benden hiçbir yardımı esirgemeyen ve bana her konuda yardımcı olan çok değerli hocam Arş. Gör. Seda HEKİM’ e saygı ve teşekkürlerimi sunarım.

Yaşamım boyunca maddi ve manevi desteğini benden esirgemeyen değerli aileme sonsuz teşekkür ederim.

Esra ŞİMŞEK
ELAZIĞ – 2014

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa No</u>
ÖNSÖZ.....	II
İÇİNDEKİLER	III
ÖZET	IV
SUMMARY	V
ŞEKİLLER LİSTESİ.....	VI
KISALTMALAR	VII
SEMBOLLER LİSTESİ	VIII
1.GİRİŞ.....	1
1.1 Born-Oppenheimer Yaklaşımı.....	3
1.2. Reaksiyon Koordinatı ve Geçiş Hali	7
1.3. Çekme ve İtme Yüzeyleri	8
2. ATOM MOLEKÜL SAÇILMALARI İÇİN KUANTUM MEKANİKSEL HAREKET DENKLEMLERİ.....	11
2.1. Saçılma Problemi İçin Hareket Denklemleri	11
2.3. Çekirdeklerin Hareketi İçin Schrödinger Denkleminin Çözümü	17
2.4. Hamiltonyen Operatörünün Dalga Fonksiyonu Üzerindeki Yayılımı	19
2.4.1. Potansiyel Enerji Operatörünün Etkisi	20
2.4.2. Radyal Kinetik Enerji Terimlerinin Etkisi	20
2.4.2.1. Fourier Dönüşüm Tekniği.....	21
2.4.3. Açısal Kinetik Enerji Teriminin Etkisi.....	23
2.5. Reaksiyon Tesir Kesiti ve Hız Sabiti	24
3. SONUÇ VE TARTIŞMA	26
4. KAYNAKLAR	33
5. ÖZGEÇMİŞ	36

ÖZET

Atom-Molekül Reaksiyonlarında Titreşim Kuantum Sayısının Reaksiyon Tesir Kesiti ve Reaksiyon Hız Sabitine Olan Etkisi

Bu tezde, hidrojen atomu (H) ile titreşimsel olarak uyarılmış ND ($a^1\Delta, v=1,2$) molekülü arasındaki reaksiyonlar araştırılmıştır. Bu kimyasal reaksiyonlar iki şekilde meydana gelir. Bunların birincisi H atomu ile ND($a^1\Delta$) molekülü arasındaki depletion reaksiyonu, ikincisi ise H atomu ile ND($a^1\Delta$) molekülü arasındaki değişim (exchange) reaksiyonudur. Bununla birlikte hem exchange reaksiyonu için hem de depletion reaksiyonu için zamana bağlı kuantum dalga paketi saçılma hesaplamalarını kullanarak reaksiyon ihtimaliyetleri, tesir kesitleri ve hız sabitleri hesaplanmıştır. Hesaplamalar Centrifugal sudden (CS) yaklaşımı kullanılarak NH₂ $^2A'$ potansiyel enerji yüzeyi üzerinde yapılmıştır.

Anahtar Kelimeler: Titreşimsel uyarılma, Centrifugal Sudden, tesir kesiti, hız sabitleri

SUMMARY

The Effects of Vibrational Quantum Numbers on Cross Sections and Rate Constants in Atom-Molecule Reactions

In this thesis, reactions of vibrationally excited ND ($a^1\Delta, v=1,2$) molecule with H atom have been investigated. These chemical reactions proceed via two pathways: a) Depletion of ND ($a^1\Delta$) with H; b) Exchange of ND ($a^1\Delta$) with H. So, we present the time-dependent wave packet quantum scattering calculations of initial-state-resolved reaction probabilities, integral cross sections, initial state selected reactions rate constants and thermal rate constant for exchange and depletion channels of the title reaction. Calculations have been carried out on the modified NH₂ potential energy surface (PES) for the $^2A'$ excited state by using Centrifugal Sudden (CS) approximation.

Keywords: Vibrationally excited, Centrifugal Sudden, cross sections, rate constants

ŞEKİLLER LİSTESİ

Sayfa No

Şekil 1.1. İki atomlu molekül için çekirdekler arası mesafesinin fonksiyonu olarak Born-Oppenheimer enerjisi	4
Şekil 1.2. Hidrojen molekül iyon (H_2^+) sistemi	5
Şekil 1.3. Bir reaksiyon profili.....	8
Şekil 1.4. Bir çekme potansiyel enerji yüzeyi.....	9
Şekil 1.5. Bir itme potansiyel enerji yüzeyi.....	10
Şekil 2.1. Uzay merkezli referans sistemine göre Jacobi koordinatları.....	12
Şekil 2.2 Cisim merkezli referans sistemine göre Jacobi koordinatları.....	14
Şekil 3.1. NH+H reaksiyonunun üç boyutlu uyarılmış durum potansiyel enerjisi.....	26
Şekil 3.2. ND+H reaktif saçılması için taban ve titreşimsel olarak uyarılmış kuantum durumları için reaksiyon ihtimaliyetleri.....	27
Şekil3.3. Farklı J değerlerindeki Exchange ve depletion reaksiyon ihtimaliyetlerinin titreşim kuantum durumuna göre değişimi.....	29
Şekil 3.4. Değişim reaksiyonu için toplam tesir kesitinin çarpışma enerjisinin bir fonksiyonu olarak dönme ve titreşim kuantum sayılarına bağlı olarak değişimi.....	30
Şekil 3.5. Depletion reaksiyonu için toplam tesir kesitinin çarpışma enerjisinin bir fonksiyonu olarak Dönme ve Titreşim kuantum sayılarına bağlı olarak değişimi.....	30
Şekil 3.6. Değişim reaksiyonu için reaksiyon hız sabitinin sıcaklığın bir fonksiyonu olarak dönme ve titreşim kuantum sayılarına bağlı olarak değişimi.....	31
Şekil 3.7. Depletion reaksiyonu için reaksiyon hız sabitinin sıcaklığın bir fonksiyonu olarak dönme ve titreşim kuantum sayılarına bağlı olarak değişimi.....	31

KISALTMALAR

CC	: Coriolis Coupling
CS	: Centrifugal Sudden
FFT	: İleri Fourier Dönüşümü
FFT⁻¹	: Ters Fourier Dönüşümü
ND	: Azot Döteryum
NH	: Azot mono-hidrür
PES	: Potansiyel Enerji Yüzeyi
a.b.	:Atomik birim

SEMBOLLER LİSTESİ

E	: Enerji terimi
$\hat{H}$	: Hamiltonyen operatörü
$\hbar$	: Planck sabiti
j_0	: Dönme kuantum sayısı
J	: Açısal momentum kuantum sayısı
k	: Momentum grid noktaları
K	: J toplam açısal momentum kuantum sayısının z -ekseni üzerindeki iz düşümü
k_{vj}	: Reaksiyon hız sabiti
μ_r	: İki atomlu molekülün indirgenmiş kütlesi
μ_R	: Sistemin indirgenmiş kütlesi
P_{vj}^J	: Toplam reaksiyon ihtimaliyeti
T	: Kinetik enerji terimi
Φ_{vj}^+	: Enerjiye bağlı dalga fonksiyonu
σ_{vK}	: Bireysel kuantum durumları arasındaki tesir kesiti
$\hat{\nabla}$	: Laplace operatörü
V	: Potansiyel enerji terimi
v_0	: Titreşim kuantum sayısı
Ψ	: Dalga fonksiyonu

1.GİRİŞ

Reaksiyon dinamiğindeki deneysel çalışmalarda molekül demetleri, önceden seçilmiş enerji seviyelerindeki moleküller arasında meydana gelen çarpışmaları inceleme imkânı vermekte ve etkin bir çarpışmanın ürünlerinin enerji seviyelerini tayin etmede kullanılabilmektedir. Reaksiyonun tam olarak anlaşılması için, bu tür bilgiler kesinlikle gereklidir. Çünkü hız sabiti, farklı başlangıç seviyelerindeki girenlerin son seviyelerindeki ürünlere dönüştüğü olaylar boyunca bir ortalamaadır (Yıldız, vd, 2001).

Kimyasal tepkimeler, atom, molekül veya iyonların yapılarındaki kimyasal değişimleri ya da birden fazla atom, molekül ve iyon arasındaki etkileşimleri göstermektedir. Reaksiyon kinetiği, kimyasal tepkimelerin hızlarıyla ilgilenen bir bilim dalıdır. Reaksiyon kinetiği çalışmalarında kuantum mekaniksel metotların kullanılmasıyla kimyasal tepkimelerdeki atom-molekül ve molekül-molekül etkileşimleri incelenerek reaksiyon hızı belirlenmektedir.

Atom-molekül ve molekül-molekül kimyasal reaksiyonlarındaki etkileşimler 10^{-15} saniye gibi çok kısa sürede meydana gelmektedir. Bu nedenle, bu etkileşimler süresince oluşan reaksiyonların bireysel kuantum seviyeleri arasındaki geçiş ihtimaliyetleri, reaksiyon tesir kesitleri ve hız sabitleri gibi kuantum mekaniksel özelliklerinin deneysel olarak ölçülmesi çok zordur. Reaksiyon kinetiğinde, bu konuları incelemek için başlangıçta klasik, yarı-klasik metotlar geliştirilmesine rağmen kuantum mekaniksel olan bu etkileşimler için günümüzde zamandan bağımsız ve zamana bağlı kuantum mekaniksel metotlar geliştirilmiştir.

Kuantum mekaniksel metotların hesaplanabilmesi amacıyla Erwin Schrödinger tarafından geliştirilen Schrödinger denklemi kuantum mekaniğinde temel hareket denklemidir ve zamana bağlı-zamandan bağımsız kuantum mekaniksel metotların çözümünde kullanılır. Schrödinger denklemi hidrojen atomu kullanılan sistemlerde hesaplama yapılmasına olanak verirken çok atomlu sistemler için aynı olanağı sağlamaz. Çok atomlu sistemlerde hesaplama yapılabilmesi için Schrödinger denkleminde bazı yaklaşımların yapılması gerekmektedir. Born-Oppenheimer Yaklaşımı bu yaklaşımlardan biridir. Born-Oppenheimer yaklaşımında, çekirdekler elektronlara göre daha yavaş oldukları için durgun kabul edilir ve çekirdeklerin kinetik enerjileri elektronların kinetik enerjileri yanında ihmal edilir.

Zamana bağılı Schrödinger denkleminin çözümü için birçok metot geliştirilmiştir. Bunlar ikinci dereceden diferansiyel alma metodu, operatör ayırma metodu, kompleks Chebychev polinomları cinsinden açılım metodu ve reel dalga paketi yayılım metodu. Reel dalga paketi yayılım metodunda, dalga paketinin sadece reel kısmında yayılımına dayanan ve zamana bağılı Schrödinger denkleminin $J>0$ kuantum durumları için çözümüne imkan vermiştir. Bu metot diğer üç metodun yerini alarak son yıllarda en çok kullanılan metot olmuştur (Karabulut, 2012).

