

T.C.  
SÜLEYMAN DEMİREL ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

$Ne + H_2^+$  İNELASTİK SAÇILMASININ ZAMANA BAĞLI  
KUANTUM METODU İLE İNCELENMESİ

T.C. YÖNEKÖRETİM KURULU  
DOKÜMANTASYON MERKEZİ

DANIŞMANLAR

Prof.Dr. Ali KÖKCE - Prof.Dr. Fahrettin GÖĞTAŞ

HALİL OTURAK

DOKTORA TEZİ  
FİZİK ANABİLİM DALI  
ISPARTA 2002

128351

## FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ MÜDÜRLÜĞÜNE

Bu çalışma jürimiz tarafından FİZİK ANABİLİM DALINDA'nda DOKTORA TEZİ olarak kabul edilmiştir.

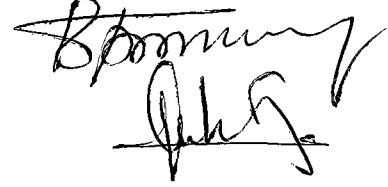
Başkan : Prof. Dr. Recep TAHRAN

Üye : Prof. Dr. Ali KÖKÇE

Üye : Prof. Dr. Fahrettin GÖĞÜTAS

Üye : Prof. Dr. Adil KILIÇ

Üye : Doç. Dr. Nuri ÖZEK



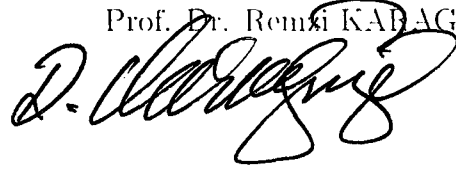
ONAY

Bu tez 05/07/2002 tarihinde Enstitü Yönetim Kurulunca belirlenen yukarıdaki jüri üyeleri tarafından kabul edilmiştir.

25.07/2002

S.D.Ü. FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ MÜDÜRÜ

Prof. Dr. Remzi KABAGÜZEL



*Ođlum Furkan ve kızım Nursena'ya  
sevgilerimle ...*



## TEŞEKKÜR

“ $Ne + H_2^+$  İnelastik Saçılmasının Zamana Bağlı Kuantum Dinamiği ile incelenmesi” adlı doktora tezi çalışmamın yürütülmesinde ilgi ve desteğini esirgemeyen hocalarım, Süleyman Demirel Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Fizik Bölümü öğretim üyesi Prof. Dr. Ali KÖKCE’ye ve Fırat Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Fizik Bölümü öğretim üyesi Prof. Dr. Fahrettin GÖĞTAŞ’a minnet ve şükranlarımı arz ederim.

Ayrıca bir çok konuda yardımları gördüm Fırat Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Fizik Bölümü öğretim elemanları Dr. Niyazi BULUT ve Dr. Sinan AKPINAR’a teşekkür ederim.

Çalışmamda potansiyel enerji fonksiyonunu kullandığım Prof. Fermin Huarte-Larranaga’ya teşekkür ederim.

Bu çalışma SDUAF-437 nolu proje ile Süleyman Demirel Üniversitesi Araştırma Fonu tarafından desteklenmiştir.

## ÖZET

Bu çalışmada Göğtaş ve Balint-Kurti tarafından geliştirilen zamana bağlı kuantum dalga paketi metodu, üç boyutta  $Ne + H_2^+(v, j) \rightarrow Ne + H_2^+(v', j')$  inelastik saçılma problemine uygulandı.

Bu amaçla ilk bölümde atom-molekül, molekül-molekül etkileşmeleri ve bu etkileşmeler için geliştirilen Klasik, Yarı-Klasik ve Kuantum Metotlarına kısaca değinildi.

İkinci bölümde zamana bağlı Schrödinger denkleminin genel çözümü, zamana bağlı yayılım metotları, Hamiltonyen operatörünün dalga fonksiyonu üzerindeki etkisinin hesaplanması için kullanılan Fourier Dönüşüm ve Kesikli Değişken Gösterimi teknikleri ele alınmıştır.

Üçüncü bölümde ise  $Ne + H_2^+(v, j) \rightarrow Ne + H_2^+(v', j')$  inelastik saçılma problemi üç boyutta ele alınarak,  $H_2^+$  molekülünün  $v = 0, j = 0, 1, 2$  kuantum durumlarından bütün uyarılmış kuantum durumlarına olan geçiş ihtimaliyetleri hesaplandı.

Son bölümde ise sonuçlar kuantum mekaniksel açıdan değerlendirildi.

**Anahtar kelimeler:** İnelastik saçılma, Hamiltonyen operasyonu, uyarılma ihtimalleri.

## ABSTRACT

In this study, the time-dependent wave packet method developed by Goğtaş and Balint-Kurti has been applied to three dimensional  $Ne + H_2^+(v, j) \rightarrow Ne + H_2^+(v', j')$  inelastic scattering.

In chapter 1, the interactions between atoms and molecules, and molecule-molecule are investigated using classical, semi classical and quantum methods developed for these interactions.

In chapter 2, the solution of the time-dependent Schrödinger equation has been described. For this reason, the time-dependent propagation methods, the operation of the Hamiltonian operator on the wave function, the Fourier Transform and Discrete Variable Representation techniques have been discussed in details.

In chapter 3, the Fourier Grid Method has been applied to  $Ne + H_2^+(v, j) \rightarrow Ne + H_2^+(v', j')$  inelastic scattering for  $v = 0, j = 0, 1, 2$  and state-to-state and state-to-all transition probabilities have been calculated while the results have been evaluated in last chapter.

**Keywords:** Inelastic Scattering, Hamiltonian Operation, Transition Probabilities.

# İÇİNDEKİLER

TEŞEKKÜR . . . . .	i
ÖZET . . . . .	ii
ABSTRACT . . . . .	iii
ŞEKİLLER LİSTESİ . . . . .	vii
ÇİZELGELER LİSTESİ . . . . .	viii
SİMGELER LİSTESİ . . . . .	ix
1 GİRİŞ . . . . .	1
2 KAYNAK ÖZETLERİ . . . . .	7
2.1 ZAMANA BAĞLI SCHRÖDİNGER DENKLEMİNİN ÇÖZÜMÜ . . . . .	7
2.2 ZAMANA BAĞLI YAYILIM METOTLARI . . . . .	10
2.2.1 İkinci Dereceden Diferansiyel Metodu . . . . .	10
2.2.2 Operatör Ayırma Metodu . . . . .	14
2.2.3 Chebychev Polinomları Açılım Metodu . . . . .	16
2.3 HAMILTONYEN OPERASYONU . . . . .	20
2.3.1 Fourier Dönüşüm Tekniği . . . . .	22
2.3.2 Kesikli Değişken Gösterimi . . . . .	24
3 MATERYAL VE YÖNTEM . . . . .	28
3.1 ZAMANA BAĞLI KUANTUM DALGA PAKETİ METODU . . . . .	28
3.1.1 Potansiyel enerji yüzeyi . . . . .	28
3.1.2 Koordinat Sistemi . . . . .	30
3.1.3 Üç Boyutta $Ne + H_2^+(v, j) \rightarrow Ne + H_2^+(v', j')$ İnelastik Saçılma Problemi . . . . .	33

3.1.4 Reaksiyon İhtimaliyetlerinin Hesaplanması . . . . .	39
4 ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA . . . . .	42
KAYNAKLAR . . . . .	63
ÖZGEÇMİŞ . . . . .	67





## ŞEKİLLER LİSTESİ

1.1	Genel bir reaksiyon için minimum enerji yolunun şematik gösterimi.	5
3.1	Jacobi koordinat sistemi. . . . .	31
3.2	Uzay merkezli referans çerçevesi ve bu çerçevede kullanılan koordinatların tanımı. . . . .	32
3.3	Cisim merkezli referans sisteminin gösterimi ve Jacobi koordinatlarının bu referans sisteminde tanımlanması. . . . .	32
4.1	$Ne + H_2^+$ etkileşme potansiyelinin üç boyutlu ve kontür çizimi. . .	43
4.2	Dalga fonksiyonunun potansiyel enerji yüzeyi üzerinde yayılımı. .	44
4.3	$v=0, j=0$ başlangıç kuantum durumundan ürün molekülün dönme kuantum durumlarına geçiş ihtimaliyeti. . . . .	49
4.4	$v=0, j=1$ başlangıç kuantum durumundan ürün molekülün dönme kuantum durumlarına geçiş ihtimaliyeti. . . . .	50
4.5	$v=0, j=2$ başlangıç kuantum durumundan ürün molekülün dönme kuantum durumlarına geçiş ihtimaliyeti. . . . .	51
4.6	Reaksiyon ihtimaliyetinin ürün molekülün dönme kuantum sayısına göre değişimi. . . . .	52
4.7	Reaksiyon ihtimaliyetinin ürün molekülün dönme kuantum sayısına göre değişimi. . . . .	53
4.8	Reaksiyon ihtimaliyetinin ürün molekülün dönme kuantum sayısına göre değişimi. . . . .	54
4.9	Reaksiyon ihtimaliyetinin ürün molekülün titreşim kuantum sayısına göre değişimi. . . . .	55
4.10	Reaksiyon ihtimaliyetinin ürün molekülün titreşim kuantum sayısına göre değişimi. . . . .	56

4.11	Reaksiyon ihtimaliyetinin ürün molekülün titreşim kuantum sayısına göre değişimi. . . . .	57
4.12	$v=0, j=0$ başlangıç kuantum durumundan ürün molekülün bütün dönme kuantum durumlarına toplam geçiş ihtimaliyeti. . . . .	58
4.13	$v=0, j=1$ başlangıç kuantum durumundan ürün molekülün bütün dönme kuantum durumlarına toplam geçiş ihtimaliyeti. . . . .	59
4.14	$v=0, j=2$ başlangıç kuantum durumundan ürün molekülün bütün dönme kuantum durumlarına toplam geçiş ihtimaliyeti. . . . .	60
4.15	$v=0, j=0,1,2$ başlangıç kuantum durumundan ürün molekülün bütün dönme ve titreşim kuantum durumlarına toplam geçiş ihtimaliyeti.	61
4.16	$v=0, j=0$ başlangıç kuantum durumundan ürün molekülün bütün dönme ve titreşim kuantum durumlarına toplam geçiş ihtimaliyeti.	62

# ÇİZELGELER LİSTESİ

4.1	Grid parametreleri . . . . .	45
-----	------------------------------	----



## SİMGELER LİSTESİ

$\hat{H}$  Toplam Hamiltoniyen operatörü.

$\hat{V}$  Potansiyel enerji operatörü.

$\hat{T}$  Kinetik enerji operatörü.

$\psi$  Dalga fonksiyonu.

$\nabla$  Laplace işlemcisi.

$P_n$  Kompleks Chebychev polinomları.

$a_n$  Bessel fonksiyonları.

$P_j$  Legendre fonksiyonları.

$\mathbf{T}$  Birim dönüşüm matrisi.

$\mu$  İndirgenmiş kütle.

$\mathbf{J}$  Toplam açısal momentum operatörü.

$M$  Toplam açısal momentum kuantum sayısı.

$K$  Açısal momentum kuantum sayısı.

$\mathbf{j}$  Dönme açısal momentum operatörü.

$j$  Dönme kuantum sayısı.

$v$  Titreşim kuantum sayısı.

$S$  Saçılma matrisi.

$P$  İhtimaliyet.

$k$  Dalga vektör.

$\epsilon$  Enerji zedeğrleri.

# 1 GİRİŞ

Temel parçacıkların bugün bilinen özelliklerinin çoğu atomik saçılma veya kimyasal reaksiyonlarla ilgili deneysel ve teorik çalışmalardan elde edilmiştir. Ancak özellikle serbest radikaller arasındaki atom-molekül veya molekül-molekül etkileşmelerinin çoğu  $10^{-15}$ sn gibi çok kısa sürelerde olduğundan, bu tür etkileşmeler süresince oluşan denge geometrileri, geçiş durumu özellikleri ve bireysel kuantum seviyeleri arasındaki geçiş ihtimaliyetleri gibi kuantum mekaniksel büyüklüklerin deneysel olarak ölçülmesi güçtür. Diğer taraftan komşu atom veya moleküllerle etkileşmeye girmeden önce bireysel bir atom-molekül veya molekül-molekül etkileşmesini deneysel olarak incelemek çok pahalı teknolojinin kullanımını gerektirmektedir. Son yıllarda moleküler demet kimyasal lüminesans ve çok kısa dalga boylu kimyasal lazer teknikleri gibi metotların geliştirilmesiyle, belli bir enerji değerindeki toplam reaksiyon tesir kesitleri ve reaksiyon hızı sabitleri gibi fiziksel büyüklükler ölçülebilmektedir (Zewail, 2000). Atom-molekül veya molekül-molekül etkileşmelerinde deneysel olarak ölçülemeyen fiziksel büyüklükleri hesaplamak için teorik metotlara ihtiyaç duyulmaktadır.

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

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

Yarı Klasik metot ile amaç; bir takım kuantum mekaniksel özellikleri hesaba kat-

mak fakat bununla birlikte klasik yörünge metodunun basit çözüm tekniğinden faydalanmaktadır. Bu nedenle yarı klasik metotta atom veya moleküllerin öteleme hareketleri klasik olarak, titreşim ve dönme hareketleri ise kuantum mekaniksel olarak ele alınmaktadır.

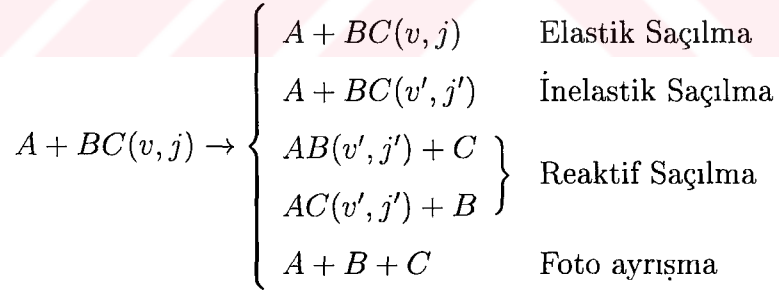
Şüphesiz tamamen kuantum mekaniksel olan saçılma problemlerinin tamamen kuantum mekaniksel teorilere dayanan metotlarla incelenmesi gerekir. Fakat kuantum mekaniksel nümerik incelemeler genellikle bilgisayarların gelişmesine paralel olarak ilerlemektedir.

Atom-molekül veya molekül-molekül saçılma problemlerini incelemek için son yıllara kadar zamandan bağımsız Schrödinger denkleminin çözümüne dayanan zamandan bağımsız kuantum metodu kullanılmıştır. Bunun en önemli sebebi zamana bağlı Schrödinger denklemi için çözüm algoritmalarının geliştirilememesidir. Zamandan bağımsız Schrödinger denklemi bir sınır değer problemi olup, bir çok problem için tam olarak çözülebilmektedir ( Gordon, 1971; Bear, 1985). Denklemin çözümü Hamiltonyen matrisinin köşegen hale getirilmesini gerektirir. Parçacıkların kütleleri ve etkileşme enerjileri arttıkça Hamiltonyen matrisinin de boyutları artmaktadır. Bu yüzden bazı problemler için geniş hafızalı ve hızlı bilgisayarlarda bile köşegen hale getirilmesi imkansız Hamiltonyen matrisi ile karşılaşmaktadır. Zamandan bağımsız metodun en büyük avantajı deneysel sonuçlarla doğrudan karşılaştırma imkanını sağlamasıdır. Yani, gerek deneysel ölçümler gerekse zamandan bağımsız sonuçlar sabit enerji değerlerinde elde edilmektedir. Diğer taraftan hem deneysel çalışmalarda hem de zamandan bağımsız kuantum metodunda her çarpışma enerjisi değeri için bütün ölçümlerin veya hesaplamaların tekrar edilmesi gerekir.

