

T.C.
FIRAT ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**HELYUM ATOMUYLA LİTYUM MOLEKÜLÜ
ARASINDAKİ ESNEK OLMAYAN SAÇILMA OLAYININ
İNCELENMESİ**

Yüksek Lisans Tezi

**Hazırlayan
Tünay TURMUŞ**

**Tez Danışmanı
Yrd. Doç. Dr. Sinan AKPINAR**

ELAZIĞ – 2008

T.C.
FIRAT ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**HELYUM ATOMUYLA LİTYUM MOLEKÜLÜ
ARASINDAKİ ESNEK OLMAYAN SAÇILMA OLAYININ
İNCELENMESİ**

Yüksek Lisans Tezi

**Tünay TURMUŞ
Fizik Anabilim Dalı**

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

Danışman: Yrd Doç.Dr.Sinan AKPINAR

Üye: Doç.Dr.Raşit ZENGİN

Üye: Doç.Dr.Niyazi BULUT

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

TEŞEKKÜR

“‘Helyum atomuyla Lityum molekülü arasındaki esnek olmayan saçılma olayının incelenmesi’’adlı yüksek lisans tez çalışmamın bütün aşamalarında ilgi ve desteğini esirgemeyen, derin tecrübelerinden yararlandığım hocam Yrd. Doç. Dr. Sinan AKPINAR’a saygı ve teşekkürlerimi sunarım.

Çalışmamın tez aşamasında yardımını gördüğüm Doç.Dr. Niyazi BULUT’a teşekkür ve saygılarımı sunarım.

Yüksek lisans ders aşaması süresince benden ilgi ve desteğini esirgemeyen sayın hocam Prof.Dr. Fahrettin GÖKTAŞ’a saygılarımı sunarım.

Ayrıca çalışmam süresince ilgisini her zaman yanımda hissettiğim grup arkadaşım Fırat AKBALIK’a ve Fizik Bölümü Öğretim üyelerine teşekkürlerimi sunarım.

Çeşitli tartışmalarla elde edilen Tesir Kesitleri ve Reaksiyon Hız sabitleri sonuçları için desteklerini esirgemeyen Prof.Dr.Carlo PETRONGOLO ve Dr.Paolo DEFAZIO’ya teşekkür ederim.

Tez çalışmam süresince bana destek olan aileme ve sevdiklerime teşekkür ederim.

Elazığ, 2008

Tünay TURMUŞ

İÇİNDEKİLER

Sayfa No

TEŞEKKÜR.....	
İÇİNDEKİLER.....	I
ŞEKİLLER LİSTESİ.....	II
TABLolar LİSTESİ.....	III
EKLER LİSTESİ.....	IV
SİMGELER LİSTESİ.....	V
ÖZET.....	VI
ABSTRACT.....	VII
1.GİRİŞ.....	1
2.KUANTUM MEKANİKSEL HAREKET DENKLEMLERİ.....	3
2.1. Born-Oppenheimer Yaklaşımı.....	3
2.2. Saçılma Problemi İçin Hareket Denklemleri.....	5
2.3.Çekirdek Hareketi İçin Schrödinger Denkleminin Çözümü.....	11
2.4. Hamiltonyen Operatörünün Dalga fonksiyonu Üzerindeki Etkisi.....	13
2.4.1 Potansiyel Enerji Operatörünün Etkisi.....	15
2.4.2 Radyal Kinetik Enerji Terimlerinin Etkisi.....	16
2.4.2.1 Fourier Dönüşüm Tekniği.....	16
2.4.3 Açısız Kinetik Enerji Teriminin Etkisi.....	20
2.4.4 Dalga fonksiyonunun Analizi.....	21
3.SONUÇ VE TARTIŞMA.....	25
KAYNAKLAR.....	36
ÖZGEÇMİŞ.....	40
EKLER.....	41

ŞEKİLLER LİSTESİ

Sayfa No

Şekil 2.1 Uzay merkezli referans çerçevesine göre Jacobi koordinatları.....	6
Şekil 2.2 Cisim merkezli referans çerçevesine göre Jacobi koordinatları.....	9
Şekil 3.1 $\text{He}+\text{Li}_2(\nu = 0, j = 0) \rightarrow \text{He}+\text{Li}_2(\nu' = 0, j' = 0,1,2)$ başlangıç kuantum durumundan ürün molekülün bütün dönme ve titreşim kuantum durumlarına geçiş ihtimaliyeti.....	27
Şekil 3.2 $j=0$ başlangıç kuantum durumu için geçiş ihtimaliyetlerinin ürün molekülün dönme kuantum durumlarına göre değişimi.....	28
Şekil 3.3 $j=1$ kuantum durumu için geçiş ihtimaliyetlerinin ürün molekülün dönme kuantum durumlarına göre değişimi.....	29
Şekil 3.4 $j=2$ kuantum durumu için geçiş ihtimaliyetlerinin ürün molekülün dönme kuantum durumlarına göre değişimi.....	30
Şekil 3.5 $\text{He}+\text{Li}_2(\nu = 0, j = 0) \rightarrow \text{He}+\text{Li}_2(\nu' = 0, j' = 0,2,4,6)$ başlangıç kuantum durumundan uyarılmış kuantum durumlarına geçiş ihtimaliyeti.....	31
Şekil 3.6 Şekil 3.5 $\text{He}+\text{Li}_2(\nu = 0, j = 1) \rightarrow \text{He}+\text{Li}_2(\nu' = 0, j' = 1,3,5,7)$ başlangıç kuantum durumundan uyarılmış kuantum durumlarına geçiş ihtimaliyeti.....	32
Şekil 3.7 $\text{He}+\text{Li}_2(\nu = 0, j = 2) \rightarrow \text{He}+\text{Li}_2(\nu' = 0, j' = 0,2,4,6)$ başlangıç kuantum durumundan uyarılmış kuantum durumlarına geçiş ihtimaliyeti.....	33
Şekil 3.8 $\text{He}+\text{Li}_2$ İnelastik saçılması için toplam tesir kesitlerinin enerjiye göre değişimi.....	34
Şekil 3.9 $\text{He}+\text{Li}_2$ inelastik saçılması için reaksiyon hızının sıcaklığa göre değişimi.....	35

TABLÖLAR LİSTESİ

Sayfa No

1.Hesaplamalar için kullanılan parametreler.....	26
--	----

EKLER

EK-1.....41

SİMGELER LİSTESİ

H	: Hamiltonyen Operatörü
T	: Enerji Operatörü (E+V)
Ψ	: Dalga Fonksiyonu
K	: Dalga Faktörü
V	: Potansiyel Enerji Operatörü
$V_{\min}$	: Potansiyel Enerji Operatörünün minimum değeri
$V_{\max}$	: Potansiyel Enerji Operatörünün maksimum değeri
E	: Kinetik Enerji Operatörü
J	: Toplam Açısal Momentum
∇	: Laplace Operatörü
μ	: İndirgenmiş Kütle
M	: Toplam Kütle
ν	: Titreşim Kuantum Sayısı
j	: Dönme Kuantum Sayısı
P_n	: Kompleks Chebychev Polinomları
σ	: Tesir Kesiti
$a_0 \hat{\epsilon}$	: Açılım Katsayısı
Φ	: Chebychev Polinomu
ϕ_{vj}	: Titreşim Dalga Fonksiyonu
$C_v(t)$	: Zamana Bağlı Katsayılar
k_v	: Dalga Vektörü
k_B	: Boltzman Sabiti
d_f	: Dejenerasyon Faktörü
E_C	: Çarpışma Enerjisi
T^0	: Sıcaklık
R_∞	: Analiz Çizgisi
Δt	: Zaman Adımı

ÖZET
YÜKSEK LİSANS TEZİ

**HELYUM ATOMUYLA LİTYUM MOLEKÜLÜ ARASINDAKİ ESNEK OLMAYAN
SAÇILMA OLAYININ İNCELENMESİ**

Tünay TURMUŞ

Fırat Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Fizik Anabilim Dalı

2008, Sayfa:43

Bu çalışmada zamana bağlı kuantum dalga paketi metodu üç boyutta $\text{He} + \text{Li}_2(v, j) \rightarrow \text{He} + \text{Li}_2(v', j')$ reaksiyonuna uygulandı. Bu metod zamana bağlı Schrödinger denkleminin çözümüne dayanmaktadır. Zamana Bağlı Schrodinger denklemi bir başlangıç değer problemi olup Fourier Grid metodu kullanılarak çözülür. Bununla birlikte, dalga fonksiyonunun potansiyel enerji yüzeyi üzerindeki yayılımı kompleks Chebychev polinomları cinsinden bir açılımla yapılır. Dalga fonksiyonunun yayılımı süresince Hamiltonyen operatörünün dalga fonksiyonu üzerinde tekrarlanan etkisinin hesaplanması gerekmektedir. Bireysel kuantum seviyeleri arasındaki geçiş olasılıkları ve üretim kanalındaki dağıtımlar çarpışma enerjisinin geniş bir aralığında toplam açısal momentumun $J=0$ değeri için hesaplanmıştır. İntegral tesir kesitlerinin hesaplanması için bütün $J \geq 0$ değerleri için geçiş ihtimaliyetleri basit J-Shifting yaklaşımı ile belirlenmiş, elde edilen integral tesir kesitlerinden ya da Uniform J-Shifting yaklaşımı kullanılarak reaksiyon hız sabitleri elde edilmiştir.

Anahtar Kelimeler: İnelastik Saçılma, Hamiltonyen Operatörü, Geçiş İhtimaliyetleri, Tesir Kesitleri, Hız Sabitleri.

ABSTRACT
MASTER THESIS

**THE INVESTIGATION OF INELASTIC SCATTERING BETWEEN HELIUM ATOM
AND LITHIUM MOLECULE**

Tünay TURMUŞ

Firat University
Graduate School of Naturel and Applied Sciences
Department of Physics

2008, Page:43

In this thesis, time dependent wave packet method has been applied to the $\text{He} + \text{Li}_2(v, j) \rightarrow \text{He} + \text{Li}_2(v', j')$ reaction in three dimensional (3D). The method used is based on the solution of time dependent Schrodinger equation. The Time Dependent Schrodinger equation which is an initial value problem is solved by means of Fourier Grid methods. However, the time dependent propagation of the wave packet on a potential energy surface is accomplished by an expansion in terms of modified complex chebychev polynomials. The propagation requires repeatedly operation of the Hamiltonian operator on the wave function. Transition probabilities among the state-to-state Quantum levels and distributions in the production channel have been calculated for total angular momentum $J=0$ in a broad range of collision energies. For the calculation of integral cross-sections, the transition possibilities for all $J \geq 0$ reaction probabilities have been determined by the means of simple J-Shifting Approach and the reaction rate constants have been obtained J-Shifting and Uniform-JShifting Approximations.

Keywords: Inelastic Scattering, Hamiltonian Operation, Transition Probabilities, Cross Sections
Rate Constant

1. GİRİŞ

Atom-molekül veya molekül-molekül etkileşimleri çoğu zaman (10^{-15} s) gibi çok kısa sürede meydana gelmektedirler. Bu nedenle bu tür etkileşimler süresince meydana gelen fiziksel olayların deneysel olarak gözlenmesi ve birtakım fiziksel büyüklüklerin ölçülmesi çok zordur. Atomlar arasındaki bağların bozulduğu ve yeni bağların oluştuğu kimyasal reaksiyonlarda kuantum mekaniksel bilgilerin elde edilmesi, reaksiyon oluşması ve kontrol edilmesi açısından önemlidir. Günümüze kadar moleküler reaksiyon dinamiğinin gelişmesinde deneysel çalışmalar kadar teorik çalışmalarında katkısı büyüktür. Son yıllarda geliştirilen moleküler demet, kimyasal lüminesans ve çok kısa boylu kimyasal lazer teknikleri gibi deneysel tekniklerle bu özellikler kısmen incelenebilmeyorsa da bu tekniklerin uygulanmasının oldukça pahalı olmasından ve istenilen bütün bilgileri verememelerinden dolayı teorik çalışmalara ihtiyaç duyulmaktadır [1].

Teorik metodlar gelişim sırasına göre Klasik, Yarı-Klasik ve Kuantum Metodları adı altında toplanabilirler. Klasik metotta, atom ve moleküllerin hareketleri klasik mekaniğin kanunlarına göre incelenir [2]. Yarı-klasik metotta ise, bir takım kuantum mekaniksel özellikleri hesaba katılır ve klasik yörünge metodunun basit çözüm tekniğinden de faydalanılır. Bu nedenle yarı-klasik metotta atom veya moleküllerin öteleme hareketleri klasik olarak, titreşim ve dönme hareketleri ise kuantum mekaniksel olarak ele alınmaktadır [2]. Tamamen kuantum mekaniksel olan saçılma problemlerinin kuantum mekaniksel teorilere dayanan metodlarla incelenmesi gerekir. Fakat kuantum mekaniksel sayısal incelemeler genellikle bilgisayarların gelişimine paralel olarak ilerlemektedir [3,4].

Kuantum mekaniğinde bir hareket denklemi olan Schrödinger denkleminin çözümüyle temel parçacıkların kendi içlerinde ve birbirleriyle etkileşimlerine paralel olarak, kuantum mekaniksel bir sistemin fiziksel ve kimyasal özellikleri hakkında bilgiye ulaşılabilmektedir. Schrödinger denklemi model ve basit sistemler için çözümlenebilir olmasına karşın çok sayıda atom içeren veya ağır atom içeren sistemler için çözümü oldukça güçtür. Zamandan bağımsız Schrödinger denklemi bir sınır değer problemi olmasına rağmen, Zamana bağlı Schrödinger denklemi bir başlangıç değer problemidir [5,6].

1950'li yıllarda tesir kesitlerinin hesaplanması için atom-iki atom reaksiyonlarına dayanan birçok çalışma yapılmıştır. Genelde, yarı-deneysel potansiyellerin kullanıldığı ve zamandan bağımsız Schrödinger denkleminin çözümüne dayanan bu çalışmaların çoğunda atomların bir doğru üzerinde (tek boyutlu, kolinear) bir model sistemi dikkate alınmıştır. Geliştirilen yaklaşımların hemen hemen tamamı en basit sistem olan $H+H_2$ sistemine

uygulanmıştır [7–12]. Kolineer olmayan durumlarda ise, hiper-küresel koordinatların kullanımına dayanan ve sadece güçlü etkileşme bölgesindeki kuantum mekanik olayların incelenebildiği metotlar geliştirilmiştir [13]. Baer ve Kouri integral denklem metodunu geliştirmiş ve üç boyutta basit bir atom-iki atom sistemine uygulamıştır [14]. Kapalı Çiftlenim (Close- Coupling) denklemlerini kullanarak üç boyutta $H+H_2$ reaksiyonunu Saxon ve Light , Altenberger-Siczek ve Light araştırmışlar; daha sonraki zamanlarda ise Elkowitz ve Wyatt Kapalı Çiftlenim metodunu kullanarak üç boyutta $H+H_2$ reaksiyonunu incelemiştirler [15-17].

