



**COROLIS BAĞLAŞIMI VE RENNER TELLER
TEORİLERİNİN KİMYASAL REAKSİYONLARA
UYGULANMASI: AZOT DÖTERYUM MOLEKÜLÜ
İLE DÖTERYUM ATOMU ETKİLEŞMESİ ÖRNEĞİ**

Seda HEKİM

**Doktora Tezi
Fizik Anabilim Dalı
Danışman: Prof. Dr. Sinan AKPINAR**

EYLÜL-2016

T.C.
FIRAT ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**COROLIS BAĞLAŞIMI VE RENNER TELLER TEORİLERİNİN KİMYASAL
REAKSİYONLARA UYGULANMASI: AZOT DÖTERYUM MOLEKÜLÜ İLE
DÖTERYUM ATOMU ETKİLEŞMESİ ÖRNEĞİ**

DOKTORA TEZİ

Seda HEKİM

(111114201)

Anabilim Dalı: Fizik

Programı: Atom ve Molekül Fiziği

Danışman: Prof. Dr. Sinan AKPINAR

Tezin Enstitüye Verildiği Tarih:16 Ağustos 2016

EYLÜL- 2016

T.C.
FIRAT ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**COROLIS BAĞLAŞIMI VE RENNER TELLER TEORİLERİNİN KİMYASAL
REAKSİYONLARA UYGULANMASI: AZOT DÖTERYUM MOLEKÜLÜ İLE
DÖTERYUM ATOMU ETKİLEŞMESİ ÖRNEĞİ**

DOKTORA TEZİ

Seda HEKİM

(111114201)

Tezin Enstitüye Verildiği Tarih: 16 Ağustos 2016
Tezin Savunulduğu Tarih: 23 Eylül 2016

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Sinan AKPINAR (F.Ü)
Diğer Jüri Üyeleri: Prof. Dr. Muzaffer AŞKIN (M.Ü)
Prof. Dr. Sefa KAZANÇ (F.Ü)
Doç. Dr. Ali YEŞİL (F.Ü)
Yrd. Doç. Dr. Bilgin ZENGİN (M.Ü)

EYLÜL- 2016

ÖNSÖZ

‘Coriolis Bağlaşımı ve Renner Teller Teorilerinin Kimyasal Reaksiyonlara Uygulanması: Azot Döteryum Molekülü ile Döteryum Atomu Etkileşmesi Örneği’ adlı doktora tezimde tüm doktora çalışma sürecim boyunca yerinde ve zamanında kullandığı karar verme mekanizması ile çalışmayı yönlendiren, danışmanlığımı üstlenen ve çalışmanın her adımında bilgilerinden yararlandığım sayın hocam Prof. Dr. Sinan AKPINAR’ a sonsuz saygı ve teşekkürlerimi sunarım.

Bu çalışmadaki hesaplamalar için gerekli olan bilgisayar işlemci kaynakları TÜBİTAK ULAKBİM Yüksek Başarımlı Bilgisayar Merkezi tarafından sağlandığından TÜBİTAK’a teşekkürlerimi sunarım.

Hayatım boyunca maddi manevi desteğini ve sevgisini esirgemeyen değerli anne ve babama teşekkür ederim.

Çalışmalarım boyunca her zaman sevgisi ve saygısıyla yanımda olan sevgili eşim Selçuk HEKİM’e sabır ve desteği için şükranlarımı sunar ve en büyük huzur kaynağım olan minik MİRAY’ıma sonsuz teşekkür ederim.

SEDA HEKİM

ELAZIĞ-2016

İÇİNDEKİLER

Sayfa No

ÖNSÖZ	II
İÇİNDEKİLER	III
ÖZET	V
SUMMARY	VI
ŞEKİLLER LİSTESİ	VII
TABLolar LİSTESİ	XII
KISALTMALAR	XIII
SEMBOLLER LİSTESİ	XIV
1. GİRİŞ	2
1.1. Kimyasal Kinetik ve Moleküler Reaksiyon Dinamiği	7
2. POTANSİYEL ENERJİ YÜZEYLERİ ve BORN OPPENHEIMER YAKLAŞIMI	9
2.1. Adyabatik Gösterim	10
2.2. Zamana Bağlı Schrödinger Denkleminin Reel Dalga Paketi Metodu ile Çözümü..	14
2.3. Başlangıç Dalga Fonksiyonunun Belirlenmesi	17
2.4. Dalga Fonksiyonu Analiz İşlemleri	19
2.4.1. Akı Analizi (Flux Analiz) ve Reaksiyon İhtimaliyetleri	19
2.4.2. Reaksiyon Tesir Kesiti	21
2.4.3. Reaksiyon Hız Sabiti	22
2.5. Coriolis Coupling (CC) Metodu	23
2.6. Renner Teller (RT) Metodu	30
3. SONUÇ VE TARTIŞMA	39
3.1. Atom Molekül Etkileşmelerinin Kuantum Mekaniksel Olarak İncelenmesinde Hesaplama Girdilerinin Belirlenmesi	39
3.2. $ND(a^1\Delta)+D'(^2S)$ Reaksiyon İhtimaliyetlerinin İnterpolasyonla Hesaplama Yöntemi	44
3.3. $ND(a^1\Delta)+D'(^2S)$ Reaksiyon Sistemi için BO-CC Sonuçları	49
3.4. $ND(a^1\Delta)+D'(^2S)$ Reaksiyon Sistemi için RT-CC Sonuçları	60
3.5. $ND(a^1\Delta)+D'(^2S)$ Reaksiyon Sistemi için BO-CC ve RT-CC Sonuçlarının Karşılaştırılması	79

3.6. Termal Hız Sabiti.....	85
KAYNAKLAR.....	90
ÖZGEÇMİŞ.....	98



ÖZET

Bu tezde, ND_2 molekülünün $\tilde{X}^2B_1$ ve $\tilde{A}^2A_1$ bağlaşımlı elektronik durumları ve Coriolis etkileşimleri hesaplamalara katılarak $\text{ND}(a^1\Delta)+D'(^2S)$ reaksiyonunun Born Oppenheimer (BO) ve Renner Teller (RT) zamana bağlı kuantum dinamiği çalışmaları incelenmiştir. Depletion – A $N(^2D)+D_2(a^1\Delta)$, Depletion – X $N(^4S)+D_2(a^1\Delta)$, Değişim $\text{ND}'(a^1\Delta)+D$, Quenching+ Değişim $\text{ND}'(X^3\Sigma^-)+D$ reaksiyon kanalları göz önünde bulundurularak Reel Dalga Paketi ve akı metodu aracılığıyla başlangıç durum reaksiyon ihtimaliyetleri, tesir kesitleri ve hız sabitleri elde edilmiştir. RT- CC saçılma hesaplamalarının önemi RT- CC ve BO- CC sonuçları arasındaki karşılaştırma ile ortaya çıkarılmıştır. Son olarak, hesaplanan termal hız sabitleri önceki yörünge yüzey atlama metodu (TSH) ve deneysel sonuçlarla karşılaştırılmıştır.

Anahtar Kelimeler: Born Oppenheimer, Renner Teller, Coriolis Bağlaşımı, Tesir kesiti, Hız sabiti

SUMMARY

‘The Application To Chemical Reactions Of The Coriolis Coupling And Renner Teller Theories: Example Of Interaction Of Nitrogen Deuterium Molecules With Deuterium Atom’

In this thesis, Born- Oppenheimer (BO) and Renner- Teller (RT) time dependent quantum dynamics studies of the reaction $\text{ND}(a^1\Delta) + \text{D}'(^2\text{S})$ have been investigated, considering both ND_2 coupled electronic states, $\tilde{X}^2B_1$ and $\tilde{A}^2A_1$, and Coriolis interactions. Initial- state- reaction probabilities, cross sections and rate constants through the real wave packet and flux method have been obtained, taking into account the depletion- $\text{A } N(^2D) + \text{D}_2(a^1\Delta)$, depletion- $\text{X } N(^4S) + \text{D}_2(a^1\Delta)$, Exchange $\text{ND}'(a^1\Delta) + \text{D}$, Quenching + Exchange $\text{ND}'(X^3\Sigma^-) + \text{D}$ reactions channels. The importance of RT-CC scattering calculations has been revealed by the comparison between the RT-CC and the BO-CC results. Finally, calculated thermal rate constants have been compared with previous trajectory surface hopping method (TSH) and experimental results.

Key Words: Born Oppenheimer, Renner Teller, Coriolis Coupling, Cross Section, Rate Constant.

ŞEKİLLER LİSTESİ

Sayfa No

Şekil 1. 1. CI ve RT potansiyel enerji yüzey etkileşimleri	5
Şekil 3. 1. Reaksiyon giriş ve ürün kanallarındaki potansiyel enerji fonksiyonu ve grid noktaları	40
Şekil 3. 2. Sinüs dalganın çarpışma enerjisi ve yayılma parametrelerine göre değişimi	41
Şekil 3. 3. Farklı yayılım zamanlarında elde edilen reaksiyon ihtimaliyetleri	42
Şekil 3. 4. Başlangıç dalga fonksiyonunun farklı R_0 noktalarına yerleştirilmesiyle elde edilen reaksiyon ihtimaliyetleri	43
Şekil 3. 5. Farklı maksimum dönme açisal momentum kuantum sayısı değerleri için elde edilen reaksiyon ihtimaliyetleri.....	44
Şekil 3. 6. $j_0=2$ kuantum durumunda farklı reaksiyon kanallarında elde edilen gerçek hesaplama ile interpolasyon ihtimaliyet değerlerinin karşılaştırılması.....	47
Şekil 3. 7. $j_0=2$ kuantum durumunda gerçek hesaplama ile interpolasyon reaksiyon tesir kesiti değerlerinin karşılaştırılması	48
Şekil 3. 8. $j_0=2$ kuantum durumunda gerçek hesaplama ile interpolasyon reaksiyon hız sabiti değerlerinin karşılaştırılması.....	49
Şekil 3. 9. Değişim reaksiyonu için BO-CC reaksiyon ihtimaliyetleri	50
Şekil 3. 10.. Depletion–A reaksiyonu için BO-CC reaksiyon ihtimaliyetleri	51
Şekil 3. 11. Farklı J kuantum durumlarında değişim ve depletion–A reaksiyon ihtimaliyetlerinin karşılaştırılması	51
Şekil 3. 12. j_0 dönme kuantum durumlarının reaksiyon ihtimaliyetlerine etkisi	52
Şekil 3. 13. $j_0=2$ kuantum durumu için değişim ve depletion-A reaksiyon kanallarında farklı J değerleri için K_0 iz düşüm kuantum sayısına göre BO-CC reaksiyon ihtimaliyetleri	53
Şekil 3. 14. $j_0=3$ kuantum durumu için değişim ve depletion-A reaksiyon kanallarında farklı J değerleri için K_0 iz düşüm kuantum sayısına göre BO-CC reaksiyon ihtimaliyetleri	53
Şekil 3. 15. $j_0=4$ kuantum durumu için değişim ve depletion -A reaksiyon kanallarında farklı J değerleri için K_0 iz düşüm kuantum sayısına göre BO-CC reaksiyon ihtimaliyetleri	54

Şekil 3. 16. $j_0=5$ kuantum durumu için değişim ve depletion -A reaksiyon kanallarında farklı J değerleri için K_0 iz düşüm kuantum sayısına göre BO-CC reaksiyon ihtimaliyetleri.....	54
Şekil 3. 17. $j_0=6$ kuantum durumu için değişim ve depletion–A reaksiyon kanallarında farklı J değerleri için K_0 iz düşüm kuantum sayısına göre BO-CC reaksiyon ihtimaliyetleri.....	55
Şekil 3. 18. BO-CC reaksiyon ihtimaliyetlerinin sabit enerji değerlerinde J toplam açısal momentuma bağlı değişimi.....	56
Şekil 3. 19. j_0 dönme kuantum sayısının Değişim reaksiyon ihtimaliyetlerine etkisi.....	57
Şekil 3. 20. j_0 dönme kuantum sayısının depletion reaksiyon ihtimaliyetlerine etkisi.....	57
Şekil 3. 21. Değişim ve depletion-A reaksiyon kanalları için farklı j_0 dönme kuantum durumlarında BO-CC reaksiyon tesir kesiti.....	58
Şekil 3. 22. ND molekülünün farklı başlangıç dönme kuantum durumlarına göre tesir kesitinin değişimi	59
Şekil 3. 23. Farklı j_0 dönme kuantum durumlarında elde edilen reaksiyon tesir kesitlerinin farklı reaksiyon kanalları için karşılaştırılması.....	59
Şekil 3. 24. Değişim ve depletion-A reaksiyon kanalları için farklı j_0 dönme kuantum durumlarında BO-CC reaksiyon hız sabiti.....	60
Şekil 3. 25. Uyarılmış ve taban durumundaki potansiyel enerji yüzeylerinde farklı zamanlardaki dalga paketi yayılımı	62
Şekil 3. 26. Quenching+Değişim reaksiyonu için RT-CC reaksiyon ihtimaliyetleri	63
Şekil 3. 27. Değişim reaksiyonu için RT-CC reaksiyon ihtimaliyetleri.....	63
Şekil 3. 28. Depletion-X reaksiyonu için RT-CC reaksiyon ihtimaliyetleri	64
Şekil 3. 29. Depletion-A reaksiyonu için RT-CC reaksiyon ihtimaliyetleri	64
Şekil 3. 30. $j_0=2$ kuantum durumu için Quenching+ Değişim ve Değişim reaksiyon kanallarında farklı J değerleri için K_0 iz düşüm kuantum sayısına göre RT-CC reaksiyon ihtimaliyetleri	65
Şekil 3. 31. $j_0=2$ kuantum durumu için taban ve uyarılmış potansiyel enerji yüzeylerinde gerçekleşen depletion-X ve depletion-A reaksiyon kanalında farklı J değerleri için K_0 iz düşüm kuantum sayısına göre RT-CC reaksiyon ihtimaliyetleri	66

Şekil 3. 32. $j_0=3$ kuantum durumu için Quenching+ Değişim ve Değişim reaksiyon kanallarında farklı J değerleri için K_0 iz düşüm kuantum sayısına göre RT-CC reaksiyon ihtimaliyetleri	66
Şekil 3. 33. $j_0=3$ kuantum durumu için taban ve uyarılmış potansiyel enerji yüzeylerinde gerçekleşen depletion reaksiyon kanalında farklı J değerleri için K_0 iz düşüm kuantum sayısına göre RT-CC reaksiyon ihtimaliyetleri.....	67
Şekil 3. 34. $j_0=4$ kuantum durumu için Quenching+ Değişim ve Değişim reaksiyon kanallarında farklı J değerleri için K_0 iz düşüm kuantum sayısına göre RT-CC reaksiyon ihtimaliyetleri	68
Şekil 3. 35. $j_0=4$ kuantum durumu için taban ve uyarılmış potansiyel enerji yüzeylerinde gerçekleşen depletion reaksiyon kanalında farklı J değerleri için K_0 iz düşüm kuantum sayısına göre RT-CC reaksiyon ihtimaliyetleri.....	68
Şekil 3. 36. $j_0=5$ kuantum durumu için Quenching+ Değişim ve Değişim reaksiyon kanallarında farklı J değerleri için K_0 iz düşüm kuantum sayısına göre RT-CC reaksiyon ihtimaliyetleri	69
Şekil 3. 37. $j_0=5$ kuantum durumu için taban ve uyarılmış potansiyel enerji yüzeylerinde gerçekleşen depletion reaksiyon kanalında farklı J değerleri için K_0 iz düşüm kuantum sayısına göre RT-CC reaksiyon ihtimaliyetleri.....	69
Şekil 3. 38. $j_0=6$ kuantum durumu için Quenching+ Değişim ve Değişim reaksiyon kanallarında farklı J değerleri için K_0 iz düşüm kuantum sayısına göre RT-CC reaksiyon ihtimaliyetleri	70
Şekil 3. 39. $j_0=6$ kuantum durumu için taban ve uyarılmış potansiyel enerji yüzeylerinde gerçekleşen depletion reaksiyon kanalında farklı J değerleri için K_0 iz düşüm kuantum sayısına göre RT-CC reaksiyon ihtimaliyetleri.....	70
Şekil 3. 40. Quenching+Değişim ve değişim reaksiyon kanallarında RT-CC reaksiyon ihtimaliyetlerinin sabit enerji değerlerinde J toplam açısal momentuma bağlı değişimi.....	71
Şekil 3. 41. Depletion reaksiyon kanallarında RT-CC reaksiyon ihtimaliyetlerinin sabit enerji değerlerinde J toplam açısal momentuma bağlı değişimi.....	72
Şekil 3. 42. j_0 dönme kuantum sayısının quenching + değişim reaksiyon ihtimaliyetlerine etkisi	73
Şekil 3. 43. j_0 dönme kuantum sayısının değişim reaksiyon ihtimaliyetlerine etkisi	73
Şekil 3. 44. j_0 dönme kuantum sayısının depletion-X reaksiyon ihtimaliyetlerine etkisi....	74

Şekil 3. 45. j_0 dönme kuantum sayısının depletion-A reaksiyon ihtimaliyetlerine etkisi....	74
Şekil 3. 46. Farklı dönme kuantum durumları ve belirli J açısai momentum değeriinde dört reaksiyon kanalı için reaksiyon ihtimaliyetleri	76
Şekil 3. 47. Reaksiyon kanalları için farklı j_0 dönme kuantum durumlarında RT-CC reaksiyon tesir kesiti	77
Şekil 3. 48. ND molekülünün farklı başlangıç dönme kuantum durumlarına göre RT-CC tesir kesitinin değışimi	78
Şekil 3. 49. Reaksiyon kanalları için farklı j_0 dönme kuantum durumlarında RT-CC reaksiyon hız sabiti	79
Şekil 3. 50. Belirli J toplam açısai momentum değeriinde farklı j_0 dönme kuantum durumlarında depletion-A elde edilen BO-CC ve RT-CC reaksiyon ihtimaliyetlerinin karşılaştırılması	80
Şekil 3. 51. Belirli J toplam açısai momentum değeriinde farklı j_0 dönme kuantum durumlarında değışim reaksiyonu için elde edilen BO-CC ve RT-CC reaksiyon ihtimaliyetlerinin karşılaştırılması	80
Şekil 3. 52. $j_0=2$ kuantum durumu için değışim reaksiyonu BO -CCve RT –CC reaksiyon ihtimaliyetlerinin K_0 ve çarpışma enerjisine göre değışimi	81
Şekil 3. 53. $j_0=2$ kuantum durumu için depletion-A reaksiyonu BO -CCve RT –CC reaksiyon ihtimaliyetlerinin K_0 ve çarpışma enerjisine göre değışimi	82
Şekil 3. 54. Depletion-A reaksiyonu için BO-CC ve RT-CC reaksiyon ihtimaliyetlerinin sabit enerji değeriinde J toplam açısai momentuma bağı değışimi	83
Şekil 3. 55.. Değışim reaksiyonu için BO-CC ve RT-CC reaksiyon ihtimaliyetlerinin sabit enerji değeriinde J toplam açısai momentuma bağı değışimi.....	83
Şekil 3. 56. ND molekülünün farklı başlangıç dönme kuantum durumlarında depletion-A ve değışim reaksiyonu için BO-CC ve RT-CC tesir kesiti değeriinin karşılaştırılması	84
Şekil 3. 57. ND molekülünün farklı başlangıç dönme kuantum durumlarında depletion-A ve değışim reaksiyonu için BO-CC ve RT-CC reaksiyon hız sabiti değeriinin karşılaştırılması	85
Şekil 3. 58.. Değışim ve depletion -A reaksiyon kanalları için BO termal hız sabiti değeri	86
Şekil 3. 59. Farklı reaksiyon kanalları için RT termal hız sabiti değeri.....	87

Şekil 3. 60. Değişim ve depletion -A reaksiyon kanalları için RT ve BO termal hız sabiti değerlerinin karşılaştırılması.....	87
--	----



TABLÖLAR LİSTESİ

Sayfa No

Tablo 2. 1. Hamiltonyen ifadesinde kullanılan açısal momentum terimleri	24
Tablo 3. 1. j_0 dönme kuantum durumlarına göre reaksiyon kanallarının $T=300$ K de elde edilen termal hız sabiti değerleri.....	88
Tablo 3. 2. Reaksiyon kanalları için hesaplanan termal hız sabitleri ile deneysel ve TSH termal hız sabitlerinin karşılaştırılması.....	89



KISALTMALAR

ABC	: Zamandan Bağımsız Schrödinger Denkleminin Çözümünü Sağlayan Metod
BO	: Born Oppenheimer Yaklaşımı
CC	: Coriolis Bağlaşımı
CI	: Konik Kesitler (Conical Intersection)
CS	: Centrifugal Sudden Yaklaşımı
JT	: Jahn Teller etkileşimi
RT	: Renner Teller etkileşimi
TSH	: Yörünge Yüzey Atlama Metodu

SEMBOLLER LİSTESİ

J	: Toplam açısal momentum kuantum sayısı
Σ, Π, Δ	: Moleküler terim sembolleri
A	: Arrhenius sabiti
E_a	: Aktivasyon enerjisi
ψ	: Dalga fonksiyonu
$\hat{H}$	: Hamiltonyen operatörü
R	: Çekirdek Koordinatı
r	: Elektron Koordinatı
$\hat{T}$	: Kinetik Enerji Operatörü
$\hat{V}$	: Potansiyel Enerji Operatörü
M	: Çekirdeğin Kütlesi
Z	: Çekirdeğin Elektrik Yüğü
m_e	: Elektronun Kütlesi
Λ_{mn}	: Adyabatik Olmayan Etkileşimlerin Matris Operatörü
$\hat{F}$	: Akı Operatörü
$\hbar$	: Planck Sabiti
μ	: İndirgenmiş Kütle
ν	: Titreşim kuantum sayısı
j	: Dönme kuantum sayısı
P_{vj}	: Reaksiyon İhtimaliyeti
δ	: Dirac Delta Operatörü
σ	: Reaksiyon Tesir Kesiti
S	: Saçılma Matrisi
E_{col}	: Çarpışma Enerjisi
K	: Toplam açısal momentum kuantum sayısının z- eksenindeki izdüşümü
k_{vj}	: Reaksiyon Hız Sabiti
T	: Sıcaklık

k_B	: Boltzmann Sabiti
p_{vj}	: Maxwell Boltzmann Hız Dağılımı
L	: Toplam Yörünge Açısal Momentumu
l	: Elektronik Yörünge Açısal Momentumu
s	: Spin Açısal Momentumu
J_+, J_-	: Toplam Açısal Momentum Operatörü Alçaltma ve Yükseltme Operatörleri
j_+, j_-	: Dönme Açısal Momentum Operatörleri Alçaltma ve Yükseltme Operatörleri
$ n\rangle v\rangle JKjK\rangle$	: Dalga Fonksiyonunun Öteleme Titreşim ve Dönme Baz Seti
B, b	: Dönme Katsayıları
V_σ^{eff}	: RT etki için efektif potansiyel enerji
X^2B_1	: Taban elektronik durum
A^2A_1	: Uyarılmış elektronik durum
$\hat{V}$	: Laplace Operatörü

1.GİRİŞ

Fizik biliminin en önemli çalışma alanlarından biri olan kuantum mekaniği, mikroskobik sistemlerin davranışını matematiksel kavramlarla (dalga fonksiyonlarıyla) ifade etmek ve bu kavramların varlığını, sonuçlarını fiziksel içeriğe dönüştürerek atom, çekirdek, molekül gibi mikroskobik yapıları incelemek üzere geliştirilmiş bilimsel bir yöntemdir. Kuantum mekaniği, mikroskobik sistemleri modelleyen bir kuram olmasına rağmen uygulama alanları çok geniş olup, modern fiziğin gelişmesine önemli katkılarda bulunan bir çalışma alanıdır. Günümüzde özellikle birçok alanda kullanılan laser, maser, yarı iletken malzemeler, biyoloji ve nano teknolojik uygulamalarda kullanılan elektron mikroskobu, atomik kuvvet mikroskobu, taramalı, tünellemeli mikroskop ve tomografi gibi tıbbi görüntüleme cihazları kuantum mekaniği kurallarına bağlı olarak çalışmaktadır. Kuantum mekaniği mikroskobik sistemleri incelerken temel hareket denklemi olan Schrödinger denklemini kullanır. Schrödinger denkleminin çözümlerinin mikro evrende bulunan deneysel sonuçlarla uyumlu olması ve kuantum mekaniğinin her geçen gün artan uygulama alanları günümüzde kuantum mekaniğinin başarısını ortaya koymaktadır.

Atom, molekül veya iyonların birbirleriyle 10^{-15} saniye gibi çok kısa sürede gerçekleşen etkileşmelerinin incelenmesinde kuantum mekaniği önemli bir yere sahiptir. Kimyasal reaksiyonlarda atom ve moleküller arasındaki bağ yapısının bozulması ve moleküllerin yeni titreşim ve dönme kuantum durumlarına geçişlerinin olduğu saçılma olayları reaktif, inelastik, elastik saçılma ve foto ayrışma olarak sınıflandırılmaktadır. Molekülün bağ yapısının bozularak yeni ürün moleküllerinin olduğu reaktif saçılma atom molekül etkileşmelerinde önemli bir yere sahiptir. Atom- molekül arasındaki saçılma olaylarının kuantum mekaniksel olarak incelenmesi, zamandan bağımsız ve zamana bağlı Schrödinger denkleminin çözümlerine bağlı olarak yapılmaktadır. Zamandan bağımsız denklemin çözümü için kullanılan yöntemlerden biri Coupled Channel yaklaşımıdır. Bu yaklaşımda, süper pozisyon ilkesi ve varyasyon prensibine bağlı olarak Hamiltonyen matrisi köşegen haline getirilir (Kouri ve Mowrey, 1987, Launay ve Dourneuf, 1989; Launay ve Dourneuf,1990; Lepetit ve Launay, 1991). Fakat çok sayıda kuantum durumlarına sahip olan problemler incelendiğinde, Hamiltonyen matrisinin boyutunun çok büyük olmasından dolayı bilgisayar zamanı ve hafıza problemleri ortaya çıkmaktadır. Zamandan bağımsız

denklemin çözümü için kullanılan diğer yöntem ise zamandan bağımsız Schrödinger denkleminin tekrarlanan integrasyonudur. Bu yöntem, deneysel sonuçlarla karşılaştırılma yapıldığında avantajlı olmasına rağmen, her bir enerji değeri için Schrödinger denkleminin ayrı ayrı çözülmesini gerektirir (Schatz, 1996; Balakrishnan vd., 1997). Zamandan bağımsız kuantum metodu uzun yıllar reaksiyon kinetiği hesaplamalarında tek metot olarak kullanılmıştır. Ancak bu metotla genellikle H, He ve Li gibi hafif atomlardan oluşan sistemler incelenmiştir. 2000'li yıllara gelindiğinde, hiperküresel koordinatlar kullanılarak tek bir potansiyel enerji yüzeyi üzerinde zamandan bağımsız Schrödinger denkleminin çözümünü sağlayan ABC metodu geliştirilmiştir. Bu yöntemle zamandan bağımsız Schrödinger denkleminin çözümünde karşılaşılan yetersizlikler ortadan kaldırılmıştır (Skouteris vd., 2000). ABC programında, herhangi bir yok edici potansiyel enerji fonksiyonu kullanılmadan kuantum reaktif saçılma sınır şartları sisteme uygulanır. Sistemin başlangıç ve son durumdaki yörünge ve dönme açısal momentumları arasındaki bağlaşım toplam açısal momentum kuantum sayısının her bir değeri için uygun biçimde hesaplamalara dahil edilir (Skouteris vd., 2000).

Zamana bağlı Schrödinger denkleminin çözümünü sağlayan zamana bağlı dalga paketi metodu kuantum saçılma problemlerini anlamak için etkili bir araçtır. Bu metodun avantajlarından biri zamandan bağımsız kuantum metodunda gerekli olan büyük matrisleri ve bu matrislerin köşegen haline getirilmesini içermemesidir (Kosloff, 1988). Zamana bağlı metot bir başlangıç değer problemidir ve başlangıç dalga fonksiyonunun bilinmesiyle geniş bir enerji aralığında sisteme ait bilgilerin bulunmasına imkân sağlar. 1990'lı yıllarda atom molekül arasındaki saçılma olayları Hamiltonyen denklemindeki terimlerin hesaplama güçlüklerinden dolayı tek bir potansiyel enerji yüzeyi üzerinde dalga fonksiyonunun yayılımıyla, toplam açısal momentumun yalnızca sıfır değeri ($J=0$) alınarak reaksiyon ihtimaliyetleri hesaplanabilmekteydi. Bu yöntemle $Li+HF$ (Göğtaş, 1995), $O(^1D)+HCl$ (Bulut, vd., 1999), $H+O_2$ (Pack vd., 1995), $N+H_2$ (Honvault ve Launay, 1999) gibi reaksiyonların reaksiyon ihtimaliyetleri hesaplanmıştır. Daha sonraki yıllarda $J>0$ reaksiyon ihtimaliyetleri için hesaplamalar J -Shifting metodu ve J -Shifting metodunun daha geliştirilmiş hali olan Capture modeli kullanılarak $H+O_2$ (Viel vd., 1998), $O(^1D)+H_2$ (Gray vd., 1999), $N(^4S)+NO(X^2\Pi)$ (Gamallo vd., 2003) gibi reaksiyonlar üzerinde yapılmıştır. J -Shifting yaklaşımında, $J=0$ için hesaplanan reaksiyon ihtimaliyetleri $J>0$ kuantum durumlarının reaksiyon ihtimaliyetlerinin hesaplanmasında kullanılır. Bu yaklaşımda geçiş durumunda sistemin dönme enerjisindeki değişim $J>0$ ihtimaliyetlerinin enerjiye bağlı

olarak kaymasına neden olmaktadır (Miquel vd, 2003). Ancak Capture modelinde, bir boyutlu efektif potansiyeldeki merkezci (centrifugal) bariyerin enerjisi, enerji kaymasını belirlemek için kullanılmaktadır (Gray vd, 2000).

Üç ya da daha fazla atomdan oluşan sistemlerin tüm kuantum durumlarını içeren ve herhangi bir yaklaşım metodu kullanılmadan detaylı bir şekilde kuantum mekaniksel olarak incelenmesi çok fazla bilgisayar hafızası ve uzun zaman gerektirir. Reaksiyon tesir kesitleri ve deneysel gözlenebilir nicelikler tüm toplam açısal momentum kuantum sayısı üzerinden toplanarak elde edilir. Hızlı, geniş kapasiteli bilgisayarların kullanılmasıyla J toplam açısal momentum kuantum sayısının her bir değeri için reaksiyon ihtimaliyetlerinin ve tesir kesitlerinin hesaplanmasında Centrifugal Sudden (CS) ve Coriolis Bağlaşımı (Coriolis Coupling (CC)) metotları geliştirilmiştir (Meijer ve Golfield, 1998; Meijer ve Goldfield, 1999). CS metodu kullanılarak yapılan reaksiyon dinamiği hesaplamalarında Hamiltonyen denklemindeki farklı iz düşüm kuantum sayısı değerleri arasındaki etkileşimin ifade edildiği CC terimleri ihmal edilir (Nakamura ve Kato, 2000; Meijer ve Golfield, 2001; Chu vd., 2005). Bununla birlikte, Hamiltonyen denklemindeki hiçbir terimi ihmal etmeden hesaplamalar yapan CC metodu, kuantum mekaniksel hesaplamaları hızlandıran paralel programlamadan faydalanarak kesin sonuçların elde edilmesini sağlamaktadır (Goldfield ve Gray, 1996; Carroll ve Goldfield, 2001).

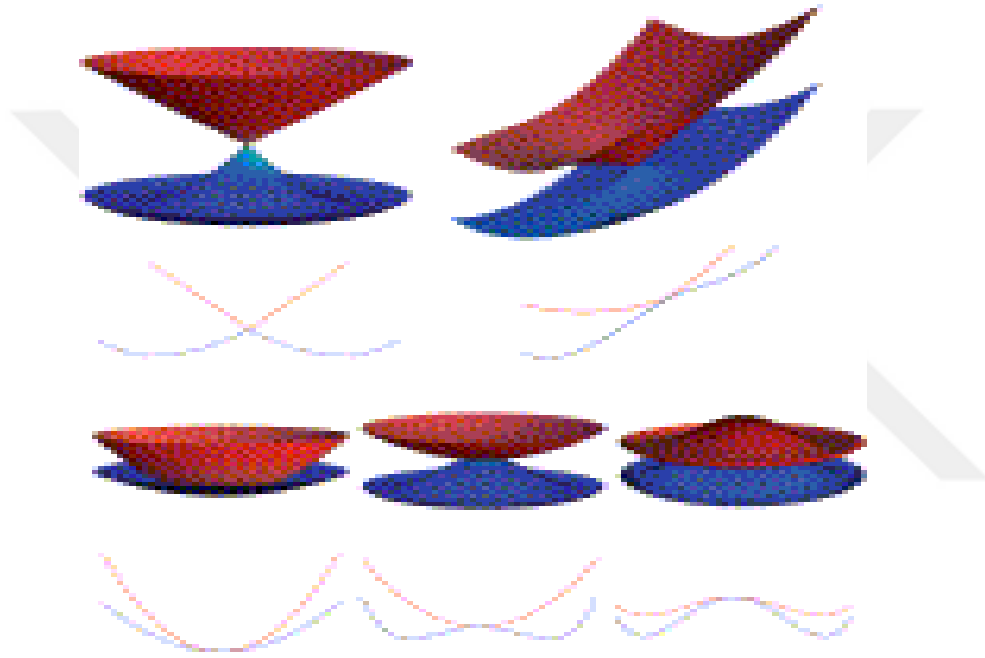
Meijer ve Goldfield çalışmalarında ($H+O_2$) gaz fazındaki reaktif saçılmalarda, özellikle J 'nin büyük değerleri için Hamiltonyen denklemindeki CC terimlerinin katkılarının önemli rol oynadığını ileri sürmüşlerdir (Meijer ve Goldfield, 1998). CC ile CS metodu ile yapılan hesaplamalar karşılaştırmış ve reaktif sistemlerde CC'in artan J ve enerji değerlerinde daha önemli olduğu sonucuna varmışlardır (Meijer ve Goldfield, 1998).

Carroll ve Goldfield $O(^1D)+H_2$ reaksiyonu için CC ve CS etkisini düşük, orta ve yüksek J değerleri içerisinde sınıflandırarak, bu grupların her biri için CC terimlerinin etkisini incelemişlerdir. Düşük J değerlerinde CC etkisinin yüksek J değerlerinin aksine reaksiyon ihtimaliyetinde daha az bir etki gösterdiğini, yüksek J değerlerinde CC terimlerinin de katkısıyla toplam reaksiyon ihtimaliyetinin CS metoduyla elde edilen reaksiyon ihtimaliyetlerinden daha fazla rezonans yapı gösterdiğini belirtmişlerdir (Carroll ve Goldfield, 2001). Özellikle $J>0$ kuantum durumlarında, CC metoduyla elde edilen sonuçların deneysel değerlerle daha uyumlu olduğu ortaya çıkmaktadır (Defazio ve Petrongolo, 2009).

Bariyerli potansiyel enerji yüzeyine sahip olan $S(^3P)+H_2$ saçılma reaksiyonu için reaksiyon dinamiği hesaplamaları CC ve CS yaklaşımları kullanılarak hesaplanmıştır. Sonuçların karşılaştırılmasıyla CC hesaplamalarının CS hesaplamalarından daha büyük değerlere sahip olduğu gösterilmiştir (Lv vd.,2012). Ayrıca reaksiyona giren H_2 molekülünün uyarılmış dönme ve titreşim durumlarında elde edilen reaksiyon ihtimaliyetleri ve tesir kesitleri sonuçlarında uyarılmış durumda eşik değer göstermediği ve titreşim enerjisinin reaksiyon bariyeri üzerinde, dönme enerjisinin ise merkezci bariyere olan katkısı gösterilmiştir (Lv vd.,2012).

Son zamanlarda yapılan teorik hesaplamalarda, elektronik yapı teorisi ve bilgisayar kullanımının önemli avantajları sayesinde kimyasal reaksiyonlarda oluşan elektronik olarak adyabatik olmayan olayların çeşitli yönleri açıklanmaktadır. Elektronik olarak adyabatik olmama, mevcut elektronik durumun herhangi bir ışıma yapılmadan değiştiği dinamik olaylardır. (Desouter-Lecomte vd., 1985; Jasper vd, 2004). Kimyasal reaksiyonlarda, reaksiyona giren atom ve molekülün sahip olduğu elektronik durum, Schrödinger denkleminin çözümüyle elde edilen elektronik öz değerlere uygun olarak tanımlanan adyabatik potansiyel enerji yüzeyleri ile temsil edilir (Kosloff,1988; Butler,1998). Saçılma reaksiyonlarındaki adyabatik olmayan etkileşimler (non-adiabatic coupling), her bir elektronik durumu temsil eden adyabatik potansiyel enerji yüzeylerinin birbirlerine yaklaşması, temas etmesi ve birbirlerini kesmesi durumunda yüzeyler arasındaki geçişlere bağlı olarak farklılık göstermektedir (Desouter- Lecomte vd., 1985; Kosloff,1988; Petrongolo,1988). Reaksiyon süresi boyunca, adyabatik potansiyel enerji yüzeyleri arasında herhangi bir temas ya da kesişme olmadan geçişin olduğu durumlar izinsiz geçiş olarak tanımlanır (Desouter- Lecomte vd., 1985). Reaksiyonun gerçekleştiği minimum enerji yolunda bazı durumlarda moleküler geometri yapısına bağlı olarak dejenere olan iki adyabatik potansiyel enerji yüzeyleri arasında konik kesitler (Conical Intersection (CI)) oluşmaktadır. Potansiyel enerji yüzeylerinde konik kesitlerin olduğu bölgelerde Born Oppenheimer (BO) yaklaşımı geçersiz olup adyabatik olmayan işlemler gerçekleşir ve bu işlemler moleküllerin uyarılmış elektronik durumdan taban elektronik duruma ışıma yapmadan geçişinde önemli rol oynamaktadır. Konik kesitlerin oluşmasıyla, BO yaklaşımının geçerliliğinin ihlal edildiği durumların en önemli örnekleri dalga fonksiyonunun tek bir potansiyel enerji yüzeyine sahip iken daha sonra iki farklı potansiyel enerji yüzeyine yayılarak devam ettiği Renner Teller (RT) ve Jahn Teller (JT) etkinin etkili olduğu olaylardır. RT etki üç atomlu lineer moleküllerde dejenere olan elektronik

durumlarda elektronik yörünge açısal momentumu ile molekül titreşiminin etkileşmesiyle ortaya çıkmaktadır (Goldfield vd., 1993; Brown, 2003; Tan ve Dagdigian, 2003; Lin vd., 2010). Bu durum iki ya da daha fazla elektronik durumun dejenere olduğu JT etki ile benzerdir; fakat JT etki lineer olmayan herhangi bir molekülün, moleküler yapıya bağlı olarak taban elektronik durumunun dejenere olması durumunda molekülün dejenereliği yok etmek için yapısının bozulmasıyla oluşur. Şekil 1.1’ de CI ve RT etkileşimleri gösterilmiştir. Burada üstteki iki şekil CI için alttaki şekiller ise RT için geçerli olan potansiyel yüzey etkileşimlerini temsil etmektedir.

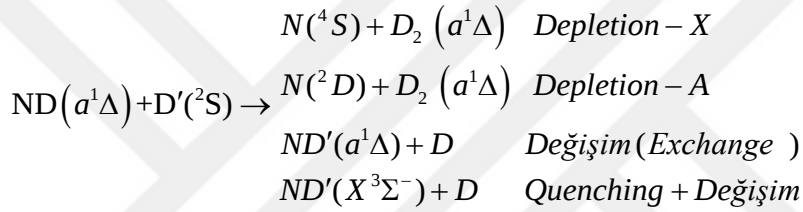


Şekil 1. 1. CI ve RT potansiyel enerji yüzey etkileşimleri

Üç atomlu sistemlerde farklı potansiyel enerji yüzeyleri arasında oluşan RT etki ilk olarak 1934 yılında Renner (Renner,1934) tarafından ileri sürülmüş ve ilk deneysel gözlem 1959 yılında Dressler ve Ramsay tarafından NH_2 molekülünün absorpsiyon spektrumunda ortaya çıkmıştır (Dressler ve Ramsay, 1959). Yapılan bu ilk deneysel çalışmadan sonra NH_2 molekülünün RT spektroskopisi hem deneysel hem de teorik olarak incelenmiştir ve NH_2 molekülü spektroskopide RT etkisinin ilk örneği olmuştur. 1990 yılından beri, $N(^4S)$ ve $N(^2D)$ atomlarının H_2 molekülü ile olan reaksiyonları ve $NH(X^3\Sigma^-)$ ve $NH(a^1\Delta)$ moleküllerinin H atomuyla olan reaksiyonlarının kinetik ve dinamik özellikleri çeşitli izotoplarının da dâhil edilmesiyle teorik ve deneysel çalışmalarla incelenmiştir (Defazio ve Petrongolo, 2003; Defazio ve Petrongolo., 2006; Chu vd., 2007; Akpınar vd., 2008; Gamallo

vd., 2008; Defazio vd., 2009; Defazio vd., 2011). $N(^2D)+H_2(X^1 \Sigma_g^+)$ reaksiyonunun RT dinamiklerini Santoro vd., yarı klasik yörünge yüzey atlama metoduyla, Defazio ve Petrongolo ise kuantum mekaniksel dalga paketi metodu ile hesaplamışlardır (Santoro vd., 2002, Defazio ve Petrongolo, 2006). Adam vd., $NX(a^1\Delta)+Y(^2S)$ reaksiyonunun (burada; X ve Y, H yada D atomlarıdır ve NX molekülü taban titreşim durumundadır) deneysel ve teorik yöntemlerle RT etkisini incelemişlerdir (Adam vd., 2007).