Çeşitli araştırmacılar zamana bağlı Schrödinger denkleminin bir çok kuantum mekaniksel problem için çözülebileceğini (Kosloff, 1988; Aşkar ve Çakmak, 1978 ; Feith ve Fleck, 1982) ve bunun diğer metotlar ile kıyaslanmayacak şekilde büyük avantajlar sağladığını göstermiştir (Göğtaş, 1995).

Bu gelişmelerden sonra reaksiyon dinamiğini incelemek için zamana bağlı kuantum metotları geliştirilmiştir. Bu metotlardan ilki Baer ve Nevhauser (Nevhauser ve Baer, 1989) tarafından geliştirilmiş olup, çıkış kanalının asimptotik bölgesinin kompleks damping potansiyeli ile kapatılması ilkesine dayanır. Bu metot ile sadece toplam reaksiyon ihtimalleri ve tesir kesitleri hesaplanabilmektedir. Metotlardan ikincisi Zang ve Zang tarafından geliştirilmiş olup (Zang ve Zang, 1994), asimptotik dalga fonksiyonunun bir baz seti cinsinden açılımını gerektirmektedir. Bu metot aynı şekilde sadece toplam reaksiyon ihtimallerinin hesaplanmasına imkan vermektedir. Üçüncü metot Balint-Kurti ve Göğtaş tarafından geliştirilen Fourier Metodudur ( Balint-Kurti ve diğerleri, 1993; Göğtaş ve diğerleri, 1996). Bu metot bireysel kuantum seviyeleri arasındaki geçiş ihtimallerinin hesaplanmasını sağlamaktadır. Bu metot iki ve üç boyutta çeşitli atom iki atom reaksiyonlarına uygulanmıştır (Bulut, 2002).

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



olmak üzere dört farklı şekilde meydana gelebilir. Kimyasal bir reaksiyonda gelen atomun enerjisi hedef molekülün kimyasal bağı koparacak kadar büyük değilse elastik veya inelastik saçılma meydana gelir. Hedef molekülün kuantum enerji durumlarında bir değişiklik olmaması durumunda elastik, hedef molekülün farklı kuantum durumlarına uyarılması durumunda ise inelastik saçılma meydana gelir. Gelen atomun enerjisinin hedef molekülün enerjisini koparacak kadar büyük ol-

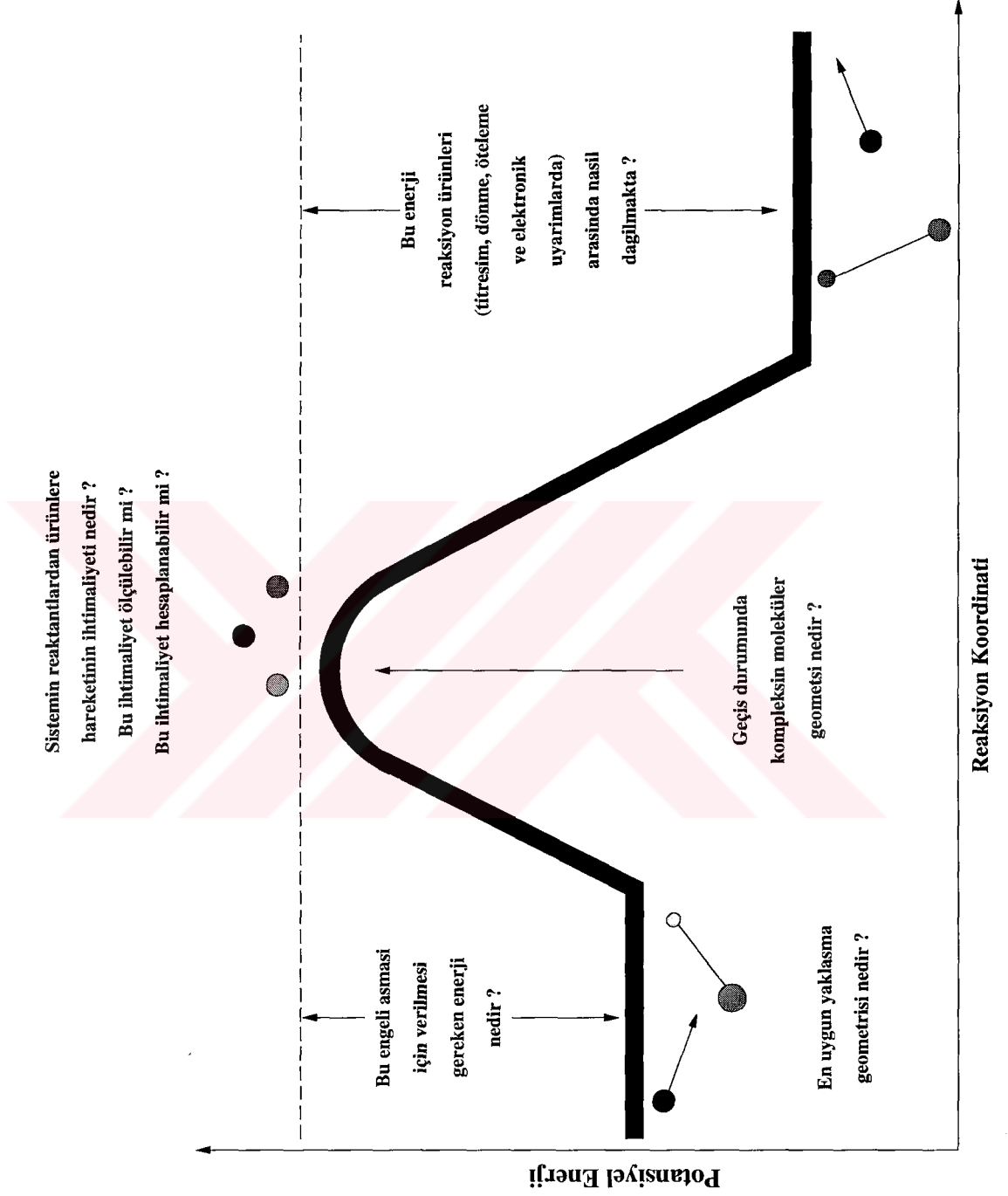
ması halinde reaktif saçılma veya foto-ayırışma olayı oluşur. Reaktif saçılmada bağın bozulması ile gelen atom, moleküldeki atomlardan biri ile yeni bir bağ oluşturur. Foto-ayırışma olayında ise bağın kopmasıyla molekül parçalanır.

Bir A atomu ile BC molekülü arasındaki kimyasal reaksiyon şematik olarak Şekil 1.1 deki gibi gösterilebilir. Buna göre A atomu BC molekülüne yaklaşıncaya bir potansiyel engeli ile karşılaşacaktır. Klasik olarak eğer A atomunun enerjisi potansiyel engelini aşacak büyüklükte ise reaktif saçılma veya foto-ayırışma meydana gelebilir. A atomunun enerjisi bariyeri aşabilecek büyüklükte değilse potansiyel engelinden geri yansiyacak dolayısıyla elastik veya inelastik saçılma olaylarından biri oluşacaktır. Klasik olarak eğer A+BC sisteminin asimptotik enerjisi, AB+C sisteminin asimptotik enerjisinden daha yüksek ise reaksiyon exotermik, daha düşük ise reaksiyon endotermik reaksiyon adını alır. Ancak kuantum mekaniğinde sistemin sıfır nokta enerjisine göre değerlendirme yapılmaktadır. Buna göre A+BC sisteminde asimptotik enerji (A atomu sonsuz uzakta iken BC molekülünün sıfır nokta enerjisi), AB+C sisteminin asimptotik enerjisinden (C atomu sonsuz uzakta iken AB molekülünün sıfır nokta enerjisi) daha yüksek ise reaksiyon exoercik, daha düşük ise reaksiyon endoercik reaksiyon adını alır.

Şekil 1.1 de ayrıca reaksiyon dinamiğinin gerek deneysel gerekse teorik olarak cevap aradığı sorular özetlenmiştir. Buna göre bir temel reaksiyon  $A + BC \rightarrow [A...B...C] \rightarrow AB + C$  şeklinde gösterilebilir. Burada A+BC giriş(reaktant) kanalı, AB+C Çıkış(ürün) kanalı adını alır. [A...B...C] ise geçişdurumu (transition state) olarak adlandırılır.

1970'li yıllarda tesir kesitlerinin ve reaksiyon hız sabitlerinin hesaplanması için atom-iki atom reaksiyonlarına dayanan bir çok çalışma yapılmıştır. Zamandan bağımsız Schrödinger denkleminin çözümüne dayanan bu metotların çoğunda yarı deneysel potansiyeller kullanılmış ve atomların bir doğru üzerinde sıralandığı (kolineer) bir model düşünülmüştür. Kolineer olmayan durumlarda ise, hiper-küresel koordinatların kullanımına dayanan ve sadece güçlü etkileşme potansiyelindeki





Şekil 1.1: Genel bir reaksiyon için minimum enerji yolunun şematik gösterimi.

kuantum mekaniksel olayların incelenbildiği metotlar geliştirilmiştir.

Son yıllarda reaksiyon dinamiğini incelemek için zamana bağlı kuantum metotları da geliştirilmiştir. (Neuhauser ve Baer, 1990; Zhang ve Zhang, 1994; Balint-Kurti ve diğerleri, 1993; Göğtaş ve diğerleri, 1996). Geliştirilen bu metotlar sadece atom-iki atom reaktif saçılma problemlerine uygulanmış ve bir çok sistem için bireysel kuantum seviyeleri arasındaki reaksiyon ihtimaliyetleri, diferansiyel ve integral tesir kesitleri, ürün kuantum dağılımları ve reaksiyon hız sabitleri hesaplanmıştır. Ayrıca zamandan bağımsız kuantum metodu ve deneysel çalışmalarla da çok sayıda karşılaştırma yapılmıştır (Göğtaş, 1995). Ancak geliştirilen zamana bağlı kuantum metotlarının hiç biri inelastik saçılma problemine uygulanmamıştır. İlk olarak Göğtaş ve diğerleri zamana bağlı kuantum hareket denklemlerini çözerek atom-iki atom inelastik saçılma problemlerini incelemiştir (Göğtaş ve Bulut, 2002)

Bu çalışmada Göğtaş ve Balint-Kurti tarafından geliştirilen zamana bağlı kuantum dalga paketi metodu, üç boyutta  $Ne + H_2^+(v, j) \rightarrow Ne + H_2^+(v', j')$  inelastik saçılma problemine uygulandı.  $H_2^+$  molekülünün  $v = 0, j = 0, 1, 2$  başlangıç kuantum durumlarından ürün molekülün bütün uyarılmış kuantum durumlarına geçiş ihtimaliyetleri hesaplanmıştır. Bunun için Schrödinger denklemi kompleks Chebychev polinomları cinsinden seriye açılıp çözülmüştür. Hamiltonyen operatörünün dalga fonksiyonu üzerindeki etkisi hızlı Fourier dönüşümü ve kesikli değişken gösterimi teknikleri ile hesaplandı. Herbir zaman adımında güçlü etkileşme bölgesinden yansıyıp giriş kanalının asimptotik bölgesine ulaşan dalga fonksiyonu bileşenleri analiz edilmiş ve bu bileşenlerden faydalanılarak zaman bağlı katsayılar elde edildi. Elde edilen bu zamana bağlı katsayıların Fourier dönüşümleri alınarak enerjiye bağlı genlikler elde edilmiştir. Bu genliklerden yararlanılarak bireysel kuantum seviyeleri arasındaki geçiş ihtimaliyetleri bulunmuştur.

## 2 KAYNAK ÖZETLERİ

### 2.1 ZAMANA BAĞLI SCHRÖDİNGER DENKLEMİNİN ÇÖZÜMÜ

Kimyasal reaksiyonların çoğu  $10^{-15}$  sn (femtosaniye) gibi çok küçük zaman aralığında meydana geldiği için, reaksiyon hakkında deneysel olarak kuantum mekaniksel bilgileri ölçmek çok zordur. Reaksiyon dinamiğinde zaman önemli bir parametredir. Bu nedenle reaksiyon dinamiğinde zamanı içeren çözümlerin elde edildiği teorik çalışmalar oldukça önemlidir. Kuantum mekaniğinde temel hareket denklemi Schrödinger denklemidir. Zamana bağlı kuantum metodu ise zamana bağlı Schrödinger denkleminin çözümüne dayanır.

Bir başlangıç değer problemi olan zamana bağlı Schrödinger denkleminin tek bir çözümü geniş bir enerji aralığındaki tüm kuantum mekaniksel bilgileri verir. Bununla birlikte zamana bağlı kuantum metodu, zamandan bağımsız hesaplamalarda karşılaşılan büyük matrislerin köşegen hale getirilmesini içermez. Bu yüzden ağır atomlar ihtiva eden kuantum mekaniksel sistemlere uygulanması zamandan bağımsız metoda göre daha kolaydır.

Zamana bağlı Schrödinger denkleminin bir başlangıç değer problemi olmasından dolayı başlangıç dalga fonksiyonunu bilmemiz yeterlidir. Metot, zaman içerisinde bu dalga paketinin yayılmasını içerdiği için geniş bir enerji aralığındaki tesir kesiti, reaksiyon ihtimaliyeti gibi kuantum mekaniksel bilgilerin elde edilmesinde avantaj sağlar. Kuantum mekaniksel olarak zamandan bağımsız veya zamana bağlı Schrödinger denkleminin çözümü olan dalga fonksiyonunun mutlak karesi kuantum mekaniksel reaksiyon ihtimallerini veya kuantum seviyeleri arasındaki geçiş ihtimaliyetlerini verir.