Yüksek lisans tez çalışmamda, He atomuyla Li_2 molekülü arasındaki esnek olmayan saçılma olayının incelenmesi için Varandas tarafından geliştirilen üç boyutlu bir ab initio potansiyel enerji fonksiyonu kullanılmıştır [18]. He atomu ve Li_2 molekülü arasındaki inelastik saçılma, toplam açısal momentumun $J=0$ ve dönme kuantum $j=0,1,2$ değerleri için incelenmiş ve toplam reaksiyon ihtimaliyetleri, bireysel geçiş ihtimaliyetleri hesaplanmıştır. Bu reaksiyon ihtimaliyetlerinden yararlanarak $J>0$ kuantum durumları için inelastik saçılma ihtimaliyetleri hesaplanmıştır. Daha sonra, toplam inelastik saçılma tesir kesitleri bütün J kuantum durumları için geçiş ihtimaliyetleri toplanarak hesaplandı. Reaksiyon hız sabitleri ise Basit J-Shifting ve Uniform Shifting metotlarıyla hesaplanmış ve elde edilen sonuçlar karşılaştırılmıştır.

2. KUANTUM MEKANİKSEL HAREKET DENKLEMLERİ

Zamana bağılı kuantum metodu bir başlangıç değer problemi olan zamana bağılı Schrödinger denkleminin çözümüne dayanmaktadır. Zamana bağılı 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 bağılı kuantum metodu, zamandan bağımsız hesaplamalarda karşılaşılan büyük matrislerin diyagonalizasyonunu içermez. Bu nedenle ağır atomları ihtiva eden kuantum mekaniksel sistemlere uygulanması kolaydır. Zamana bağılı 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. Born-Oppenheimer Yaklaşımı

Klasik, Yarı-Klasik veya Kuantum mekaniksel metotlarda saçılma problemi hesaplamaları önceden belirlenmiş bir potansiyel enerji yüzeyi üzerinde atomların hareketleri için klasik veya kuantum mekaniksel hareket denklemlerinin çözümünü gerektirir. Bir kimyasal reaksiyon için kuantum mekaniksel denklemlerin hem elektronlar hem de çekirdeklerin hareketleri aynı anda göz önünde bulundurularak çözülmesi gerekir. En basit ve temel kimyasal reaksiyon olan $A+BC$ sistemi için her üç atomun hidrojen atomu olması durumunda bile elektronlar için 9 ve çekirdekler için 9 olmak üzere 18 tane serbestlik derecesi vardır. Bu nedenle 18 tane değişkenin fonksiyonu olan hareket denklemlerini çözmek imkansızdır. Hafif ve aynı zamanda hareketli elektronlarla ağır ve aynı zamanda çok yavaş olan çekirdekler arasında büyük bir kütle farkı vardır (Örneğin en hafif atom olan Hidrojen için çekirdeğin kütlesi, elektronun kütlesinin 1836 katı kadar daha büyüktür). Bu nedenle çekirdeklerin her yeni şekillenişine karşı elektronların çok hızlı bir şekilde yeni pozisyonlar alabileceği şeklinde bir yaklaşım kullanılabilir. Bu yaklaşıma Born-Oppenheimer yaklaşımı adı verilir. Bu yaklaşım kullanılarak elektronların hareketi ile çekirdeklerin hareketleri birbirinden ayırt edilebilir.

Bir molekül için toplam Hamiltonyen operatörü kinetik enerji ve potansiyel enerji operatörlerinin toplamından ibarettir.

$$\hat{H} = \hat{T}_e + \hat{T}_n + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{nn} + \hat{V}_{en} \quad (2.1)$$

Burada $\hat{T}_e$ ve $\hat{T}_n$ sırasıyla elektron ve çekirdeğin kinetik enerjileri olup $\hat{V}_{ee}$ elektronlar arasındaki etkileşmeyi ve $\hat{V}_{nn}$ çekirdekler arasındaki etkileşmeyi ve $\hat{V}_{en}$ elektronlar ile çekirdekler arasındaki etkileşmeyi temsil eden potansiyel enerji operatörleridir. Böylece çekirdek ve elektronların hareketleri için Schrödinger denklemi

$$\left[-\sum_i \frac{\hbar^2}{2M_i} \nabla_{R_i}^2 - \sum_j \frac{\hbar^2}{2m_j} \nabla_{r_j}^2 + V(\mathbf{R}_i, \mathbf{r}_j) \right] \Psi(\mathbf{R}_i, \mathbf{r}_j) = E \Psi(\mathbf{R}_i, \mathbf{r}_j) \quad (2.2)$$

şeklinde yazılır. Burada M_i , R_i koordinatında bulunan i. çekirdeğin kütlesidir ve m_j , ise r_j koordinatında bulunan j elektronun kütlesidir. Toplam dalga fonksiyonu çekirdek ve elektronların hareketlerini temsil eden dalga fonksiyonları cinsinden

$$\Psi(\mathbf{R}_i, \mathbf{r}_j) = \sum_k \Psi_k^n(\mathbf{R}_i) \Psi_k^e(\mathbf{r}_j) \quad (2.3)$$

şeklinde ifade edilebilir. Çekirdekler elektronlara göre daha ağır oldukları için çekirdeklerin kinetik enerjileri yanında ihmal edilebilir. Böylece denklem 2.1'de verilen Hamiltonyen operatörü durgun çekirdekler etrafında hareket eden elektronların hareketini temsil eder ve

$$\hat{H}_e = \hat{T}_e + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{nn} + \hat{V}_{en} \quad (2.4)$$

şeklinde ifade edilir. Denklem 2.3 ve 2.4, denklem 2.2 de kullanılıp gerekli işlemler yapılırsa sadece elektronların hareketini temsil eden

$$H_e \Psi_k^e(\mathbf{r}_j) = E_k^e \Psi_k^e(\mathbf{r}_j) \quad (2.5)$$

Schrödinger denklemi şeklinde elde edilir [19]. Elektronik Schrödinger denklemi olarak adlandırılan bu denklem hem elektronların hem de çekirdeklerin konumlarına bağlıdır. Fakat çekirdekler durgun kabul edildiği için değişken olan elektronların koordinatlarıdır. Burada Ψ_k^e elektronik dalga fonksiyonlarını, E_k^e ise elektronik enerjileri temsil etmektedir. Dikkat edilirse,

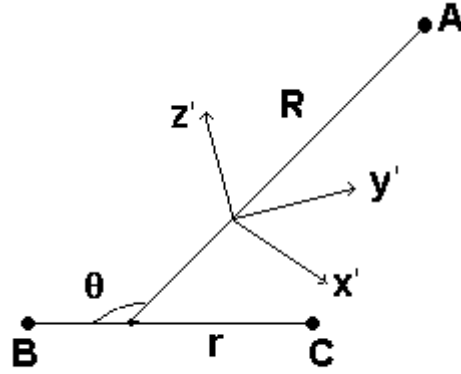
denklem 2.4 ve 2.5 de çekirdeklerin belli konumlarda durgun olduğu kabul edilmiştir. Eğer çekirdekler yeni konumlara hareket ettirilirse hem Ψ_k^e ve E_k^e değişecek hem de Ψ_k^e ve E_k^e çekirdekler arası mesafeye parametrik olarak bağlı olacaktır. Her bir çekirdekler arası mesafe için $\mathbf{R}_i$, elektronun konum vektörü (r_j) nin bir fonksiyonu olan $\Psi_k^e(\mathbf{R}_i, r_j)$ ve $E_k^e(\mathbf{R}_i)$ ler elde edilir. Böylece denklem 2.1 de $\hat{T}_n$ haricindeki terimler yerine E_k^e yazılırsa Hamiltonyen operatöründe tek değişken nükleer koordinat $\mathbf{R}_i$ olur. Bu durumda gerekli işlemler yapılırsa çekirdek hareketleri için Schrödinger denklemi

$$(\nabla_n^2 + E_k^e) \Psi_k^e(\mathbf{R}_i) = E_k^e \Psi_k^e(\mathbf{R}_i) \quad (2.6)$$

olarak elde edilir. Burada E_k^e çekirdeklerin hareketleri için Potansiyel Enerji Yüzeyi görevini yapmaktadır. Böylece Born-Oppenheimer yaklaşımı kullanılarak çekirdeklerin koordinatlarının bir fonksiyonu olarak potansiyel enerji yüzeyi olarak adlandırılan E_k^e elektronik enerji özdeğerler hesaplanabilir. Bu enerji özdeğerlerini hesaplamak için kullanılan birçok metot vardır. Bu metotlardan en önemlisi ab initio metodudur. Ab initio metodu kullanılarak E_k^e 'ler hesaplandıktan sonra elde edilen nümerik değerlere analitik ifadeler uydurularak potansiyel enerji fonksiyonları bulunur. Reaksiyon dinamiği hesaplamalarında bu şekilde elde edilen potansiyel enerji yüzeyleri üzerinde çekirdeklerin hareketleri için Schrödinger denklemi çözülür.

2.2. Saçılma Problemi İçin Hareket Denklemleri

Saçılma problemleri genelde iki çeşit referans sisteminde incelenebilir. Bunların ilki Arthurs ve Dalgarno'nun uzay merkezli referans sistemidir [20]. 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 [21]. 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 Dönüşüm Tekniğinin uygulanması oldukça kolaydır [19].



Şekil 2.1: Uzak merkezli referans çerçevesine göre Jacobi koordinatlarını

Şekil 2.1 de gösterildiği gibi uzak merkezli referans sisteminin hareket denklemleri, $\{R, r\}$ vektörleri R, r vektörlerinin yönelimlerini tanımlayan $(\theta, \phi, \{\theta_r, \phi_r\})$ açıları ile tanımlanır.

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

$$\hat{H}\psi(R, r, \theta, t) = i\hbar \frac{\partial \psi(R, r, \theta, t)}{\partial t} \quad (2.7)$$

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

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2\mu_R} \nabla_R^2 - \frac{\hbar^2}{2\mu_r} \nabla_r^2 + V(\hat{R}, \hat{r}, \theta) \quad (2.8)$$

olarak ifade edilebilir. Burada ∇_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

$$\mu_r = \frac{m_B m_C}{m_B + m_C} \quad (2.9)$$

$$\mu_R = \frac{m_A (m_B + m_C)}{m_A + m_B + m_C} \quad (2.10)$$

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

$$H = -\frac{\hbar^2}{2\mu_R} \frac{1}{R} \frac{\partial^2}{\partial R^2} R - \frac{\hbar^2}{2\mu_r} \frac{1}{r} \frac{\partial^2}{\partial r^2} r + \frac{\hat{l}^2}{2\mu_R R^2} + \frac{\hat{j}^2}{2\mu_r r^2} + V(\mathbf{R}, \mathbf{r}, \theta) \quad (2.11)$$

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

$$\hat{l}^2 Y_{lm_l}(\theta, \phi) = l(l+1)\hbar^2 Y_{lm_l}(\theta, \phi) \quad (2.12)$$

$$\hat{j}^2 Y_{jm_j}(\theta, \phi) = j(j+1)\hbar^2 Y_{jm_j}(\theta, \phi) \quad (2.13)$$

Burada $m_l \hbar$ ve $m_j \hbar$, $\hat{l}$ ve $\hat{j}$ operatörlerinin özdeğerleridir. Küresel harmonikler asosiye Legendre fonksiyonları cinsinden;

$$Y_{lm_l}(\mathbf{Q}, \phi) = \frac{e^{lm_l \phi}}{\sqrt{2\pi}} \delta_l^{m_l} \cos \theta_r \quad (2.14)$$

$$Y_{jm_j}(\mathbf{Q}, \phi) = \frac{e^{jm_j \phi}}{\sqrt{2\pi}} \delta_j^{m_j} \cos \theta_r \quad (2.15)$$

şeklinde ifade edilirler. $\hat{J}$ toplam açısal momentum operatörü $\hat{l}$ ve $\hat{j}$ operatörlerinin toplamı cinsinden

$$\hat{j} = \hat{l} + \hat{j} \quad (2.16)$$

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

Herhangi bir çarpışma olayında $\hat{j}^2$ ve $\hat{j}_z$ operatörleri korunan büyüklüklerdir. $Y_{lm_l}(\mathbf{Q}, \phi)$ ve $Y_{jm_j}(\mathbf{Q}, \phi)$ özfonksiyonlarının bileşiminden hem $\hat{l}^2$ ve $\hat{j}^2$ 'nin hem de $\hat{j}_z$ ve $\hat{j}_z$ 'nin ortak özfonksiyonları oluşturulabilir [20].

$$Y_l^{jm}(\mathbf{Q}, \phi, \theta_r, \phi_r) = \sum_{m_l m_j} C(m_j, l, m_l | J, M) \times Y_{lm_l}(\mathbf{Q}, \phi) Y_{jm_j}(\mathbf{Q}, \phi_r) \quad (2.17)$$

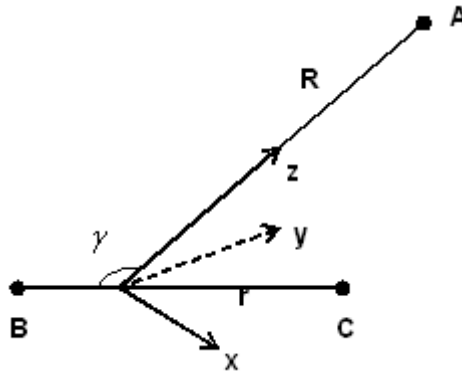
Burada $C(m_j, l, m_l | J, M)$ Clebsh-Gordon katsayıları J toplam açısal momentum kuantum sayısı, m toplam açısal momentum magnetik kuantum sayısı, l yörünge açısal momentum kuantum sayısı, j dönme kuantum sayısı, m_j ve m_l ise magnetik kuantum sayılarıdır [22].

Böylece uzay merkezli koordinat sisteminde toplam dalga fonksiyonu $\Psi_{JM}(\mathbf{Q}, r, t)$

$$\begin{aligned}\Psi_{JM}(\mathbf{R}, \hat{r}, t) &= \Psi_{JM}(\mathbf{R}, \theta, \phi, r, \theta_r, \phi_r, t) \\ &= \sum C_{lj}^{JM}(\mathbf{R}, r, t) \tilde{\gamma}_{lj}^{JM}(\theta, \phi, \theta_r, \phi_r)\end{aligned}\quad (2.18)$$

şeklinde ifade edilir. Denklem 2.18' de görüldüğü gibi uzay merkezli referans gösteriminde dalga fonksiyonu 6 koordinatın 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; $\mathbf{R}, r, \gamma$ ve cisim merkezli koordinat sisteminin $\mathbf{x}, y, z$ eksenlerinin uzay merkezli koordinat sisteminin $\mathbf{x}', y', z'$ eksenlerine göre dönmesini tanımlayan θ, ϕ, δ Euler açılarıdır.

