

T.C.
FIRAT ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**F+DCI→DF+CI REAKSİYONUNDA CORIOLIS ETKİSİNİN
ZAMANA BAĞLI KUANTUM DALGA PAKETİ METODU İLE
İNCELENMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Belgin KARIŞMAZ

Anabilim Dalı: Fizik
Programı: Atom ve Molekül Fiziği
Tez Danışmanı: Prof. Dr. Niyazi BULUT

MART – 2012

T.C.
FIRAT ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

F+DCI→DF+CI REAKSİYONUNDA CORIOLIS ETKİSİNİN ZAMANA BAĞLI
KUANTUM DALGA PAKETİ METODU İLE İNCELENMESİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Belgin KARIŞMAZ
(101114104)

Tezin Enstitüye Verildiği Tarih:

Tezin Savunulduğu Tarih:

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Niyazi BULUT

Diğer Jüri Üyeleri: Doç.Dr. Sinan AKPINAR

Doç.Dr. Sefa KAZANÇ

MART-2012

ÖNSÖZ

Yüksek lisans tez çalışmam esnasında maddi ve manevi desteğini esirgemeyen saygıdeğer danışman hocam Prof. Dr. Niyazi BULUT'a içtenlikle sonsuz saygı ve teşekkürlerimi sunarım.

Belgin KARIŞMAZ

Elazığ – 2012

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa No</u>
ÖNSÖZ.....	II
İÇİNDEKİLER.....	III
ÖZET	IV
ŞEKİLLER LİSTESİ	VI
1. GİRİŞ	1
2. ZAMANA BAĞLI SCHRÖDİNGER DENKLEMİ VE ÇÖZÜMÜ.....	4
2.1. Üstel Operatörün Chebychev Polinomları Cinsinden Açılımı.....	5
2.2. $\sqrt{1-x^2}$ İfadesinin Chebychev Polinomları Cinsinden Açılımı.....	9
3. HAMILTONYEN OPERATÖRÜ	14
4. CORIOLIS COUPLING METODU	17
4. 1. Kuantum Dinamiğinde Coriolis Coupling'in Matris Gösterimi	17
5. REAKSİYON İHTİMALİYETLERİ VE TESİR KESİTLERİ	21
6. SONUÇ VE YORUM.....	24
KAYNAKLAR	31
ÖZGEÇMİŞ.....	33

ÖZET

Bu tez çalışmasında, $D+FCI$ potansiyel enerji yüzeyi kullanılarak reaksiyon dinamikleri ve kinetikleri akı analizi metodu kullanılarak araştırıldı. Centrifugal Sudden yaklaşımı kullanılarak, eşik enerjisinden 0.8 Ev çarpışma enerjisine kadar toplam açısal momentum kuantum sayısı $J=0$ için reaksiyon ihtimaliyetleri elde edildi. Toplam açısal momentumun belli değerleri için $J=10,20,\dots,130$ 'a kadar, Centrifugal Sudden ve Coriolis Coupling metotları kullanılarak toplam reaksiyon ihtimaliyetleri ve integral tesir kesitleri hesaplandı.

Anahtar Kelimeler: Reaksiyon ihtimaliyetleri, İntegral tesir kesitleri.

SUMMARY

The Investigation of the Coriolis Effect on the $F+DCI+DF+CI$ Reaction By Means of Quantum Wave Packet Method

In this master thesis, reaction dynamics and kinetics have been investigated on a $D+FCl$ potential energy surface by using a flux analysis method. Total reaction probabilities have been obtained by using Centrifugal sudden approximation from threshold up to 0.8 eV collision energy at total angular momentum $J=0$. Total reaction probabilities at selected total angular momentum quantum number $J=10,20,30,\dots,130$ at a step of 10 have been calculated using Centrifugal sudden approximation and Coriolis coupling methods and integral cross-sections obtained from the total reaction probabilities using an interpolation method.

Key Words: Reaction probabilities, Integral cross-sections.

ŞEKİLLER LİSTESİ

Sayfa No

- Şekil 3.1.** a) A+BC sistemi için XYZ uzay merkezli ve xyz cisim merkezli koordinat sistemi. b) J toplam açısal momentumun cisim merkezli ve uzay merkezli koordinat sisteminde z eksenine üzerindeki izdüşümleri (M uzay merkezli koordinatta J nin izdüşümü, K ise cisim merkezli koordinatta J z eksenine üzerindeki izdüşümüdür). 16
- Şekil 6.1.** Centrifugal Sudden yaklaşımı kullanılarak, J=0 değeri için reaksiyon ihtimaliyetinin çarpışma enerjisine bağlı değişimi. 24
- Şekil 6.2.** Centrifugal Sudden ve Coriolis Coupling metotları kullanılarak, J=10, 20, 30, 40 toplam açısal momentum değerleri için toplam ihtimaliyetinin çarpışma enerjisine göre değişim grafiği. 25
- Şekil 6.3.** J=50, 60, 70, 80 değerleri için ihtimaliyetinin çarpışma enerjisine göre değişim grafiği..... 26
- Şekil 6.4.** J=90, 100, 110, 120, 130 değerleri için ihtimaliyetinin çarpışma enerjisine göre değişim grafiği. 27
- Şekil 6.5.** F+DCI ($v=0, j=0-10$) reaksiyonu için toplam tesir kesitlerini çarpışma enerjisine göre değişimi. 29

1. GİRİŞ

Atom ve moleküllerin bilinen özelliklerinin çoğu reaksiyon dinamiği ve saçılma sonuçlarından elde edilmektedir. Reaksiyon dinamiği, bir kimyasal reaksiyonun oluşumu ve oluşum süresince reaksiyonun yönünü ve şeklini yöneten kuvvetlerin yapısı hakkında bilgi verir. Reaktif saçılma, inelastik saçılma ve foto-ayırma olayları reaksiyon dinamiğinin konularındandır. Bir kimyasal reaksiyonda reaksiyona giren moleküllerin reaksiyon sonucunda ürünlere dönüşmesi, verilen bir elektronik düzende çekirdek üzerine etki eden kuvvetlerin tanımlandığı potansiyel enerji yüzeyi üzerinde, çekirdeklerin hareketi sonucu meydana gelir. Reaksiyonu yönlendiren bu kuvvetleri anlamamız, genel anlamda, reaksiyon hız sabitlerini tahmin etmemize ve aynı zamanda reaksiyonun nasıl sonuçlanacağını anlamamıza yardımcı olur.

Moleküler seviyedeki kimyasal reaksiyonlar laser teknikleri ve ‘crossed molecular beam’ teknikleri ile deneysel olarak çalışılabilmektedir [1-3]. Çok sayıdaki gaz faz reaksiyonları bu nedenle deneysel olarak çalışılmaktadır. Bu arada teorik teknikler de deneysel gelişmelere paralel olarak gelişmektedir. Kimyasal reaksiyonların teorik olarak incelenmesi basit sistemler için yapılabilmekte fakat kompleks sistemler için sınırlı yaklaşımlar ile bazı sonuçlara varılabilmektedir. Son zamanlarda kimyasal reaksiyonların kuantum mekaniksel olarak incelenmesi oldukça ilgi uyandırmıştır. Kimyasal reaksiyonların dinamiği hem zamana bağlı hem de zamandan bağımsız Schrödinger denklemi kullanılarak hesaplanabilmektedir. Reaktif saçılma problemi kuantum mekaniğinde en zor problemlerden biri olmasına rağmen son zamanlarda zamandan bağımsız ve zamana bağlı çözümü için önemli ilerlemeler kaydedilmiştir.

Son zamanlara kadar çoğu kuantum mekaniksel işlemler zamandan bağımsız Schrödinger denkleminin çözümüne dayanıyordu. Bu metotta Hamiltonyen matrisinin köşegen hale getirilmesi ile istenilen sonuçlara varılabilir fakat incelenen sistemin titreşim ve dönme kuantum sayıları arttıkça problem çözümsüz hale gelir. Bu durum çoğunlukla ağır atom içeren reaksiyonlarda karşılaşılan bir sorundur.

Son yıllarda, zamana bağlı Schrödinger denkleminin çözümüne dayanan zamana bağlı kuantum metotlarının kimyasal reaksiyonların nümerik çözümleri için zamandan bağımsız metotlara alternatif olarak geliştiği görülmektedir [4,5]. Zamana bağlı metodun reaksiyon süresince meydana gelen olayı resimsel göstermesi de oldukça önemlidir.

Üç boyutta atom-molekül saçılma problemlerinde reaksiyon kinetiklerinin (tesir kesitleri ve hız sabitleri) hesaplanması için zamana bağlı Schrödinger denkleminin toplam açısal momentum kuantum sayısının (J) bütün değerleri için çözülmesi gerekir ve bu çözümler gerçek çözümler olarak bilinir. Günümüzde bu çözümler paralel programlamanın kullanılmasıyla mümkündür [4-6]. Bu çözümlerde, toplam açısal momentum kuantum sayısının izdüşümünün her bir değeri için Schrödinger denklemi ayrı işlemciler üzerinde çalıştırılıp daha sonra elde edilen sonuçlar birleştirilir. Örneğin $J=20$ değeri için 21 tane işlemci kullanılması gerekir. Bu hesaplamalar basit masaüstü bilgisayarlarda mümkün olmayıp çok işlemcili bilgisayarlar kullanılmasını gerektirir. Fakat çoğu zaman J nin büyük değerleri için hesaplamalar bazı yaklaşımlar kullanılarak hesaplanır ve elde edilen sonuçlar gerçek sonuçlara çok yakın olarak elde edilebilmektedir [7,8]. Bu yaklaşımlardan biri de Helissel ayrışma (helicity decoupling) metodudur. Bu metotta, toplam açısal momentum kuantum sayısı (J) ve onun cisim merkezli koordinat sistemindeki izdüşümü olan K helissel kuantum sayısı, Coriolis etkisi ihmal edildiği için, hareket boyunca iyi kuantum sayıları olarak kabul edilir [7]. K aynı zamanda tepkimeye giren molekülün açısal momentumunun (j) cisim merkezli koordinat sistemindeki izdüşümüdür ve $K = -j, -j+1, \dots, j$ olmak üzere toplam $(2j+1)$ tane değer alır.

Bu çalışmada, Helissel ayrışma metodu ile dalganın zamana göre değişim (akı analizi) metotları birlikte [8-9] kullanılarak, bir $A+BC$ tepkimesi için reaksiyon dinamikleri ve kinetikleri için kuantum mekaniksel hareket denklemleri ifade edilecektir. Akı analizi metodunda başlangıç dalga paketi, giriş kanalının asimptotik bölgesine konulur ve bir başlangıç kinetik enerjisi verilerek güçlü etkileşme bölgesine doğru yayılımı gerçekleştirilir. Dalga paketinin bütün yayılımı sadece giriş kanalı koordinatları cinsindendir. Toplam reaksiyon tesir kesitleri ve hız sabitleri gibi fiziksel büyüklüklerin hesaplanması için, güçlü etkileşme bölgesinden hemen sonra ürün kanalından hemen önce bir analiz çizgisi belirlenerek her bir zaman adımındaki değişen dalga paketi bileşenleri analiz edilir. Analiz edilen bu bileşenler kullanılarak istenilen fiziksel büyüklükler elde edilir.