Kuantum mekaniğinde herhangi bir  $t$  anında fiziksel bir sistemin durumu  $\psi$  dalga fonksiyonu ile tanımlanır. Zaman bağlı Schrödinger denkleminin çözümünü açıkla-

yabilmek için bir  $A$  atomu ile  $BC$  molekülü arasındaki etkileşme problemini ele alalım. Bu durumda, zaman bağlı Schrödinger denklemi en basit şekliyle

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

şeklinde yazılabilir. Burada  $\hat{H}$  sistemin toplam Hamiltonyen operatörünü ve  $\psi(\vec{R}, \vec{r}, t)$  ise sistemin hareketini temsil eden zamana bağlı dalga fonksiyonudur. Hamiltonyen operatörü, kinetik ve potansiyel enerji operatörlerinin toplamı olarak,

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2\mu_{A-BC}} \nabla_R^2 - \frac{\hbar^2}{2\mu_{BC}} \nabla_r^2 + V(R, r) \quad (2.2)$$

ile verilir. Burada  $\nabla^2$  Laplace operatörüdür. Zamana bağlı Schrödinger denklemi çözülerek, herhangi bir  $t$  anındaki dalga fonksiyonu  $\psi(\vec{R}, \vec{r}, t)$  ve  $t = t_0$  anındaki dalga fonksiyonu  $\psi(\vec{R}, \vec{r}, t_0)$ , olmak üzere

$$\psi(R, r, \Delta t) = e^{-\frac{i\hat{H}\Delta t}{\hbar}} \psi(R, r, t_0) \quad (2.3)$$

olarak ifade edilir. Burada  $\Delta t = t - t_0$  zaman adımıdır. Başlangıç dalga fonksiyonu üzerine uygulanmakta olan Hamiltonyen operatörü komütatif olmayan iki operatör (kinetik ve potansiyel enerji operatörleri) içermektedir. Hamiltonyen operatörünün köşegen hale getirilmesi zamandan bağımsız Schrödinger denkleminin çözümünü gerektirdiğinden Hamiltonyen operatörünü köşegen hale getirerek Denk. 2.3 ü çözmek özellikle geniş boyutlu problemler için kolay değildir. Bunun yerine  $(-i\hat{H}\Delta t)$  üstel ifade arımanı bir polinom cinsinden seriye açılabilir. Üstel ifade Taylor serisi cinsinden

$$e^{-\frac{i\hat{H}\Delta t}{\hbar}} = \left[ 1 + \left( -\frac{i\hat{H}\Delta t}{\hbar} \right) + \left( -\frac{i\hat{H}\Delta t}{2!\hbar} \right)^2 + \left( -\frac{i\hat{H}\Delta t}{3!\hbar} \right)^3 + \dots \right] \quad (2.4)$$

şeklinde ifade edilebilir (Göğtaş, 1995). Böylece zamana bağlı Schrödinger denkleminin çözümü

$$\begin{aligned} \psi(R, r, \Delta t) = & \left\{ 1 - i \left[ \hat{H}\psi(R, r, 0) \right] \left( \frac{\Delta t}{\hbar} \right) \right. \\ & - \left\{ \hat{H} \left[ \hat{H}\psi(R, r, 0) \right] \right\} \left( \frac{\Delta t}{\hbar} \right)^2 \left( \frac{1}{2!} \right) \\ & \left. + i \left\{ \hat{H} \left[ \hat{H} \left( \hat{H}\psi(R, r, 0) \right) \right] \right\} \left( \frac{\Delta t}{\hbar} \right)^3 \left( \frac{1}{3!} \right) \dots \right\} \quad (2.5) \end{aligned}$$

şeklinde olacaktır. Bu denklemin pratikte kullanılması güç olmasına rağmen zamana bağlı Schrödinger denkleminin çözümünün Hamiltonyen operatörünün defalarca tekrarlanan operasyonunu içerdiğini göstermesi bakımından önemlidir.

## 2.2 ZAMANA BAĞLI YAYILIM METOTLARI

Dalga fonksiyonunun zamana bağlı yayılımında ortaya çıkan iki önemli problem vardır. Bunlardan birincisi çok küçük zaman adımlarını kullanarak (femtosaniye) çok geniş zaman aralıklarına kadar dalga fonksiyonu yayılımının tekrarlanması ihtiyacı, ikincisi ise dalga fonksiyonu üzerinde Hamiltonyen operatörünün tekrarlanan operasyonudur. Günümüzde hızlı bilgisayarların kullanım alanına girmesi ile bu problemlerin çözümü büyük ölçüde mümkün olmuştur (Göğtaş, 1995).

Zamana bağlı kuantum metodu bir model potansiyel kullanılarak ilk olarak Mazur ve Rubin tarafından denenmiştir (Mazur ve Rubin, 1959). Daha sonra McCullough ve Wyatt, kolinear bir reaksiyon için zamana bağlı Schrödinger denklemini çözdüler (McCullough ve Wyatt, 1969).

Aşkar ve Çakmak ikinci dereceden türevleri ihtiva eden bir yayılım metodunun Crank-Nicholson yayılım metodu ile aynı sonuçları verdiği ve bu yeni tekniğin çok daha hızlı olduğunu gösterdi (Aşkar ve Çakmak, 1978). Feit ve arkadaşları kinetik enerji operasyonunu hesaplamak için Fourier metodunu ve zamana bağlı yayılım için de kendilerinin geliştirdiği ve Split (ayırma) operatör adı verdikleri bir metot kullandılar (Feit, Fleck ve Steiger, 1982). Bu gelişmelerin yanında, Kosloff ve Kosloff zamana bağlı Schrödinger denkleminin hızlı Fourier dönüşümü metodu ve Chebychev açılım metodu kullanılarak çok etkin bir şekilde çözülebileceğini gösterdiler (Kosloff ve Kosloff, 1983; Kosloff ve Tal-Ezer, 1984).

### 2.2.1 İkinci Dereceden Diferansiyel Metodu

Denklemin 2.3 de görüldüğü gibi  $e^{-i\hat{H}t}$  operatörü  $t = 0$  anındaki dalga fonksiyonu  $t$  anındaki dalga fonksiyonuna dönüştürür. Üstel ifadedeki operatörü değerlendirmenin bir yolu  $\exp(-i\hat{H}t)$  operatörünün, arümanın bir fonksiyonu olarak Taylor serisine açılması ile mümkün olur. Fakat Taylor serisinin pratik uygulamalar için belli bir noktadan sonra kesilmesi gereklidir. Bu ise dalga fonksiyonunun sahip olması gereken zaman tersinirliği özelliğini ortadan kaldırdığı için fiziksel olarak uy-

gun olmayan sonuçlar doğurur. Bu nedenle değişik yaklaşımlar öne sürülmüştür (Göğtaş, 1995).

Aşkar ve Çakmak  $e^{-i\hat{H}t}$  operatörünün başlangıç dalga fonksiyonu üzerinde operasyonunun Taylor açılımından faydalanılarak yapılabileceğini ve bunun için üstel ifade,

$$e^{-i\hat{H}t} = 1 - i\hat{H}\Delta t \quad (2.6)$$

şeklinde sadece doğrusal terimlerin kullanılmasının yeterli olacağını ifade etmişlerdir (Aşkar ve Çakmak, 1978). Burada  $\Delta t$  zaman adımı için üstel operatör

$$\hat{U}(\Delta t) = e^{-i\hat{H}\Delta t} \quad (2.7)$$

ve kompleks eşleniği

$$\hat{U}^+(\Delta t) = e^{i\hat{H}\Delta t} \quad (2.8)$$

olarak tanımlanıp  $t + \Delta t$  ve  $t - \Delta t$  anındaki dalga fonksiyonları

$$\psi(R, r, \theta, t + \Delta t) = \hat{U}(\Delta t)\psi(R, r, \theta, t) \quad (2.9)$$

$$\psi(R, r, \theta, t - \Delta t) = \hat{U}^+(\Delta t)\psi(R, r, \theta, t) \quad (2.10)$$

şeklinde yazılır. İkinci dereceden yayılım metodu Denk 2.9 ve 2.10 in taraf tarafa

çıkarılması ile

$$\psi(R, r, \theta, t + \Delta t) - \psi(R, r, \theta, t - \Delta t) = \{e^{-i\hat{H}\Delta t} - e^{i\hat{H}\Delta t}\} \psi(R, r, \theta, t) \quad (2.11)$$

elde edilir.  $e^{-i\hat{H}\Delta t}$  ve  $e^{i\hat{H}\Delta t}$  terimleri Taylor serisine açılıp doğrusal terimlerin dışındaki terimler ihmal edildiğinde ikinci dereceden yayılım metodu olan Denk 2.11,

$$\psi(R, r, , t + \Delta t) = \psi(R, r, \theta, t - \Delta t) - 2i\hat{H}\Delta t\psi(R, r, \theta, t) \quad (2.12)$$

halini alır. İkinci derecen yayılım metodunda  $t$  ve  $t - \Delta t$  anındaki dalga fonksiyonları bilinirse  $\psi(R, r, \theta, t + \Delta t)$  nin değeri bulunabilir. Tekrarlama yöntemi ile yapılan hesaplamaların ilk adımında  $\psi(R, r, \theta, t)$  nin değeri Taylor açılımında yüksek dereceden terimlerin kullanılması ile hesaplanmaktadır. Denk 2.11 in diğer bir yazılışı

$$\psi(R, r, \theta, t + \Delta t) = \{e^{i\hat{H}\Delta t} - 2i\hat{H}\Delta t\} \psi(R, r, \theta, t) \quad (2.13)$$

şeklindedir. Bu yayılım metodu hem Aşkar ve Çakmak tarafında geliştirilen Sonlu-fark metodunda hem de Kosloff tarafından geliştirilen Fourier metodunda uzun yıllar yayılım tekniği olarak kullanılmıştır. Eğer Hamiltonyen operatörü Hermitik ise ikinci dereceden yayılım metodunda dalga fonksiyonunun hem normu hem de enerjisi korunur. Bu işlem matematiksel olarak

$$\langle \psi(R, r, \theta, t) | \psi(R, r, \theta, t + \Delta t) \rangle = \langle \psi(R, r, , t - \Delta t) | \psi(R, r, \theta, t) \rangle = \text{sabit} \quad (2.14)$$

$$\langle \psi(R, r, \theta, t - \Delta t) | \hat{H} | \psi(R, r, \theta, t) \rangle = \text{sabit} \quad (2.15)$$



şeklinde gösterilir. Ayrıca ikinci dereceden yayılım metodunda zaman adımı  $\Delta t$  yeterince küçük olduğu zaman  $[\Delta t \ll \frac{\hbar}{E_{max}}]$  çözümün kararlı olduğu, pratikte  $\Delta t < \frac{0,2\hbar}{E_{max}}$  seçiminin iyi sonuçlar verdiği ifade edilmektedir (Balakrishnan, vd., 1997). Fakat Taylor açılımdaki yüksek dereceden terimlerin ihmal edilmesinden dolayı hatalar zamanla artar.

Genellikle sayısal uygulamalarda zamana bağlı Schrödinger denkleminin çözümünde sonlu koordinat gridleri kullanılmaktadır. Halbuki dalga fonksiyonun çok geniş yayılım zamanları için hesaplanması gerekir. Bu bakımdan sonlu bir grid'in sonunda dalga fonksiyonunun yansımaları engellemek için negatif üstel sönümlü potansiyel kullanılır. Bu metotta böyle bir potansiyelin kullanılıp kullanılmayacağını göstermek için ikinci dereceden yayılım ifadesinde Hamiltonyen operatörüne  $-iV_0$  terimi ilave edelim. Bu durumda

$$Q = e^{i\Delta t(\hat{H}-iV_0)} - 2i\Delta t(\hat{H} - iV_0) \quad (2.16)$$

olur. Bu operatör kompleks eşleniği ile çarpılırsa

$$QQ^+ = e^{2V_0\Delta t} - 4V_0\Delta t \quad (2.17)$$

elde edilir. Buradan  $t + \Delta t$  anındaki dalga fonksiyonunun normu

$$\begin{aligned} \langle \psi(R, r, \theta, t + \Delta t) | \psi(R, r, \theta, t + \Delta t) \rangle &= \langle Q\psi(R, r, \theta, t) | Q\psi(R, r, \theta, t) \rangle \\ &= \langle \psi(R, r, \theta, t) | Q^+ Q | \psi(R, r, \theta, t) \rangle \\ &= \langle \psi(R, r, \theta, t) | e^{[2V_0\Delta t]} \\ &\quad - 4V_0\Delta t | \psi(R, r, \theta, t) \rangle \end{aligned} \quad (2.18)$$

olacaktır. Buradan açıkça görülüyor ki kompleks bir potansiyelin kullanılması ile normdaki hata üstel olarak artmaktadır. Normalizasyonun artması kuantum fiziğinin postülatlarına aykırı olduğundan bu metot kompleks bir potansiyelin kullanılmasına imkan vermemektedir.

## 2.2.2 Operatör Ayırma Metodu

Zamana bağlı Schödinger denkleminin çözümüne ikinci bir alternatif olarak Feit ve arkadaşları tarafından Fourier dönüşüm yaklaşımına dayanan ve Split (ayırma) operatör adı verilen bir metot geliştirilmiştir. (Feit, Fleck ve Steiger, 1982). Bu metot operatörlerin köşegen oldukları gösterimleri kullanma temeline dayanmaktadır. Diğer bir ifadeyle Denk. 2.3 de  $\hat{H}$  operatörü yerine  $\hat{H} = \hat{T} + \hat{V}$  kullanılırsa

$$\psi(R, r, \theta, t) = e^{-i[\hat{T} + \hat{V}]t} \psi(R, r, \theta, t = 0) \quad (2.19)$$

elde edilecektir. Denklem bu haliyle çözümünün güç olduğu görülmektedir. Buradaki asıl zorluk kinetik enerji operatörünün koordinat uzayında ikinci dereceden bir türev operatör olmasındandır. Momentum uzayında kinetik enerji operatörünün bir çarpım operatörü olması özelliğinden faydalanılarak Denk. 2.19 un çözümü basitleştirilebilir. Split operatörü metodunda Denk. 2.19 deki üstel ifade ayrılarak

$$\psi(R, r, \theta, t) = e^{-i\hat{T}t} e^{-i\hat{V}t} \psi(R, r, \theta, t = 0) \quad (2.20)$$

şeklinde yazılır. Ayrıca kinetik ve potansiyel enerji operatörü tekrar ayrılabilir. Örneğin kinetik enerji operatörünün bölünmesi ile  $t$  anındaki dalga fonksiyonu

$$\psi(R, r, \theta, t) = e^{[-i(\hat{T}/2)t]} e^{-i\hat{V}t} e^{[-i(\hat{T}/2)t]} \psi(R, r, \theta, t = 0) \quad (2.21)$$

olarak yazılır. Benzer şekilde potansiyel enerji operatörü de bölünebilir. Denk. 2.21 deki yayılım operatörünün kinetik enerji kısmının dalga fonksiyonu üzerindeki operasyonu

$$e^{-i\frac{\hat{T}}{2}t} \psi(R, r, \theta, t = 0) = Z e^{-i\frac{\hat{T}}{2}t} Z^+ \psi(R, r, \theta, t = 0) \quad (2.22)$$

şeklinde ifade edilebilir. Burada  $Z^+$ ; elemanları  $N^{-\frac{1}{2}} e^{ik_l r_l}$  olan Fourier dönüşüm matrisi,  $K$ ;  $\frac{\hbar^2 k_l^2}{2m}$  elemanlarına sahip köşegen kinetik enerji matrisidir. Ayırma operatör metodu yaklaşımında hata  $(\Delta t)^3$  mertebesiyle değişmektedir. Yapılan çalışmalarda  $\Delta t < \frac{\pi \hbar}{3\Delta V}$  şeklinde yeteri kadar küçük seçildiğinde iyi sonuçların elde edildiği görülmüştür (Balakrishnan, vd., 1997). Burada  $\Delta V = V_{max} - V_{min}$  olup potansiyel aralığını belirler. Bu metot ayrıca bir negatif potansiyelin kullanılmasına imkan verir. Bir önceki metoda benzer şekilde Hamiltonyen operatörüne  $-iV_0$  terimi ilave edilirse üstel ifade

$$Q = e^{[i(\hat{T}/2)t]} e^{(-iV_0)t} e^{[-i(\hat{T}/2)t]} \quad (2.23)$$

halini alır. Bu eşitlik kompleks eşleniği ile çarpılırsa

$$QQ^* = e^{[-i\hat{T}t]} [-2V_0t] e^{[i\hat{T}t]} \quad (2.24)$$

eşitliğini verir. Dalga fonksiyonunun normu ise

$$\begin{aligned}\langle \psi(R, r, \theta, t | \psi(R, r, \theta, t)) &= \langle \psi(R, r, \theta, t = 0) | Q^* Q | \psi(R, r, \theta, t = 0) \rangle \\ &= \langle \psi(R, r, t = 0) | e^{[-2V_0 t]} | \psi(R, r, t = 0) \rangle\end{aligned}\quad (2.25)$$

şeklindedir. Denk. 2.25 da görüldüğü gibi dalga fonksiyonunun normu üstel olarak azalmaktadır. Bu metot, üstel sönümlü potansiyelin kullanılmasına imkan verdiği için ikinci dereceden yayılım metoduna göre daha kullanışlı bir metottur. Ayrıca bu metotta norm kısa yayılım zamanları için tam olarak korunur.