Bu doktora tez çalışmasında, zamana bağlı dalga paketi metodu kullanılarak Azot Döteryum $ND(a^1\Delta)$ molekülü ile Döteryum $D(^2S)$ atomu arasında gerçekleşen kimyasal etkileşmeler



şeklinde oluşan her bir reaksiyon kanalı için ayrı ayrı incelenecektir. Burada depletion kanalı D' atomunun ND molekülündeki mevcut bağları kopararak yeni D_2 molekülünün oluşmasıyla gerçekleşen reaksiyondur. Depletion-A reaksiyonu uyarılmış potansiyel enerji yüzeyinde, Depletion-X reaksiyonu ise taban potansiyel enerji yüzeyinde gerçekleşmektedir. Değişim (Exchange) reaksiyonunda molekülün elektronik yapısı bozulmadan, D atomlarının yer değişimi gerçekleşmektedir. Değişim reaksiyonu sadece uyarılmış potansiyel enerji yüzeyinde gerçekleşmektedir. Quenching reaksiyonlarında sadece molekülün elektronik yapısı değişmektedir. Quenching + Değişim reaksiyonunda ise hem molekülün elektronik yapısı değişmekte hem de Değişim reaksiyonun da olduğu gibi D atomlarının yer değişimi olmaktadır. Quenching + Değişim reaksiyonları her iki potansiyel enerji yüzeyinde gerçekleşmektedir ve bu reaksiyonlarda etkili olan RT deneysel olarak gözlenmektedir (Adam vd., 2007). Moleküler orbital teoriye uygun olarak Δ terim sembolüne sahip olan ND molekülünün farklı dönme kuantum durumları için ($j=2, 3, 4, 5, 6$) BO- CC ve RT- CC metotları kullanarak reaksiyon kinetiklerinin hesaplanması yapılacaktır. Çalışılan $D + ND(a^1\Delta)$ reaksiyonunda, ND molekülü uyarılmış elektronik durumda a^1 ve taban

titreşim $v_0=0$ durumundadır. Bu nedenle, reaksiyon uyarılmış potansiyel enerji yüzeyinde başlar ve daha sonra etkileşim bölgesinde uyarılmış ve taban durum arasındaki RT etkileşmesinden dolayı her iki potansiyel enerji yüzeyinde reaksiyon gerçekleşir. Yapılan hesaplamalarda molekülün uyarılmış dönme kuantum durumları için BO- CC ve RT- CC metodunun etkisi incelenecektir ve mevcut olan deneysel sonuçlarla ve yörünge atlama metodu ile elde edilen reaksiyon kinetikleri sonuçlarıyla karşılaştırılacaktır.

1.1. Kimyasal Kinetik ve Moleküler Reaksiyon Dinamiği

Kimyasal bir reaksiyonun özellikleri termodinamik ve kinetik açıdan incelenebilir. Termodinamik yaklaşımda, sistemin ilk ve son halinin enerji özellikleri ve entropi değişimi göz önüne alınarak, incelenen reaksiyonun gerçekleşip gerçekleşmeyeceğine karar verilir. Termodinamik açıdan gerçekleşmesi mümkün olan reaksiyonların pratikte uygulanabilirliğine ve ticari üretim açısından ekonomik olup olmadığına kimyasal kinetik değerleriyle karar verilir. (Atalay, 2005 ve Saçak, 2002). Kimyasal bir reaksiyonun hızı, klasik olarak reaksiyona giren ya da reaksiyonda oluşan ürün moleküllerinin birim zamandaki değişimiyle hesaplanır. Reaksiyon hızının reaksiyondaki moleküllerin madde miktarlarının yanı sıra sıcaklığa da bağlı olduğu Arrhenius tarafından 1889 yılında bulunan yarı deneysel bir bağıntı ile

$$k(T) = Ae^{-E_a/RT} \quad (1.1)$$

ifade edilmiştir (Arrhenius, 1889). Denklemden, A Arrhenius sabiti veya frekans sabiti, E_a ise aktivasyon enerjisi olarak ifade edilmektedir. Aktivasyon enerjisi, reaksiyonun gerçekleşebilmesi için reaksiyona girecek taneciklerin çarpışmaları sırasında sahip olmaları gereken minimum enerji miktarıdır. Arrhenius bağıntısına göre, $k(T)$ hız sabiti değeri artan sıcaklıkla birlikte artmaktadır. Bunun yanı sıra Arrhenius bağıntısına uymayan kimyasal reaksiyonlarda bulunmaktadır. Bu durum genellikle uyarılmış ara ürünlerin oluşumunu gerektiren kimyasal reaksiyonlarda ortaya çıkmaktadır.

Günümüzde reaksiyonların aktivasyon enerjilerinin teorik olarak hesaplanmasında başarılı bir yaklaşım olan çarpışma teorisi kullanılmaktadır. Çarpışma teorisiyle deneysel verilerle uyum içinde olan sonuçlar elde edilmektedir. Çarpışma teorisinde, bir kimyasal reaksiyonun gerçekleşmesi için reaksiyona giren atom ve moleküllerin uygun özel bir

geometrik yapıda tanımlanması, uygun yönelimlerde birbirlerine yaklaşmaları ve aktivasyon enerjisi düzeyinde olan çarpışmalar yapması gerekmektedir. Kimyasal reaksiyonun gerçekleşmesi sırasında gerekli aktivasyon enerjisine sahip olarak uygun geometride moleküllerin çarpışmasıyla, önce reaksiyona giren taneciklerin ürünlere dönüşümü sırasında atomlar arası uzaklığa bağlı olarak aldıkları en kararsız yapı olan aktifleşmiş kompleks oluşur ve daha sonra bu kompleksin ayrışmasıyla ürünler meydana gelir.

Çarpışma teorisi, hız sabiti ve mutlak sıcaklık arasındaki ilişkiyi açıklamasından dolayı her geçen gün reaksiyonların incelenmesinde önemli bir başarı elde ederek, çarpışma reaksiyonlarının mikroskobik özelliklerini inceleyen moleküler dinamik bilgisayar teknolojisi ile birlikte gelişmektedir. Son zamanlarda, spektroskopideki modern deneysel araçlar ve hızlı reaksiyon teknikleriyle ilgili laserler gibi kimyasal olayların daha iyi anlaşılması için mikroskobik moleküler seviyede duyarlılığı yüksek olan cihazlarla deneysel çalışmalar yapılmaktadır. Deneysel olarak femto saniye pulslu lazerlerin gelişmesi ve crossed molecular beams teknikleri kullanılarak atom ve moleküllerin reaktif saçılma deneyleri yapılabilmektedir. Fakat deneysel çalışmalar için gerekli olan cihazların maliyetlerinin fazla olması ve laboratuvar ortamlarının hazırlanmasında ortaya çıkan zaman ve mekân gibi sıkıntılar ya da nükleer araştırmalar gibi deneysel çalışmaların çok pahalı olduğu ve deney yapmanın imkânsız olduğu durumlarda teorik hesaplamaların yapılması büyük avantajlar sağlamaktadır. Bu durum aynı zamanda deneysel sonuçları açıklamak ya da deneysel olarak açıklanamayan durumların cevaplarını bulmak için yapılan daha ayrıntılı ve daha doğru teorik çalışmaların ortaya çıkmasına sebep olmaktadır (Abrahamsson, 2008).

2. POTANSİYEL ENERJİ YÜZEYLERİ ve BORN OPPENHEIMER YAKLAŞIMI

Potansiyel enerji yüzeyi; moleküler geometriyi, spektrumu ve kimyasal reaksiyonları açıklamada önemli bir yere sahiptir. Özellikle son zamanlarda üç boyutlu potansiyel enerji yüzeyleri (özellikle uyarılmış durum) enerji dönüşümlerinin gerçekleştiği atmosferik reaksiyonlar, lazer ve plazma çalışmalarından dolayı ilgi odağı olmuştur (Davidson, 1977).

Teorik olarak kimyasal reaksiyonlarda moleküler çarpışma olaylarının incelenmesi için moleküler seviyedeki bir reaktif sistemde oluşan moleküller arası etkileşimler hakkında bilgi veren potansiyel enerji yüzeyinin bilinmesi gerekir (Zhai vd., 2012). Bu enerji yüzeyleri deneysel, yarı deneysel veya kuantum mekaniksel olarak elde edilebilirler.

Kuantum mekaniksel potansiyel enerji yüzeyleri, mikroskobik sistemlerin hareketini tanımlayan bir dalga denklemi olan Schrödinger denkleminin çözümüne dayanan ab initio metotlar kullanılarak elde edilmektedir. Çok atomlu moleküler sistemlere ait kuantum mekaniksel çalışmaların yapılması için Schrödinger denkleminin çözümünde bazı yaklaşım metotları kullanılır. En yaygın olarak kullanılan yaklaşım, çekirdekler ve elektronlar arasındaki kütle farkından dolayı elektronların çekirdeklere göre daha hızlı hareket ettiği ve çekirdek konumlarındaki herhangi bir değişime karşı elektronların daha çabuk uyum gösterdiklerini kabul eden Born-Oppenheimer (BO) yaklaşımıdır. Bu yaklaşım, Schrödinger denklemini çekirdekler arasındaki itmeyi tanımlayan nükleer Schrödinger denklemi ve elektron-elektron, elektron– çekirdek etkileşimini tanımlayan elektronik Schrödinger denklemi olarak ikiye ayırmaktadır. Bu şekilde elektronların ve çekirdeklerin hareketini ayırma avantajını sağlayan BO yaklaşımı birçok kimyasal reaksiyonda geçerlidir ve çekirdek koordinatlarının bir fonksiyonu olarak tek bir potansiyel enerji yüzeyinin tanımlanmasında büyük başarı sağlamaktadır (Guo, 2012).

BO yaklaşımında, çekirdeklerin sabit konumlarda (hareketsiz) olduğu kabul edilerek Hamiltonyen operatöründe çekirdek kinetik enerji terimleri sıfır olarak alınır. Elektronik kinetik enerji terimleri yeniden tanımlanarak Schrödinger denklemi çözülür. Elektronik Schrödinger denkleminin analitik çözümünün sonuçları elektronik öz fonksiyonlarının ve ilgili elektronik enerji öz değerlerinin elde edilmesini sağlar. Bu işlem çekirdeklerin farklı konumları kullanılarak tekrarlanır. Çekirdeklerin koordinatlarının fonksiyonu olarak değişen taban durum elektronik enerji öz değerlerinin toplamı taban durum potansiyel enerji yüzeyini

vermektedir. Bu enerji değerleri ve dalga fonksiyonlarının çözümü için Hartree-Fock self-consistent field (HFSCF), configuration interaction (CI) ve multiconfigurational self-consistent field metotlarını kapsayan sayısal yaklaşımlar ab initio metotları olarak ifade edilmektedir (Garvin 2009). Elektronik potansiyel enerji yüzeyi ve dalga fonksiyonları hesaplandıktan sonra, çekirdeklerin kinetik enerji operatörleri Hamiltonyende yeniden tanımlanır. Elektronik dalga fonksiyonları cinsinden tüm çekirdek ve elektronların dalga fonksiyonlarının ilk yayılımı yapılır. Bu yayılımın katsayıları elektronik baz setinde elektronik ve çekirdek Schrödinger denkleminde yerine yazılarak çözülür. Bu durum adyabatik gösterim olarak adlandırılır. Adyabatik gösterimde, farklı adyabatik durumlar arasındaki etkileşimleri temsil eden bağlaşım terimleri ihmal edilir. Elektronik durum BO yaklaşımında tanımlanan elektronik Hamiltonyenin öz durumlarına bağlı olarak değişir (Voorhis vd., 2010) ve reaksiyon boyunca dalga fonksiyonu yalnızca bir tek potansiyel enerji yüzeyinde yayılır. Buradaki bağlaşım terimleri adyabatik olmayan terimler olarak adlandırılır. Adyabatik olmayan terimlerin etkili olduğu durumlarda BO yaklaşımı ihmal edilir ve bu şartlarda verilen bir elektronik öz durumu için nükleer dinamikler birçok potansiyel enerji yüzeyine bağlı olur ve sistemi temsil eden dalga fonksiyonunun yayılımı belirli bir noktadan sonra iki farklı potansiyel enerji yüzeyinde gerçekleşir.

2.1. Adyabatik Gösterim

Kuantum mekaniği çalışmalarında, Hamiltonyen operatörü zamana bağlı Schrödinger denkleminde sistemin zamanla yayılım durumunu belirlemede kullanılır. Zamana bağlı Schrödinger denkleminin en genel yazılımı;

$$\hat{H}(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = E \psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \quad (2.1)$$

şeklindedir. Burada, $\psi(\mathbf{r}, \mathbf{R})$ moleküler dalga fonksiyonudur. Hamiltonyen operatörü atomun çekirdekleri ve elektronları arasındaki etkileşimi, kinetik enerji ve potansiyel enerji operatörlerinin toplamı şeklinde

$$\hat{H}(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = \hat{T}_N(\mathbf{R}) + \hat{T}_e(\mathbf{r}) + \hat{V}_{NN}(\mathbf{R}) + \hat{V}_{eN}(\mathbf{r}, \mathbf{R}) + \hat{V}_{ee}(\mathbf{r}) + H_{so} \quad (2.2)$$

gösterilmektedir. Elektron ve çekirdeklerden oluşan moleküler bir sistem için Denklem (2.2) de ayrıntılı bir şekilde gösterilen Hamiltonyen operatörü;

$$\hat{H}(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = \hat{T}_N(\mathbf{R}) + \hat{H}_e(\mathbf{r}) + \hat{V}_{eN}(\mathbf{r}, \mathbf{R}) + H_{so} \quad (2.3)$$

olarak yazılabilir. Burada, $\hat{T}_N(\mathbf{R})$ çekirdeklerin kinetik enerji operatörünü, $\hat{H}_e(\mathbf{r})$ elektronik Hamiltonyen operatörünü, $\hat{V}_{eN}(\mathbf{r}, \mathbf{R})$ terimi ise elektron-çekirdek ve çekirdek-çekirdek arasındaki tüm etkileşimleri içeren potansiyel enerji operatörüdür. H_{so} hesaplamalarda ihmal edilen spin- yörünge etkileşimini gösteren Hamiltonyen ifadesidir. $\mathbf{R}$ ve $\mathbf{r}$ ise çekirdek ve elektron koordinatlarını gösterir. Elektronik Hamiltonyen,

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

şeklinde tanımlanır. Burada $\hat{T}_e(\mathbf{r})$ elektronların kinetik enerji operatörünü, $\hat{V}_{ee}(\mathbf{r})$ elektron-elektron etkileşmelerinin gösteren potansiyel enerji terimidir.

N tane çekirdek ve n tane elektrondan oluşan bir sistem için, potansiyel enerji ve kinetik enerji terimleri;

$$\hat{T}_N = \sum_{k=1}^N \left(-\frac{\hbar^2}{2M_k} \right) \hat{\nabla}_k^2 \quad (2.5)$$

$$\hat{T}_e = \sum_i^n \left(-\frac{\hbar^2}{2m_e} \right) \hat{\nabla}_i^2 \quad (2.6)$$

$$\hat{V}_{ee} = \frac{1}{2} \sum_{i \neq j}^n \frac{1}{r_{ij}} \quad (2.7)$$

$$\hat{V}_{eN} = - \sum_k^N \sum_i^n \frac{Z_k}{|\mathbf{R}_k - \mathbf{r}_i|} + \frac{1}{2} \sum_{k \neq k'}^N \frac{Z_k Z_{k'}}{R_{kk'}} \quad (2.8)$$

ifadeleriyle verilir. Burada M_k ve Z_k terimleri k'ncı çekirdeğin kütlesini ve yükünü, m_e ise elektronun kütlesini temsil etmektedir.

Çekirdeklerin sabit, elektronların hareketli kabul edildiği durumda, elektronların hareketi

$$\left[\hat{H}_e(\mathbf{r}) + \hat{V}_{eN}(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \right] \phi_n(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = \varepsilon_n(\mathbf{R}) \phi_n(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \quad (2.9)$$

ile ifade edilir. Denklemdaki $\phi_n(\mathbf{r}, \mathbf{R})$ ve $\varepsilon_n(\mathbf{R})$ elektronların adyabatik öz fonksiyon ve öz değerleridir. $\phi_n(\mathbf{r}, \mathbf{R})$ adyabatik öz fonksiyonlar ortonormal olduklarından, Schrödinger denklemini tanımlayan moleküler dalga fonksiyonu $\psi(\mathbf{r}, \mathbf{R})$ adyabatik öz fonksiyonlar cinsinden ifade edilebilir. Bu durumda moleküler dalga fonksiyonları;

$$\psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = \sum_n \chi_n(\mathbf{R}) \phi_n(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \quad (2.10)$$

olur. $\chi_n(\mathbf{R})$ adyabatik gösterimdeki çekirdek hareketini tanımlayan dalga fonksiyonlarına karşılık gelmektedir. $\psi(\mathbf{r}, \mathbf{R})$ ifadesi Denklem (2.1)'deki Schrödinger denkleminde yerine yazılır ve daha sonra elektron koordinatları üzerinden integral alınır,

$$\left[\hat{T}(\mathbf{R}) + \varepsilon_m(\mathbf{R}) \right] \chi_m(\mathbf{R}) + \sum_n \Lambda_{mn}(\mathbf{R}) \chi_n(\mathbf{R}) = E \chi_m(\mathbf{R}) \quad (2.11)$$

denklemini elde edilir. $\Lambda_{mn}(\mathbf{R})$ ifadesi, çekirdeklerin kinetik enerji operatörü $T(\mathbf{R})$ 'nin elektron dalga fonksiyonları $\phi_n(\mathbf{r}, \mathbf{R})$ üzerindeki etkisinden kaynaklanan adyabatik olmayan etkileşimlerin matris operatörüdür ve

$$\Lambda_{mn}(\mathbf{R}) = -\hbar^2 \sum_i \frac{1}{M_i} \left(A_{mn}^i \frac{\partial}{\partial \mathbf{R}_i} + \frac{1}{2} B_{mn}^i \right) \quad (2.12)$$

şeklinde ifade edilir. Denklemdaki matrisler

$$A_{mn}^i = \left\langle \phi_m \left| \frac{\partial}{\partial \mathbf{R}_i} \right| \phi_n \right\rangle = \int \phi_m^* \frac{\partial}{\partial \mathbf{R}_i} \phi_n d\mathbf{r} \quad (2.13)$$

$$B_{mn}^i = \left\langle \phi_m \left| \frac{\partial^2}{\partial \mathbf{R}_i^2} \right| \phi_n \right\rangle = \int \phi_m^* \frac{\partial^2}{\partial \mathbf{R}_i^2} \phi_n d\mathbf{r} \quad (2.14)$$

ile verilir. Bu durumda Denklem (2.11) ifadesi, matris formunda

$$(T + V) X(\mathbf{R}) = E X(\mathbf{R}) \quad (2.15)$$

şeklinde yazılabilir. Burada diyagonal matris

$$V_{mn}(Q) = \varepsilon_m(\mathbf{R}) \delta_{mn} \quad (2.16)$$

şeklindedir ve adyabatik potansiyel olarak adlandırılır. Diyagonal olmayan kinetik matris

$$T_{mn}(\mathbf{R}) = T(\mathbf{R}) \delta_{mn} + \Lambda_{mn}(\mathbf{R}) \quad (2.17)$$

olarak verilir. Böylece adyabatik gösterimde, Schrödinger denklemindeki çekirdek potansiyel operatörü diyagonal fakat kinetik enerji operatörü diyagonal değildir.

Denklem (2.11) eşitliği adyabatik gösterimde çekirdek dalga fonksiyonları için kesin olarak çözülebilir. Farklı adyabatik durumlar arasındaki adyabatik olmayan bağlaşımlar, adyabatik olmayan geçişlerden sorunlu olan $\Lambda_{mn}(\mathbf{R})$ denkleminin adyabatik olmayan operatörleriyle verilir ve $\Lambda_{mn}(\mathbf{R})$ bağlaşım denkleminin çözümü çok zordur. Bununla birlikte, adyabatik gösterimi bu kadar etkili yapan ise diyagonal olmayan etkileşimlerin $\Lambda_{mn}(m \neq n)$ ihmal edildiği bir adyabatik yaklaşımının kullanılmasıdır (Zhang, 1999). Bu yaklaşım çekirdek kütlelerinin elektron kütlelerinden çok büyük olmasından dolayı çekirdeğin elektrondan daha yavaş hareket ettiği gerekçesine dayanır. Böylece, çekirdeklerin kinetik enerjisi elektronların kinetik enerjisinden çok daha küçüktür ve sonuç olarak A_{mn}^i ve B_{mn}^i adyabatik olmayan bağlaşım matrisleri çekirdek hareketine bağlı olduklarından küçük değere sahiptirler. Bu nedenle, adyabatik olmayan bağlaşımlar ihmal edildiğinde Denklem (2.10) eşitliğindeki toplam ifadesi olmadan

$$\psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = \chi_n(\mathbf{R}) \varphi_n(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \quad (2.18)$$

şeklinde dalga fonsiyonu tek bir terimle yazılabilir. Çekirdek dalga fonsiyonu için adyabatik yaklaşım

$$H_n^{ad} \chi_n(\mathbf{R}) = E \chi_n(\mathbf{R}) \quad (2.19)$$

olarak yazılabilir. Burada adyabatik Hamiltonyen

$$H_n^{ad} = T_N + \varepsilon_n(\mathbf{R}) + \Lambda_{nn}(\mathbf{R}) \quad (2.20)$$

olarak tanımlanır. $\varepsilon_n(\mathbf{R})$, (2.9) denkleminde tanımlanan çekirdek hareketi için adyabatik potansiyeldir. Burada $\Lambda_{nn}(\mathbf{R})$ farklı potansiyel enerji yüzeylerini temsil etmede kullanılan terim adyabatik yaklaşımda ihmal edilir ve BO yaklaşımı

$$[T_N + V_n(\mathbf{R})] \chi_n(\mathbf{R}) = E \chi_n(\mathbf{R}) \quad (2.21)$$

şeklinde elde edilir. $\Lambda_{nn}(\mathbf{R})$ terimi farklı potansiyel enerji yüzeylerinin dejenere noktasında oldukça büyük değerlere sahiptir ve BO yaklaşımı geçersiz olmaktadır.

Adyabatik yaklaşımın geçerliliğinin en genel özelliği, çekirdek kinetik enerjisinin, adyabatik elektronik durumlar arasındaki enerji farkından daha küçük olması ve böylece çekirdek hareketinin farklı elektronik durumlar arasında geçişe neden olmayıp sadece elektronik yapının bozulmasına sebep olmaktadır. Bu görüş Denklem (2.1)' de adyabatik olmayan bağlaşım terimleriyle ortaya çıkmaktadır (Zhang, 1999)

2.2. Zamana Bağlı Schrödinger Denkleminin Reel Dalga Paketi Metodu ile Çözümü

Zamana bağlı kuantum metotları kullanılarak yapılan kuantum mekaniksel çalışmalarda genellikle x-koordinatı setinde bir başlangıç dalga fonsiyonu kurulur, zamana bağlı

Schrödinger denkleminin çözülmesiyle zamanla dalga fonksiyonunun yayılımı sağlanır ve ilgili dinamik nicelikleri elde etmek için analiz yapılır (Gray ve Balint-Kurti, 1998).

Denklem (2.1) ifadesiyle gösterilen zamana bağlı Schrödinger denklemindeki Hamiltonyen ($\hat{H}$) operatörü zamandan bağımsızdır ve denklemin $t+\tau$ zamanındaki analitik çözümü

$$\psi(x, t + \tau) = e^{\left(\frac{-i\hat{H}\tau}{\hbar}\right)} \psi(x, t = 0) \quad (2.22)$$

ifadesiyle verilir. Denklemdeki $e^{\left(\frac{-i\hat{H}\tau}{\hbar}\right)}$ terimi zaman yayılım ifadesidir ve $t=0$ ' dan $t+\tau$ zamanına kadar dalga paketinin yayılımını sağlamaktadır. Ayrıca yayılım ifadesindeki $i = \sqrt{-1}$ terimi ψ dalga fonksiyonunun reel olduğunu gösterir. Bu durumda genel dalga fonksiyonunun yayılımında aslında hem reel hem de imajiner kısmın yayılımı yapılmaktadır. Bunun yanı sıra dalga paketinin imajiner kısmına bağlı kalmadan sadece reel kısmının yayılmasıyla reaktif saçılma olayları için ilgili dinamik hesaplamalar yapılabilmektedir (Gray ve Balint-Kurti, 1998). Bu durumda ψ dalga paketinin zamanla yayılımının trigonometrik fonksiyonlar cinsinden yazılmasıyla,

$$\psi(x, t + \tau) = \left\{ \cos\left(\frac{\hat{H}\tau}{\hbar}\right) - i \sin\left(\frac{\hat{H}\tau}{\hbar}\right) \right\} \psi(x, t) \quad (2.23)$$

yayılım ifadesi elde edilir. Benzer işlemler $t-\tau$ anındaki dalga fonksiyonu için yapıldığında

$$\psi(x, t - \tau) = \left\{ \cos\left(\frac{\hat{H}\tau}{\hbar}\right) + i \sin\left(\frac{\hat{H}\tau}{\hbar}\right) \right\} \psi(x, t) \quad (2.24)$$

olur. Denklem (2.23) ile (2.24) ın toplanmasıyla

$$\psi(t + \tau) = 2 \cos\left(\frac{\hat{H}\tau}{\hbar}\right) \psi(t) - \psi(t - \tau) \quad (2.25)$$

şeklinde zamana bağlı Schrödinger denkleminin farklı zaman adımlarında tekrarlanan yayılım ifadesi elde edilir. Denklemden imajiner birimin olmaması $\psi(t+\tau)$ ve $\psi(t)$ ifadelerinin dalga fonksiyonunun reel kısmını oluşturduklarını göstermektedir. Bu şekilde tanımlanan Reel dalga paketi metodunda, Gray ve Balint-Kurti dalga paketini ve yayılma operatörünü reel ve imajiner kısımlarına ayırarak dalga paketinin reel ve imajiner kısımlarının birbirinden bağımsız olarak yayıldığını elde etmişlerdir (Gray ve Balint-Kurti, 1998). Denklemlerdeki Hamiltonyenin kosinüs ifadesinin yayılımda dalga paketi üzerine olan etkisinin çözümlemesi oldukça zordur. Bu nedenle, Hamiltonyen ifadesinin $f(\hat{H}_s)$ ile yeniden tanımlanması yapılır. Böylece $f(\hat{H}_s)$ ifadesi

$$f(\hat{H}_s) = -\frac{\hbar}{\tau} \cos^{-1}(\hat{H}_s) \quad (2.26)$$

şeklinde gösterilir. Burada H_s , Hamiltonyen operatörünün minimum ve maksimum öz değerlerinin -1 ile +1 aralığında olmasını sağlayan bir ölçeklendirmedir ve

$$H_s = a_s \hat{H} + b_s \quad (2.27)$$

ile verilir. Burada $a_s = 2/\Delta E$ ve $b_s = -1 - a_s E_{\min}$ şeklindedir. $E_{\min}$ ve $E_{\max}$, $\hat{H}$ hamiltonyen operatörünün öz değer aralığıdır ve $\Delta E = E_{\max} - E_{\min}$ olur. $f(\hat{H}_s)$ ' in değeri yerine yazılıp gerekli düzenlemelerin yapılmasıyla dalga fonksiyonunun reel kısmının yayılımı,

$$\psi(x, t+\tau) = 2\hat{H}_s \psi(x, t) - \psi(x, t-\tau) \quad (2.28)$$

şeklinde gösterilir. Sayısal hesaplamalarda sonlu koordinat aralığının kullanılması dalga fonksiyonunun koordinat sonlarında yansımaya neden olacaktır. Bu yansımaların

engellenmesi için koordinat aralığı sonlarına yok edici potansiyeller yerleştirilir. Yok edici potansiyeller dikkate alındığında dalga fonksiyonunun yayılımı

$$\psi(x, t + \Delta t) = \hat{A} \left(-\hat{A} \psi(x, t - \Delta t) + 2 \hat{H}_s \psi(x, t) \right) \quad (2.29)$$

olarak yazılabilir. $\hat{A}$ dalga fonksiyonunun koordinat sonlarından yansımaları engelleyen yok edici potansiyeldir.

2.3. Başlangıç Dalga Fonksiyonunun Belirlenmesi

Reaktif saçılma çalışmalarında, başlangıç dalga fonksiyonu etkileşim potansiyelinin olmadığı yani atom ve molekülün birbirinden çok uzakta olduğu konumlarda giriş kanalında (A+BC) tanımlanır. Bu duruma uygun başlangıç dalga fonksiyonu giriş Jacobi koordinatları cinsinden

$$|\psi_K^J(\mathbf{R}, \mathbf{r}, \theta, t=0)\rangle = \sqrt{w} F(\mathbf{R}) \phi_{vj}(\mathbf{r}) \tilde{P}_j^K(\cos \theta) \quad (2.30)$$

şeklinde tanımlanır. Denklem (2.30)'de $F(\mathbf{R})$, $\mathbf{R}$ doğrultusundaki A atomunun hareketini tanımlayan öteleme dalga fonksiyonu, $\phi_{vj}(\mathbf{r})$, v ' üncü titreşim ve j 'inci dönme kuantum durumunda olan iki atomlu BC molekülünü tanımlayan dönme-titreşim dalga fonksiyonu ve $\tilde{P}_j^K(\cos \theta)$ ise ilgili Legendre polinomu olarak gösterilir.

$F(\mathbf{R})$ öteleme dalga fonksiyonuna uygun olarak tanımlanan Gaussian dalga fonksiyonu

$$F(\mathbf{R}) = \left(\frac{1}{2\pi\delta^2} \right)^{1/4} \exp \left[-\frac{(\mathbf{R} - \mathbf{R}_0)^2}{4\delta^2} - ik_0 (\mathbf{R} - \mathbf{R}_0) \right] \quad (2.31)$$

olarak ifade edilmektedir. Burada, δ Gaussian dalga paketinin genişlik parametresi, $\mathbf{R}_0$ ve k_0 terimleri ise sırasıyla dalga fonksiyonunun koordinat uzayı ve momentum uzayındaki maksimum konumlarına karşılık gelmektedir. Son yıllarda, Balint –Kurti ve arkadaşları

öteleme dalga fonksiyonunu sinüs dalga paketi kullanarak tanımladılar ve reel dalga paketi yöntemini kullanarak hesaplamalar yaptılar. $F(\mathbf{R})$ öteleme dalga fonksiyonu Sinüs fonksiyonları cinsinden

$$F(\mathbf{R}) = \frac{1}{\sqrt{\alpha\pi}} \frac{\sin(\alpha(\mathbf{R} - \mathbf{R}_0))}{\mathbf{R} - \mathbf{R}_0} e^{-ik_0(\mathbf{R} - \mathbf{R}_0)} e^{-\beta_s(\mathbf{R} - \mathbf{R}_0)^2} \quad (2.32)$$

şeklinde tanımlanır. Denklemden α ve β_s ifadeleri enerji dağılım aralığını ve momentum uzayında dalga fonksiyonunun düzgünlüğünü tanımlayan parametrelerdir.

$\phi_{vj}(\mathbf{r})$ fonksiyonu iki atomlu BC molekülünün denklem (2.33) ile tanımlanan öz değer denkleminin

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu_r} \frac{d^2}{d\mathbf{r}^2} + V(\mathbf{r}) + \frac{j(j+1)\hbar^2}{2\mu_r \mathbf{r}^2} \right] \phi_{vj}(\mathbf{r}) = \varepsilon_{vj} \phi_{vj}(\mathbf{r}) \quad (2.33)$$

çözümüyle elde edilir. Burada μ_r BC molekülünün indirgenmiş kütlesi, ε_{vj} BC iki atomlu molekülün enerji öz değeridir. $\tilde{P}_j^K(\cos \theta)$ Legendre fonksiyonları

$$\tilde{P}_j^K(\cos \theta) = \sqrt{\frac{2j+1}{2} \frac{(j-K)!}{(j+K)!}} P_j^K(\cos \theta) \quad (2.34)$$

şeklinde j^2 açısal momentum operatörünün öz fonksiyonları cinsinden tanımlanır. Bireysel kuantum durumları için reaksiyon ihtimaliyetleri ve tesir kesitlerinin bulunmasında, dalga fonksiyonu girenlerin (A+BC) ürün (AB+C veya AC+B) Jacobi koordinatlarına dönüşümü yapılmalıdır. Reel dalga paketi metodunda, başlangıç dalga fonksiyonu giriş Jacobi koordinatları cinsinden tanımlanır ve ürün Jacobi koordinatlarına hemen dönüştürülür. Bu dönüşüm

$$\left| \psi_{K'}^J(\mathbf{R}_p, \mathbf{r}_p, \theta_p, t=0) \right\rangle = \left| \psi_K^J(\mathbf{R}_p, \mathbf{r}_p, \theta_p, t=0) \right\rangle \frac{\mathbf{R}_p \mathbf{r}_p}{\mathbf{R} \mathbf{r}} D_{KK'}^J(0, \beta, 0) \quad (2.35)$$

denklemleriyle yapılır. Burada $\mathbf{R}_p$ ürünlerde oluşan iki atomlu AB (AC) molekülünün kütle merkezi ile C (B) ürün atomu arasındaki mesafe, $\mathbf{r}_p$ AB (AC) ürün molekülünün atomları arasındaki mesafe, θ_p $\mathbf{R}_p$ ile $\mathbf{r}_p$ vektörleri arasındaki açıyı temsil etmektedir. Denklem (2.35) de $D_{KK'}^J(0, \beta, 0)$ Wigner dönüşüm matrisidir ve β $\mathbf{R}$ ile $\mathbf{R}_p$ arasındaki açıdır.

2.4. Dalga Fonksiyonu Analiz İşlemleri

Bireysel kuantum durumlarındaki reaksiyon ihtimaliyetleri, tesir kesitleri ve hız sabitleri ürün kanalındaki bölme çizgisinde dalga paketinin analizinin yapılmasıyla elde edilir.

2.4.1. Akı Analizi (Flux Analysis) ve Reaksiyon İhtimaliyetleri

Reaktif saçılmada, başlangıçta giriş kanalı koordinatlarında tanımlanan dalga paketini ürün koordinatlarına dönüştürmeden dalga paketinin bütün yayılımının giriş kanalında yapılmasıyla toplam saçılma ihtimaliyetleri akı analizi metodu olarak adlandırılan yöntemle elde edilebilir (Meijer vd., 1998; Miquel vd., 2003). Akı analizinde,

$$\hat{F} = -\frac{i\hbar}{2\mu} \left[\frac{\partial}{\partial \mathbf{r}} \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_d) + \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_d) \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}} \right] \quad (2.36)$$

şeklinde tanımlanan (Meijer vd., 1998) akı operatörü ile hesaplamalar yapılır. Burada, $\mathbf{r}_d$ potansiyel enerji yüzeyini çıkış kanalında bölen noktadır (Meijer vd., 1998; Padmanaban ve Mahapatra, 2006). Akı analizinde v, j başlangıç kuantum durumları için reaksiyon ihtimaliyetleri saçılma dalga fonksiyonu cinsinden,

$$\begin{aligned}
P_{\nu_j}(E) &= \langle \psi_{\nu_j}^+(E) | \hat{F} | \psi_{\nu_j}^+(E) \rangle \\
&= \frac{\hbar}{2i\mu} \langle \psi_{\nu_j}^+(E) | \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_d) \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}} | \psi_{\nu_j}^+(E) \rangle \\
&\quad - \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}} \langle \psi_{\nu_j}^+(E) | \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_d) | \psi_{\nu_j}^+(E) \rangle \\
&= \frac{\hbar}{\mu} \text{Im} \langle \psi_{\nu_j}^+(E) | \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_d) \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}} | \psi_{\nu_j}^+(E) \rangle
\end{aligned} \tag{2.37}$$

olarak elde edilir. $\psi_{\nu_j}^+(E)$ saçılma fonksiyonu kompleks $\psi_{\nu_j}(E)$ dalga fonksiyonunun Fourier dönüşümüyle

$$\psi_{\nu_j}^+(E) = \frac{1}{a_{\nu_j}(E)} \int_0^\infty dt e^{iEt/\hbar} \psi_{\nu_j}(t) \tag{2.38}$$

şeklinde hesaplanır. $a_{\nu_j}(E)$ normalizasyon sabitidir ve

$$k_{\nu_j}(E) = - \left(\frac{\mu_{\mathbf{R}}}{\hbar k_{\nu_j}} \right)^{1/2} e^{-ik_{\nu_j} \mathbf{R}} \tag{2.39}$$

$$a_{\nu_j}(E) = k_{\nu_j}(E) g(\mathbf{R}) = -2\pi \left(\frac{\mu_{\mathbf{R}}}{\hbar k_{\nu_j}} \right)^{1/2} g(k_{\nu_j}) \tag{2.40}$$

asimptotik saçılma fonksiyonlarından elde edilir. Burada $g(\mathbf{R})$ başlangıçta A atomunun öteleme enerjisini gösteren dalga fonksiyonu ve $g(k_{\nu_j})$ Fourier dönüşümüdür. $\psi_{\nu_j}^+(E)$ saçılma fonksiyonu Denklem (2.37)'de yerine yazılırsa reaksiyon olasılıkları

$$P_{\nu_j}(E) = \frac{\hbar}{\mu |a_{\nu_j}(E)|^2} \text{Im} \left\langle \int_0^\infty dt e^{iEt/\hbar} \psi_{\nu_j}(t) \right| \int_0^\infty dt e^{iEt/\hbar} \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_d) \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}} \psi_{\nu_j}(t) \rangle \tag{2.41}$$

şeklinde elde edilir. Dalga paketinin sadece reel kısmı alındığında $\mathbf{r} = \mathbf{r}_\infty$ ile tanımlanan yüzeydeki akı değerlendirilir. Bu durumda reel dalga fonksiyonu için reaksiyon ihtimaliyeti

$$P_{vj}(E) = \frac{4\hbar^3 a_s^2}{\mu_r (1 - E_s)^2 |a_{vj}(E)|^2} \text{Im} < \int_0^\infty dt e^{it \cos^{-1} E_s} q_{vj}(\mathbf{R}, \mathbf{r}, \gamma, t) \left| \int_0^\infty dt e^{it \cos^{-1} E_s} \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_\infty) \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}} q_{vj}(\mathbf{R}, \mathbf{r}, \gamma, t) > \right. \quad (2.42)$$

olarak hesaplanır.

2.4.2. Reaksiyon Tesir Kesiti

Reaktif saçılma olaylarında integral tesir kesitleri,

$$\sigma_{v'j',vj}(E) = \frac{\pi}{(2j+1) 2\mu_R E_{col} / \hbar^2} \sum_J (2J+1) \sum_{K'K} \left| S_{v'j'K',vjK}^J(E) \right|^2 \quad (2.43)$$

şeklinde saçılma matrisine bağlı olarak verilir. Bu nedenle tesir kesitlerini elde etmek için birçok J değeri için reaktif saçılma matrisini hesaplamak gerekir. Saçılma olaylarında saçılma matrisi reaksiyon ihtimaliyetlerini verdiği için tesir kesiti

$$\sigma_{vj}(E) = \frac{\pi}{(2j+1) 2\mu_R E_{col} / \hbar^2} \sum_J (2J+1) \sum_K P_{vj',vj}^{JK}(E) \quad (2.44)$$

olur. Bu ifade bireysel kuantum durumları arasındaki tesir kesitini verir ve başlangıçtaki kuantum durumları için tesir kesitleri

$$\sigma_{vj}(E) = \sum_{v'j'} \sigma_{vj',vj}(E) \quad (2.45)$$

şeklinde elde edilir (Padmanaban, 2005).

2.4.3. Reaksiyon Hız Sabiti

Kuantum mekaniksel olarak reaksiyon hızı verilen bir sıcaklık değerinde reaksiyonun oluşum hızıdır ve Maxwell Boltzmann dağılımına göre tüm enerji değerleri üzerinden reaksiyon tesir kesitlerinin integre edilmesiyle.

$$k_{v'j',vj}(T) = \left(\frac{8}{\pi \mu_R k_B^3 T^3} \right)^{1/2} \int_0^\infty E \sigma_{v'j',vj}(E) e^{(-E/k_B T)} dE \quad (2.46)$$

şeklinde elde edilir (Chu vd., 2006). Burada k_B Boltzmann sabitidir ve $k_{v'j',vj}(T)$, T sıcaklığında bireysel kuantum seviyeleri arasındaki hız sabitini gösterir. Başlangıç kuantum durumları için hız sabitleri ürün kuantum durumları üzerinden hız sabitlerinin toplanmasıyla

$$k_{vj}(T) = \sum_{v'j'} k_{v'j',vj}(T) \quad (2.47)$$

ifadesi elde edilir. Son olarak, termal hız sabiti, her bir kuantum durumuna karşılık gelen Boltzmann ihtimaliyetleri ile hız sabitlerinin çarpılıp toplanmasıyla

$$k_{vj}(T) = \sum_{vj} k_{vj}(T) p_{vj}(T) \quad (2.48)$$

elde edilir. Buradaki $p_{vj}(T)$ Maxwell Boltzmann ihtimaliyet ifadesi olup,

$$p_{vj}(T) = \frac{(2J+1)e^{(-\epsilon_{vj}/k_B T)}}{\sum_{vj} (2j+1)e^{(-\epsilon_{vj}/k_B T)}} \quad (2.49)$$

olarak ifade edilir. Denklem (2.49)' de paydadaki ifade başlangıç durumları için dağılım fonksiyonudur.

2.5. Coriolis Bağlaşımı (Coriolis Coupling (CC)) Metodu

Makroskobik seviyede, dünya üzerinde dönen bir cisim için Coriolis etkisi olduğu bilinmektedir. Bu etki okyanuslardaki kasırgaların oluşumu, Kuzey ve Güney yarım kürelerindeki rüzgâr sapmaları gibi birçok coğrafi olgu ve kavramların anlaşılmasında ön plana çıkmaktadır (Chu ve Han; 2012). Benzer şekilde, mikroskobik seviyede molekülün dönme hareketine bağlı olarak ortaya çıkan Coriolis etki, saçılma reaksiyonlarında oluşan moleküler yapıların ve reaksiyon dinamiklerinin anlaşılmasında önemli rol oynamaktadır (Chu ve Han; 2012). Kimyasal reaksiyonlarındaki teorik hesaplamalarda CC, çarpışma ihtimaliyetleri, çarpışma tesir kesiti, hız sabiti katsayıları, ürün titreşim ve dönme dağılımı, Coriolis bağlaşımlı dönme ve titreşim durumları arasındaki enerji transferi gibi moleküler çarpışma olaylarını belirtmek için önemli dinamik özelliklerde etkili olmaktadır. CC terimlerinden gelen katkının incelenmesi çarpışma dinamiğinde çarpışma mekanizmasının altında yatan nedenleri anlamada önemli bir yere sahiptir. CC hesaplamalarda çarpışma olaylarının doğru kuantum tanımlamalarını gerektiren sayısal ifadeler üzerinde oldukça önemli etkiye sahip olan CC Hamiltonyen matrisinin tanımlanması gerekmektedir (Chu ve Han, 2012).