Son zamanlarda paralel programlama ve bilgisayarların gelişmesine bağlı olarak atom ve moleküller arasındaki etkileşmelerde gerçekleşen fiziksel olaylar ve etkileşmelerden sonra oluşan yeni ürünlerin davranışları kuantum mekaniksel hareket denklemleri çözülerek kontrol edilebilmekte ve bireysel kuantum seviyeleri arasındaki reaksiyon tesir kesitleri gibi fiziksel büyüklükler hesaplanabilmektedir. Hesaplanacak

fiziksel büyüklüklerin zorluk derecesi reaksiyona giren atom ya da moleküllerin kütleleriyle orantılıdır. Kütle arttıkça çok sayıda titreşim ve dönme kuantum sayısı oluşacak ve buna bağlı olarak da kuantum mekaniksel denklemleri nümerik olarak çözmek zorlaşacaktır. Fakat paralel programlama ile son zamanlarda ağır atomları da içeren kimyasal reaksiyonlar için gerçek çözümler mümkün hale gelmiştir [4,5]. Günümüzde gerçek hesaplamalar ve paralel programlama için çok güçlü ve çok işlemcili bilgisayarlara ihtiyaç duyulmaktadır. Bu çok işlemcili bilgisayarlar yardımı ile büyük problemlerin (en az 30-40 gün süren işlemler) işlemciler arasında eş bölüşümü ile çok kısa zamanda yapılmasına olanak sağlamakta ve de gerçek kuantum mekaniksel hesaplamaların günümüzdeki çözüm yollarıyla kesinlikle paralel olarak çalıştırılması gerekmektedir.

Ağır atomları da içerecek olan kimyasal reaksiyonların inceleneceğini düşündüğümüzde, molekülün titreşim ve dönme kuantum sayıları da atomun ağırlığına paralel olarak artacaktır. Bu da problemi çözmek için çok güçlü ve modern bilgisayarların kullanımını gerektirmektedir. Günümüzde ağır atomları içeren kimyasal reaksiyonların dinamiği incelenebilmektedir. Şu anda sahip olduğumuz bilgisayar imkânları ile sadece bir kaç J değeri için gerçek kuantum mekaniksel çözümleri mümkündür. Fakat daha büyük J değerleri için hesaplamaları şu anki imkânlar ile mümkün olmamaktadır.

2. ZAMANA BAĞLI SCHRÖDİNGER DENKLEMİ VE ÇÖZÜMÜ

Zamana bağlı Schrödinger denklemi en genel olarak,

$$i\hbar \frac{\partial \Phi}{\partial t} = \hat{H} \Phi \quad (2.1)$$

şeklinde yazılabilir. Bu denklemin analitik olarak çözümü;

$$\Phi(t) = \exp\left[\frac{-i\hat{H}t}{\hbar}\right] \Phi(0) = \hat{U}(t, 0) \Phi(0) \quad (2.2)$$

olur. Burada $\hat{U}(t, 0) = \exp\left[\frac{-i\hat{H}t}{\hbar}\right]$ zamana bağlı bir yayılım operatörü olup dalga paketini

$t=0$ başlangıç anından $t=\tau$ zaman adımına yayılımını sağlar. Herhangi bir t anındaki $\Phi(t)$ dalga fonksiyonuna τ süresince üstel operatör uygulandığında, bu süre sonundaki yeni dalga fonksiyonumuz;

$$\Phi(t+\tau) = \exp\left[\frac{-i\hat{H}\tau}{\hbar}\right] \Phi(t) \quad (2.3)$$

şeklinde olur. Bu denklemde $t+\tau$ anındaki dalga fonksiyonunu elde etmek için iki operatörün (Hamiltonyen operatörü ve üstel operatörün) t anındaki dalga fonksiyonuna uygulanması gerekmektedir. Üstel ifadeden kurtulmak için, (2.3) denklemi trigonometrik olarak;

$$\Phi(t+\tau) = \exp\left[\frac{-i\hat{H}\tau}{\hbar}\right] \Phi(t) = \cos\left[\frac{\hat{H}\tau}{\hbar}\right] \Phi(t) - i \sin\left[\frac{\hat{H}\tau}{\hbar}\right] \hat{H} \Phi(t) \quad (2.4)$$

şeklinde yazılabilir. Benzer şekilde $t-\tau$ zamanı için dalga fonksiyonu;

$$\Phi(-\tau) = \cos\left[\frac{\hat{H}\tau}{\hbar}\right]\Phi(0) + i \sin\left[\frac{\hat{H}\tau}{\hbar}\right]\Phi(0) \quad (2.5)$$

olarak yazılabilir. Denklem (2.4) ile denklem (2.5) taraf tarafa toplanırsa,

$$\Phi(+\tau) = 2 \cos\left[\frac{\hat{H}\tau}{\hbar}\right]\Phi(0) - \Phi(-\tau) \quad (2.6)$$

eşitliği elde edilir. Elde edilen bu denklem, zamana bağlı Schrödinger denkleminin eşdeğer olan bir tekrarlama denklemidir. Denklem (2.6) daki tekrarlama bağıntısında i imajinar (kompleks) kısmı bulunmamaktadır ve bu nedenle $\Phi(t)$, $\Phi(t-\tau)$ ve $\Phi(t+\tau)$ fonksiyonları dalga paketinin gerçel (reel) kısımlarını oluşturmaktadır. Bu aynı zamanda reel dalga paketi metodunun temelini oluşturur.

Denklem (2.6) daki iterasyonun yapılabilinmesi için kosinüslü terimin ve Hamiltonyen ifadesinin t anındaki dalga fonksiyonu üzerine bir operasyonunun yapılması gerekmektedir. Kosinüs ifadesinin t anındaki dalga fonksiyonu üzerine etkisi genelde Chebychev açılım metodu ile yapılır. Bu ise hesaplama zorluğu bakımından oldukça güç ve uğraş verici bir durumdur.

2.1. Üstel Operatörün Chebychev Polinomları Cinsinden Açılımı

Zamana bağlı Schrödinger denkleminin çözümü, eğer $\hat{H}$ Hamiltonyen ifadesi zamana bağlı değil ise;

$$\Psi(t) = \exp\left[\frac{-i\hat{H}t}{\hbar}\right]\Psi(0) = \hat{U}(t)\Psi(0) \quad (2.1.1)$$

şeklinde yazılabilir. Denklem (2.1.1) deki üstel ifade trigonometrik fonksiyonlar cinsinden;

$$\Psi(t) = \exp\left[\frac{-i\hat{H}t}{\hbar}\right]\Psi(0) = \cos\left[\frac{\hat{H}t}{\hbar}\right]\Psi(0) + i \sin\left[\frac{\hat{H}t}{\hbar}\right]\Psi(0) \quad (2.1.2)$$

olarak yazılabilir ya da ;

$$U(\hat{H}, t) = \exp\left[\frac{-i\hat{H}t}{\hbar}\right] = \cos\left[\frac{\hat{H}t}{\hbar}\right] - i \sin\left[\frac{\hat{H}t}{\hbar}\right] \quad (2.1.3)$$

ifadesine ulaşılır. (2.1.3) denklemindeki trigonometrik ifadeler Chebychev polinomları cinsinden açılabilir.

Chebychev polinomları ;

$$T_n(x) = \cos(n \arccos x) \quad -1 \leq x \leq 1 \quad (2.1.4)$$

olarak tanımlanabilir ve bu polinomların birkaçı;

$$\begin{aligned} T_0(x) &= 1 \\ T_1(x) &= x \\ T_2(x) &= 2x^2 - 1 \end{aligned} \quad (2.1.5)$$

şeklinde yazılabilir [10]. Chebychev tekrarlama bağıntısı ise,

$$T_{n+1}(x) = 2xT_n(x) - T_{n-1}(x) \quad (2.1.6)$$

olarak verilebilir [11]. Bu tekrarlama bağıntısının işlemesi için başlangıçtaki ilk bir kaç terimin bilinmesi gerekmektedir. Chebychev polinomlarında ortogonallık bağıntısı ise;

$$\begin{aligned} \int_{-1}^1 T_n(x) T_m(x) \frac{dx}{\sqrt{1-x^2}} &= 0 \quad \text{eğer } n \neq m \\ &= \frac{\pi}{2} \quad \text{eğer } n=m \neq 0 \\ &= \pi \quad \text{eğer } n=m=0 \end{aligned} \quad (2.1.7)$$

olarak verilir [12]. Gradshteyn ve Ryzhink [12] Chebychev polinomları ile bessel fonksiyonları arasında;

$$\begin{aligned}
\int_0^1 T_{2n+1}(x) \sin ax \frac{dx}{\sqrt{1-x^2}} &= \frac{\pi}{2} J_{2n+1}(a) \\
\int_0^1 T_{2n}(x) \cos ax \frac{dx}{\sqrt{1-x^2}} &= \frac{\pi}{2} J_{2n}(a) \quad a > 0.
\end{aligned} \tag{2.1.8}$$

şeklinde bir ilişki olduğunu göstermiştir. Denklem (2.1.8) deki $T_{2n+1}(x)$ x e göre tek iken $T_{2n}(x)$ ise çifttir. Bu nedenle denklem (2.1.8) deki her iki integral de çifttir. (2.1.8) denklemlerininin sınırlarını (2.1.7) denklemine benzeterek (2.1.8) denklemlerini;

$$\begin{aligned}
\int_{-1}^1 T_{2n+1}(x) \sin ax \frac{dx}{\sqrt{1-x^2}} &= \pi J_{2n+1}(a) \\
\int_{-1}^1 T_{2n}(x) \cos ax \frac{dx}{\sqrt{1-x^2}} &= \pi J_{2n}(a) \quad a > 0.
\end{aligned} \tag{2.1.9}$$

şeklinde daha kullanışlı hale getirebiliriz. Elde ettiğimiz bu denklemler, $\sin ax$ ve $\cos ax$ ifadelerinin Chebychev polinomları cinsinden açılımından bize yardımcı olur. $\sin ax$ trigonometrik ifadesi Chebychev polinomları cinsinden açılımı;

$$\sin ax = \sum_{n=0}^{\infty} C_{2n+1}^s T_{2n+1}(x) \tag{2.1.10}$$

olarak yazılabilir. Denklem (2.1.10) daki katsayı;

$$C_{2n+1}^s = \frac{2}{\pi} \int_{-1}^1 T_{2n+1}(x) \sin ax \frac{dx}{\sqrt{1-x^2}} = \frac{2}{\pi} J_{2n+1}(a) \tag{2.1.11}$$

olarak ifade edilir. Benzer ifadeler $\cos ax$ için de

$$\cos ax = \sum_{n=0}^{\infty} C_{2n}^c T_{2n}(x) \tag{2.1.12}$$

olarak yazılabilir. Burada;

$$C_0^c = \frac{1}{\pi} \int_{-1}^1 \cos ax \frac{dx}{\sqrt{1-x^2}} = J_0 \quad n=0 \text{ için} \quad (2.1.13)$$

$$C_{2n}^c = \frac{2}{\pi} \int_{-1}^1 T_{2n} \cos ax \frac{dx}{\sqrt{1-x^2}} = 2J_{2n} \quad n>0 \text{ için} \quad (2.1.14)$$

olurlar.