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



Şekil 2.2: Cisim merkezli referans çerçevesine göre Jacobi koordinatları

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

$$\hat{l}^2 = \hat{\mathbf{L}} - \hat{\mathbf{j}} = \hat{\mathbf{L}}^2 + \hat{\mathbf{j}}^2 - 2\hat{J}_z \hat{j}_z - \hat{\mathbf{L}}_+ \hat{j}_- + \hat{J}_- \hat{j}_+ \quad (2.19)$$

elde edilir. Denklem (2.19), denklem (2.11) de yerine yazılırsa, Hamiltonyen operatörü;

$$\begin{aligned} \hat{H} = & -\frac{\hbar^2}{2\mu_R} \frac{1}{R} \frac{\partial^2}{\partial R^2} R - \frac{\hbar^2}{2\mu_r} \frac{1}{r} \frac{\partial^2}{\partial r^2} r + \frac{\hbar^2}{2} \left(\frac{1}{\mu_R R^2} + \frac{1}{\mu_r r^2} \right) j^2 \\ & + \frac{1}{2\mu_R R^2} \mathbf{L}^2 - 2J_z j_z - J_+ j_- - J_- j_+ + V(R, r, \gamma) \end{aligned} \quad (2.20)$$

şeklini alır. Cisim merkezli z eksenine R koordinatı boyunca uzandığı için yörünge açısal momentumun cisim merkezli z eksenine izdüşümü (l_z) sıfır olur. Böylece J_z ve j_z operatörlerinin özdeğerleri $\hbar K$ olur ve K ya ‘tombling’ açısal momentum kuantum sayısı denir. Denklemdaki (+) ve (-) ler yükseltme ve alçaltma operatörlerini gösterip

$$J_{\pm} = J_x \pm iJ_y \quad (2.21a)$$

$$j_{\pm} = j_x \pm ij_y \quad (2.21b)$$

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

$$\Psi^{JM}(R, r, \gamma, \theta, \phi, \delta, t) = \sum_{k_r=-j}^J \left(\frac{2J+1}{8\pi^2} \right)^{1/2} \mathcal{R}_K^J(R, r, \gamma, t) \mathcal{D}_{K,M}^J(\theta, \phi, \delta) \quad (2.22)$$

olarak yapılır [19]. Burada $\mathfrak{R}_K^J(\mathbf{R}, r, \gamma, t)$ cisim merkezli referans sistemindeki dalga fonksiyonudur. Hamiltonyen operatörünü daha basit hale getirmek için $\mathfrak{R}_K^J(\mathbf{R}, r, \gamma, t)$ dalga fonksiyonu;

$$\mathfrak{R}_K^J(\mathbf{R}, r, \gamma, t) = \frac{1}{Rr} \Psi_K(\mathbf{R}, r, \gamma, t) \quad (2.23)$$

olarak skalalandırılabilir. Böylece Hamiltonyen operatörü

$$\begin{aligned} \hat{H} = & -\frac{\hbar^2}{2\mu_R} \frac{\partial^2}{\partial R^2} - \frac{\hbar^2}{2\mu_r} \frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{\hbar^2}{2} \left(\frac{1}{\mu_R R^2} + \frac{1}{\mu_r r^2} \right) \hat{j}^2 \\ & + \frac{1}{2\mu_R R^2} \left[\hat{L}^2 - 2J_z j_z - J_+ j_- - J_- j_+ \right] V(\mathbf{R}, r, \gamma) \end{aligned} \quad (2.24)$$

olarak ifade edilebilir.

2.3.Çekirdek Hareketi İçin Schrödinger Denkleminin Çözümü

Kuantum mekaniğinde herhangi bir t anında fiziksel bir sistemin durumu 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 2.7 denklemiyle en basit şekilde ifade edilebilir. Bu denklem kompleks Chebychev polinomları ($p_n(-i\hat{H}_{norm})$) cinsinden

$$\Psi(R, r, \theta, t) = \sum_{n=0}^N a_n \left(\frac{\Delta E \Delta t}{2\hbar} \right) P_n(-i\hat{H}_{norm}) \Psi(R, r, \theta, t=0) \quad (2.25)$$

şeklinde çözülebilir [23]. 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 2.25'deki Hamiltonyen operatörünün uygun bir şekilde skalalandırılması gerekir. Bu skalalandırma Hamiltonyen operatörünün

$$\hat{H}_{norm} = \frac{\hat{H} - I(\frac{1}{2}\Delta E + V_{min})}{\frac{1}{2}\Delta E} \quad (2.26)$$

şeklinde ifade edilmesiyle sağlanır. Burada $\hat{I}$ birim operatör ve $\Delta E = E_{max} - E_{min}$ dir. Hamiltonyen operatörünün bu şekilde skalalandırılması enerji spektrumunun en fazla -1 ile +1 arasında değerler almasını sağlar. Enerji aralığının maksimum ve minimum değerleri

$$E_{max} = T_{max}(R) + T_{max}(r) + T_{max}(\theta) + V_{max} \quad (2.27)$$

$$E_{min} = V_{min} \quad (2.28)$$

ile verilir. Kinetik enerji terimleri grid noktaları üzerinde

$$T_{max}(R) = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2\mu_R \Delta R^2} \quad (2.29)$$

$$T_{max}(r) = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2\mu_r \Delta r^2} \quad (2.30)$$

$$T_{max}(\theta) = \left[\frac{1}{2\mu_R R_{min}^2} + \frac{1}{2\mu_r r_{min}^2} \right] j_{max}(j_{max} + 1) \hbar^2 \quad (2.31)$$

olarak ifade edilebilir. Denklem 2.25 de verilen açılımın belli bir N değerinden yakınsaması ancak uygun açılım katsayılarının seçilmesi ile sağlanabilir. Bessel fonksiyonları ($a_n(x)$), n arttıkça üstel olarak azalmakta ve n argümanlarının değeri $a_n(\frac{\Delta E}{2} \Delta t)$ eşit olduğu zaman sıfıra gitmektedirler. Dolayısıyla açılım katsayılarının, $a_n\left(\frac{\Delta E}{2} \Delta t\right)$ Bessel fonksiyonları olarak

alınması toplamın sınırını da belirlenmiş olur. $n \gg \frac{\Delta E}{2} \Delta t$ olduğu zaman Bessel fonksiyonları

üstel olarak sıfıra gittiği için açılımındaki terimlerin toplam sayısı $N \approx \frac{\Delta E}{2} \Delta t$ olarak alınabilir.

Chebychev polinomları cinsinden dalga fonksiyonunun yayılımı, her bir zaman adımı için $p_n \left(-i \hat{H}_{norm} \right)$ operatörünün başlangıç dalga fonksiyonu üzerinde N defa operasyonunu gerektirmektedir. Bu operasyon üç terimli bir tekrarlama ifadesi kullanılarak

$$\Phi_{n+1} = -2i \hat{H}_{norm} \Phi_n + \Phi_{n-1} \quad (2.32)$$

gerçekleştirilebilir. Burada $\Phi_n = P_n(-i \hat{H}_{norm}) \Psi(R, r, \theta, t=0)$ ve tekrarlama bağlantısının başlatılabilmesi için

$$\Phi_0 = \Psi(R, r, \theta, t=0) \quad (2.33)$$

$$\Phi_1 = -i \hat{H}_{norm} \Psi(R, r, \theta, t=0) \quad (2.34)$$

olarak tanımlanan Φ_0 ve Φ_1 gibi ilk iki değerin bilinmesi gerekir.

2.4. Hamiltonyen Operatörünün Dalga fonksiyonu Üzerindeki Etkisi

Dalga fonksiyonunun zamana-bağılı yayılımında iki önemli problem ortaya çıkar. Bunlardan birincisi, çok küçük zaman adımlarını kullanarak çok geniş zaman aralıklarına kadar yayılımın tekrarlanması ihtiyacı, ikincisi ise dalga fonksiyonu üzerinde Hamiltonyen operatörünün tekrarlanan etkisinin hesaplanmasıdır. Günümüzde güçlü bilgisayarların kullanım alanına girmesi ile bu problemlerin çözümü büyük ölçüde mümkün olmuştur [19].

Dalga fonksiyonunun zamana bağlı olarak yayılımı, $\exp(-i \hat{H} \Delta t / \hbar)$ şeklindeki üstel operatörünün herhangi bir t anındaki dalga fonksiyonuna uygulanması ve sistemin bir sonraki durumunu gösteren, $t + \Delta t$ durumu için, dalga fonksiyonunun tespit edilmesidir. Dalga fonksiyonunun zamana-bağılı yayılımı Hamiltonyen operatörünün dalga fonksiyonu üzerine

defalarca operasyonunu gerektirmektedir. Bu nedenle, zamana-bağı Schrödinger denklemini çözmek için başlangıç dalga fonksiyonu üzerinde Hamiltonyen operatörünün etkisini hesaplamının etkin bir yolunun bulunması gerekir. Üç boyutlu atom-iki atom saçılma problemlerinde, Hamiltonyen operatörünün komütatif olmayan açısal kinetik enerji, radyal kinetik enerji ve potansiyel enerji operatörlerini içermesi işlemin kolay olmadığını göstermektedir. Hamiltonyen operatörünü oluşturan kinetik ve potansiyel enerji operatörleri yer değiştirme özelliğine sahip olmadıklarından dolayı dalga fonksiyonu üzerindeki etkileri aynı uzayda hesaplanamaz. Ancak, bu operatörlerin her birinin dalga fonksiyonu üzerindeki etkisi, operatörlerin bir nokta çarpım operatör oldukları uzayda yapılabilir [24]. Örneğin potansiyel enerji operatörü koordinat uzayında bir lokal operatördür. Dolayısıyla, dalga fonksiyonu üzerindeki etkisi, sadece potansiyelin koordinat uzayında bir noktadaki değerinin o noktada dalga fonksiyonunun aldığı değer ile çarpılmasını gerektirir. Radyal kinetik enerji operatörü koordinat uzayında ikinci dereceden bir diferansiyel operatördür ve bu uzayda dalga fonksiyonu üzerine etkisinin hesaplanması oldukça zordur. Radyal kinetik enerji operatörü momentum uzayında ölçülebilir bir karaktere sahip skaler bir operatördür. Bu nedenle, radyal kinetik enerji operatörünün dalga fonksiyonu üzerindeki etkisi momentum uzayında kolayca yapılabilir. Bunun için dalga fonksiyonunun koordinat uzayından momentum uzayına dönüştürülmesi ve kinetik enerjinin momentum uzayında hesaplanan değeri ile çarpıldıktan sonra tekrar koordinat uzayına dönüştürülmesi gerekmektedir. Bu amaç için çok hızlı çalışan Fourier dönüşüm algoritmalarına ihtiyaç duyulmaktadır. Açısal kinetik enerji operatörü ise Legendre polinomlarının baz setini oluşturduğu bir uzayda (j uzayında) skaler bir operatördür. Dolayısıyla bu operatörün etkisi de bu uzayda hesaplanabilir.

$\hat{H}$ Hamiltonyen operatörü açık olarak zamana bağlı değil ise kinetik ve potansiyel enerji operatörlerinin toplamı olarak

$$\hat{H} = \hat{T}(R) + \hat{T}(r) + \hat{T}(\gamma) + V(R, r, \gamma) \quad (2.35)$$

şeklinde yazılabilir. Burada $\hat{T}(R)$ ve $\hat{T}(r)$ radyal kinetik enerji operatörlerini, $\hat{T}(\gamma)$ açısal kinetik enerji operatörünü ve $V(R, r, \gamma)$ ise potansiyel enerji operatörünü temsil etmektedir. Koordinat uzayında 2.35 denklemi ile verilen Hamiltonyen operatörünün dalga fonksiyonu üzerindeki etkisi genel olarak

$$\begin{aligned}\hat{H}\Psi(R, r, \gamma, t) = & \hat{T}(r)\Psi(R, r, \gamma, t) + \hat{T}(R)\Psi(R, r, \gamma, t) + \hat{T}(\gamma)\Psi(R, r, \gamma, t) \\ & + V(R, r, \gamma)\Psi(R, r, \gamma, t)\end{aligned}\quad (2.36)$$

şeklinde yazılabilir. $\hat{T}(R)$, $\hat{T}(r)$ radyal ve $\hat{T}(\gamma)$ açısal kinetik enerji operatörleri ile potansiyel enerji operatörü ($V(R, r, \gamma)$) yer değiştirme (komütatif) özelliğine sahip olmadıklarından aynı uzayda eş zamanlı olarak köşegen hale getirilemezler. Bu nedenle bu operatörlerin koordinat uzayında dalga fonksiyonu üzerindeki etkilerini hesaplamak zordur. Ancak bu operatörlerin her birinin dalga fonksiyonu üzerindeki etkisi bu operatörlerin birer skaler çarpım operatörü oldukları uzayda yapılabilir [24].

2.4.1 Potansiyel Enerji Operatörünün Etkisi

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

$$\langle r' | V(R, r, \gamma) | r \rangle = V(R, r, \gamma) \delta(r - r') \quad (2.37)$$

$$\langle R' | V(R, r, \gamma) | R \rangle = V(R, r, \gamma) \delta(R - R') \quad (2.38)$$

$$\langle \gamma' | V(R, r, \gamma) | \gamma \rangle = V(R, r, \gamma) \delta(\gamma - \gamma') \quad (2.39)$$

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

$$V(R, r, \gamma)\Psi(R, r, \gamma, t) = V(R, r, \gamma)\delta(R - R')\delta(r - r')\delta(\gamma - \gamma')\Psi(R, r, \gamma, t) \quad (2.40)$$

şeklinde gösterilebilir.

2.4.2 Radyal Kinetik Enerji Terimlerinin Etkisi

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

$$\left\langle k' \left| \hat{T}(r) \right| k \right\rangle = \frac{\hbar^2 k^2}{2\mu_r} \delta(k - k') \quad (2.41)$$

$$\left\langle k' \left| \hat{T}(R) \right| k \right\rangle = \frac{\hbar^2 k^2}{2\mu_R} \delta(k - k') \quad (2.42)$$

şeklinde yazılabilir. Denklem (2.41) ve (2.42)'da görüldüğü gibi radyal kinetik enerji operatörleri momentum uzayında skaler bir ifadeye sahiptir ve bunun için momentum uzayı grid noktalarında kinetik enerji değeri ile dalga fonksiyonunun çarpılması gerekir. Ancak bu durumda dalga fonksiyonun 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 ilk olarak Feit ve arkadaşları tarafından kullanılmıştır [25]. Daha sonra sürekli değişkenler ile kesikli değişkenlerin yer değişmesi mantığına dayanan alternatif bir metot Kosloff tarafından geliştirilmiştir [24]. Fourier metodunun dayandığı temel nokta, Hamiltonyen operatöründeki radyal kinetik enerjinin dalga fonksiyonu üzerindeki etkisini lokal olarak hesaplamaktır. Bunun için koordinat uzayındaki dalga fonksiyonunun momentum uzayına dönüştürülmesi gerekir. Momentum uzayında kinetik enerji ile dalga fonksiyonu çarpıldıktan sonra sonuç tekrar koordinat uzayına dönüştürülür. Bu işlem ileri ve ters Fourier dönüşümleri yardımı ile yapılır.