Denklem (2.2) de tanımlanan Hamiltonyen operatörü, bir A atomuyla BC molekülünden oluşan reaksiyon sistemindeki, reaksiyon giriş ve ürün kanallarının farklı tanımlandığı Jacobi koordinatlarına ($\mathbf{R}, \mathbf{r}, \theta$) bağlı olarak,

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2\mu_R} \frac{\partial^2}{\partial \mathbf{R}^2} - \frac{\hbar^2}{2\mu_r} \frac{\partial^2}{\partial \mathbf{r}^2} + \frac{\hat{L}^2}{2\mu_R \mathbf{R}^2} + \frac{\hat{j}^2}{2\mu_r \mathbf{r}^2} + H_{so} + V(\mathbf{R}, \mathbf{r}, \theta) \quad (2.50)$$

şeklinde yeniden yazılabilir. (Meijer ve Goldfield, 1998; Meijer ve Goldfield, 1999; Meijer ve Goldfield, 2001). Denklem (2.50) deki terimlerin anlamları, aldığı değerler ve sembolleri Tablo 2.1 de ayrıntılı bir şekilde gösterilmektedir. Ayrıca bu denklemde, $\mathbf{R}$, A atomuyla BC molekülünün kütle merkezi arasındaki uzaklık, $\mathbf{r}$ ise BC molekülünün atomları arasındaki mesafe, θ açısı Jacobi koordinatlarda $\mathbf{R}$ ve $\mathbf{r}$ vektörleri arasındaki açıdır. μ_R ve μ_r ise sırasıyla A atomu ile BC molekülünden oluşan sistemin ve BC iki atomlu molekülün indirgenmiş kütesidir ve

$$\mu_r = \frac{m_B m_C}{m_B + m_C} \quad \mu_R = \frac{m_A (m_B + m_C)}{m_A + m_B + m_C} \quad (2.52)$$

şeklinde ifade edilir.

Tablo 2. 1. Hamiltonyen ifadesinde kullanılan açısal momentum terimleri

Tanım	Sembol	Kuantum sayısı	Z bileşeni
A atomunun elektronik yörünge açısal momentumu	l	$l=0,1,2,3,..$	$\lambda = -l, 0, +l$
A atomunun elektronik spin açısal momentumu	s	$S=1/2$	$\sigma = 1/2, -1/2$
BC molekülünün çekirdek yörünge açısal momentumu	j	$J=0,1,2,3,...$	$k = -j, 0, +j$
BC molekülüne göre A atomunun çekirdek yörünge açısal momentumu	L	$L=0,1,2,3,...$	
Toplam elektronik ve çekirdek açısal momentumu	$J=L+l+s+j$	$J=1/2,$	$K=-J, 0, +J$

Tablo 2.1. de tanımlanan açısal momentum operatörleri küresel koordinatlar cinsinden

$$\hat{L}^2 = -\hbar^2 \left\{ \frac{1}{\sin \theta_R} \frac{\partial}{\partial \theta_R} \left(\sin \theta_R \frac{\partial}{\partial \theta_R} \right) - \frac{1}{\sin^2 \theta_R} \frac{\partial^2}{\partial \varphi_R^2} \right\} \quad (2.53)$$

$$\hat{j}^2 = -\hbar^2 \left\{ \frac{1}{\sin \theta_r} \frac{\partial}{\partial \theta_r} \left(\sin \theta_r \frac{\partial}{\partial \theta_r} \right) - \frac{1}{\sin^2 \theta_r} \frac{\partial^2}{\partial \varphi_r^2} \right\} \quad (2.54)$$

olarak yazılabilir. H_{so} spin –yörünge Hamiltonyen ifadesinin genel formu

$$H_{so} = \lambda L.S = \frac{1}{2} \lambda (j^2 - L^2 - S^2) \quad (2.55)$$

ile ifade edilir. Denklemden λ spin –yörünge parametresidir ve çekirdek arası mesafeden bağımsız bir sabit olarak kabul edilir (Mairle vd., 1997; Schatz vd., 1998).

$\hat{L}$ yörünge açısal momentum operatörü cisim merkezli koordinat sisteminde açısal momentumun bileşenleri ile komütatif özelliğe sahip değildir. Bu nedenle, $\hat{L}$ yörünge açısal

momentum operatörü cisim merkezli bileşenlerini içeren baz seti içerisinde kullanılmamaktadır (Skouteris vd., 2004) ve Tablo 2.1 de gösterilen sembol ifadesinin yeniden düzenlenmesiyle

$$\hat{L} = \hat{J} - \hat{j} - \hat{l} - \hat{s} \quad (2.56)$$

olarak elde edilir. Spin yörünge etkileşimi ihmal edildiğinden (2.55) ifadesinde $\hat{l}$ ve $\hat{s}$ operatörleri çıkarılarak,

$$\hat{L}^2 = (\hat{J} - \hat{j})^2 = J^2 + j^2 - 2\hat{J}_z \hat{j}_z - \hat{J}_+ \hat{j}_- - \hat{J}_- \hat{j}_+ \quad (2.57)$$

ifadesi bulunur. Burada $\hat{J}_z$ ve $\hat{j}_z$ sırasıyla toplam açısal momentum ($\hat{J}$) ve BC molekülünün dönme açısal momentum operatörünün ($\hat{j}$) cisim merkezli koordinat düzleminde z-ekseni üzerindeki izdüşümüdür. $\hat{J}_+$, $\hat{J}_-$ ve $\hat{j}_+$, $\hat{j}_-$ yükseltme ve alçaltma operatörleridir ve

$$J_{\pm} = J_x \pm iJ_y \quad (2.58)$$

$$j_{\pm} = j_x \pm j_y \quad (2.59)$$

olarak tanımlanır. Yükseltme ve alçaltma operatörleri, açısal momentum durumlarını değiştirmede, öz değerlerin bulunmasında ve bir öz değerden diğerine geçmede kullanılan operatörlerdir. Bu durumda Hamiltonyen operatörü;

$$\begin{aligned} \hat{H} = & -\frac{\hbar^2}{2\mu_R} \frac{\partial^2}{\partial R^2} - \frac{\hbar^2}{2\mu_r} \frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{1}{2} \left[\frac{1}{\mu_R R^2} + \frac{1}{\mu_r r^2} \right] \left(\frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} - \frac{\hat{j}_z^2}{\sin \theta} \right) \\ & + \frac{\hbar}{2\mu_R R^2} \left(\hat{j}^2 - 2\hat{J}_z \hat{j}_z - \hat{J}_+ \hat{j}_- - \hat{J}_- \hat{j}_+ \right) + V(R, r, \theta) \end{aligned} \quad (2.60)$$

olur (Morari ve Jaquet, 2005). Cisim merkezli koordinat sisteminde, z-ekseni $\mathbf{R}$ koordinatı doğrultusunda seçilir ve J toplam açısal momentum operatörünün z-ekseni üzerindeki ($\hat{J}_z$ ve $\hat{j}_z$) izdüşümü K kuantum sayısı ile gösterilir. Böylece Denklem (2.60)' da tanımlanan Hamiltonyen operatörü

$$\begin{aligned} \hat{H} = & -\frac{\hbar^2}{2\mu_R} \frac{\partial^2}{\partial \mathbf{R}^2} - \frac{\hbar^2}{2\mu_r} \frac{\partial^2}{\partial \mathbf{r}^2} + \frac{1}{2} \left[\frac{1}{\mu_R \mathbf{R}^2} + \frac{1}{\mu_r \mathbf{r}^2} \right] \left(\frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} - \frac{K^2}{\sin^2 \theta} \right) \\ & + \frac{J^2 - 2K^2}{2\mu_R \mathbf{R}^2} - \frac{J_+ j_- + J_- j_+}{2\mu_R \mathbf{R}^2} + V(\mathbf{R}, \mathbf{r}, \gamma) \end{aligned} \quad (2.61)$$

şeklinde yazılabilir. Denklem (2.61) ile ifade edilen Hamiltonyen denkleminde ilk iki terim radyal kinetik enerji operatörlerini $\hat{T}(\mathbf{R})$ ve $\hat{T}(\mathbf{r})$, üçüncü terim açısal kinetik enerji operatörünü $\hat{T}(\theta)$, dördüncü terim CS ifadesini, beşinci terim CC etkiyi gösterirken, son terim de potansiyel enerji fonksiyonunu göstermektedir (Nakamura ve Kato, 2000).

Kuantum hesaplamaların taban potansiyel enerji yüzeyinde yapıldığı adyabatik gösterimde, dalga fonksiyonunun öteleme-titreşim-cisim merkezli referans sistemindeki dönme baz seti $|n\rangle|v\rangle|JKjK\rangle$ cinsinden yayılımı sağlanır. $|n\rangle$ ve $|v\rangle$, öteleme ve titreşim baz fonksiyonlarını göstermektedir. $|JKjK\rangle$ terimi ise cisim merkezli referans sisteminde dönme baz fonksiyonunu ve cisim merkezli referans sistemi z-ekseni üzerinde J ve j toplam açısal momentum sayılarının izdüşümü olan K 'ya bağlı olarak açısal hareketi tanımlamaktadır (Chu ve Han, 2008). Buna bağlı olarak Hamiltonyen matrisi elemanları,

$$\begin{aligned}
H_{n'v'j'K',nvjK} &= \left\langle n' \left| -\frac{\hbar^2}{2\mu_R} \frac{\partial^2}{\partial \mathbf{R}^2} \right| n \right\rangle \delta_{vv'} \delta_{jj'} \delta_{KK'} \\
&+ \left\langle v' \left| -\frac{\hbar^2}{2\mu_r} \frac{\partial^2}{\partial \mathbf{r}^2} \right| v \right\rangle \delta_{nn'} \delta_{jj'} \delta_{KK'} \\
&+ \langle n' | \langle v' | \langle JK' j' K' | V(\hat{\mathbf{R}}, \hat{\mathbf{r}}) | n \rangle | v \rangle | JKjK \rangle \\
&+ \langle v' | \langle JK' j' K' | \frac{\hat{j}^2}{2\mu_r \mathbf{r}^2} | JKjK \rangle | v \rangle \delta_{nn'} \\
&+ \langle n' | \langle JK' j' K' | \frac{\hat{L}^2}{2\mu_R \mathbf{R}^2} | JKjK \rangle | n \rangle \delta_{vv'}
\end{aligned} \tag{2.62}$$

şeklinde elde edilir. Buradaki Hamiltonyen matris ifadesinde CC terimleri son terimdeki $\frac{\hat{L}^2}{2\mu_R \mathbf{R}^2}$ ifadesinde saklıdır. Denklem (2.56) kullanılarak bu ifade, Legendre polinomları cinsinden,

$$\begin{aligned}
\langle JK' j' K' | \hat{L}^2 | JKjK \rangle &= \langle JK' j' K' | (\hat{J} - \hat{j})^2 | JKjK \rangle \\
&= [J(J+1) + j(j+1) - 2K^2] \delta_{jj'} \delta_{KK'} \\
&- [J(J+1) - K(K+1)]^{1/2} [j(j+1) - K(K+1)]^{1/2} \delta_{jj'} \delta_{K'K+1} \\
&- [J(J+1) - K(K-1)]^{1/2} [j(j+1) - K(K-1)]^{1/2} \delta_{jj'} \delta_{K'K-1}
\end{aligned} \tag{2.63}$$

olarak yazılır. Denklemden görüldüğü gibi Hamiltonyen operatörü K iz düşüm sayısı ile tridiyagonaldır yani K durumları yörünge açısal momentumla tamamen bağımlıdır ve bu durumdaki K bağılaşımı adyabatik kuantum dinamik hesaplamalarda dönme CC etkileşimini tanımlar (Chu ve Han, 2008). Sabit J ve j açısal momentum değerleri için CC matrisi bir üçgen matristir ve

$$\begin{bmatrix} C_{j,0\leftrightarrow 0}^J & (C^+)^J_{j,0\leftrightarrow 1} & 0 & 0 & 0 & \dots & 0 \\ (C^-)^J_{j,1\leftrightarrow 0} & C_{j,1\leftrightarrow 1}^J & (C^+)^J_{j,0\leftrightarrow 2} & 0 & 0 & \ddots & 0 \\ 0 & (C^-)^J_{j,2\leftrightarrow 1} & C_{j,2\leftrightarrow 2}^J & (C^+)^J_{j,2\leftrightarrow 3} & \ddots & \ddots & \vdots \\ \vdots & \ddots & \ddots & \ddots & \ddots & \ddots & \vdots \\ \vdots & \ddots & \ddots & \ddots & C_{j,j-2\leftrightarrow j-2}^J & (C^+)^J_{j,j-2\leftrightarrow j-1} & 0 \\ 0 & 0 & \ddots & \ddots & (C^-)^J_{j,j-1\leftrightarrow j-2} & C_{j,j-1\leftrightarrow j-1}^J & (C^+)^J_{j,j-1\leftrightarrow j} \\ 0 & 0 & 0 & \dots & 0 & (C^-)^J_{j,j\leftrightarrow j-1} & C_{j,j\leftrightarrow j}^J \end{bmatrix}$$

şeklinde yazılır (Chu ve Han, 2012). Matristeki diyagonal elemanlar;

$$C_{j,K\leftrightarrow K}^J = J(J+1) + j(j+1) - 2K^2 \quad (2.64)$$

ve bunun yanı sıra genellikle CC terimler olarak adlandırılan iki çeşit diyagonal olmayan elemanlar;

$$(C^+)^J_{j,K\leftrightarrow K+1} = -[J(J+1) - K(K+1)]^{1/2} [j(j+1) - K(K+1)]^{1/2} \quad (2.65)$$

$$(C^-)^J_{j,K\leftrightarrow K-1} = -[J(J+1) - K(K-1)]^{1/2} [j(j+1) - K(K-1)]^{1/2} \quad (2.66)$$

şeklinde tanımlanabilir (Lagana vd., 2004; Chu ve Han, 2008; Chu ve Han, 2012). Kuantum dinamiğinde Hamiltonyen matrisinin tridiyagonal formda olması K durumları üzerinde tüm CC hesaplamalarının yapılmasını gerektirir. Bu hesaplama günümüzde çok işlemcili bilgisayarlarda paralel programlama tekniği ile ardışık K durumlarının her bir işlemci üzerinden hesaplanmasına dayanan bir paralel kodlama ile sağlanır (Meijer ve Goldfield, 1998; Chu vd.,2006; Chu ve Han, 2008; Chu ve Han, 2012). Her bir (J,K) çifti için bu hesaplama

$$|K'\rangle = H_{KK} |K\rangle + H_{KK+1} |K+1\rangle + H_{KK-1} |K-1\rangle \quad (2.67)$$

şeklinde gösterilebilir. Paralel bilgisayar kodlarının iletişim kısmı yalnızca komşu işlemciler arasında devam etmektedir. Bu nedenle $K \pm 1$ durumlarının dalga fonksiyonları K durumuna karşılık gelen dalga fonksiyonunun hesaplanması yapıldıktan sonra işlemciye geçirilmektedir (Chu ve Han, 2012).

CC matrisi ara elektronik durumları kapsayan adyabatik olmayan dinamik hesaplamalarında çok karmaşık olmaktadır. Adyabatik olmayan durumda Schrödinger denklemindeki ψ dalga fonksiyonu bir sütun vektörüdür 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 (Chu ve Han, 2008). Burada l ve s elektronik yörünge açısal momentum ve spin açısal momentum operatörleridir λ ve σ ise elektronik yörünge ve spin açısal momentumun iz düşüm katsayısıdır. Adyabatik olmayan durumda CC matris gösterimi,

$$\langle \hat{l}^2 \rangle = \langle \lambda | l^2 | \lambda \rangle, \quad \langle \hat{s}^2 \rangle = \langle \sigma | s^2 | \sigma \rangle, \quad \alpha_{\pm} = \langle \lambda \pm 1 | \hat{l}_{\pm} | \lambda \rangle \quad (2.68)$$

ifadeleri ile verilmektedir.

CC etkileşimleri dönme, elektronik ve daha karışık dönme ve elektronik durumlar arasındaki etkileşimlere göre farklılık gösterirler. Tüm bu etkileşimler,

$$\begin{aligned} \langle K'k'\lambda'\sigma' | \hat{L}^2 | Kk\lambda\sigma \rangle &= \langle K'k'\lambda'\sigma' | (\hat{J} - \hat{j} - \hat{I} - \hat{s})^2 | Kk\lambda\sigma \rangle \\ &= [J(J+1) + j(j+1) + \langle \hat{l}^2 \rangle + \langle \hat{s}^2 \rangle - 2K\lambda - 2K\sigma - 2Kk + 2\lambda\sigma + 2k\lambda + 2k\sigma] \\ &\delta_{K'K} \delta_{k'k} \delta_{\lambda'\lambda} \delta_{\sigma'\sigma} - [J(J+1) - K(K\pm 1)]^{1/2} \alpha_{\pm} \delta_{K'K\pm 1} \delta_{k'k} \delta_{\lambda'\lambda\pm 1} \delta_{\sigma'\sigma} - [J(J+1) - K(K\pm 1)]^{1/2} \\ &[\langle \hat{s}^2 \rangle - \sigma(\sigma\pm 1)]^{1/2} \delta_{K'K\pm 1} \delta_{k'k} \delta_{\lambda'\lambda\pm 1} \delta_{\sigma'\sigma} - [J(J+1) - K(K\pm 1)]^{1/2} [j(j\pm 1) - k(k\pm 1)]^{1/2} \\ &\delta_{K'K\pm 1} \delta_{k'k} \delta_{\lambda'\lambda} \delta_{\sigma'\sigma} - [j(j\pm 1) - k(k\pm 1)]^{1/2} \alpha_{\pm} \delta_{K'K} \delta_{k'k\pm 1} \delta_{\lambda'\lambda\pm 1} \delta_{\sigma'\sigma} + [j(j\pm 1) - k(k\pm 1)]^{1/2} \\ &[\langle \hat{s}^2 \rangle - \sigma(\sigma\pm 1)]^{1/2} \delta_{K'K} \delta_{k'k\pm 1} \delta_{\lambda'\lambda} \delta_{\sigma'\sigma\pm 1} + \alpha_{\pm} [\langle \hat{s}^2 \rangle - \sigma(\sigma\pm 1)]^{1/2} \delta_{K'K} \delta_{k'k} \delta_{\lambda'\lambda\pm 1} \delta_{\sigma'\sigma\pm 1} \end{aligned} \quad (2.69)$$

eşitliğiyle verilmektedir.

CC etkileşiminin atom molekül çarpışmalarında hem adyabatik olmayan hem de adyabatik olarak incelenmesinde önemli olduğu gösterilmektedir. Özellikle adyabatik olmayan geçişlerde CC önemli derecede etkili olmaktadır (Wu, 2010).

2.6. Renner Teller (RT) Metodu

BO yaklaşımında, özellikle reaksiyon hızı, reaksiyon tesir kesiti ve termal hız sabiti hesaplamaları reaksiyon sisteminin tek bir taban durum potansiyel enerji yüzeyi üzerinde yapılmaktadır. Günümüzde birçok kimyasal reaksiyonun taban ve uyarılmış elektronik durumlarının reaksiyon hızına olan katkısının incelenmesinde elde edilen deneysel sonuçlar, farklı elektronik durumları temsil eden potansiyel enerji yüzeyleri arasındaki geçişlerin ve spin yörünge etkileşimlerinden kaynaklanan adyabatik olmayan etkilerin kimyasal reaksiyon dinamiklerinde önemli bir rol oynadığı ortaya çıkmıştır (Ghosal vd., 2007).

Adyabatik durumlar arasındaki geçiş olarak bilinen adyabatik olmayan geçişler fiziksel, kimyasal ve biyolojik sistemlerde ortaya çıkmaktadır. Teorik çalışmalarda zor bir alan olarak kabul edilen adyabatik olmayan geçişlerin kuantum mekaniksel olarak incelenmesine her geçen gün ilgi artmaktadır. Ab initio metotlarının çoğu elektronik ve çekirdeklerin serbestlik derecelerinin ayrılmasında (hareket denklemlerinin belirlenmesinde) BO yaklaşımı üzerine inşa edilse de, adyabatik olmayan geçişlerin olduğu alanda bu yaklaşım geçersiz olmaktadır. Adyabatik olmayan süreçleri tanımlamak için BO yaklaşımının ötesine gitmek ve farklı potansiyel enerji yüzeylerindeki adyabatik olmayan geçişler için adyabatik olmayan bağlaşım terimlerini hesaba katmak gerekmektedir (Hu vd., 2011).

Aynı spin durumuna sahip elektronik durumlara karşılık gelen potansiyel enerji yüzeylerindeki izinsiz geçişler genellikle iki atomlu moleküllerde ortaya çıkmaktadır. Bu durum söz konusu potansiyel enerji yüzeylerinin belirli bir geometrik yapıya bağımlılığına göre değişmektedir. Bunun yanı sıra, RT ve JT etkiler simetrik moleküllerin dejenere elektronik durumlarında ortaya çıkmaktadır. RT etki lineer molekül geometrisinde (Π , Δ , ...) dejenere bir elektronik durumun potansiyel enerji yüzeyi farklı iki duruma karşılık geldiği durumda görülür. Lineerlik bozulduğunda, ilgili potansiyel enerji yüzeylerine karşılık gelen dejenere olmayan iki elektronik durum eğrileri birbirlerine çok yakın olduğundan dolayı bu durum güçlü titreşim ve elektronik bağlaşımına neden olur. RT etki deneysel olarak

molekülle ilgili spektrumun karmaşık dönme ve titreşim yapısında açıkça ortaya çıkmaktadır. RT etkinin temeli elektronik ve dönme Coriolis etkileşimler sayesinde iki farklı elektronik durumun etkileşimi olarak ya da sıfırdan farklı açısal momentum durumları ile birlikte bir elektronik durumun iki bileşeni arasındaki elektrostatik etkileşmelerin sonucu olarak yorumlanabilir. JT etki ise simetrik ancak lineer olmayan çok atomlu moleküllerde görülür (Liu vd., 2010). JT teoremi aynı dejenereliğe sahip elektronik türlerle birlikte simetrik moleküler yapı ile ilgili olarak potansiyel yüzeylerin konik kesit etkileşimlerinin varlığını öne sürmektedir (Perić vd.,2006). Reaksiyon dinamiği çalışmalarında üç atomlu moleküler sistemlerde RT etki çok kapsamlı olarak çalışılmaktadır.

Santaro vd., H_2 molekülünün farklı titreşim ve dönme kuantum durumları için yarı klasik yörünge atlama metodunu kullanarak $N(^2D) + H_2(X^1\Sigma_g^+) \rightarrow NH(X^3\Sigma^- + a^1\Delta) + H(^2S)$ reaksiyon sisteminde RT etkinin rolünü incelemişlerdir (Santaro vd., 2002). Hesaplamalar sonucunda, RT etkinin çarpışma enerjisinin ve H_2 molekülünün artan titreşim durumuna bağlı olarak arttığını ve taban potansiyel enerji yüzeyinde X^2A'' başlayan yörüngeler için RT etkinin ihmal edilebileceğini fakat uyarılmış potansiyel enerji yüzeyinde A^2A' başladığı durumlarda ise RT etkinin önemli olduğunu göstermişlerdir. (Santaro vd., 2002).

Defazio ve Petrongolo, bariyere sahip $N(^2D) + H_2 \rightarrow NH + H$ reaksiyonu için taban ve uyarılmış elektronik durumlarda CS metodunu kullanarak, BO ve RT teorilerini çalışmışlardır. H_2 molekülünün uyarılmış dönme kuantum durumlarında RT teorisinin reaksiyon kinetikleri üzerindeki etkisini incelemişlerdir. Elde ettikleri sonuçlarda, RT etkileşimlerinin taban elektronik durumunda çok önemli olmadığını ancak uyarılmış elektronik durumlarda reaksiyonunun işleyişini önemli şekilde etkilediğini ortaya çıkarmışlardır (Defazio ve Petrongolo, 2006). Daha sonra, $N(^2D) + H_2 \rightarrow NH(X^3\Sigma^- + a^1\Delta) + H(^2S)$ reaksiyonunu taban ve uyarılmış elektronik durum arasındaki RT etkileşimini CC etkisini de kullanarak incelemişlerdir (Defazio ve Petrongolo, 2007). Yapılan her iki çalışmada CC ve CS metotlarıyla elde edilen reaksiyon kinetikleri karşılaştırılmıştır. Her iki metodunda sonuçları karşılaştırıldığında yüksek enerjilerde çok fazla benzerlik olmadığı görülmüştür. Yaptıkları çalışmada RT teoride CC etkisinin yüksek enerjilerde önemli olduğunu belirtmişlerdir ((Defazio ve Petrongolo, 2007).

Gamallo ve arkadaşları $N(^2D) + H_2(X^1\Sigma_g^+) \rightarrow NH(X^3\Sigma^-) + H(^2S)$ reaksiyonunda NH_2 molekülünün X^2B_1 taban ve A^2A_1 uyarılmış elektronik durumları arasındaki etkileşimleri tüm CC terimlerini dikkate alarak reaksiyon kinetiklerini BO ve RT metotlarıyla

hesaplamışlardır. RT-CC hesaplamalarında bilgisayar hafızası ve zaman ihtiyacının fazla olmasından dolayı hesaplamalarda interpolasyon yöntemini kullanmışlardır (Gamallo vd., 2008). BO-CC ve RT-CC sonuçlarının karşılaştırılmasıyla uyarılmış elektronik durumun ve RT etkinin önemi vurgulanmıştır. H_2 molekülünün farklı dönme kuantum durumları için elde edilen tesir kesiti değerleri, $j_0=0$ kuantum durumunda taban potansiyel enerji yüzeyindeki BO ve RT sonuçlarının uyumlu ve uyarılmış durumdaki tesir kesiti değerinden daha büyük değerlere sahip olduğu görülmüştür. H_2 molekülünün uyarılmış dönme kuantum durumlarında ($j_0=1, 2, 3$) ise taban durumundaki RT tesir kesiti değerlerinin azaldığı, uyarılmış durumdaki tesir kesiti değerlerinin ise arttığı ortaya çıkmıştır. Elde edilen termal hız sabiti değerlerinin mevcut deneysel sonuçlarla karşılaştırılmasında, 300 K oda sıcaklığındaki termal hız sabiti değerlerinin birbiriyle uyumlu olduğu görülmüştür (Gamallo vd., 2008).

2009 yılında Gamallo ve Defazio $N(^2D)+HD(^1\Sigma^+)\rightarrow ND(^3\Sigma^-)+H(^2S)$ ve $N(^2D)+HD(^1\Sigma^+)\rightarrow NH(^3\Sigma^-)+D(^2S)$ farklı reaksiyon kanalları için zamana bağlı reel dalga paketi metodunu kullanarak taban X^2A'' ve uyarılmış A^2A' potansiyel enerji yüzeylerinde BO ve RT reaksiyon kinetiklerini hesaplamışlardır. RT sonuçlarıyla, BO- X^2A'' sonuçlarını karşılaştırarak her iki reaksiyon kanalında RT ve CC etkileşimlerinin rolünü, termal hız sabiti ve reaksiyon dinamikleri üzerinde uyarılmış elektronik durumun önemini ele almışlardır (Gamallo ve Defazio, 2009). Reaksiyona giren HD molekülünün dönme kuantum durumlarında, taban ve uyarılmış potansiyel enerji yüzeyindeki RT dalga paketi yoğunluğunu göstererek, her iki reaksiyon kanalındaki ürünlerin oluşum hızları hakkında bilgiler verilmiştir. RT etkinin uyarılmış potansiyel enerji yüzeyinde yayılımın başlamasıyla daha önemli olduğu ortaya çıkmaktadır. Her iki reaksiyon kanalı için elde edilen termal hız sabiti değerleri deneysel verilerle karşılaştırılmış özellikle oda sıcaklığı 300 K değerinde BO sonuçlarıyla yapılan karşılaştırmada RT reaksiyon hızı değerlerinin daha büyük olduğu ve toplam reaksiyon hızına RT etkinin katkısının daha fazla olduğuna dikkat çekmişlerdir. Böylece yüksek sıcaklıklarda ve reaksiyona giren molekülün uyarılmış elektronik ve dönme kuantum durumlarında RT etkinin daha önemli olduğunu göstermişlerdir (Gamallo ve Defazio, 2009).

Lin vd., $N(^2D)+H_2\rightarrow NH(X^3\Sigma^-)+H$ reaksiyonu için CC terimlerini dikkate alarak X^2A'' ve A^2A' potansiyel enerji yüzeyleri arasındaki RT etki ve RT etki olmadan sadece X^2A'' taban elektronik durumunda BO metoduyla reaksiyon kinetiklerini hesaplamışlardır.

Özellikle A^2A' uyarılmış potansiyel enerji yüzeyinde önemli etkiye sahip olan RT etkileşiminin diferansiyel ve integral tesir kesitlerine olan etkisini incelemişlerdir. $J=0$ kuantum durumunda elde edilen reaksiyon ihtimaliyetlerinde reaksiyonun bariyere sahip olmasından dolayı bir eşik değer gözlenmektedir ve bu eşik değer merkezci enerji bariyerinden dolayı artan J değerleriyle birlikte yüksek enerjilere doğru kaymaktadır. Reaksiyonda oluşan ürün molekülünün farklı dönme ve titreşim kuantum durumlarında elde edilen integral ve diferansiyel tesir kesitlerinde RT etkileşiminin daha önemli ve etkili olduğu, reaktiviteyi bazı kuantum durumlarında özellikle arttırdığı ortaya çıkmaktadır (Lin vd., 2010).

$NH(a^1\Delta)+H'$ reaksiyonunun A^2A_1 ve X^2B_1 potansiyel enerji yüzeylerinde gerçekleşen farklı reaksiyon kanalları için RT ve CC etkileri kullanılarak reaksiyon kinetikleri hesaplanmıştır (Defazio vd., 2010). Bu çalışmada adyabatik olmayan etkileşimler yeni iki reaksiyon kanalının oluşmasıyla, $N(^2D)+H_2(X^1\Sigma_g^+)$ depletion, $NH'(a^1\Delta^-)+H(^2S)$ değişim, $NH(X^3\Sigma^-)+H(^2S)$ quenching, $NH'(X^3\Sigma^-)+H(^2S)$ değişim+quenching şeklinde tanımlanan dört farklı reaksiyon kanalı incelenmiştir. Reaksiyon ihtimaliyetleri, tesir kesitleri, hız sabitleri hesaplanmış ve RT sonuçları mevcut BO, deneysel ve yarı klasik verilerle karşılaştırılmıştır. Depletion ve Değişim reaksiyonları için elde edilen sonuçlar BO sonuçlarından daha büyüktür. Özellikle düşük enerjilerde, tesir kesitleri yarı klasik sonuçlardan daha büyük değerlere sahiptir. Depletion reaksiyonu için elde edilen reaksiyon hız değeri deneysel sonuçlarla uyum içerisindedir, 200 K- 500 K aralığında hesaplanan reaksiyon hızı değerlerinde depletion ve değişim reaksiyon hızlarının sıcaklığa bağlı olarak arttığı ,quenching ve değişim+quenching reaksiyonlarının azaldığı gösterilmiştir (Defazio vd., 2010).

$C(^1D)+H_2$ reaksiyon sisteminin farklı elektronik durumlarında Coriolis terimleri ve RT etkisi dahil edilerek reel dalga paketi kullanılarak reaksiyon ihtimaliyetleri, tesir kesitleri ve termal hız sabitleri hesaplanmıştır (Defazio vd., 2011). Taban ve uyarılmış elektronik durumdaki elde edilen reaksiyon ihtimaliyetleri karşılaştırıldığında artan J ye bağlı olarak eşik değerın yüksek enerjilere doğru kaydığı ve BO ve RT sonuçlarının kıyaslanmasıyla RT değerlerindeki eşik değer artışının daha fazla olduğu gösterilmiştir. Bu durum RT efektif potansiyelinin $J=0$ kuantum durumunda CH_2 molekülünün sahip olduğu RT bariyer yüksekliğinin artan J değerleriyle daha büyük olmasından kaynaklanmaktadır. Reaksiyon ihtimaliyetleri farklı dönme kuantum durumlarında K_0 açısal momentum iz düşüm kuantum sayısına bağlı olarak karşılaştırılmış ve ihtimaliyetlerin K_0 değerlerinin yüksek değerlerinde

daha büyük olduğu gösterilmiştir. Düşük çarpışma enerjilerinde reaksiyon ihtimaliyetlerinde daha büyük ve daha keskin rezonans yapılar ortaya çıkmaktadır. Bu durum, $C(^1D)+H_2$ reaksiyonunun ekzotermikliğinin düşük olması ve CH_2 kompleks bileşiğinin uzun ömürlü olmasından kaynaklanmaktadır. Farklı dönme kuantum durumlarında elde edilen tesir kesitleri karşılaştırıldığında $j_0=0$ durumunda 0.01 eV değerinde bir eşik değeri gösterirken, artan j_0 değerleriyle birlikte eşik değeri daha düşük enerji değerlerine doğru kaymaktadır bu durum reaksiyonun bariyersiz olmasından kaynaklanmaktadır (Defazio vd., 2011)..

$CH(X^2\Pi)+H(^2S)\rightarrow C(^3P)+H_2(X^1\Sigma_g^+)$ ve $CH(X^2\Pi)+H(^2S)\rightarrow CH'(X^2\Pi)+H(^2S)$ reaksiyon sistemleri için taban durum ve uyarılmış elektronik durumların rolünü göstermek için X^3A'' taban elektronik durumunda BO kuantum dinamiği hesaplamalarını yapmışlardır (Gamallo vd., 2012). CH_2 molekülünün korelasyon diyagramında adyabatik ve adyabatik olmayan etkileşimler gösterilerek BO ve spin- yörünge (SO) ve RT etkiler dikkate alınarak her iki reaksiyon için reaksiyon ihtimaliyetleri ve tesir kesitleri ve hız sabitleri hesaplanmıştır (Gamallo vd., 2012). X^3A'' , a^1A' ve b^1A'' bağlaşımlı yüzeyler için adyabatik ve adyabatik olmayan hesaplamalar yaparak düşük enerjilerde reaksiyonun taban durum potansiyel enerji yüzeyinde X^3A'' daha baskın olarak oluşmasından dolayı uyarılmış elektronik durumun ve etkileşimlerinin $CH(X^2\Pi)+H(^2S)\rightarrow C(^3P)+H_2(X^1\Sigma_g^+)$ reaksiyon kanalı için ihmal edilebilir olduğunu göstermişlerdir. a^1A' ve b^1A'' uyarılmış durumlar arasındaki RT etkileşiminin $CH(X^2\Pi)+H(^2S)\rightarrow CH'(X^2\Pi)+H(^2S)$ değişim reaksiyonunda etkili olduğunu göstermişlerdir. Elde edilen sonuçlarda Değişim reaksiyonunun daha düşük değerlere sahip olması $^3\Pi-^3\Sigma$ elektronik durumlar arasındaki konik kesitlerden kaynaklanmaktadır. Sadece taban durumda elde edilen termal hız sabitlerine ait sonuçlar QCT sonuçlarıyla karşılaştırıldığında uyumlu fakat uyarılmış durumların dâhil edilmesiyle uyumun bozulduğu ortaya çıkmıştır.

Elektronik duruma bağlı olarak lineer bir molekülde RT etkinin incelenmesi etkili bir efektif Hamiltonyenin tanımlanmasıyla sağlanmaktadır (Brown,2003). Denklem (2.60)' da tanımlanan Hamiltonyen ifadesindeki açısız kinetik enerji terimini RT etkide dikkate alınarak yeniden tanımlanırsa;

$$\hat{T}(\theta) = (B+b)\hat{j}^2 + B(\hat{J}^2 - 2\hat{J}_z^2 - \hat{J}_+ \hat{J}_- - \hat{J}_- \hat{J}_+) + \left(\frac{B+b}{\sin^2 \theta} - B \right) (\hat{L}_z^2 - 2\hat{J}_z \hat{L}_z) \quad (2.69)$$

olarak elde edilir (Petrongolo, 1998; Defazio ve Petrongolo, 2006; Defazio vd., 2010). Burada, B ve b dönme katsayıları çekirdek ve elektron koordinatlarına ve indirgenmiş kütlelerine bağlı olarak

$$B = \frac{1}{2\mu_R \mathbf{R}^2} \quad b = \frac{1}{2\mu_r \mathbf{r}^2} \quad (2.70)$$

şeklinde gösterilir. Denklem (2.69)' de $\frac{B+b}{\sin^2 \theta} \hat{J}_z \hat{J}_z$ terimi molekül lineer durumdayken elektronik durumların iki bileşeninin etkileşmesiyle oluşan RT etkiye neden olmaktadır (Petrongolo, 1988; Nakamura ve Kato, 2000; Chu vd., 2009). RT etkinin $\hat{L}_z$ operatörü cinsinden matris elemanları

$$\langle \sigma' | \hat{L}_z | \sigma \rangle = \delta_{\sigma', -\sigma} \sigma i L_{\sigma\sigma}, \quad \langle \sigma' | \hat{L}_z^2 | \sigma \rangle = \delta_{\sigma', \sigma} \sigma i L_{\sigma\sigma}^2 \quad (2.71)$$

olarak ifade edilir. $L_{\sigma'\sigma} = L_{\sigma\sigma'}$ ve $L_{\sigma\sigma}^2$ çekirdek Jacobi koordinatların reel fonksiyonları olarak tanımlanır ve lineerlik durumunda sırasıyla A ve A^2 ifadelerine eşittir (Defazio vd., 2010, Defazio vd., 2011). Burada A spin durumlarının ihmal edildiği elektronik açısal momentum kuantum sayısını temsil etmektedir ve lineer durumdaki moleküllerin sırasıyla $\Sigma, \Pi, \Delta \dots$ elektronik durumları için $A=0, 1, 2, \dots$ şeklinde değerler almaktadır. σ adyabatik elektronik durum için pariteyi göstermektedir. $K=A$ durumunda çekirdeklerin açısal momentumunun z bileşeni sıfır olduğundan K (toplam) ile A (elektronik) arasında herhangi bir ilişki bulunmamaktadır. Denklem (2.71)' de tanımlanan $\hat{L}_z$ matris elemanı,

$$\langle \sigma' | \hat{L}_z | \sigma \rangle = \delta_{\sigma', -\sigma} \sigma i L_{\sigma\sigma} \cos \alpha \quad (2.72)$$

şeklinde ifade edilir. Sistemin toplam paritesine ($p = \pm 1$) bağlı olarak Hamiltonyen ifadesi elektronik, açısal ve dönme simetrisine göre $\sigma^{1/2} |\sigma\rangle |jK\rangle |K\sigma p\rangle$ ifadesiyle gösterilebilir. Burada $|jK\rangle$ ilgili Legendre durumlarını, $|K\sigma p\rangle$ uygun simetrideki Wigner durumlarını

temsil eder ve $K \geq 0$ durumu $\hat{J}_z$ toplam açısal momentumun öz değeridir. Bu durumda Hamiltonyenin rotasyonel gösterimi,

$$\begin{aligned}
\left| K' \sigma' p \right| \hat{H} \left| K \sigma p \right\rangle &= \delta_{\sigma' \sigma} \\
&\left\{ \delta_{K'K} \left[B(J(J+1) - 2K^2) + \frac{B+b}{\sin^2 \theta} K^2 + \frac{B \cos^2 \theta + b}{\sin^2 \theta} \hat{L}_z^2 + \hat{H}^{el} + \hat{T}^{rad} + \hat{T}^{ang} \right] \right. \\
&+ \delta_{K'K+1} B(1 + \delta_{K0})^{1/2} \lambda_{JK}^+ \left(K \cot \theta - \frac{\partial}{\partial \theta} \right) \\
&+ \delta_{K'K-1} B(1 + \delta_{K1})^{1/2} \lambda_{JK}^- \left(K \cot \theta + \frac{\partial}{\partial \theta} \right) \Big\} \\
&- \delta_{\sigma', -\sigma} \left[\delta_{K'K} 2K \frac{B \cos^2 \theta + b}{\sin^2 \theta} \hat{L}_z + \delta_{K'K+1} (1 + \delta_{K0})^{1/2} B \lambda_{JK}^+ \hat{L}_z \cot \theta \right. \\
&\left. + \delta_{K'K-1} (1 + \delta_{K1})^{1/2} B \lambda_{JK}^- \hat{L}_z \cot \theta \right] \quad (2.73)
\end{aligned}$$

şeklinde ifade edilir. Burada $\lambda_{JK}^\pm = [j(j+1) - K(K \pm 1)]^{1/2}$ olarak tanımlanır. Denklem (2.73) deki matris elemanlarını hesaplamak için $\sigma^{1/2} |e\sigma\Lambda\rangle$ elektronik durumlarındaki titreşim ve dönme bağlaşım durumlarının bilinmesi gerekir. Bu dönme ve titreşim bağlaşım durumları

$$L_{e' \sigma' \Lambda', e \sigma \Lambda} = \langle e' \sigma' \Lambda' | \hat{L} | e \sigma \Lambda \rangle \quad (2.74)$$

$$U_{e' \sigma' \Lambda', e \sigma \Lambda} = \delta_{\sigma' \sigma} \langle e' \sigma' \Lambda' | \hat{H}^{el} | e \sigma \Lambda \rangle \quad (2.75)$$

$$g_{e' \sigma' \Lambda', e \sigma \Lambda} = \delta_{\sigma' \sigma} \left\langle e' \sigma' \Lambda' \left| \frac{\partial}{\partial \mathbf{R}} \right| e \sigma \Lambda \right\rangle \quad (2.76)$$

$$h_{e' \sigma' \Lambda', e \sigma \Lambda} = \delta_{\sigma' \sigma} \left\langle e' \sigma' \Lambda' \left| \frac{\partial^2}{\partial \mathbf{R}^2} \right| e \sigma \Lambda \right\rangle \quad (2.77)$$

şeklinde tanımlanır. Burada L , elektronik dönme bağlaşımı, U adyabatik gösterimde potansiyel enerji yüzeyi ya da diyabatik gösterimde elektronik bağlaşım olarak tanımlanır ve elektronik bağlaşımında simetriktr. g ve h terimleri ise titreşim bağlaşımalarını ifade eder. L ve g terimleri antisimetriktr. Çünkü $\hat{L}$ hermityen operatörü $|e\sigma\Lambda\rangle$ durumları üzerinde reel matris elemanlarına sahiptir ve bu durumlar ortonormaldir. Tüm matris elemanları analitik ifadeye sahip değildir ve bu nedenle elektronik yapının incelenmesi doğru bir teknik aracılığıyla hesaplanma yapmayı gerektirir. Böylece Hamiltonyen operatörünün dönme elektronik matris elemanları

$$\begin{aligned}
\left\langle \sigma'^{\frac{1}{2}}(\sigma') \left| \langle j'K' | \langle K'\sigma'p | \hat{H} | K\sigma p \rangle \right| jK \right\rangle \sigma'^{\frac{1}{2}}(\sigma) &= \delta_{\sigma\sigma'} \left\{ \delta_{K'K} \left[\delta_{jj'} (\hat{T}^{rad} + (B+b)j(j+1) \right. \right. \\
&+ B(J(J+1) - 2K^2)) + \langle j'K | \frac{B \cos^2 \theta + b}{\sin^2 \theta} L_{\sigma'\sigma}^2 \cos^2 \alpha + V_\sigma | jK \rangle \left. \right] \\
&- \delta_{jj'} B \left[\delta_{K',K+1} (1 + \delta_{K0})^{\frac{1}{2}} \lambda_{JK}^+ \lambda_{jK}^+ + \delta_{K',K-1} (1 + \delta_{K1})^{\frac{1}{2}} \lambda_{JK}^- \lambda_{jK}^- \right] \left. \right\} \\
&- \delta_{\sigma',-\sigma} \left[\delta_{K'K} 2K \langle j'K | \frac{B \cos^2 \theta + b}{\sin^2 \theta} L_{\sigma'\sigma} \cos \alpha | jK \rangle \right. \\
&+ \delta_{K',K+1} (1 + \delta_{K0})^{\frac{1}{2}} B \lambda_{JK}^+ \langle j', K+1 | L_{\sigma'\sigma} \cos \alpha \cot \theta | jK \rangle \\
&+ \delta_{K',K-1} (1 + \delta_{K1})^{\frac{1}{2}} B \lambda_{JK}^- \langle j', K-1 | L_{\sigma'\sigma} \cos \alpha \cot \theta | jK \rangle \left. \right] \quad (2.78)
\end{aligned}$$

olarak yazılmaktadır. Burada V_σ , $|\sigma\rangle$ durumu için tanımlanan potansiyel enerji yüzeyidir. Denklem elektronik durum üzerinde diyagonal ve diyagonal olmayan iki farklı RT etkiyi göstermektedir.