Matematikte en basit üstel ifade olan;

$$\exp [ax] = \cos ax + i \sin ax \quad (2.1.15)$$

benzerliğinden (2.1.10) ve (2.1.12) denklemlerinin kullanılması ile [12]

$$\begin{aligned} \exp [ax] &= \sum_{n=0}^{\infty} C_{2n}^c T_{2n} + i \sum_{n=0}^{\infty} C_{2n+1}^s T_{2n+1} \\ &= C_0^c T_0 + i C_1^s T_1 + C_2^c T_2 + i C_3^s T_3 + C_4^c T_4 + i C_5^s T_5 \\ &= J_0 T_0 + i 2J_1 T_1 + 2J_2 T_2 + i 2J_3 T_3 \\ &\quad + 2J_4 T_4 + i 2J_5 T_5 \\ &= \sum_{n=0}^{\infty} C_n J_n T_n \end{aligned} \quad (2.1.16)$$

ifadesi elde edilir. Burada

$$\begin{aligned} c_0 &= 1 \\ c_k &= 2 \quad n \geq 1 \quad \text{için} \end{aligned} \quad (2.1.17)$$

dir.

Denklem (2.6) daki trigonometrik ifade (2.1.16) daki gibi Chebychev polinomları cinsinden yazıldığında çok sayıda matematiksel işlem yapmak gerekmektedir. Oysaki

denklem (2.6) daki Hamiltonyen operatörü uygun bir fonksiyon cinsinden yazılırsa, denklemdeki kosinüs terimi ortadan kaldırılabilir. Bunun için Hamiltonyen operatörü,

$$f(\hat{H}_s) = -\frac{\hbar}{\tau} \cos^{-1}(\hat{H}_s) \quad (2.1.18)$$

şeklinde bir fonksiyon olarak yazılır. Hamiltonyen operatörünün bu şekilde bir fonksiyona eşleştirilmesi demek Schrödinger denkleminin çözülmesi anlamına gelmeyip sadece denklemin modifiye edildiği anlamına gelmektedir. Modifiye edilmiş yeni Schrödinger denklemi;

$$i\hbar \frac{\partial \Phi_f}{\partial t} = f(\hat{H}_s) \Phi_f \quad (2.1.19)$$

olarak yazılabilir. Denklem (2.1.19) da kullanılan f alt indisi orijinal olan zamana bağlı Schrödinger denkleminin çözümünden ziyade fonksiyon olarak belirtilen yeni Hamiltonyen operatörünün dalga fonksiyonu üzerine operasyonundan sonraki çözümü olan yeni dalga fonksiyonlarını belirtmek için kullanılmıştır. Bu yeni Hamiltonyen ifadesi ile birlikte (2.6) denklemi

$$\Phi_f^R(+\tau) = 2\hat{H}_s \Phi_f^R - \Phi_f^R(-\tau) \quad (2.1.20)$$

olur. (2.1.20) denklemiindeki R üst indisi dalganın sadece reel kısmının alındığını belirtmektedir. Denklem (2.1.20) dalganın zamana bağlı olarak yayılımını göstermektedir.

2.2. $\sqrt{1-x^2}$ İfadesinin Chebychev Polinomları Cinsinden Açılımı

Denklem (2.1.20) ile ifade edilen iterasyon denkleminde, zamana bağlı olarak yayılan dalga fonksiyonu grid sonlarına ulaştığında yansımaları önlemek için yok edici bazı fonksiyonlar ya da potansiyeller kullanılır. Gray, dalga paketinin yayılımı esnasında yok edici teknikler kullanıldığında, dalga paketinin sonlu bir gridin sonuna ulaştığında tekrar geri yansımaları nasıl yok edildiği;

$$\Phi_f^R(\mathbf{r}, \tau) = \hat{A} \hat{H}_s \Phi_f^R(\mathbf{r}, 0) = \hat{A} \Phi_f^R(\mathbf{r}, -\tau) \quad (2.2.1)$$

ifadesi ile göstermiştir [13]. Denklem (2.2.1) de kullanılan $\hat{A}$, $a_R(R_i)a_r(r_i)$ matris elemanlarına sahip bir diyagonal matristir ve bu matris dalga paketi genliğinin koordinat sonlarında sıfır olmasını sağlayıp $x_i \geq x_a$ için $a_x(\mathbf{r}) = \exp[-c_x(x_i - x_a)]$ ve diğer durumlarda ise $a_x=1$ değerine sahiptir.

Denklem (2.2.1) ile verilen iterasyonun başlatılabilmesi için başlangıç dalga paketinin bilinmesi gerekir. Başlangıç dalga paketi;

$$\Phi_{f,k=0}^R(\mathbf{r}', r', t) = \mathcal{R} \Phi_K^J(\mathbf{r}', r', t=0) \quad (2.2.2)$$

ifadesi ile verilir. Burada R' atom ile molekülün kütle merkezi arasındaki uzaklık ve r' ise molekül arasındaki uzaklıktır. J toplam açısal momentum kuantum sayısı olup K ise J' nin cisim merkezli koordinat sisteminde z eksenini üzerindeki izdüşümüdür. k ise iterasyon sayısıdır.

Denklem (2.2.2) de $t=0$ anındaki başlangıç dalga fonksiyonu Jacobi koordinatları cinsinden

$$\Phi_K^J(\mathbf{r}', r', t=0) = \exp[ikR'] f(\mathbf{r}') \phi_{i,K}(\mathbf{r}') = g(\mathbf{r}') \phi_{i,K}(\mathbf{r}') \quad (2.2.3)$$

olarak verilir. Burada üstel ifade dalgaya reaksiyon koordinatı boyunca bir momentum sağlarken, $f(R')$ ise dalga fonksiyonunun şeklini belirler. Bu fonksiyon gausiyen [14] ya da sinüs [15] tipinde bir fonksiyon olabilir. $\phi_{i,K}(\mathbf{r}')$ başlangıçtaki molekülün dönme-titreşim özfonksiyonlarıdır.

Denklem (2.1.19) ile verilen Schrödinger denkleminin çözümü

$$\begin{aligned} \Phi_f(\mathbf{r}) &= \exp\left[-i\left(\frac{H_s}{\hbar}t\right)\right] \Phi_f(\mathbf{r}, 0) \\ &= \left[\cos\left(\frac{H_s}{\hbar}t\right) - i\sin\left(\frac{H_s}{\hbar}t\right)\right] \Phi_f(\mathbf{r}, 0) \end{aligned} \quad (2.2.4)$$

şeklinindedir. Bu denkleme (2.1.18) denkleminin yazılması ile $t=\tau$ anındaki dalga fonksiyonu

$$\begin{aligned}
\Phi_f(\mathbf{r}) &= \left[\hat{H}_s - i \sin(\arccos(\hat{H}_s)) \right] \Phi_f(\mathbf{r}=0) \\
&= \left[\hat{H}_s + i \sin(\arccos(\hat{H}_s)) \right] \Phi_f(\mathbf{r}=0) \\
&= \left[\hat{H}_s + i \sqrt{1 - \hat{H}_s^2} \right] \Phi_f(\mathbf{r}=0)
\end{aligned} \tag{2.2.5}$$

olarak elde edilir.

Birinci iterasyon ($k=1$) için;

$$\begin{aligned}
\Phi_{f,k=1}^R(\mathbf{r}', r') &= \hat{A} \mathcal{R} \left[\Phi_K^J(\mathbf{r}', r', t = \tau) \right] \\
&= \hat{A} \mathcal{R} \left[\left[\hat{H}_s + i \sqrt{1 - \hat{H}_s^2} \right] \Phi_K^J(\mathbf{r}', r', t = 0) \right] \\
&= \hat{A} \left[\hat{H}_s \Phi_{f,k=0}^R - \left[\sqrt{1 - \hat{H}_s^2} \right] \Phi_K^J(\mathbf{r}', r', t = 0) \right]
\end{aligned} \tag{2.2.6}$$

denklemleri elde edilir. Bu denklemlerde görüldüğü üzere $k=1$ durumunda iterasyon yapmak için Hamiltonyen operatörünün başlangıç dalga paketinin imajinal kısmı üzerinde bir operasyonunun yapılması gerekmektedir. $\sqrt{1 - \hat{H}_s^2}$ ifadesinin başlangıç dalga paketinin imajinal kısmı üzerindeki operasyonu Chebychev polinomları cinsinden yapılır. Bu denklemlerde kök içindeki ifade önce, genel olarak düşünülüp $\hat{H}$ operatörü yerine genel anlamda x yazılacaktır ve daha sonra değişken değiştirilip, problemimize uygun olan değişken kullanılacaktır.

$\sqrt{1 - x^2}$ şeklindeki bir ifadenin Chebychev polinomları cinsinden açılımı

$$\sqrt{1 - x^2} = \sum_n c_n T_n(x) \tag{2.2.7}$$

ifadesi ile verilir. Burada $T_n(x)$ Chebychev polinomlarıdır. (2.2.7) denkleminde eşitliğin her iki tarafını $T_m(x)/\sqrt{1 - x^2}$ ile çarpar x üzerinden integral alınır,

$$\int_{-1}^1 T_m(x) dx = c_m \frac{\pi}{2} \left[1 + \delta_{m,0} \right] \tag{2.2.8}$$

eşitliği elde edilir. Burada Chebychev polinomlarındaki ortogonalite bağıntısı kullanıldı [12].

$$\int_{-1}^1 T_m(x) T_n(x) \frac{dx}{\sqrt{1-x^2}} = \frac{\pi}{2} \delta_{m,n} \quad (2.2.9)$$

Tek değerli m değerleri için (2.2.8) integralinin sıfır olduğu açıktır. $m=2k$ çift değerleri için ise,

$$\begin{aligned} T_{2k}(x) &= \cos(2k \arccos x) = \cos^2(k \arccos x) - \sin^2(k \arccos x) \\ &= 2 \cos^2(k \arccos x) - 1 = 2T_k^2(x) - 1 \end{aligned} \quad (2.2.10)$$

ifadesini elde ederiz. Elde edilen bu ifade (2.2.8) denkleminde kullanılıp integrali alınırsa

$$\begin{aligned} \frac{\pi}{2} [\delta_{k,0}]_{2k} &= \int_{-1}^1 T_{2k}(x) dx = \int_{-1}^1 [2T_k^2(x) - 1] dx \\ &= 2 \int_{-1}^1 T_k^2(x) dx - 2 = 2 \left\{ 1 - \frac{1}{4k^2 - 1} \right\} - 2 = -\frac{2}{4k^2 - 1} \end{aligned} \quad (2.2.11)$$

eşitliği elde edilir. Burada

$$c_0 = \frac{2}{\pi} \quad c_{2k} = -\frac{2}{\pi} \frac{2}{4k^2 - 1} \quad k \geq 1 \quad (2.2.12)$$

dir ve sonuç olarak denklem (2.2.5) veya (2.2.7) deki karekök ifadesi

$$\sqrt{1-x^2} = \frac{2}{\pi} \left[1 - 2 \sum_{n=1}^{\infty} \frac{T_{2n}(x)}{4n^2 - 1} \right] \quad (2.2.13)$$

şeklinde yazılabilir [12].