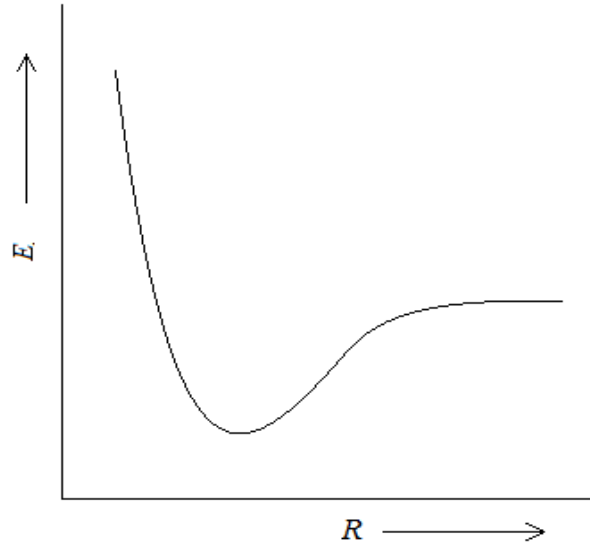
Teorik ve deneysel çalışmalarda $\text{NH}+\text{H}$ ve izotop reaksiyonları yaygın olarak çalışılmıştır. $\text{NH}+\text{H}$ reaksiyonları yakıtların içerisinde olan nitrojenin yanmasında, yıldızlar arası sistemde ve atmosferik kimyada önemli rol oynar. Örneğin, NH ve $\text{N}+\text{H}_2$ molekülleri nitrojen kimyasında ve yıldızlar arası moleküler gazlarda önemlidir. Bu moleküllerin birbirleri ile etkileşmesini içeren reaksiyonlar hala tam olarak anlaşılamamıştır. $\text{NH}+\text{D}$ ve $\text{NH}+\text{H}$ reaksiyonları Qu ve diğ. ve Adam ve diğ. tarafından son zamanlarda araştırılmıştır. Bu yazarlar düşük basınç altında quasistatic laser-flash photolysis ve laser-induced fluorescence metodlarını kullanarak oda sıcaklığındaki hız sabitini ölçmüşlerdir (Qu, vd., 2005 ve Adam, vd., 2005). Ayrıca bu yazarlar hem taban durumundaki hem de uyarılmış durumdaki potansiyel enerjileri kullanarak tesir kesitleri ve hız sabitlerini yarı-klasik metotla hesaplamışlardır. Elektronik olarak uyarılan NH ($a^1\Delta, v=0$) ve hem elektronik hem de titreşim olarak uyarılan NH ($a^1\Delta, v=1$) H atomu ile etkileşmesi yeni bir $\text{NH}_2 \tilde{A}^2A_1$ PES kullanılarak Adam ve diğ. tarafından deneysel yarı-klasik metot ve kuantum mekaniksel dalga metodu ile çalışıldı (Adam, vd., 2007). $\text{NH}+\text{H}$ reaksiyonu zamana bağılı kuantum dalga paketi metodu kullanılarak çalışılmış ve reaksiyon uyarılmış bir potansiyel enerji yüzeyi üzerinde titreşim ve dönme durumlarına bağılı olarak reaksiyon ihtimaliyetleri, tesir kesitleri ve hız sabitleri hesaplanmıştır (Akpınar, vd., 2008 ve Defazio, vd., 2009). Sürücü ve diğ. $\text{H}+\text{NH}$ reaksiyonun depletion ve exchange (değişim) kanalları için uyarılan bir yüzey üstünde centrifugal sudden (CS) yaklaşımını kullanarak dönme durumlarının reaksiyon kinetikleri üstüne rapor etmişlerdir (Surucu, vd., 2012). Daha sonra Akpınar ve diğ. $\text{H}+\text{ND}$ reaksiyonu için coriolis coupling (CC) etkiyi kuantum dinamiksel hesaplamalar yoluyla başarmışlardır. Bu yazarlar buldukları sonuçları CS yarı-klasik ve deneysel yöntemlerle bulunan ile karşılaştırmışlardır (Akpınar, vd., 2013). Şimdiye kadar ND molekülü ile H atomunun etkileşmesinin titreşimsel uyarılmaları için hız sabitleri, tesir kesitleri ve ürün dağılımları hem deneysel hem de teorik olarak rapor edilmemiştir.

1.1 Born-Oppenheimer Yaklaşımı

Schrödinger denkleminin çözümü hidrojen ve hidrojen benzeri atomlar için yapılabilirken, çok elektrona sahip sistemler için denklemin analitik çözümü mümkün değildir. Elektronik hareketi incelerken çekirdeğin hareketsiz kabul edilmesi kullanılan yaklaşımlardan biridir. Kütle merkezi gerçekte kütlesi toplam atomik kütleyle eşit olan bir tanecik gibi hareket eder. Fakat elektronlar daha hızlı hareket ederler ve çekirdeğin her yeni durumuna kendini uyarlarlar.

Atomlarda olduğu gibi, molekülün kütle merkezi molekülün bağıl hareketi olan öteleme hareketinden bağımsız olarak hareket eder. Molekülün bağıl hareketi Born-Oppenheimer yaklaşımına dayandırılarak incelenir. Bu yaklaşım, çekirdeği hareketsiz kabul ederek, elektronların hareketi için Schrödinger eşitliğini kullanır.

Molekülün çekirdeği dönme ve titreşim hareketleri yapar. Ancak, bir moleküldeki elektronlar çekirdeğin etrafında birkaç yüz kere veya birkaç bin kere dönme hareketi yaparken, çekirdek bir veya birkaç kere titreşim hareketi veya bir kere dönme hareketi yapabilir. Çekirdeğin konumundaki herhangi bir değişim elektronik hareketle karşılaştırıldığında çok yavaş olur ve çekirdekler yeni konumları için bir elektronik dalga fonksiyonu dengesine ve enerji öz değerine ulaşır. Bu durum sanki çekirdek daima denge değerindeymiş gibi, hızlıca gerçekleşir. Born-Oppenheimer yaklaşımı, çekirdeğin farklı durumları için Schrödinger eşitliğini tekrar tekrar çözebilmemizi mümkün kılar. Çekirdeğin konumunun bir fonksiyonu olarak enerji öz değerleri grafiği Şekil 1.1 deki gibi çizilebilir. Bu grafikte, iki atomlu molekülün temel hal elektronik enerjisi, çekirdekler arası mesafe R nin fonksiyonu olarak gösterilmektedir.

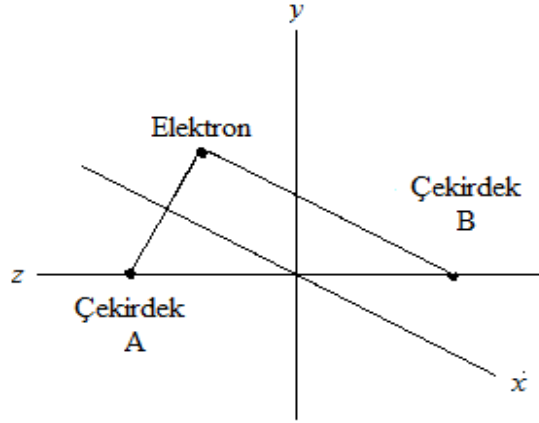


Şekil 1.1. İki atomlu molekül için çekirdekler arası mesafesinin fonksiyonu olarak Born-Oppenheimer enerjisi

Born-Oppenheimer yaklaşımının kullanılması titreşim ve dönme hareketlerinin incelenmesine engel olmaz. Çekirdekler arasındaki kuvvet elektronların yer değiştirmesine bağlı olarak değişim gösterdiğinden Born Oppenheimer yaklaşımında, nükleer Schrödinger denkleminde çekirdekler arasındaki etkileşme enerjisi elektronik Schrödinger denkleminde elde edilen elektronik enerji ile kendini göstermektedir. Elektronik enerji, çekirdeklerin hareketine bağlı olup, titreşim hareketine bağlı olmadığından, nükleer hareketin potansiyel enerjisi olarak alınır. Bu tezde, Born Oppenheimer yaklaşımı için ND molekülünün yerine hidrojen molekül iyonunu basitlik açısından Şekil 1.2 de kısaca incelenebilir. Bir elektrona sahip en basit molekül sistemi hidrojen molekül iyonudur. Born-Oppenheimer yaklaşımına herhangi ilave yaklaşım yapılmadan Schrödinger eşitliğinin çözülebildiği tek molekül sistemidir. Bu sistem Şekil 1.2 de gösterildiği gibi, iki çekirdek ve bir elektrondan ibarettir. Şekilde çekirdeklerden birinin sabit yeri A, diğerinin sabit yeri B ile gösterilmektedir. Koordinat sistemini, z eksenini çekirdekler arası mesafenin orta noktasındaki koordinat merkezinden geçecek şekilde seçilmelidir. Şekildeki sistem için Hamiltonyen operatörü;

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \hat{\nabla}^2 + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \left(\frac{1}{R} - \frac{1}{r_A} - \frac{1}{r_B} \right) \quad (1.1)$$

şeklinde ifade edilir. Burada $\hat{\nabla}^2$ elektronun koordinatları için Laplace operatörü, m elektron kütlesi, R çekirdekler arası mesafe, r_A elektronun A çekirdeğine uzaklığı, r_B elektronun B çekirdeğine uzaklığıdır.



Şekil 1.2. Hidrojen molekül iyon (H_2^+) sistemi

Born-Oppenheimer yaklaşımında, elektron ve çekirdeklerden oluşan bir sistem için Hamiltonyen operatörü;

$$\hat{H} = \hat{T}_e + \hat{T}_N + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{NN} + \hat{V}_{eN} \quad (1.2)$$

olarak elektron ve çekirdekler arasındaki tüm etkileşimleri içerecek şekilde ifade edilebilir. Denklem (1.1) den yararlanarak iki çekirdek ve dokuz elektrondan oluşan ND molekülü için kinetik ve potansiyel enerji terimleri;

$$\hat{T}_N = \sum_{k=1}^2 \left(-\frac{\hbar^2}{2M_k} \right) \hat{\nabla}_k^2 \quad (1.3)$$

$$\hat{T}_e = \sum_{i=1}^9 \left(-\frac{\hbar^2}{2m_e} \right) \hat{\nabla}_i^2 \quad (1.4)$$

$$\hat{V}_{ee} = \frac{1}{2} \sum_{i \neq j}^9 \frac{e^2}{r_{ij}} \quad (1.5)$$

$$\hat{V}_{eN} = - \sum_{k=1}^2 \sum_{i=1}^9 \frac{Z_k e^2}{|R_k - r_i|} \quad (1.6)$$

$$\hat{V}_{NN} = \frac{Z_N Z_D e^2}{R} \quad (1.7)$$

şeklinde yazılabilir. Burada Z_N ve Z_D terimleri sırasıyla azot ve döteryum çekirdeklerinin yük sayılarını göstermektedir. Born-Oppenheimer yaklaşımında, çekirdekler durgun ve çekirdekler arası mesafe R değeri sabit olarak kabul edildiğinden çekirdeklerin kinetik enerjisini tanımlayan $\hat{T}_N$ ifadesi sıfır, çekirdekler arası itici Coulomb etkileşmesini temsil eden $\hat{V}_{NN}$ ifadesi sabit kabul edilir. Bu durumda, denklem (1.2) deki Hamiltonyen ifadesi;

$$\hat{H}_{el} = \hat{T}_e + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{eN} \quad (1.8)$$

şekline indirgenir. Elde edilen bu ifade, durgun çekirdekler etrafında hareket eden elektronların hareketini tanımlar ve bu durumdaki Schrödinger denklemi elektronik Schrödinger denklemi olarak adlandırılır ve

$$\hat{H}_{el} \psi_{el} = E_{el} \psi_{el} \quad (1.9)$$

eşitliğiyle verilir. Elektronik Schrödinger denklemi hem elektronların hem de çekirdeklerin konumlarına bağlıdır. Bu denklemin çözümü ile elde edilen E_{el} enerji öz değerleri çekirdekler arası mesafeye bağlı olarak değişmektedir.