$\sigma' = \sigma$ olması durumunda, denklemdeki ikinci terimden dolayı diyagonal RT etki oluşmaktadır ve

$$V_{\sigma}^{eff} = \frac{B \cos^2 \theta + b}{\sin^2 \theta} L_{\sigma'\sigma}^2 \cos^2 \alpha + V_{\sigma} \quad (2.79)$$

şeklinde tanımlanan $\hat{L}_z^2$ matris elemanını içeren efektif potansiyele bağlıdır. $\sigma' = -\sigma$ olduğunda ise Denklem (2.78)' deki son üç terim elektronik durumlar arasındaki RT bağlaşımını tanımlamaktadır. Bu terimlerden birincisi diyagonal K terimlerini son ikisi ise CC etkileşmelerini temsil etmektedir. Ayrıca bu şekilde tanımlanan RT bağlaşımı lineer durumdan farklıdır ve dik geometrilere minimum olur.

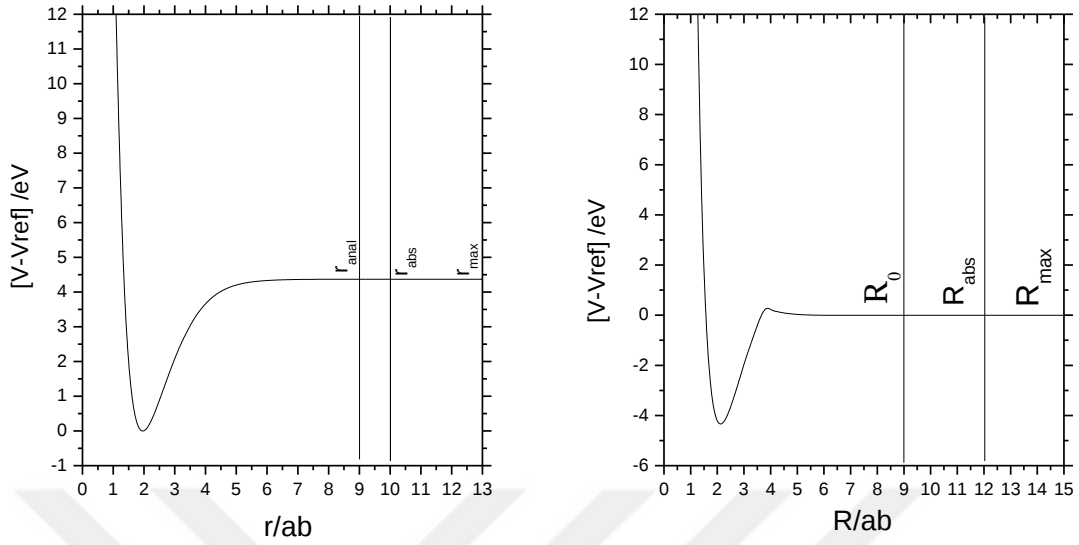
RT için elde edilen efektif Hamiltonyen ifadesi Centrifugal terim $\frac{1}{2\mu_R R^2} (J(J+1) - 2K^2)$ ve $\Delta K = \pm 1$ teriminden dolayı diyagonal olmayan CC terimlerini kapsamaktadır. Tanımlanan bu denklemler adyabatik ya da diyabatik gösterimde herhangi bir molekül yapısı içerisinde iki ya da daha fazla elektronik durumun etkileşmesini incelemek için kullanılmaktadır. Ayrıca aynı pariteye sahip iki elektronik durumu temsil eden iki adyabatik potansiyel yüzeylerinin kesişim noktasında titreşim bağlaşımları çok büyük olmaktadır. Bu durum kesişim noktasında titreşim hareketini engelleyen çok yüksek bir potansiyel bariyerinin olduğunu göstermektedir. Bunun yanı sıra bu titreşim terimlerinden bazılarının minimize edildiği adyabatik gösterimde büyük elektronik etkileşimler olmaktadır.

3. SONUÇ VE TARTIŞMA

Bu tez çalışmasında, ilk olarak $ND(a^1\Delta)+D'(^2S)$ reaksiyon sisteminde BO yaklaşımı kullanılarak ND_2 molekülünün uyarılmış (A^2A_1) potansiyel enerji yüzeyi üzerinde oluşan değişim (Exchange) ve depletion-A reaksiyonları için CC etkileşim metodu ile BO-CC reaksiyon kinetikleri hesaplamaları yapılmıştır. Daha sonra BO yaklaşımının ihlal edildiği, molekülün taban (X^2B_1) ve uyarılmış (A^2A_1) potansiyel enerji yüzeyleri arasındaki adyabatik olmayan etkileşimler (RT ve CC etkileşimleri) dikkate alınarak reaksiyon sürecinde her iki potansiyel enerji yüzeyinde de oluşan farklı reaksiyon kanalları için RT- CC reaksiyon kinetikleri hesaplanmıştır. ND_2 molekülünün titreşim kuantum durumu $v_0=0$, dönme kuantum durumu $j_0=2, 3, 4, 5, 6$ ve toplam açısal momentum kuantum sayısı $J=0$ 'dan $J=50$ 'ye kadar olan tüm kuantum durumları için reel dalga paketi ve akı analizi metotları kullanılarak reaksiyon kinetikleri elde edilmiştir.

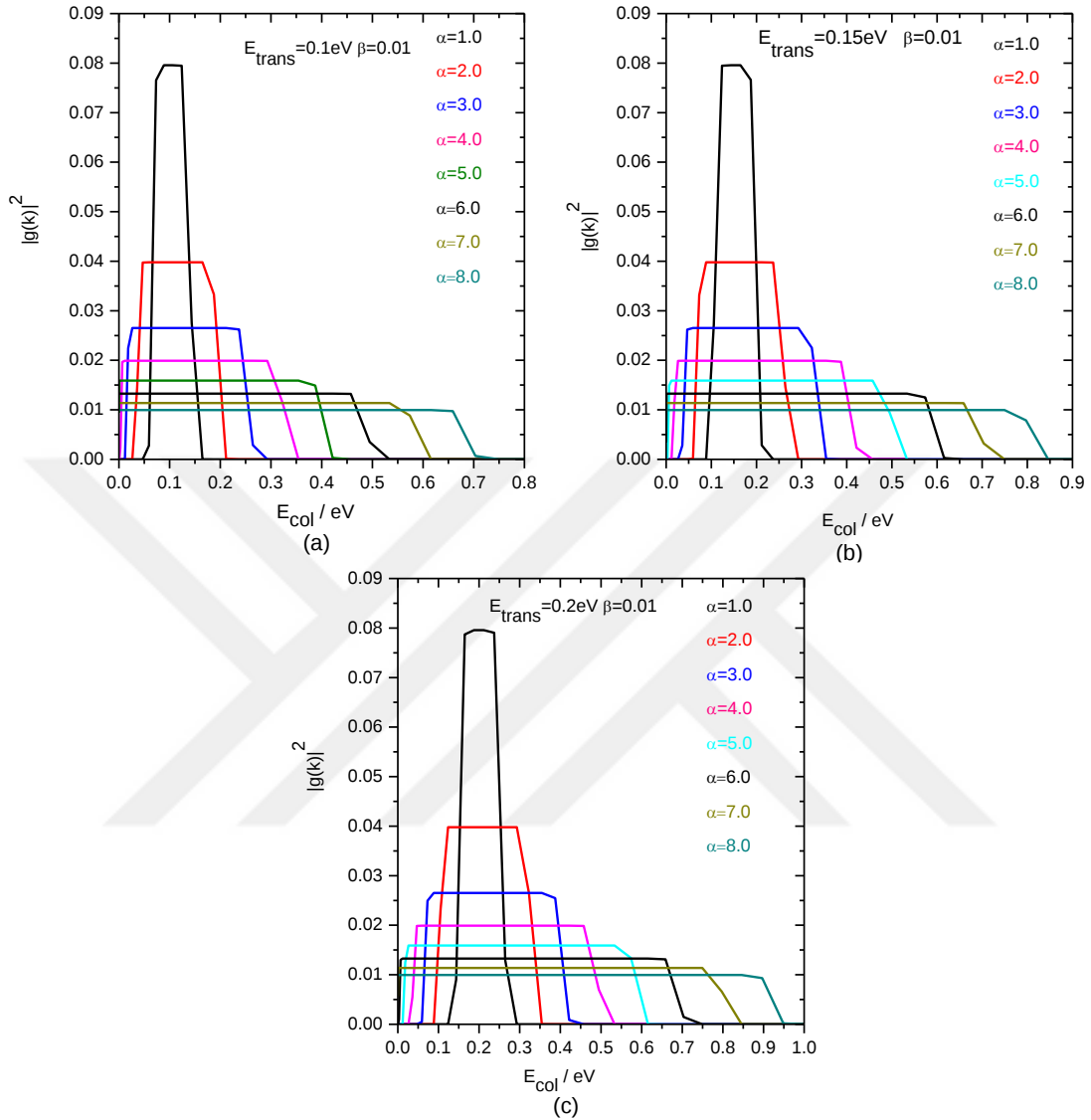
3.1. Atom Molekül Etkileşmelerinin Kuantum Mekaniksel Olarak İncelenmesinde Hesaplama Girdilerinin Belirlenmesi

Herhangi bir atom molekül etkileşmesinin kuantum mekaniksel olarak incelenebilmesi için ilk önce sistemin potansiyel enerji yüzeylerinin belirlenmesi ve bu potansiyel enerji yüzeylerinde ilgili gridlerin ve analiz noktalarının uygun bir şekilde tanımlanarak detaylı olarak test edilmesi gerekir. Yapılan test çalışmaları sonucunda hesaplamalar için gerekli parametreler atomik birim (a.b.) cinsinden belirlenir. Şekil 3.1' de giriş ve ürün reaksiyon kanalları için elde edilen potansiyel enerji yüzeyleri ve bu yüzeyler üzerindeki grid ve analiz noktaları gösterilmektedir. Şekillerde potansiyel enerji yüzeyi üzerindeki R koordinatının değeri 1 a.b.' den 15 a.b. değerine kadar 139 grid noktası, r koordinatı ise 1 a.b.' den 13 a.b. değerine kadar 139 grid noktası olacak şekilde grid oluşturulmuştur. R koordinatı yönünde $R_0=9$ a.b. olduğu noktaya başlangıç dalga fonksiyonu yerleştirilmiştir. r koordinatı boyunca dalga fonksiyonunun analizinin yapıldığı nokta $r = 9$ a.b. olarak seçilmiştir. Grid sonlarında dalga fonksiyonunun yansımalarını engellemek için dalga fonksiyonuna uygulanan yok edici potansiyel R koordinatında 12 a.b. ve r koordinatı üzerinde 10 a.b. noktalarına yerleştirilmiştir.



Şekil 3. 1. Reaksiyon giriş ve ürün kanallarındaki potansiyel enerji fonksiyonu ve grid noktaları

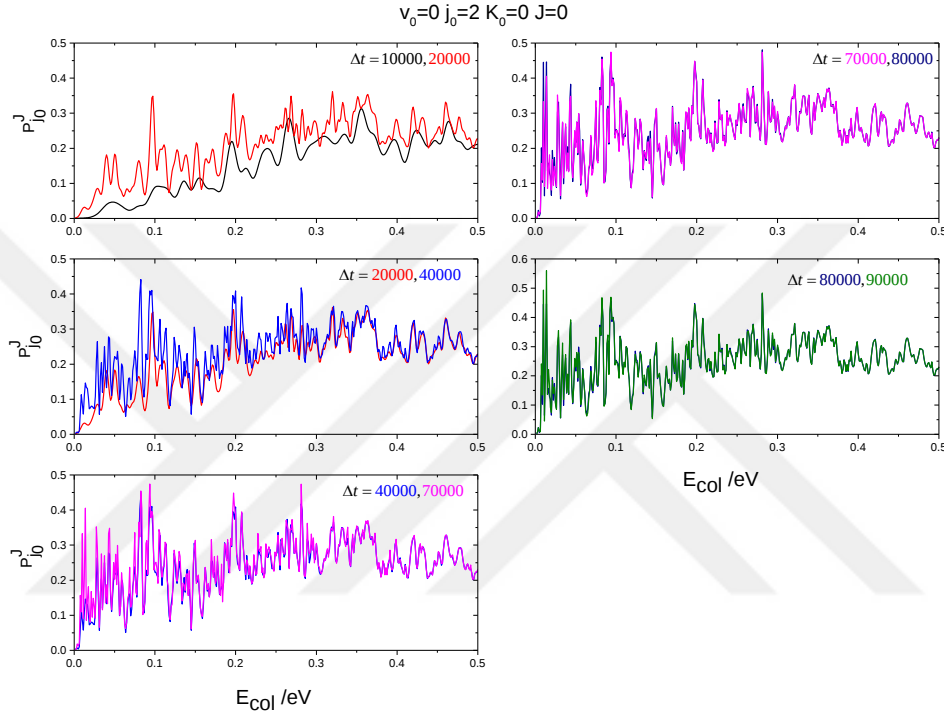
Şekil 3.1’ de gösterilen grid üzerinde, tanımlanan dalga fonksiyonunun seçilen enerji aralığında düzenli bir yayılım göstermesi ve diğer enerji bölgelerinde genliğinin sıfır olması gerekmektedir. Başlangıç dalga fonksiyonunun bu şartlara uygun olacak şekilde tanımlanabilmesi için yapılan test çalışmalarında elde edilen sonuçlar Sinüs dalga fonksiyonunun enerjisine ve yayılma parametrelerine göre değişimi Şekil 3.2’ de gösterilmektedir. Şekillerde β parametresinin sabit değerlerinde α parametresinin değişmesiyle Sinüs dalga fonksiyonunun enerji aralığındaki dağılımının nasıl olduğu gösterilmektedir. α ’nın küçük değerlerinde dalganın dar bir dağılımı oluşurken α değeri arttıkça dalga fonksiyonu daha geniş bir enerji aralığında tanımlı olmaktadır. Bu tezde çalışılan enerji aralığı 0-0.5 eV çarpışma enerjisi olarak tanımlanmıştır ve Şekil 3.2 (b)’ de enerjisi 0.15 eV, $\alpha=6$ değerlerindeki tanımlı olan dalga fonksiyonu hesaplamalar için en uygun başlangıç dalga fonksiyonudur. Bunun sebebi, dalga fonksiyonunun seçilen enerji aralığında düzgün bir yayılım göstermesinin yanı sıra çarpışma enerjisinin küçük değerlerinde dahi belirli bir genliğe sahip olmasıdır.



Şekil 3. 2. Sinüs dalganın çarpışma enerjisi ve yayılma parametrelerine göre değişimi

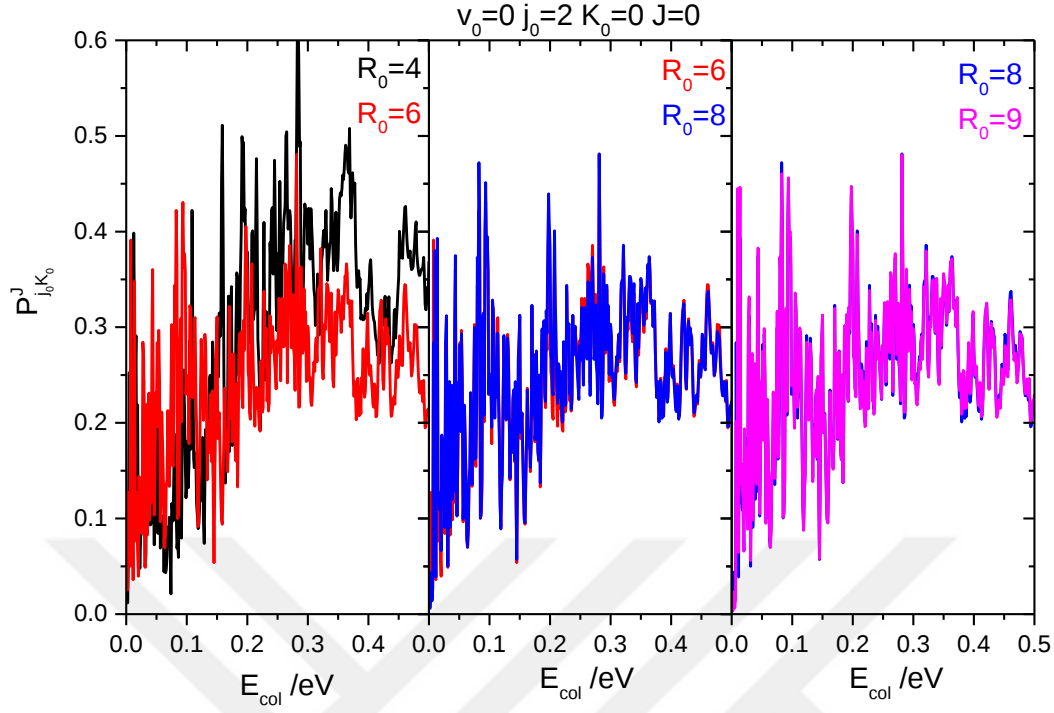
Hesaplamalarda kullanılan potansiyel enerji yüzeyi gridleri ve başlangıç dalga fonksiyonunun belirlenmesinden sonra dalga fonksiyonunun potansiyel enerji yüzeyi üzerinde farklı zaman dilimlerinde yayılımı sağlanarak hesaplamalar için uygun yayılım zaman değeri belirlenmektedir. Başlangıç dalga fonksiyonunun toplam yayılım zamanının (Δt) 10000, 20000, 40000, 70000, 80000 ve 90000 değerlerinde dalga fonksiyonunun yayılımı yapılarak elde edilen reaksiyon ihtimaliyet değerleri Şekil 3.3' te gösterilmektedir. Şekilde düşük yayılım zamanları için elde edilen sonuçların uyumlu olmadığı görülmektedir. Yayılım zamanının 70000 ve üzeri olduğu durumlarda ihtimaliyet değerleri birbiriyle daha uyumlu olmaktadır. Özellikle $\Delta t = 80000$ için elde edilen sonuçların hem 70000 hem de

90000 olduğu durumlarla uyumlu olması $\Delta t = 80000$ değerinde yakınsaklığın elde edildiğini göstermektedir. İhtimaliyet değerlerinde keskin piklerin ve rezonans yapıların fazla olması yakınsaklığın elde edilmesi için uzun yayılım zamanının kullanılmasını gerektirmektedir (Shen vd., 2015). Bu sonuçlar doğrultusunda tez çalışmalarında $\Delta t = 80000$ alınarak hesaplamalar yapılmıştır.



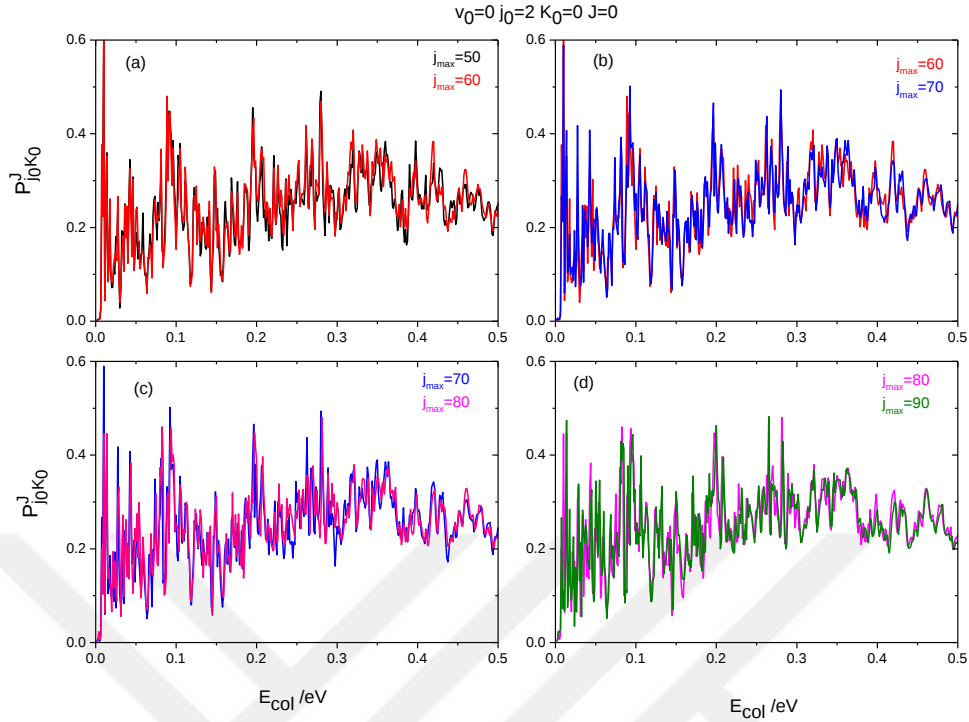
Şekil 3. 3. Farklı yayılım zamanlarında elde edilen reaksiyon ihtimaliyetleri

Şekil 3. 4'te başlangıç dalga fonksiyonun Şekil 3. 1' de gösterilen farklı R_0 noktalarına yerleştirilmesiyle elde edilen reaksiyon ihtimaliyet değerleri gösterilmektedir. Şekilde $R_0=4$ ile $R_0=6$ için elde edilen sonuçlar arasında farklılıklar olduğu görülmektedir. $R_0=6$ ve $R_0=8$ durumlarında elde edilen sonuçlarda $R_0=6$ 'da elde edilen ihtimaliyet değerlerinin $R_0=4$ değerindeki sonuçlara göre daha uyumlu olduğu fakat yine de oluşan keskin piklerde tam bir uyuşma olmadığı görülmektedir. $R_0=8$ ve $R_0=9$ için elde edilen sonuçlara bakıldığında sonuçların birbirleriyle uyumlu olduğu ve $R_0=9$ değerinde yakınsaklığın daha fazla olduğu ortaya çıkmaktadır. Bu nedenle, tez çalışmasında $R_0=9$ konumuna başlangıç dalga fonksiyonu yerleştirilerek hesaplamalar yapıldı.



Şekil 3. 4. Başlangıç dalga fonksiyonunun farklı R_0 noktalarına yerleştirilmesiyle elde edilen reaksiyon ihtimaliyetleri

Şekil 3.5' te j_{max} ile gösterilen maksimum dönme açısall momentum kuantum sayısının farklı değerleri için elde edilen reaksiyon ihtimaliyetleri gösterilmektedir. Şekil 3.5 (a), (b) ve (c) deki ihtimaliyet değerlerinin karşılaştırılmasıyla düşük enerji aralığında oluşan rezonans yapıları arasında farklar olduğu görülmektedir. j_{max} değerinin artmasıyla $j_{max}=80$ ile $j_{max}=90$ için elde edilen sonuçların birbirleriyle daha uyumlu oldukları Şekil 3.5 (d)'de gösterilmektedir. Hesaplamalarda j_{max} değeri Hamiltonyendeki matris büyüklüğünü etkileyen bir parametre olduğundan zaman ve bilgisayar hafızası problemlerini en az seviyeye indirmek için yakınsaklığın elde edildiği $j_{max}=80$ değeri uygun değer olarak kullanılmıştır.



Şekil 3. 5. Farklı maksimum dönme açısıl momentum kuantum sayısı değerleri için elde edilen reaksiyon ihtimaliyetleri

3.2. $ND(a^1A) + D'(^2S)$ Reaksiyon İhtimaliyetlerinin İnterpolasyonla Hesaplama Yöntemi

Reaksiyon ihtimaliyetlerinin her bir kuantum durumu için hesaplanmasında özellikle RT-CC yöntemiyle J toplam açısıl momentum kuantum sayısının büyük değerlerinde işlemin sonuçlanması yaklaşık olarak 11-12 gün sürmektedir. Bu hesaplamalar TUBİTAK ULAKBİM'in son teknolojik bilgisayarlarında yapılmaktadır ve örneğin $J=50$ değeri için hesaplamalar yaklaşık olarak 12 gün, $J=40$ için 10 gün, $J=30$ için ise 7 gün sürmektedir. Hesaplamalar için gerekli olan bu zaman dilimi oldukça büyüktür ve tüm kuantum durumları için ayrı ayrı hesaplamaların yapıldığı durumlarda zaman kavramı büyük bir problem olabilmektedir. Bu tez çalışmasında, zaman konusunda hesaplama sıkıntısı yaşanmasına rağmen BO-CC hesaplamalarında tüm kuantum durumlarında hesaplamalar yapılmıştır fakat yukarıda teorisi anlatılan RT-CC hesaplamalarında sadece $j_0=2$ kuantum durumunda $K_0=0$, $K_0=1$ ve $K_0=2$ izdüşüm kuantum durumlarının tüm değerleri için $J = 0, 1, 2, 3, \dots, 50$ 'ye kadar tüm durumlarda reaksiyon ihtimaliyetleri hesaplanmıştır. Fakat $j_0=3, 4, 5$ ve 6 dönme kuantum durumları için J toplam açısıl momentum kuantum sayısının belirli

değerleri ($J = 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 20, 30, 40, 50$) için hesaplamalar yapılarak, bu değerler için elde edilen sonuçlar kullanılarak hesaplanmayan J değerleri interpolasyon yöntemiyle elde edilmiştir. Yapılan interpolasyon yönteminde artan J değerlerine bağlı olarak oluşan kaymalar

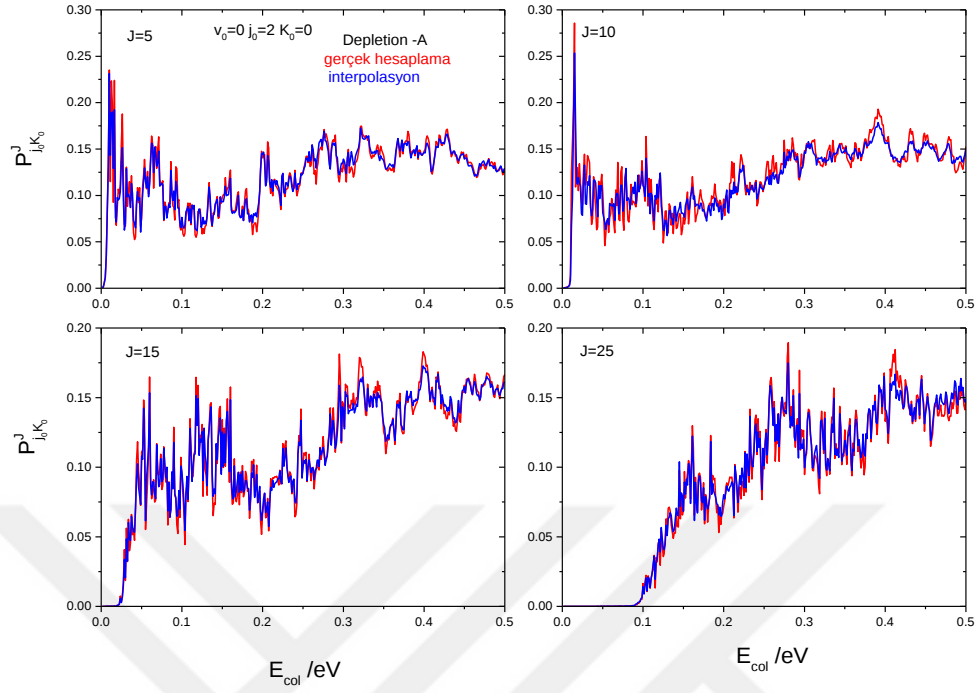
$$S_{j_0 K_0}^{Jp} = a_{j_0 K_0}^{Jp} J + b_{j_0 K_0}^{Jp} J^2 + c_{j_0 K_0}^{Jp} K_0^2 \quad (3.1)$$

ifadesiyle tanımlanmaktadır. Bu kaymalara bağlı olarak J ara değerleri

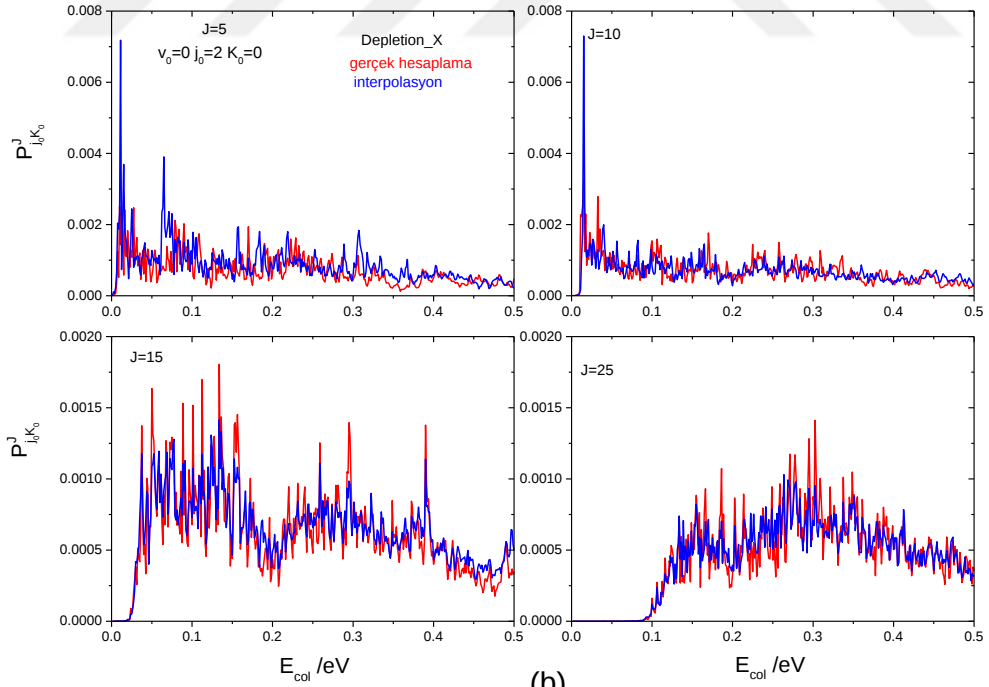
$$\begin{aligned} P_{e_0 j_0 K_0}^{Jp}(E_{col}) \approx & P_{e_0 j_0 K_0}^{J_1 p} \left[E_{col} - (S_{e_0 j_0 K_0}^{Jp} - S_{e_0 j_0 K_0}^{J_1 p}) \right] \frac{J_2 - J}{J_2 - J_1} \frac{1}{2} \\ & + P_{e_0 j_0 K_0}^{J_2 p} \left[E_{col} + (S_{e_0 j_0 K_0}^{J_2 p} - S_{e_0 j_0 K_0}^{Jp}) \right] \frac{J - J_1}{J_2 - J_1} \end{aligned} \quad (3.2)$$

şeklinde tanımlanan interpolasyon yöntemi ifadesiyle elde edilmiştir (Gamallo vd, 2008;).

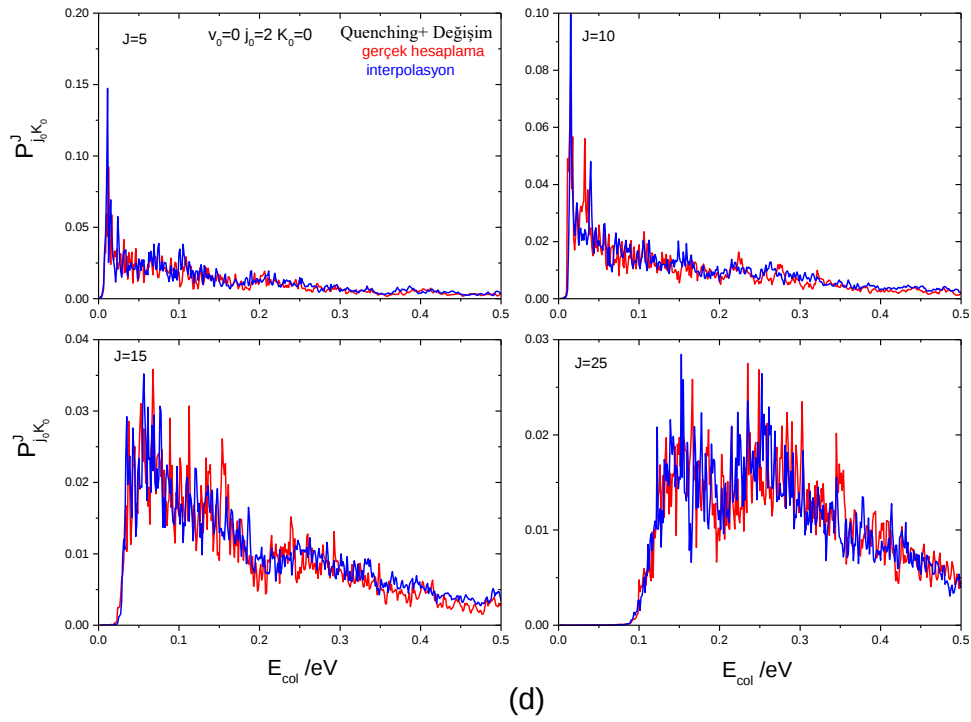
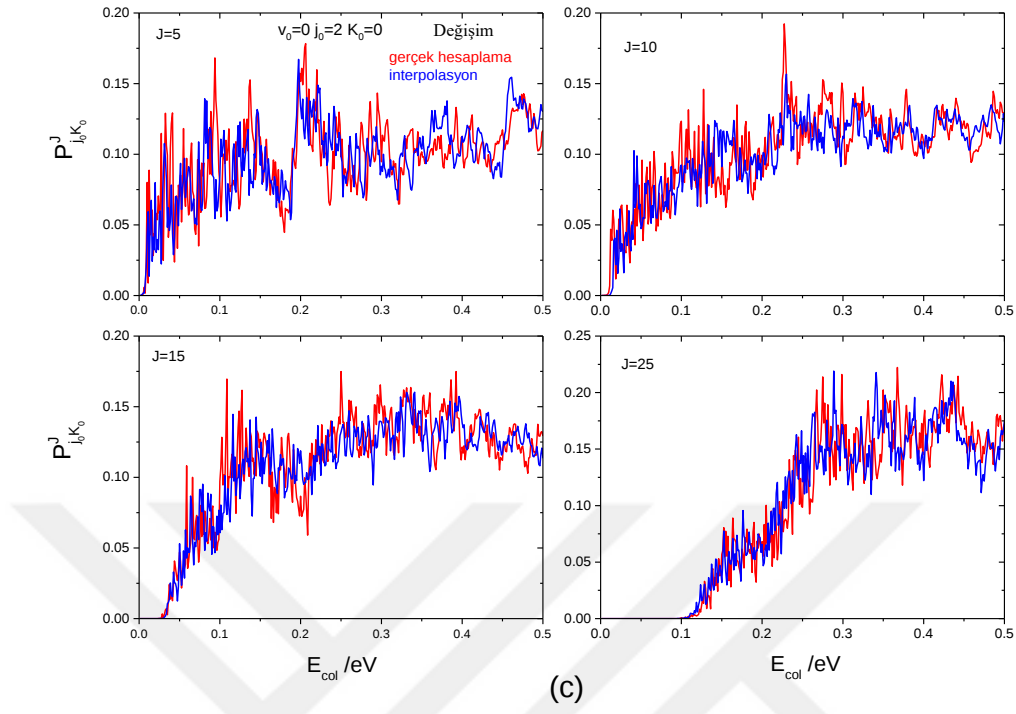
Yapılan interpolasyon hesaplamalarla elde edilen sonuçlarının doğruluğunu ve yakınsaklığını göstermek için $j_0=2$ kuantum durumunda elde edilen gerçek hesaplama sonuçlarıyla yapılan karşılaştırmalar Şekil 3.6' da gösterilmektedir. Şekil 3.6' da her bir reaksiyon kanalı için $j_0=2$ kuantum durumunda belirli toplam açısal momentum değerlerinde yapılan gerçek hesaplamalar ile interpolasyon yöntemiyle elde edilen ihtimaliyet sonuçlarının uyumlu olduğu görülmektedir.



(a)

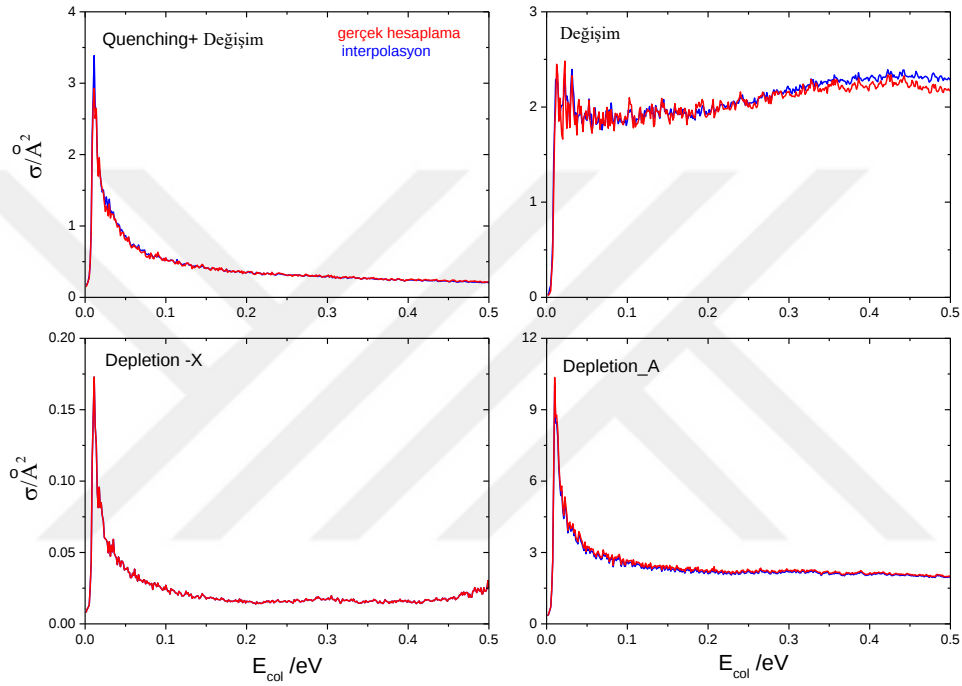


(b)

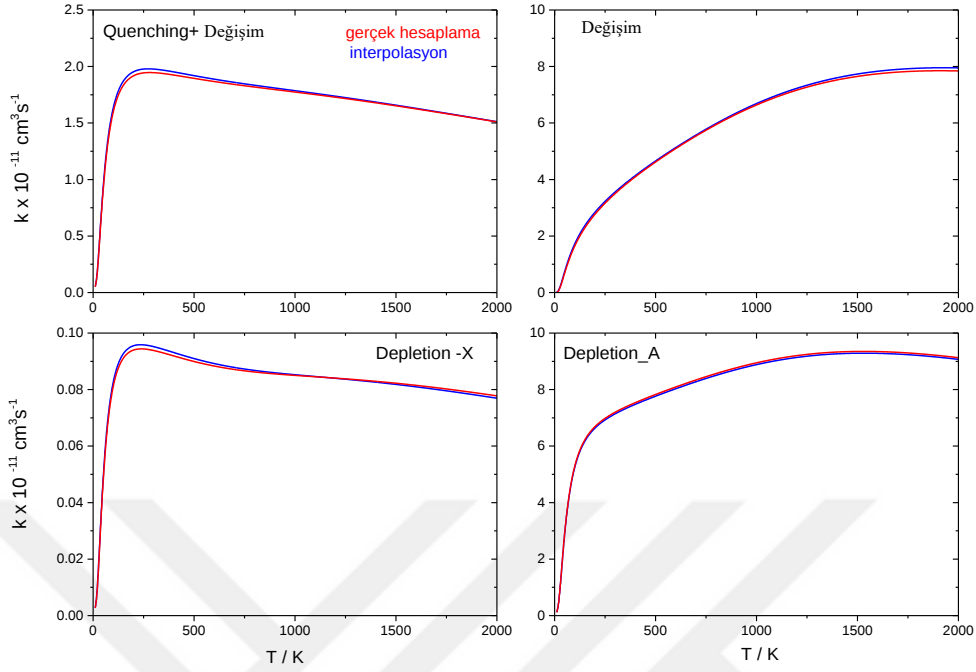


Şekil 3. 6. $j_0=2$ kuantum durumunda farklı reaksiyon kanallarında elde edilen gerçek hesaplama ile interpolasyon ihtimaliyet değerlerinin karşılaştırılması

Şekil 3.7 ve 3.8’ de sırasıyla $j_0=2$ kuantum durumu için tüm reaksiyon kanalları için elde edilen gerçek hesaplama ve interpolasyon tesir kesiti ve hız sabiti değerleri karşılaştırılmaktadır. Şekil 3.6’ da gösterilen ihtimaliyet değerlerinin uyumluluğu doğrultusunda beklenildiği gibi reaksiyon tesir kesitleri ve hız sabitleri gibi kinetik hesaplamaların sonuçlarının da birbirleriyle uyumlu olduğu Şekil 3.7 ve Şekil 3.8’ de görülmektedir.