Denklem (2.2.6) da ikinci terim (karekök içindeki terim) Chebychev polinomları cinsinden (2.2.13) denklemini ile verilen forma dönüştürüldükten sonra iterasyon için birinci terimde mevcut olan Hamiltonyen operatörünün $\hat{H}_s$ dalga fonksiyonu üzerine operasyonunun da yapılması gerekir. Bunun için ilk önce Hamiltonyen ifadesi açık bir şekilde yazılıp, Hamiltonyeni oluşturan terimler üzerinde durulacaktır.

3. HAMILTONYEN OPERATÖRÜ

Bir A atomu ile bir BC molekülünün etkileşmesinde toplam açısal momentumun $J \neq 0$ değerleri için Hamiltonyen operatörü cisim merkezli koordinat sisteminde;

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2\mu_R} \frac{\partial^2}{\partial R^2} - \frac{\hbar^2}{2\mu_r} \frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{\hat{l}^2}{2\mu_R R^2} + \frac{\hat{j}^2}{2\mu_r r^2} + V(R, r, \gamma) \quad (3.1)$$

şeklinde ifade edilebilir. Burada $\hat{l}$ atom-molekül kütle merkezi etrafında dönmesinden kaynaklanan yörünge açısal momentum operatörü ve $\hat{j}$ iki atomlu molekülün kendi kütle merkezi etrafında dönmesini tanımlayan dönme açısal momentum operatörüdür. Cisim merkezli koordinat sisteminde z eksenine R Jacobi vektörüne paralel olarak seçilir ve BC iki atomlu molekülü ise (x,z) düzlemine yerleştirilir. Cisim merkezli referans sisteminde (3.1) denklemindeki Hamiltonyen ifadesinde $\hat{l}^2$ operatörü yerine

$$\hat{l}^2 = (\hat{J} - \hat{j})^2 = (\hat{J}^2 + \hat{j}^2 - 2\hat{J}_z \hat{j}_z) - (\hat{J}_+ \hat{j}_- + \hat{J}_- \hat{j}_+) \quad (3.2)$$

ifadesi yazılabilir [16,17]. Burada $\hat{J}_z$ ve $\hat{j}_z$, toplam açısal momentum operatörü $\hat{J}$ ve $\hat{j}$ 'nin cisim merkezli koordinat sisteminde z eksenine üzerindeki izdüşümleridir ve $\hat{J}^2$ toplam açısal momentum operatörü $\hat{J}_z$ ve $\hat{J}_\pm$ operatörleri ile komütatiftir. (3.2) denklemindeki (+) ve (-) indisleri yükseltme ve alçaltma operatörlerini gösterir ve ilgili operatörler

$$J_\pm = J_x \pm iJ_y \quad \text{ve} \quad j_\pm = j_x \pm ij_y \quad (3.3)$$

şeklinde ifade edilirler. $\hat{J}^2$ toplam açısal momentum kuantum operatörü $\hat{J}_z$ ve $\hat{J}_\pm$ operatörleri ile yer değiştirme özelliğine (komütatifiklik) sahip olduğu için bu operatörlerin öz değerleri, $|J, K, M\rangle$ ve $|J, K \pm 1, M\rangle$ öz vektörlerine göre

$$\hat{J}^2 |J, K, M\rangle = \hbar^2 J(J+1) |J, K, M\rangle \quad (3.4)$$

$$\hat{J}_z |J, K, M\rangle = \hbar K |J, K, M\rangle \quad (3.5)$$

$$\hat{J}_{\pm} |J, K, M\rangle = \hbar \lambda_{JK}^{\pm} |J, K \pm 1, M\rangle \quad (3.6)$$

olarak yazılır [18]. Burada $J = 0, 1, 2, \dots$ ve $K = -J, \dots, 0, \dots, +J$ değerlerini alır ve $\lambda_{JK}^{\pm} = \sqrt{J(J+1) - K(K \pm 1)}$ ile tanımlanır [19]. M, J nin uzay merkezli z ekseninde izdüşümü ve K ise J ve aynı zamanda j nin cisim merkezli z ekseninde izdüşümüdür. J toplam açısal momentumun cisim merkezli ve uzay merkezli koordinat sisteminde z ekseninde izdüşümleri Şekil 3.1 de gösterilmiştir.

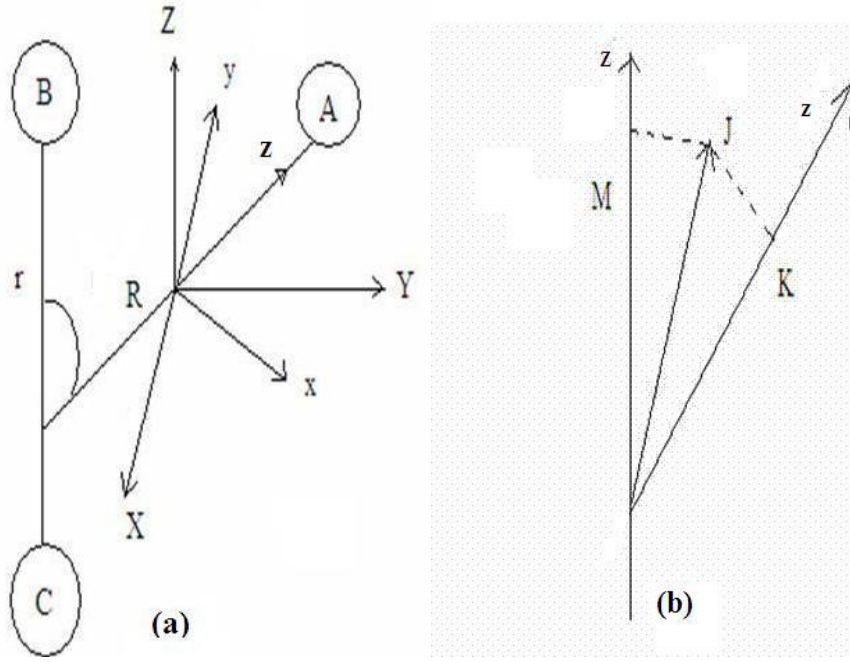
$\hat{I}^2$ operatörü için cisim merkezli koordinat sisteminde matris elemanları türünden;

$$W_{K,K'}^{Jj} = [J(J+1) - j(j+1) - 2K^2] \delta_{K,K'} - \lambda_{JK}^+ \lambda_{jK}^+ \sqrt{1 + \delta_{K0} \delta_{K,K'+1}} - \lambda_{JK}^- \lambda_{jK}^- \sqrt{1 + \delta_{K1} \delta_{K,K'-1}} \quad (3.7)$$

olarak elde edilebilir [16,19,20]. Elde edilen bu denklemlerin Hamiltonyen ifadesinde kullanılması ile ve bazı cebirsel işlemlerin yapılması sonucunda, Hamiltonyen operatörünün dalga fonksiyonu üzerine etkisi;

$$\begin{aligned} H\psi^{JK}(R, r, \gamma, t) = & \left\{ -\frac{1}{2\mu_R} \frac{\partial^2}{\partial R^2} - \frac{1}{2\mu_r} \frac{\partial^2}{\partial r^2} \right\} \psi^{JK}(R, r, \gamma, t) - \left(\frac{1}{2\mu_R R^2} + \frac{1}{2\mu_r r^2} \right) \\ & \left\{ \frac{1}{\sin \gamma} \frac{\partial}{\partial \gamma} \sin \gamma \frac{\partial}{\partial \gamma} - \frac{K^2}{\sin^2 \gamma} \right\} \psi^{JK}(R, r, \gamma, t) + \frac{1}{2\mu_R R^2} \\ & [J(J+1) - 2K^2] \psi^{JK}(R, r, \gamma, t) + V(R, r, \gamma) \psi^{JK} \\ & + C_{K,K-1}^J \psi^{JK-1}(R, r, \gamma, t) + C_{K,K+1}^J \psi^{JK+1}(R, r, \gamma, t) \end{aligned} \quad (3.8)$$

ifadesi ile verilir. Bu denklemdeki son iki terim



Şekil 3.1. a) A+BC sistemi için XYZ uzay merkezli ve xyz cisim merkezli koordinat sistemi. b) J toplam açısal momentumun cisim merkezli ve uzay merkezli koordinat sisteminde z eksenini üzerindeki izdüşümleri (M uzay merkezli koordinatta J nin izdüşümü, K ise cisim merkezli koordinatta J z eksenini üzerindeki izdüşümüdür)

$$C_{KK\pm 1}^J = -\left[J(J+1) - K(K\pm 1) \right]^{\frac{1}{2}} \left[j(j+1) - K(K\pm 1) \right]^{\frac{1}{2}} / R^2 \quad (3.9)$$

ifadeleri ile tanımlanır. Denklem (3.9) deki K helissel kuantum sayısı ya da toplam açısal momentumun z eksenini üzerindeki izdüşümüdür. Denklem (3.8) atomik birimler cinsinden yazılmış olup atomik birimler cinsinden indirgenmiş kütleler ise,

$$\mu_R = \frac{m_a m_b + m_c}{m_a + m_b + m_c} \quad (3.10)$$

$$\mu_r = \frac{m_b m_c}{m_b + m_c} \quad (3.11)$$

ile verilir. Denklem (3.8) de ilk terim radyal kinetik enerji, ikinci terim açısal kinetik enerji, üçüncü terim J nin değerine bağlı olan Centrifugal Sudden terimi, dördüncü terim potansiyel enerji yüzeyi olarak verilen potansiyel enerji ve son terim ise diyagonal olmayan bağlaşımlı terimlerdir ve Coriolis bağlaşımlı terimleri olarak bilinir [21,22].

4. CORIOLIS COUPLING METODU

4. 1. Kuantum Dinamiğinde Coriolis Coupling'in Matris Gösterimi

Kuantum mekaniksel hesaplamaların, dalga paketi metodu kullanılması ile basit olan adiabatik potansiyel enerji yüzeylerinin kuantum mekaniksel denklemlerde kullanılması durumunda, dalga fonksiyonu cisim merkezli koordinat sisteminde öteleme ve titreşim fonksiyonları cinsinden $|n\rangle|n\rangle|v\rangle|J\Omega j\Omega\rangle$ bazlı bir set olarak tanımlanabilir. Burada $|n\rangle$ ve $|v\rangle$ sırasıyla öteleme ve titreşim baz fonksiyonlarıdır. $|J\Omega j\Omega\rangle$ ifadeleri ise cisim merkezli koordinat sisteminde z eksenini üzerinde J toplam açısal momentumu ve iki atomlu molekülün açısal momentumunun, j , izdüşümü olan Ω ile birlikte açısal yerdeğiştirmeyi ifade eder. Buna bağlı olarak Hamiltonyen matrisinin elemanları

$$\begin{aligned} H_{n'v'j'\Omega',n v j\Omega} = & \langle n' | -\frac{\hbar^2}{2\mu_R} \frac{\partial^2}{\partial R^2} | n \rangle \delta_{v'v} \delta_{jj'} \delta_{\Omega\Omega'} + \langle v' | -\frac{\hbar^2}{2\mu_r} \frac{\partial^2}{\partial r^2} | v \rangle \delta_{nn'} \delta_{jj'} \delta_{\Omega\Omega'} \\ & + \langle n' | \langle v' | \langle J\Omega' j' \Omega' | V(\hat{R}, \hat{r}) | n \rangle | v \rangle | J\Omega j\Omega \rangle + \langle v' | \langle J\Omega' j' \Omega' | \frac{\hat{j}^2}{2\mu_r r^2} | J\Omega j\Omega \rangle | v \rangle \delta_{nn'} \\ & + \langle n' | \langle J\Omega' j' \Omega' | \frac{\hat{L}^2}{2\mu_R R^2} | J\Omega j\Omega \rangle | n \rangle \delta_{v'v} \end{aligned} \quad (4.1.3)$$

olarak ifade edilir.