Çekirdeklerin hareketini tanımlayan Hamiltonyen operatörü ve Schrödinger denklemi;

$$\hat{H}_N = \hat{T}_N + \hat{V}_{NN} + E_{el} \quad (1.10)$$

$$\hat{H}_N \psi_N = E_N \psi_N \quad (1.11)$$

şeklinde tanımlanır. Denklem (1.11) de görüldüğü gibi elektronik Schrödinger denkleminin öz değerleri, çekirdeklerin hareketi için potansiyel enerji fonksiyonu olarak alınabilmektedir.

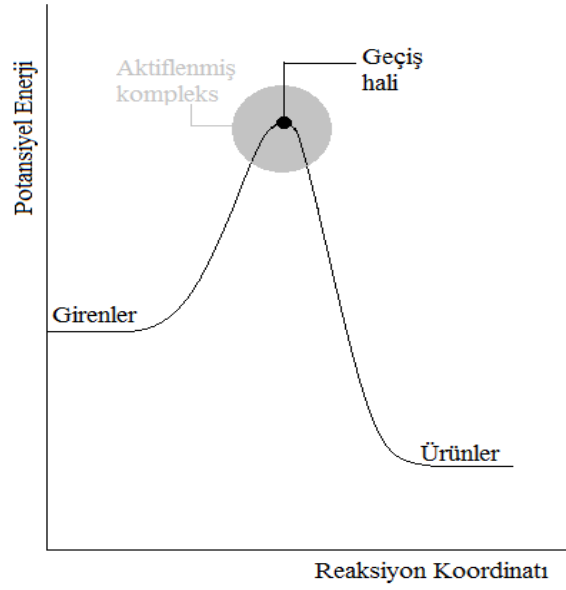
Bu durumda, Born-Oppenheimer yaklaşımında molekülün toplam enerjisi elektronların ve çekirdeklerin hareketlerine karşılık gelen enerjilerin toplamı;

$$E = E_N + E_{el} \quad (1.12)$$

şeklinde yazılabilir.

1.2. Reaksiyon Koordinatı ve Geçiş Hali

İki moleküllü basit bir reaksiyon sırasında A ve B girenlerin potansiyel enerjisinin nasıl değiştiği, Şekil 1.3'te genel özellikleri ile gösterilmektedir. Başlangıçta sadece A ve B girenleri vardır. Reaksiyon ilerledikçe, A ve B çarpışır, yapıları bozulur ve atomlarını değiştirmeye veya terk etmeye başlarlar. Potansiyel enerji bir maksimuma yükselir ve maksimum bölgeye karşılık gelen atomlar topluluğuna aktiflenmiş kompleks denir. Maksimumdan sonra, bu topluluktaki atomlar yeniden düzenlendikçe, potansiyel enerjisi düşer ve ürünlerin karakteristik bir değerine ulaşır: Reaksiyonun tepe noktası potansiyel enerjinin en yüksek yerindedir. Burada iki giren molekülü, birbirine o kadar yaklaşır ve yapıları bozulur ki bundan sonraki en küçük yapı bozulması bunları ürünler yönüne gönderir. Bu kritik konfigürasyon reaksiyonun geçiş hali olarak tanımlanır (Levini, R. D., 2005). Geçiş haline gelen bazı moleküller girenlere geri dönebilmesine rağmen, bunlar konfigürasyondan geçebilirse, artık bu çarpışmadan ürünlerin oluşması kaçınılmazdır.



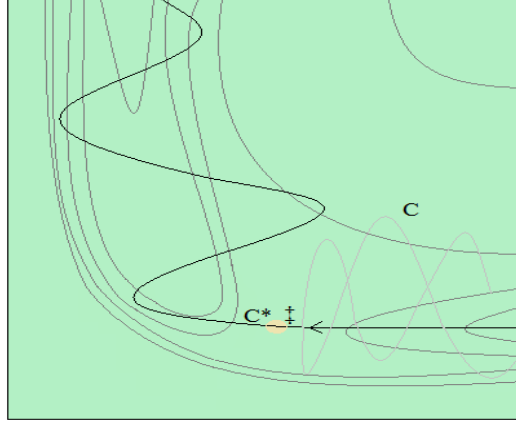
Şekil 1.3. Bir reaksiyon profili (Yıldız, vd, 2001).

Girenlerden ürünlere başarılı bir geçiş için, gelen moleküller potansiyel yüzeyinin semer noktasına tırmanmaya yetecek kinetik enerjiye sahip olmalıdır. Bu nedenle, yüzeyin şekli bağlı yaklaşma hızını (demet hızını seçerek) ve titreşimsel uyarma hızını değiştirmek ve reaksiyonun meydana gelip gelmediğini ve ürünlerin titreşimsel olarak uyarılmış bir halde olup oluşmadığını gözlemek suretiyle deneysel olarak araştırılabilir.

1.3. Çekme ve İtme Yüzeyleri

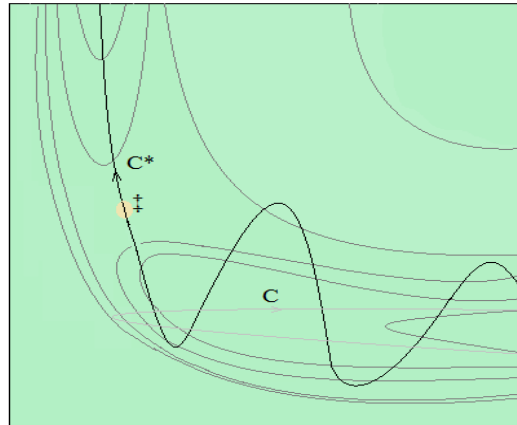
Bazı reaksiyonlar, enerjinin bir titreşim moduna dönüşmüş olmasına veya çarpışan moleküllerin bağlı öteleme kinetik enerjisi halinde kalmasına karşı çok hassastır. Örneğin, $F + HCl \rightarrow Cl + HF$ reaksiyonu HCl birinci titreşimsel halde uyarılmış olduğu zaman, HCl aynı toplam enerjiye sahip olmasına rağmen, titreşimsel temel halde olduğu zamankine göre yaklaşık beş kat daha hızlıdır (Levine, I. N., 1995).

Bu gerekliliklerin kaynağı, potansiyel enerji yüzeyi incelenerek bulunabilir. Şekil 1.4, semer noktası reaksiyon koordinatının hemen başlarında meydana gelen bir çekme yüzeyini göstermektedir. Şekil 1.5, semer noktasının daha ilerde meydana geldiği için bir itme yüzeyini göstermektedir. Bir yönde çekme yüzeyi olan bir yüzey, ters yönde itme yüzeyidir.



Şekil 1.4. Bir çekme potansiyel enerji yüzeyi (Yıldız, vd, 2001).

Birinci çekme yüzeyi ele alınırsa, başlangıçtaki molekül titreşimsel olarak uyarılırsa, gelen bir molekül ile olan bir çarpışma sistemi C boyunca hareketlendirir. Bu yol, girenler bölgesinden öteye gidemez ve sistemi semer noktasına taşıyamaz. Ancak, aynı miktar enerji, sadece öteleme kinetik enerjisi olarak verilirse, sistem C* boyunca hareket eder ve semer noktası üzerinden ürünlere doğru gider. Bu nedenle, çekme potansiyel enerji yüzeyli reaksiyonların, enerji bağıl öteleme hareketi halinde ise daha etkin olduğu söylenebilir. Ayrıca, potansiyel enerji yüzeylerinden, semer noktası bir kez geçildikten sonra, eğri ürün vadisinin dik duvarına veya potansiyel engeline yükselir ve ürünler ayrılırken vadinin dibine düşer, bir taraftan diğer tarafa doğru yuvarlanır durur (Yıldız, vd, 2001).



Şekil 1.5. Bir itme potansiyel enerji yüzeyi (Yıldız, vd, 2001).

İtme yüzeyi Şekil 1.5 yoluyla incelenirse, C yolu boyunca, çarpışma enerjisi büyük ölçüde öteleme şeklindedir. Girenler yaklaştıkça, potansiyel enerji yükselir. İzledikleri yol kendilerini, vadinin karşı yüzeyine taşır ve tekrar girenler bölgesine geri dönerler. Enerji reaksiyon için yeterli olmasına rağmen, bu yol başarısız bir çarpışmaya karşılık gelir. C* üzerinde enerjinin bir kısmı giren molekülünün titreşimi şeklindedir ve bu hareket, eğrinin semer noktasına yaklaşırken vadinin bir tarafından diğer tarafına geçmesine neden olur. Bu hareket, sistemi semer noktası civarına ve sonra ürünlere taşımaya yeterli olabilir. Bu durumda, ürün molekülünün uyarılmamış bir titreşim seviyesinde olması beklenir. Bu nedenle, fazlalık enerji titreşimler halinde bulunuyorsa, itme potansiyel yüzeyli reaksiyonların daha etkin şekilde meydana gelmesi beklenir (Yıldız, vd, 2001).

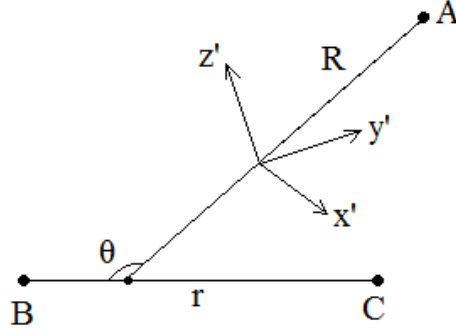
2. ATOM MOLEKÜL SAÇILMALARI İÇİN KUANTUM MEKANİKSEL HAREKET DENKLEMLERİ

Zamana bağlı kuantum metodu bir başlangıç değer problemi olan zamana bağlı Schrödinger denkleminin çözümüne dayanmaktadır. Zamana bağlı Schrödinger denkleminin bir tek çözümü bütün enerji aralığındaki kuantum mekaniksel bilgileri verir. Oysa zamandan bağımsız kuantum metodunda zamandan bağımsız Schrödinger denklemi her bir çarpışma enerjisi için ayrı ayrı çözülür. Zamana bağlı kuantum metodu, zamandan bağımsız hesaplamalarda karşılaşılan büyük matrislerin diyagonalizasyonunu içermez. Bu nedenle ağır atomları ihtiva eden kuantum mekaniksel sistemlere uygulanması kolaydır. Zamana bağlı Schrödinger denkleminin bir başlangıç değer problemi olması problemin çözümünün sadece başlangıç dalga fonksiyonunun belirlenmesi ve bu dalga fonksiyonunun potansiyel enerji yüzeyi üzerinde yayılımının sağlanması anlamındadır.

2.1. Saçılma Problemi İçin Hareket Denklemleri

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

Şekil 2.1'de gösterildiği gibi uzay merkezli referans sisteminin hareket denklemleri $\{R, r\}$ vektörleri ve R, r vektörlerinin uzay yönelimlerini tanımlayan θ açısı ile tanımlanır.