Şekil 3. 7. $j_0=2$ kuantum durumunda gerçek hesaplama ile interpolasyon reaksiyon tesir kesiti değerlerinin karşılaştırılması

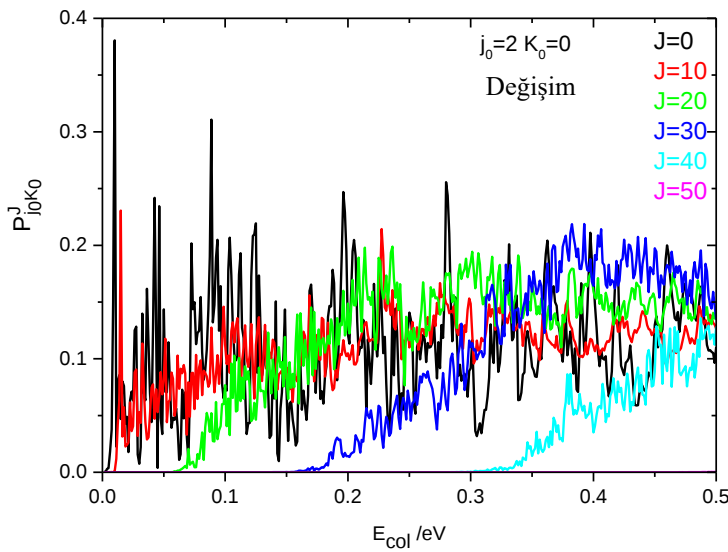


Şekil 3. 8. $j_0=2$ kuantum durumunda gerçek hesaplama ile interpolasyon reaksiyon hız sabiti değerlerinin karşılaştırılması

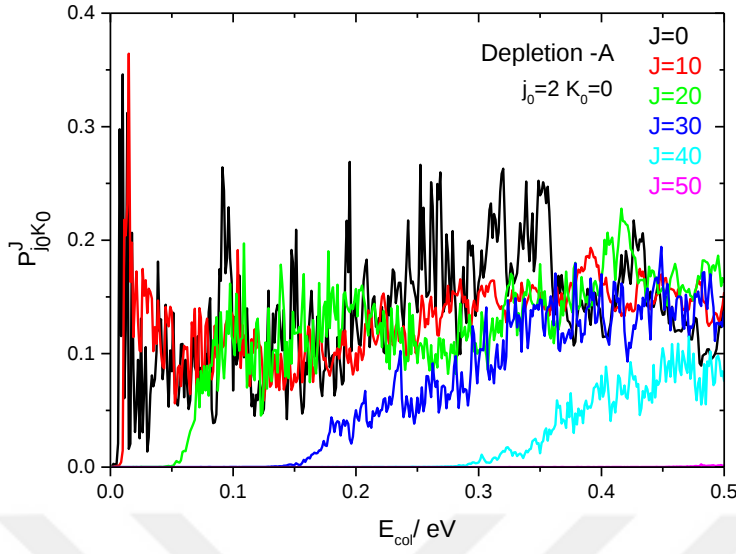
3.3. $ND(a^1\Delta) + D'(^2S)$ Reaksiyon Sistemi için BO-CC Sonuçları

BO yaklaşımı kullanılarak yapılan hesaplamalarda, sadece uyarılmış potansiyel enerji yüzeyinde gerçekleşen depletion-A ve değişim reaksiyon kanalları incelenmiştir. Her iki reaksiyon kanalı için CC metodu kullanılarak farklı kuantum durumlarında reaksiyon kinetikleri elde edilmiştir. Şekil 3.9’ da değişim reaksiyonu, Şekil 3.10’ da depletion-A reaksiyonunda $j_0=2$ ve $K_0=0$ kuantum durumlarında J toplam açısal momentum kuantum sayısının farklı değerleri için reaksiyon ihtimaliyetlerinin çarpışma enerjisine göre değişimi gösterilmektedir. İhtimaliyet değerlerinde ortaya çıkan keskin pikler ve rezonans yapılar özellikle $J=0$ kuantum durumunda ve düşük enerji değerlerinde daha fazla oluşmaktadır. Yüksek enerji değerlerinde ve J açısal momentum kuantum durumunun değeri arttıkça bu rezonans yapılar daha az oluşmaktadır. Düşük çarpışma enerjilerinde ortaya çıkan keskin rezonans yapılar dalga fonksiyonunun bir kısmının potansiyel kuyusu içerisine girmesi ve burada uzun ömürlü ara ürün olan aktifleşmiş kompleksin oluşmasıyla ortaya çıkmaktadır. Çarpışma enerjisinin artmasıyla oluşan ara kompleksin ömrü daha kısa olmakta ve potansiyel kuyusu içerisindeki rezonans yapıların yoğunluğu azalmaktadır. Özellikle nötr

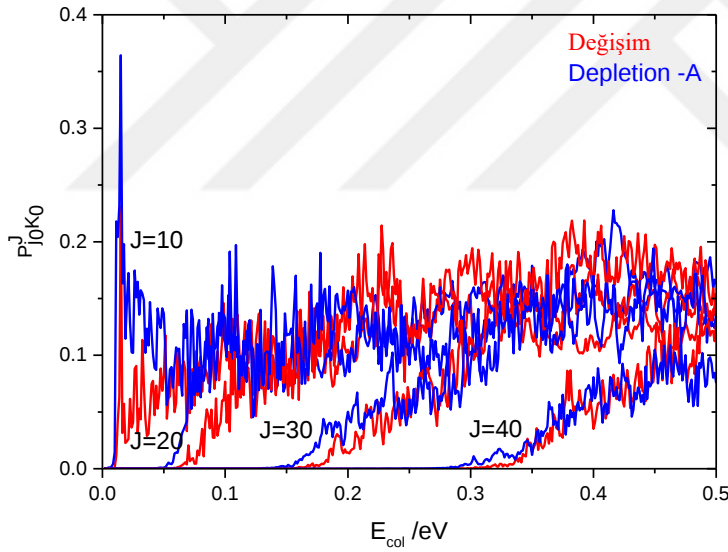
atom ve moleküllerden oluşan reaksiyonlarda, kuantum rezonans yapılar genellikle reaksiyonlardaki ara ürünlerin oluşumunda etkili olan derin potansiyel enerji kuyusuna bağlı olarak oluşmaktadır (Li vd., 2013; Yuan vd., 2014). Değişim ve depletion-A reaksiyonu bariyersiz bir potansiyel enerji yüzeyinde gerçekleşmektedir. Bu nedenle başlangıç durumunda $J=0$ değerinde herhangi bir eşik değeri göstermeyip, $J>0$ durumları için Hamiltonyen de $[J(J+1) + j_0(j_0+1) - 2K_0^2] / 2\mu_R R^2$ ifadesiyle tanımlanan J değerlerine bağlı olarak değişen merkezci bariyerden dolayı eşik değeri oluşmakta ve J değeriyle birlikte yüksek çarpışma enerjilerine ulaşmaktadır. Değişim ve Depletion-A reaksiyonlarında artan J değerlerine karşı oluşan eşik değerlerin karşılaştırılması Şekil 3.11’de gösterilmektedir. Şekilde aynı J değerlerinde, değişim reaksiyonunda oluşan eşik değeri depletion-A reaksiyonundaki değerden daha fazladır. Bu durum reaksiyon kanallarında oluşan ürün moleküllerin kütle merkezleri arasındaki uzaklık değerlerine bağlı olarak açıklanabilir. Değişim reaksiyon kanalındaki eşik değeri daha büyük olması R mesafesinin depletion-A reaksiyonuna göre daha küçük olmasından kaynaklanmaktadır (Lv, 2012). Her iki reaksiyon için şekillerde $J_{max}=50$ değerinde elde edilen reaksiyon ihtimaliyet değerlerinin çok küçük olduğu görülmektedir. Bu durum, $J>50$ değerlerinin reaksiyon kinetiklerinde çok fazla bir katkısının olmayacağını ve hesaplamalarımızın maksimum $J=50$ değerine kadar yapılmasıyla uygun sonuçlar elde edeceğimizi göstermektedir.



Şekil 3. 9. Değişim reaksiyonu için BO-CC reaksiyon ihtimaliyetleri



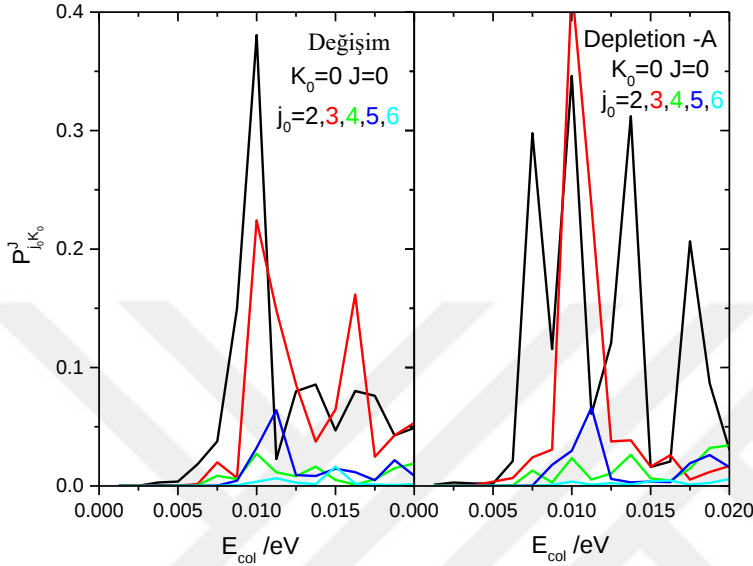
Şekil 3. 10. Depletion-A reaksiyonu için BO-CC reaksiyon ihtimaliyetleri



Şekil 3. 11. Farklı J kuantum durumlarında değişim ve depletion-A reaksiyon ihtimaliyetlerinin karşılaştırılması

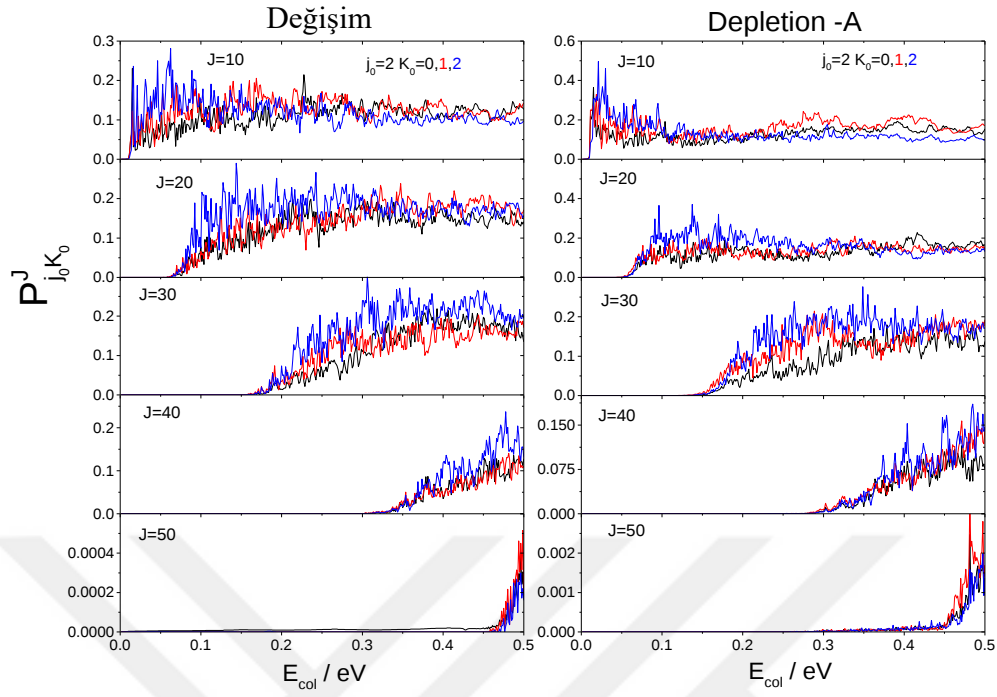
Şekil 3.12’ de molekülün dönme kuantum durumları için elde edilen reaksiyon ihtimaliyetleri gösterilmiştir. Reaksiyona giren ND molekülünün farklı dönme durumları için dönme enerjisinde artışa bağlı olarak ekzotermik bir reaksiyon olan değişim ve depletion-A reaksiyonlarında j_0 kuantum sayısının artmasıyla ihtimaliyetlerde artan bir eşik değeri ortaya çıkmaktadır. Ekzotermik reaksiyonlarda girenlerin enerjisi ürünlerin enerjisinden daha büyüktür ve bu enerji farkı j_0 dönme kuantum sayısının artışıyla da

artacağından reaksiyon ihtimaliyetlerinde görülen eşik değerde artmaktadır. Şekil 3.12’ de dönme kuantum durumlarına bağlı olarak oluşan kaymalar ekzotermik reaksiyonların ilerleyişinde dönme enerjisinin etkisini göstermektedir.

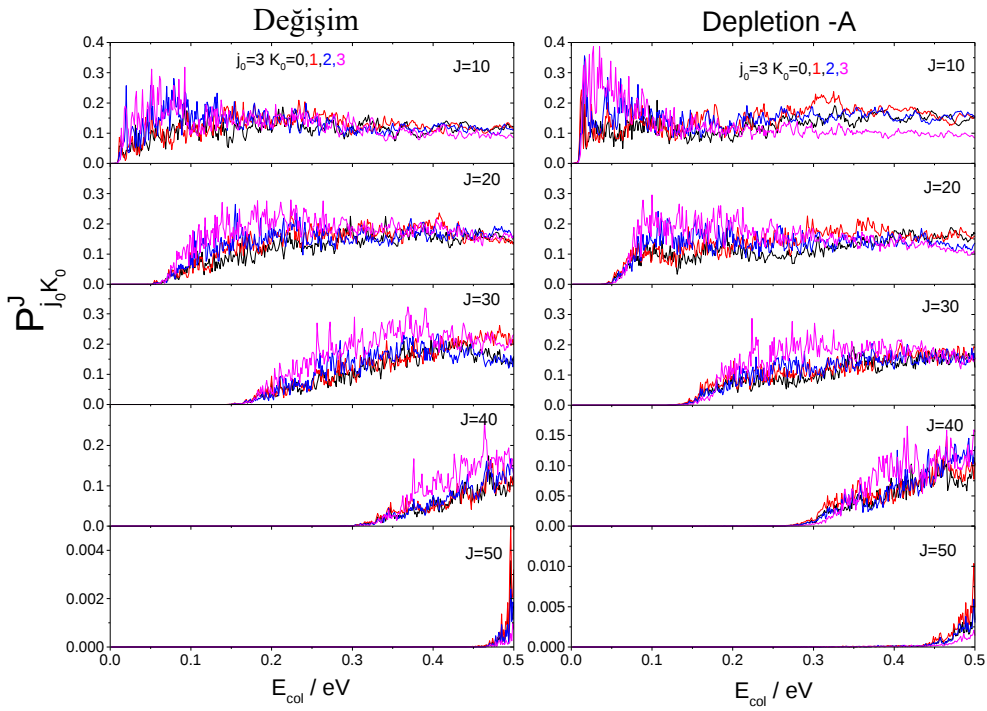


Şekil 3. 12. j_0 dönme kuantum durumlarının reaksiyon ihtimaliyetlerine etkisi

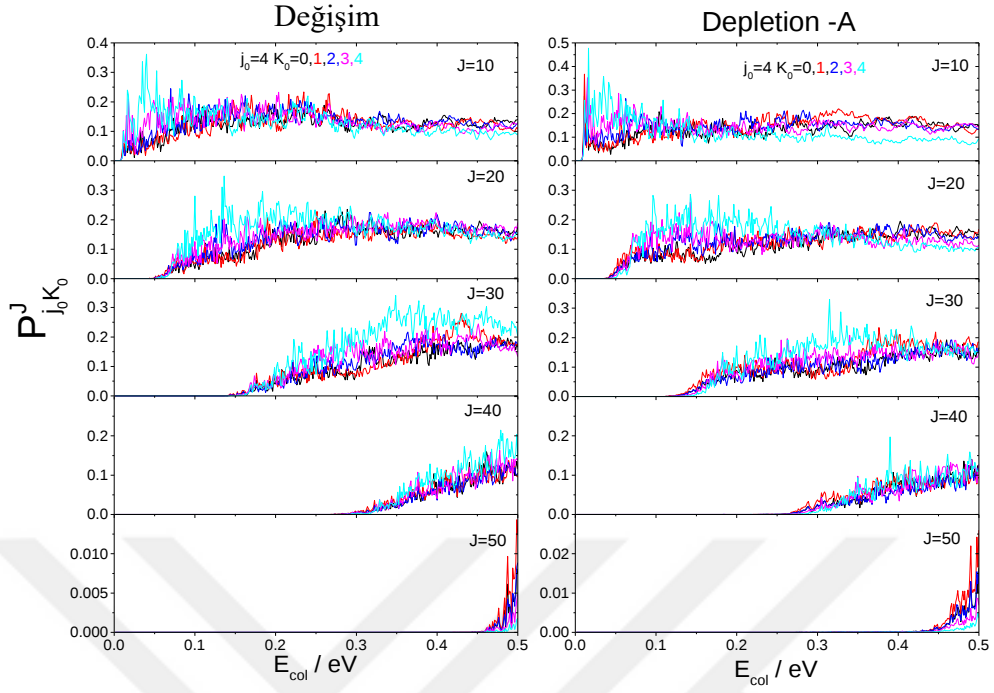
Şekil 3.13, 3.14, 3.15, 3.16, 3.17’ de yalnızca uyarılmış potansiyel enerji yüzeyinde gerçekleşen değişim ve depletion-A reaksiyonlarının 0.0 -0.5 eV çarpışma enerjisi aralığında $K_0 = \min(J, K_{max})$ açısai momentum iz düşüm kuantum durumlarında belirli J toplam açısai momentum değerleri için BO-CC reaksiyon ihtimaliyetlerinin değişimi gösterilmektedir. Tüm K_0 değerleri için çarpışma enerjisi aralığında çok keskin rezonans yapılar göstermektedir. Özellikle yüksek K_0 değerlerinde bu rezonans yapıların düşük çarpışma enerjisi değerlerinde daha fazla olduğu şekillerde görülmektedir.



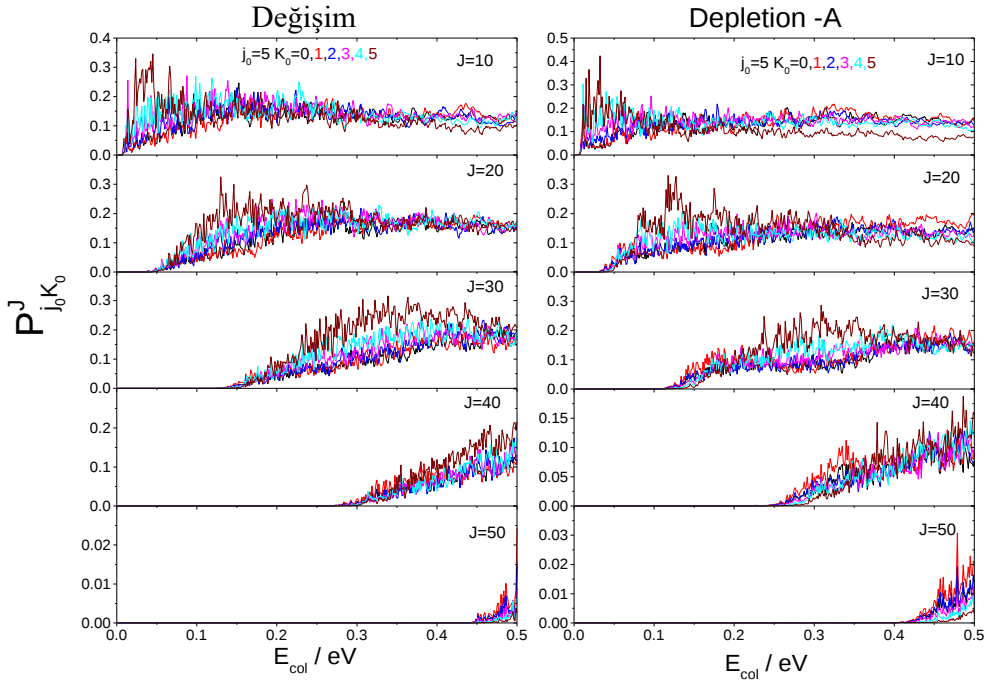
Şekil 3. 13. $j_0=2$ kuantum durumu için değişim ve depletion-A reaksiyon kanallarında farklı J değerleri için K_0 iz düşüm kuantum sayısına göre BO-CC reaksiyon ihtimaliyetleri



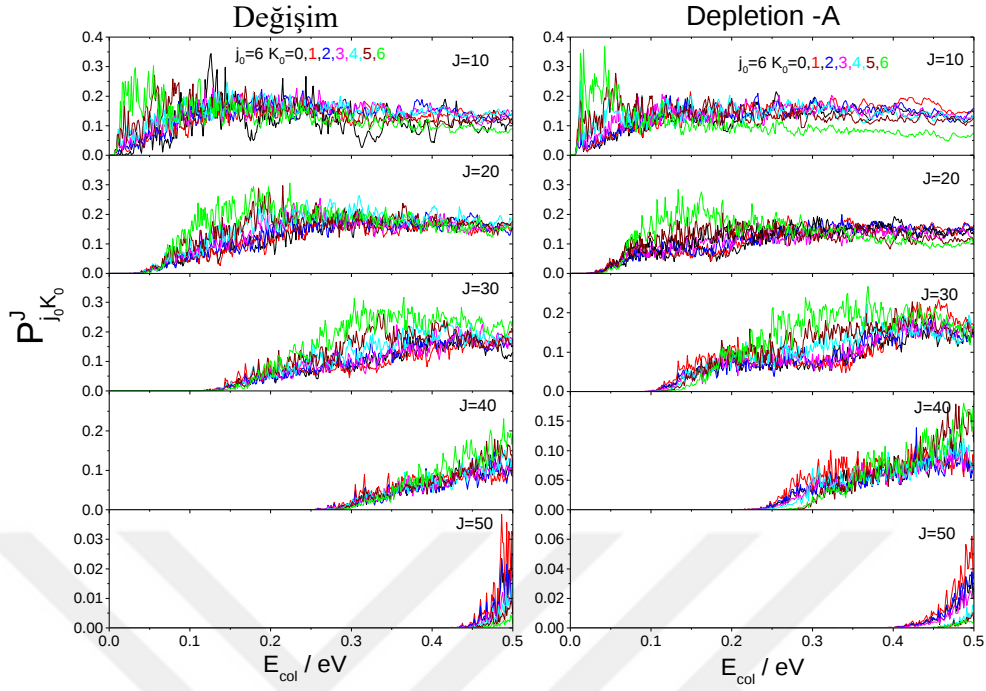
Şekil 3. 14. $j_0=3$ kuantum durumu için değişim ve depletion-A reaksiyon kanallarında farklı J değerleri için K_0 iz düşüm kuantum sayısına göre BO-CC reaksiyon ihtimaliyetleri



Şekil 3. 15. $j_0=4$ kuantum durumu için değişim ve depletion-A reaksiyon kanallarında farklı J değerleri için K_0 iz düşüm kuantum sayısına göre BO-CC reaksiyon ihtimaliyetleri

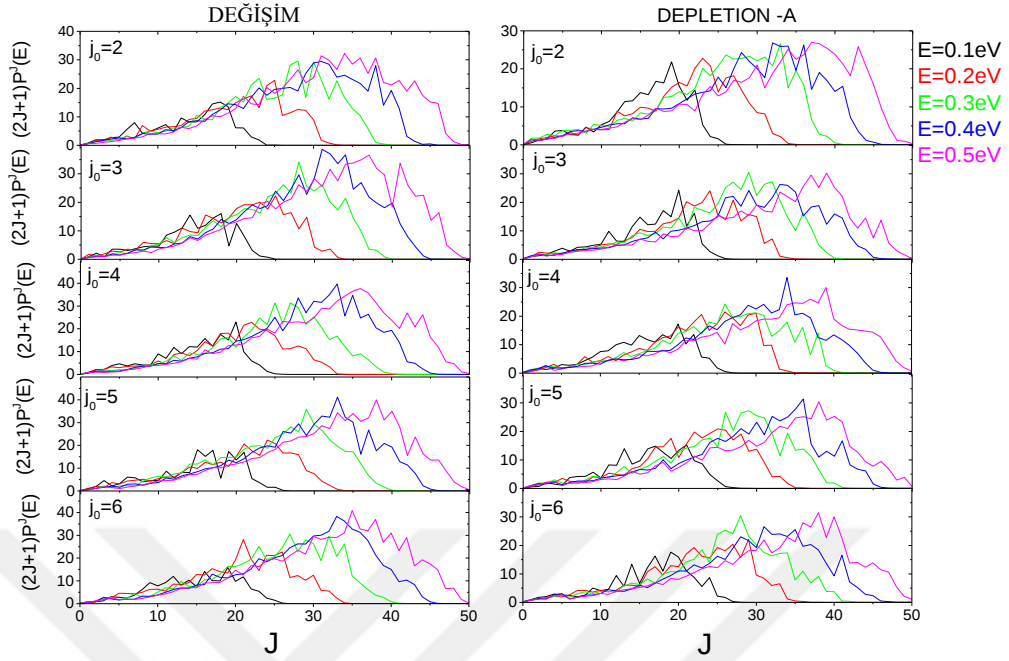


Şekil 3. 16. $j_0=5$ kuantum durumu için değişim ve depletion-A reaksiyon kanallarında farklı J değerleri için K_0 iz düşüm kuantum sayısına göre BO-CC reaksiyon ihtimaliyetleri



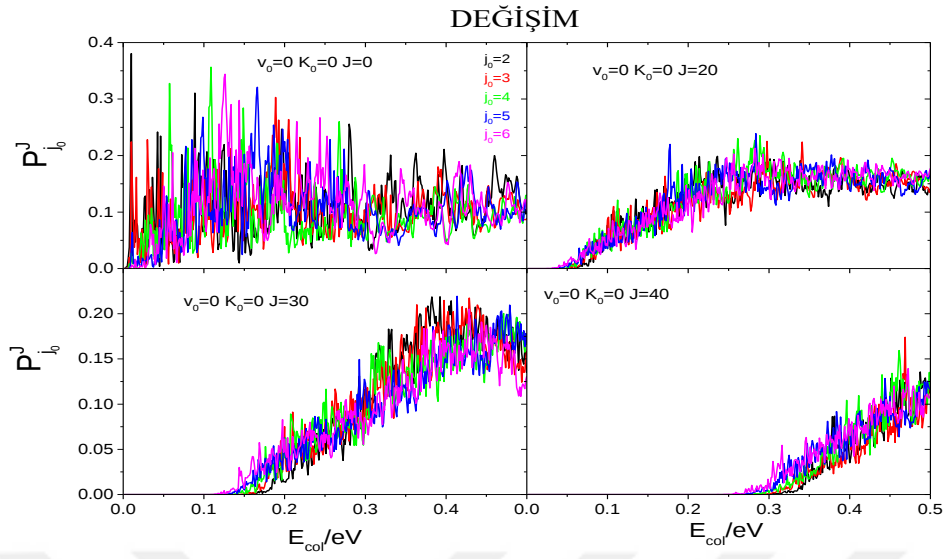
Şekil 3. 17. $j_0=6$ kuantum durumu için değişim ve depletion-A reaksiyon kanallarında farklı J değerleri için K_0 iz düşüm kuantum sayısına göre BO-CC reaksiyon ihtimaliyetleri

Şekil 3.18' de reaksiyon ihtimaliyetlerinin farklı j_0 ve verilen sabit enerji değerlerinde J toplam açısal momentuma bağlı değişimi görülmektedir. Buradan verilen enerji değerlerinde J kuantum sayısına bağlı olarak ihtimaliyet değerlerinin Denklem (2.44)' te belirtildiği gibi tesir kesitlerine katkısı ortaya çıkmaktadır. Şekillerde özellikle başlangıçta $J=10$ değerine kadar tüm ihtimaliyet eğrileri lineer olarak artış göstermekte ve daha sonra artış gösterip maksimum değere ulaşıncaya kadar keskin artış azalışlar göstermektedir. Verilen enerji değerinde reaksiyon ihtimaliyet değeri $(2J+1)$ dejenereliğinden dolayı artmakta ve daha sonra yüksek J değerlerinde ise merkezci bariyerden kaynaklanan kaymadan dolayı azalmaktadır (Padmanaban, 2005). Artan enerji değerleriyle birlikte reaksiyon ihtimaliyetlerine katkıda bulunan J_{max} değeri de artmaktadır. Bu durum CC terimlerinin $C_{K,K\mp 1}^J = [J(J+1) - K(K \mp 1)]^{1/2} [j(j+1) - K(K \mp 1)]^{1/2}$ ifadesiyle tanımlanmasından dolayı yüksek enerji ve açısal momentum değerlerinde CC etkinin daha baskın olduğunu göstermektedir (Meijer ve Goldfield; 1999).

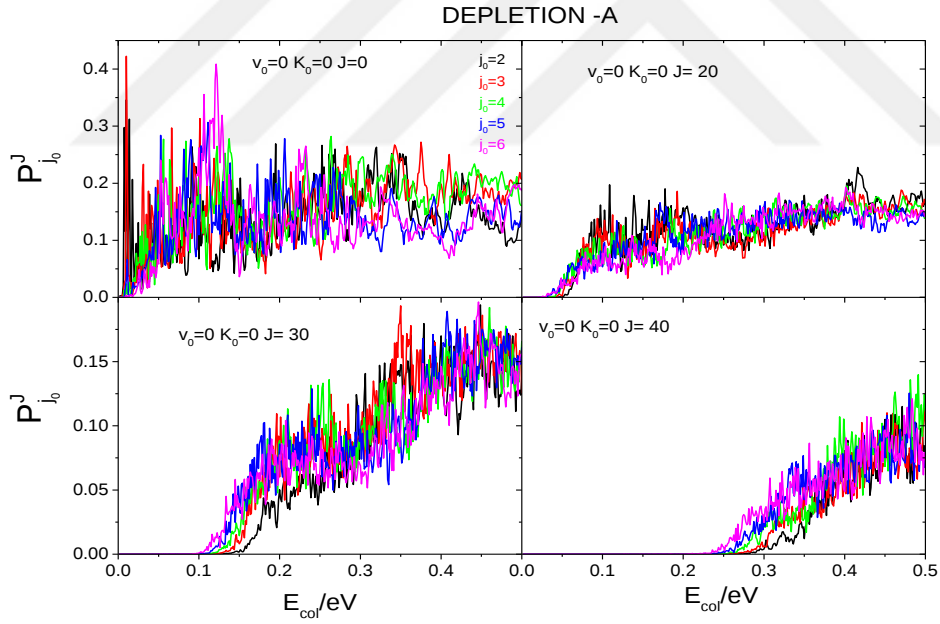


Şekil 3. 18. BO-CC reaksiyon ihtimaliyetlerinin sabit enerji değerlerinde J toplam açısal momentuma bağlı değişimi

Şekil 3.19 ve Şekil 3.20’de belirli J toplam açısal momentum değerlerinde değişim ve depletion-A reaksiyon ihtimaliyetlerinin j_0 dönme kuantum sayısına bağlı olarak değişimi gösterilmektedir. Şekillerde her iki reaksiyon kanalında da düşük J (özellikle $J=0$) kuantum durumlarında çok fazla rezonans yapı ve daha keskin pikler oluşmaktadır. Artan J değeriyle birlikte bu keskin piklerin yoğunluğu azalmaktadır. Ayrıca tüm J değerlerinde, taban dönme durumunda oluşan fazla ve keskin olan pikler uyarılmış dönme durumlarındaki reaksiyon ihtimaliyetlerinde daha az oluşmaktadır. Bu durum, uyarılmış dönme durumlarında molekülün dönme enerjisindeki artışa bağlı olarak reaksiyona giren moleküllerin birbirlerine doğru yaklaşımının farklı yönelimlerde olduğu dikkate alınarak açıklanabilir (Bhattacharya ve Panda, 2009; Koner ve Panda, 2013).



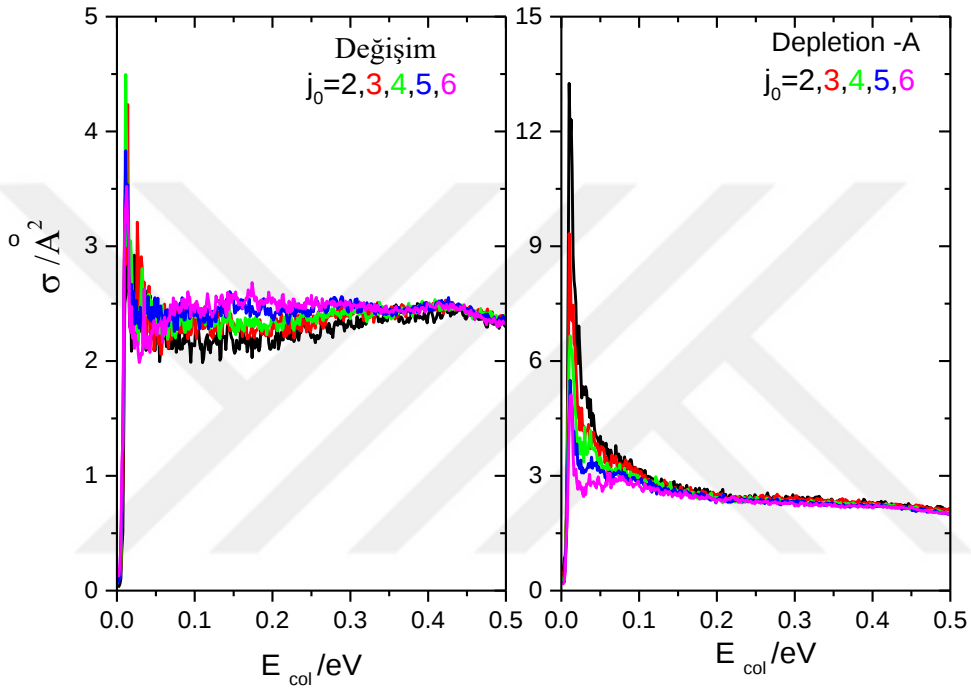
Şekil 3. 19. j_0 dönme kuantum sayısının Değişim reaksiyon ihtimaliyetlerine etkisi



Şekil 3. 20. j_0 dönme kuantum sayısının depletion reaksiyon ihtimaliyetlerine etkisi

Şekil 3.21’de değişim ve depletion-A reaksiyon kanalları için farklı dönme kuantum durumlarındaki reaksiyon tesir kesiti değerleri karşılaştırılmaktadır. Her iki reaksiyon kanalında da tüm dönme kuantum durumlarında reaksiyon tesir kesitleri potansiyel enerji

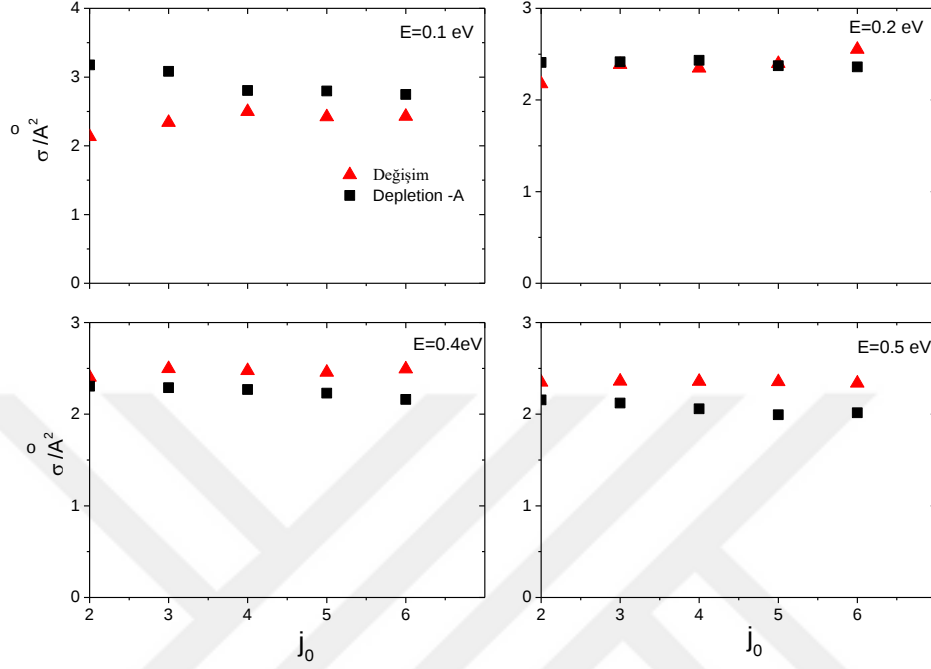
yüzeyinin bariyersiz olmasından dolayı herhangi bir eşik değeri göstermemektedir. Reaksiyon ihtimaliyetlerindeki rezonans yapıları tesir kesiti değerlerinde de ortaya çıkmaktadır. Bu rezonans yapılarının yanı sıra tesir kesiti değerleri çok düşük çarpışma enerjisi değerlerinde büyük değerlere sahip olup, çarpışma enerjisinin artmasıyla keskin bir şekilde azalma göstermektedir. Ayrıca yüksek çarpışma enerjisi değerlerinde düşük çarpışma enerjisinde daha keskin olan rezonans yapıları yavaşça yok olmaktadır.



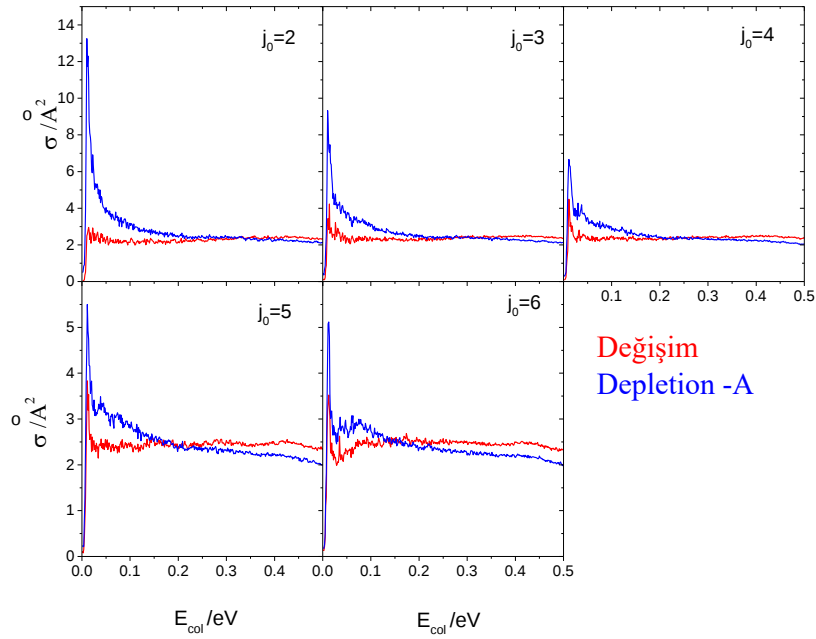
Şekil 3. 21. Değişim ve depletion-A reaksiyon kanalları için farklı j_0 dönme kuantum durumlarında BO-CC reaksiyon tesir kesiti

Şekil 3.22’de ND molekülünün farklı başlangıç dönme kuantum durumları için değişim ve depletion -A reaksiyon kanallarında belirli çarpışma enerjisi değerlerinde elde edilen tesir kesiti değerleri gösterilmektedir. Şekillerde j_0 kuantum durumu arttıkça tüm ürün kanallarındaki tesir kesitleri değerlerinde azalma görülmektedir. Ayrıca çarpışma enerjisi arttıkça tesir kesiti değerlerinin j_0 kuantum durumlarına göre değişiminin daha zayıf olduğu ortaya çıkmaktadır (Adam vd, 2007). Bu durum iki atomlu molekülün başlangıç dönme kuantum durumunun düşük çarpışma enerji aralığında ara kompleksin oluşumu için bir dinamik bariyerin oluşmasına sebep olduğunu (Şekil 3.12’ de gösterildiği gibi) ancak ND_2 ara kompleksin reaksiyon dinamiği özelliklerinin molekülün başlangıç dönme durumuna bağlı olarak çok değişmediğini göstermektedir. Şekil 3.23’ te her iki reaksiyon kanalı tesir

kesitlerinin belirtilen tüm kuantum durumlarında yüksek çarpışma enerjisi değerlerinde birbirlerine çok yakın oldukları görülmektedir.

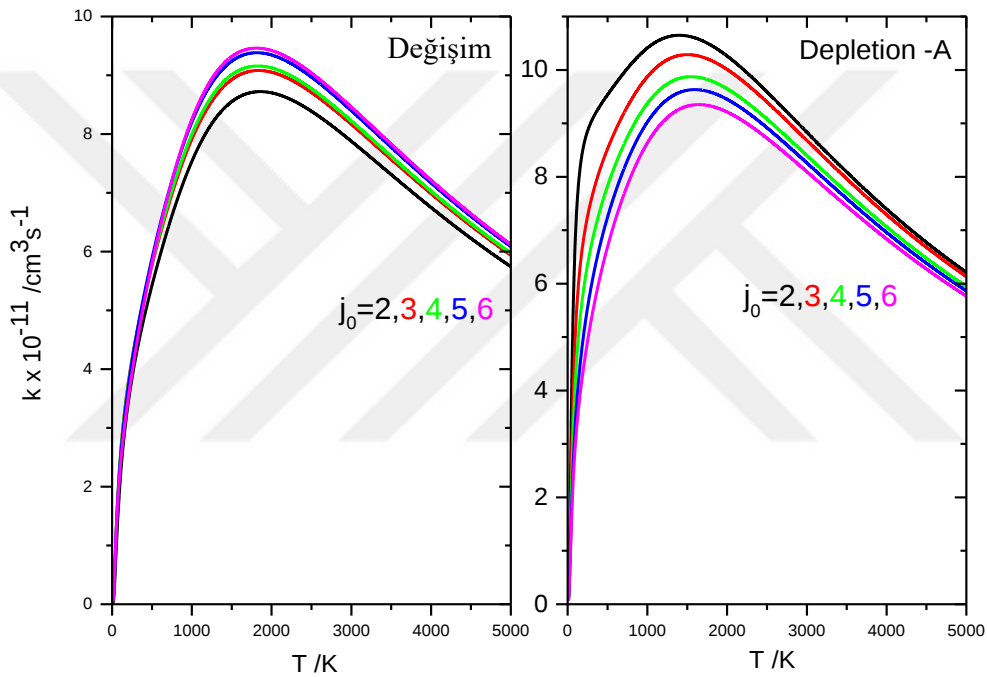


Şekil 3. 22. ND molekülünün farklı başlangıç dönme kuantum durumlarına göre tesir kesitinin değişimi



Şekil 3. 23. Farklı j_0 dönme kuantum durumlarında elde edilen reaksiyon tesir kesitlerinin farklı reaksiyon kanalları için karşılaştırılması

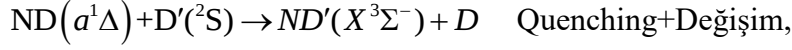
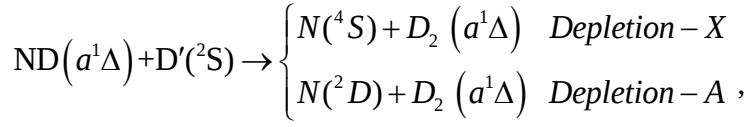
Şekil 3.24'te her iki reaksiyon kanalı için farklı dönme durumlarındaki reaksiyon hız sabiti değerleri gösterilmektedir. Hem değişim hem de depletion-A reaksiyonu için hız sabitleri düşük sıcaklıklarda hızlı bir artış göstermekte, sıcaklık arttıkça reaksiyon hızı sabitlenmektedir. Bu durum her iki reaksiyonun da bariyersiz olmasından kaynaklanmaktadır. j_0 dönme kuantum sayısı arttıkça değişim reaksiyonunun hız sabiti artış gösterirken, depletion-A reaksiyonu hız sabiti j_0 dönme kuantum durumu arttıkça azalmaktadır.