Burada Coriolis Coupling terimleri, 5. centrifugal teriminin olduğu $\frac{\hat{L}}{2\mu_R R^2}$ ifadesinde saklıdır. $\hat{L} = \hat{J} - \hat{j}$ olup, legendre polinomları ile ilgili bir dönme baz seti kullanılarak $\hat{L}^2$ ifadesi;

$$\begin{aligned} \langle J\Omega' j' \Omega' | \hat{L}^2 | J\Omega j\Omega \rangle &= \langle J\Omega' j' \Omega' | (\hat{J} - \hat{j})^2 | J\Omega j\Omega \rangle \\ &= [\hat{J}(\hat{J}+1) - j(j+1) - 2\hat{J} \cdot \hat{j}] \delta_{\Omega\Omega'} - [\hat{J}(\hat{J}+1) - \Omega(\Omega+1)] \delta_{\Omega\Omega'} \end{aligned}$$

$$[j(j+1) - \Omega(\Omega+1)]^{1/2} \delta_{jj'} \delta_{\Omega\Omega+1} - [J(J+1) - \Omega(\Omega-1)]^{1/2} [j(j+1) - \Omega(\Omega-1)]^{1/2} \delta_{jj'} \delta_{\Omega\Omega-1} \quad (4.1.4)$$

şeklinde ifade edilir. Burada Hamiltonyen ifadesinin toplam açısal momentum operatörünün izdüşümü olan Ω 'lar cinsinden tridiagonal bir forma sahip olduğunu görebiliriz. Diğer bir deyişle, Ω izdüşümler yörünge açısal momentumuyla bağlaşımlıdır ve Ω terimleri, kuantum dinamiğinde dönme Coriolis bağlaşımlarını denklem (4.1.4) görüldüğü gibi ifade edilir. Bu ifade denlem (4.1.3) deki Hamiltonyen matrisinin sadece izdüşümlerini gösterir.

Hamiltonyen matrisinin tridiagonal formu, kuantum dinamiğinde Coriolis bağlaşımlı terimlerin (Ω 'ların) hesaplanırken her bir Ω durumunun farklı işlemciler üzerinde hesaplanması şartıyla paralel proglamlama ile $\langle \Omega, \Omega \rangle$ çifti için gerçek hesaplamaların yapılmasını sağlar.

Hesaplamalarda ardışık Ω quantum durumları ($\Omega = 0, 1, \dots, J$ ve $j \geq \Omega$) için her bir işlemci paralel bir strateji sağlanarak ve her bir $\langle \Omega, \Omega \rangle$ çifti için

$$|\Omega\rangle' = H_{\Omega\Omega} |\Omega\rangle + H_{\Omega\Omega+1} |\Omega+1\rangle + H_{\Omega\Omega-1} |\Omega-1\rangle \quad (4.1.5)$$

şeklinde olarak ifade edilir. (4.1.5) ifadesinde görüldüğü gibi paralel bilgisayar kodları sadece komşu işlemciler arasında iletişim sağlar. Yani $\Omega \pm 1$ durumlarının dalga paketleri Ω durumunun dalga paketi ile bağlaşımlı olduğu için onunla iletişim sağlar. Böyle paralel hesaplama kodları Goldfield ve Gray, Hankel ve Balint- Kurti ve Zhang ve Smith tarafından dört atomlu reaktif sisteme, üç atomlu sistem için de bireysel kuantum seviyeleri arasındaki geçişler için uygulandı [19,23-24].

Centrifugal Sudden (CS) yaklaşımında diyagonal olmayan elemanlar (Ω bağlaşımları) dikkate alınmaz ve (4.1.4) eşitliği basit olarak;

$$\langle J\Omega' j' \Omega' | \hat{L}^2 | J\Omega j \Omega \rangle = [J(J+1) + j(j+1) - 2\Omega^2] \delta_{jj'} \delta_{\Omega\Omega'} \quad (4.1.6)$$

haline gelir. Yani, Coriolis matrisinin boyutu, diyagonal olmayan Coriolis bağlaşımlarının ihmal edildiğinden dolayı azalmaktadır [25].

Yukarıdaki ifadeler adyabatik potansiyel enerji yüzeyi üzerinde tanımlanmıştır. Yani dalga fonksiyonu yayılım boyunca aynı potansiyel yüzeyi üzerinde hareket etmektedir. Adyabatik olmayan durum ise potansiyel yüzeyi belli bir enerji değerinden sonra farklı yüzeylere ayrılmaktadır ve bu durum dalga paketinin de yayılım boyunca farklı yüzeyler üzerinde hareket etmesine olanak sağlayacaktır. Belli enerji değerinden sonra yüzeyin bu şekilde bölünmesi Coriolis Coupling matrisinde, farklı elektronik durumların çarpımını gerektirir ve durum daha karmaşık olur [25]. (2.1) eşitliğindeki dalga fonksiyonu bu durumda bir sütun vektördür ve bu vektörün her bir kısmı, adyabatik elektronik baz seti $|l\lambda s\sigma\rangle$ ile çok sayıda durum özelliklerine sahip dalga fonksiyonunun yayılımı ile elde edilir [26]. Burada $\hat{l}$ ve $\hat{s}$ elektronik orbital ve spin açısal momentum operatörü, λ ve σ bunların izdüşüm kuantum sayılarıdır. Centrifugal teriminde $\hat{L} = \hat{J} - \hat{j} - \hat{l} - \hat{s}$ ' dir ve adyabatik olmayan durumda Coriolis Coupling'in matris gösterimi [27,28] ile verilmektedir. (bu durumda J ve j nin izdüşümünü K ve k ile gösterilir.) J,j,l,s kuantum durumları ihmal edilerek K,k,λ,σ durumları dikkate alınır ve $K=k+\lambda+\sigma$ dır. $\langle l^2 \rangle = \langle \lambda | l^2 | \lambda \rangle$, $\langle s^2 \rangle = \langle \sigma | s^2 | \sigma \rangle$, $\alpha_{\pm} = \langle \lambda \pm 1 | \hat{l}_{\pm} | \lambda \rangle$ şeklindedir.

Diyagonal olmayan Coriolis Coupling'in diğer çeşitleri vardır. Örneğin; dönme K ve k bağlaşımları, elektronik λ ve σ bağlaşımları ve dahası karışık dönme ve elektronik durumları arasındaki bağlaşımlar (4.1.6) eşitliğinde görülmektedir [25].

$$\begin{aligned}
\langle K'k'\lambda'\sigma' | \hat{L}^2 | Kk\lambda\sigma \rangle &= \langle K'k'\lambda'\sigma' | (\hat{J} - \hat{j} - \hat{l} - \hat{s})^2 | Kk\lambda\sigma \rangle = [J(J+1) + j(j+1) + \langle \hat{l}^2 \rangle + \langle \hat{s}^2 \rangle \\
&- 2K\lambda - 2K\sigma - 2Kk + 2\lambda\sigma + 2k\lambda + 2k\sigma] \delta_{K'K} \delta_{k'k} \delta_{\lambda'\lambda} \delta_{\sigma'\sigma} - [J(J+1) - K(K\pm 1)]^{1/2} \\
&\alpha_{\pm} \delta_{K'K\pm 1} \delta_{k'k} \delta_{\lambda'\lambda\pm 1} \delta_{\sigma'\sigma} - [J(J+1) - K(K\pm 1)]^{1/2} \\
&[\langle \hat{s}^2 \rangle - \sigma(\sigma\pm 1)]^{1/2} \delta_{K'K\pm 1} \delta_{k'k} \delta_{\lambda'\lambda\pm 1} \delta_{\sigma'\sigma} - [J(J+1) - K(K\pm 1)]^{1/2} [j(j\pm 1) - k(k\pm 1)]^{1/2} \\
&\delta_{K'K\pm 1} \delta_{k'k\pm 1} \delta_{\lambda'\lambda} \delta_{\sigma'\sigma} - [j(j+1) - k(k\pm 1)]^{1/2} \alpha_{\pm} \delta_{K'K} \delta_{k'k\pm 1} \delta_{\lambda'\lambda\pm 1} \delta_{\sigma'\sigma}
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& -[J(J+1)-K(K\pm 1)]^{1/2}[j(j\pm 1)-k(k\pm 1)]^{1/2}\delta_{K'K\pm 1}\delta_{k'k\pm 1}\delta_{\lambda'\lambda}\delta_{\sigma'\sigma}-[j(j+1)-k(k\pm 1)]^{1/2} \\
& \alpha_{\pm}\delta_{K'K}\delta_{k'k\pm 1}\delta_{\lambda'\lambda\pm 1}\delta_{\sigma'\sigma}+[j(j+1)-k(k\pm 1)]^{1/2}[\langle\hat{s}^2\rangle-\sigma(\sigma\pm 1)]^{1/2}\delta_{K'K}\delta_{k'k\pm 1}\delta_{\lambda'\lambda}\delta_{\sigma'\sigma\pm 1} \\
& +\alpha_{\pm}[\langle\hat{s}^2\rangle-\sigma(\sigma\pm 1)]^{1/2}\delta_{K'K}\delta_{k'k}\delta_{\lambda'\lambda\pm 1}\delta_{\sigma'\sigma\pm 1}
\end{aligned} \tag{4.1.7}$$

5. REAKSİYON İHTİMALİYETLERİ VE TESİR KESİTLERİ

Kuantum mekaniksel büyüklükleri hesaplamak için (3.1) denkleminin nümerik olarak gösterilmesi ya da dalga fonksiyonu üzerine operasyonunun yapılması gerekir. Zamana bağlı Schrödinger denklemi bir başlangıç değer problemi olduğu için başlangıç şartları seçilerek dalganın zamanla yayılımı sağlanır. Toplam reaksiyon tesir kesitlerini hesaplamak için dalga fonksiyonunun çıkış kanalında yayılımını yapmamıza gerek kalmaz. Bunun için çıkış kanalının hemen başında güçlü etkileşme bölgesinden hemen sonra bir analiz çizgisi belirlenerek her bir zaman adımında bu analiz çizgisinden geçen akı (birim zamandaki parçacık sayısı) analiz edilerek kuantum mekaniksel büyüklükler elde edilir.