Şekil 2.1. Uzak merkezli referans sistemine göre Jacobi koordinatları

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

$$\hat{H}\Psi(R, r, \theta, t) = i\hbar \frac{\partial \Psi(R, r, \theta, t)}{\partial t} \quad (2.1)$$

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

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2\mu_R} \nabla_R^2 - \frac{\hbar^2}{2\mu_r} \nabla_r^2 + V(\hat{R}, \hat{r}, \theta) \quad (2.2)$$

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

$$\mu_r = \frac{m_B m_C}{m_B + m_C} \quad (2.3)$$

$$\mu_R = \frac{m_A (m_B + m_C)}{m_A + m_B + m_C} \quad (2.4)$$

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

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2\mu_R} \frac{1}{R} \frac{\partial^2}{\partial R^2} R - \frac{\hbar^2}{2\mu_r} \frac{1}{r} \frac{\partial^2}{\partial r^2} r + \frac{\hat{L}^2}{2\mu_R R^2} + \frac{\hat{J}^2}{2\mu_r r^2} + V(\hat{R}, \hat{r}, \theta) \quad (2.5)$$

şeklinde ifade edilir. Burada $\hat{L}$ yörünge açısal momentum operatörü olup atom ve iki atomlu molekül sisteminin kütle merkezi etrafında dönme hareketini temsil edip, $\hat{J}$ ise açısal momentum operatörü olup iki atomlu molekülün kendi kütle merkezi etrafında dönme hareketini temsil eder. $\hat{L}^2$ ve $\hat{J}^2$ operatörlerinin öz değerleri sırası ile $l(l+1)\hbar^2$ ve $j(j+1)\hbar^2$ olup l ve j sıfır ve tam sayı değerlerini alırlar. $\hat{L}^2$ ve $\hat{J}^2$ operatörlerinin öz fonksiyonları küresel harmoniklerdir (Sürücü, 2011).

$$\hat{L}^2 Y_{lm_l}(\theta, \phi) = l(l+1)\hbar^2 Y_{lm_l}(\theta, \phi) \quad (2.6)$$

$$\hat{J}^2 Y_{jm_j}(\theta, \phi) = j(j+1)\hbar^2 Y_{jm_j}(\theta, \phi) \quad (2.7)$$

Burada, $m_l\hbar$ ve $m_j\hbar$, l_z ve j_z operatörlerinin öz değerleridir. Ara işlemler yapılarak $\hat{L}^2$ ve $\hat{J}^2$ operatörleri;

$$\hat{L}^2 = -\hbar^2 \left\{ \frac{1}{\sin \theta_R} \frac{\partial}{\partial \theta_R} \left(\sin \theta_R \frac{\partial}{\partial \theta_R} \right) - \frac{1}{\sin^2 \theta_R} \frac{\partial^2}{\partial \phi_R^2} \right\} \quad (2.8)$$

$$\hat{J}^2 = -\hbar^2 \left\{ \frac{1}{\sin \theta_r} \frac{\partial}{\partial \theta_r} \left(\sin \theta_r \frac{\partial}{\partial \theta_r} \right) - \frac{1}{\sin^2 \theta_r} \frac{\partial^2}{\partial \phi_r^2} \right\} \quad (2.9)$$

olarak bulunur. $\hat{J}$ toplam açısal momentum operatörü, $\hat{L}$ ve $\hat{J}$ operatörlerinin toplamı cinsinden;

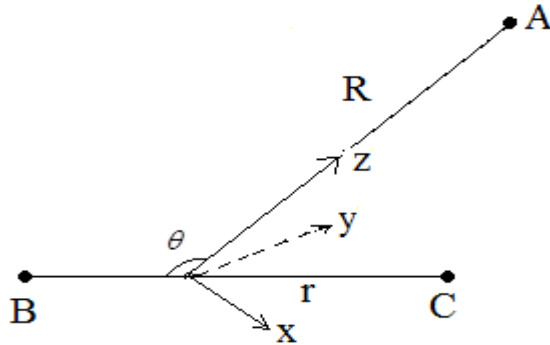
$$\hat{J} = \hat{L} + \hat{j} \quad (2.10)$$

olarak ifade edilir. $\hat{J}^2$ ve $\hat{J}_z$ operatörleri ($\hat{J}$ operatörünün uzay merkezli referans sistemindeki z bileşeni) birbirleriyle ve Hamiltonyen operatörü ile komütatiftir. Hamiltonyen operatörünün öz fonksiyonları cinsinden de ifade edilebilir. Uzay merkezli koordinat sisteminde toplam dalga fonksiyonu;

$$\begin{aligned} \Psi_{JM}(\hat{R}, \hat{r}, t) &= \Psi_{JM}(R, \theta, \phi, r, \theta_r, \phi_r, t) \\ &= \sum_{lj} C_{lj}^{JM}(R, r, t) y_{lj}^{JM}(\theta, \phi, \theta_r, \phi_r) \end{aligned} \quad (2.11)$$

şeklinde ifade edilir. Denklem (2.11)'de görüldüğü gibi uzay merkezli referans gösteriminde dalga fonksiyonu 6 koordinatın ve 6 değişik kuantum sayısının bir fonksiyonudur. Bu nedenle, Schrödinger denkleminin çözümü oldukça zordur. Diğer taraftan, bu güçlük cisim merkezli koordinat sistemine geçiş yapılarak giderilebilir. Cisim merkezli referans çerçevesinde ilgili koordinatlar; $\{\hat{R}, \hat{r}, \theta\}$ ve cisim merkezli koordinat sisteminin $\{x, y, z\}$ eksenlerinin uzay merkezli koordinat sisteminin $\{x', y', z'\}$ eksenlerine göre dönmesini tanımlayan $\{\gamma, \phi, \delta\}$ Euler açılarıdır.

Şekil 2.2'de görüldüğü gibi cisim merkezli $\{x, y, z\}$ eksenlerinde z eksenini R koordinatına paralel ve iki atomlu BC molekülü ise (x, y) düzleminde. Şekilde θ açısı ise R ve r koordinatları arasındaki açıdır.



Şekil 2.2. Cisim merkezli referans sistemine göre Jacobi koordinatları.

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

$$\hat{l}^2 = (\hat{J} - \hat{j})^2 = (J^2 + j^2 - 2J_z j_z) - (J_+ j_- + J_- j_+) \quad (2.12)$$

ifadesi (2.5) denkleminde kullanılırsa, Hamiltonyen operatörü;

$$\begin{aligned} \hat{H} = & -\frac{\hbar^2}{2\mu_R} \frac{1}{R} \frac{\partial^2}{\partial R^2} R - \frac{\hbar^2}{2\mu_r} \frac{1}{r} \frac{\partial^2}{\partial r^2} r + \frac{\hbar^2}{2} \left[\frac{1}{\mu_R R^2} + \frac{1}{\mu_r r^2} \right] j^2 \\ & + \frac{1}{2\mu_R R^2} [J^2 - 2J_z j_z - J_+ j_- - J_- j_+] + V(\hat{R}, \hat{r}, \theta) \end{aligned} \quad (2.13)$$

şeklini alır. Cisim merkezli z eksen R koordinatı boyunca uzandığı için yörünge açısal momentumun cisim merkezli z eksen üzerine iz düşümü (l_z) sıfır olur. Böylece, J_z ve j_z operatörlerinin öz değerleri $\hbar K$ olur ve K 'ya açısal momentum kuantum sayısı denir. Denklemdaki (+) ve (-)'ler yükseltme ve alçaltma operatörlerini gösterip;

$$J_{\pm} = J_x \pm iJ_y \quad j_{\pm} = j_x \pm ij_y \quad (2.14)$$

şeklinde ifade edilirler. Uzay merkezli ve cisim merkezli referans sistemindeki dalga fonksiyonları arasındaki dönüşüm, Wigner dönüşüm matrisi yardımıyla,

$$\Psi^{JM}(R, r, \theta, \gamma, \phi, \delta, t) = \sum_{k_r=-J}^J \left(\frac{2J+1}{8\pi^2} \right)^{1/2} \mathfrak{R}_K^J(R, r, \theta, t) D_{K,M}^J(\gamma, \phi, \delta) \quad (2.15)$$

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

$$\mathfrak{R}_K^J(R, r, \theta, t) = \frac{1}{Rr} \Psi_K(R, r, \theta, t) \quad (2.16)$$

olarak skalandırılabilir.

Cisim merkezli koordinat sisteminde, z-ekseni R koordinatına bağlı seçildiğinden ve J toplam açısal momentum operatörünün z- eksenini üzerindeki izdüşümü K kuantum sayısı ile gösterildiğinden Hamiltonyen oparetörü;

$$\begin{aligned} \hat{H} = & -\frac{\hbar^2}{2\mu_R} \frac{\partial^2}{\partial R^2} - \frac{\hbar^2}{2\mu_r} \frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{1}{2} \left[\frac{1}{\mu_R R^2} + \frac{1}{\mu_r r^2} \right] \left(\frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \sin \theta - \frac{K^2}{\sin^2 \theta} \right) \\ & + \frac{J^2 - 2K^2}{2\mu_R R^2} - \frac{J_+ j_- + J_- j_+}{2\mu_R R^2} + V(R, r, \theta) \end{aligned} \quad (2.17)$$

olur. Denklem (2.17) ile tanımlanan Hamiltonyen'in dalga fonksiyonu üzerindeki etkisi belirlenerek reaksiyon kinetikleri elde edilir.

Centrifugal Sudden (CS) yaklaşımında, potansiyel matrisi tekrar düzenlenerek $J > 0$ ihtimaliyet değerleri bulunur. Denklem (2.17)'de alçaltma ve yükseltme operatörleri sıfır alınırsa, Hamiltonyen operatörü;

$$\begin{aligned} \hat{H} = & -\frac{\hbar^2}{2\mu_R} \frac{\partial^2}{\partial R^2} - \frac{\hbar^2}{2\mu_r} \frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{1}{2} \left[\frac{1}{\mu_R R^2} + \frac{1}{\mu_r r^2} \right] \left(\frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \sin \theta - \frac{K^2}{\sin^2 \theta} \right) \\ & + \frac{J^2 - 2K^2}{2\mu_R R^2} + V(R, r, \theta) \end{aligned} \quad (2.18)$$

Cisim merkezli koordinat sisteminde J toplam açısal momentum kuantum sayısının z-ekseni üzerindeki iz düşümü olan K kuantum sayısı CS yaklaşımında iyi kuantum sayısıdır ve yayılım süresince değişmez.