### 2.2.3 Chebychev Polinomları Açılım Metodu

Yukarıda görüldüğü gibi Zamana bağlı Schrödinger denkleminin çözümü uygun polinomların bir serisi cinsinden  $e^{-i\hat{H}\Delta t}$  operatörünün açılımına bağlıdır. Kosloff ve Tal-Ezer böyle bir açılımda en iyi polinomların kompleks Chebychev polinomları olduğunu ve bu polinomlar cinsinden üstel ifadenin

$$e^{-i\hat{H}\Delta t} \cong \sum_{n=0}^N a_n P_n(-i\hat{H}_{norm})$$

şeklinde açılabilirdiğini gösterdiler. Burada  $a_n$  açılım katsayıları ve  $P_n$  ise kompleks Chebychev polinomlarını göstermektedir. Kompleks Chebychev polinomları argümanlarının  $-i$  ve  $+i$  aralığında olması durumunda tanımlıdır. Bu nedenle Hmiltoniyen operatörünün özdeğerleri  $-1$  ile  $+1$  aralığında olacak şekilde ölçeklendirilirse bu şart sağlanmış olur ve bunun için Hamiltonyen operatörü

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

şeklinde yeniden tanımlanır. Burada  $\hat{I}$  birim operatörü  $\Delta E = E_{max} - E_{min}$  olup asıl Hamiltonyen operatörünün özdeğer aralığını göstermektedir.

Bu şekilde Hamiltonyen operatörünün ölçeklendirilmesi enerji spektrumunun en fazla  $-1$  ile  $+1$  arasında değer almasını sağlar. Toplam enerjinin maksimum ve minimumu

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

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

şeklinde ifade edilir. Burada  $V_{max}$  ve  $V_{min}$  sırası ile potansiyel gridinin maksimum ve minimumunu temsil etmektedir.

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

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

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

şeklinde tanımlanır. Burada  $\Delta R$  ve  $\Delta r$  sırasıyla  $R$  ve  $r$  koordinatları boyunca grid noktaları arasındaki mesafeleri göstermektedir.  $j_{max}$  ise  $BC$  molekülünün dönme açısal momentum kuantum sayısının maksimum değeridir. Pratikte  $j_{max} = (N_\theta -$

1) olarak alınır (Leforestier, 1991). Burada  $N_\theta$ , açısal grid noktalarının sayısıdır. Bu tanımlama ile zaman bağlı yayılım operatörü daha açık olarak

$$e^{-i\hat{H}\Delta t} = e^{-\left(\frac{\Delta E}{2} + V_{min}\right)\Delta t} \sum_{n=0}^N a_n \left(\frac{\Delta E \Delta t}{2}\right) P_n(-i\hat{H}_{norm}) \quad (2.32)$$

şeklinde ifade edilir. Diğer taraftan açılım katsayılarının da bilinen fonksiyonlar cinsinden ifade edilmesi gerekir. Böyle bir açılımda toplamın sınırının da belirlenmesi için Bessel fonksiyonlarından faydalanılır. Bessel fonksiyonları üstel olarak azalmakta ve  $n$ , argümenlerinin değerine ( $n = \left(\frac{\Delta E \Delta t}{2}\right)$ ) eşit olunca sıfıra gitmektedir. Böylece Bessel fonksiyonlarının kullanılmasıyla toplamın (serinin) sınırı da belirlenmiş olur. Pıratikte  $a_n$  katsayıları birinci mertebeden Bessel fonksiyonları cinsinden

$$a_0(\zeta) = J_0(\zeta) \quad (2.33)$$

$$a_n(\zeta) = J_n(\zeta) \quad (2.34)$$

olarak ifade edilirler. Bu durumda  $t_0 + \Delta t$  anındaki dalga fonksiyonu ise

$$\begin{aligned} \psi(R, r, \theta, t_0 + \Delta t) &= e^{-\left(\frac{\Delta E}{2} + V_{min}\right)\Delta t} \sum_{n=0}^N a_n \left(\frac{\Delta E \Delta t}{2}\right) \\ &\times P_n(-i\hat{H}_{norm}) \psi(R, r, \theta, t_0) \end{aligned} \quad (2.35)$$

ile verilir. Bessel fonksiyonlarının özelliği  $n > \left(\frac{\Delta E \Delta t}{2}\right)$  olduğu zaman sıfıra gittiği için açılımdaki terimlerin sayısı  $N \approx \frac{\Delta E \Delta t}{2}$  olarak alınabilir. Ayrıca  $P_n(-i\hat{H}_{norm})$  polinomları dalga fonksiyonu üzerindeki etkisi üç terimli bir tekrarlama ifadesi

kullanılarak hesaplanır. Eğer  $\Phi_n = P_n(-i\hat{H}_{norm})\psi(R, r, \theta, t_0)$  olarak seçilirse tekrarlama bağıntısı

$$\Phi_{n+1} = -2i\hat{H}_{norm}\Phi_n + \Phi_{n-1} \quad (2.36)$$

şeklinde ifade edilir. Denk. 2.36'nın başlatılması için ilk iki değerin bilinmesi gerekir. Bunun için  $\Phi_0$  ve  $\Phi_1$

$$\Phi_0 = \psi(R, r, \theta, t_0) \quad (2.37)$$

ve

$$\Phi_1 = -i\hat{H}_{norm}\psi(R, r, \theta, t_0) \quad (2.38)$$

olarak tanımlanır.

## 2.3 HAMILTONYEN OPERASYONU

Yayılmı metotlarının hepsinde görüldüğü gibi dalga fonksiyonunun zamana bağlı yayılımında Hamiltonyen operatörünün dalga fonksiyonu üzerinde defalarca operasyonu gerekmektedir. Bu nedenle zaman bağı Schrödinger denklemini çözmek için başlangıç dalga fonksiyonu üzerinde Hamiltonyen operatörünün defalarca operasyonunun bir etkin yolunun bulunması gerekir. Hamiltonyen operatörünün komütatif olmayan kinetik ve potansiyel enerji operatörlerini içermesi işlemin kolay olmadığını göstermektedir. Hamiltonyen operatörünü oluşturan kinetik ve potansiyel operatörleri aynı uzayda diyagonal hale getirilemezler. Ancak bu operatörlerin herbirinin dalga fonksiyonu üzerindeki operasyonu diyagonal oldukları uzayda yapılabilir (Kosloff ve Kosloff, 1983). Örneğin potansiyel enerji operatörü koordinat uzayında skaler bir büyüklük olup lokal bir karaktere sahiptir. Yani dalga fonksiyonu üzerindeki operasyonu, sadece potansiyelin koordinat uzayında bir noktadaki değerinin o noktada dalga fonksiyonunun aldığı değer ile çarpılmasını gerektirir. Radyal kinetik enerji operatörü koordinat uzayında ikinci dereceden bir diferansiyel operatör olduğundan dalga fonksiyonu üzerine uygulanması çok zordur. Ancak radyal kinetik enerji operatörü momentum uzayında lokal karaktere sahip skaler bir büyüklük olduğundan operasyonu momentum uzayında yapılabilir. Bunun için momentum uzayı grid noktalarında kinetik enerji değeri ile dalga fonksiyonunun çarpılması gerekir. Ancak bu durumda ise dalga fonksiyonunun koordinat uzayından momentum uzayına dönüştürülmesi ve kinetik enerjinin momentum uzayında hesaplanan değeri ile çarpıldıktan sonra tekrar koordinat uzayına dönüştürülmesi gerekmektedir. Bu amaç için çok hızlı çalışan Fourier dönüşüm algoritmalarına ihtiyaç duyulmaktadır.

Hamiltonyen operasyonunu gerçekleştirmek için kullanılan Fourier dönüşüm tekniği Feit ve arkadaşları tarafından zamana bağlı Schrödinger denkleminin çözümü için kullanılmıştır (Feit, Fleck ve Steiger, 1982). Daha sonra bu çözümün alternatif bir şekli Kosloff tarafından geliştirildi (Kosloff ve Kosloff, 1983). Kosloff'un tekniğinde sürekli değişkenler kesikli değişkenler ile yer değiştirmiştir. Koordi-



nat uzayında  $\partial^2/\partial r^2$  nin türevi momentum uzayında ( $ik$ ) gibi skaler bir çarpıma dönüşmektedir. Fourier metodunun temel stratejisi, Hamiltonyen operatöründeki herbir operatörü lokal olarak hesaplamaktır. Başka bir ifade ile bir operatörün dalga fonksiyonu üzerindeki operasyonu bu operatörün bir skaler büyüklük olduğu uzayda hesaplanmaktadır.

Eğer Hamiltonyen operatörü açık olarak zamana bağlı değilse kinetik enerji ve potansiyel enerji operatörünün toplamı olarak

$$\hat{H} = \hat{T}_R + \hat{T}_r + \hat{T}_\theta + V(\hat{R}, \hat{r}, \theta) \quad (2.39)$$

şeklinde ifade edilebilir. O zaman koordinat uzayında Den.2.39'in dalga fonksiyonu üzerindeki operasyonu

$$\begin{aligned} \hat{H}\psi(R, r, \theta, t) = & \hat{T}_R\psi(R, r, \theta, t) + \hat{T}_r\psi(R, r, \theta, t) \\ & + \hat{T}_\theta\psi(R, r, \theta, t) + V(\hat{R}, \hat{r}, \theta)\psi(R, r, \theta, t) \end{aligned} \quad (2.40)$$

olur (Kosloff ve Tal-Ezer, 1984). Burada  $\hat{T}_R$  ve  $\hat{T}_r$  radyal kinetik enerji operatörleri,  $\hat{T}_\theta$  açısal kinetik enerji operatörü ve  $V(\hat{R}, \hat{r}, \theta)$  ise potansiyel enerji operatörüdür. Bu iki operatör komütatif olmadıklarından aynı uzayda diyagonal hale getirilemezler.

Potansiyel enerji operatörü koordinat uzayında diyagonaldır ve bu uzayda beklenen değeri  $R$ ,  $r$  ve  $\theta$  koordinatlarına bağlı olarak

$$\langle r' | V(\hat{R}, \hat{r}, \hat{\theta}) | r \rangle = V(R, r, \theta) \delta(r - r') \quad (2.41)$$

$$\langle R'|V(\hat{R}, \hat{r}, \hat{\theta})|R\rangle = V(R, r, \theta)\delta(R - R') \quad (2.42)$$

$$\langle \theta'|V(\hat{R}, \hat{r}, \hat{\theta})|\theta\rangle = V(R, r, \theta)\delta(\theta - \theta') \quad (2.43)$$

olarak ifade edilir. Potansiyel enerji operatörünün dalga fonksiyonu üzerindeki operasyonu, koordinat uzayındaki bir noktadaki değerinin o noktada dalga fonksiyonunun aldığı bir değer ile çarpılmasını gerektirir. Bu durum

$$V(\hat{R}, \hat{r}, \hat{\theta})\psi(R, r, \theta, t) = V(R, r, \theta)\delta(R - R')\delta(r - r')\delta(\theta - \theta')\psi(R, r, \theta, t) \quad (2.44)$$

şeklinde gösterilir. Kinetik enerji operatörü koordinat uzayında lokal olmayan bir karaktere sahip olmasına rağmen momentum uzayında lokal bir çarpım operatörüdür ve momentum uzayındaki değeri

$$\langle k'|\hat{T}|k\rangle = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}\delta(k - k') \quad (2.45)$$

ile ifade edilmektedir.

### 2.3.1 Fourier Dönüşüm Tekniği

Fourier dönüşüm metodunda amaçlanan, kinetik enerjinin dalga fonksiyonu üzerindeki operasyonunu momentum uzayında gerçekleştirmektir. Bunun için koordinat uzayındaki  $\psi(R, r, t)$  dalga fonksiyonunun, hem  $R$  ve hem de  $r$  ye bağlı olarak momentum uzayına dönüştürülmesi gerekir. Bu dönüşüm  $r$  ye bağlı olarak

$$\psi(R, k, \theta, t) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-ikr} \psi(R, r, \theta, t) dr \quad (2.46)$$

ifadesi ile yapılır. Benzer şekilde  $R$  ye bağılı olarak da dalga fonksiyonun dönüşümü yapılabilir. Böylece radyal kinetik enerji operatörünün momentum uzayındaki operasyonu

$$\hat{T}(k)\psi(R, k, \theta, t) = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} \delta(k - k') \psi(R, k, \theta, t) = \psi'(k, t) \quad (2.47)$$

şeklinde gösterilir. Momentum uzayındaki kinetik enerji operasyonundan sonra sonuç

$$\psi''(R, r, \theta, t) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{ikr} \psi'(R, k, \theta, t) dr \quad (2.48)$$

şeklinde ters Fourier dönüşümü ile geri koordinat uzayına dönüştürülür. Böylece Denk.2.47 ve Denk.2.48 den faydalanılarak radyal kinetik enerji operatörlerinin dalga fonksiyonu üzerinde operasyonları sırasıyla

$$\begin{aligned} \hat{T}(\hat{r})\psi(R, r, \theta, t) &= \frac{\hbar^2}{2\mu_{BC}} \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{k=-\infty}^{k=x} k_r^2 e^{ikr} \\ &\times \left[ \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{r=-\infty}^{r=x} e^{-ikr} \psi(R, r, t) dr \right] dk_r \quad (2.49) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \hat{T}(\hat{R})\psi(R, r, \theta, t) &= \frac{\hbar^2}{2\mu_{A-BC}} \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{k=-\infty}^{k=x} k_R^2 e^{ikR} \\ &\times \left[ \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{R=-\infty}^{R=x} e^{-ikR} \psi(R, r, \theta, t) dr \right] dk_R \quad (2.50) \end{aligned}$$

şeklinde hesaplanır.