Bir başlangıç durumu için enerjiye bağlı reaksiyon ihtimaliyetleri bir kuantum mekaniksel akı operatörünün, $\hat{F}$, beklenen değerinden hesaplanır. Akı operatörünün beklenen değeri

$$P_i^{JK}(E) = \sum_f \left| S_{fi}^{JK} \right|^2 = \langle \Phi(R, r, \gamma, E) | \hat{F} | \Phi(R, r, \gamma, E) \rangle \Big|_{r=r_d} \quad (5.1)$$

reaksiyon olasılıklarını verir [25].

Burada S_{fi}^{JK} , bir başlangıç i giriş durumundan, f ürün kuantum durumuna reaktif saçılma matrisidir. $\hat{F}$ akı operatörü olup potansiyel enerji yüzeyini, çıkış kanalının $r = r_d$ gibi bir noktada bölen bir operatördür ve bu operatör

$$\hat{F} \Theta_d = \frac{i}{\hbar} \left[\hat{H}, \Theta_d \right] \quad (5.2)$$

şeklinde verilir. Burada;

$$\Theta_d = \begin{cases} 1, & r > r_d \\ 0, & r < r_d \end{cases} \quad (5.3)$$

ile verilirler. $\hat{F} \Theta_d$ akı operatörü dalga paketinin analiz edilecek olan r_d noktasına bağlı olarak

$$\hat{F}_{\mathbf{r}_d} = -\frac{i\hbar}{2\mu} \left[\frac{\partial}{\partial r} \delta(r-r_d) + \delta(r-r_d) \frac{\partial}{\partial r} \right] \quad (5.4)$$

şeklinde verilir [30]. Bu operatörün denklem (5.1) de kullanılması ile reaksiyon ihtimaliyetleri

$$P_i^{JK}(E) = \frac{\hbar}{\mu} \text{Im} \left[\left\langle \Phi(R, r_d, \gamma, E) \left| \frac{\partial \Phi(R, r_d, \gamma, E)}{\partial r} \right\rangle \right] \quad (5.5)$$

olarak elde edilir. Burada E, toplam enerjiyi, μ ise sistemin indirgenmiş kütesini göstermektedir. Potansiyel enerji yüzeyinin kesildiği $r=r_d$ noktasında (analiz çizgisi) zamandan bağımsız reaktif saçılma dalga fonksiyonu $r=r_d$ yüzeyi boyunca;

$$|\Phi(R, r_d, \gamma, E)\rangle = |\psi(R, r_d, \gamma, E)\rangle / k_E \quad (5.6)$$

olarak hesaplanır. Burada $\psi(R, r_d, \gamma, E)$ dalga fonksiyonu, zamana bağlı $\psi(R, r, \gamma, t)$ dalga fonksiyonunun Fourier dönüşümü ile,

$$\psi(R, r_d, \gamma, E) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{+\infty} \psi(R, r, \gamma, t) e^{iEt/\hbar} dt \Big|_{r=r_d} \quad (5.7)$$

şeklinde elde edilir. (5.6) eşitliğindeki k_E niceliği, verilen bir E toplam enerji için başlangıç dalga paketindeki kinetik enerji bileşeninin bir ağırlık fonksiyonudur ve bu fonksiyon

$$k_E = \left(\frac{\mu}{2\pi\hbar k_{vj}} \right)^{1/2} \int_{-\infty}^{+\infty} F(R) e^{ikR} dR \quad (5.8)$$

$$= \left(\frac{\mu}{2\pi\hbar k_{vj}} \right)^{1/2} F(k) \quad (5.9)$$

olarak tanımlanır. Burada

$$k_{vj} = \sqrt{2\mu(E - \varepsilon_{vj})} / \hbar \quad (5.10)$$

dir. Denklem (5.10) deki ε_{vj} , iki atomlu molekülün başlangıç titreşim enerjisidir. $F(k)$ ise, k_0 merkezli momentum uzayında, gausiyen dalga paketinin öteleme bileşenini temsil etmektedir. $(\mu/\hbar k)^{1/2}$ faktörü ise, $\psi(R, r, \gamma, E)$ nin normalize edildiğinde gelen bir katsayıdır. Bazı cebirsel işlemlerden sonra enerjiye bağlı reaksiyon ihtimaliyetleri;

$$P_{vj}^{JK}(E) = \left(\frac{\hbar^2 k}{\mu^2 |F(k)|^2} \right) \text{Im} \left[\left\langle \Phi(R, r_d, \gamma, E) \left| \frac{\partial \Phi(R, r_d, \gamma, E)}{\partial r} \right. \right\rangle \right] \quad (5.11)$$

olarak verilir[29]. Denklem (5.11) deki $\Phi(R, r_d, \gamma, E)$ fonksiyonu ve bunun r koordinatı (yüzeyin bölündüğü nokta da akı değişimi) üzerinden türevi analitik olarak sırasıyla

$$\Phi(R, r_d, \gamma, E) = \frac{\Delta E}{\sqrt{2\pi}} \sum_{n=0}^{\infty} \Phi(R, r, \gamma, n\Delta t) e^{iE_n \Delta t / \hbar} \Big|_{r=r_d} \quad (5.12)$$

$$\frac{\partial \Phi(R, r_d, \gamma, E)}{\partial r} \Big|_{r=r_d} = \frac{\Delta E}{\sqrt{2\pi}} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{\partial \Phi(R, r, \gamma, n\Delta t)}{\partial r} e^{iE_n \Delta t / \hbar} \Big|_{r=r_d} \quad (5.13)$$

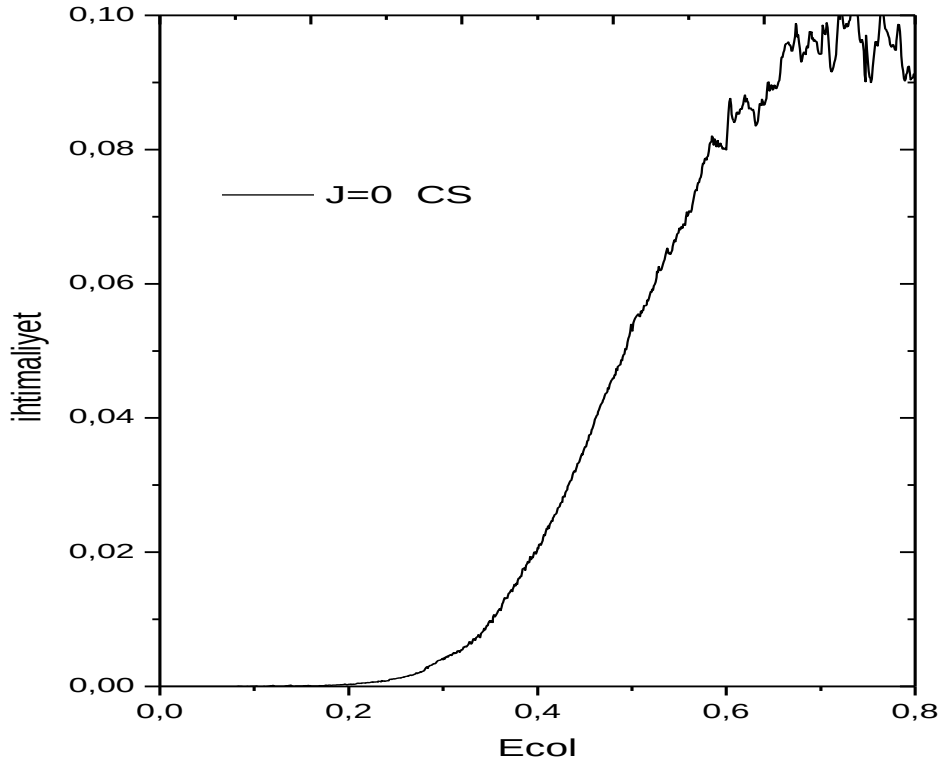
şeklinde hesaplanır.

Burada görüldüğü gibi reaksiyon ihtimaliyeti ν, j, K ve J değerlerine bağlıdır. ν , titreşim kuantum sayısı, j dönme kuantum sayısı, J toplam açısal momentum kuantum sayısı ve K da J ve j nin izdüşümüdür. Bütün J değerleri için reaksiyon ihtimaliyetleri elde edildikten sonra bunların toplamı;

$$\sigma_{all \leftarrow \nu, j}^{tot}(E) = \frac{\pi}{k_{vj}^2} \sum_J (2J+1) P_J^{react} \quad (5.14)$$

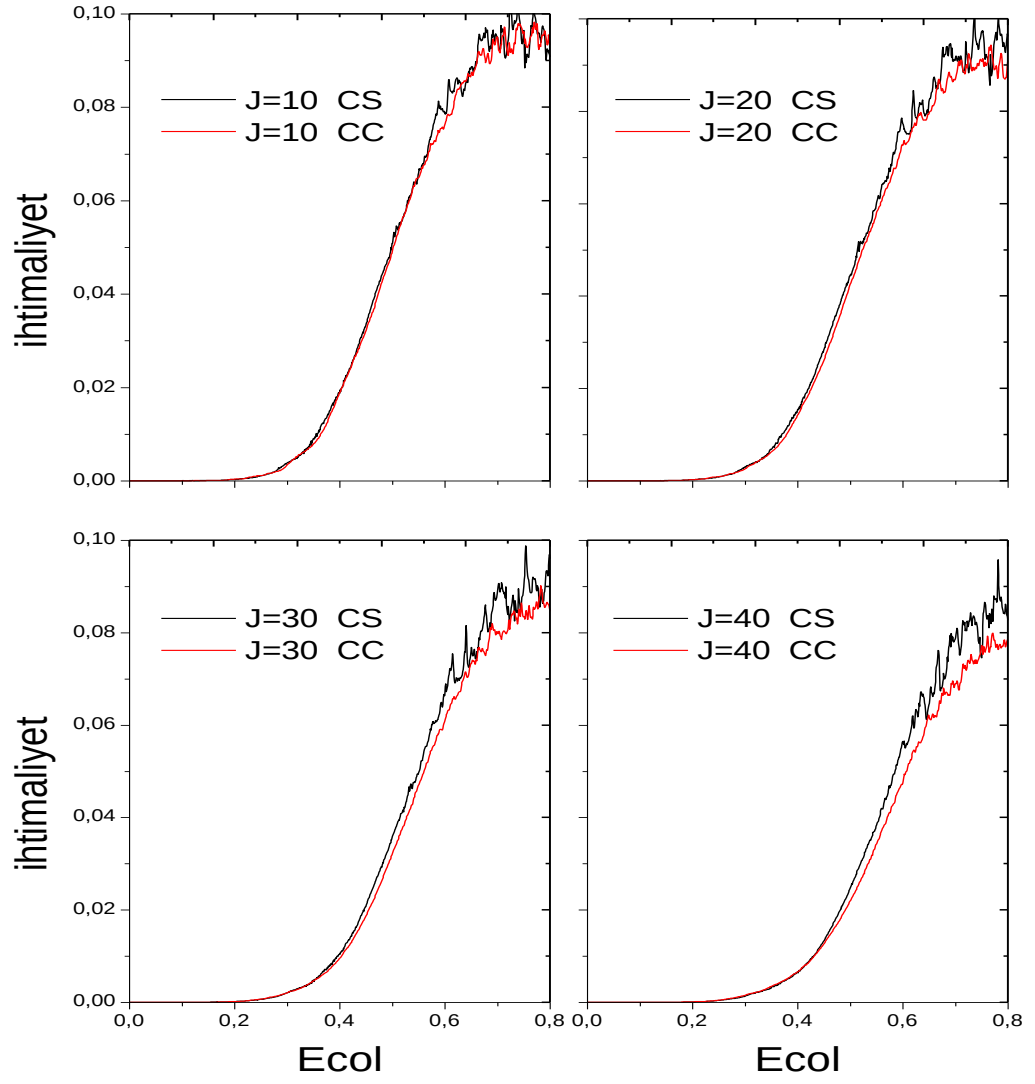
şeklinde integral tesir kesitini verir.