2.3. Çekirdeklerin Hareketi İçin Schrödinger Denkleminin Çözümü

Kuantum mekaniğinde herhangi bir t anında fiziksel bir sistemin durumuna Ψ dalga fonksiyonu ile tanımlanır. Pek çok sistem için zamana bağlı çözümler ekstra bilgiler içerdiğinden, zamana bağlı Schrödinger denkleminin çözümüne ihtiyaç duyulur. $A + BC$ etkileşmesinde nükleer hareket için zamana bağlı Schrödinger denklemi (2.1) denklemiyle en basit şekilde ifade edilebilir. Bu denklem kompleks Chebychev polinomları ($P_n(-i\hat{H}_{norm})$) cinsinden;

$$\psi(R, r, \theta, t) = \sum_{n=0}^N a_n \left(\frac{\Delta E \Delta t}{2\hbar} \right) P_n(-i\hat{H}_{norm}) \psi(R, r, \theta, t=0) \quad (2.19)$$

şeklinde çözülebilir (Kosloff, R. ve Tal-Ezer, H., 1984). Burada $a_n(x)$ Bessel fonksiyonlarını, ΔE Hamiltonyen operatörünün toplam enerji aralığını ve Δt yayılımda kullanılan zaman adımını göstermektedir. Kompleks Chebychev polinomları argümanlarının $-i$ ile $+i$ aralığında olması durumunda tanımlıdır. Bu nedenle, denklem (2.18)'deki Hamiltonyen operatörünün uygun bir şekilde skalandırılması gerekir. Bu skalalandırma Hamiltonyen operatörünün;

$$\hat{H}_s = \frac{\hat{H} - \bar{E}}{\Delta E} \quad (2.20)$$

şekline ifade edilmesiyle sağlanır. Burada $\Delta E = (E_{\max} - E_{\min})/2$ ve $\bar{E} = (E_{\max} + E_{\min})/2$ dır. Hamiltonyen operatörünün bu şekilde skalandırılması enerji spektrumunun en fazla -1 ile +1 arasında değerler almasını sağlar. Enerji aralığının maksimum ve minimum değerleri;

$$E_{\max} = T_{\max}(R) + T_{\max}(r) + T_{\max}(\theta) + V_{\max} \quad (2.21)$$

$$E_{\min} = V_{\min} \quad (2.22)$$

ile verilir. Kinetik enerji terimleri grid noktaları üzerinde;

$$T_{\max}(R) = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2\mu_R \Delta R^2} \quad (2.23)$$

$$T_{\max}(r) = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2\mu_r \Delta r^2} \quad (2.24)$$

$$T_{\max}(\theta) = \left[\frac{1}{2\mu_R R_{\min}^2} + \frac{1}{2\mu_r r_{\min}^2} \right] j_{\max}(j_{\max} + 1) \hbar^2 \quad (2.25)$$

olarak ifade edilebilir. Denklem (2.19)'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 değerine (x) eşit olduğu zaman sıfıra gitmektedir. Dolayısıyla açılım katsayılarının, $a_n\left(\frac{\Delta E}{2} \Delta t\right)$ Bessel fonksiyonları olarak alınması toplamın sınırını da belirlemiş olur. $n > \frac{\Delta E}{2} \Delta t$ olduğu zaman Bessel fonksiyonları üstel olarak sıfıra gittiği için açılımdaki terimlerin toplam sayısı $N \approx \frac{\Delta E}{2} \Delta t$ olarak alınabilir.

Chebychev polinomları cinsinden başlangıç dalga fonksiyonu $\psi(R, r, \theta, t = 0)$ reel q_0 ve kompleks p_0 kısımlarından;

$$\psi(R, r, \theta, t = 0) = q_0 + ip_0 \quad (2.26)$$

oluşur. Kompleks dalga fonksiyonunun potansiyel enerji yüzeyi üzerindeki yayılımı aşağıdaki denklemlerin kullanılmasıyla

$$q_1 = \hat{H}_s q_0 - (1 - \hat{H}_s^2)^{1/2} p_0 \quad (2.27)$$

$$q_{n+2} = 2\hat{H}_s q_{n+1} - q_n \quad (2.28)$$

meydana gelir.

2.4. Hamiltonyen Operatörünün Dalga Fonksiyonu Üzerindeki Yayılımı

Dalga fonksiyonunun zamana bağlı yayılımında iki önemli problem ortaya çıkar. Bunlardan birincisi, çok küçük zaman adımları kullanılarak 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). Hamiltonyen operatörünün dalga fonksiyonu üzerindeki etkisi genel olarak;

$$\begin{aligned} \hat{H}\psi(R, r, \theta, t) = & \hat{T}(r)\psi(R, r, \theta, t) + \hat{T}(R)\psi(R, r, \theta, t) + \hat{T}(\theta)\psi(R, r, \theta, t) \\ & + \hat{V}(R, r, \theta)\psi(R, r, \theta, t) \end{aligned} \quad (2.29)$$

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

2.4.1. 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 θ koordinatları boyunca potansiyel enerji operatörünün beklenen değeri;

$$\langle r' | V(R, r, \theta) | r \rangle = V(R, r, \theta) \delta(r - r') \quad (2.30)$$

$$\langle R' | V(R, r, \theta) | R \rangle = V(R, r, \theta) \delta(R - R') \quad (2.31)$$

$$\langle \theta' | V(R, r, \theta) | \theta \rangle = V(R, r, \theta) \delta(\theta - \theta') \quad (2.32)$$

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

2.4.2. Radyal Kinetik Enerji Terimlerinin Etkisi

Radyal kinetik enerji operatörü, koordinat uzayında ikinci derecen 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 üzerinden sırasıyla;

$$\langle k' | \hat{T}(r) | k \rangle = \frac{\hbar^2 k^2}{2\mu_r} \delta(k - k') \quad (2.33)$$

$$\langle k' | \hat{T}(R) | k \rangle = \frac{\hbar^2 k^2}{2\mu_R} \delta(k - k') \quad (2.34)$$

şeklinde yazılabilir. Denklem (2.33) ve (2.34)'de görüldüğü gibi radyal kinetik enerji operatörleri momentum uzayında skaler bir ifadeye sahiptir ve bunu 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.

2.4.2.1. Fourier Dönüşüm Tekniği

Hamiltonyen operatörünün dalga fonksiyonu üzerindeki etkisini hesaplamada Fourier dönüşüm tekniği ile ilk olarak Feit ve arkadaşları tarafından kullanılmıştır (Feit, vd., 1982). Fourier metodunun dayandığı temel nokta, Hamiltonyen operatöründeki radyal kinetik enerjinin dalga fonksiyonu üzerindeki etkisini lokal olarak hesaplamaktır. Kinetik enerji operatörlerinin Laplace operatörlerini ihtiva etmesi, dalga fonksiyonunun ikinci dereceden türevinin hesaplanması gerektiğini gösterir. Fakat momentum uzayında Laplace operatörü skaler bir operatördür (Light, vd., 1985).

Koordinat ve momentum uzaylarındaki dalga fonksiyonları arasındaki ilişki;

$$\Phi(k) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} \psi(x) e^{-ikx} dx = FFT[\psi(x)] \quad (2.35)$$

$$\psi(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} \Phi(k) e^{ikx} dk = FFT^{-1}[\Phi(k)] \quad (2.36)$$

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

$$\begin{aligned}
\hat{T}(r)\psi(R, r, \theta, t) &= \frac{\hbar^2}{2\mu_r} \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{k=-\infty}^{k=\infty} k^2 e^{ikr} \left[\frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{r=-\infty}^{r=\infty} e^{-ikr} \psi(R, r, \theta, t) dr \right] dk \\
&= FFT^{-1} \left\{ \frac{k^2}{2\mu_r} FFT \{ \psi(R, r, \theta, t) \} \right\}
\end{aligned} \tag{2.37}$$

şeklinde gösterilebilir. Burada μ_r iki atomlu molekül için indirgenmiş kütedir. R koordinatı boyunca ise;

$$\begin{aligned}
\hat{T}(R)\psi(R, r, \theta, t) &= \frac{\hbar^2}{2\mu_R} \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{k=-\infty}^{k=\infty} k^2 e^{ikR} \left[\frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{R=-\infty}^{R=\infty} e^{-ikR} \psi(R, r, \theta, t) dR \right] dk \\
&= FFT^{-1} \left\{ \frac{k^2}{2\mu_R} FFT \{ \psi(R, r, \theta, t) \} \right\}
\end{aligned} \tag{2.38}$$

şeklinde yazılabilir. Burada μ_R atom-iki atomlu molekül etkileşme sisteminin indirgenmiş kütesidir. Sürekli değişkenlerin kesikli değişkenler ile yer değiştirmesi sonucunda denklem (2.37) ve (2.38) ile verilen ifadeler;

$$\begin{aligned}
\hat{T}(r_m)\psi(R_l, r_m, \theta_n, t) &= \frac{\hbar^2}{2\mu_r} \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \sum_m k_m^2 e^{ik_m r_m} \\
&\times \left[\frac{1}{\sqrt{2\pi}} \sum_m e^{-ik_m r_m} \psi(R_l, r_m, \theta_n, t) \right] \Delta k_m \Delta r_m
\end{aligned} \tag{2.39}$$

ve

$$\begin{aligned}\hat{T}(R_l)\psi(R_l, r_m, \theta_n, t) &= \frac{\hbar^2}{2\mu_R} \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \sum_l k_l^2 e^{ik_l R_l} \\ &\times \left[\frac{1}{\sqrt{2\pi}} \sum_l e^{-ik_l R_l} \psi(R_l, r_m, \theta_n, t) \right] \Delta k_l \Delta R\end{aligned}\quad (2.40)$$

şeklini alır. Fourier dönüşümü metodu nümerik olarak çok etkilidir ve optimize edilmiş programlar birçok bilgisayarların kütüphanelerinde mevcuttur. Bu dönüşüm yardımıyla zamana bağlı Schrödinger denkleminde gerekli olan ve defalarca tekrarlanan Hamiltonyen operasyonu çok zor olan türevler alınmaksızın gerçekleştirilebilmektedir (Göğtaş, 1995).

2.4.3. Açısal Kinetik Enerji Teriminin Etkisi

Açısal kinetik enerji operatörünün, $\hat{T}_\theta$, öz fonksiyonları,

$$\begin{aligned}\left[\frac{\hbar^2}{2\mu_R R^2} + \frac{\hbar^2}{2\mu_r r^2} \right] \left\{ -\frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right\} P_j(\cos \theta) = \\ \left[\frac{\hbar^2}{2\mu_R R^2} + \frac{\hbar^2}{2\mu_r r^2} \right] j(j+1) P_j(\cos \theta)\end{aligned}\quad (2.41)$$

veya

$$\hat{T}_\theta P_j(\cos \theta) = B j(j+1) P_j(\cos \theta) \quad (2.42)$$

şeklindeki özdeğer denklemini sağlayan $P_j(\cos \theta)$ Legendre polinomlarıdır. Dolayısıyla koordinat uzayında ikinci dereceden bir türev olan $\hat{T}_\theta$, j -uzayında skaler bir operatördür. Bu nedenle açısal kinetik enerji operatörünün etkisi j -uzayında hesaplanabilir. Bu işlem tek bir ifade ile;

$$\hat{T}(\theta)\psi(R, r, \theta, t) = \sum_k \left\{ \sum_j U_{k',j}^+ \frac{j(j+1)}{2I} U_{j,k} \right\} \Phi_{ilk} = T_{l,k} \quad (2.43)$$

şeklinde de ifade edilebilir. Burada I eylemsizlik momenti olup

$$\frac{1}{I} = \left(\frac{1}{\mu_R R^2} + \frac{1}{\mu_r r^2} \right) \quad (2.44)$$

ile hesaplanır.