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

$$\Phi(k) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} \Psi(x) e^{-ikx} dx = FT [\Psi(x)] \quad (2.43)$$

$$\Phi(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} \Phi(k) e^{ikx} dk = FT [\Phi(k)] \quad (2.44)$$

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

$$T(x)\Psi(x) = T(k)\Phi(k) = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} \Phi(k) \delta(k - k') \quad (2.45)$$

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

$$\Psi(k) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} \exp(-ikr) \Psi(R, r, \gamma, t) dr \quad (2.46)$$

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

$$\Psi'(R) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} \exp(ikr) \frac{k_r^2}{2\mu_r} \Psi(k) dk \quad (2.47)$$

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

$$= FFT^{-1} \left\{ \frac{k^2}{2\mu_r} FFT \Psi(R, r, \gamma, t) \right\} \quad (2.48)$$

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

$$\begin{aligned} \hat{T}(R)\Psi(R, r, \gamma, t) &= \frac{\hbar^2}{2\mu_R} \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{k=-\infty}^{k=\infty} k^2 e^{ikR} \left[\frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{R=-\infty}^{R=\infty} e^{-ikR} \Psi(R, r, \gamma, t) dR \right] dk \\ &= FFT^{-1} \left\{ \frac{k^2}{2\mu_R} FFT \Psi(R, r, \gamma, t) \right\} \end{aligned} \quad (2.49)$$

şeklinde yazılabilir. Burada μ_R atom-iki atomlu molekül sistemi için etkileşme sisteminin indirgenmiş kütlesidir.

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

$$r_m = m\Delta r_m \text{ ve } R_l = l\Delta R_l \quad (2.50)$$

olarak ifade edilebilir. Burada Δr_m ve ΔR_l , r ve R koordinatları boyunca adım aralığını temsil etmektedir. Kesikli uzayda r ve R koordinatları boyunca grid uzunlukları ise sırasıyla $L_r = N_r \Delta r_m$ ve $L_R = N_R \Delta R_l$ 'dir. Koordinat uzayında seçilen grid büyüklüğü ve ağırlığı, momentum uzayındaki $\Delta k_1 = \frac{2\pi}{L_R}$ ve $\Delta k_m = \frac{2\pi}{L_r}$ grid büyüklüğünü belirler.

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

$$k_{\min} = \frac{N_{\pi}}{L_{R,r}} \text{ ve } k_{\max} = \left\lfloor \frac{N_{\pi}}{L_{R,r}} \right\rfloor \quad (2.51)$$

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

$$k_1 = l\Delta k_1 - k_{\min} \text{ ve } k_m = m\Delta k_m - k_{\min} \quad (2.52)$$

ifadesi ile hesaplanır.

Sürekli değişkenlerin kesikli değişkenler ile yer değiştirmesi sonucunda (2.48) ve (2.49) ile verilen ifadeler

$$\begin{aligned} \hat{T}(r_m)\Psi(R_1, r_m, \gamma_n, t) &= \frac{\hbar^2}{2\mu_r} \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \sum_m k_m^2 e^{ik_m r_m} \\ &\left[\frac{1}{\sqrt{2\pi}} \sum_m e^{-ik_m r_m} \Psi(R_1, r_m, \gamma_n, t) \right] \Delta k_m \Delta r_m \end{aligned} \quad (2.53)$$

$$\begin{aligned} \hat{T}(R_1)\Psi(R_1, r_m, \gamma_n, t) &= \frac{\hbar^2}{2\mu_R} \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \sum_1 k_1^2 e^{ik_1 r_1} \\ &\left[\frac{1}{\sqrt{2\pi}} \sum_1 e^{-ik_1 r_1} \Psi(R_1, r_m, \gamma_n, t) \right] \Delta k_1 \Delta R_1 \end{aligned} \quad (2.54)$$

şeklini alır. Fourier dönüşümü metodu nümerik olarak çok etkilidir ve optimize edilmiş programlar birçok bilgisayarın kütüphanelerinde mevcuttur. Bu dönüşüm yardımıyla zamana-bağılı Schrödinger denkleminde gerekli olan ve defalarca tekrarlanan Hamiltonyen operasyonu çok zor olan türevler alınmaksızın gerçekleştirilebilmektedir [19].

2.4.3 Açısal Kinetik Enerji Teriminin Etkisi

Açısal kinetik enerji operatörünün, T , özfonksiyonları,

$$\left[\frac{\hbar^2}{2\mu_R R^2} + \frac{\hbar^2}{2\mu_r r^2} \right] \left\{ -\frac{1}{\sin \gamma} \frac{\partial}{\partial \gamma} \sin \gamma \frac{\partial}{\partial \gamma} \right\} P_j(\cos \gamma) =$$

$$\left[\frac{\hbar^2}{2\mu_R R^2} + \frac{\hbar^2}{2\mu_r r^2} \right] j(j+1) P_j(\cos \gamma) \quad (2.55)$$

veya

$$\hat{T}(\gamma) P_j(\cos \gamma) = B_j(j+1) P_j(\cos \gamma) \quad (2.56)$$

şeklindeki özdeğer denklemini sağlayan $P_j(\cos \gamma)$ Legendre polinomlarıdır. Dolayısıyla

koordinat uzayında ikinci dereceden bir türev operatörü olan, $\hat{T}(\gamma)$ j- uzayında skaler bir operatördür. Bu nedenle açısal kinetik enerji operatörünün etkisi j- uzayında hesaplanabilir, dalga fonksiyonunun sonlu baz uzayından, kesikli değişken uzayına dönüşümü için;

$$\Phi = \Psi(R, r, \gamma_k, t) \sqrt{\omega_k} \quad (2.57)$$

şeklinde ölçeklendirilmesi gerekir [26]. Burada ω_k Gauss-Legendre ağırlık fonksiyonudur.

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

$$\left\langle j' \left| \hat{T}_\gamma \right| j \right\rangle = \frac{j(j+1)}{2I} \delta(j-j') \quad (2.58)$$

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

$$U_{j,k} = \omega(\gamma_k)^{1/2} \hat{P}_j(\cos \gamma_k) \quad (2.59)$$

ile verilir. Dalga fonksiyonunun j-uzayına dönüştürüldükten sonra açısal kinetik enerjinin skaler olan değeri $(j(j+1)/2I)$ ile çarpılır ve tekrar geri γ -uzayına dönüştürülür. Bu işlem U matrisinin hermityen eşleniği olan U^+ matrisi yardımı ile yapılır[26,27]. Bu işlem tek bir ifade ile

$$\hat{T}(\gamma)\Psi(R, r, \gamma, t) = \sum \left\{ \sum U_{k',j}^+ \frac{j(j+1)}{2I} U_{j,k} \right\} \Phi_{ilk} = T_{I,k} \quad (2.60)$$

şeklinde de ifade edilebilir. Burada I eylemsiz momenti olup

$$\frac{1}{I} = \left(\frac{1}{\mu_R R^2} + \frac{1}{\mu_r r^2} \right) \quad (2.61)$$

ile hesaplanır.

2.4.4 Dalga fonksiyonunun Analizi

Üç boyutlu He+Li₂ (v,j) sistemi için başlangıç dalga fonksiyonu gelen atomun (He) relatif hareketini tanımlayan bir bileşenden $g(R)$ ve hedef molekülün titreşim hareketini $\phi_{vj}(r)$ ve dönme hareketini $P_j(\cos \gamma)$ tanımlayan bileşenlerden meydana gelir. Bu dalga fonksiyonunun giriş kanalından güçlü etkileşme bölgesine hareketini sağlamak için negatif R yönünde bir başlangıç momentumu verilir. Gaussian tipi bir dalga fonksiyonu yayılımı boyunca şeklini korumasından dolayı tercih edilir. Buna göre, üç bileşenli dalga fonksiyonu

$$\psi(R, r, \gamma, t = 0) = g(R)\phi_{vj}(r)P_j(\cos \gamma) \quad (2.62)$$

ifade edilir. Relatif hareketi tanımlayan bileşen

$$g(R) = e^{-ik(R-R_0)} e^{-\sigma(R-R_0)^2} \quad (2.63)$$

şeklinde yazılabilir. Burada, R_0 Gaussian dalga fonksiyonunun yerleştirildiği yeri gösterir. σ Gaussian dalga fonksiyonunun genişlik parametresidir. $e^{-ik(R-R_0)}$ terimi dalga fonksiyonun güçlü etkileşme bölgesi yönünde ilk hareketini sağlamak için ona bir momentum kazandıran faz faktörüdür. Li_2 iki atomlu molekülün titreşim özfonksiyonları Zamandan bağımsız Schrödinger Denkleminin çözümüyle

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2\mu_r} \frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{\hbar^2}{2\mu_r r^2} j(j+1) + V(r) \right) \phi_{vj(r)} = \varepsilon_{vj} \phi_{vj}(r) \quad (2.64)$$

elde edilir. Denklem 2.64 Fourier Grid Hamiltonyen metodu ile çözülerek iki atomlu molekül için enerji özfonksiyonları ve enerji özdeğerleri elde edilir [28]. $P_j(\cos\gamma)$ ise normalize edilmiş Legendre polinomları olup, j dönme kuantum durumu için açısal dalga fonksiyonunu temsil etmektedir.

He atomuyla Li_2 molekülünün inelastik saçılmasında dalga paketi asimptotik bölgeye yerleştirilir. Bu dalga paketine bir başlangıç momentumu verilerek güçlü etkileşme bölgesine doğru hareketi sağlanır. Daha sonra dalga fonksiyonunun güçlü etkileşme bölgesinden geri yansıyıp asimptotik bölgeye ulaşan bileşeni analiz edilir. Bunun için, giriş kanalının asimptotik bölgesinde bir analiz çizgisi ($R = R_\infty$) tanımlanarak, her zaman adımında analiz çizgisi üzerinde dalga paketi analiz edilir. Analiz çizgisini geçen dalga fonksiyonunun gridin sınırlarına ulaşıp geri yansımaları engellemek için negatif yok edici bir potansiyel kullanılır [29]. Dalga fonksiyonu, normalize edilmiş Legendre polinomları cinsinden

$$\Psi(R, r, \gamma, t) = \sum_{j'} \xi_{j'}(R, r, t) P_{j'}(\gamma) \quad (2.65)$$

olarak açılabilir. Böylece zamana bağlı açılım katsayıları

$$\xi_{j'}(R, r, t) = \sum_{j''} \Psi(R, r, \gamma_{j''}, t) P_{j''}(\gamma_{j''}) \omega_{j''} \quad (2.66)$$

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

$$C_{vj'}(R_\infty, t) = \int_{r=0}^{\infty} \xi_{vj'}(R_\infty, r, t) \phi_{vj'}(r) dr \quad (2.67)$$

ifadesiyle hesaplanır. Zamana-bağılı genliklerin Fourier dönüşümü ise

$$A_{v'j'}(R_{\infty}, E) = \frac{1}{2\mu} \int_{t=0}^{\infty} e^{-iEt/\hbar} C_{vj}(R_{\infty}, t) dt \quad (2.68)$$

şeklinde enerjiye bağlı genlikler verir [19]. v, j başlangıç kuantum durumundan v', j' uyarılmış kuantum durumuna inelastik geçiş olasılıkları yansıyan olasılık akısının gelen olasılık akısına oranına eşittir ve yansıyan genlik ile gelen genliğin mutlak kareleri cinsinden

$$P_{jv, j'v'}^{J=0}(E) = \left| S_{jv, j'v'}(E) \right|^2$$

$$= \frac{\hbar^2}{\mu_R \mu_r} k_{vj} k_{vj'} \left| \frac{A_{vj'}(E)}{f(k)} \right|^2 \quad (2.69)$$

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

$$k_{vj} = \left[\frac{2\mu_r(E - \epsilon_{vj})}{\hbar^2} \right]^{1/2} \quad (2.70)$$

şeklinde yazılabilir.

Denklem 2.69 ile $J=0$ için toplam geçiş ihtimaliyetleri hesaplandıktan sonra integral tesir kesitlerini hesaplamak için bütün büyük J ($J>0$) değerleri için de geçiş ihtimaliyetlerini bilmek gerekir. İntegral tesir kesitlerini hesaplamak için en basit yaklaşımlardan biri olan J-Shifting [30] yaklaşımı burada çalışılan sistem için kullanılabilir. Elde edilen integral tesir kesitlerinden ya da Uniform J-Shifting [31] yaklaşımı kullanılarak reaksiyon hız sabitleri hesaplanır. Basit J-Shifting yaklaşımında $J=0$ için bulunan reaksiyon ihtimaliyetleri kullanılarak $J>0$ değerleri için reaksiyon ihtimaliyetleri

$$P_{ij}^J = P_{ij}^{J=0} \left(\frac{E_c - E_{barr}^J}{E_c - E_{barr}^{J=0}} \right) \quad (2.71)$$

denklemleriyle bulunur [32]. Burada, E_c çarpışma enerjisi ve E_{barr}^J efektif potansiyel bariyer yüksekliğidir. Bununla birlikte, toplam açısal momentumun $J>0$ değerleri için reaksiyon ihtimaliyetleri bir interpolasyon metoduyla da bulunabilir. Bu metotta, atom ve molekül arasındaki etkileşmeyi ifade eden $V(R, r_{eq}, \gamma)$ potansiyel enerji fonksiyonuna $J(J+1)2\mu_R R^2$ efektif potansiyel ifadesi eklenerek E_{barr}^J potansiyel bariyer yükseklikleri Ek-1 deki FORTRAN programıyla bulunur. Bu bariyer yüksekliklerinin J değerlerine göre değişimiyle elde edilen $Y=A+BJ+CJ^2+DJ^3$ ifadesi denklem 2.71 de kullanılırsa $J>0$ değerleri için reaksiyon ihtimaliyetleri hesaplanır [33,34].

Toplam inelastik saçılma tesir kesitleri bütün J kuantum durumları için geçiş ihtimaliyetleri kullanılarak

$$\sigma_{v,j}(E) = \frac{\pi}{k_{v,j}^2} \sum_{J=0}^{\infty} (J+1) P_{v,j}^J(E) \quad (2.72)$$

hesaplanabilir [35]. Herhangi bir T sıcaklığındaki reaksiyon hızı Maxwell-Boltzman dağılımı kullanılarak

$$k_{v,j}(E_c) = \frac{d_f}{k_B T} \left[\frac{8}{\pi \mu k_B T} \right]^{1/2} \int dE_c E_c e^{-E_c/k_B T} \sigma_{v,j}(E_c) \quad (2.73)$$

hesaplanır. Burada k_B Boltzman sabitidir, T sıcaklık, d_f dejenerasyon faktörüdür ve 1(bir) e eşittir, E_c çarpışma enerjisidir [34].