### 2.3.2 Kesikli Değişken Gösterimi

Pratikte yukarıda verilen işlemlerin yapılabilmesi için değişkenlerin sürekli uzaylarının kesikli ve düzenli grid ile yer değiştirmesi gerekmektedir. Sayısal uygulamada, sürekli olan koordinat ve zaman uzayları kesikli birer düzenli grid ile yer değiştirir. Böylece dalga fonksiyonu koordinat uzayında bu düzenli grid noktaları üzerinde hesaplanır. Koordinat gridi üzerinde kesikli değişkenler

$$R_j = j\Delta R \quad (2.51)$$

$$r_j = j\Delta r \quad (2.52)$$

olarak tanımlanır. Burada  $\Delta R$  ve  $\Delta r$  grid noktaları arasındaki mesafedir. Bu durumda grid uzunlukları  $L_R = N\Delta R$  ve  $L_r = N\Delta r$  olur. Ayrıca koordinat uzayında seçilen grid büyüklüğü ve aralığı momentum uzayındaki grid büyüklüğünü  $\Delta k = \frac{2\pi}{L}$  belirler.

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

$$k_{min} = \frac{N\pi}{L} \quad (2.53)$$

$$k_{max} = \frac{N\pi}{L} \quad (2.54)$$

olarak tanımlanır. Momentum vektörünün bu kesikli grid üzerinde alacağı değerler

$$k_l = l\Delta k - k_{min} \quad (2.55)$$

ifadesi ile hesaplanır. Koordinat ve momentum uzayındaki sürekli dalga fonksiyonları ile onların kesikli değerleri arasındaki ilişki sırası ile

$$\psi(r_j, t) = (\Delta r)^{-\frac{1}{2}} \psi_j(t) \quad (2.56)$$

$$\psi(k_l, t) = (\Delta k)^{-\frac{1}{2}} \Phi_l(t) \quad (2.57)$$

şeklinde ifade edilir. Böylece dalga fonksiyonu koordinat uzayından momentum uzayına

$$\begin{aligned} \psi(R, k, \theta, t) &= \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \sum_{j=1}^N e^{-\frac{i2\pi jl}{N}} \psi(r_j, t) \Delta r \\ &= \left(\frac{L}{2\pi}\right)^{\frac{1}{2}} \left[ \left(\frac{1}{N}\right)^{\frac{1}{2}} \sum_{j=1}^N e^{-\frac{i2\pi jl}{N}} \psi_j(t) \right] \end{aligned} \quad (2.58)$$

ifadesi ile sayısal olarak dönüştürülebilir. Burada  $j$  ve  $l$  sırasıyla koordinat ve momentum grid noktalarını temsil etmektedir. Ters fourier dönüşümü ise

$$\psi(R, r, \theta, t) = \left(\frac{L}{2\pi}\right)^{\frac{1}{2}} \left[ \left(\frac{1}{N}\right)^{\frac{1}{2}} \sum_{l=1}^N e^{\frac{i2\pi jl}{N}} \psi_l(t) \right] \quad (2.59)$$

ifadesi ile sayısal olarak belirlenir.

Fourier dönüşümü metodu sayısal olarak çok etkilidir ve optimize edilmiş prog-

ramlar bir çok bilgisayarın kütüphanelerinde mevcuttur. Bu dönüşüm yardımıyla zamana bağlı Schrödinger denkleminde gerekli olan ve defalarca tekrarlanan Hamiltoniyen operasyonu çok zor olan diferansiyeller alınmaksızın gerçekleştirilebilmektedir (Göğtaş, 1995).

Açısal kinetik enerjinin dalga fonksiyonu üzerindeki etkisi Legendre polinomlarının baz setini oluşturduğu bir uzayda ( $j$ -uzayı) hesaplanır. Açısal kinetik enerji operatörünün bu uzayda ( $j$ -uzayı) beklenen değeri,

$$\langle j' | \hat{T}_\theta | j \rangle = \frac{j(j+1)}{2I} \delta(j-j') \quad (2.60)$$

şeklinde skaler bir büyüklüktür. Açısal kinetik enerjinin etkisini hesaplamak için dalga fonksiyonu açısal uzaydan (kesikli değişken uzayı)  $j$  uzayına (sonlu baz uzayı) dönüştürülmesi gerekir. Bu dönüşüm bir  $\mathbf{T}$  birim matrisi ile yapılmaktadır.  $\mathbf{T}$  matrisini normalize Legendre polinomları cinsinden

$$\mathbf{T}_{j,l} = \omega(\theta_k)^{1/2} \hat{P}_j(\cos\theta_k) \quad (2.61)$$

olarak verilir. Burada  $\omega(\theta_k)$  Gauss-Legendre ağırlık fonksiyonudur. Dalga fonksiyonu sonlu baz uzayına dönüştürüldükten sonra açısal kinetik enerjinin skaler olan değeri  $j(j+1)/2I$  ile çarpılır ve tekrar geri  $\theta$ -uzayına dönüştürülür. Bu işlem,  $\mathbf{T}$  matrisinin bir hermityen eşleniği olan  $\mathbf{T}^+$  matrisi yardımı ile yapılır (Leforestier, 1991; Light vd, 1985). Bu işlemlerin tamamı pratikte bir adımda

$$\begin{aligned} \left[ \frac{\hbar^2}{2I} \mathbf{j}^2 \Phi \right]_{mnl'} &= \sum_{l,j} \left\{ L_{l',j}^+ \frac{j(j+1)}{2I} L_{j,l} \Phi_{mnl} \right\} \\ &= \sum_l \left\{ \sum_j L_{l',j}^+ \frac{j(j+1)}{2I} L_{j,l} \right\} \Phi_{mnl} \end{aligned} \quad (2.62)$$

şeklinde yapılır. Burada  $I = \mu R^2$  ile verilen eylemsizlik momentidir. Böylece Hamiltonyen operatörünün dalga fonksiyonu üzerindeki etkisi Denk.2.44, Denk.2.49, Denk.2.50 ve Denk.2.62 ile verilen işlemlerin yapılmasından sonra sonuçlarının toplanmasıyla hesaplanmış olur.



### 3 MATERYAL VE YÖNTEM

#### 3.1 ZAMANA BAĞLI KUANTUM DALGA PAKETİ METODU

##### 3.1.1 Potansiyel enerji yüzeyi

Klasik, yarı Klasik veya Kuantum mekaniksel metotların tümünde saçılma hesaplamaları önceden belirlenmiş bir potansiyel enerji yüzeyi üzerinde atomların hareketleri için klasik veya kuantum mekaniksel hareket denklemlerinin çözümünü gerektirir. Bir kimyasal reaksiyon için kuantum mekaniksel denklemlerin hem elektronların ve hem de çekirdeklerin hareketleri için aynı anda göz önünde bulundurulması gerekmektedir. Ancak en basit ve temel kimyasal reaksiyon olan  $A + BC$  sistemi için her üç atomun hidrojen otomu olması durumunda bile elektronlar için 9 ve çekirdek için 9 olmak üzere 18 tane serbestlik derecesi vardır. 18 tane değişken fonksiyonu olan hareket denklemini çözmek de imkansızdır. Ancak hafif aynı zamanda hareketli elektronlarla, ağır ve aynı zamanda çok yavaş olan çekirdekler arasında büyük bir kütle farkı vardır. Bu nedenle çekirdeklerin her yeni şekillenimine karşı elektronların çok hızlı bir şekilde yeni pozisyonlar alabileceği bir yaklaşım kullanılabilir. Bu yaklaşıma “**Born-Oppenheimer Yaklaşımı**” adı verilir. Bu yaklaşım kullanılarak elektronların hareketi ile çekirdeklerin hareketleri birbirinden ayırt edilebilir.

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

$$\hat{H} = \hat{T}_e + \hat{T}_n + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{nn} + \hat{V}_{en} \quad (3.1)$$

Burada  $\hat{T}_e$  ve  $\hat{T}_n$  sırasıyla elektron ve çekirdeğin kinetik enerjileri olup,  $\hat{V}_{ee}$  elektronlar arasındaki etkileşmeyi,  $\hat{V}_{nn}$  çekirdekler arasındaki etkileşmeyi ve  $\hat{V}_{en}$  elek-



tronlar ile çekirdekler arasındaki etkileşmeyi temsil eden potansiyel enerji operatörleridir. Böylece elektronların hareketleri için Schrödinger denklemi;

$$\left[ -\sum_{\alpha} \frac{\hbar^2}{2M_{\alpha}} \nabla^2 Q_{\alpha} - \sum_i \frac{\hbar^2}{2m_i} \nabla^2 q_i + V(Q_{\alpha}, q_i) \right] \psi(Q_{\alpha}, q_i) = E\psi(Q_{\alpha}, q_i) \quad (3.2)$$

olarak verilir. Burada  $M_{\alpha}$ ,  $Q_{\alpha}$  konumunda bulunan  $\alpha$  çekirdeğinin kütlesi  $m_i$  ise  $q_i$  koordinatında bulunan  $i$ . elektronun kütlesidir. Toplam dalga fonksiyonu çekirdek ve elektronların hareketlerini temsil eden dalga fonksiyonları cinsinden

$$\psi(Q_{\alpha}, q_i) = \sum_k \psi_k^n(Q_{\alpha}, q_i) \quad (3.3)$$

şeklinde ifade edilebilir. Çekirdekler elektronlara nazaran çok ağır hareket ettiklerinden Denk 3.1 de kinetik enerji terimi ihmal edilebilir. Buna göre Hamiltonyen operatörü durgun çekirdekler etrafında hareket eden elektronların hareketini temsil eder ve

$$\hat{H}_e = \hat{T}_e + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{nn} + \hat{V}_{en} \quad (3.4)$$

şeklinde ifade edilir. Denk. 3.3 ve 3.4 Denk. 3.2 de kullanılıp gerekli işlemler yapılırsa elektronların hareketini temsil eden Schrödinger denklemi

$$\hat{H}_e \psi_k^e(Q_{\alpha}, q_i) = E_k^e \psi_k^e(Q_{\alpha}, q_i) \quad (3.5)$$

elde edilir (Göğtaş , 1995). Elektronik Schrödinger denklemi olarak adlandırılan

bu denklem hem elektronların hem de çekirdek konumlarına bağlı fakat çekirdek durgun kabul edildiği için tek değişken, elektronların koordinatlarıdır. Burada  $\psi_k^e$  elektronik dalga fonksiyonları  $E_k^e$  da elektronik enerjileri temsil etmektedir. Bu işlemde çekirdeklerin belli konumlarda durgun olduğu kabul edilmiştir. Eğer çekirdekler yeni konumlara hareket ettirilirse hem  $\psi_k^e$  hem de  $E_k^e$  çekirdekler arası mesafeye parametrik olarak bağlı olacaktır. Her iki çekirdek arası mesafe için  $Q_\alpha$  elektronun konum vektörü  $q_i$  nin bir fonksiyonu olan  $\psi_k^e(Q_\alpha, q_i)$  ve  $E_k^e(Q_\alpha)$  elde edilir. Böylece Denk. 3.1 de  $T_n$  haricindeki terimler yerine  $E_k^e$  yazılırsa Hamiltonyen operatöründe tek değişken çekirdek ( $Q_\alpha$ ) olur. Bu durumda gerekli işlemler yapılırsa çekirdek hareketleri için Schrödinger denklemi

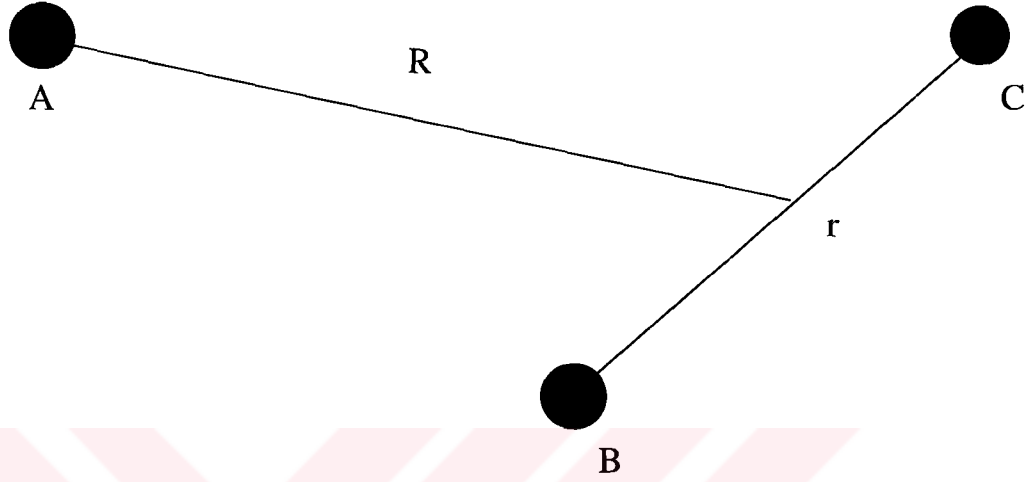
$$(T_n + E_k^e) \psi_k^n(Q_\alpha) = E_k(Q_\alpha) \psi_k^n(Q_\alpha) \quad (3.6)$$

elde edilir. Burada  $E_k^e$  çekirdek için Potansiyel enerji yüzeyi görevini yapmaktadır. Böylece Born-Oppenheimer yaklaşımı kullanılarak çekirdeklerin koordinatlarına bağlı potansiyel enerji yüzeyi olarak adlandırılan  $E_k^e$  elektronik enerji özdeğerleri hesaplanabilir. Reaksiyon dinamiği hesaplamalarında bu şekilde elde edilen potansiyel enerji yüzeyleri üzerinde çekirdeklerin hareketleri için Schrödinger denklemi çözülür.

### 3.1.2 Koordinat Sistemi

Genel olarak saçılma problemlerinde kullanılan iki çeşit koordinat vardır. Bunlardan birincisi, bütün reaksiyon uzayını kapsayan koordinatlar ikincisi ise, reaksiyon uzayının farklı bölgelerinde farklılık gösteren koordinatlardır. Birinci gruba yüksek-küresel koordinatlar (hyperspherical coordinates) verilebilir. Bu koordinatlar, sadece güçlü etkileşme bölgesini en iyi şekilde temsil edebilmektedir. Ancak asimptotik davranışı bu koordinatlar cinsinden ifade etmek imkansızdır. Bu nedenle yüksek küresel koordinatların kullanıldığı kuantum mekaniksel hesaplamalarda ancak toplam reaksiyon tesir kesitleri hesaplanabilmektedir. Koordinat-

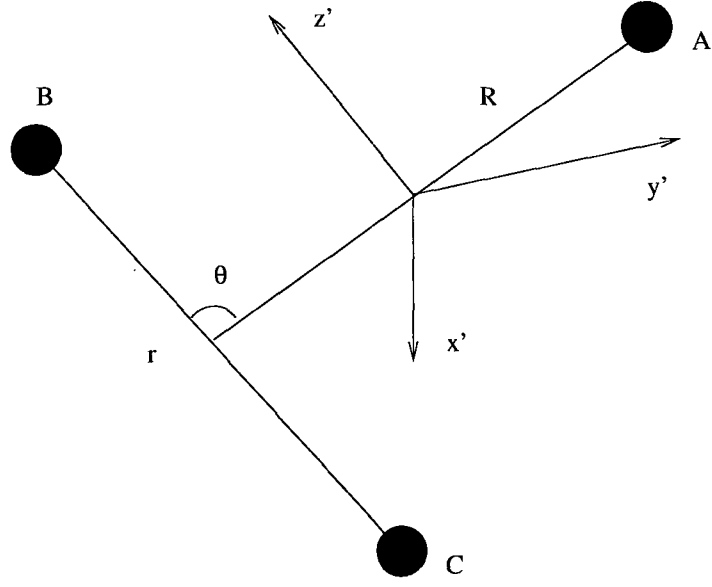
ların ikinci kategorisine ise en iyi örnek Jacobi koordinatlarıdır. Jacobi koordinatları Şekil 3.1 de verilmiştir.