2.5. Reaksiyon Tesir Kesiti ve Hız Sabiti

Saçılma olaylarında giriş kanalı koordinatlarında tanımlanan dalga paketini ürün koordinatlarına dönüşüm yapmadan reaksiyon ihtimaliyetleri hesaplanabilmektedir. Dalga paketinin bütün yayılımının giriş kanalında yapılmasıyla toplam saçılma ihtimaliyetleri;

$$P_{vj}^{JK} = \frac{\hbar}{\mu_r} \text{Im} \left\langle \Phi_{vj}^+(E) \left| \delta(r - r_0) \frac{\partial}{\partial r} \right| \Phi_{vj}^+(E) \right\rangle \quad (2.45)$$

şeklinde bulunur. Burada $\Phi_{vj}^+(E)$ enerjiye bağlı dalga fonksiyonu verir ve aşağıdaki denklemle;

$$\Phi_{vj}^+(E) = \frac{1}{a_{vj}(E)} \int_0^\infty dt \exp(iEt/\hbar) \Psi_{vj}(R, r, \theta, t) \quad (2.46)$$

tanımlıdır. Cisim merkezli referans sisteminde toplam açısal momentum J 'nin iz düşümü K ' ya bağlı olarak toplam reaksiyon ihtimaliyeti;

$$P_{vj}^J(E_{col}) = \frac{1}{2j+1} \left[P_{vj}^{JK=0}(E_{col}) + 2 \sum_{K=1}^\infty P_{vj}^{JK}(E_{col}) \right] \quad (2.47)$$

ile gösterilir. Eşitliğin sağ tarafındaki köşeli parantezin içerisindeki ilk terim $K=0$ için elde edilen reaksiyon ihtimaliyetidir. İkinci terim K' nın sıfırdan büyük olması durumunda kullanılan ifadedir. Bu terim 2 ile çarpılmaktadır çünkü J açısal momentum ile ilgili kuantum teorisinden bilinmektedir ki herhangi bir eksen etrafındaki açısal momentum bileşeni $K=0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm J$ değerleri alır. Reaktif saçılma olaylarında tesir tesiti;

$$\sigma_{vjK}(E_{col}) = \frac{\pi}{2\mu_R E_{col} / \hbar^2} \sum_j (2j+1) \sum_{j=K}^{\infty} P_{vj}^j(E_{col}) \quad (2.48)$$

şeklinde hesaplanır. Bu ifade bireysel kuantum durumları arasındaki tesir kesitini verir.

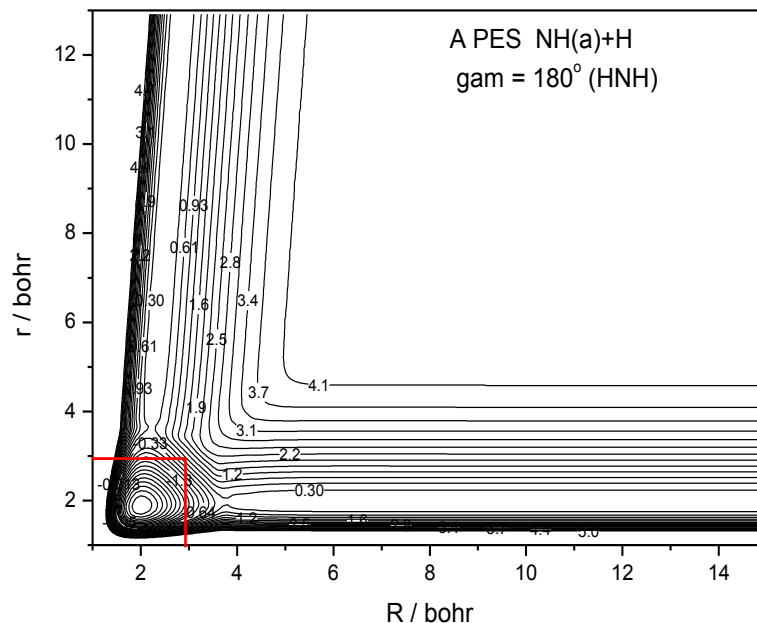
Kuantum mekaniksel olarak reaksiyon hızı verilen bir sıcaklık değerinde reaksiyonun oluşum hızı ve Maxwell Boltzmann dağılımına göre tüm enerji değerleri üzerinden reaksiyon tesir kesitlerinin üzerinden hesaplanmasıyla elde edilir.

$$k_{vj}(T) = \left(\frac{8}{\pi \mu_R k_B^3 T^3} \right)^{1/2} \int_0^{\infty} dE_{col} E_{col} e^{-E_{col}/k_B T} \sigma_{vjK}(E_{col}) \quad (2.49)$$

Başlangıç kuantum durumları için hız sabitleri ürün kuantum durumları üzerinden hız sabitlerinin toplanmasıyla reaksiyon hız sabiti elde edilir.

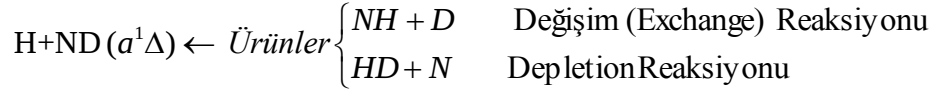
3. SONUÇ VE TARTIŞMA

Yüksek lisans tez çalışmamızda kullandığımız NH+H reaksiyonunun üç boyutlu uyarılmış durum potansiyel enerjisi Jacobi koordinatlarında (R , r ve θ) Şekil 3.1 te verilmiştir. Burada R reaksiyona giren atom ile molekülün kütle merkezi arasındaki uzaklık, r iki atomlu molekülü oluşturan atomlar arasındaki uzaklık, θ (θ), R ve r arasındaki açıyı gösterir. Şekilde kırmızıyla çizilerek gösterilen kısım etkileşmenin olduğu ve moleküldeki bağların koparak yeni bağların oluştuğu güçlü etkileşme bölgesidir. Ayrıca hesaplamalarda potansiyel enerji fonksiyonunun üzerinde R koordinatının değeri 1 a.b. den 15 a.b. değerine kadar 139 grid noktasıyla ve r koordinatının değeri 1 a.b. den 13 a.b. değerine kadar 139 grid noktası olacak şekilde bir grid oluşturulmuştur. Bu grid üzerinde, R koordinatı yönünde dalga fonksiyonunun yerleştirildiği nokta 9 a.b. ve r koordinatı yönünde dalga fonksiyonunun analizinin yapıldığı nokta 10 a.b. olarak alınmıştır. Dalga fonksiyonuna uygulanan yok edici potansiyel, R koordinatındaki 12 a.b. ve r koordinatı üzerinde 10 a.b. yerlerinde kullanılmıştır.

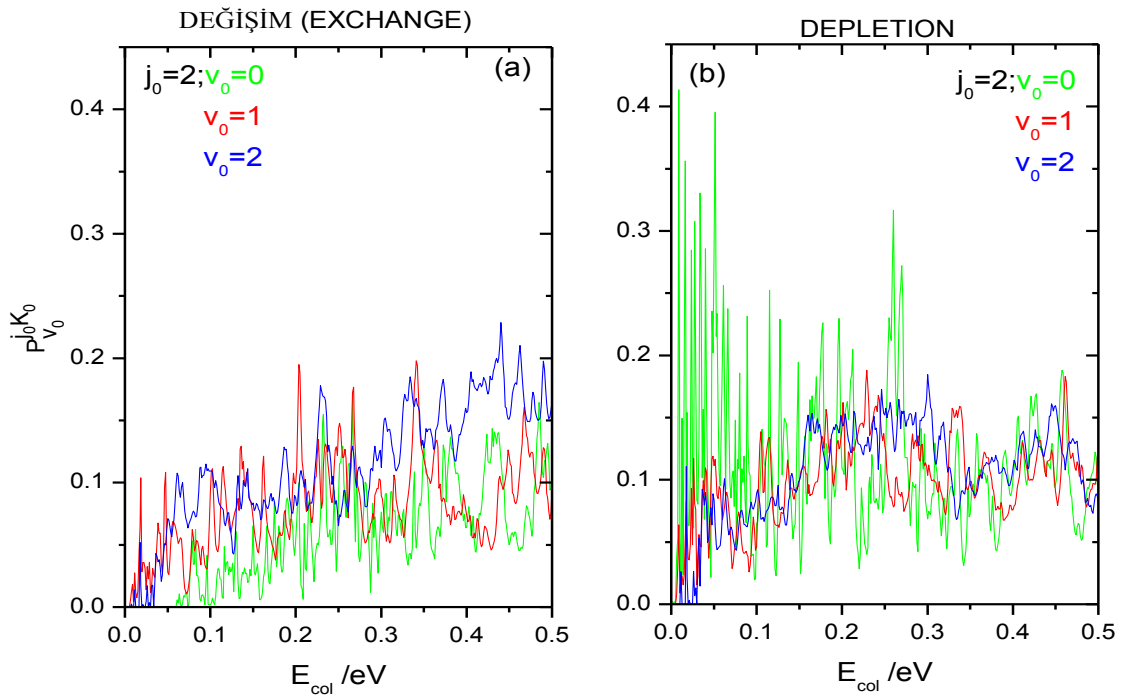


Şekil 3.1. NH+H reaksiyonunun üç boyutlu uyarılmış durum potansiyel enerjisi

Bariyersiz bir potansiyel enerji yüzeyine sahip olan $H+ND(a^1\Delta)$ reaksiyonunun, aşağıda gösterilen farklı ürün kanalları için reaksiyon kinetikleri zamana bağlı dalga paketi metodu kullanılarak hesaplandı.



$NH_2 \tilde{A}^2A_1$ potansiyel enerji fonksiyonunu kullanarak $ND+H$ reaksiyonu için dönme kuantum sayısı $j_0=2$, titreşim kuantum sayısı $v_0=0, 1, 2$, dönme ve açısal momentum kuantum sayılarının iz düşümü olan kuantum sayısı $K_0=0$ ve toplam açısal momentum kuantum sayısı $J=0$ değerleri kullanılarak elde edilen sonuçlar Şekil 3.2’ de verilmiştir.



Şekil 3.2. $ND+H$ reaktif saçılması için taban ve titreşimsel olarak uyarılmış kuantum durumları için reaksiyon ihtimaliyetleri

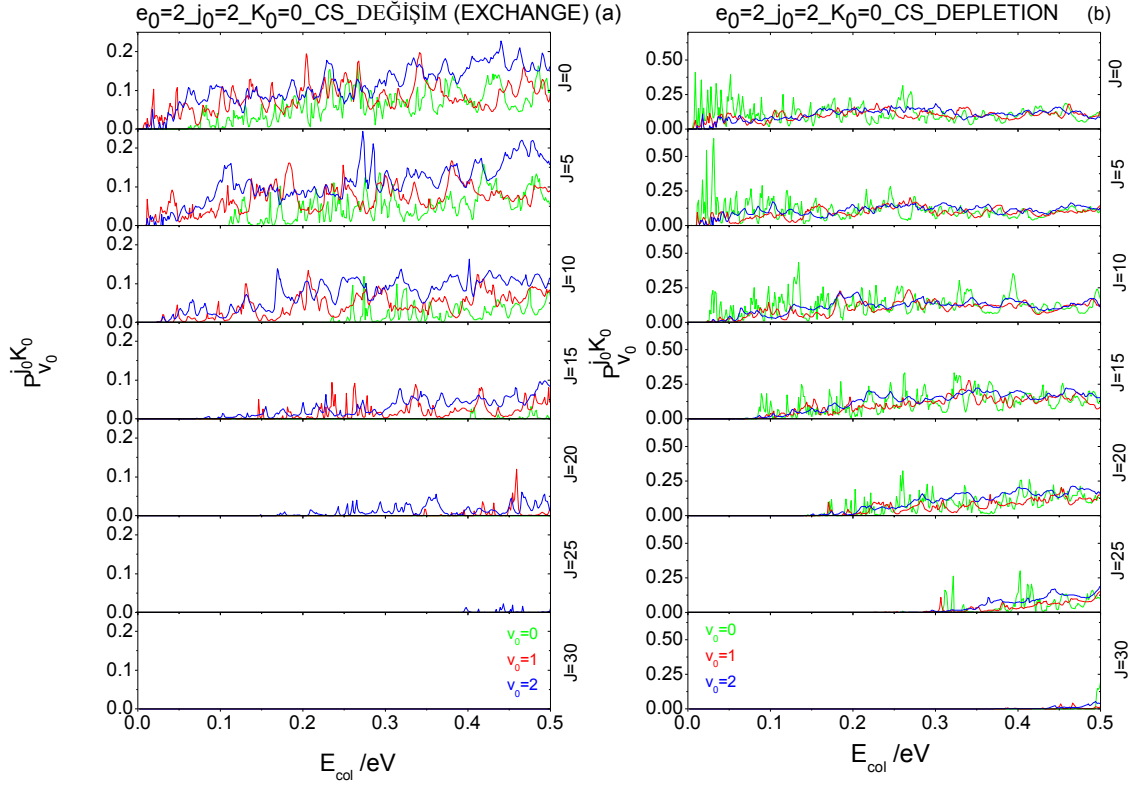
Şekil 3.2 (a) ve Şekil 3.2 (b) de, $H+ND \rightarrow D+NH$ değişim (exchange), $H+ND \rightarrow N+HD$ depletion reaksiyonları için $e_0=2$, $j_0=2$ ve $J=0$ sabit kuantum durumlarında taban ($v_0=0$) (Sürücü,2011) ve uyarılmış ($v_0=1$, $v_0=2$) titreşim kuantum