3. SONUÇ VE TARTIŞMA

Bu bölümde, zamana bağlı kuantum mekaniksel hareket denklemleri; $j=0, 1$ ve 2 dönme kuantum sayısı, $v=0$ titreşim kuantum sayısı ve $J=0$ toplam açısal momentum kuantum sayısı değerleri için üç boyutta $\text{He}+\text{Li}_2 (v,j) \rightarrow \text{He}+\text{Li}_2 (v',j')$ inelastik saçılmasına uygulandı. Grid parametreleri tablo 3.1’de verilmiştir ve tablodaki tüm nicelikler hesaplamalardaki kolaylıklar açısından Atomik Birimler cinsinden ifade edilmiştir. Tablodan görülebileceği gibi zamana bağlı yayılımda koordinat aralığı $\text{He}-\text{Li}_2$ yönünde $7.28-64.2$ a.b. ve Li_2 yönünde $2.27-20.2$ a.b. olarak alındı. Grid noktalarının sayısı sırasıyla R yönünde 512 , r yönünde 64 ve açısal grid yönünde 40 alındı. Başlangıç dalga fonksiyonu $\text{He}-\text{Li}_2$ mesafesinin 36 a.b. değerine yerleştirildi ve giriş kanalı boyunca 0.03 a.b.’lik bir kinetik enerji verildi Zamana bağlı yayılımda 50 a.b.’lik bir zaman adımı kullanıldı. $\text{He}-\text{Li}_2$ mesafesinin 48 a.b.’lik değerinde bir analiz çizgisi seçildi. Negatif yok edici potansiyelin başlangıç noktası $\text{He}-\text{Li}_2$ etkileşme koordinatı boyunca 54 a.b. olarak alındı.

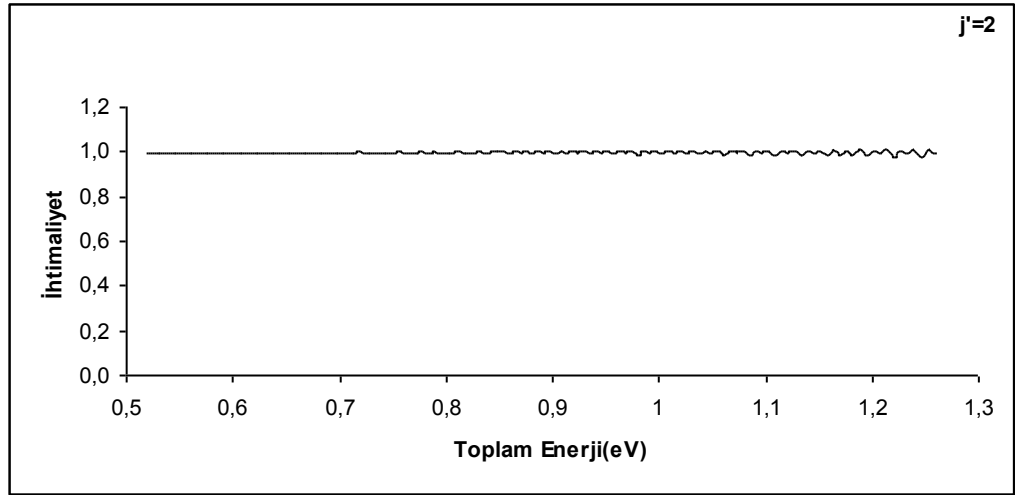
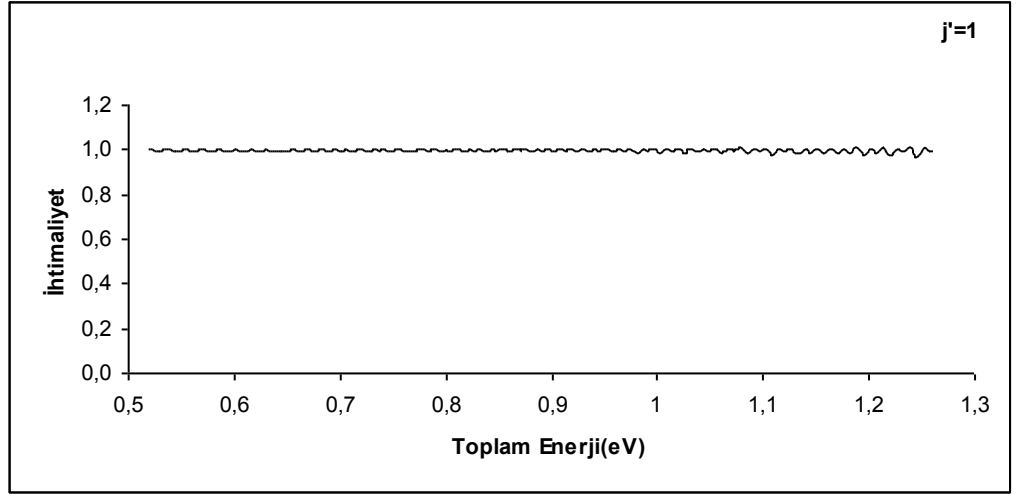
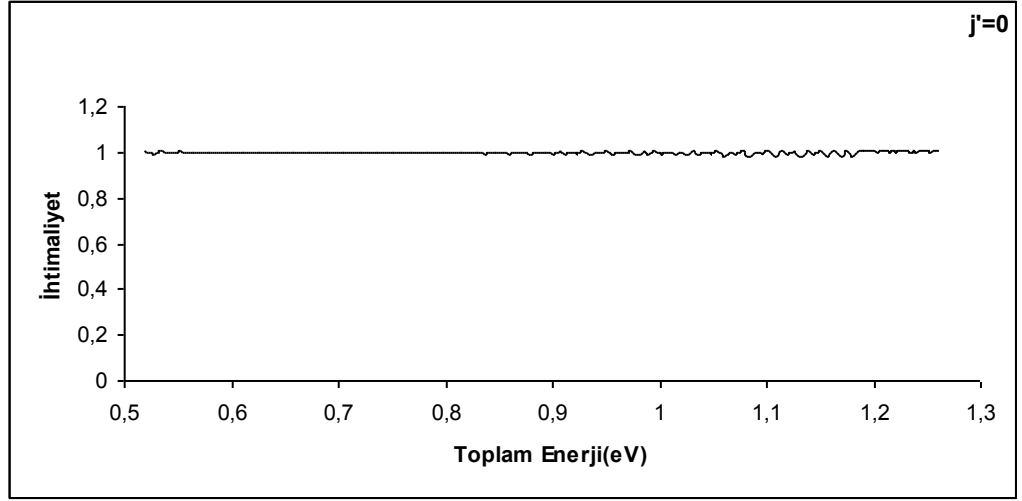
Şekil 3.1 de toplam enerjinin bir fonksiyonu olarak $j=0,1$ ve 2 dönme durumları için toplam geçiş ihtimaliyetleri verilmiştir. Reaksiyon ihtimaliyetleri aynı temel yapıya sahip olup tüm enerji değerleri için bire eşittir. Ayrıca, reaktif saçılma kanalının tamamen kapalı olmasında, geçiş ihtimaliyetlerinin bire eşit olmasına sebeptir.

Şekil 3.2, 3.3 ve 3.4 de sabit enerjilerde geçiş ihtimaliyetlerinin ürün dönme kuantum sayısına bağlı değişimi gösterilmiştir. Şekillerden görüldüğü gibi tüm j değerleri için enerji değeri arttıkça daha yüksek ürün dönme kuantum sayısı uyarılmaktadır. Bununla birlikte, geçiş ihtimaliyetleri ürün molekülün dönme kuantum sayısının artmasıyla azalmaktadır. İnelastik geçiş ihtimaliyetleri tek-çift parite seçim kuralına uymaktadır. $j=0$ dönme kuantum durumundan tek değerli ürün dönme kuantum sayısı j' ne geçiş ihtimaliyetleri sıfırdır. Benzer durumlar $j=1$ ve $j=2$ dönme durumları içinde geçerlidir.

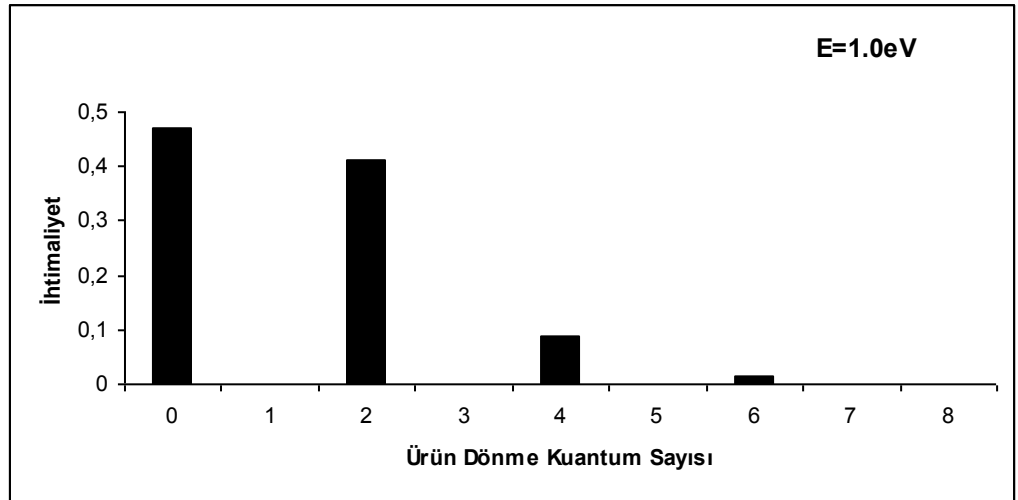
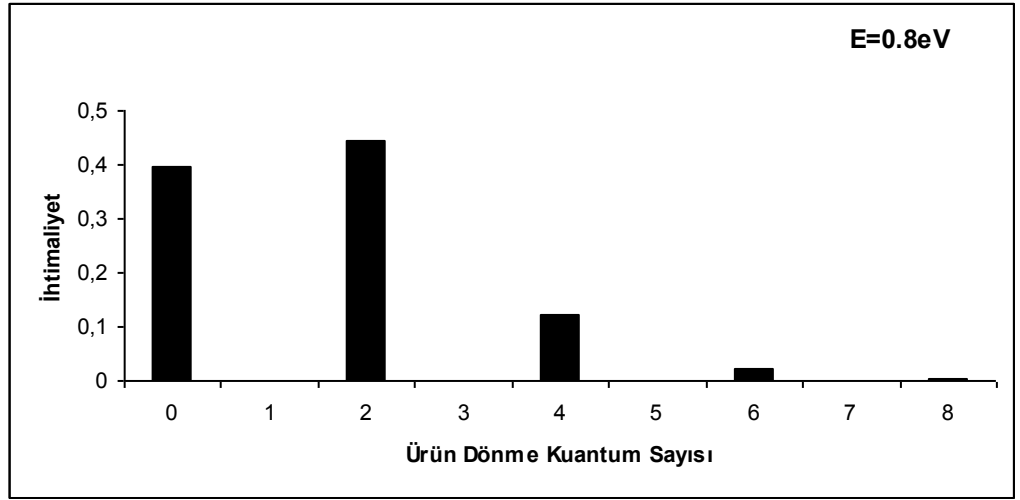
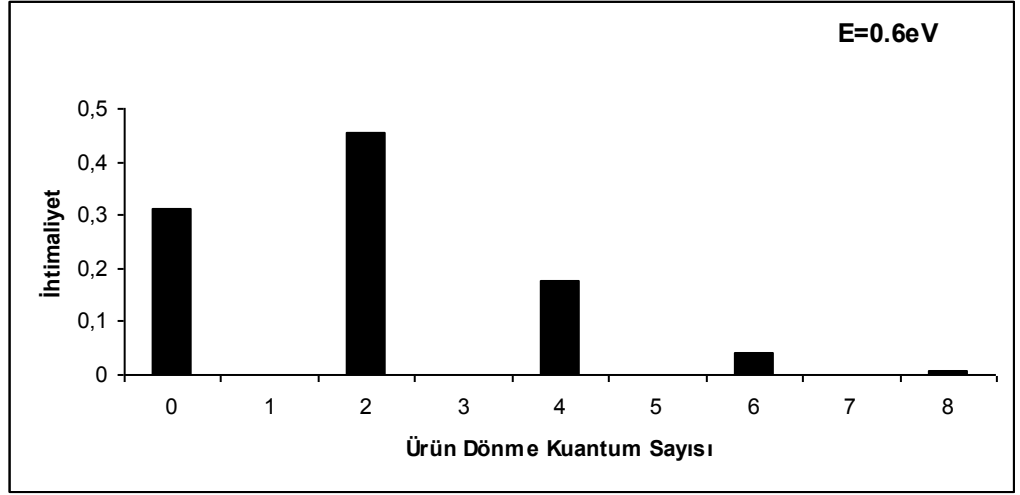
Şekil 3.5, 3.6 ve 3.7 de toplam enerjinin bir fonksiyonu olarak $\text{He}+\text{Li}_2 (v=0, j) \rightarrow \text{He}+\text{Li}_2 (v'=0, j')$ bireysel kuantum seviyeleri arasındaki inelastik geçiş ihtimaliyetleri verilmiştir. Geçiş ihtimaliyetleri toplam enerjinin artmasıyla azalan ve rezonansa sahip olmayan temel bir yapı göstermektedir. Ayrıca ürün dönme kuantum sayısı arttıkça inelastik geçiş ihtimaliyetlerinin azaldığı görülmektedir. Geçiş ihtimaliyetlerinin rezonanslı yapıya sahip olmamasının sebebi potansiyel enerji yüzeyinin bir bariyere sahip olmaması ve güçlü etkileşme bölgesinde kuyu derinliğinin küçük olmasıdır. Bununla birlikte, S matrisinin simetrik olma özelliği $P_{j=0 \rightarrow j'=2}$ ve $P_{j=2 \rightarrow j'=0}$ geçişlerinde görülmektedir.