6. SONUÇ VE YORUM

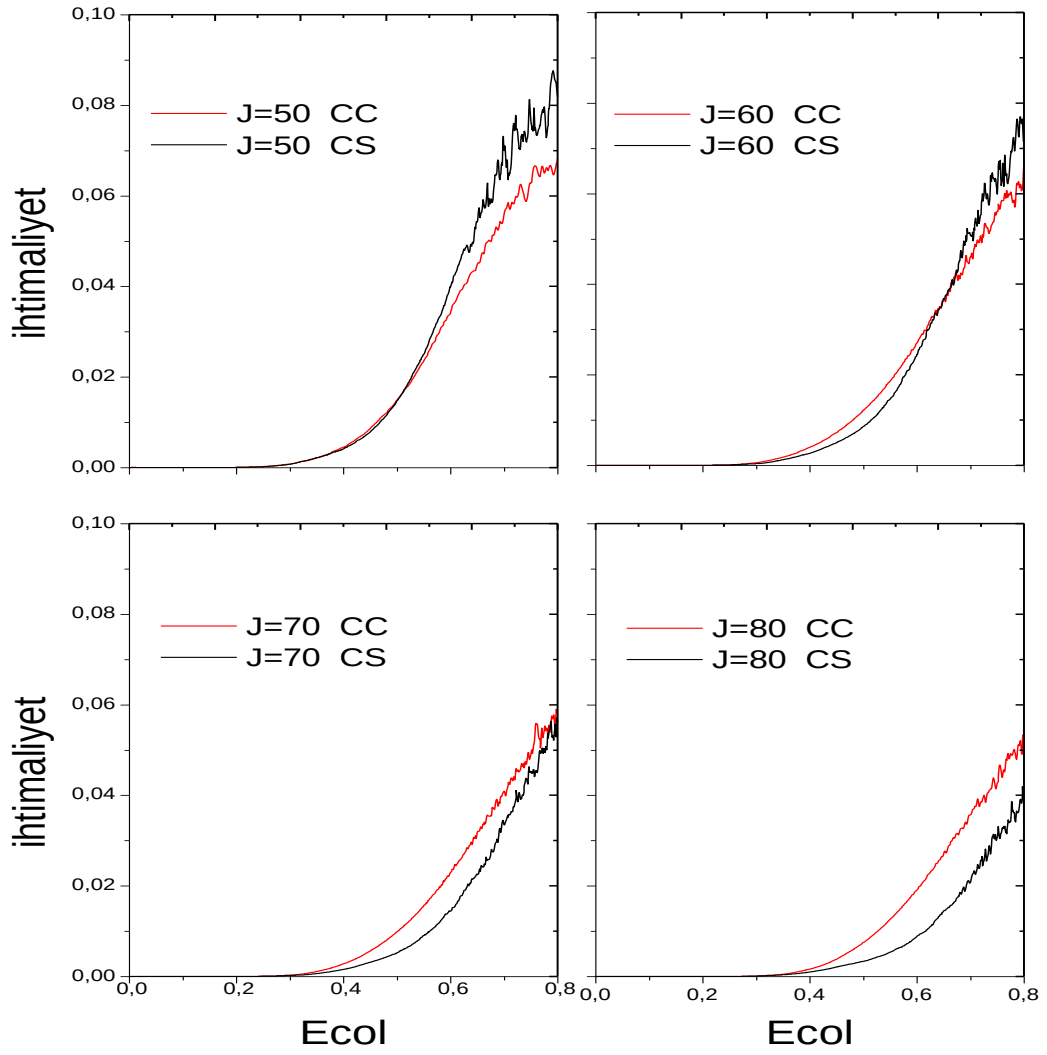


Şekil 6.1. F+DCI ($v = 0$, $j = 0$) reaksiyonu için Centrifugal Sudden yaklaşımı kullanılarak, $J=0$ değeri için reaksiyon ihtimaliyetinin çarpışma enerjisine bağlı değişimi

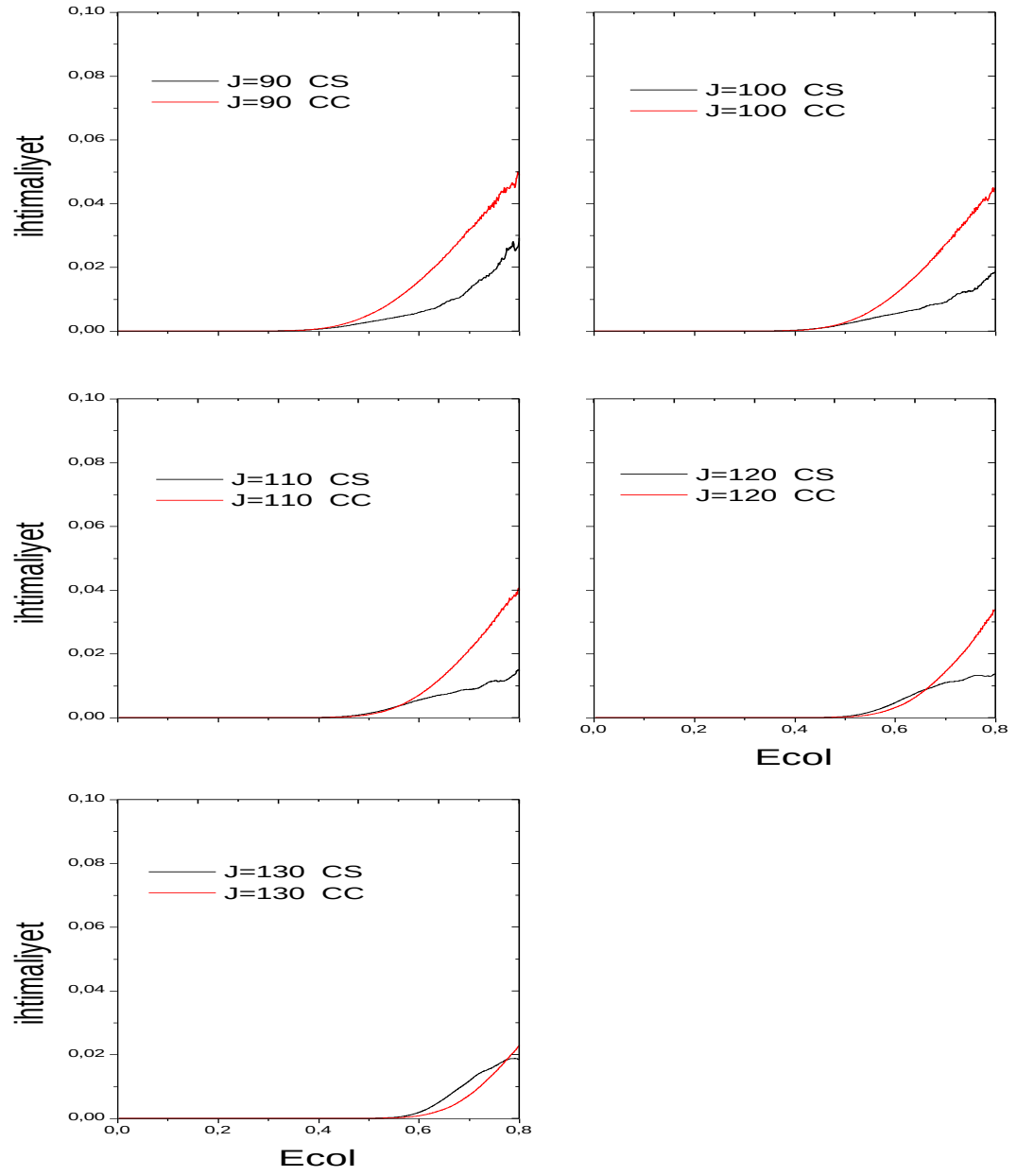
Yukarıda verilen teori ve metotlar F+DCI reaksiyonuna uygulanarak denklemlerin bilgisayar ortamında çözülmesi sonucunda kuantum mekaniksel sonuçlar elde edildi. Bu sonuçlardan biri olan toplam reaksiyon ihtimaliyetinin çarpışma enerjisiyle (E_{col}) değişimi Şekil 6.1 de görülmektedir. Şekile bakıldığında çarpışma enerjisinin artmasıyla ihtimaliyet de artmaktadır. İhtimaliyetin belli bir değerden sonra başladığı yani eşik davranışı gösterdiği ve endotermik bir reaksiyon için bu durumun beklenen bir sonuç olduğu açıkça görülmektedir. Grafikte de yüksek enerji bölgesinde rezonans piklerinin varlığı mevcuttur. Bu da potansiyel enerji yüzeyindeki potansiyel çukurunun sahip olduğu yarı kararlı kuantum durumlarında bir süre duraksayıp o durumdan kurtulmasından kaynaklanır.



Şekil 6.2. F+DCI ($v = 0$, $j = 0$) reaksiyonu için Centrifugal Sudden ve Coriolis Coupling metotları kullanılarak, $J=10, 20, 30, 40$ değerleri için toplam ihtimaliyetin çarpışma enerjisine göre değişimi