durumları için hesaplanan reaksiyon ihtimaliyetleri gösterilmektedir. Değişim (exchange) reaksiyonu için taban durumundaki ihtimaliyet değerlerinde bir enerji eşik değeri görülmektedir. Buradaki eşik değeri reaksiyon kanalının endotermik olmasından kaynaklanmaktadır. Ancak molekülün titreşim kuantum durumuna bağlı olarak uyarılmış durumları için reaksiyona girenler ve reaksiyon sonucunda oluşan ürünler arasındaki enerji farkının azalmasından dolayı bu eşik değeri azalmakta ve uyarılmış durum için düşük enerji değerlerinde rezonans yapılar oluşmaktadır. Ayrıca, tüm titreşim kuantum durumları için çarpışma enerjisi arttıkça ihtimaliyet değerlerinde artma olmaktadır. Ekzotermik olan depletion reaksiyonunda herhangi bir enerji eşik değeri oluşmamaktadır. Küçük çarpışma enerjisi değerlerinde taban durum için elde edilen reaksiyon ihtimaliyetleri keskin piklere ve çok fazla rezonanslı yapılara sahiptir. Ancak titreşim kuantum sayısı değeri arttıkça taban durumda oluşan keskin rezonans yapılar kaybolmaktadır (Chu vd., 2005). Değişim (exchange) ve özellikle depletion reaksiyonunda düşük çarpışma enerji değerlerinde oluşan keskin pikler sistemde bulunan derin potansiyel kuyusundan dolayı oluşan yarı kararlı rezonans yapılardan kaynaklanmaktadır (Lin vd., 2008).

Şekilde 3.2 (a)'da görüldüğü gibi bariyersiz ancak endotermik olan değişim (exchange) reaksiyon kanalında, molekülün titreşimsel olarak uyarılması enerji eşik değerini önemli ölçüde azaltmaktadır. Bu durum çalışılan reaksiyon mekanizması için titreşim serbestlik derecesinin ve endotermik reaksiyonlarda titreşim dönme durumunun minimum reaksiyon yolu üzerindeki etkisini göstermektedir (Lin vd., 2008; Lv vd., 2012). Ayrıca $v_0=1$ ve $v_0=2$ titreşim kuantum durumlarındaki eşik enerji değerlerinin birbirlerine çok yakın olması $v_0=2$ den sonraki titreşim kuantum durumu için eşik değerinin değişmeyeceğini göstermektedir (Bhattacharya vd., 2009).

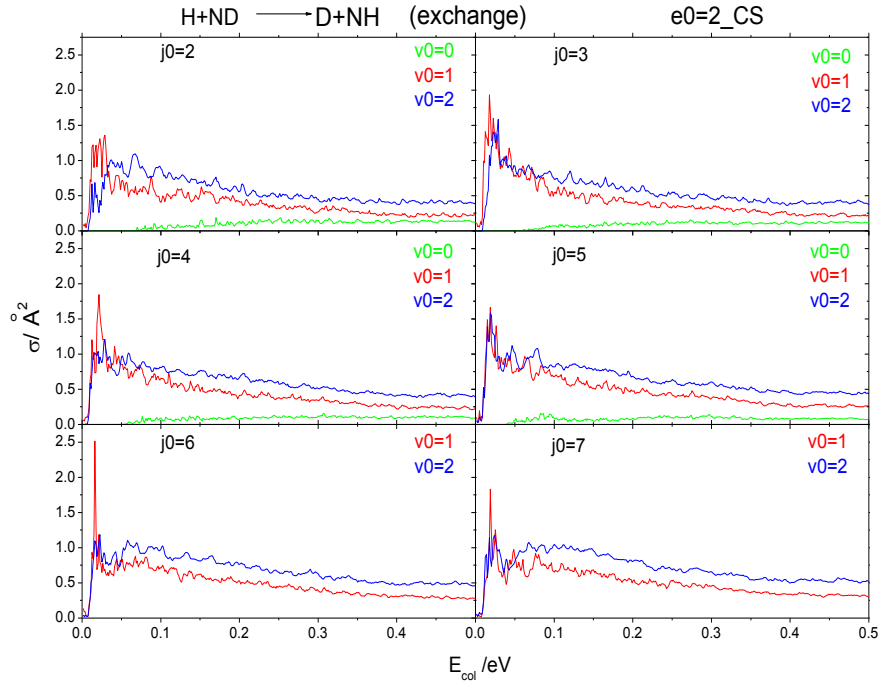
Şekil 3.3' teki hem depletion hem de değişim reaksiyonunda J değeri arttıkça reaksiyon ihtimaliyetleri yüksek enerji değerlerine doğru kaymaktadır. Bunun sebebi, Denklem 2.18' de verilen $J(J+1)/2\mu_R R^2$ merkezci bariyer ifadesidir. Depletion reaksiyonu için $v_0=0$ titreşim durumunda görülen keskin rezonans yapılar $v_0=1$ ve $v_0=2$ titreşim durumlarında görülmemektedir. Ayrıca her iki reaksiyonda titreşim kuantum sayısının artmasına bağlı olarak toplam açısal kuantum sayısındaki ihtimaliyet değerleri değişmektedir. Örnek olarak, değişim reaksiyonunda $v_0=2$ ve $J=25$ değerinde düşük de olsa ihtimaliyet değeri varken $v_0=0$, $J=25$ ve $v_0=1$ ve $J=25$ değerlerinde ihtimaliyet

bulunmamaktadır. Sonuç olarak titreşimsel uyarılmanın hem değişim hem de depletion reaksiyonu için önemi Şekil 3.3’ ten görülmektedir.

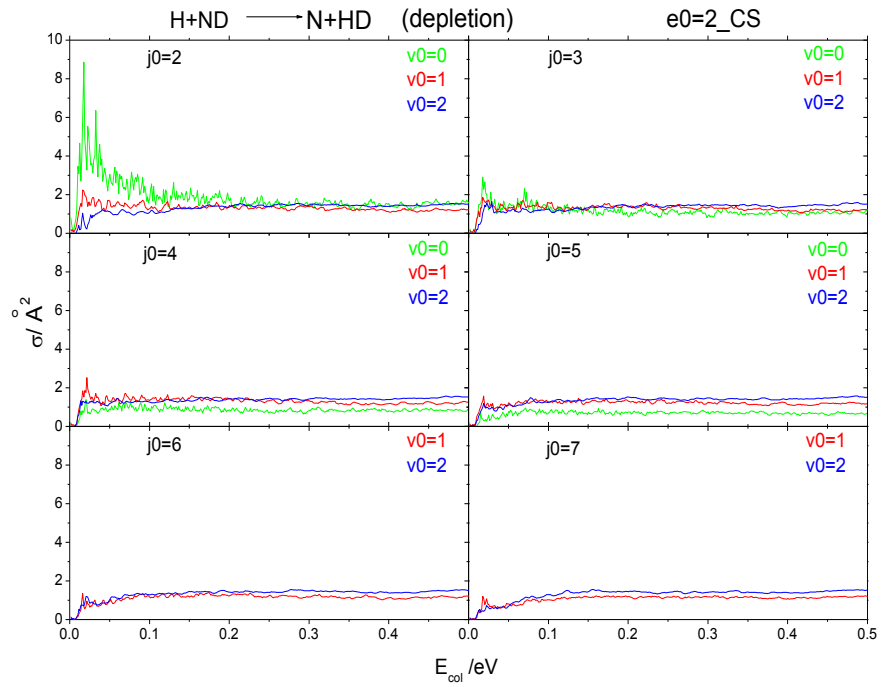


Şekil3.3. Farklı J değerlerindeki Exchange ve depletion reaksiyon ihtimaliyetlerinin titreşim kuantum durumuna göre değişimi

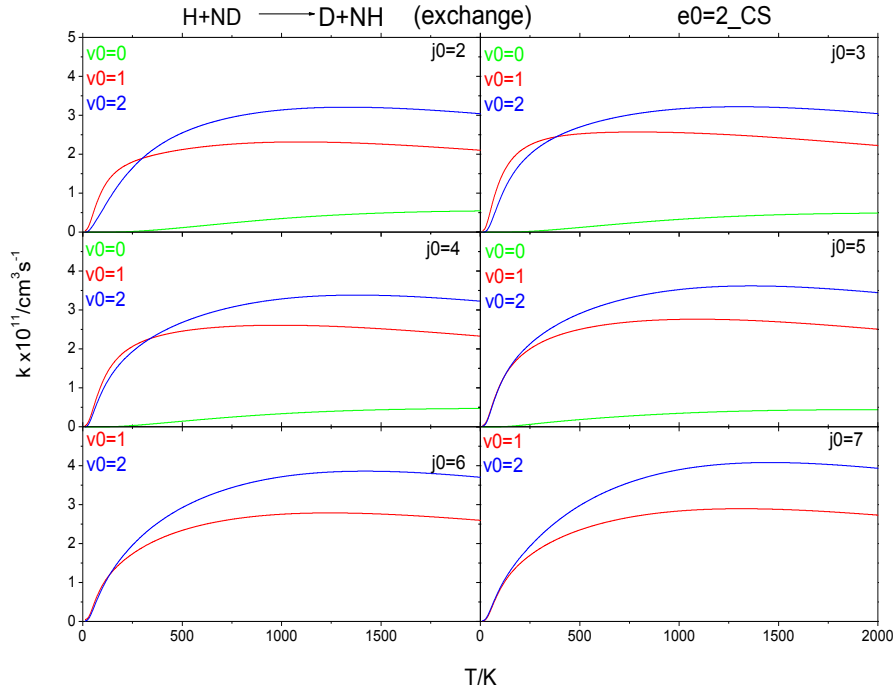
Şekil 3.4 ve 3.5’ te sırasıyla değişim ve depletion reaksiyonu için j_0 dönme kuantum sayısı ve v_0 titreşim kuantum sayısının değişimine bağlı olarak reaksiyon tesir kesitlerinin çarpışma enerjine göre değişimi gösterilmektedir. Denklem (2.48)’ den görüleceği gibi reaksiyon tesir kesiti tüm ihtimaliyet değerlerinin hesaplanmasıyla elde edilir. Her iki reaksiyon için j_0 dönme kuantum sayısının sabit değerlerinde, v_0 titreşim kuantum sayısının artmasıyla reaksiyon tesir kesitleri artmaktadır. Reaksiyon ihtimaliyetlerinde ortaya çıkan keskin rezonanslar depletion reaksiyonunun $j_0=2$ dönme kuantum tesir kesitlerinde görülmektedir.