Tablo 3.1.Hesaplamalar için kullanılan parametreler

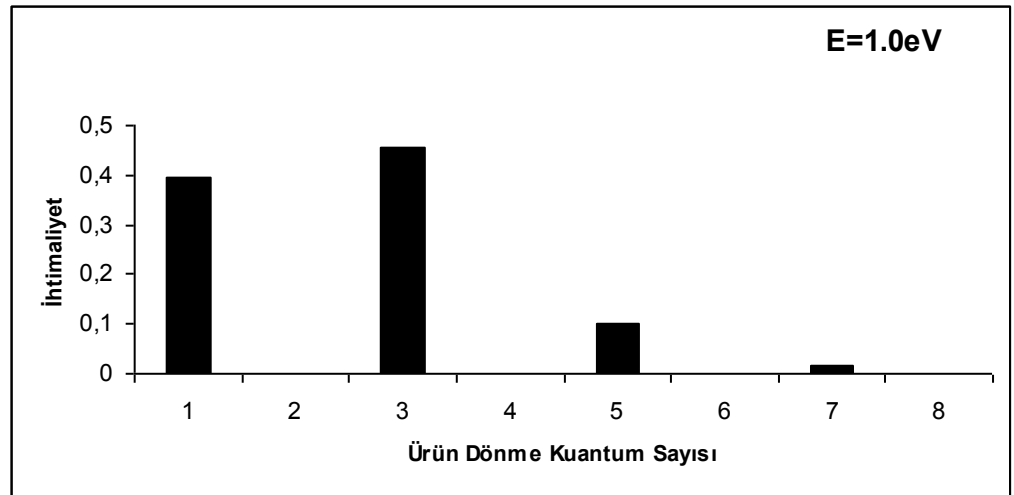
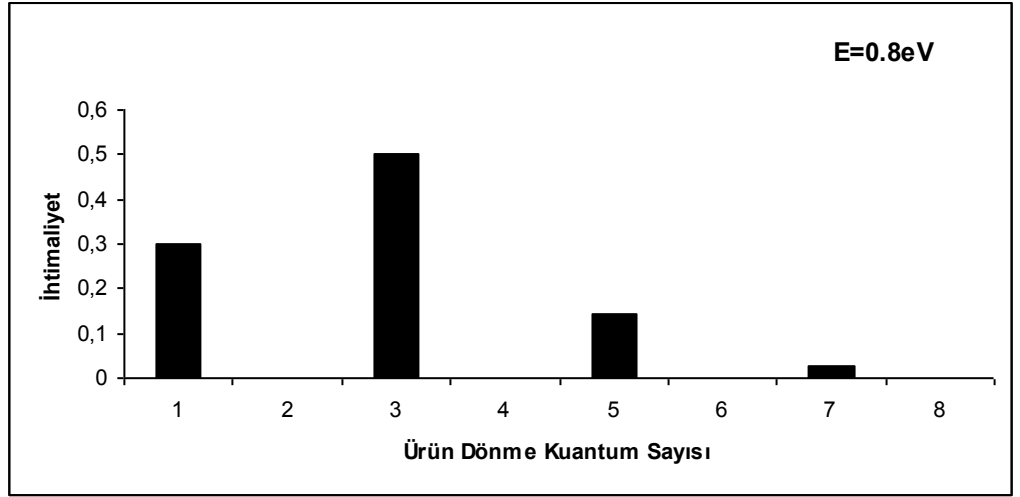
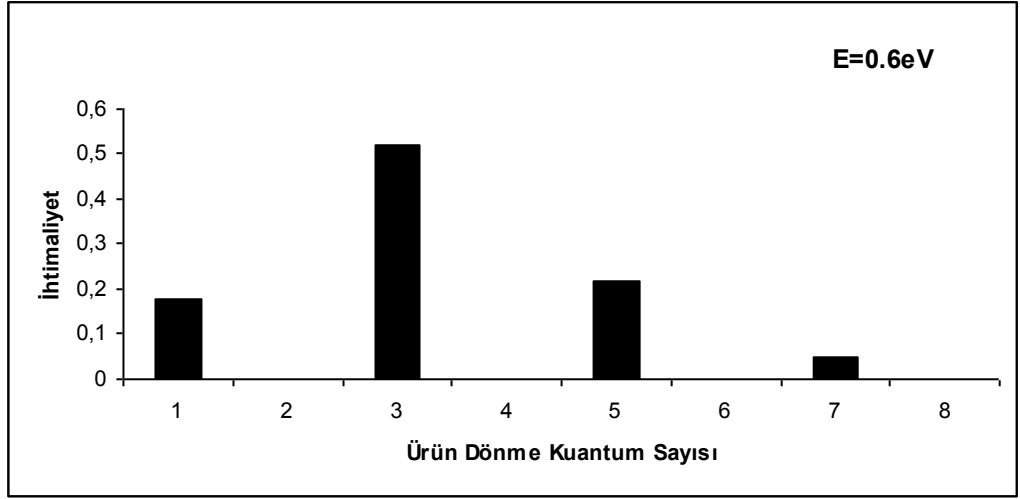
Grid Parametreleri		
Değişken	Değer (a.b)	Parametre Tanımı
$R_{\min}$	7.284	R gridinin minimum değeri
$R_{\max}$	64.2	R gridinin maksimum değeri
N_R	512	R gridinin üzerindeki noktalarının sayısı
$r_{\min}$	2.27	r gridinin minimum değeri
$r_{\max}$	20.2	r gridinin maksimum değeri
N_r	64	r gridinin üzerindeki noktalarının sayısı
$J_{\max}$	40	Maksimum dönme açısal momentum kuantum sayısı
J	0	Başlangıç dönme kuantum sayısı
ν	0	Başlangıç titreşim kuantum sayısı
σ	0.84	Dalga paketinin genişliği
R_0	36	$t=0$ anında dalga paketinin yerleştirildiği nokta
R_{anal}	48	Analiz çizgisinin yerleştirildiği mesafe
R_{damp}	54	Damping potansiyelinin yerleştirildiği mesafe
E_0	0.03	Dalga paketinin başlangıç kinetik enerjisi
Δt	50	Zaman adımı



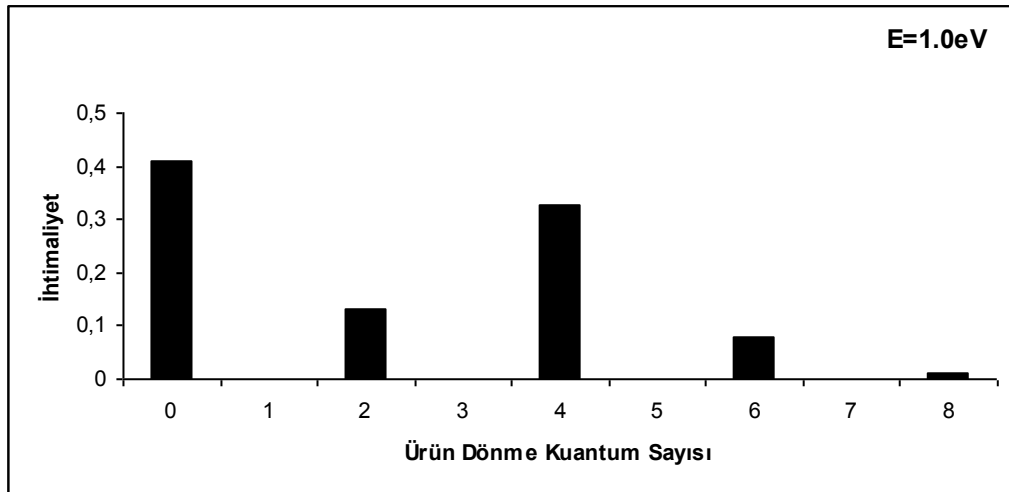
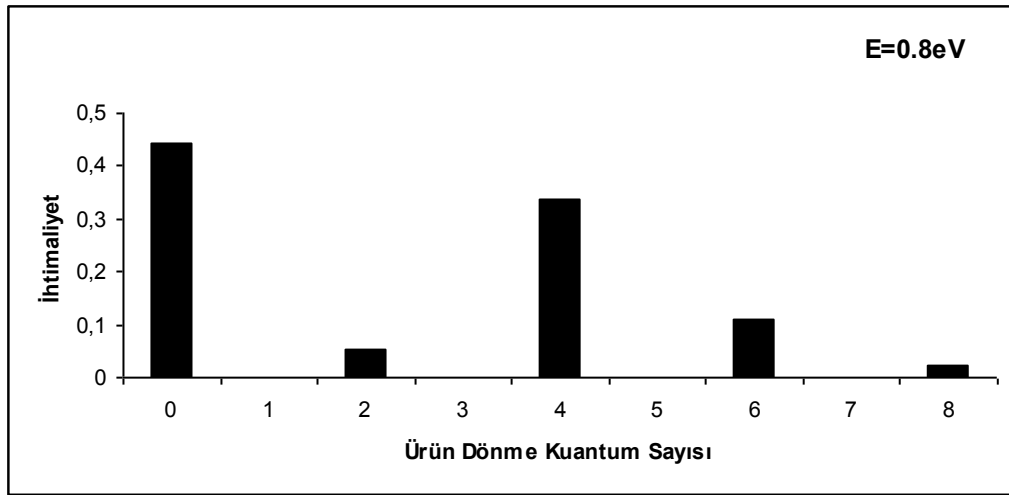
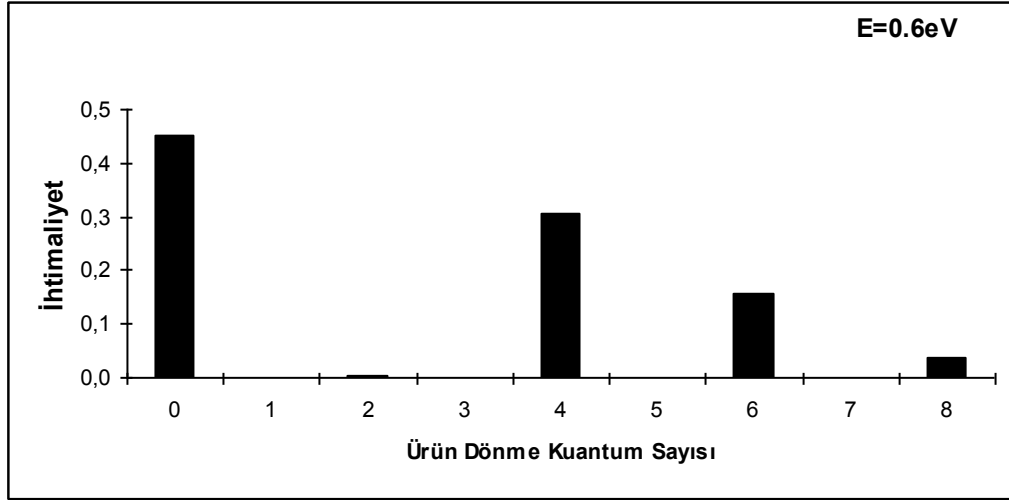
Şekil 3.1 $\nu=0$, $j=0,1,2$ başlangıç kuantum durumundan ürün molekülün bütün dönme ve titreşim kuantum durumlarına geçiş ihtimaliyeti



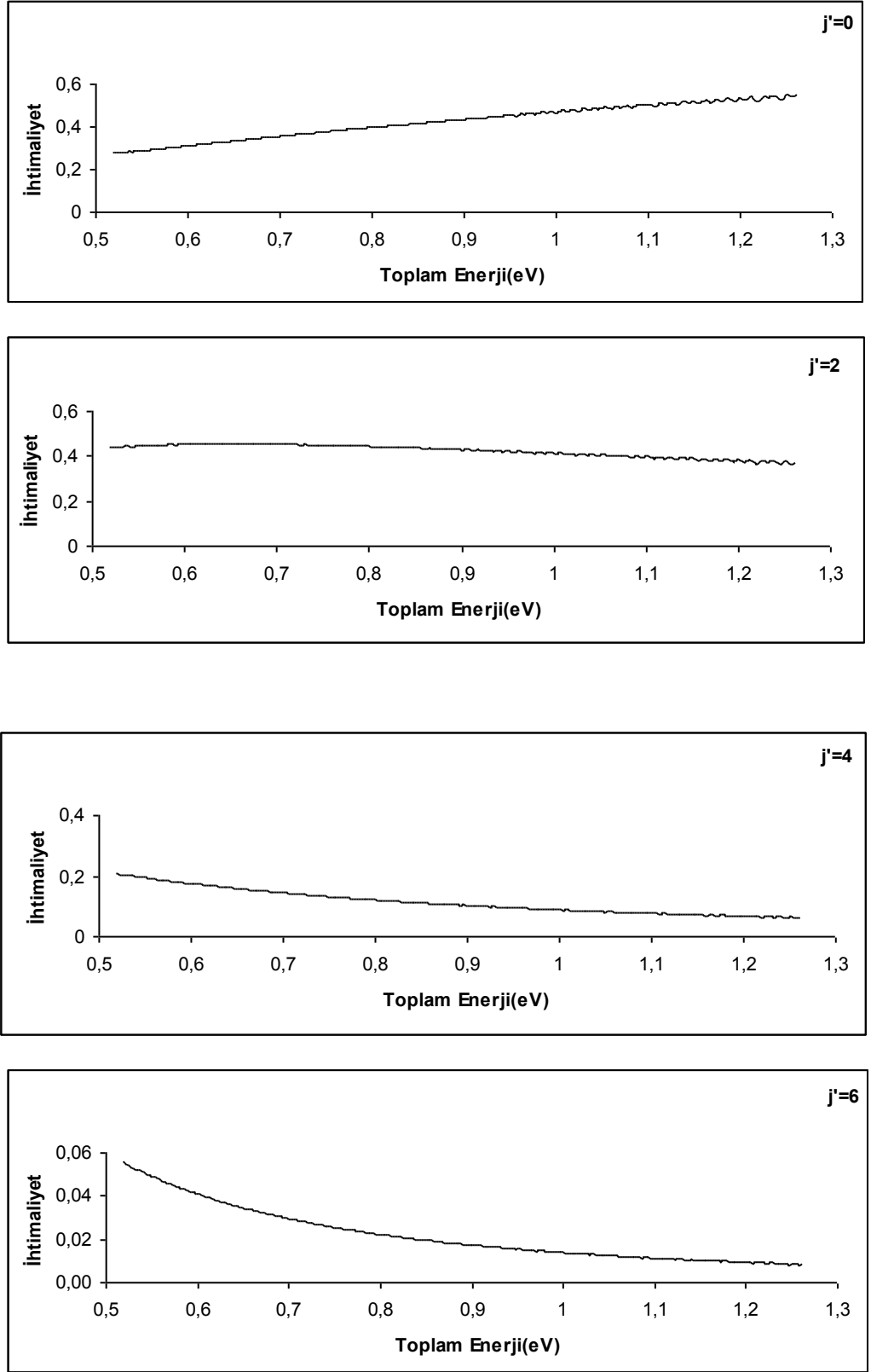
Şekil 3.2 $j=0$ başlangıç kuantum durumu için geçiş ihtimaliyetlerinin ürün molekülün dönme kuantum durumlarına göre değişimi