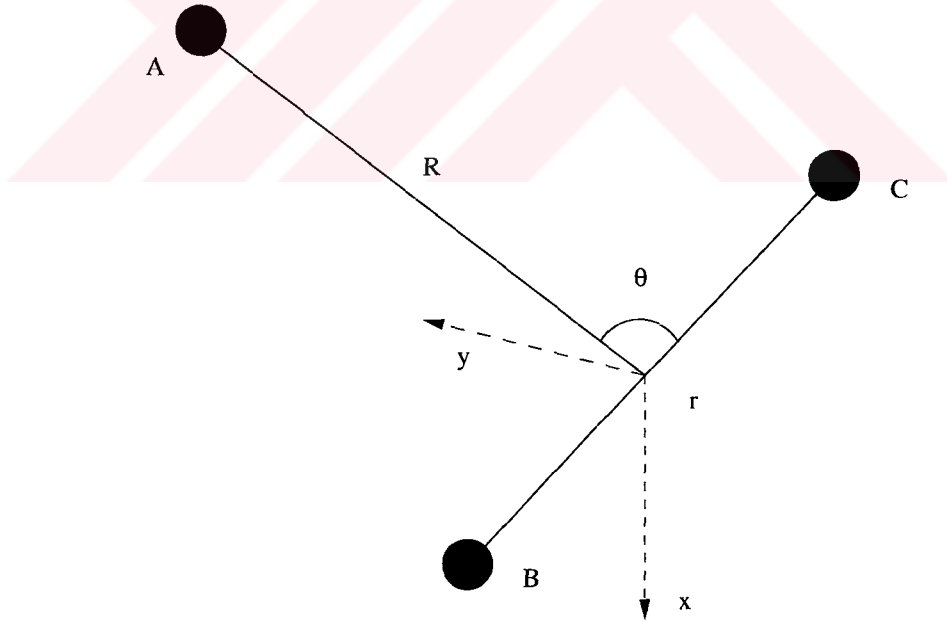
Şekil 3.1: Jacobi koordinat sistemi.

Atom molekül inelastik saçılma problemi için kuantum mekaniksel hareket denklemleri uzay merkezli ve cisim merkezli (Arthurs, 1960) bir referans sistemi seçilerek çıkarılabilir.

Şekil 3.2 de gösterilen uzay merkezli bir referans sisteminde reaksiyon koordinatlarından herhangi birinin ( $\mathbf{R}$ ,  $\mathbf{r}$ ) vektörleri ile bu vektörlerin uzay yönelimlerini belirleyen  $\theta^R, \phi^R$  ve  $\theta^r, \phi^r$  açılarıyla tanımlanır. Bu koordinat sisteminde dalga fonksiyonu altı değişkenin fonksiyonudur. Bu nedenle burada çözümler zordur. Koordinat sayısını azaltmak için cisim merkezli bir koordinat sistemi seçilmesi hesaplamaları kolaylaştırır. Şekil 3.3 cisim merkezli referans sistemi gösterilmiştir.



Şekil 3.2: Uzay merkezli referans çerçevesi ve bu çerçevede kullanılan koordinatların tanımı.



Şekil 3.3: Cisim merkezli referans sisteminin gösterimi ve Jacobi koordinatlarının bu referans sisteminde tanımlanması.

### 3.1.3 Üç Boyutta $Ne + H_2^+(v, j) \rightarrow Ne + H_2^+(v', j')$ İnelastik Saçılma Problemi

İki atomlu bir molekül ile bir atomun inelastik saçılması,  $A+BC(v, j)$  ile gösterilen bir kuantum durumundan  $A+BC(v', j')$  ile gösterilen uyarılmış bir sistemin kuantum mekaniksel hareketinden oluşur. Böyle bir saçılma reaksiyonunda nükleer hareketin zamana bağlı Schrödinger denklemi Jacobi koordinatları cinsinden

$$\hat{H}\Psi(R, r, \theta, t) = i\hbar \frac{\partial \Psi(R, r, \theta, t)}{\partial t} \quad (3.7)$$

yazılabilir. Nükleer Hamiltonyen Kütle merkezinin hareketi ihmal edildikten sonra

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla_R^2 - \frac{\hbar^2}{2\mu'} \nabla_r^2 + V(R, r, \theta) \quad (3.8)$$

şeklinde ifade edilir. Burada  $\nabla_R^2$  ve  $\nabla_r^2$  Laplace operatörleridir.  $\mu$  ve  $\mu'$  indirgenmiş kütleler olup atomik kütleler cinsinden

$$\mu' = \frac{m_B m_C}{m_B + m_C} \quad \mu = \frac{m_A(m_B + m_C)}{m_A + m_B + m_C} \quad (3.9)$$

olarak ifade edilir. Cisim merkezli koordinat sisteminde, uygun kooordinatlar  $\{R, r, \gamma\}$  ve uzay eksenlerine göre cisim eksenlerinin yönelimini tanımlayan Euler açıları  $(\theta, \phi, \delta)$  dır. Cisim merkezli koordinat sisteminde  $\{x, y, z\}$  eksenlerinden  $z$ -ekseni  $R$  ye paralel ve iki atomlu molekül  $(x, z)$  düzleminde olacak şekilde tanımlanabilir.  $r$  ve  $R$  arasındaki açı  $\theta$  dır. Bu durumda toplam dalga fonksiyonu altı koordinat ile belirlenir.  $(R, r, t)$  Jacobi koordinatları ve  $(\theta, \phi, \delta)$  Euler

açılıdır. Her bir toplam açısai momentum sayıı ( $J$ ) ye karşılık gelen dalga fonksiyonu ve onun uzay koordinatlarındaki  $z$  bileşeni cisim merkezli koordinat sisteminde

$$\Psi^{JM}(R, r, \gamma, \theta, \phi, \delta, t) = \frac{1}{Rr} \sum_{K=-J}^J \left( \frac{2J+1}{8\pi^2} \right)^{\frac{1}{2}} \times \psi_K^J(R, r, \gamma, t) D_{K,M}^J(\phi, \theta, \delta) \quad (3.10)$$

şeklinde açılabilir (Göğtaş vd., 1996). Burada  $M$ , toplam açısai momentum operatörünün ( $\hat{J}$  nin) uzay merkezli koordinat sisteminde  $z$ -ekseni üzerindeki izdüşümüdür.  $K$  ise  $\hat{j}$  (aynı zamanda  $\hat{J}$ ) nin cisim merkezli koordinat sisteminde  $z$ -bileşeni üzerindeki izdüşümüdür.  $D_{K,M}^J$ , Wigner dönüşüm matris elemanlarını gösterir.  $\hat{J}$  ve  $M$  kuantum sayıları hareket boyunca korunan büyüklüklerdir. Böylece cisim merkezli koordinat sisteminde Jacobi koordinatları cinsinden Hamiltonyen operatörü

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{\partial^2}{\partial R^2} - \frac{\hbar^2}{2\mu'} \frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{\hbar^2}{\mu} \left( \frac{1}{\mu R^2} + \frac{1}{\mu' r^2} \right) \hat{j}^2 + \frac{1}{2\mu R^2} [\hat{J}^2 - 2\hat{J}_z \hat{j}_z - \hat{J}_+ \hat{j}_- - \hat{J}_- \hat{j}_+] + \hat{V}(R, r, \gamma) \quad (3.11)$$

şeklinde yazılabilir. Denklem 5 te,  $\hat{J}_z$  ve  $\hat{j}_z$ , toplam açısai momentum  $\hat{J}$  ve  $\hat{j}$  nin cisim merkezli merkezli koordinat sisteminde  $z$ -ekseni üzerindeki izdüşümüdür. Bu eksenler  $R$  doğrultusunda olduğu için hem  $\hat{J}_z$  ve hemde  $\hat{j}_z$ ,  $K\hbar$  özdeğerine sahiptir. Burada  $K$ , “helicity” ya da “tumbling” açısai momentum kuantum sayılarıdır. (+) ve (-) alt indisleri, yükseltme ve alçaltma operatörlerini gösterir. Üç boyutta inelastik saçılma promleminde, toplam tesir kesitleri ve reaksiyon hızı sabitleri gibi fiziksel büyüklüklerin hesaplanması için  $n$  zamana bağlı Schrödinger denkleminin toplam açısai momentum kuantum sayısının bütün değerleri için çözülmesi gerekir. Toplam açısai momentum operatörü kuantum mekaniksel

hareket boyunca korunduğu için,  $\mathbf{J}$  (toplam açısal momentum kuantum operatörü) ve  $K$  ( $\mathbf{J}$  nin cisim merkezli  $z$ -ekseni üzerindeki izdüşümü) iyi kuantum sayılarıdır. Dolayısıyla üç boyutlu hesaplamalarda, zamana bağlı Schrödinger denkleminin çözümü, her bir  $K$  değeri için ayrı ayrı yapılabilir ve farklı  $K$  değerleri için elde edilen dalga fonksiyonları Schrödinger denklemindeki “merkezcil eşlenim” terimi kullanılarak birleştirilir. Ancak böyle bir çözüm en gelişmiş bilgisayarlarda dahi henüz mümkün olamamıştır. Bu nedenle zamana bağlı kuantum metodunu kullanarak bireysel titreşim ve dönme kuantum seviyeleri arasındaki inelastik saçılma ihtimaliyetleri ancak  $\mathbf{J}=0$  durumu için yapılabilmektedir (Göğtaş,1995). Denklem 3.11 de  $\mathbf{J}=0$  alındığında, aynı zamanda  $M$  ve  $K$  da sıfır olur ve böylece Hamiltonyen operatörü

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{\partial^2}{\partial R^2} - \frac{\hbar^2}{2\mu'} \frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{\hbar^2}{\mu} \left( \frac{1}{\mu R^2} + \frac{1}{\mu' r^2} \right) \hat{j}^2 + V(R, r, \gamma) \quad (3.12)$$

şeklini alır. Denklem 3.12 dalga fonksiyonuna uygulandığında  $R$ ,  $r$  ve  $\theta$  ya bağlı olarak üç terimli kinetik enerjinin etkisinin hesaplanması gerekir. Fakat bilgisayar zamanı açısından bu işlem çok uzun süre alır ve reaksiyona giren atom ve moleküllerin kütleleri arttıkça çözüm daha da zorlaşır.  $R$  ve  $r$  yönünde Fourier dönüşümünün alınması problemi güçleştirir. Bu yüzden  $r$ 'ye bağlı Fourier dönüşümü almamak için Hamiltonyen operatöründe (denklem 3.6) bir dizi işlem yapmak gerekir. Denk. 3. 12 ile verilen Hamiltonyen operatörüne  $V(R = \infty, r, \gamma = 180^\circ)$  terimi ekleyip çıkararak

$$\begin{aligned} \hat{H} &= -\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{\partial^2}{\partial R^2} + \frac{\hbar^2 j^2}{2\mu R^2} + V(R, r, \gamma) - V(R = \infty, r, \gamma = 180^\circ) \\ &\quad - \frac{\hbar^2}{2\mu'} \frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{\hbar^2 j^2}{2\mu' r^2} + V(R = \infty, r, \gamma = 180^\circ) \\ &= -\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{\partial^2}{\partial R^2} + \frac{\hbar^2 j^2}{2\mu R^2} + U(R, r, \gamma) + H_{BC}(r) \end{aligned} \quad (3.13)$$

elde ederiz. Burada  $H_{BC}$ , iki atomlu molekülün Hamiltonyen operatörüdür ve  $U(R, r, \theta) = V(R, r, \theta) - V(R = \infty, r, \theta = 180^\circ)$  dir. Zamana bağlı Schrödinger denkleminin çözümü Kosloff tarafından önerildiği gibi,

$$\begin{aligned}\psi(R, r, \theta, t) &= \exp\left(\frac{-i\hat{H}t}{\hbar}\right)\psi(R, r, \theta, t = 0) \\ &= e^{-\frac{i}{\hbar}\left(\frac{\Delta E}{2} + V_{min}\right)t} \sum_{n=0}^N (2 - \delta_{n0}) \\ &\quad \times J_n\left(\frac{\Delta E t}{2\hbar}\right) C_n(-i\hat{H}_{norm})\psi(R, r, \theta, t = 0)\end{aligned}\quad (3.14)$$

yazılabilir (Tal-Ezer ve Kosloff, 1984). Burada  $\psi(R, r, \gamma, t = 0)$  başlangıç dalga fonksiyonu,  $C_n(x)$  kompleks Chebychev polinomları,  $J_n(x)$  Bessel fonksiyonları ve  $\Delta E$ , normalize edilmemiş Hamiltonyen operatörü  $\hat{H}$  nın spektrumunun tüm enerji aralığının büyüklüğüdür.