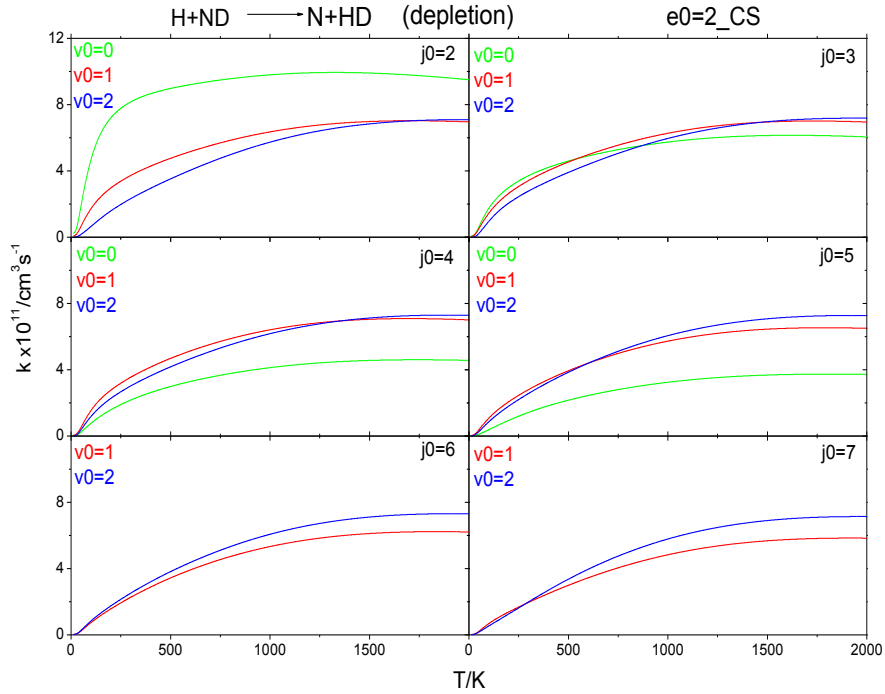
Şekil 3.4. Değişim reaksiyonu için toplam tesir kesitinin çarpışma enerjisinin bir fonksiyonu olarak dönme ve titreşim kuantum sayılarına bağlı olarak değişimi



Şekil 3.5. Depletion reaksiyonu için toplam tesir kesitinin çarpışma enerjisinin bir fonksiyonu olarak Dönme ve Titreşim kuantum sayılarına bağlı olarak değişimi



Şekil 3.6. Değişim reaksiyonu için reaksiyon hız sabitinin sıcaklığın bir fonksiyonu olarak dönme ve titreşim kuantum sayılarına bağlı olarak değişimi



Şekil 3.7. Depletion reaksiyonu için reaksiyon hız sabitinin sıcaklığın bir fonksiyonu olarak dönme ve titreşim kuantum sayılarına bağlı olarak değişimi

Şekil 3.6 ve 3.7 değişim ve depletion reaksiyonları için hız sabitlerinin sıcaklığa bağlı olarak değişimini verir. Bu hız sabitleri reaksiyon tesir kesitlerinden elde edilir. Her iki reaksiyon için dönme kuantum sayısı arttıkça hız sabitlerinin titreşim kuantum sayısına bağlılığı azalmaktadır. Bununla birlikte, bütün dönme kuantum şekillerinde titreşim kuantum sayısı artığında reaksiyon hız sabiti de artmaktadır.

Sonuç olarak, ND molekülünün $j_0=2, 3, 4, 5, 6, 7$ dönme kuantum sayısı için $v_0=1, 2$ uyarılmış titreşim kuantum durumlarının reaksiyon kinetiklerine olan etkisi araştırıldı. Elde edilen sonuçlar, mevcut taban durumu sonuçlarıyla karşılaştırıldığında, değişim ve depletion reaksiyon kanalları için j_0 dönme kuantum sayısının sabit değerlerinde, v_0 titreşim kuantum sayısının artmasıyla reaksiyon tesir kesitleri ve reaksiyon hız sabitlerinin arttığı görüldü.

4. KAYNAKLAR

- Adam, L., Hack, W., Zhu, H., Qu, Z.-W., and Schinke, R.,** 2005. Experimental and theoretical investigation of the reaction $NH(X^3\Sigma^-) + H(^2S) \rightarrow N(^4S) + H_2(X^1\Sigma_g^+)$, *J. Chem Phys.*, **122**, 114301.
- Adam, L., Hack, W., McBane, G. C., Zhu, H., Qu, Z.-W., and Schinke, R.,** 2007. Exploring Renner-Teller induced quenching in the reaction $H(^2S) + NH(a^1\Delta)$: A combined experimental and theoretical study, *J. Chem Phys.*, **126**, 034304.
- Akpinar, S., Defazio, P., Gamallo, P., and Petrongolo, C.,** 2008. Quantum dynamic of $NH(a^1\Delta) + H$ reactions $NH_2 \tilde{A}^2 A_1$ surface, *The Journal of Chem. Phys.*, **129**, 174307.
- Akpinar, S., and Surucu Hekim, S.,** 2013. The effect of the Coriolis Coupling on $H + ND$ reaction: A time dependent wave packet study, *Chem. Phys. Lett.*, **578**, 21-27.
- Atkins, P.,** 2003 *The Elements of Physical Chemistry*, Oxford University Press, Newyork.
- Baer, M.,** 1985, *Theory of Chemical Reaction Dynamic*, **1**, 91, CRC Press, Inc., Baco Raton.
- Bhattacharya S, Panda A.N.,** 2009. Time-dependent quantum dynamics of $He + H^+ He$ reaction, *J. Phys. B: At. Mol. Phys.*, **42**, 085201.
- Born, M. and Oppenheimer, J. R.,** 1927. On the Quantum theory of molecules, *Ann. Phys.* **84**, 457.
- Brumer, P. and Karplus, M.,** 1973. Collisions complex Dynamics in alkali halide exchange reactions, *Faraday Disc. Chem. Soc.* **55**, 80.
- Curtiss, C. F., Hirschfelder, J. O. ve Adler, F. T.,** 1950. The separation of the Rotational Coordinates from the N-particle Schroedinger Equation, *J. Chem. Phys.*, **18**, 1638.
- Chu, T. S., Lu, R. F., Han, K.L., Tang, X. N., Xu, H. F. and Ng, C. Y.,** 2005. A Time-Dependent Wave- Packet Quantum Scattering Study Of The Reaction $H_2^+(\nu = 0 - 2, 4, 6; j = 1) + He \rightarrow HeH^+ + H$, *J. Chem, Phys.*, **122**, 244322-244329.
- Defazio, P., Petrongolo, C., McBane, G. C., Adam, L., Hack, W., Akpinar, S., and Schinke, R.,** 2009. Relaxation of $NH(a^1\Delta, v=1)$ in collision with $H(^2S)$ experimental and theoretical study, *J. Phys. Chem. A*, **113**, 14458-14464.
- Feit, M. D., Fleck, J. A. ve Steiger, A.,** 1982. Solution of the Schrödinger equation by a spectral method, *J. Comp. Phys.*, **47**, 412.

- Gamallo, P., Defazio, P. and Gonzalez, M.,** 2011. Time Dependent Quantum Dynamics Study Of The $\text{Ne}+\text{H}_2^+$ ($V_0=0-4, J_0=1$) $\rightarrow\text{Neh}^++\text{H}$ Proton Transfer Reaction, Including The Coriolis Coupling. A System With Oscillatory Cross Sections, *J. Chem. Phys.*,
- Göğtaş, F.,** 1995, University Of Bristol, Doktora Tezi.
- Karabulut, E.,** 2012, Firat Üniversitesi, Doktora Tezi.
- Karplus, M. R., Porter, N., and Sharma, R. D.,** 1965. Exchange reaction with activation Energy. I. Simple Barriers Potantial for (H, H₂), *J. Chem. Phys.* **43**, 3259.
- Kosloff, D., Kosloff, R.,** 1983. A Fourier method solution fort he time dependent Schrödinger equation as a tool in molecular dynamicz, *J. Comput. Phys.*, **52**, 35.
- Koslof, R. ve Tall-Ezer, H.,** 1984. An accurate and efficient scheme for propagatig the time dependent Schrödinger equation, *J. Chem. Phys.*, **81**, 3967.
- Levine, I. N.,** 1995. Physical Chemistry, Mc Graw Hill, Newyork.
- Levine, R. D.,** 2005. Molcular Reactions Dynamics, Cambridge University Press UK.
- 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., Sun, Z., Guo, H., Zhang, D. H., Honvault, P., Xie, D. and Lee, S. Y.,** 2008. Fully Coriolis-Coupled Quantum Studies of the $\text{H}+\text{O}_2(v_i=0-2, j_i=0,1)\rightarrow\text{OH}+\text{O}$ Reaction on an Accurate Potential Energy Surface: Integral Cross Section and Rate Constants, *J. Phys. Chem.*, **112**, 602-611.
- Lv, S. J., Zhang, P. Y., Zhao, M. and He, G. Z.,** 2012. Quantum Wave Packet Dynamics Study Of The $\text{S}(^3\text{P})+\text{H}_2$ Reaction On The Lowest $\text{SH}_2(1^3\text{A}'')$ State, *Computational And Theoretical Chemistry*, **997**, 83-87.
- Qu, Z.-W., Zhu, H., Schinke, R., Adam, L., and Hack, W.,** 2005. Experimental and theoretical investigations of the reactions
 $\text{NH}(X^3\Sigma^-)+\text{D}(^2\text{S})\rightarrow+\text{ND}(X^3\Sigma^-)+\text{H}(^2\text{S})$ and
 $\text{NH}(X^3\Sigma^-)+\text{H}(^2\text{S})\rightarrow\text{N}(^4\text{S})+\text{H}_2(X^1\Sigma_g^+)$, *J. Chem Phys.*, **122**, 204313.
- Russell, C. L. and Manolopoulos, D. E.,** 1999. Time-Dependent Wave Packet Study Of The N^++H_2 Reaction, *J. Chem. Phys.*, **110**.
- Surucu, S., and Akpınar, S.,** 2012. Quantum dynamics of the $\text{H}+\text{ND}$ reaction, *Chem. Phys. Lett.*, **531**, 34-40.
- Sürücü, S.,** 2011. Firat Üniversitesi, Yüksek Lisans Tezi.

Yang, X. ve Liu, K., 2004 Modern Trends in Chemical Reactions Dynamics, World Scientific, New Jersey.

Yıldız, S., Yılmaz, H. ve Kılıç, E., 2001 Fizikokimya ATKINS, Bilim Yayıncılık, Ankara.

Zhang, Y. C., Zhan, L. X., Zhang, Q. G., Zhu, W. and Zhang, J. Z. H., 1999. Quantum wave-packet calculation for the ion molecule reaction $\text{N}^+ + \text{H}_2 \rightarrow \text{NH}^+ + \text{H}$, *Chemical Physics Letter*, **300**, 27-32.

5. ÖZGEÇMİŞ

Esra ŞİMŞEK

Uyruğu : T.C.
Doğum Tarihi : 20.04.1988
Doğum Yeri : Elazığ
İletişim : esr.smsk@gmail.com

Eğitim Durumu:

İlköğretim : Nahit Ergene İlköğretim Okulu, 1994-2002
Lise : 75. Yıl Lisesi, 2002-2005
Lisans : Fırat Üniversitesi, Fen Fakültesi, Fizik Bölümü, 2007-2011
Y. Lisans : Fırat Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Atom ve Molekül Fiziği Ana Bilim Dalı, 2011-2014