Şekil 3. 24. Değişim ve depletion-A reaksiyon kanalları için farklı j_0 dönme kuantum durumlarında BO-CC reaksiyon hız sabiti

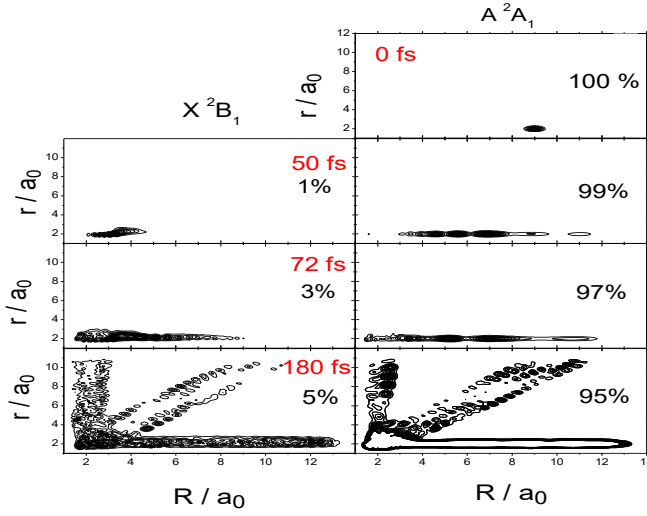
3.4. $ND(a^1\Delta) + D'(^2S)$ Reaksiyon Sistemi için RT-CC Sonuçları

Adyabatik olmayan RT-CC etkileşimleri hesaplamalara dâhil edildiğinde potansiyel enerji yüzeylerinin birbirleriyle dejenere olması halinde dalga fonksiyonunun bir kısmı diğer potansiyel enerji yüzeyine geçmektedir. Böylece her iki potansiyel enerji yüzeyinde de



şeklinde tanımlanan farklı reaksiyon kanalları oluşmaktadır.

Şekil 3.25' te RT etkinin meydana geldiği bir sistemde, dalga paketinin farklı zaman dilimleri içerisinde iki ayrı potansiyel enerji yüzeyindeki yayılımı gösterilmektedir. Başlangıçta ($t=0$ anında), dalga paketi uyarılmış potansiyel enerji yüzeyinin giriş asimptotik (etkileşimin olmadığı) bölgesindedir. Dalga paketi daha sonra etkileşim bölgesine doğru hareket etmekte ve elektronik durumlar arasındaki RT etkileşiminden dolayı dalga paketinin bir kısmı taban durum potansiyel enerji yüzeyine geçmektedir. Dalga paketinin bu yayılımı ile farklı potansiyel enerji yüzeylerinin reaksiyon sürecine katkısı olmakta ve özellikle 180 femto saniyede ($1,8 \times 10^{-14}$ s) reaksiyon çoğunlukla uyarılmış potansiyel enerji yüzeyinde gerçekleşmektedir. Ayrıca Şekil 3.25'te gösterilen RT etkide dalga paketinin iki farklı yüzey üzerinde yayılmasından dolayı reaksiyon daha yavaş ilerlemektedir. Bu nedenle RT reaksiyon kinetikleri hesaplamalarının elde edilmesinde uzun bir zaman dilimine ihtiyaç duyulmaktadır.

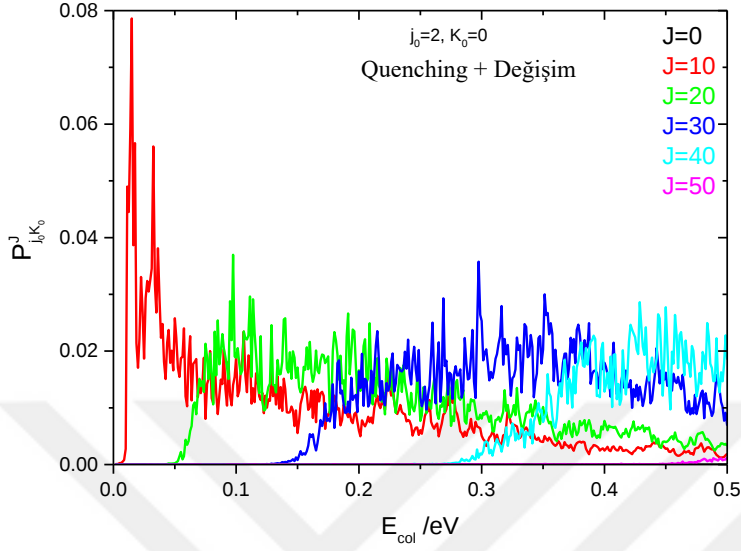


Şekil 3. 25. Uyarılmış ve taban durumundaki potansiyel enerji yüzeylerinde farklı zamanlardaki dalga paketi yayılımı

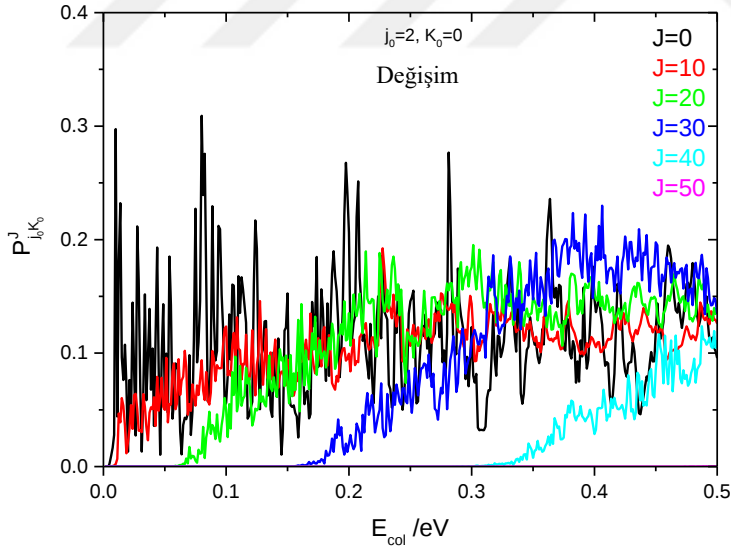
Şekil 3.26, 3.27, 3.28, 3.29’ da sırasıyla Değişim, Quenching + Değişim, Depletion–A ve Depletion–X reaksiyonları için açılal momentum kuantum sayısının belirli değerlerindeki reaksiyon ihtimaliyetleri $j_0=2$ kuantum durumu için gösterilmektedir. Potansiyel enerji yüzeyinin bariyersiz olmasından dolayı başlangıçta ($J=0$) ihtimaliyet değerlerinde herhangi bir eşik değeri gözlenmemektedir. Artan J değeriyle birlikte ihtimaliyetlerde ortaya çıkan yüksek enerji değerlerine doğru kaymalar merkezci bariyerden kaynaklanmaktadır. Özellikle düşük J ve düşük çarpışma enerjisi değerlerinde çok sayıda keskin ve uzun ömürlü rezonans yapılar ortaya çıkmaktadır. Bu durum derin potansiyel enerjisi kuyusundan dolayı oluşan kararsız ara kompleksin oluşmasından kaynaklanmaktadır. Ayrıca Quenching reaksiyonlarında, $ND(a^1\Delta) \rightarrow ND(X^3\Sigma^-)$ elektronik durum dönüşümü de rezonans yapıların çok olmasına neden olmaktadır (Defazio vd., 2012).

Farklı reaksiyon kanalları için ihtimaliyet değerlerinde özellikle taban potansiyel enerji yüzeyi üzerinde gerçekleşen Quenching + Değişim ve Depletion–X reaksiyonlarının ihtimaliyet değerlerinin daha küçük değerlere sahip oldukları şekillerde görülmektedir. Bu durum Şekil 3.25’ te gösterilen dalga fonksiyonun yayılımıyla açıklanabilir. Şekilde başlangıçta uyarılmış potansiyel enerji yüzeyinde olan dalga fonksiyonunun bir kısmının taban potansiyel enerji yüzeyine geçmesiyle her iki yüzeyde de reaksiyonlar oluşmaktadır. Ancak dalga yoğunluklarına baktığımızda dalga fonksiyonun %95 lik bir kısmının hala uyarılmış potansiyel enerji yüzeyinde olduğu, taban duruma çok az bir kısmının geçtiğini görmekteyiz. Dalga fonksiyonu yoğunlukları arasındaki bu fark, taban potansiyel enerji

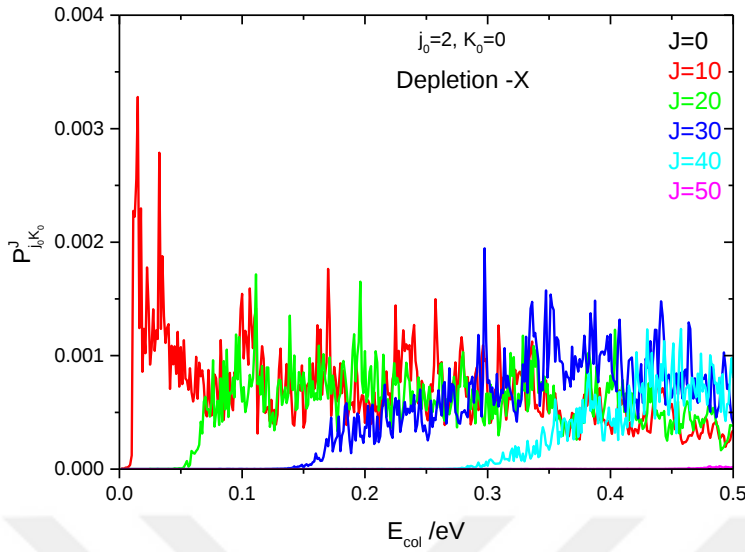
yüzeyi üzerinde gerçekleşen reaksiyonların daha küçük ihtimaliyet ve buna bağlı olarak düşük kinetik değerlerine sahip olmasına neden olmaktadır.



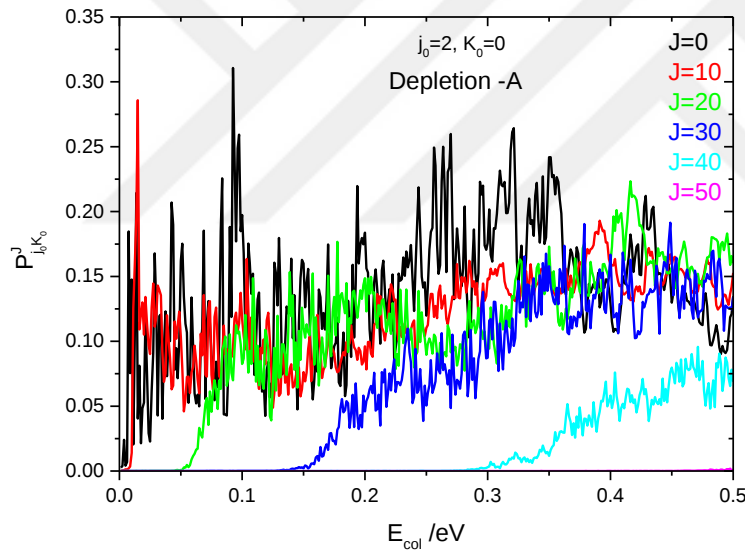
Şekil 3. 26. Quenching+Değişim reaksiyonu için RT-CC reaksiyon ihtimaliyetleri



Şekil 3. 27. Değişim reaksiyonu için RT-CC reaksiyon ihtimaliyetleri



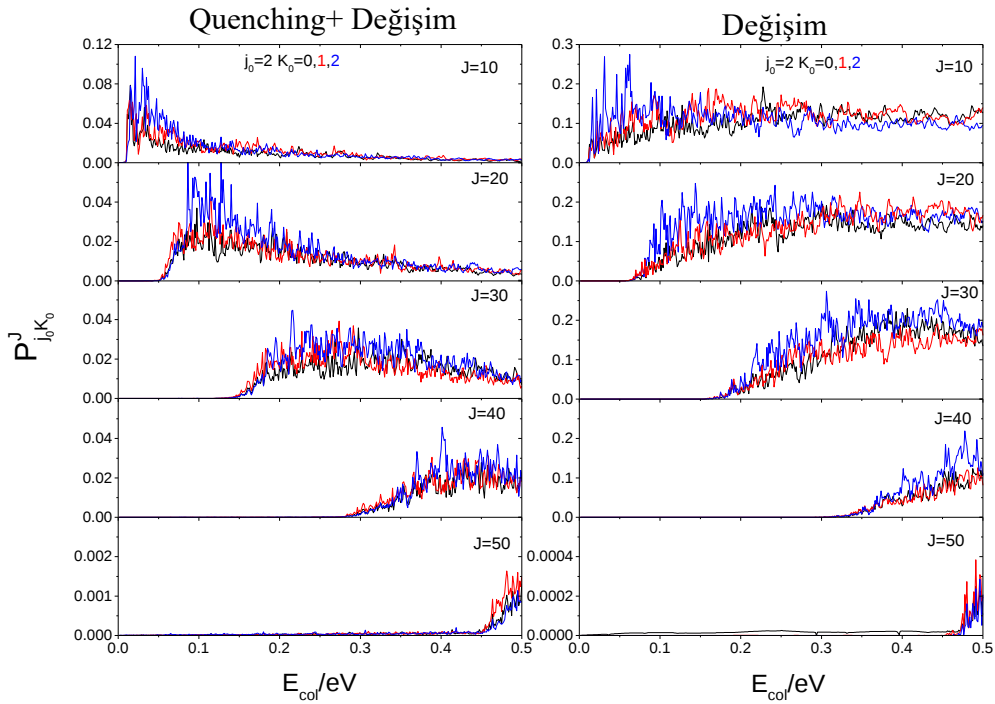
Şekil 3. 28. Depletion-X reaksiyonu için RT-CC reaksiyon ihtimaliyetleri



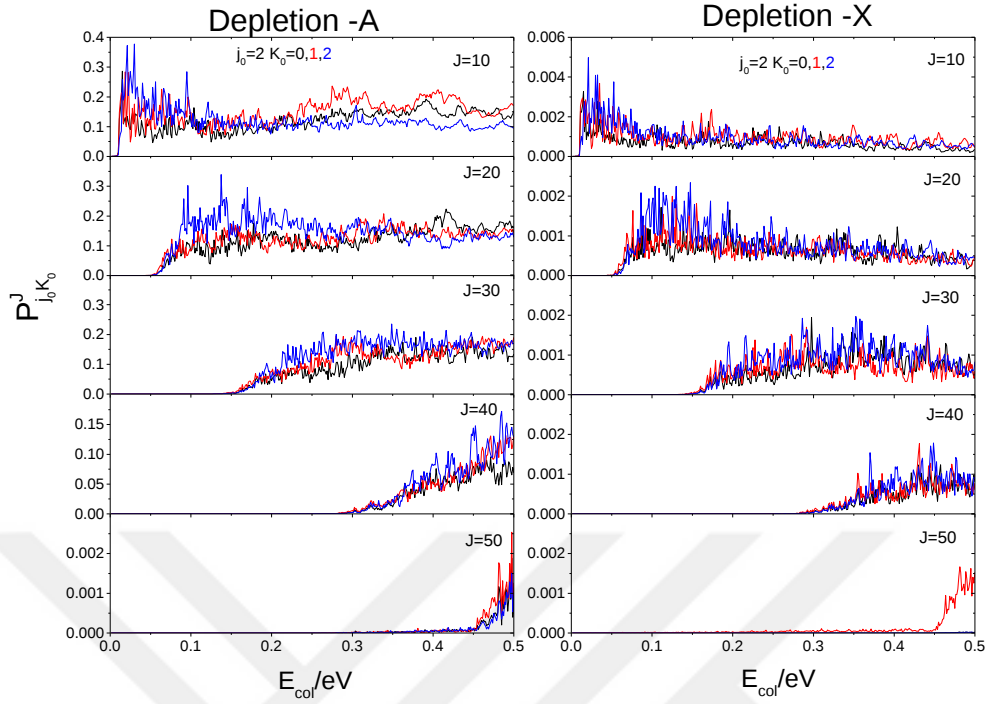
Şekil 3. 29. Depletion-A reaksiyonu için RT-CC reaksiyon ihtimaliyetleri

Şekil 3.30, 3.31, 3.32, 3.33, 3.34, 3.35, 3.36, 3.37, 3.38, 3.39' da taban ve uyarılmış potansiyel enerji yüzeylerinde gerçekleşen quenching+değişim, değişim ve depletion reaksiyonlarının 0.0-0.5 eV çarpışma enerjisi aralığında $K_0 = \min(J, K_{max})$ açısai momentum iz düşüm kuantum durumlarında belirli J toplam açısai momentum değerleri için ND molekülünün farklı kuantum durumlarında RT- CC reaksiyon ihtimaliyetlerinin değişimi gösterilmektedir. Şekillerde BO- CC ihtimaliyet değerlerinde olduğu gibi tüm K_0 değerleri için çarpışma enerjisi aralığında çok keskin rezonans yapılar görülmektedir. Özellikle yüksek K_0 değerlerinde bu rezonans yapıların düşük çarpışma enerjisi değerlerinde daha

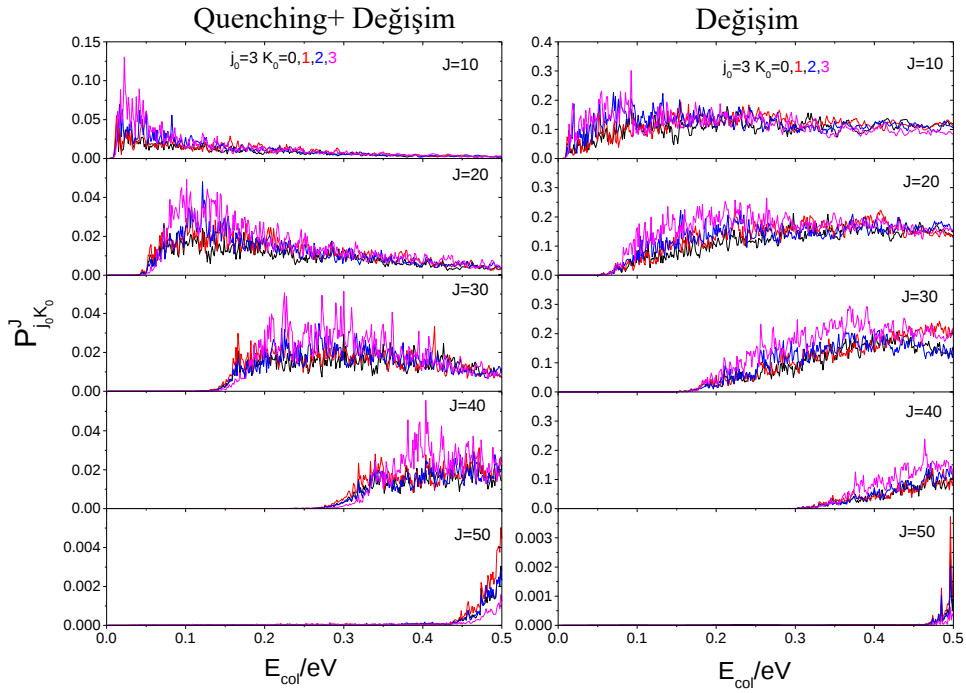
fazla olduğu ortaya çıkmaktadır. Bu durum başlangıç merkezci bariyerin $\left[J(J+1) + j_0(j_0+1) - 2K_0^2 \right] / 2\mu_R R^2$ büyük K_0 değerlerinde azalması ve küçük K_0 değerlerinde $|jK\rangle$ ilgili Legendre durumlarına bağlı olarak $\hat{L}_z^2$ matris elemanını içeren efektif potansiyelin (Denklemler 2.79) lineer durumda iticiliğinin baskın olmasıyla açıklanabilir (Defazio vd., 2011; Gamallo vd., 2015). Reaksiyon ihtimaliyet değerlerinin K_0 'a göre değişiminde, verilen herhangi bir j_0 dönme kuantum durumunda, $K_0 = j_0$ durumlarındaki ihtimaliyet değerlerinin daha baskın olduğu şekillerde görülmektedir. Bu durum, $K_0 = 0$ iken gelen atomunun iki atomlu moleküle düz bir doğrultuda yaklaştığını ve özellikle küçük J değerlerinde lineer reaksiyon yolunun baskın olduğu durumu gösterir. Bunun yanı sıra $K_0 = j_0$ durumu ise gelen atomun yörünge hareketinin iki atomlu molekülün dönme düzlemine dik olduğu ve artan J değerleriyle birlikte atom ile molekülün farklı doğrultulardaki yaklaşımlarının da mümkün olabileceği durumları göstermektedir (Bhattacharya ve Panda, 2009; Gamallo vd., 2015). Ayrıca diğer ihtimaliyet şekillerinde olduğu gibi artan J değerleriyle birlikte merkezci bariyerden dolayı ihtimaliyet değerlerinde yüksek enerjilere doğru kaymalar olduğu görülmektedir.



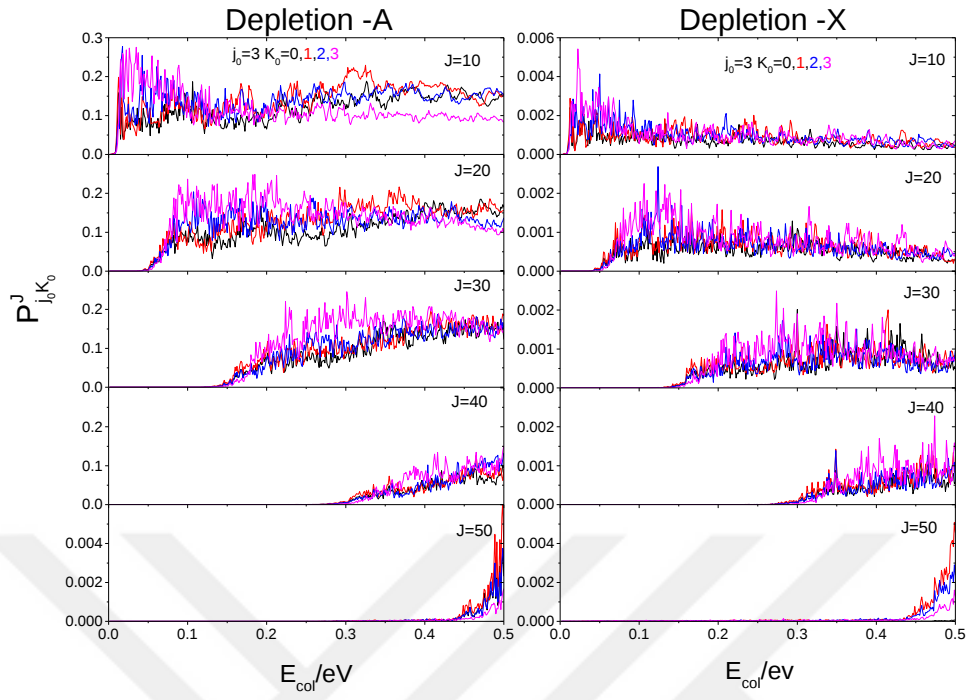
Şekil 3. 30. $j_0=2$ kuantum durumu için Quenching+ Değişim ve Değişim reaksiyon kanallarında farklı J değerleri için K_0 iz düşüm kuantum sayısına göre RT-CC reaksiyon ihtimaliyetleri



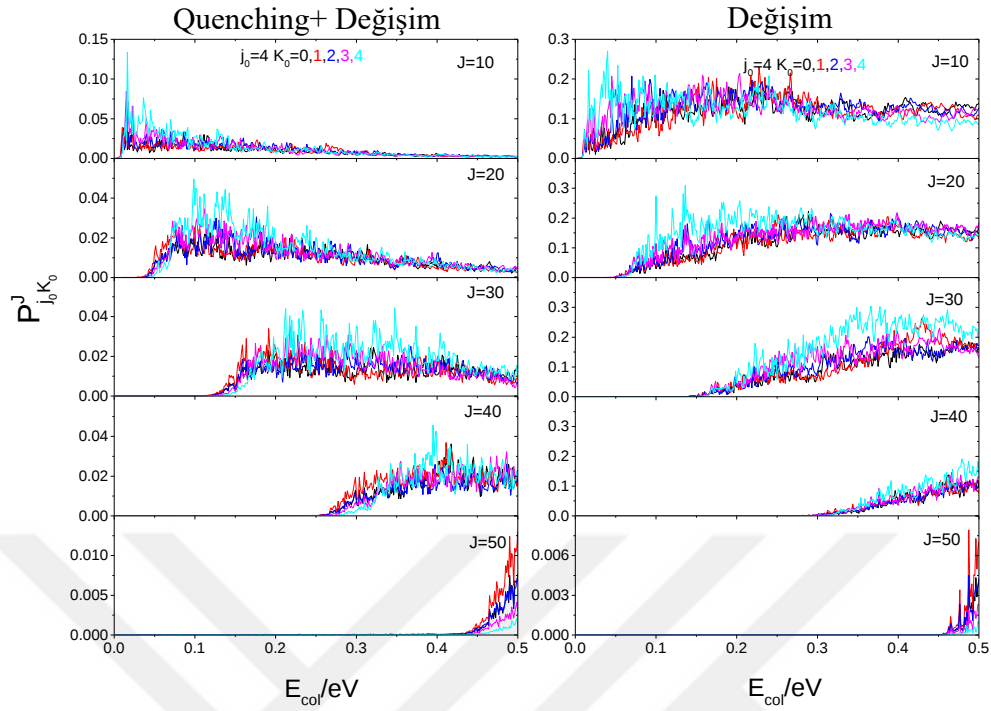
Şekil 3. 31. $j_0=2$ kuantum durumu için taban ve uyarılmış potansiyel enerji yüzeylerinde gerçekleşen depletion- X ve depletion-A reaksiyon kanallında farklı J değerleri için K_0 iz düşüm kuantum sayısına göre RT-CC reaksiyon ihtimaliyetleri



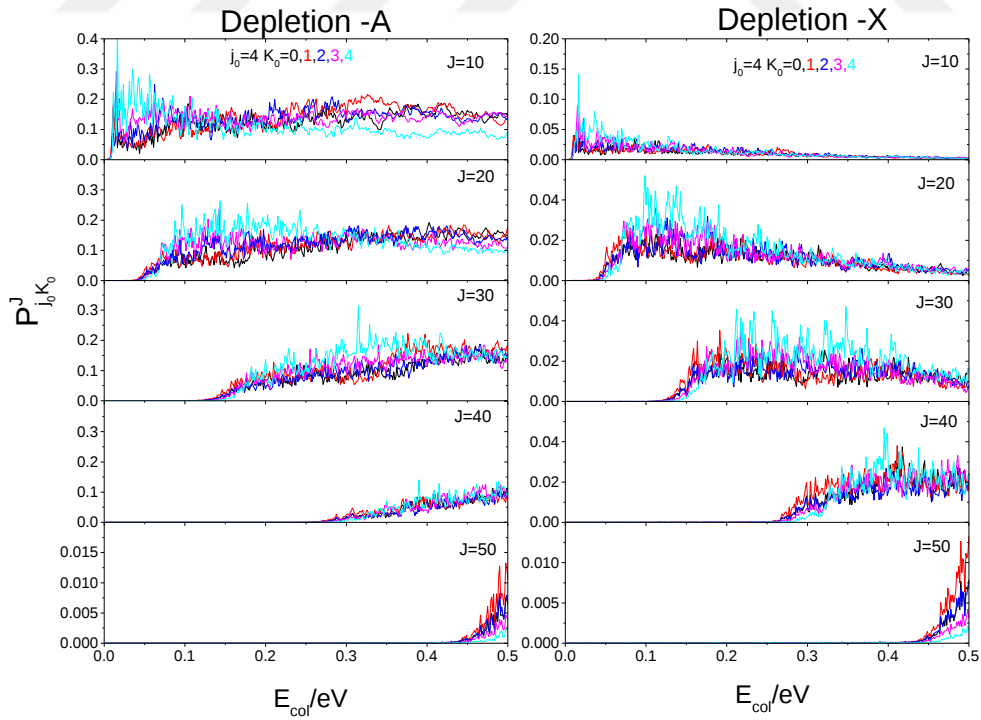
Şekil 3. 32. $j_0=3$ kuantum durumu için Quenching+ Değişim ve Değişim reaksiyon kanallarında farklı J değerleri için K_0 iz düşüm kuantum sayısına göre RT-CC reaksiyon ihtimaliyetleri



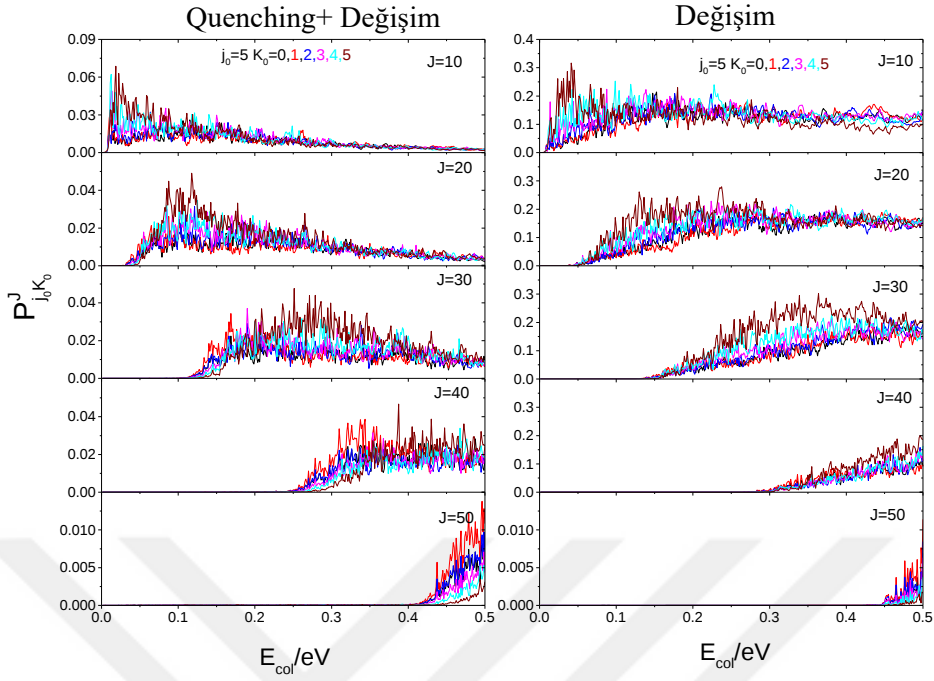
Şekil 3. 33. $j_0=3$ kuantum durumu için taban ve uyarılmış potansiyel enerji yüzeylerinde gerçekleşen depletion reaksiyon kanalında farklı J değerleri için K_0 iz düşüm kuantum sayısına göre RT-CC reaksiyon ihtimaliyetleri



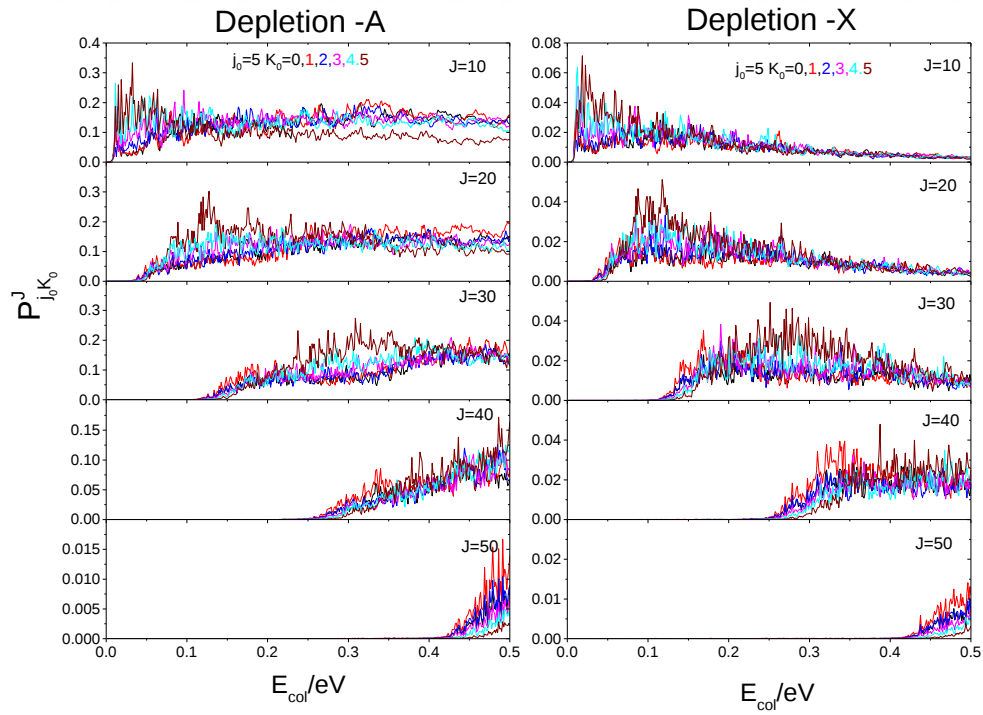
Şekil 3. 34. $j_0=4$ kuantum durumu için Quenching+ Değişim ve Değişim reaksiyon kanallarında farklı J değerleri için K_0 iz düşüm kuantum sayısına göre RT-CC reaksiyon ihtimaliyetleri



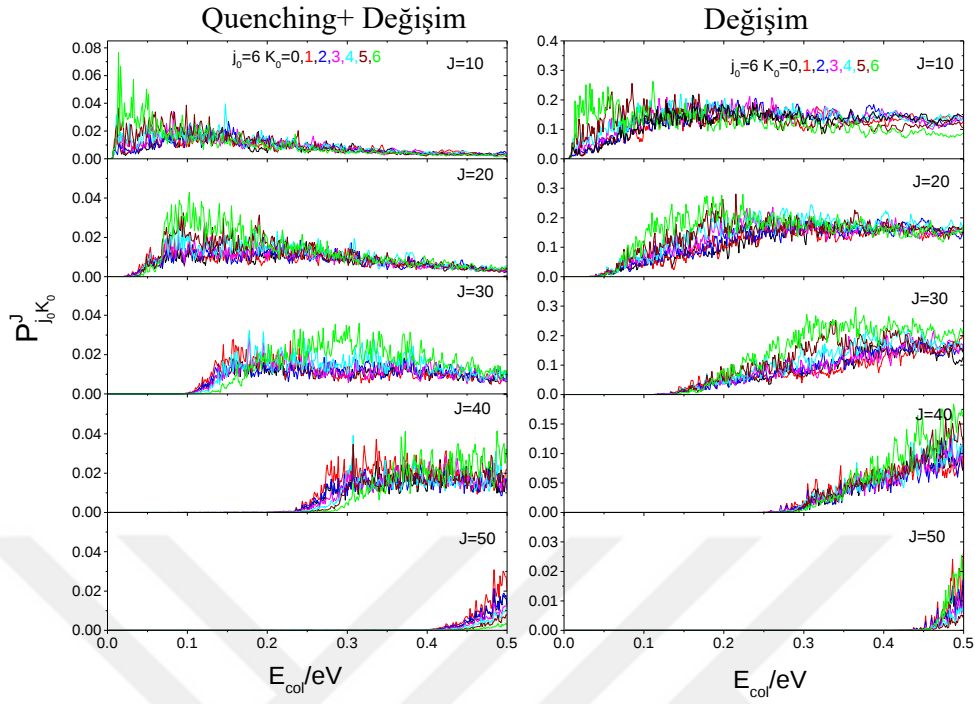
Şekil 3. 35. $j_0=4$ kuantum durumu için taban ve uyarılmış potansiyel enerji yüzeylerinde gerçekleşen depletion reaksiyon kanalında farklı J değerleri için K_0 iz düşüm kuantum sayısına göre RT-CC reaksiyon ihtimaliyetleri



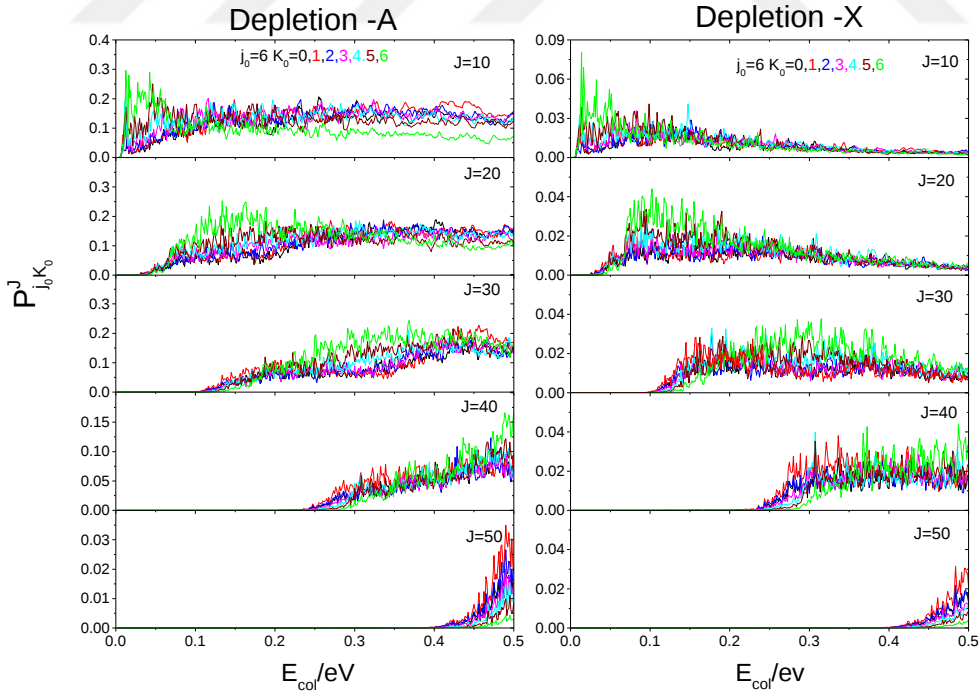
Şekil 3. 36. $j_0=5$ kuantum durumu için Quenching+ Değişim ve Değişim reaksiyon kanallarında farklı J değerleri için K_0 iz düşüm kuantum sayısına göre RT-CC reaksiyon ihtimaliyetleri



Şekil 3. 37. $j_0=5$ kuantum durumu için taban ve uyarılmış potansiyel enerji yüzeylerinde gerçekleşen depletion reaksiyon kanalında farklı J değerleri için K_0 iz düşüm kuantum sayısına göre RT-CC reaksiyon ihtimaliyetleri

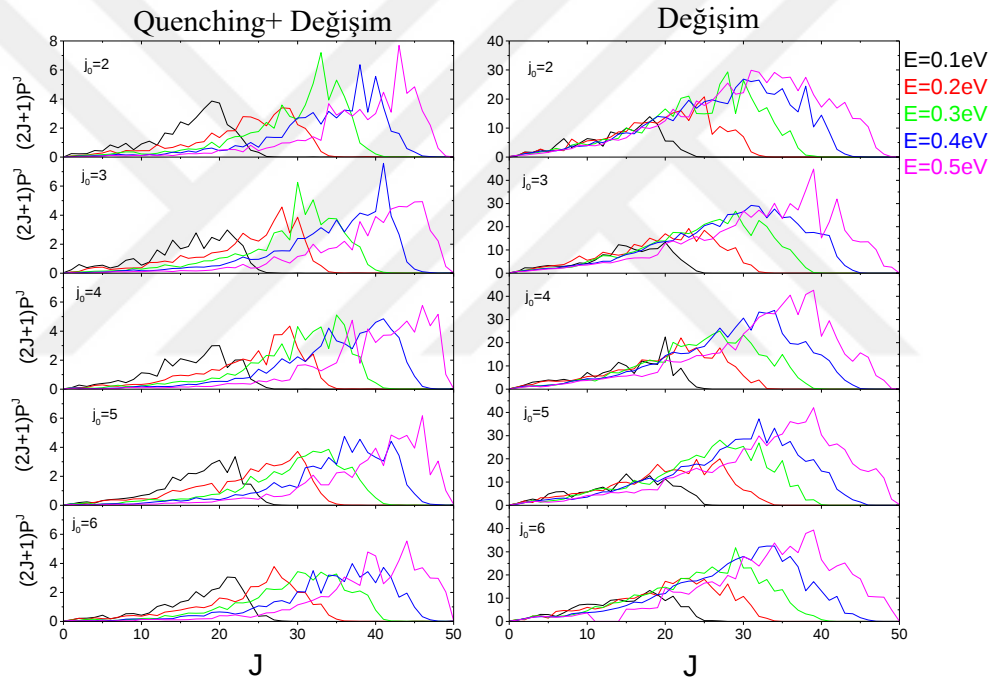


Şekil 3. 38. $j_0=6$ kuantum durumu için Quenching+ Değişim ve Değişim reaksiyon kanallarında farklı J değerleri için K_0 iz düşüm kuantum sayısına göre RT-CC reaksiyon ihtimaliyetleri

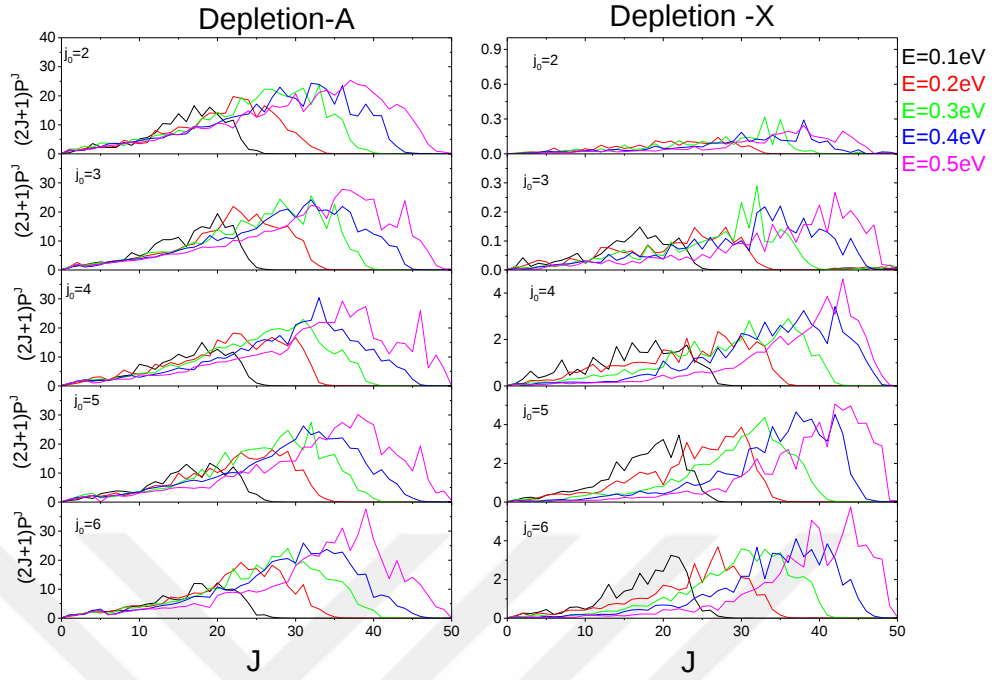


Şekil 3. 39. $j_0=6$ kuantum durumu için taban ve uyarılmış potansiyel enerji yüzeylerinde gerçekleşen depletion reaksiyon kanalında farklı J değerleri için K_0 iz düşüm kuantum sayısına göre RT-CC reaksiyon ihtimaliyetleri

Şekil 3.40 ve Şekil 3.41’ de sırasıyla quenching+değişim, değişim ve depletion–A, depletion–X reaksiyon ihtimaliyetlerinin farklı j_0 ve verilen sabit enerji değerlerinde J toplam açısal momentuma bağlı değişimi görülmektedir. Şekillerde, verilen enerji değerlerinde J kuantum sayısına bağlı olarak ihtimaliyet değerlerinin tesir kesitlerine katkısı BO-CC sonuçlarıyla benzerdir. BO-CC de olduğu gibi reaksiyon ihtimaliyet değeri $(2J+1)$ dejenereliğinden dolayı artmakta ve daha sonra yüksek J değerlerinde ise merkezci bariyerden kaynaklanan kaymadan dolayı azalmaktadır (Padmanaban, 2005). Artan enerji değerleriyle birlikte reaksiyon ihtimaliyetlerine katkıda bulunan J_{max} değeri de artmaktadır. Ayrıca, Şekil 3.40 ve 3.41’ deki grafiklerde $J=50$ değerinden sonra reaksiyon ihtimaliyetlerinin bulunmaması beklenen bir durumdur.