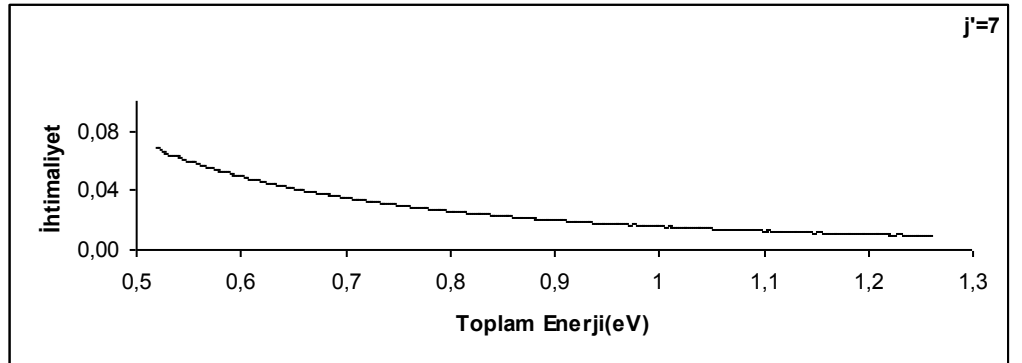
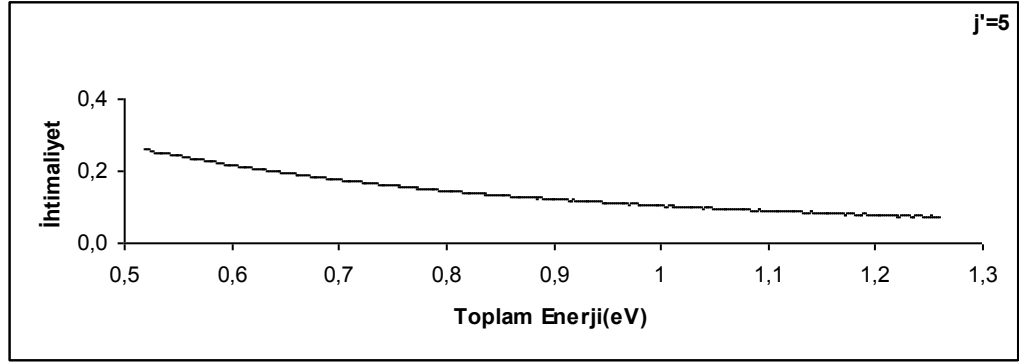
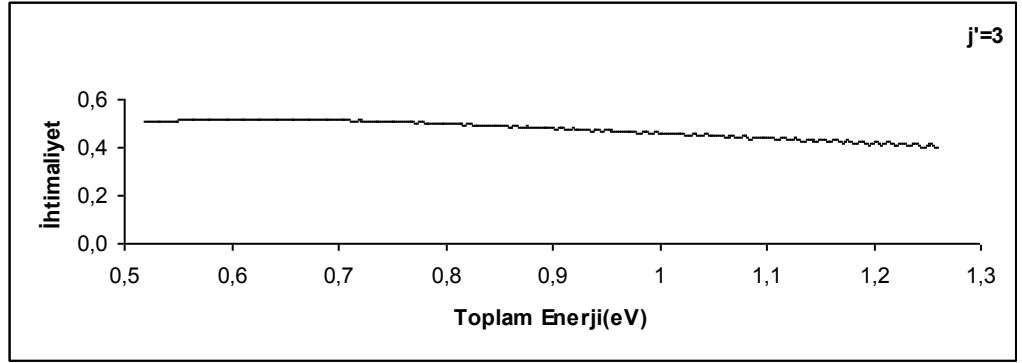
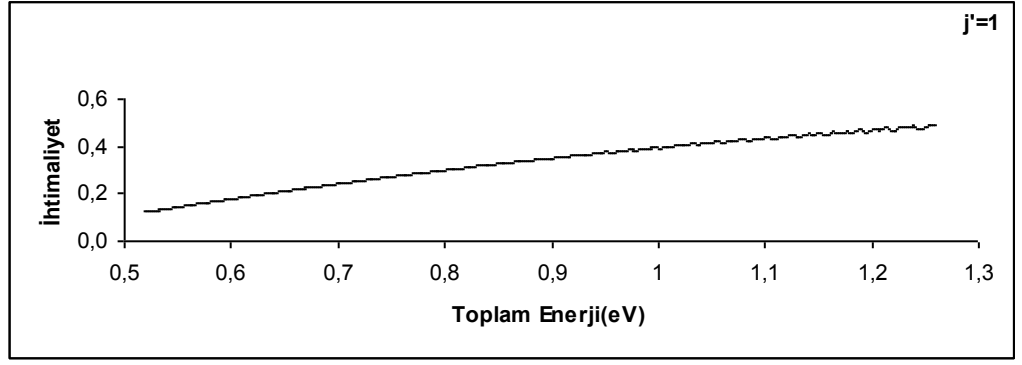
Şekil 3.3 $j=1$ kuantum durumu için geçiş ihtimaliyetlerinin ürün molekülün dönme kuantum durumlarına göre değişimi



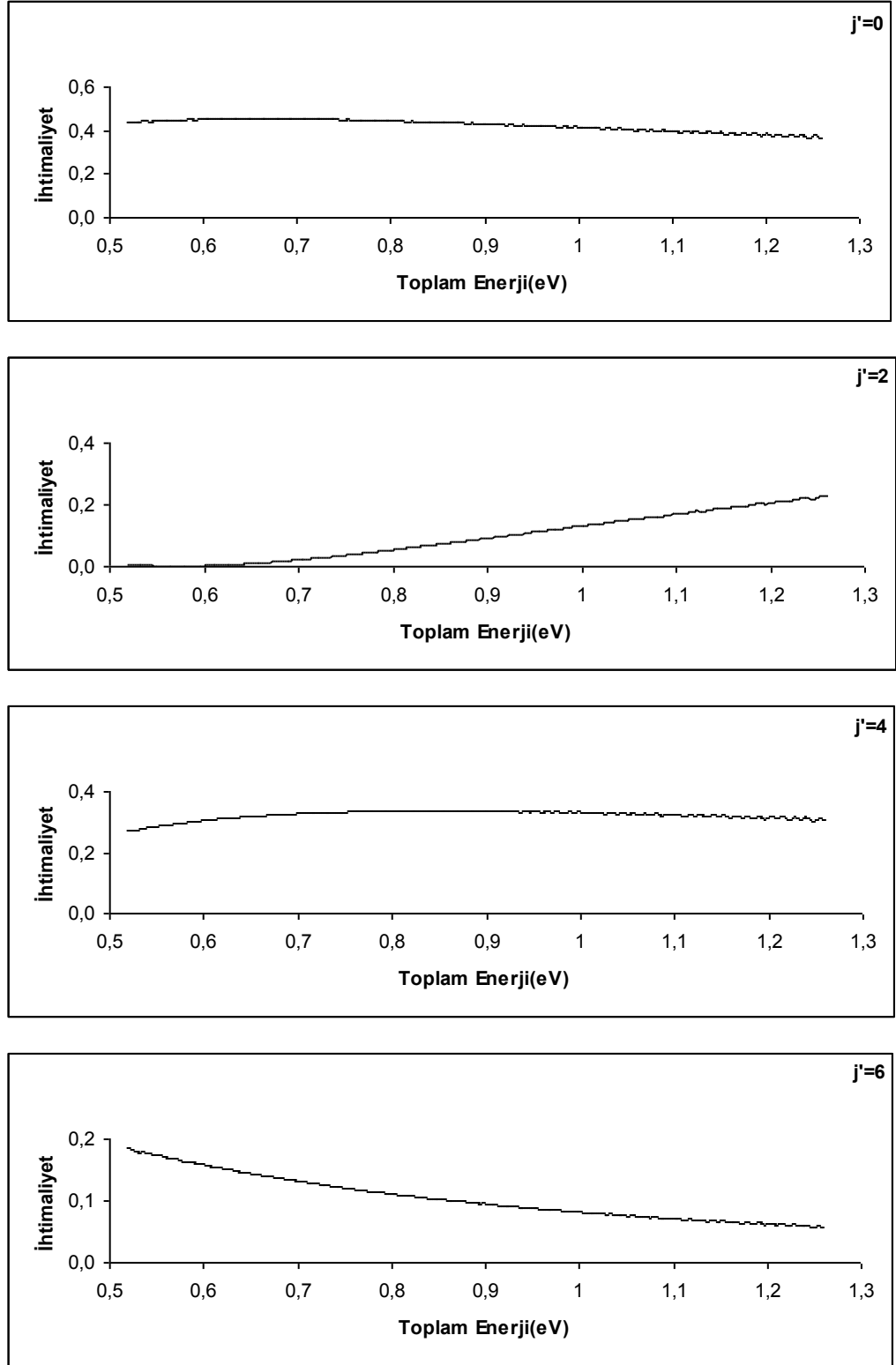
Şekil 3.4 $j=2$ kuantum durumu için geçiş ihtimaliyetlerinin ürün molekülün dönme kuantum durumlarına göre değişimi



Şekil 3.5 $\text{He}+\text{Li}_2 (\nu = 0, j = 0) \rightarrow \text{He}+\text{Li}_2 (\nu' = 0, j' = 0, 2, 4, 6)$ başlangıç kuantum durumundan uyarılmış kuantum durumlarına geçiş ihtimaliyeti

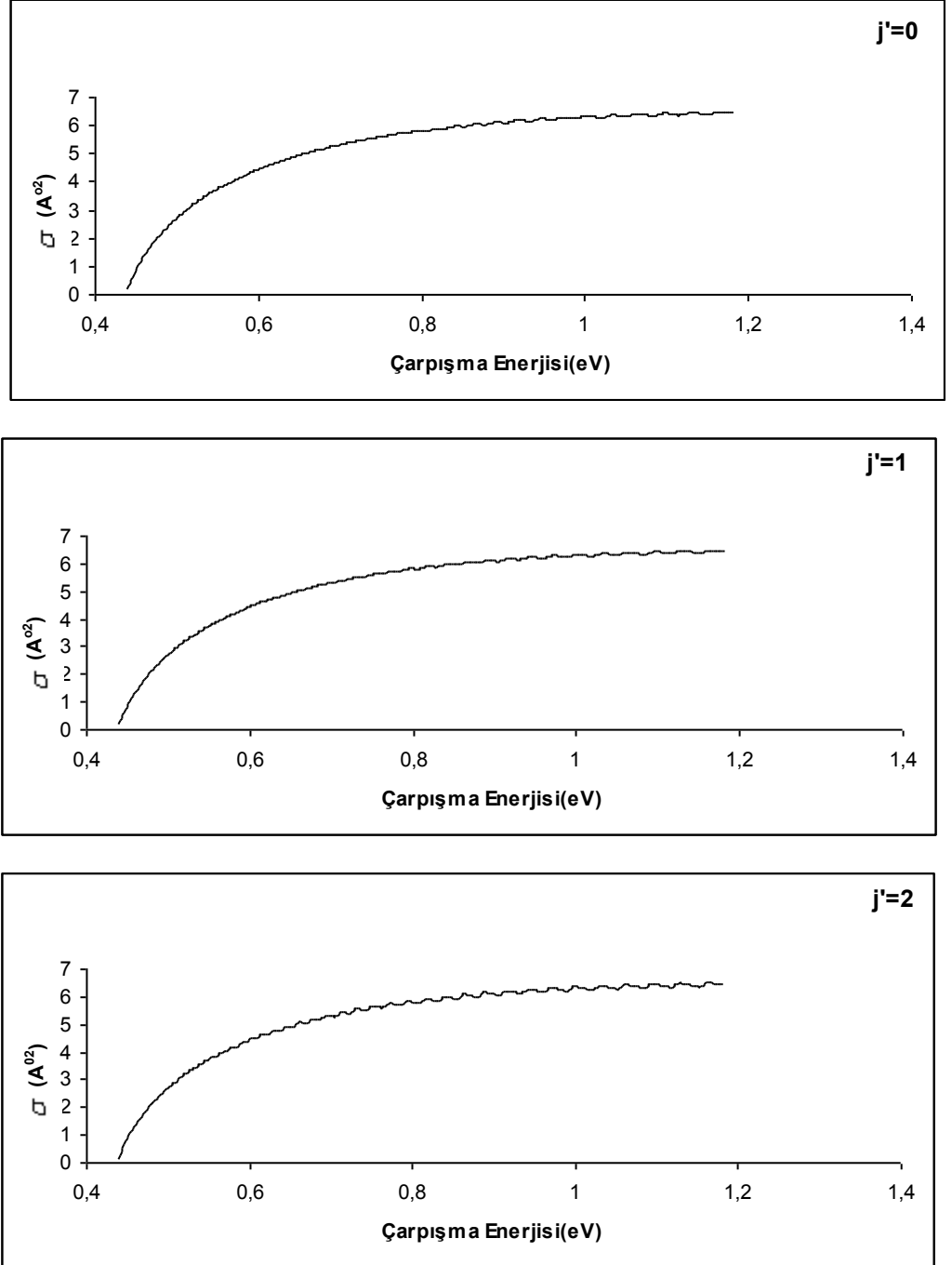


Şekil 3.6. $\text{He}+\text{Li}_2 (\nu = 0, j = 1) \rightarrow \text{He}+\text{Li}_2 (\nu' = 0, j' = 1,3,5,7)$ başlangıç kuantum durumundan uyarılmış kuantum durumlarına geçiş ihtimaliyeti



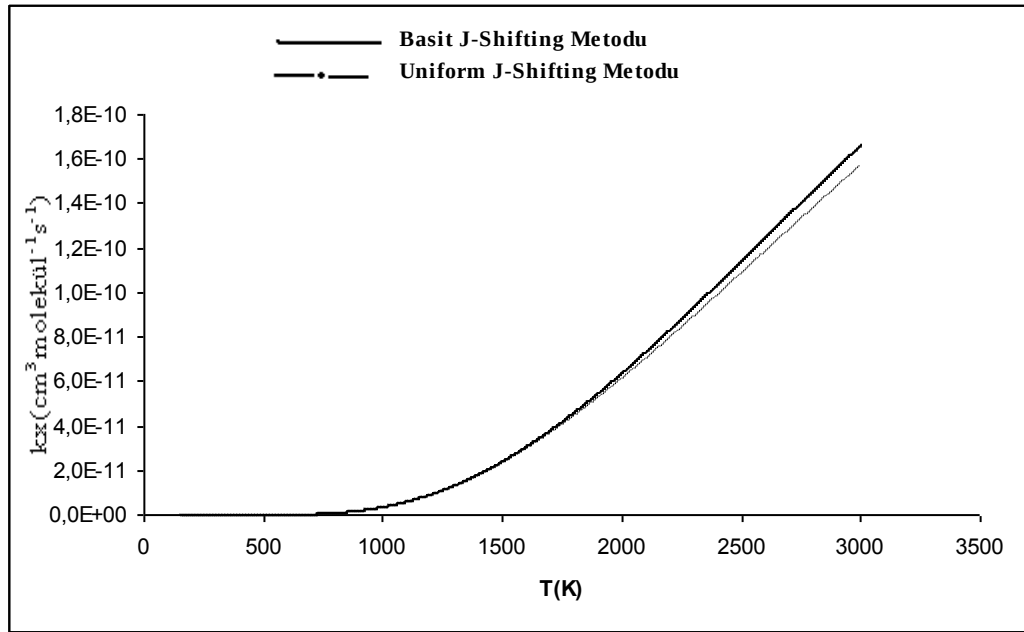
Şekil 3.7 $\text{He} + \text{Li}_2 (\nu = 0, j = 2) \rightarrow \text{He} + \text{Li}_2 (\nu' = 0, j' = 0, 2, 4, 6)$ başlangıç kuantum durumundan uyarılmış kuantum durumlarına geçiş ihtimaliyeti

Şekil 3.8 de Li_2 molekülünün $\nu = 0$ ve $j=0,1,2$ kuantum durumlarına karşılık gelen integral tesir kesitleri verilmiştir. Tesir kesitleri bariyersiz bir reaksiyon için beklendiği gibi enerjiye bağlı olarak artmaktadır. Her üç başlangıç dönme kuantum sayısı değerinde de tesir kesitleri eşik davranışı göstermektedir. Eşik enerjileri Li_2 molekülünün ilgili ν, j kuantum durumunun enerjisine eşittir.