Başlangıç dalga fonksiyonu  $A$  atomunun bağlı hareketini ve hedef molekülün, titreşim ve dönme hareketini tanımlayan bileşenlere sahiptir. Yayılım boyunca şeklini koruması nedeniyle genellikle Gaussian tipi dalga tercih edilir. Bu dalga fonksiyonuna negatif  $R$  doğrultusunda bir başlangıç momentum verilerek

$$\psi(R, r, \theta, t = 0) = e^{-ik(R-R_0)} e^{-\sigma(R-R_0)^2} \phi_{vj}(r) P_j(\cos \theta)\quad (3.15)$$

şeklinde tanımlanır. Burada sırasıyla  $e^{-\sigma(R-R_0)^2}$ ,  $\phi_{vj}(r)$ ,  $P_j(\cos \theta)$  dalga fonksiyonunun, öteleme, titreşim ve dönme bileşenleridir.  $P_j$  Legendre fonksiyonu ve  $\sigma$ , dalga fonksiyonunun genişlik parametresidir ve  $R_0$ , dalga fonksiyonunun başlangıçta yerleştiği noktadır. İki atomlu molekülün molekülün titreşim özfonksiyonları zamandan bağımsız Schrödinger denklemini çözülerek hesaplanır.



$$\left( -\frac{\hbar^2}{2\mu'} \frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{\hbar^2}{2\mu' r^2} j(j+1) + V(r) \right) \phi_{vj}(r) = \epsilon_{vj} \phi_{vj}(r) \quad (3.16)$$

Denk.3.16, Fourier Grid Hamiltonyen Metodu kullanarak uygun bir şekilde çözü-  
lür. Bu denklem, iki atomlu molekül için hem özdeğer ve hem de özvektörleri verir  
(Göğtaş, vd.,1994). Bu öz fonksiyonlar optimize edilmiş kesikli değişken gösterimi  
grid noktalarını tanımlamak için kullanılır (Balint-Kurti ve Pulay, 1995).

$$\sum_{\beta=1}^N (\zeta_{\alpha,\beta} - r_i \delta_{\alpha,\beta}) c_{i,\beta} = 0 \quad (3.17)$$

Burada  $\zeta_{\alpha,\beta}$ ,

$$\zeta_{\alpha,\beta} = \int_{-\infty}^{\infty} \phi_{\alpha} r \phi_{\beta} dr \quad (3.18)$$

dir. İki atomlu molekülün titreşim dalga fonksiyonu DVR baz fonksiyonları olarak  
kullanılır. İki atomlu molekül için tanımlanan Hamiltonyen operatörünün DVR  
gösterimindeki beklenen değeri

$$H_{BC}^{DVR} = \langle \chi_i | H_{BC} | \chi_j \rangle \quad (3.19)$$

şeklindedir. Burada  $\chi_i$ ,

$$\chi_i = \sum_{\beta=1}^N c_{i,\beta} \phi_{\beta}(r) \quad (3.20)$$

olarak verilen koordinat operatörünün özfonksiyonudur. Denk.3.14 ten görüldüğü gibi açılım başlangıç dalga fonksiyonu üzerine Hamiltonyenin tekrarlı operasyonunu gerektirir. Böylece dalga fonksiyonu üzerine  $H_{BC}(r)$  operatörünün etkisi,  $r$  gridinin potansiyel optimizasyonu süresince hesaplanan compact matris operatörü (Denk.3.19 ile verilen) ile dalga fonksiyonu çarpılarak elde edilir.  $R$  koordinatı için düzgün bir grid kullanılır ve dalga paketi üzerine ilgili kinetik enerji operatörünün etkisi hızlı Fourier dönüşümü kullanılarak bulunur (Kosloff ve Cerjan, 1984). Kesikli Değişken Gösterimi (DVR) metodu dalga paketi üzerine kinetik enerji operatörünün açılal kısmının etkisini bulmak için kullanılır (Light vd., 1985).  $R_m$ ,  $r_n$  ve  $\theta_l$  değişkenlerine bağlı olarak dalga paketinin grid temsili

$$\Phi_{mnl} = \Phi(R_m, r_n, \theta_l, t = 0) = \psi(R_m, r_n, \theta_l, t = 0)\omega_l^{1/2} \quad (3.21)$$

ile verilir. Burada  $\omega_l$ , ağırlık fonksiyonudur. Dalga fonksiyonu üzerine Hamiltonyen operatörünün etkisi aşağıdaki gibi yapılacaktır.

Potansiyel enerji koordinat uzayında köşegendir. Dalga fonksiyonunun etkisi aynı grid noktalarında potansiyel enerji ile dalga fonksiyonunun çarpımını gerektirir.

$$[U\Phi]_{mnl} = \{U(R_m, r_n, \theta_l)\Phi_{mnl}\} \quad (3.22)$$

Radyal ve kinetik enerji operatörleri koordinat uzayında diferansiyel operatörlerdir. Bununla birlikte radyal kinetik enerji operatörü momentum uzayında köşegendir (Kosloff ve Cercan, 1984). Dolayısıyla radyal kinetik enerjinin dalga fonksiyonu üzerindeki etkisini hesaplamak için dalga fonksiyonunun momentum uzayına dönüştürülmesi gerekir. Momentum uzayında kinetik enerjinin değeri ile çarpıldıktan sonra tekrar koordinat uzayına dönüştürülmesi gerekir. Bu işlem,  $R$  koor-

dinatı boyunca

$$\begin{aligned} \frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{\partial^2}{\partial R^2} \Phi_{mnl} &= \frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \sum_m e^{(ik_m R_m)} k_m^2 \\ &\times \left[ \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \sum_m e^{(-ik_m R_m)} \Phi_{mnl} \Delta R \right] \Delta k \end{aligned} \quad (3.23)$$

şeklinde yapılır.

Genel olarak açılma kinetik enerji operatörünün özfonksiyonları  $P_j^K(\cos\theta)$  ile ifade edilen Asosiy Legendre fonksiyonları olduğu bilinir. Light ve diğerleri Gauss-Legendre quadrature şemasına dayalı DVR temsili geliştirdiler (Light vd.,1985). DVR metodu bu dalga fonksiyonunu kesikli değişken uzayından (DVR) sonlu baz uzayına (FBR) dönüştürmek için kullanılabilen bir dönüşüm matrisi tanımlamaya izin verir. Dalga fonksiyonuna kinetik enerjinin açılma kısmının etkisi, dalga fonksiyonu Legendre fonksiyonları cinsinden açıldığında kolaylıkla hesaplanabilir. Bu, dalga fonksiyonunun grid temsilinden FBR temsiline dönüşümünü gerektirir. Dönüşüm Legendre fonksiyonları cinsinden tanımlanan birim dönüşüm matrisi  $\mathbf{T}$  ile yapılır (Bkz. 2.3.1)

### 3.1.4 Reaksiyon İhtimaliyetlerinin Hesaplanması

Atom-iki atomlu molekül inelastik saçılmasının nümerik hesaplamalarında başlangıç dalga fonksiyonu giriş kanalının asimptotik bölgesine yerleştirilir ve bir başlangıç kinetik enerjisi verilerek güçlü etkileşme bölgesine doğru yayılımı sağlanır. Bireysel kuantum seviyeleri arasındaki geçiş ihtimaliyetlerini hesaplamak için dalga fonksiyonunun yayılımı, giriş kanalının asimptotik bölgesine kadar sürdürülür. Bunun için giriş kanalının asimptotik bölgesinde bir analiz çizgisi belirlenerek, her bir zaman adımında bu analiz çizgisi boyunca güçlü etkileşme bölgesinden yansıyıp gelen dalga fonksiyonu bileşenlerinin genlikleri incelenir. Bu genliklerden faydalanarak bireysel kuantum seviyeleri arasındaki geçiş ihtimaliyetleri

hesaplanır. Bunun için asimptotik bölgedeki cisim merkezli koordinat sisteminde tanımlanan dalga fonksiyonu, normalize olmuş Legenre polinomları cinsinden,

$$\psi(R, r, \theta, t) = \sum_{j'} \xi_{j'}(R, r, t) \hat{P}_{j'}(\theta) \quad (3.24)$$

olarak açılabilir. Açılım katsayıları

$$\xi_{j'}(R, r, t) = \sum_l \psi(R, r, \theta_l, t) \hat{P}_{j'}(\theta_l) \omega_l \quad (3.25)$$

şeklinde hesaplanır. Denk.3.27 dalga fonksiyonun grid temsili cinsinden

$$\xi_{j'}(R, r, t) = \sum_l \Phi(R, r, \theta_l, t) \hat{P}_{j'}(\theta_l) (\omega_l)^{1/2} \quad (3.26)$$

şeklinde yeniden yazılabilir. Bu açılım katsayıları her bir zaman adımında asimptotik bölgede  $R = R_\infty$  çizgisinde analiz edilir. Her bir uyarılmış kuantum durumu için zamana bağlı katsayılar

$$C_{v'j'}(R_\infty, t) = \int_{r=0}^{\infty} \xi_{j'}(R_\infty, r, t) \phi_{v'j'}(r) dr \quad (3.27)$$

ifadesiyle hesaplanır.  $S$  matris elemanları veya bireysel kuantum seviyeleri arasındaki geçiş olasılıkları zamana bağlı katsayıların Fourier dönüşümünden elde edilir. Bu Fourier dönüşümü ise

$$A_{v'j'}(R_\infty, E) = \frac{1}{2\pi} \int_{t=0}^{\infty} e^{iEt/\hbar} C_{v'j'}(R_\infty, t) dt \quad (3.28)$$

şeklinde enerjiye bağlı genlikler verir. Belirli bir başlangıç titreşim dönme kuantum durumundan uyarılmış titreşim-dönme kuantum durumları geçiş ihtimaliyetleri, saçılma matrisinin elemanlarının mutlak karesi olarak

$$\begin{aligned} P_{vj,v'j'}(E) &= |S_{vj,v'j'}|^2 \\ &= \frac{\hbar^2}{\mu\mu'} k_{v'j'} k_{vj} \left| \frac{A_{v'j'}(E)}{f(k)} \right|^2 \end{aligned} \quad (3.29)$$

ile verilir. Dalga vektörü  $k_{vj}$ , toplam enerji ve iki atomlu molekülün titreşim-dönme enerjisi ( $\epsilon_{vj}$ ) ye bağlı olarak

$$k_{vj} = \left[ \frac{2\mu(E - \epsilon_{vj})}{\hbar^2} \right]^{\frac{1}{2}} \quad (3.30)$$

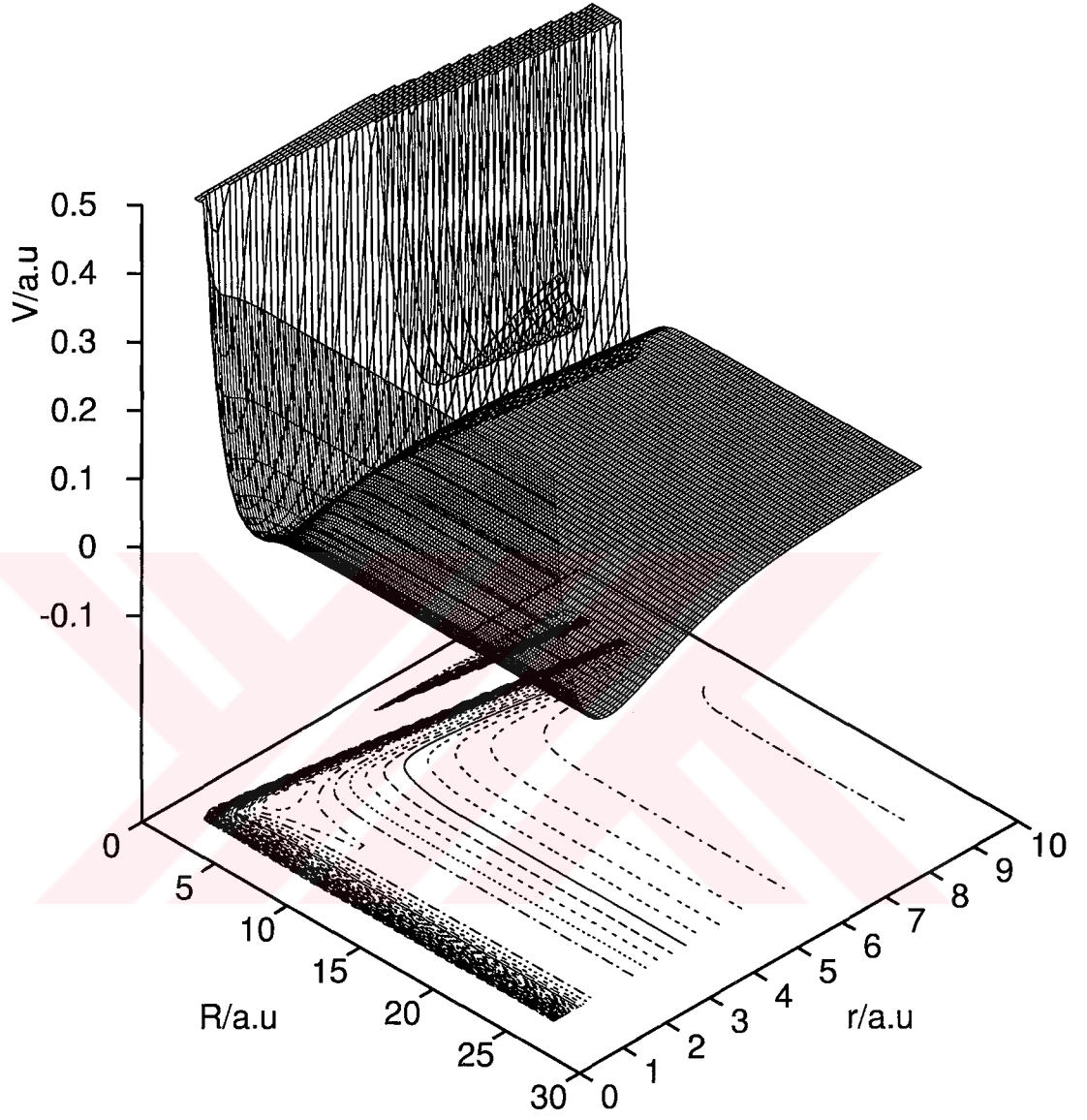
şeklinde yazılabilir. Benzer bir yazılım ürün molekül için de yazılabilir (Balint-Kurti, 1992; Göğtaş, 1996).