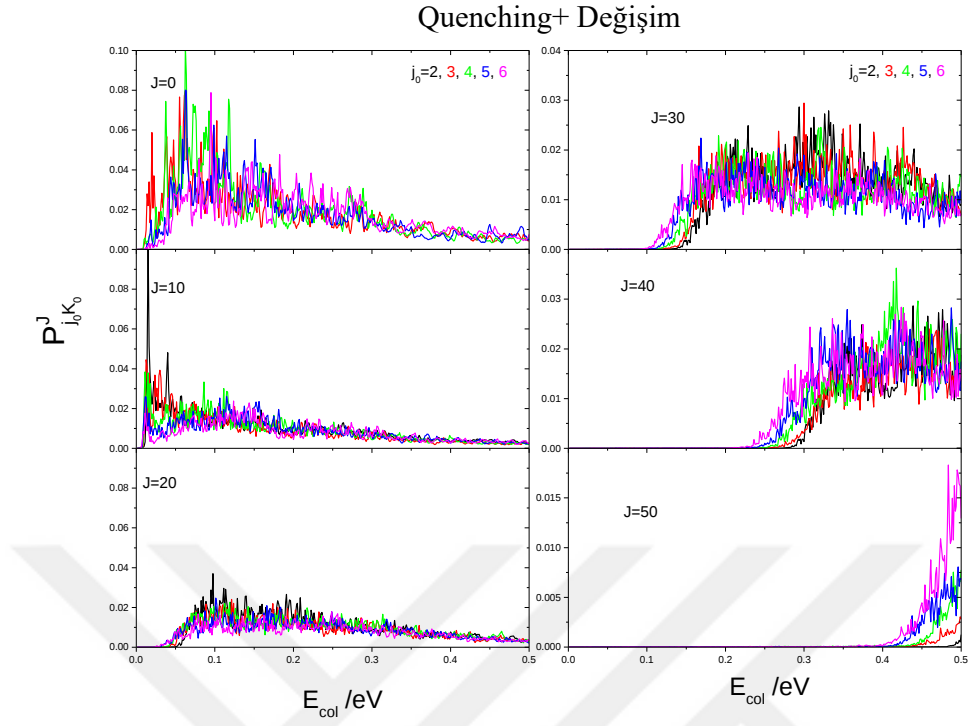


Şekil 3. 40. Quenching+Değişim ve değişim reaksiyon kanallarında RT-CC reaksiyon ihtimaliyetlerinin sabit enerji değerlerinde J toplam açısal momentuma bağlı değişimi

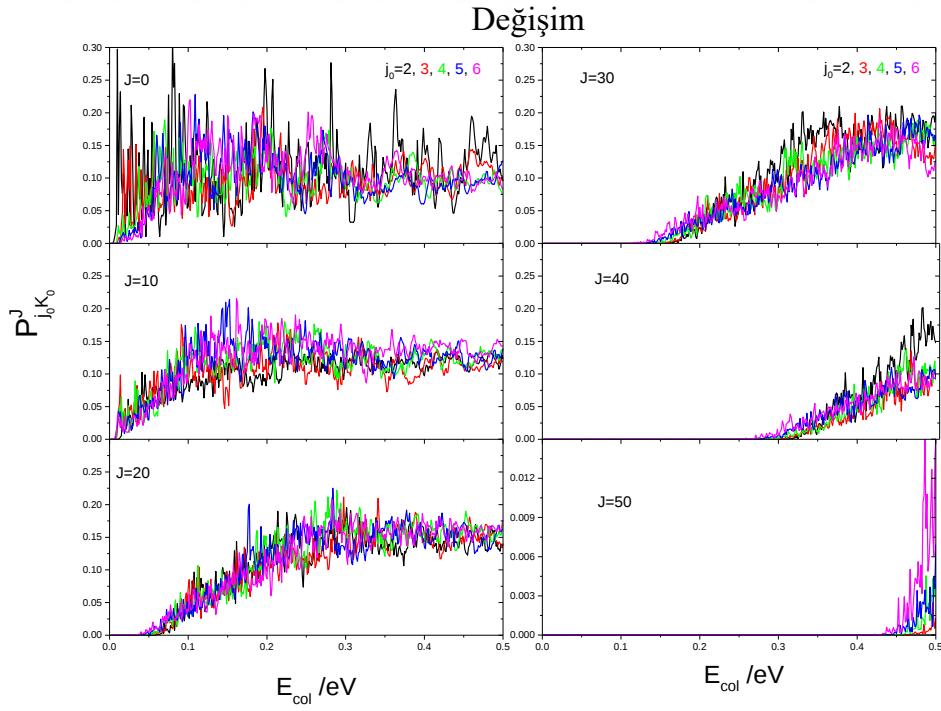


Şekil 3. 41. Depletion reaksiyon kanallarında RT-CC reaksiyon ihtimaliyetlerinin sabit enerji değerlerinde J toplam açısal momentuma bağlı değişimi

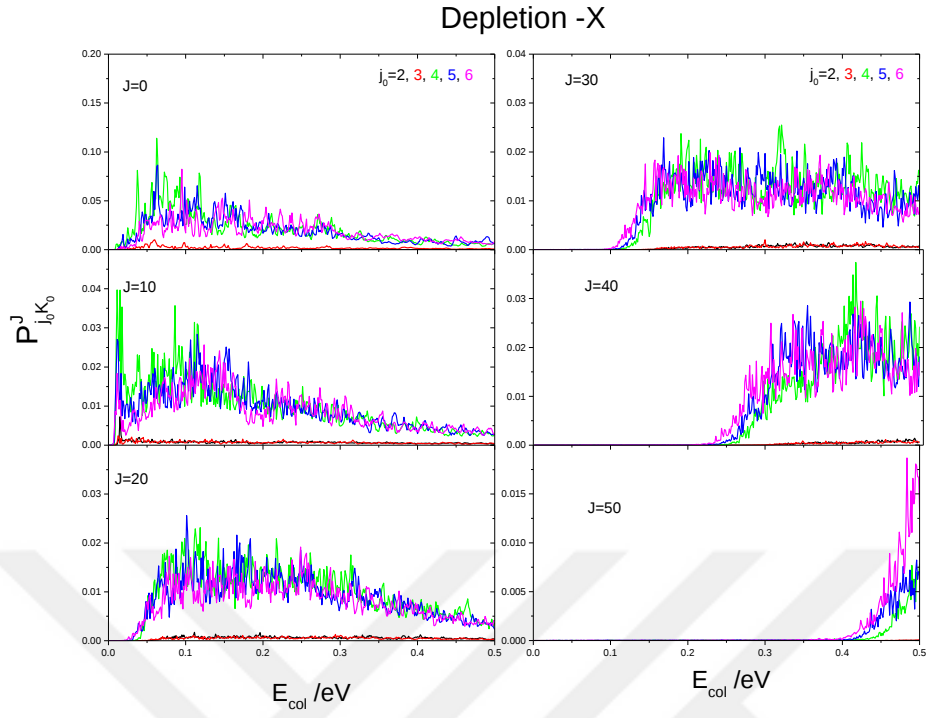
Şekil 3.42, 3.43, 3.44 ve 3.45'te belirli J toplam açısal momentum değerlerinde quenching+ değişim, değişim ve depletion-X, depletion-A reaksiyon kanalları için reaksiyon ihtimaliyetlerinin j_0 dönme kuantum sayısına bağlı olarak değişimi gösterilmektedir. Şekillerde ihtimaliyet değerlerinin artan J ve j_0 kuantum durumlarına göre değişimi BO-CC sonuçlarıyla benzerlik göstermektedir. BO-CC sonuçlarında olduğu gibi düşük J değerlerinde rezonans yapılar daha fazla oluşmakta, J değerlerinin artmasıyla rezonans yapıların yoğunluğu azalmaktadır. Bu durum uyarılmış dönme durumları için geçerlidir. j_0 dönme kuantum sayısı arttıkça taban durumda ortaya çıkan rezonans yapılar daha az oluşmaktadır. Reaksiyon kanallarının ekzotermik olmasından dolayı j_0 kuantum durumu arttıkça oluşan eşik değer azalmaktadır.



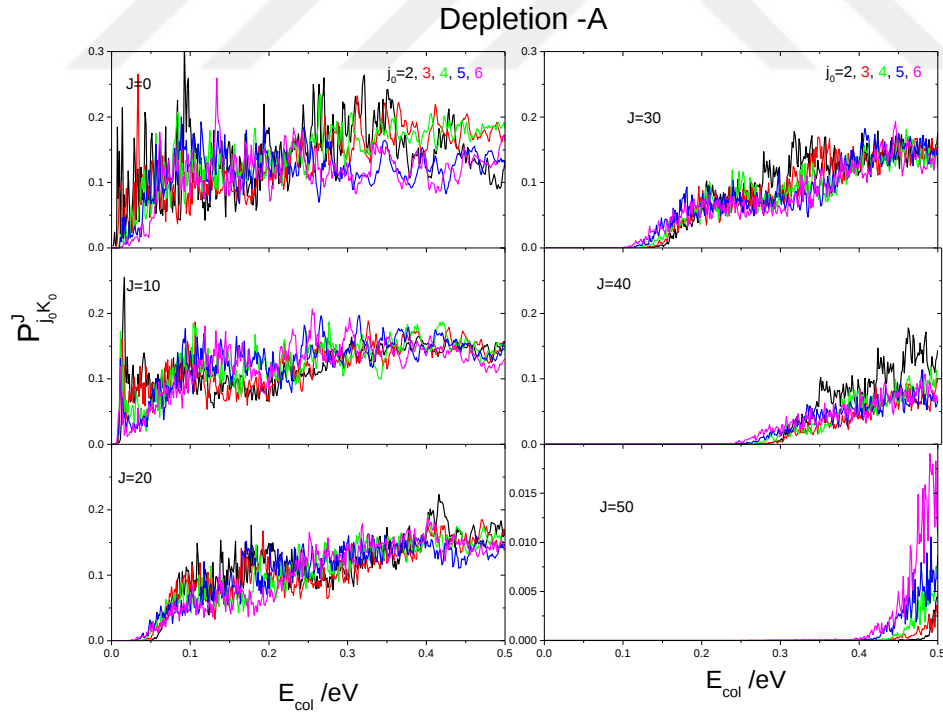
Şekil 3. 42. j_0 dönme kuantum sayısının quenching + değişim reaksiyon ihtimaliyetlerine etkisi



Şekil 3. 43. j_0 dönme kuantum sayısının değişim reaksiyon ihtimaliyetlerine etkisi

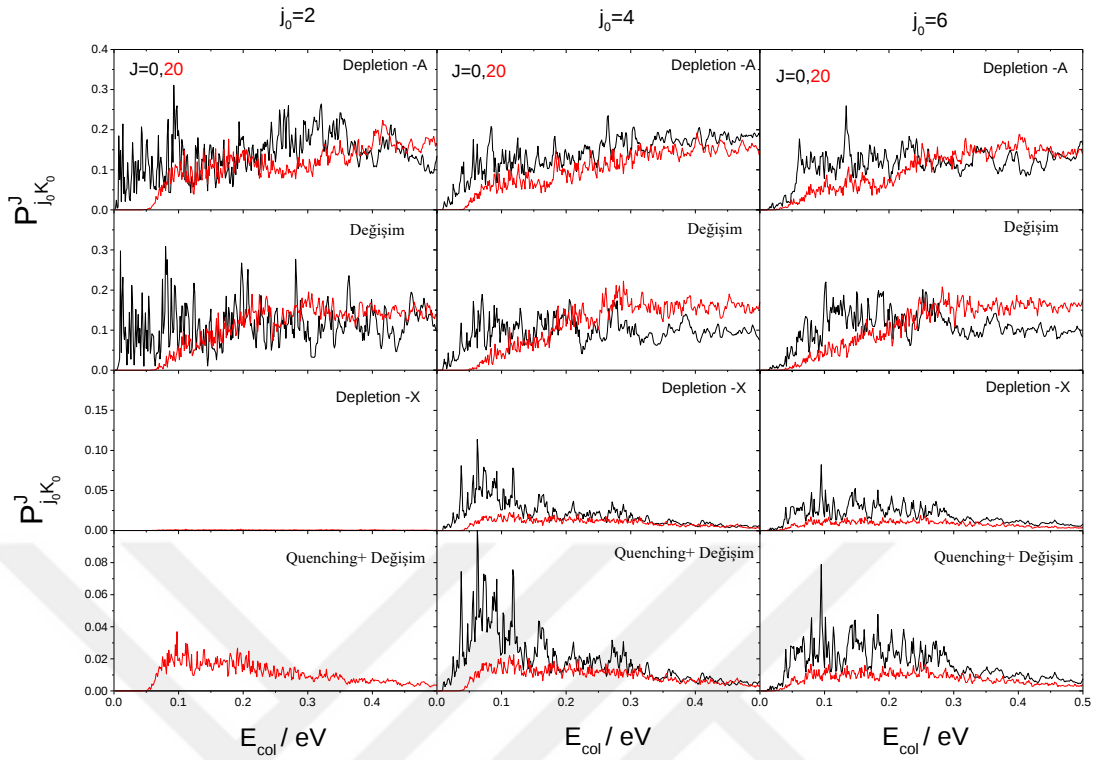


Şekil 3. 44. j_0 dönme kuantum sayısının depletion-X reaksiyon ihtimaliyetlerine etkisi



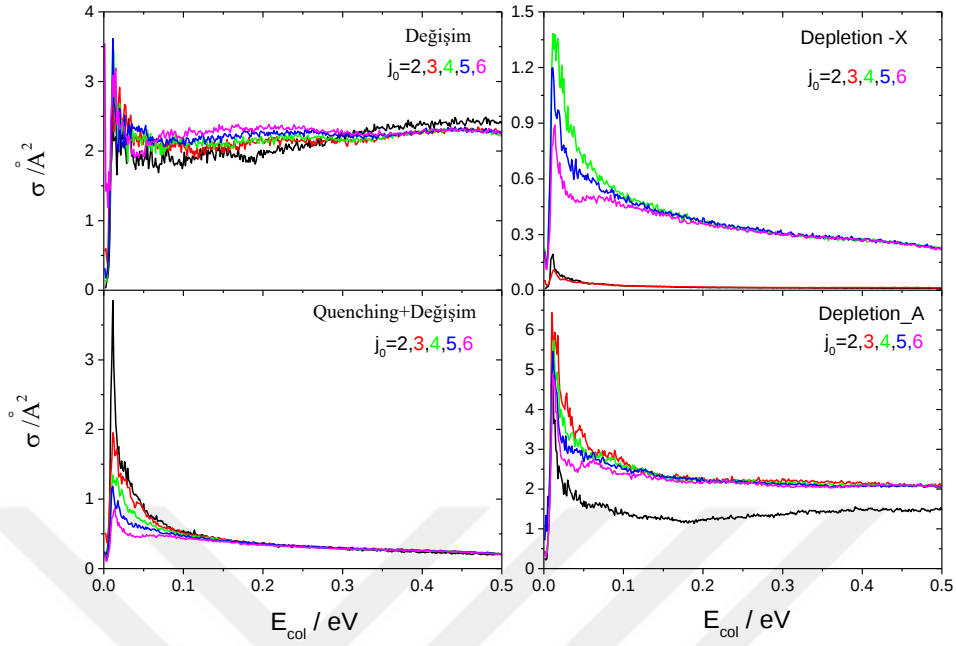
Şekil 3. 45. j_0 dönme kuantum sayısının depletion-A reaksiyon ihtimaliyetlerine etkisi

Şekil 3.46' da $j_0=2, 4$ ve 6 dönme kuantum durumlarında ve belirli J açısal momentum değerlerinde farklı reaksiyon kanalları için elde edilen reaksiyon ihtimaliyetleri gösterilmektedir. Reaksiyon kanallarının tamamı bariyersiz ve ekzotermik bir reaksiyonun özelliklerini göstermektedir. Farklı reaksiyon kanalları için elde edilen ihtimaliyet değerleri, ND molekülünün uyarılmış elektronik durumda olmasından dolayı reaksiyon uyarılmış potansiyel enerji yüzeyinde başlayıp, daha sonra dalga fonksiyonunun etkileşim bölgesinde her iki potansiyel enerji yüzeyine yayılmasıyla Şekil 3.25' te de gösterilen potansiyel enerji yüzeyleri üzerindeki dalga yoğunluğuna bağlı olarak değişmektedir. Özellikle $j_0=2, K_0=0$ ve $J=0$ kuantum durumunda taban potansiyel enerji yüzeyinde gerçekleşen quenching+ değişim ve depletion-X reaksiyonu için reaksiyon ihtimaliyet değeri yoktur. Ancak uyarılmış dönme kuantum durumlarında $J=0$ değerinde her iki reaksiyon için ihtimaliyet değerlerinin olduğu şekilde görülmektedir. Bu durum, $J=0$ durumunda Denklem 2.78' de ifade edilen Hamiltonyen ifadesinde diyagonal olmayan RT etki baskın olmasından kaynaklanmaktadır. Böylece RT etki zayıftır ve iki elektronik durumun birbirinden bağımsız olduğu kabul edilmektedir (Zhang vd., 2011). Bu durumda RT etki Denklem 2.79'da tanımlanan $\hat{L}_z^2$ matris elemanını içeren efektif potansiyele bağlıdır ve $\hat{L}_z^2$ değerinin değişimi iki elektronik durum arasındaki RT etkileşim enerjisinin değişimine neden olmaktadır. Bununla birlikte, $J>0$ kuantum durumlarında ise bu enerji değişimi K_0 kuantum durumlarına bağlı olarak değişmekte ve Denklem 2.78'de tanımlanan K_0 'a bağlı diyagonal terimler ve CC etkileşimlerine bağlı olan tüm RT bağlaşımları baskın olmaktadır. Böylece artan J durumlarında depletion-X ve quenching+ değişim reaksiyon kanalları için elde edilen ihtimaliyet değerleri artmaktadır. Uyarılmış dönme kuantum durumlarında ise dönme enerjisindeki artış tüm reaksiyon kanallarında $J=0$ durumunda reaksiyon ihtimaliyetleri elde edilmesine neden olmaktadır.



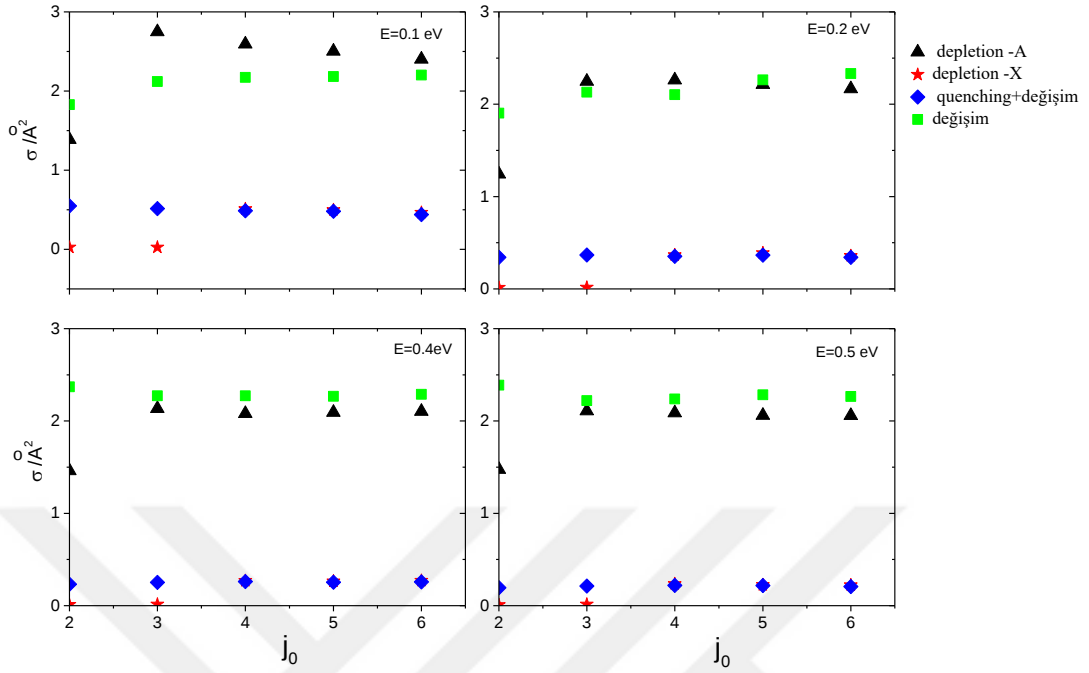
Şekil 3. 46. Farklı dönme kuantum durumları ve belirli J açılal momentum değerlerinde dört reaksiyon kanalı için reaksiyon ihtimaliyetleri

Şekil 3.47' de quenching+ değişim, değişim ve depletion-X, depletion-A reaksiyon kanalları için farklı dönme kuantum durumlarındaki reaksiyon tesir kesiti değerleri karşılaştırılmaktadır. Farklı dönme durumları için RT-CC reaksiyon tesir kesitleri BO-CC metoduyla elde edilen sonuçlarla benzerdir. Potansiyel enerji yüzeylerinin bariyersiz olması ve reaksiyon kanallarının ekzotermik olmasından dolayı tesir kesitleri tüm kuantum durumlarında herhangi bir eşik değeri göstermeyip düşük enerji değerlerinde tesir kesitleri keskin bir artış gösterip daha sonra çarpışma enerjisinin artmasıyla azalmaktadır.



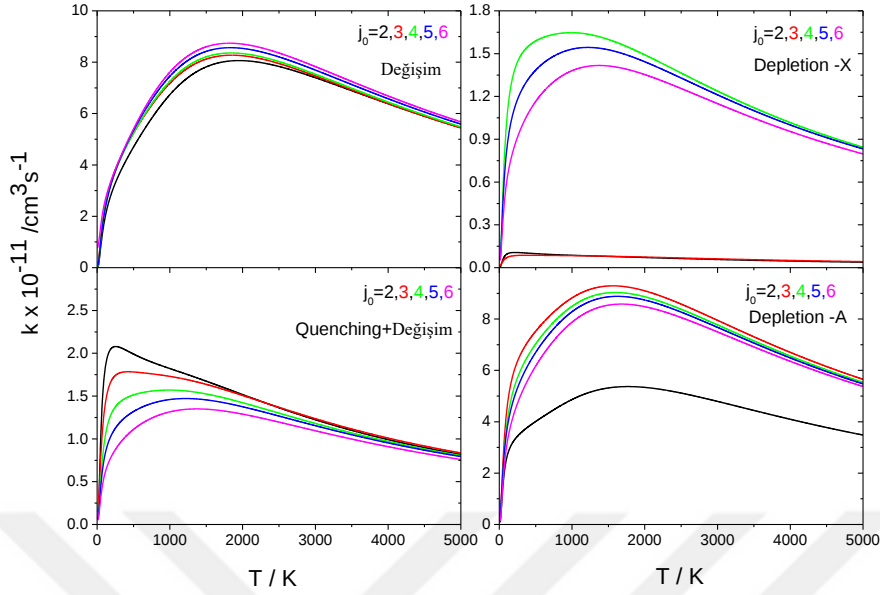
Şekil 3. 47. Reaksiyon kanalları için farklı j_0 dönme kuantum durumlarında RT-CC reaksiyon tesir kesiti

Şekil 3.48’ de *ND* molekülünün farklı başlangıç dönme kuantum durumları için değişim, quenching+değişim, depletion-X ve depletion-A reaksiyon kanallarında belirli çarpışma enerjisi değerlerinde elde edilen tesir kesiti değerleri gösterilmektedir. Şekilde çarpışma enerjisi arttıkça tesir kesiti değerlerinin j_0 kuantum durumlarına göre değişiminin daha zayıf olduğu ortaya çıkmaktadır (Adam vd, 2007).



Şekil 3. 48. ND molekülünün farklı başlangıç dönme kuantum durumlarına göre RT-CC tesir kesitinin değişimi

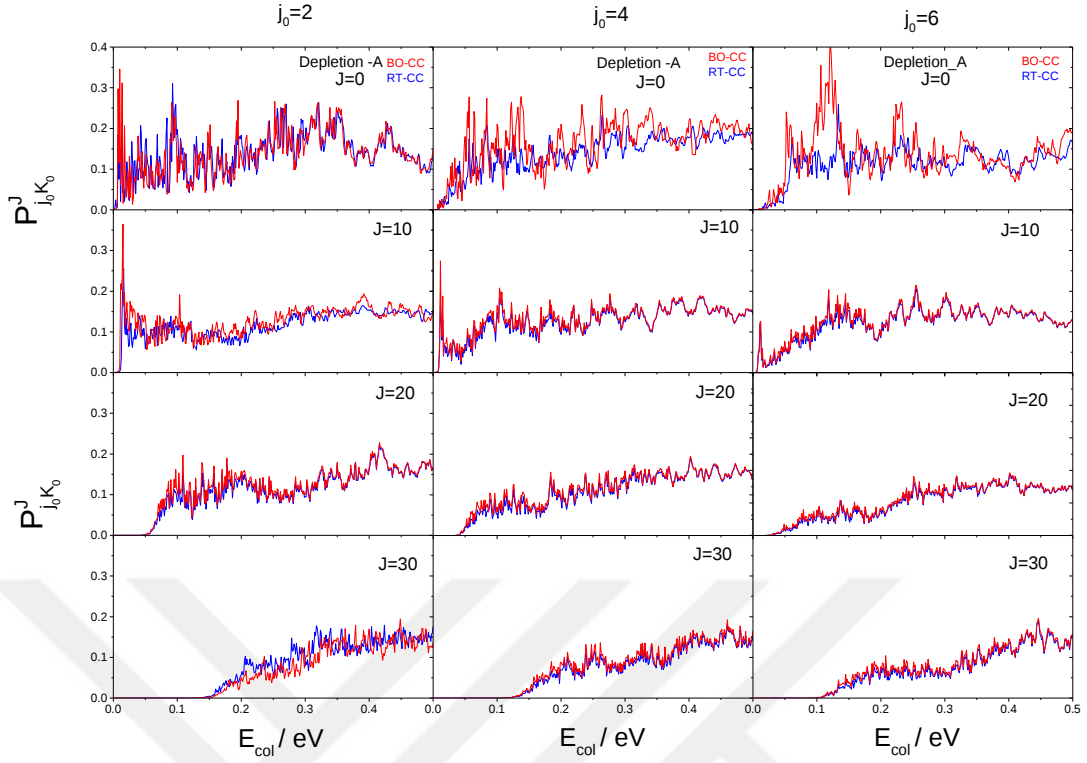
Şekil 3.49' da reaksiyon kanalı için farklı dönme durumlarındaki reaksiyon hız sabiti değerleri gösterilmektedir BO-CC sonuçlarında olduğu gibi tüm reaksiyon kanalları için hız sabitleri düşük sıcaklıklarda hızlı bir artış göstermekte, sıcaklık arttıkça reaksiyon hızı sabitlenmektedir. Bu durum her iki reaksiyonun da bariyersiz olmasından kaynaklanmaktadır.



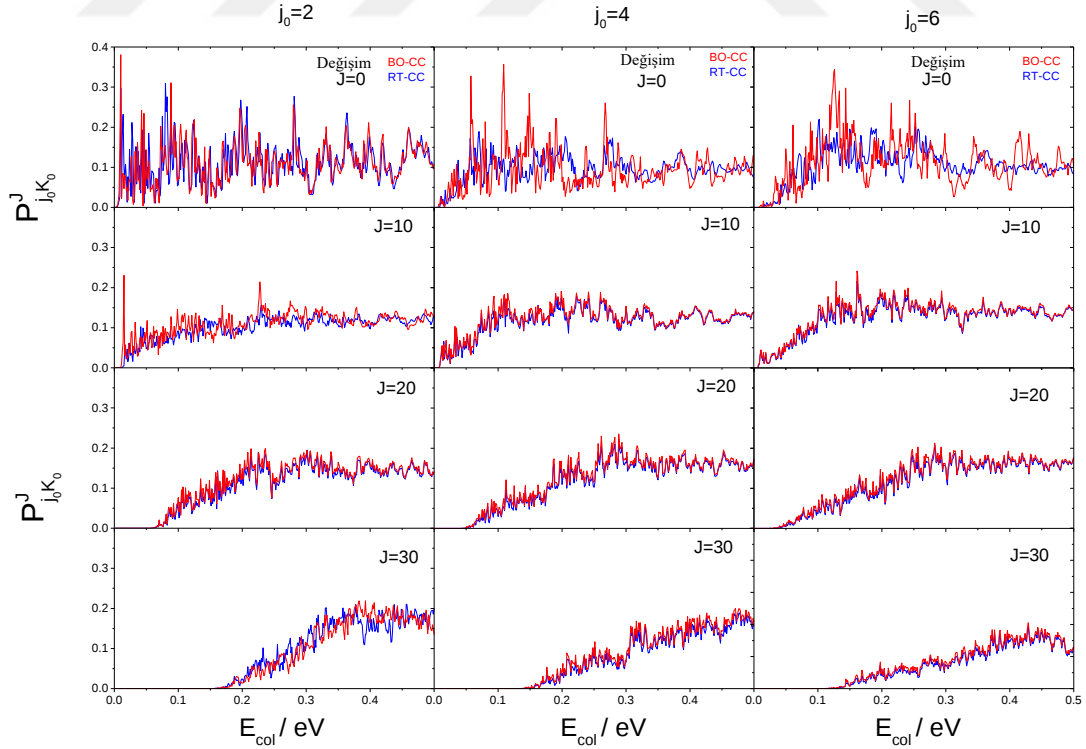
Şekil 3. 49. Reaksiyon kanalları için farklı j_0 dönme kuantum durumlarında RT-CC reaksiyon hız sabiti

3.5. $ND(a^1\Delta) + D'(^2S)$ Reaksiyon Sistemi için BO-CC ve RT-CC Sonuçlarının Karşılaştırılması

Şekil 3.50 ve Şekil 3.51' de farklı dönme kuantum durumlarında ve belirli J toplam açısal momentum değerlerinde depletion-A ve değişim reaksiyonu için BO-CC ve RT-CC metotları ile elde edilen reaksiyon ihtimaliyetleri gösterilmektedir. Şekillerde, tüm ihtimaliyet değerlerinde derin potansiyel kuyusundan dolayı rezonans yapılar görülmektedir ve J kuantum sayısına bağlı olarak değişen merkezci bariyerden dolayı J değeri arttıkça yüksek çarpışma enerjilerine doğru kaymalar oluşmaktadır. Denklem 2.78' de tanımlanan Hamiltonyen matris elemanları $ND(a^1\Delta) + D'(^2S)$ reaksiyon sistemi için oldukça küçük olduğundan BO ve RT sonuçları birbirleriyle benzerdir. Ayrıca Şekil 3.50 ve 3.51' de görüldüğü gibi BO sonuçlarında ortaya çıkan keskin rezonans yapılar RT sonuçlarında daha az oluşmaktadır. RT hesaplamalarında adyabatik olmayan etkileşimler quenching+değişim ve depletion-X gibi yeni reaksiyon kanallarının oluşmasına neden olmaktadır. Bu durumda RT sonuçlarında dört ayrı reaksiyon kanalının oluşmasıyla, Depletion-A ve değişim reaksiyonları için elde edilen RT ihtimaliyet değerlerinin BO değerlerinden daha küçük olduğu şekillerde görülmektedir (Defazio vd., 2010; Defazio vd.,2011).

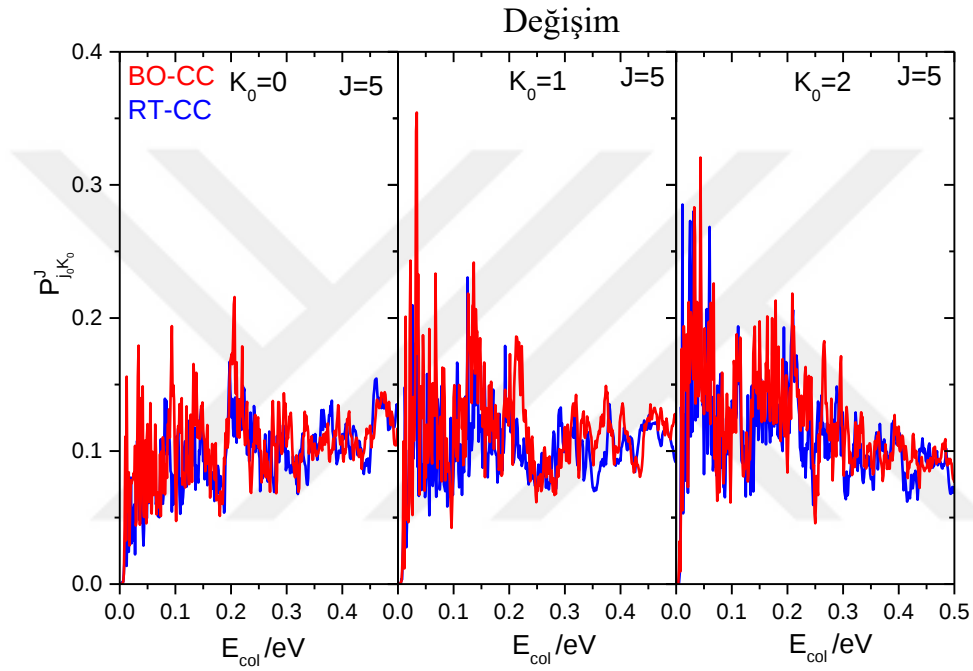


Şekil 3. 50. Belirli J toplam açısal momentum değerlerinde farklı j_0 dönme kuantum durumlarında depletion-A elde edilen BO-CC ve RT-CC reaksiyon ihtimaliyetlerinin karşılaştırılması

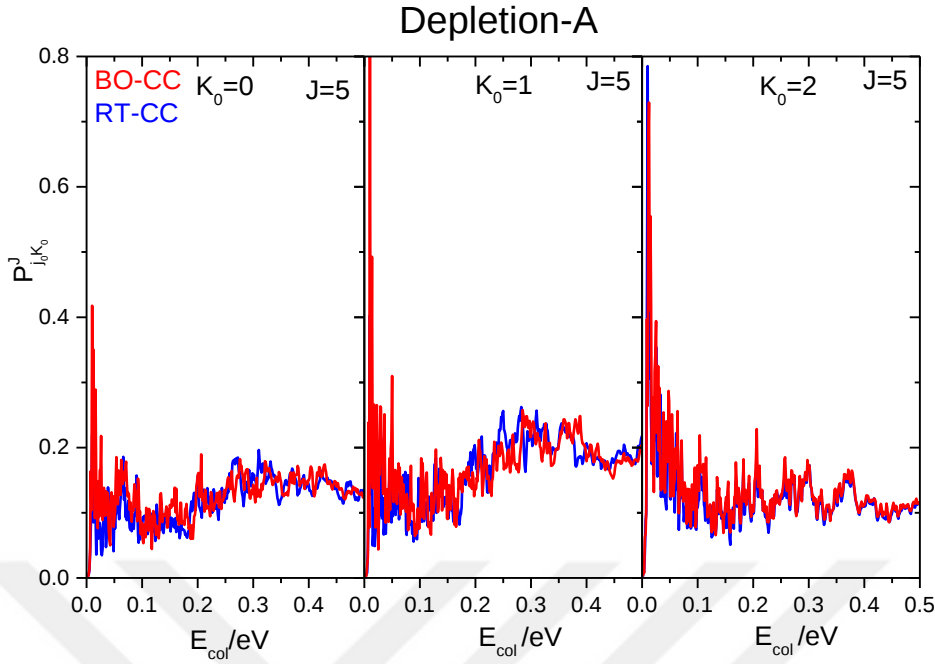


Şekil 3. 51. Belirli J toplam açısal momentum değerlerinde farklı j_0 dönme kuantum durumlarında değişim reaksiyonu için elde edilen BO-CC ve RT-CC reaksiyon ihtimaliyetlerinin karşılaştırılması

Şekil 3.52 ve Şekil 3.53’ te sırasıyla değişim ve depletion- A reaksiyon kanalı için $J=5$ kuantum durumunda farklı K_0 iz düşüm sayısına bağlı olarak elde edilen BO ve RT reaksiyon ihtimaliyetleri gösterilmektedir. BO ve RT sonuçlarında K_0 iz düşüm kuantum sayısı arttıkça düşük çarpışma enerjisi değerlerinde oluşan rezonans yapılar artmaktadır. BO sonuçlarında oluşan keskin piklerin ve rezonans yapıların RT sonuçlarına göre daha fazla olduğu şekillerde görülmektedir.

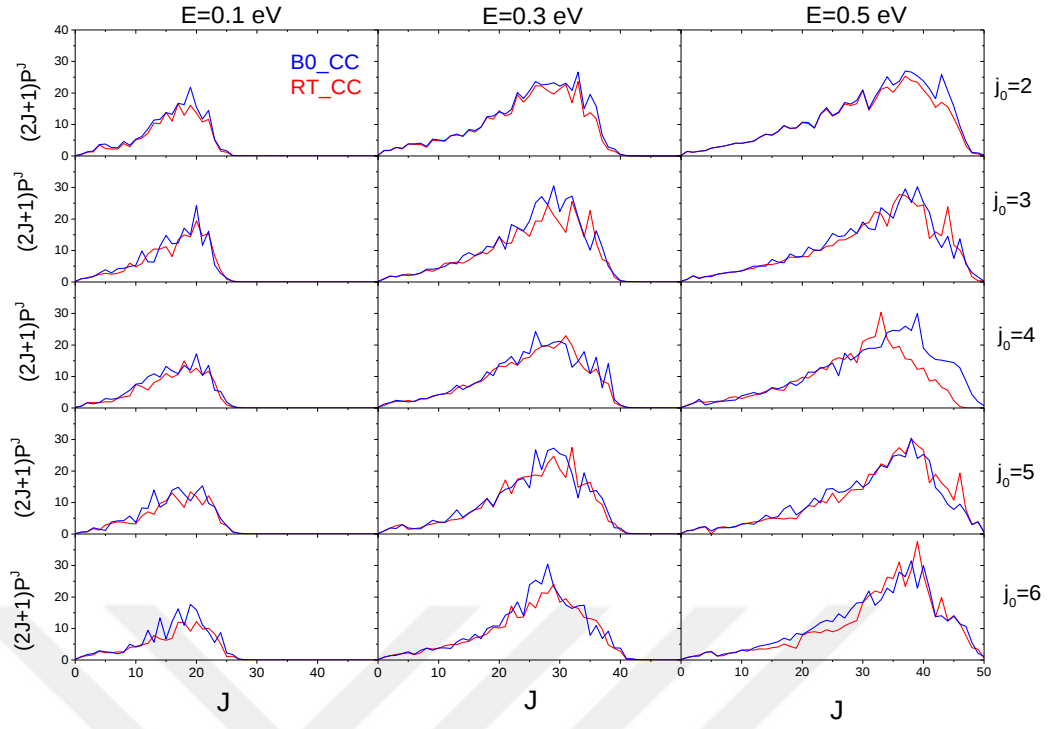


Şekil 3. 52. $j_0=2$ kuantum durumu için değişim reaksiyonu BO -CCve RT -CC reaksiyon ihtimaliyetlerinin K_0 ve çarpışma enerjisine göre değişimi

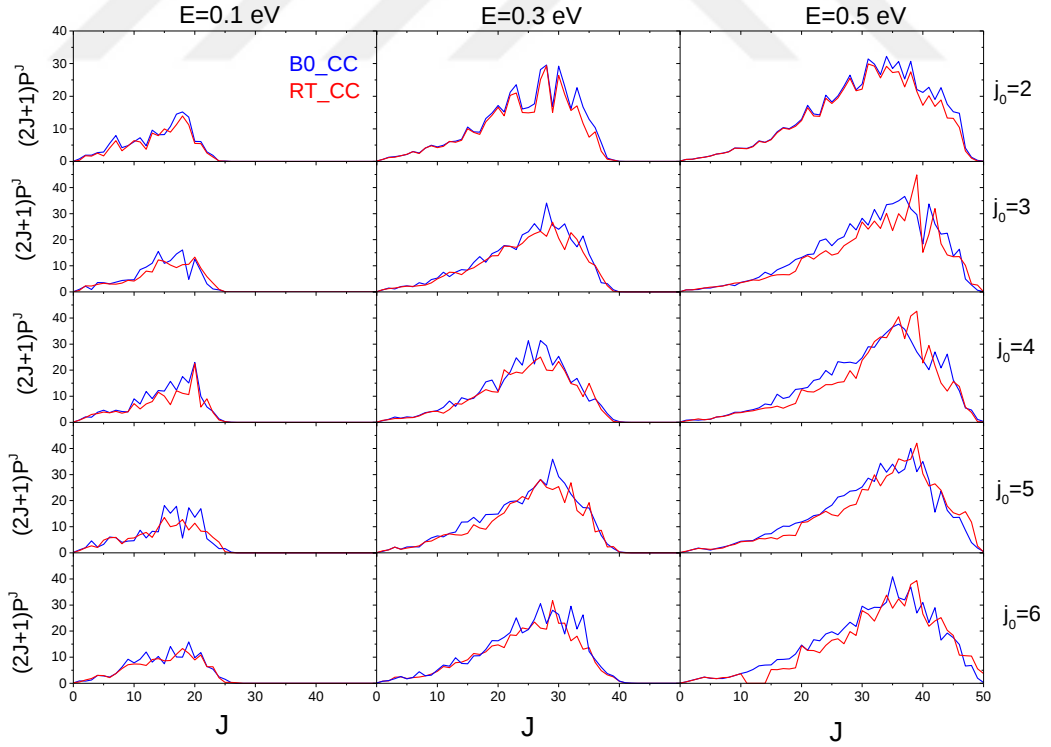


Şekil 3. 53. $j_0=2$ kuantum durumu için depletion-A reaksiyonu BO -CC ve RT -CC reaksiyon ihtimaliyetlerinin K_0 ve çarpışma enerjisine göre değişimi

Şekil 3.54 ve Şekil 3.55'te depletion-A ve değişim reaksiyon kanalı için reaksiyon ihtimaliyetlerinin belirli çarpışma enerjisi değerlerinde farklı dönme kuantum durumlarında J toplam açısal momentum sayısına bağlı değişimi gösterilmektedir. Şekillerde BO ve RT sonuçları birbirleriyle benzerdir. Şekil 3.18, 3.40 ve 3.41' de belirtildiği gibi tüm j_0 kuantum durumlarında ve tüm enerji değerlerinde önce bir artış daha sonra azalış göstermektedir. Tüm j_0 kuantum dönme durumlarında RT ve BO sonuçları çarpışma enerjisi arttıkça reaksiyon ihtimaliyetlerine katkıda bulunan J toplam açısal momentum sayısı değerleri de artmaktadır.