Şekil 3.8 He+ Li_2 inelastik saçılması için toplam tesir kesitlerinin çarpışma enerjine göre değişimi

J-Shifting ve Uniform Shifting metotları kullanılarak hesaplanan termal hız sabitleri şekil 3.9 da gösterilmektedir. Her iki metotta termal hız sabitleri 2.73 denklemine uygun olarak sıcaklığın artmasıyla lineer olarak artmakta ve eşik davranışı göstermektedir. Ayrıca, sıcaklığın artması moleküller arası çarpışma sayısını ve moleküllerin enerjilerini de artırmaktadır. İnelastik saçılmada termal hız sabitleri sıcaklığa önemli ölçüde bağlıdır. Düşük sıcaklıklarda J-Shifting ve Uniform Shifting metotları ile elde edilen reaksiyon hız değerleri uyum içerisindedir. Yüksek sıcaklıklarda ise iki metot arasında bulunan değerlerde küçük farklılıklar vardır. Oda sıcaklığı olan 298 K de J-Shifting metodu için hız sabiti $1,25 \times 10^{-17} \text{ cm}^3/\text{sn.molekül}$ ve Uniform Shifting metodu için hız sabiti ise $1,27 \times 10^{-17} \text{ cm}^3/\text{sn.molekül}$ olarak bulunmuştur.



Şekil 3.9 He+Li₂ inelastik saçılması için reaksiyon hızının sıcaklığa göre değişimi

KAYNAKLAR

1. Zewail, A. H., 1988, Laser Femtochemistry, Science, 242, 1645.
2. Hirst, D. M., 1985, Potential Energy Surfaces, Taylor Francis, London and Philadelphia. 136p.
3. Goldberger, M. L. and Watson, K. M., 1964, Collision Theory (Wiley, New York). 256p.
4. Taylor, J. R., 1972, The Quantum Theory of Nonrelativistic Collisions (Wiley, New York), 427p.
5. Gordon, R. G., 1971, Quantum Scattering Using Piecewise Analytical Solutions. Methods in Comp. Phys., 10, 81.
6. Baer, M., 1985, The General Theory of Reactive Scattering: The Differential Equation Approach, Theory Chemical Reaction Dynamics, CRC Press, Inc., Boca Raton, Florida, 156p.
7. Ranking, C. C., and Light, J., 1969, Quantum Solution of Collinear Reactive Systems; $\text{H} + \text{Cl}_2$ to $\text{HCl} + \text{Cl}$ Chem. Phys. Lett., 51, 1701.
8. Kupperman, A., 1971, Proc. Conf. Potential Energy Surf. Chem. U.C. Santa Cruz. Electronic and Atomic Collisions, Proceedings of VII. 3, 121.
9. Middleton, P. B., and Wyatt, R. E., 1972 Broken Path Model of Reactive Collisions Application to Collinear ($\text{H} + \text{H}_2$) J. Chem. Phys., 56, 2702.
10. Schatz, G. C., Bowman, J., and Kupperman, A., 1973 Large Quantum Effects in the Collinear $\text{F} + \text{H}_2$ to $\text{FH} + \text{H}$ Reaction J. Chem. Phys., 58, 4023.
11. Baer, M., and Kouri, D. J., 1974, Collinear Quantum-Mechanical Calculations of $\text{He} + \text{H}_2^+$ Proton-Transfer Reaction, Chem. Phys. Lett., 24, 37.

12. Pack, R. T., and Parker, G. A., 1987, Quantum Reactive Scattering in Three Dimensional Using Hyperspherical (Aph) Coordinates Theory, *J.Chem.Phys.*, 87, 3888-3919.
13. Kupperman, A., and Hipes, P. G., 1986, Three Dimensional Quantum Mechanical Reactive Scattering Hyperspherical Coordinates, *J. Chem. Phys.*, 84, 5692.
14. Baer, M., And Kouri, D.J., 1971, Exact Quantum Cross Sections for A 3- Dimensional Angle Dependent Model for 3 Body Reactions *Chem.Phys. Lett.*, 11, 238.
15. Saxon, R. P., and Light, J.C., 1972, Quantum Calculations of Planar Reactive $H+H_2$ Application *J. Chem. Phys.*, 56, 3835.
16. Altanberger-Siczek, A. and Light, J.C., 1974, Quantum Calculations of Planar Reactive $H+H_2$ Labeled Nuclei and Angular-Distributions *J. Chem. Phys.*, 61, 4373.
17. Elkowitz, A. B. and Wyatt, R. E., 1975, Quantum Mechanical Reaction Cross Sections for The Three-Dimensional Hydrogen Exchange Reaction *J.Chem. Phys.*, 62, 2504.
18. Varandas, A.J.C., 1984, A double Many-Body Expansion of Molecular Potential Energy Functions. I. Hartree-Fock Approximate Correlation Energy (HFACE) potential for the $He+H_2$ van der Waals Molecule.
19. Göğtaş, F., 1995. Time-Dependent Quantum Dynamics of Reactive Scattering: $LiHF \rightarrow LiFH$, Ph. D. Thesis, University of Bristol, 195p.
20. Arthurs, A. M., ve Dalgarno, A., 1960, The Theory of Scattering by Rigid Rotator, *Proc. R. Soc. London A.*, 256, 540.
21. Curtiss, C. F., Hirschfelder, J. O., ve Adler, F. T., 1950, The Separation of the Rotational Coordinates from the N-Particle Schrödinger Equation, *J. Chem. Phys.*, 18, 1638.
22. Baer, M., 1985, *Theory of Chemical Reaction Dynamics*, 1, 91, CRC Press, Inc., Boca Raton, Florida.
23. Kosloff, R., ve Tal-Ezer, H., 1984, An Accurate and Efficient Scheme for Propagation The Time Dependent Schrödinger Equation, *J. Chem. Phys.*, 81, 9.

- 24.Kosloff ,D., ve Kosloff, R., 1983, A Fourier Method Solution for The Time Dependent Schrödinger Equation as a Tool in Molecular Dynamics, J. Comput. Phys., 52, 35.
- 25.Feit, M. D., Fleck, J. A., ve Steiger, A., 1982, Solution of the Schrödinger Equation by a Spectral Method, J.Comp.Phys., 47, 412.
- 26.Leforestier, C., Bisseling, R., Cerjan, C., Feit, M. D., Friesner., Geldberg, A., Hammerich, A., Jolicard, G., Karrlein, W., Mayer, H. D., Lipkin, N Roncero, O.,ve Kosloff, R., 1991, A Comparasion of Different Propogation Schemes for The Time-Dependent Schrödinger Equation, J.Compt. Phys., 94, 59.
- 27.Light, J. C., Hamilton, I. P., ve Lill, J. V., 1985, Generalized discrete variable approximation in quantum mechanics, J. Chem. Phys., 82, 1400.
- 28.Göğtaş F., Balint Kurti, G. G., and Marston, C. C., 1994, FGHEVEN: Solution of the one Dimensional Schrödinger Equation, Quantum Chemistry Program Exchange, 14, 19.
- 29.Vibok, A., ve Balint Kurti ,G. G., 1992, The Parametrisation of Complex Damping Potentials, J.Chem.Phys., 96, 7615.
- 30.Bowman Joel, M., 1991, Reduced Dimensionality Theory of Quantum Reactive Scattering, J. Phys. Chem., 95, 4960.
- 31.Zhang, D. H., ve Zhang, J. Z. H., 1999, Uniform J-Shifting Approach for Calculating Reaction Rate Constant, J. Chem. Phys., 110, 7622.
- 32.Gray Stephen, K., Balint –Kurti ,G. G., Schatz, George, C., Lin Jim. J., Liux Harich, S., ve Yang, X., 2000, Probing the effect of the H₂ rotational state in O ($\tilde{D}$) +H₂ → OH+H:Theoretical dynamics insluding nonadiabetic effects and a crossed molecular beams study, J. Chem. Phys., 113, 7330.
- 33.Defazio, P., (2004), Real Wavepacket Dynamics of Bimolecular Reactions, Siena University, Phd Thesis.

34. Padmanaban, R., (2005), Time-Dependent Wave Packet Dynamics of the H+HLi Reaction, Hyderabad University, Phd Thesis.

35. Aoiz, F. J., Banares, L., Ve Castillo, J. F., 1999, Spin-Orbit Effects in Quantum Mechanical Rate Constant Calculations for the $F+H_2 \rightarrow HF+H$ reaction, 111, 4013.

ÖZGEÇMİŞ

Tünay TURMUŞ

Fırat Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Fizik Bölümü
ELAZIĞ

Kişisel Bilgiler:

Doğum Tarihi: 18.08.1965
Doğum Yeri: Çermik / DİYARBAKIR
Uyruğu: T.C
Medeni Hali: Bekar

Eğitim Durumu:

Üniversite Eğitimi (Lisans) :
1983–1987 Dicle Üniversitesi Eğitim Fakültesi Fen Bil. Eğit. Fizik Eğitimi DİYARBAKIR

Yüksek Lisans:

2005–2008 Fırat Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, ELAZIĞ

Tez Konusu:

Helyum Atomuyla Lityum Molekülü Arasındaki Esnek Olmayan Saçılma Olayının İncelenmesi

Danışman:

Yrd.Doç.Dr.Sinan AKPINAR

EK-1

```
C
C
C
C
C      PROGRAM EFFECTIVE
C      IMPLICIT REAL*8 (A-H,O-Z)
C      PARAMETER (N=500)
C      DIMENSION VV(N,N),XX(N),V(N),VEFF(N)
C      data autoan /0.5291771d0/, autoev /27.2116d0/
C      DATA amu/1822.887D0/
C      DATA PI/3.1415926535897932384D0/
C      DATA R0HELi2/12.14D0/
C      DATA R0Li2/5.05D0/
C
C      open(10,file='potxy.dat',status='unknown')
C      open(11,file='potx.dat')
C      open(12,file='poty.dat')
C      open(50,file='veffpot.dat')
C
C      THETA=180.0D0*PI/180.0D0
C      CTHETA=DCOS(THETA)
C
C      C.....SET RANGES OF GRID IN 2 DIRECTIONS.
C
C      READ(5,*) RMINX,RMAXX,NX
C      READ(5,*) RMINY,RMAXY,NY
C
C      DX=(RMAXX-RMINX)/DFLOAT(NX)
C      DY=(RMAXY-RMINY)/DFLOAT(NY)
C
C      WRITE(6,100) RMINX,RMAXX,NX,DX
100  FORMAT('RMINX=',F6.2,1x,'au',3x,'RMAXX=',F6.2,1x,'au',
*          3x,'NX=',I4,3x,'DX=',F6.2,1x,'au')
C      WRITE(6,*)
C      WRITE(6,101) RMINY,RMAXY,NY,DY
101  FORMAT('RMINY=',F6.2,1x,'au',3x,'RMAXY=',F6.2,1x,'au',
*          3x,'NY=',I4,3x,'DY=',F6.2,1x,'au')
C      WRITE(6,*)
C
C      VMAX=0.40D0
C      VMINX=10000.0D0
C      VMINY=10000.0D0
C      VMINEFF=10000.0D0
C      VMAXEFF=-10000.0D0
C
C      C.....NOW CALCULATE POTENTIAL GRID
C      *****
C
C      DO J=1,NY
C        Y=RMINY+DFLOAT(J-1)*DY
C        DO I=1,NX
C          X=RMINX+DFLOAT(I-1)*DX
C          CALL pot(X,Y,THETA,EN)
C          VV(I,J)=EN
C
C      IF(I.EQ.NX) THEN
C        IF(VV(I,J).GT.VMAX) VV(I,J)=VMAX
C        IF(VV(I,J).LT.VMINY) THEN
```

```

                                VMINY=VV(I,J)
                                JEQ=J
                                R0Li2=Y
                                END IF

csa      write(12,*)Y,VV(I,J)
                                END IF
                                END DO
                                END DO

C
      WRITE(6,181) R0Li2, JEQ, VMINY
181  FORMAT('R0Li2  =',F6.2,1x, 'au',3x,'JEQ=',I4,
*          3x,'VMINY=',F14.8,1x,'au')

C
C
      DO J=1,NY
        Y=RMINY+DFLOAT(J-1)*DY
        DO I=1,NX
          X=RMINX+DFLOAT(I-1)*DX
          IF(VV(I,J).GT.VMAX) VV(I,J)=VMAX
          IF(J.EQ.JEQ) WRITE(11,*) X,VV(I,J)
          IF(J.EQ.JEQ) THEN
            IF(VV(I,J).LT.VMINX) THEN
              VMINX=VV(I,J)
              R0HeLi2=X
              IEQ=I
            END IF
          END IF
        END IF
      END DO
csa      WRITE(10,*) X,Y,VV(I,J)
      END DO
csa      WRITE(10,*)
      END DO
      WRITE(6,*)
      WRITE(6,182) R0HeLi2, IEQ, VMINX
182  FORMAT('R0HeLi2=',F6.2,1x, 'au',3x,'IEQ=',I4,
*          3x,'VMINX=',F14.8,1x,'au')

C
C
      READ(5,*) BIGJ, K, SMLJ
      WRITE(6,*)
      WRITE(6,102) BIGJ, K, SMLJ
102  FORMAT('BIGJ=',F6.2,3x,'K=',F6.2,3x,'SMLJ=',F6.2)

C
C
      JACOBI COORDINATE MASSES AND REDUCED MASS
      READ(5,*) rm1, rm2, rm3
      rm1=rm1*amu
      rm2=rm2*amu
      rm3=rm3*amu
      rmu=rm1*(rm3+rm2)/(rm1+rm2+rm3)
      WRITE(6,*)
      WRITE(6,103) rm1, rm2, rm3, rmu
103  FORMAT('rm1=',F12.6,3x,'rm2=',F12.6,3x,'rm3=',F12.6,
*          3x,'rmu=',F12.6)

C
C
      ADD CENTRIFUGAL TERM TO VV(I,)
C
      DIAG=BIGJ*(BIGJ+1)-2*K**2+SMLJ*(SMLJ+1)
      FAC=DIAG/(2.0D0*rmu)

```

```

C      DO K=1,NX
C          XX(K)=RMINX+DFLOAT(K-1)*DX
C          CALL pot(XX(K),R0Li2,THETA,V(K))
C      only for check
C          If(K.eq.1) WRITE(6,*) 'R0Li2',R0Li2
C
C          VEFF(K)=(V(K)+FAC/(XX(K)*XX(K)))*27.2114D0
C
C      when following statement is used for J=0
C      VMINEFF and VMINX must be equal
C
C      csa          VEFF(K)=(V(K)+FAC/(XX(K)*XX(K)))
C
C          IF(VEFF(K).GT.VMAX) VEFF(K)=VMAX
C          IF(VEFF(K).LT.VMINEFF) THEN
C              VMINEFF=VEFF(K)
C              KEQ=K
C              ROVEFF=XX(K)
C          END IF
C
C      WRITE(50,*) XX(K),VEFF(K)
C
C          IF(XX(K).GT.ROVEFF.AND.VEFF(K).GT.VMAXEFF) THEN
C              VMAXEFF=VEFF(K)
C              ROVEFFMAX=XX(K)
C              KEFFMAX=K
C          END IF
C
C      END DO
C
C      WRITE(6,*)
C      WRITE(6,*) 'VEFFMIN, KEQ,ROVEFF',VMINEFF, KEQ,ROVEFF
C
C      WRITE(6,*)
C      WRITE(6,*) 'VEFFMAX,KEFFMAX,ROVEFFMAX',VMAXEFF,KEFFMAX,ROVEFFMAX
C
C      STOP
C      END

```