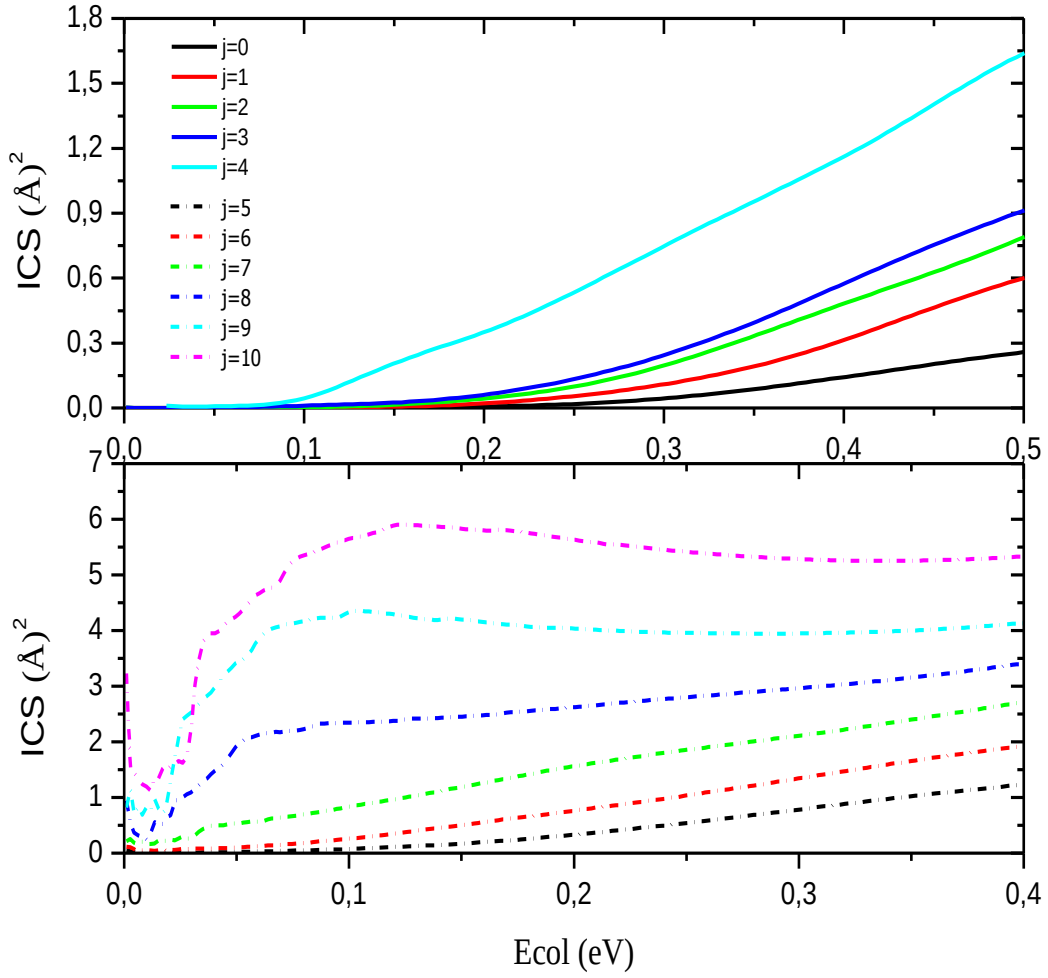


Şekil 6.3. $F+DCl$ ($v = 0$, $j = 0$) reaksiyonu için Centrifugal Sudden ve Coriolis Coupling metotları kullanılarak, $J=50, 60, 70, 80$ değerleri için toplam ihtimaliyetin çarpışma enerjisine göre değişimi



Şekil 6.4. F+DCI ($v = 0$, $j = 0$) reaksiyonu için Centrifugal Sudden ve Coriolis Coupling metotları kullanılarak, $J = 90, 100, 110, 120, 130$ değerleri için toplam ihtimaliyetin çarpışma enerjisine göre değişimi

Yukarıdaki grafiklerde toplam ihtimaliyetin toplam açısal momentum kuantum sayısının (J) değerlerine bağlı olarak çarpışma enerjisiyle değişiminin iki farklı metot ile elde edilen sonuçları görülmektedir. Her iki yaklaşımda da çarpışma enerjisi (E_{col}) arttıkça ihtimaliyeti de artmaktadır. Toplam açısal momentum kuantum sayısı $J=30$ değerine kadar Centrifugal Sudden ve Coriolis Coupling ihtimaliyet sonuçları bir birlerine çok yakın çıkmıştır. Centrifugal Sudden (CS) hesaplamalarında açısal momentum kuantum sayısının izdüşümü olan Ω nın sadece bir değeri ($\Omega=0$) alınırken Coriolis Coupling (CC) hesaplamalarında $\Omega_{max}=5$ olarak alındı. Bu da CC ihtimaliyet hesaplamalarında toplam altı tane izdüşümün katkısının olacağı anlamına gelir. Bu etkilerden dolayı $J=20$ ' dan sonra CS hesaplamaları bu reaksiyon için başarısız olmaktadır (çalışmamaktadır). Eşik değerinin bütün J değerleri için her iki yaklaşımda da aynı olduğu görülmektedir. Fakat ihtimaliyet değerleri J arttıkça düşmektedir. Bu durum Centrifugal bariyerinin artmasından kaynaklandığı şeklinde yorumlanabilir. Bütün J değerleri için Coriolis Coupling metoduyla hesaplanmış ihtimaliyetin Centrifugal Sudden yaklaşımıyla hesaplanmış ihtimaliyetden düşük olduğu görülmektedir. Yine en büyük ihtimaliyetin $J=10$ 'da gerçekleştiği görülmektedir.



Şekil 6.5. F+DCl ($v = 0$, $j = 0-10$) reaksiyonu için toplam tesir kesitlerinin çarpışma enerjisine göre değişimi

Bu çalışmada toplam açısal momentum kuantum sayısının $J=0,10,20,\dots,130$ değerleri için CS ve CC metotları ile ihtimaliyet değerleri elde edildikten sonra integral tesir kesitlerini (ICS) elde etmek için bütün J 'ler üzerinden toplam alınmalıdır. J 'lerin ara değerleri için toplam ihtimaliyeti elde etmek için bir interpolasyon yöntemi kullanıldı. J 'lerin ara değerleri elde edildikten sonra 5.14 denklemini kullanılarak toplam reaksiyon tesir kesitleri elde edildi. Şekil 6.5 te CC reaksiyon ihtimaliyet değerleri kullanılarak elde edilen tesir kesitlerinde görüldüğü üzere, integral tesir kesitleri molekülün dönme kuantum sayısı ile doğru orantılı artmaktadır. Reaksiyon endotermik bir reaksiyon olduğu için artan j değeri ile birlikte eşik enerjisi de azalmıştır. Sonuç olarak bu tez çalışmasında F+DCl reaksiyonu kuantum mekaniksel olarak ele alınıp iki farklı metot (CS ve CC) kullanılarak

toplam reaksiyon ihtimaliyetleri ve tesir kesitleri elde edilmiştir. Elde edilen integral tesir kesitlerinde, reaksiyonun başlangıç dönme kuantum sayılarının reaksiyon üzerinde büyük bir etkisinin olduğu görüldü.

KAYNAKLAR

- [1] **Broud, M. and Simons, J.P.**, 1995. In Chemical Dynamics and Kinetics of Small Free Radicals, Ed. A.Wagner and K. Liu, World Scientific, Singapore, P., 795.
- [2] **Zare, R. N.**, 1998. Laser Control of Chemical Reactions, Science, 279, 1875.
- [3] **Casavecchia, P.**, 2000. Rep. Prog. Phys., 63, 355.
- [4] **Hankel, M., Smith, C., Gray, S.K. ve Balint-Kurti, G.G., J.** 2006. Chem. Phys. 125, 164303.
- [5] **P. G. Jambrina, F. J. Aoiz, N. Bulut, Sean C. Smith, G. G. Balint-Kurti and M. Hankel**, "The dynamics of the $H^{++}D_2$ reaction: A comparison of quantum mechanical wave packet, quasi-classical and statistical-quasi-classical results.", *Phys. Chem. Chem. Phys. (PCCP)*, 12, 1102 - 1115 (2010).
- [6] **Akpınar, S., Defazio, P., Gamallo, P. and Petrongolo, C.**, 2008. J. Chem. Phys., 129, 174307.
- [7] **Gray, S. K., Goldfield, E.M., Schatz, G.C., Balint-Kurti, G.G.**, 1999. Phys. Chem. Chem. Phys., 128, 1141.
- [8] **Gray, S. K., Balint-Kurti, G. G., Schatz, G.C., Liu, J. J., Harich, S. ve Yang, X.**, 2000. J. Chem. Phys., 113, 7330.
- [9] **Mayneris, J., Martinez, R., Hernando, J., Gray, S.K. and Gonzalez, M.**, 2008. J. Chem. Phys., 128, 144302.
- [10] **Abromowitz, M. and Stegun, I.A.**, 1972. Handbook of Mathematical Functions. Applied Mathematics Series 55 (National Bureau Of Standards, Washington, Dc), Vol. 55.
- [11] **Gradshteyn, I.S. and Ryzhink, I.M.**, 1965. Series and Products, 4th Ed. (Academic Press, New York).
- [12] **Tal-Ezer, H. ve Siam J.**, 1986. Numer. Anal. 23, 11.
- [13] **Gray, S.K.**, 1992. J. Chem. Phys., 96, 6543.
- [14] **Hankel, M., Balint-Kurti, G.G. and Gray, S.K.**, 2003. Int. J. Quant. Chem., 92, 205.

- [15] (a) Dynamics of Molecules and Chemical Reactions, Edited by **Wyatt, R.E. and Zhang, J.Z.H.**, 1996. (Marcel Dekker, New York,).
- (b) **Zhang, J.Z.H.**, 1999. Theory and Application of Quantum Molecular Dynamics (World Scientific, Singapore,).
- [16] **Schatez, G.C. and Kuppermann, A.**, 1976. J. Chem. Phys., 65, 4642.
- [17] **Wigner, E.P.**, 1959. Group Theory (Academic Press, New York,); **Zare, R.N.**, 1988. Angular, Momentum (John Wiley & Sons, New York).
- [18] **Pack, R.T.**, 1974. J. Chem. Phys., 60, 633.
- [19] **Goldfield, E.M. and Gray, S.K.**, 1996. Comput. Phys. Commun. 98, 1 (and References Therein).
- [20] **Poirier, B.**, 2005. Cheme. Phys., 308, 305.
- [21] **Mcguire, P. and Kouri, D.J.**, 1974. J. Chem. Phys., 60, 2488.
- [22] **Lezano, T.G., Roncero, O., Honvault, P., Launay, J.M., Bulut, N., Aoiz, F.J. and Banares, L.**, 2006. ‘A Detailed Quantum Mechanical and Quasiclassical Trajectory Study on The Dynamics of the $H^+ + H_2 \rightarrow H_2 + H^+$ Exchange Reaction; J.Chem.Phys., 125, 094314.
- [23] **Hankel, M., Smith, S.C., Allan, R.J., Gray, S.K. and Balint-Kurti, G.G.**, 2006. J. Chem. Phys., 125, 164303.
- [24] **Zhang, H. and Smith, S.C.**, 2004. Phys. Chem. Chem. Phys., 6, 4240.
- [25] **Chu, T.S. and Han K.L.**, 2008. Phys. Chem. Chem. Phys., 10, 2431.
- [26] **Chu, T.S., Zhang, Y. and Han, K.L.**, 2006. Int. Rev. Phys. Chem., 25, 201.
- [27] **Baer, M.**, 1976. Chem. Phys., 15, 49.
- [28] **Alexander, M.H., Manolopoulos, D.E. and Werner, H.J.**, 2000, J. Chem. Phys., 113, 11084.
- [29] **Anthony, J.H., Meijer, M., Goldfield, E.M., Gray, S.K. ve Balint-Kurti, G.G.**, 1998. Flux Analysis for Calculating Reaction Probabilities with Real Wave Packets, Chem. Phys. Lett., 293, 270-276.
- [30] **Manolopoulos, E.D.**, Chemical Reaction Dynamics, Lecture Notes.

ÖZGEÇMİŞ

KİŞİSEL BİLGİLER

Adı Soyadı : Belgin Karışmaz
Doğum Yeri : Elazığ
Doğum Tarihi : 07.01.1987
Uyruk : T.C.
Tel : (0539) 230 99 83
Mail : belginkarismaz@hotmail.com

EĞİTİM

- Fırat Üniversitesi Fen Fakültesi Fizik Bölümü Mezunu (2006-2010)
- Fırat Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Tezli Yüksek Lisans (2010-2012)