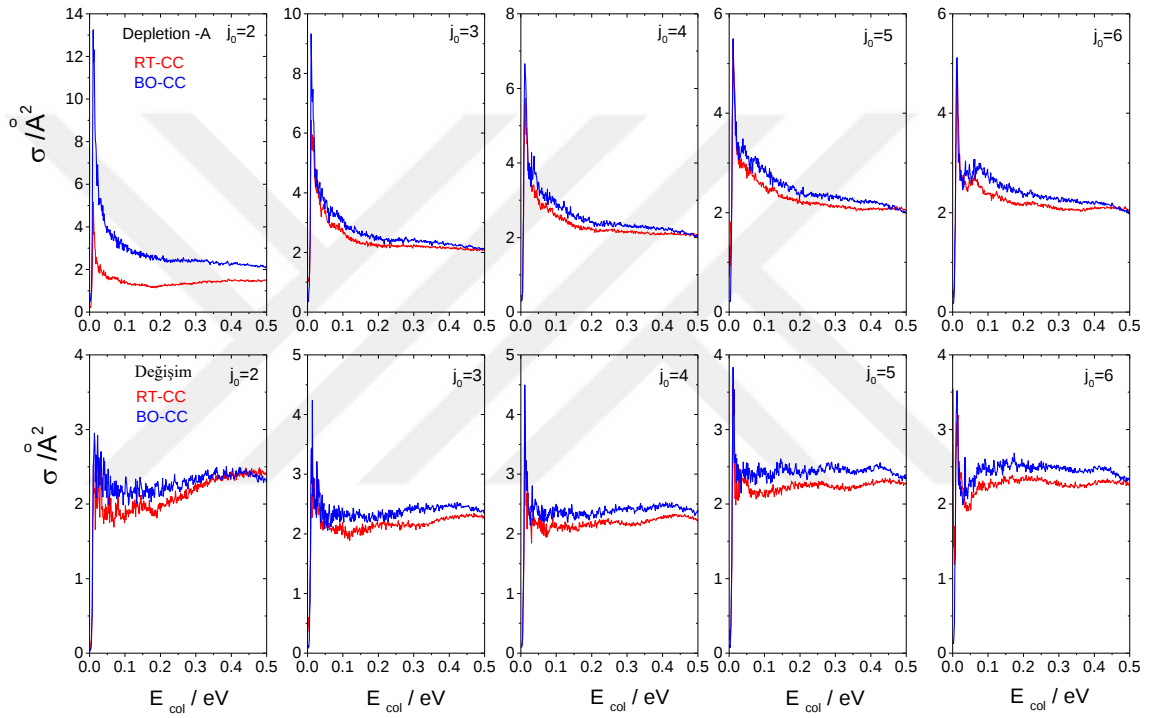


Şekil 3. 54. Depletion-A reaksiyonu için BO-CC ve RT-CC reaksiyon ihtimaliyetlerinin sabit enerji değerlerinde J toplam açısal momentuma bağlı değişimi



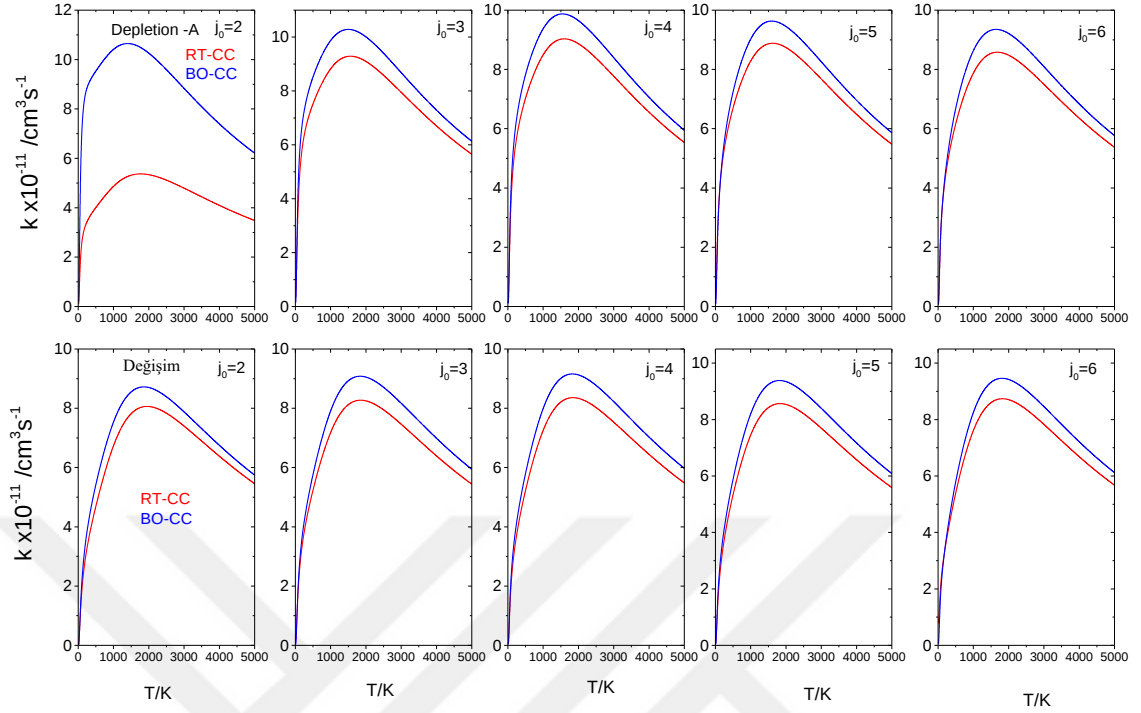
Şekil 3. 55. Değişim reaksiyonu için BO-CC ve RT-CC reaksiyon ihtimaliyetlerinin sabit enerji değerlerinde J toplam açısal momentuma bağlı değişimi

Şekil 3.56’da farklı dönme kuantum durumlarında depletion- A ve değişim reaksiyonu için elde edilen BO ve RT tesir kesiti sonuçları gösterilmektedir. Şekillerde hem BO hem de RT sonuçlarında depletion-A reaksiyon kanalının değişim reaksiyon kanalına göre daha büyük tesir kesiti değerlerine sahip olduğu görülmektedir. Ayrıca özellikle yüksek enerji değerlerinde her iki reaksiyon kanalı için RT tesir kesiti değerleri BO değerlerinden daha büyüktür. ND molekülünün dönme kuantum durumu değiştikçe, düşük çarpışma enerjisi aralığında RT sonuçları artmaktadır.



Şekil 3. 56. ND molekülünün farklı başlangıç dönme kuantum durumlarında depletion-A ve değişim reaksiyonu için BO-CC ve RT-CC tesir kesiti değerlerinin karşılaştırılması

Şekil 3.57’ de farklı dönme kuantum durumlarında depletion- A ve değişim reaksiyonu için elde edilen BO ve RT reaksiyon hız sabiti sonuçlarının sıcaklığa bağlı değişimi gösterilmektedir. Şekilde tüm kuantum durumlarında BO metoduyla elde edilen hız sabiti değerlerinin RT sonuçlarından daha büyük olduğu görülmektedir. Her iki reaksiyon kanalı için BO ve RT sonuçları birbirleriyle uyumlu olup, hız sabitleri düşük sıcaklıklarda hızlı bir artış göstererek sıcaklık artıktıkça azalmaktadır. Özellikle yüksek sıcaklık değerlerinde reaksiyon hızının sabitlendiği Şekil 3.57’ de ortaya çıkmaktadır.

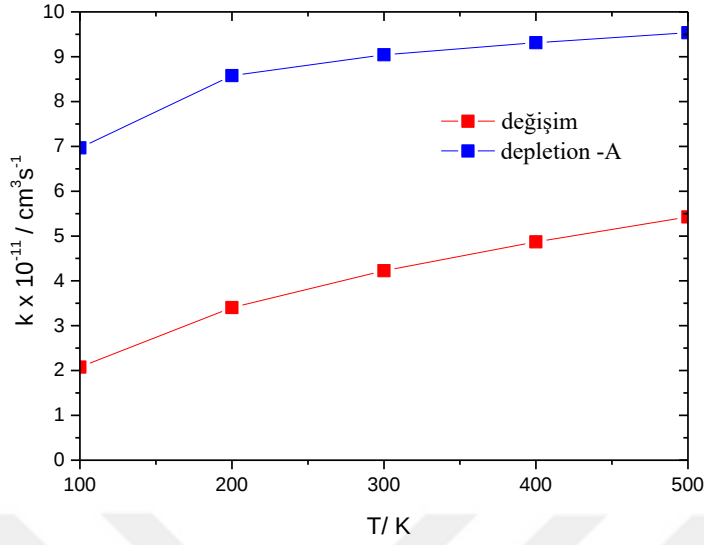


Şekil 3. 57. ND molekülünün farklı başlangıç dönme kuantum durumlarında depletion-A ve değişim reaksiyonu için BO-CC ve RT-CC reaksiyon hız sabiti değerlerinin karşılaştırılması

3.6. Termal Hız Sabiti

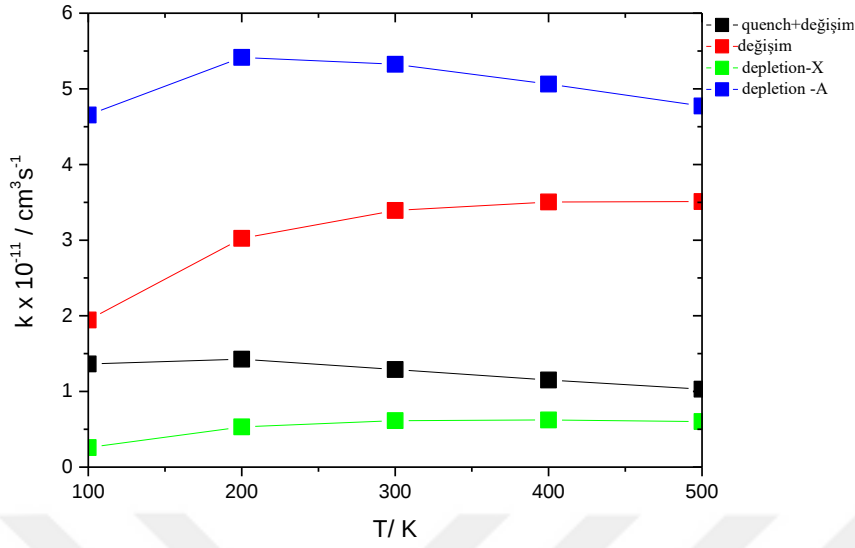
Termal hız sabiti, başlangıç kuantum durumlarına karşılık gelen Maxwell Boltzman hız dağılımlarıyla ihtimaliyet değerlerinin çarpılıp toplanmasıyla elde edilmektedir. Bu tez çalışmasında Denklem 2.48 ifadesi kullanılarak ilgili kuantum durumu için belirli sıcaklıklarda termal hız sabiti değerleri tüm reaksiyon kanalları için elde edilmiştir.

Şekil 3.58’de değişim ve depletion–A reaksiyon kanalları için T=100, 200, 300, 400, 500 K sıcaklık değerlerinde elde edilen BO-CC termal hız sabiti değerleri gösterilmektedir. Şekilde tüm sıcaklık değerlerinde depletion–A reaksiyonu için elde edilen termal hız sabiti değerleri değişim reaksiyonu için elde edilen değerlerden daha büyüktür. Ayrıca sıcaklık değerleri arttıkça değişim reaksiyonunun termal hız sabiti değeri depletion–A reaksiyonuna göre daha fazla artış göstermektedir.



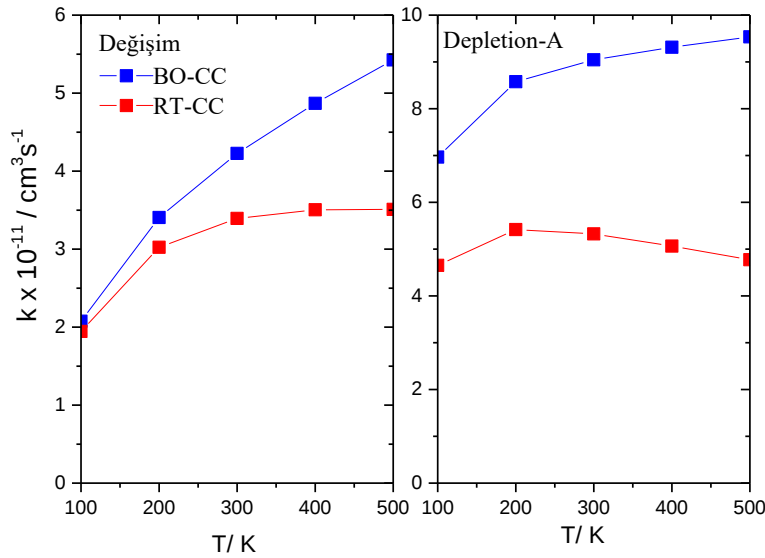
Şekil 3. 58. Değişim ve depletion -A reaksiyon kanalları için BO termal hız sabiti değerleri

Şekil 3.59' da T=100, 200, 300, 400, 500 K sıcaklık değerlerinde farklı reaksiyon kanallarında elde edilen termal hız sabiti değerleri gösterilmektedir. Şekilde, depletion-A, depletion-X ve değişim reaksiyonlarının termal hız sabiti değerleri T=300 K değerine kadar sıcaklıkla birlikte artış göstermektedir. Quenching+ değişim reaksiyonunda ise sıcaklık değeri arttıkça hız sabiti değerleri azalmaktadır. Özellikle RT etki ile ortaya çıkan depletion-X ve quenching+değişim reaksiyon kanallarının T=300 K' den daha yüksek sıcaklıklarda hız sabitlerinde çok fazla bir değişimin olmadığı görülmektedir.



Şekil 3. 59. Farklı reaksiyon kanalları için RT termal hız sabiti değerleri

Şekil 3.60’da değişim ve depletion–A reaksiyon kanalları için T=100, 200, 300, 400, 500 K sıcaklık değerlerinde elde edilen BO-CC ve RT-CC termal hız sabiti değerleri karşılaştırılmaktadır. Şekilde tüm sıcaklık değerlerinde her iki reaksiyon kanalı için elde edilen BO-CC sonuçları RT-CC sonuçlarından daha büyük olmaktadır.



Şekil 3. 60. Değişim ve depletion -A reaksiyon kanalları için RT ve BO termal hız sabiti değerlerinin karşılaştırılması

Tablo 3.1’ de $T=300$ K sıcaklığında ve tüm reaksiyon kanalları için farklı j_0 dönme kuantum durumlarında elde edilen termal hız sabiti değerleri ve toplam termal hız sabiti sonuçları gösterilmektedir. Tabloda, genellikle ND molekülünün uyarılmış dönme kuantum durumlarının tüm reaksiyon kanallarındaki hız değerlerinde azalmalara neden olduğu görülmektedir. $j_0=3$ kuantum durumu daha fazla hız sabiti değerine sahiptir. Depletion-A reaksiyon kanalının uyarılmış dönme kuantum durumlarından çok fazla etkilenmediği ve tüm kuantum durumlarında daha fazla hız sabiti değerlerine sahip olduğu Tablo 3.1’ de görülmektedir.

Tablo 3. 1. j_0 dönme kuantum durumlarına göre reaksiyon kanallarının $T=300$ K de elde edilen termal hız sabiti değerleri

Termal hız sabiti ($T=300K$)	P_{vj}	Quenching+ Değişim	Değişim	Depletion -X	Depletion -A	Toplam
k_2	0.190690	$0,37 \times 10^{-11}$	$0,67 \times 10^{-11}$	$0,018 \times 10^{-11}$	$1,37 \times 10^{-11}$	$2,43 \times 10^{-11}$
k_3	0.207357	$0,37 \times 10^{-11}$	$0,86 \times 10^{-11}$	$0,018 \times 10^{-11}$	$1,38 \times 10^{-11}$	$2,63 \times 10^{-11}$
k_4	0.190395	$0,27 \times 10^{-11}$	$0,78 \times 10^{-11}$	$0,28 \times 10^{-11}$	$1,15 \times 10^{-11}$	$2,48 \times 10^{-11}$
k_5	0.152836	$0,18 \times 10^{-11}$	$0,63 \times 10^{-11}$	$0,19 \times 10^{-11}$	$0,86 \times 10^{-11}$	$1,86 \times 10^{-11}$
k_6	0.109130	$0,1 \times 10^{-11}$	$0,45 \times 10^{-11}$	$0,11 \times 10^{-11}$	$0,55 \times 10^{-11}$	$1,21 \times 10^{-11}$
k		$1,29 \times 10^{-11}$	$3,4 \times 10^{-11}$	$0,62 \times 10^{-11}$	$5,31 \times 10^{-11}$	$10,62 \times 10^{-11}$

Tablo 3.2’de $ND+D$ reaksiyonunda oluşan reaksiyon kanalları için $T=300$ K sıcaklığında $1/2$ elektronik dejenere faktörü ile çarpılarak elde edilen termal hız sabiti değerleri verilmektedir. Tablo 3.2’ de RT- CC ve RT- BO ile elde ettiğimiz sonuçlar deneysel ve TSH ile elde edilen sonuçlarla karşılaştırılmaktadır. BO ve RT termal hız sabitlerinin karşılaştırılmasında değişim ve depletion-A reaksiyonları için BO sonuçlarının RT sonuçlarından daha büyük olduğu ortaya çıkmaktadır. Bu durum RT etkinin yeni reaksiyon kanallarının oluşmasından kaynaklanmaktadır. RT etki ile oluşan quenching+ değişim ve depletion-X reaksiyon kanallarının da hesaplamalara dâhil edilmesiyle elde edilen toplam termal hız sabiti değerinde BO sonuçlarına göre bir artış olduğu ve RT değerlerinin TSH değerleriyle uyumlu olduğu tabloda görülmektedir. Ayrıca, her bir reaksiyon kanalı için elde edilen termal hız sabiti değerleri ve toplam termal hız sabiti sonuçlarında, RT ile elde edilen sonuçların hem deneysel hem de TSH sonuçlarıyla daha uyumlu olduğu ortaya çıkmaktadır.

Teori ve deneysel sonuçlar arasında farkların oluşmasında genellikle kuantum mekaniğinde tanımlı olan tünelleme ve sıfır nokta enerjisi gibi önemli olaylar etkili olmaktadır.

Tablo 3. 2. Reaksiyon kanalları için hesaplanan termal hız sabitleri ile deneysel ve TSH termal hız sabitlerinin karşılaştırılması (A dam vd., 2007)

Termal hız sabiti (T=300K)	Quenching+ Değişim	Değişim	Depletion -X	Depletion -A	Toplam
k_RT	0.65 x10 ⁻¹¹	1.7 x10 ⁻¹¹	0.31 x10 ⁻¹¹	2.66 x10 ⁻¹¹	5.32 x10 ⁻¹¹
k_BO		1.9 x10 ⁻¹¹		3.03 x10 ⁻¹¹	4.93 x10 ⁻¹¹
TSH	0.71 x10 ⁻¹¹	2.34 x10 ⁻¹¹	0.05 x10 ⁻¹¹	2.81x10 ⁻¹¹	5.91x10 ⁻¹¹
Deneysel					(4.65±1.5) x10 ⁻¹¹

Sonuç olarak, çalışmamızda zamana bağlı dalga paketi metodu kullanılarak Schrödinger denkleminin toplam açısal momentum sayısının tüm değerleri için $ND(a^1\Delta)+D'(^2S)$ reaksiyon sisteminin reaksiyon ihtimaliyetleri, tesir kesitleri, hız sabitleri elde edildi. ND molekülünün farklı başlangıç kuantum durumlarının hesaplanan reaksiyon dinamikleri üzerindeki etkisi araştırıldı. Hamiltonyen operatörünün tüm terimlerinin hesaplamalara dâhil edildiği CC metodunun adyabatik ve adyabatik olmayan etkileşimlerdeki etkisi elde edilen BO-CC ve RT-CC reaksiyon kinetikleri sonuçlarıyla ortaya çıkarıldı. RT-CC hesaplamalarında yeni quenching+ değişim ve depletion -X reaksiyon kanallarının oluşması elde edilen reaksiyon kinetiklerinin BO-CC sonuçlarından daha küçük olmasına neden olduğu gösterildi. Ancak RT-CC hesaplamalarında dört ayrı reaksiyon kanalının katkısı dikkate alınarak elde edilen toplam reaksiyon hız sabiti değerlerinin hem deneysel hem de TSH sonuçlarıyla daha uyumlu olduğu görüldü.

KAYNAKLAR

- Abrahamsson, E.**, 2008. Atom Diatom Scattering from potential energy surface to rate constants, Thesis for the degree of doctor of philosophy, University of Gothenburg, Department of Chemistry, Göteborg.
- Adam, L., Hack, W., Mcbane, G.C., Zhu, H., Qu, Z.W. and Schinke, R.**, 2007. Exploring Renner Teller incuded quenching in the reaction $H(2S)+NH(a1\Delta)$: A combined experimental and theoretical study, *The Journal of Chemical Physics*, **126**, 034304-034316.
- Akpınar, S., Defazio, P., Gamallo, P. and Petrongolo, C.**, 2008. Quantum Dynamics of $NH(a1\Delta)+H$ reaction on the NH_2 $A2A1$ surface, *The Journal of Chemical Physics*, **129**, 174307-174312.
- Arrhenius, S.**, 1889. Uber Reaktionsgeschwindigkeit bei der inversion von Rohrzucker durch sauren (Uber Reactions speed in the inversion of cane sugar by acid), *Z:Phys.Chem.*, **4**, 226-248.
- Atalay, T.**, 2005. Kimyasal Kinetik, Nobel yayın dağıtım, Ankara.
- Balakrishnan, N., Kalyanaraman, C. and Sathyamurthy, N.**, 1997. Time dependent quantum mechanical approach to reactive scattering and related processes, *Physics Reports*, **280**, 79-144
- Bhattacharya, S. and Panda A.N.**, 2009. Time dependent quantum Dynamics of the $He+H^+He$ reaction, *Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics*, **42**, 085201
- Brown, J. M.**, 2003. The rotational dependence of the Renner - Teller interaction: a new term in effective Hamiltonian for linear triatomic molecules in Π electronic states, *Molecular Physics*, **101**, 3419-3426
- Bulut, N., Yıldız, A., Göğtaş, F. and Akpınar, S.**, 1999. Quantum wave packet study of $O(^1D)+HCl(v)\rightarrow ClO(v')+H$ reaction, *International Journal of Quantum Chemistry*, **73**, 425-432

- Butler, L.J.**, 1998. Chemical reaction Dynamics beyond the Born Oppenheimer approximation, *Physical Chemistry*, **49**, 125-171
- Carroll, T.E. and Goldfield, E.M.**, 2001. Coriolis-Coupled Quantum Dynamics for $O(^1D)+H_2 \rightarrow OH+H$, *The Journal of Physical Chemistry A*, **105**, 2251-2256
- Chu, T.S., Lu, R.F., Han, K.L., Tang, X. N., Xu, H.F. and Ng, C.Y.**, 2005. A time dependent wave packet quantum scattering study of the reaction $H_2^+ (v=0-2,4,6; j=1)+He \rightarrow HeH^++H$, *The Journal of Chemical Physics*, **122**, 244322-244330
- Chu, T.S., Han, K.L. and Varandas, A.J.C.**, 2006. A Quantum Wave Packets Dynamics Study of the $N(^2D)+H_2$ Reaction, *The Journal of Physical Chemistry*, **110**, 1666-1671
- Chu, T.S., Duan, Y.B., Yuan, S.P. and Varandas, A.J.C.**, 2007. Accurate quantum wave packet study of the $N(2D)+D_2$ reaction, *Chemical Physics Letters*, **444**, 351-354.
- Chu, T. S. and Han, K.L.**, 2008. Effect of Coriolis Coupling in chemical reaction dynamics, *Physical Chemistry Chemical Physics*, **10**, 2431-2441.
- Chu, T. and Han, K.**, 2012. Coriolis Coupling effects in molecular reaction dynamics, *Annu. Rep. Prog. Chem. Sect. C: Phys. Chem.*, **108**, 10-33.
- Davidson, E.R.**, 1977. Global Topology of Triatomic Potential Surface, *Journal of the American Chemical Society*, **99**, 397-402.
- Defazio, P. and Petrongolo, C.**, 2003. Dynamics of the $N(2D)+H_2$ reaction on the $X2A''$ surface, propagating real wave packets with an arccos mapping of the hamiltonian, *Journal of Theoretical and Computational Chemistry*, **2**, 547-551.
- Defazio, P. and Petrongolo, C.**, 2006. Renner- Teller quantum dynamics of the $N(^2D)+H_2 \rightarrow NH+H$ reaction, *The Journal of Chemical Physics*, **125**, 064308-064316.
- Defazio, P. and Petrongolo, C.**, 2007. Coriolis Coupling effects on the initial state resolved dynamics of the $N(2D)+H_2 \rightarrow NH+H$ reaction, *The Journal of Chemical Physics*, **127**, 204311-204314.

- Defazio, P. and Petrongolo, C.,** 2009. Rotational, Steric and Coriolis Effects on the $F+HCl \rightarrow HF+Cl$ reaction on the $1^2A'$ ground-state surface, *The Journal of Physical Chemistry A*, **113**, 4208-421
- Defazio, P., Petrongolo, C., McBane, G.C., Adam, L., Hack, W., Akpinar, S. and Schinke, R.,** 2009. Relaxation of $NH(a^1\Delta, v=1)$ in collision with $H(2S)$: Experimental and theoretical study, *The Journal of Physical Chemistry, A*, **113**, 14458-14464.
- Defazio, P., Gamallo, P., González, M and Petrongolo C.,** 2010. Renner- Teller Quantum Dynamics of $NH(a^1\Delta)+H$ Reactions on the $NH_2 \tilde{A}^2A_1$ and X^2B_1 Coupled Surfaces, *J.Chem.Phys. A*, **114**,9749-9754
- Defazio, P., Bussery-Honvault, B., Honvault, P. and Petrongolo, C.,** 2011. Non- adyabatik quantum dynamics of $C(^1D)+H_2 \rightarrow CH+H$: Coupled-channel calculations including Renner-Teller and Coriolis terms, *The Journal of Chemical Physics*, **135**, 114308-114316
- Defazio, P., Gamollo, P., Akpinar, S. and Petrongolo, C.,** 2011. Quantum Dynamics of renner teller and isotopic effect in $NH(a^1\Delta)+D(2S)$ reactions, *Physical Chemistry Chemical Physics*, **13**, 8470-8474.
- Defazio, P., Gamallo, P. and Petrongolo, C.,** 2012. Nonadiabatic Dynamics of $O(^1D)+N_2(X^1\Sigma_g^+) \rightarrow O(^3P)+N_2(X^1\Sigma_g^+)$ on three coupled potential surfaces: Symmetry, Coriolis, spin- orbit, and Renner teller effects, *The Journal of Chemical Physics*, **136**, 054308- 054313.
- Desouter- Lecomte, M., Dehareng, D., Leyh-Nihant, B., Praet, M.T., Lorquet, A.J. and Lorquet J.C.,** 1985. Nonadiabatic unimolecular reactions of polyatomic molecules, *The Journal of Physical Chemistry*, **89**, 214-222
- Dressler, K., ve Ramsay, D. A.,** 1959, The Electronic Absorption Spectra of NH and ND *Philos. Trans. R. Soc. A*,**251**,553
- Gamallo, P., Gonzalez, M., Sayos, R. and Petrongolo, C.,** 2003. Quantum wave packet dynamics of the $1^3A'' N(^4S)+NO(X^2\Pi) \rightarrow N_2(X^1\Sigma_g^+)+O(^3P)$ reaction, *Journal of Chemical Physics*, **119**, 7156-716
- Gamallo, P., Defazio, P., Gonzalez, M. and Petrongolo, C.,** 2008. Renner Teller coupled-channel dynamics of the $N(2D)+H_2$ reaction and the role of the $NH_2 A^2A_1$ electronic state, *The Journal of Chemical Physics*, **129**, 244307-244311.

- Gamallo, P. and Defazio, P.**, 2009. Born- Oppenheimer and Renner Teller coupled- channel quantum dynamics of the $N(2D)+HD$ reactions, *The Journal of Chemical Physics*, **131**, 1-8.
- Gamallo, P., Defazio, P, Akpinar, S. and Petrongolo, C.**, 2012. Adiabatic Quantum Dynamics of $CH(X2\Pi)+H(2S)$ reactions on the $CH2(X3A'')$ surface and role of the excited electronic states, *The Journal of Physical Chemistry A.*, **116**, 8291-8296.
- Gamallo, P., Defazio, P., Gonzalez, M., Paniagua, M. and Petrongolo, C.**, 2015. Born- Oppenheimer and Renner teller coupled- channel quantum reaction dynamics of $O(3P)+H_2(X2\ \Sigma_g^+)$ collision, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **17**, 23392-23402.
- Garvin, M.B.**, 2009. The effect potential energy surfaces of the nonadiabatic collision $B(^2P_{ja})+H_2(^1\Sigma_g^+, v, j) \leftrightarrow B(^2P_{ja'})+H_2(^1\Sigma_g^+, v', j')$, Thesis fort he degree of doctor of philosophy, Graduate School of Engineering and Management Air Force Institute of Technology Air University
- Goldfield, E.M. and Gray, S.K.**, 1996. Mapping Coriolis Coupled Quantum Dynamics onto Parallel Computer Architectures, *Computer Physics Communications*, **98**, 1-14
- Göktaş, F.**, 1995. Time Dependent Quantum Dynamics of Reactive Scattering: $Li+HF \rightarrow LiF+H$, *Department of Physical and Theoretical Chemistry University of Bristol*
- Ghosal, S., Jayachander Rao, B. And Mahapatra, S.**, 2007. Reactive chemical Dynamics through conical intersections, *J.Chem. Sci.*, **119**, 401-407
- Gray, S.K. and Balint-Kurti, G.G.**, 1998. Quantum dynamics with real wave packets, including application to three-dimensional ($J=0$) $D+H_2 \rightarrow HD+H$ reactive scattering, *The Journal of Chemical Physics*, **108**, 950-962
- Gray, S.K., Goldfield, E.M., Schatz, G.C. and Balint-Kurti, G.G.**, 1999. Helicity decoupled quantum Dynamics and capture model cross sections and rate constants for $O(^1D)+H_2 \rightarrow OH+H$, *Physical Chemistry Chemical Physics*, **1**, 1141-1148
- Gray, S., Balint-Kurti, G.G., Schatz, G.C., Lin. J.J., Liu, X., Harich, S. and Yang, X.**, 2000. Probing the effect of the H_2 rotaional state in $O(^1D)+H_2 \rightarrow OH+H$:

- Theoretical dynamics including nonadiabatic effects and a crossed molecular beam study, *Journal of Chemical Physics*, **113**, 7330-7344
- Guo, H.**, 2012. Quantum Dynamics of complex-forming bimolecular reactions, *International Reviews in Physical Chemistry*, **31**, 1-68.
- Hu, C., Sugino, O. And Watanabe, K.**, 2011. Second-order nonadiabatic couplings from time-dependent density functional theory: Evaluation in the immediate vicinity of Jahn-Teller/ Renner – Teller intersections, *The Journal of Chemical Physics*, **135**, 074101
- Honvault, P. and Launay, J.M.**, 1999. A quantum mechanical study of dynamics of the $\text{N(2D)} + \text{H}_2 \rightarrow \text{NH} + \text{H}$ reaction, *The Journal of Chemical Physics*, **111**, 6665-6667
- Jasper, A.W., Zhu, C., Nangia, S. and Truhlar, D.G.**, 2004. Introductory Lecture: Nonadiabatic effects in chemical Dynamics, *Faraday Discuss.*, **127**, 1–22
- Koner, D. and Panda, A.N.**, 2013. Quantum dynamical study of the $\text{He} + \text{NeH}^+$ reaction on the new analytical potential energy surface, *The Journal of Physical Chemistry A*, **117**, 13070-13078.
- Kosloff, R.**, 1988. Time-dependent quantum-mechanical methods for molecular dynamics, *The Journal of Physical Chemistry*, **92**, 2087-2100
- Kouri, D. J. and Mowrey, R. C.**, 1987. Close Coupling wave packet formalism for gas phase nonreactive atom diatomic collisions. *The Journal of Chemical Physics*, **86**, 2087
- Lagana, A., Pacifici, L. and Bellucci, D.**, 2004. Parallelization strategies for quantum reactive scattering codes, *Future Generation Computer Systems*, **20**, 829-840
- Launay, J.M. and Dourneuf, M.Le**, 1989. Close Coupling Hyperspherical Coordinates, *Chemical Physics Letters*, **163**, 178-188
- Launay, J.M. and Dourneuf, M.Le**, 1990. Hyperspherical close coupling calculation of integral cross sections for the reaction $\text{H} + \text{H}_2 \rightarrow \text{H}_2 + \text{H}$, *Chemical Physics Letters*, **169**, 473-481

- Lepetit, B. and Launay, J.M.,** 1991. Quantum mechanical study of the reaction $\text{He} + \text{H}_2^+ \rightarrow \text{HeH}^+ + \text{H}$ with hyperspherical coordinates, *The Journal of Chemical Physics*, **95**, 5159
- Lin, S.Y., Guo, H., Jiang, B., Zhou, S. and Xie, D.,** 2010. Non-Born-Oppenheimer State-to-State Dynamics of the $N(^2D) + H^2 \rightarrow NH(\tilde{X}^3\Sigma^-) + H$ Reaction: Influence of the Renner-Teller Coupling, *The Journal of Physical Chemistry A*, **144**, 9655-9661
- Liu, Y., Berksuker, I.B., Zou, W. and Boggs, J.E.,** 2010. Pseudo Jahn-Teller versus Renner-Teller effects in the instability of linear molecules, *Chemical Physics*, **376**, 30-35
- Lv, S.J., Zhang, P.Y. and He G.Z.,** 2012. Time dependent wave packet quantum scattering study of reaction $\text{S}(3P) + \text{H}_2 \rightarrow \text{HS} + \text{H}$ on a new ab initio potential energy surface 3A, *Chinese Journal of Chemical Physics*, **25**, 291-296
- Lv, S.J., Zhang, P.Y. and He, G.Z.,** 2012. Exact quantum scattering study of the $\text{D}(2S) + \text{DS}(2\Pi)$ reaction, *Chin. Phys. Lett.*, **29**, 073401-073404.
- Maierle, C.S., Schatz, G.C., Gordon, M.S., McCabe, P. and Connor, J.N.L.,** 1997. Coupled potential energy surfaces and quantum reactive scattering for the $\text{Cl}(2P) + \text{HCl} \rightarrow \text{ClH} + \text{Cl}(2P)$ reaction, *J. Chem. Soc, Faraday Trans.*, **93**, 709-720.
- Meijer, A.J.H.M. and Goldfield, E.M.,** 1998. Time-dependent quantum mechanical calculations on $\text{H} + \text{O}_2$ for total angular momentum $J > 0$, *Journal of Chemical Physics*, **108**, 5404-5413
- Meijer, A.J.H.M. and Goldfield, E.M.,** 1999. Time dependent quantum mechanical calculations on $\text{H} + \text{O}_2$ for total angular momentum $J > 0$ II: on the importance of Coriolis coupling, *Journal of Chemical Physics*, **110**, 870-880
- Meijer, A.J.H.M. and Goldfield, E.M.,** 2001. Time dependent quantum mechanical calculations on $\text{H} + \text{O}_2$ for total angular momentum $J > 0$: Comparing different dynamical approximations, *Physical Chemistry Chemical Physics*, **3**, 2811-2818
- Meijer, A.J.H.M., Goldfield, E.M., Gray, S.K. and Balint-Kurti, G.G.,** 1998. Flux analysis for calculating reaction probabilities with real wave packets, *Chemical Physics Letters*, **293**, 270-276
- Miquel, I., Gonzales, M., Sayos, R., Balint-Kurti, G.G, Grau, S.K. and Goldfield, E.M.,** 2003. Quantum reactive scattering calculations of cross

sections and rate constant for the $N(^2D)+O_2(X^3\Sigma_g^-)\rightarrow O(^3P)+NO(X^2\Pi)$ reaction, *Journal of Chemical Physics*, **118**, 3111-3123

Miquel, I., Gonzales, M., Sayos, R., Balint-Kurti, G.G, Grau, S.K. and Goldfield, E.M., 2003. Quantum reactive scattering calculations of cross sections and rate constant for the $N(^2D)+O_2(X^3\Sigma_g^-)\rightarrow O(^3P)+NO(X^2\Pi)$ reaction, *Journal of Chemical Physics*, **118**, 3111-3123

Morari, C. and Jaquet, R., 2005. Time dependent reactive scattering for the system $H+D_2 \leftrightarrow HD+D^{\cdot}$ and comparison with $H+H_2 \leftrightarrow H_2+H^{\cdot}$, *The Journal of Physical Chemistry A*, **109**, 3396–3404

Nakamura, H. and Kato, S., 2000. State resolved reaction rates of the spin-forbidden predissociation of NO_2 : A quantum dynamics study of the rotational effect, *Journal of Chemical Physics*, **112**, 1785-1796

Pack, T.R., Butcher, E.A. and Parker, G.A., 1995. Accurate three dimensional quantum probabilities and collision lifetimes of the $H+O_2$ combustion reaction, *The Journal of Chemical Physics* **102**, 5998-6012

Padmanaban, R., 2005. Time dependent wave packet dynamics of the $H+HLi$ reaction, *Doktora Tezi*, University of Hyderabad, India

Padmanaban, R. and Mahapatra, S., 2006. Coriolis- Coupling Wave Packet Dynamics of $H+HLi$ Reaction, *The Journal of Physical Chemistry*, **110**, 6039-6046

Perić, M., Jerosimić, S., Ranković, R., Krmar, M. And Perić, R., 2006. An ab initio model for handling the Renner- Teller effect in tetra –atomic molecules. I. Introduction of coordinates and the Hamiltonian, *Chemical Physics*, **330**, 60-72

Petrongolo, C.,1988. Nonadiabatic theory of triatomics: General formalism and application to Renner Teller and conical intersection effects, *The Journal of Chemical Physics*, **89**, 1297-1308.

Renner, R.,1934, Zur Theorie der Wechselwirkung zwischen Elektronen- und Kernbewegung bei dreiatomigen, stabförmigen Molekülen (On the theory of interaction between electron and nuclear motion in three-atom, rod-shaped molecules) *Z.,Phys* **92**,172

Saçak, M., 2002. Kimyasal Kinetik, Gazi kitapevi, Ankara.

Santoro, F., Petrongolo, C. and Schatz, G.C., 2002. Trajectory surface hopping study of the $N(2D)+H_2$ reaction, *The Journal Physical Chemistry A.*, **106**, 8276-8284.

- Schatz, G.C.**, 1996. Scattering Theory and Dynamics: Time- Dependent and Time-Independent Methods, *The Journal of Physical Chemistry*, **100**,12839-12847
- Schatz, G.C., McCabe, P. and Connor, J.N.L.**, 1998. Quantum Scattering studies of spin-orbit effects in the $\text{Cl}(2\text{P})+\text{HCl}\rightarrow\text{ClH}+\text{Cl}(2\text{P})$ reaction, *Faraday Discuss.*,**110**, 139-157
- Skouteris, D., Castillo, J.F. and Manolopoulos, D.E.**, 2000. ABC: a quantum reactive scattering program, *Computer Physics Communications*, **133**, 128-135
- Skouteris, D., Lagana, A., Capecchi, G. and Werner, H.J.**, 2004. Wave packet calculations for the $\text{Cl}+\text{H}_2$ reactions, *International Journal of Quantum Chemistry*, **96**, 562-567
- Tan, X. and Dagdigian, P.J.**, 2003. Vibrational energy transfer involving Renner Teller levels of the $\text{NCO}(X^2\Pi)$ molecule, *Chemical Physics Letters*, **375**, 532-539.
- Viel, A., Leforestier, C. and Miller W.H.**, 1998. Quantum mechanical calculation of the rate constant for the reaction $\text{H}+\text{O}_2\rightarrow\text{OH}+\text{O}$, *The Journal of Chemical Physics*, **108**, 3489-3497
- Voorhis, V.T., Kowalczyk, T., Kaduk, B., Wang, L.P., Cheng, C.L., Wu, Q.**, 2010. The diabatic picture of electron transfer, reaction barriers and molecular dynamics, *Annual Review of Physical Chemistry*, **61**, 149-170
- Zhai, H., Zhang, P. and Zhou, P.**, 2012. Quantum wave packet calculation of the $\text{O}(^3\text{P})+\text{H}_2$ reaction on the new potential energy surfaces for the two lowest states, *Computational and Theoretical Chemistry*, **986**, 25-29
- Zhang, J.Z.H.**, 1999. Theory and Application of Quantum Molecular Dynamics, World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd., Singapore
- Zhang, Z., Ma, H. and Bian, W.**, 2011. Accurate quantum mechanical study of the renner teller effect in the single CH_2 , *The Journal of Chemical Physics*, **135**, 154303-154312.
- Wu, E.L.**, 2010. Review Coriolis Coupling and Non-adiabaticity in Chemical Reaction Dynamics, *Journal of Computational Chemistry*, **31**, 2827-2835

ÖZGEÇMİŞ

İletişim: ssurucu@firat.edu.tr

Doğum Tarihi/Yeri

01 Eylül 1986/ELAZIĞ

Doktora

2011-2016, Fırat Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Atom ve Molekül Fiziği Ana Bilim Dalı

Tezli Yüksek Lisans

2009-2011, Fırat Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Atom ve Molekül Fiziği Ana Bilim Dalı

Lisans

2005-2009, Fırat Üniversitesi Fen Fakültesi Fizik Bölümü

Lise

2000-2004, Mehmet Akif Ersoy Yabancı Dil Ağırlıklı Lise

Orta Öğretim

1997-2000, Dumlupınar İlköğretim Okulu

İlk Öğretim

1992-1997, Gazi İlköğretim Okulu

Mesleki Deneyim

2009-2016, Araştırma Görevliliği, Elazığ, Fırat Üniversitesi