## 4 ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA

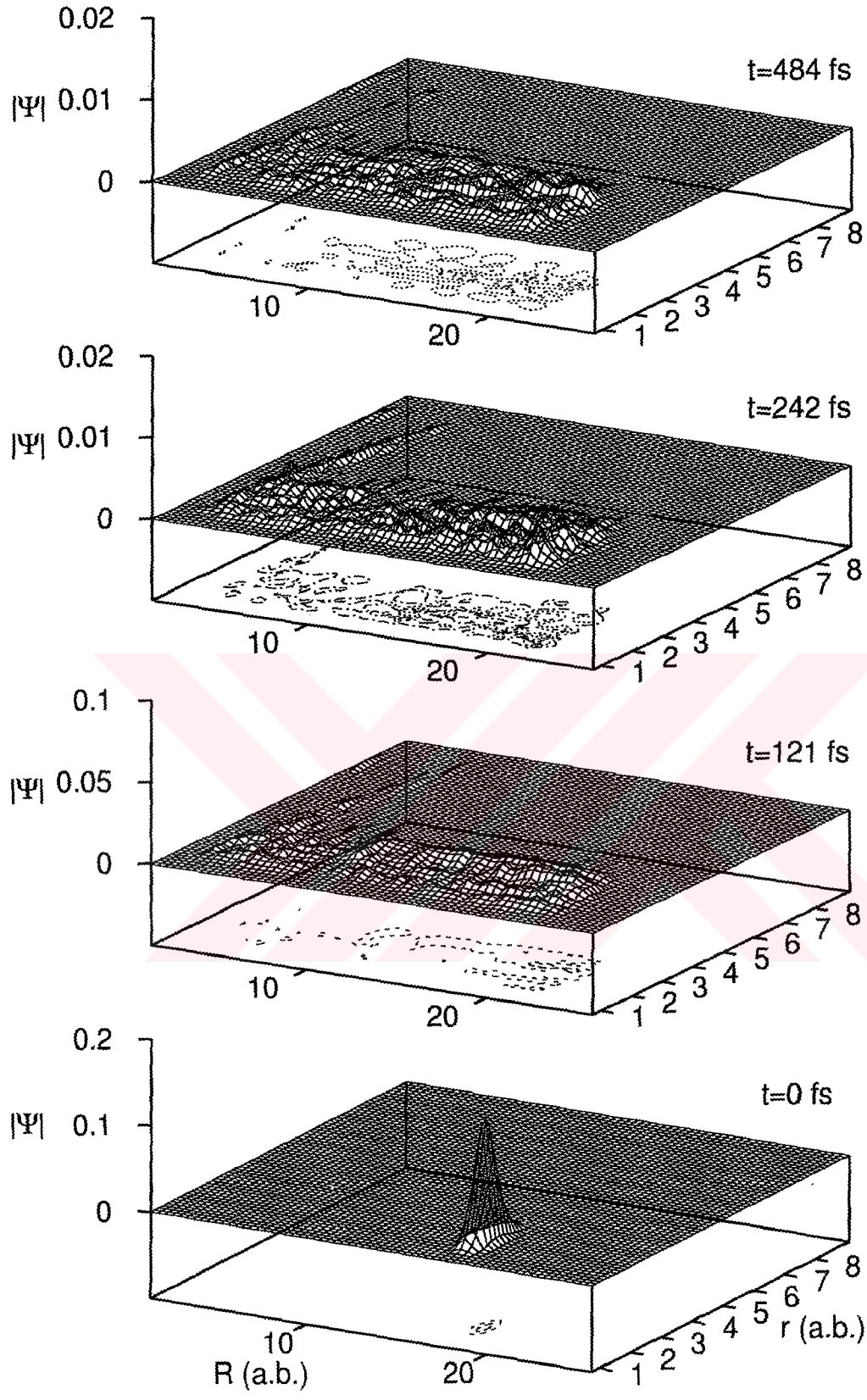
Bu çalışmada Göğtaş ve Balint-Kurti tarafından geliştirilen zamana bağlı kuantum dalga paketi metodu, üç boyutta  $Ne + H_2^+(v, j) \rightarrow Ne + H_2^+(v', j')$  inelastik saçılma problemine uygulandı.  $Ne + H_2^+$  reaktif saçılma problemi şimdiye kadar bir çok çalışmanın konusu olmuştur (Huarte-Larranaga ve diğerleri, 2000). Bireysel kuantum seviyeleri arasındaki reaksiyon ihtimaliyetleri ile integral tesir kesirlerinin enerjiye bağlı değişimleri detaylı olarak incelenmiştir. Bir kimyasal reaksiyonun kuantum mekaniksel olarak anlaşılabilmesi için potansiyel enerji yüzeyinin bazı topografik özelliklerinin bilinmesi gerekir.  $Ne + H_2^+$  için ab initio potansiyel enerji yüzeyi hesapları ilk olarak Pendergast ve diğerleri tarafından yapılmıştır (Pendergast ve diğ., 1993). Kolineer konfigürasyonda potansiyel enerji yüzeyi 0.51 eV luk bir potansiyel kuyusuna ve 0.50 eV luk bir bariyere sahiptir. Kolineer konfigürasyondan uzaklaştıkça potansiyel bariyeri hafifçe artmaktadır.

$Ne + H_2^+$  potansiyel enerji yüzeyinin üç boyutlu ve kontür çizimi  $Ne - H_2^+(R)$  ve  $H - H(r)$  mesafelerinin bir fonksiyonu olarak Şekil 4.1 de verilmiştir. Şekilde iki vektör arasındaki açı  $180^\circ$  de sabit tutulmuştur. Potansiyel enerji yüzeyi  $v = 0, j = 0 \rightarrow v' = 0, j' = 0$  durumu için termo-nötraldir. Burada önemli olan noktalardan birisi potansiyel enerji yüzeyinin reaktif kanalının da açık olmasıdır. Buna göre  $Ne + H_2^+$  sistemi tamamen inelastik bir sistem değildir. Bir miktar akının reaktif kanala geçip reaktif saçılmaya yol açması ihtimali vardır. Ancak, potansiyel enerji yüzeyi büyük oranda iticidir. Dolayısıyla akının büyük kesrinin inelastik saçılmaya sebep olması beklenmektedir.

Sayısal uygulamada kullanılan parametreler (grid parametreleri) Çizelge 4.1 de verilmiştir. Çizelgeden görülebileceği gibi zamana bağlı yayılımda kullanılan koordinat aralığı;  $Ne - H_2^+$  yönünde 1.73-30.2 a.b. ve  $H - H$  yönünde 0.56-6.3 a.b. olarak alındı. Grid noktalarının sayısı ise sırasıyla 512 ve 32 alındı. Dalga fonksiyonunun açılımında kullanılan maksimum dönme kuantum sayısı ( $j_{max}$ ) 40 olarak alındı.  $j_{max}$ 'ın bu değeri dalga fonksiyonunun kapsadığı en yüksek enerji değerinde bile bir çok kapalı kanalı ihtiva etmektedir.



Şekil 4.1:  $Ne + H_2^+$  etkileşme potansiyelinin üçboyutlu ve kontür çizimi..



Şekil 4.2: Dalga fonksiyonunun potansiyel enerji yüzeyi üzerinde yayılımı.



Çizelge 4.1: Grid parametreleri

Grid Parameters		
Değişken	Değer	Tanımlama
$j_{max}$	40	j nin maksimum değeri
$j_0$	0,1,2	Başlangıç dönme kuantum sayısı
$\nu_0$	0	Başlangıç titreşim kuantum sayısı
$N_R$	512	R grid üzerindeki noktaların sayısı
$R_{min}$	1.73 a.b.	R gridinin minimum değeri
$R_{max}$	30.2 a.b.	R gridinin maksimum değeri
$N_r$	32	r grid üzerindeki noktaların sayısı
$r_{min}$	0.56 a.b.	r gridinin minimum değeri
$r_{max}$	6.30 a.b.	r gridinin maksimum değeri
$\sigma$	0.89 a.b.	Dalga paketinin genişliği
$R_{anal}$	23.3 a.b.	Analiz çizgisinin yerleştirildiği mesafe
$R_{damp}$	25.5 a.b.	Damping potansiyelinin yerleştirildiği mesafe
$E_0$	0.05 eV	Dalga paketinin başlangıç kinetik enerjisi
$R_0$	21.63 a.b.	$t = 0$ anında dalga paketinin yerleştirildiği nokta
$\Delta t$	1.18 fs	Zaman adımı
$t$	3147 fs	Toplam yayılım zamanı

Başlangıç dalga fonksiyonu  $Ne - H_2^+$  mesafesinin 21.63 a.b.'lik bir değerine yerleştirildi ve giriş kanalı boyunca 0.05 eV'luk bir kinetik enerji verildi. Dalga fonksiyonunu 0.9-2.38 eV'luk bir enerji aralığına sahiptir. Bu enerji aralığı dalga fonksiyonunun merkezine (anlamli kısmına) karşılık gelen kısmıdır. Şekil 4.2 çeşitli zaman değerlerinde dalga fonksiyonunun potansiyel enerji yüzeyi üzerinde yayılımını göstermektedir. Şekil açıkça dalga fonksiyonunun küçük bir kesrinin reaktif kanala ulaştığını ve büyük bir kesrinin de güçlü etkileşme bölgesinden geri yansıyıp inelastik saçılmaya yol açtığı görülebilir. Zamana bağlı yayılımda 1.18 fs'lik bir zaman adımı kullanıldı.  $Ne - H_2^+$  mesafesinin 23.3 a.b.'lik değerinde bir analiz çizgisi seçildi. Her bir zaman adımında bu analiz çizgisine ulaşan dalga fonksiyonunun ürün molekülün titreşim ve dönme öz fonksiyonları üzerindeki iz düşümü alınarak zamana bağlı katsayılar hesaplandı. Zamana bağlı katsayıların Fourier dönüşümleri alınarak enerjiye bağlı genlikler hesaplandı. Enerjiye bağlı genliklerden de kuantum seviyeleri arasındaki geçiş ihtimaliyetleri hesaplandı. Bütün dalga fonksiyonu etkileşme bölgesini terk edinceye kadar zamana bağlı yayılıma devam edildi. Bunun için yaklaşık olarak 3147 fs'lik bir yayılım za-

mani gerekti. Güçlü etkileşme bölgesinden geri yansıyan dalga fonksiyonu analiz edildikten sonra koordinat aralığının sonuna (gridin sonuna) ulaşıp oradan geri yansıyarak orijinal sonuçları bozabilir. Bunu engellemek için koordinat aralığının sonuna

$$V_d(R) = \begin{cases} 0.0 & R < R_d \\ -iA \left[ \frac{R_d - R}{R_{max} - R} \right]^2 & R \geq R_d \end{cases} \quad (4.1)$$

ile verilen bir kompleks yokedici (damping) potansiyeli yerleştirildi (Vibok ve Balint-Kurti, 1992). Potansiyel parametreleri öyle ayarlandı ki dalga fonksiyonundaki en yüksek kinetik enerjili bileşen bile grid sonlarına ulaşmadan yok edilsin.

Şekil 4.3, 4.4 ve 4.5 sırasıyla  $j = 0$ ,  $j = 1$  ve  $j = 2$  için  $Ne + H_2^+(v = 0, j) \rightarrow Ne + H_2^+(v' = 0, j')$  geçiş ihtimaliyetlerini göstermektedir. Şekilden görülebileceği gibi reaksiyon ihtimaliyetleri hemen hemen aynı bakground yapıyı göstermektedir. Sadece düşük enerji bölgesinde bazı küçük salınımlar görülmektedir. Ürün dönme kuantum sayısının değeri arttıkça geniş bakground yapısını yüksek enerji bölgesine kaymaktadır. Reaksiyon için potansiyel enerji yüzeyinin  $Ne + H_2^+$  kanalında bir bariyere sahip olmaması veya güçlü etkileşme bölgesinde kuyu derinliğinin küçük olması geçiş ihtimaliyetlerinin bu tür bir yapı sergilemesine sebep olmaktadır. Geçiş ihtimaliyetlerinin rezonans yapılarını göstermesi için potansiyel enerji yüzeyinin büyük bir kuyu derinliğine sahip olması gerekir. Şekil 4.5'te  $j = 2$  den  $j' = 0$  geçişi bir eşik davranışı gösterirken diğer bütün geçişler eşik davranışı göstermemiştir. Şekil 4.3'teki  $j = 0 \rightarrow j' = 2$  geçişi ile Şekil 4.5 deki  $j = 2 \rightarrow j' = 0$  geçişinin tamamen aynı olması yapılan hesaplamada S matrisinin simetrik olma özelliğinin sağlandığını göstermektedir. Şekil 4.6, 4.7 ve 4.8 de sabit bir enerji değerinde geçiş ihtimaliyetlerinin ürün molekülün dönme kuantum sayısına göre değişim grafikleri görülmektedir. Ürün molekülün kuantum durum dağılımı reaksiyonu anlamak açısından oldukça önemlidir. Ürün molekülün dönme kuantum durum dağılımı tek-çift parite seçim kuralına uyduğu şekillerden

açıkça görülmektedir.  $j = 0$  ve  $j = 2$  dönme kuantum durumlarından tek değerli  $j'$  kuantum seviyelerine olan geçiş ihtimaliyetleri sıfırdır. Benzer şekilde  $j = 1$  başlangıç kuantum seviyesinden çift değerli  $j'$  kuantum seviyelerine geçiş ihtimaliyeti sıfırdır. Her üç şekilden de görülebileceği gibi geçiş ihtimaliyetleri, ürün molekülün dönme kuantum sayısının artmasıyla azalmaktadır.

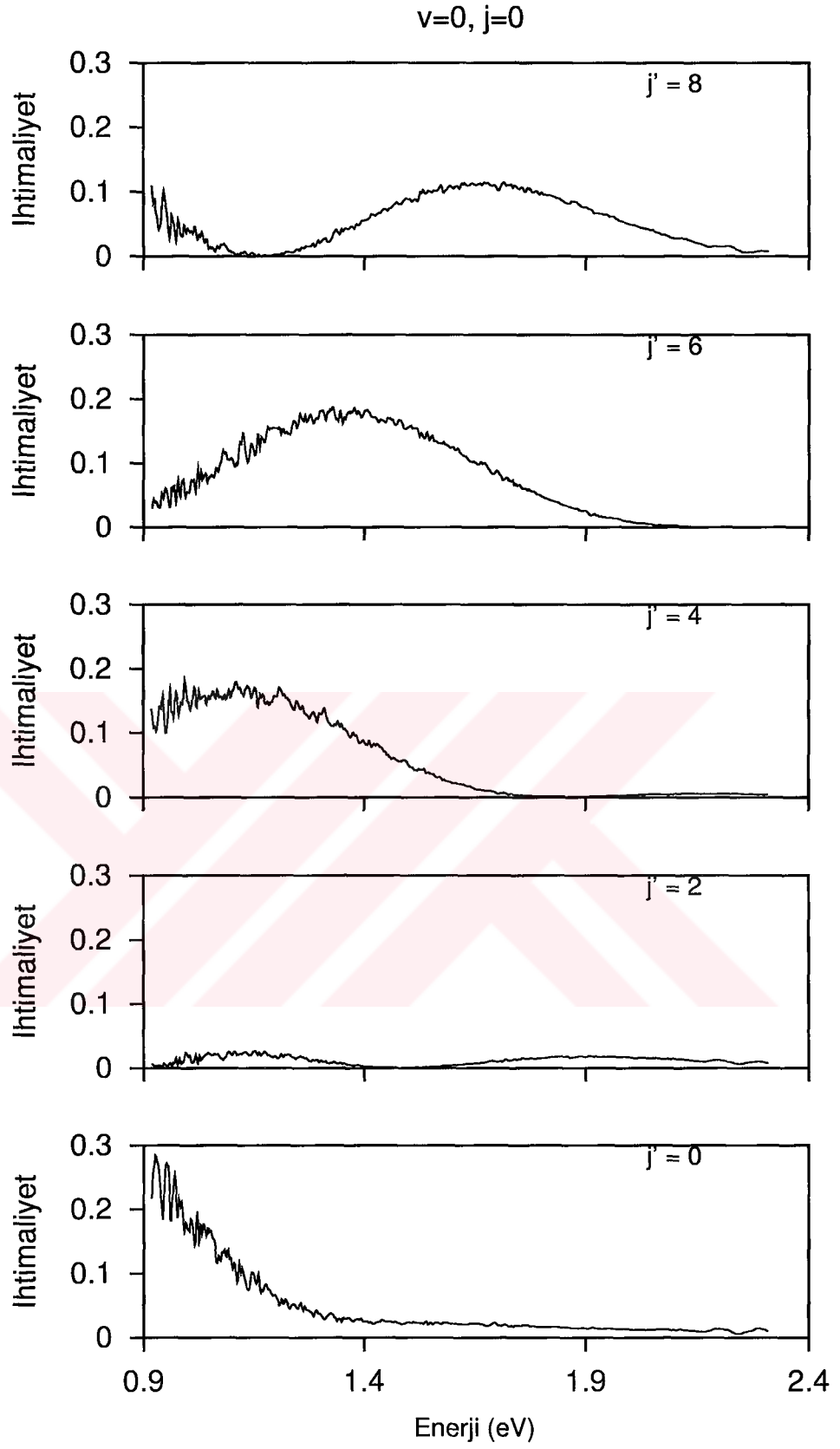
Şekil 4.9, 4.10 ve 4.11 de sabit bir enerji değerinde geçiş ihtimaliyetlerinin ürün molekülün titreşim kuantum sayısına göre değişim grafikleri görülmektedir. Ürün molekülün titreşim kuantum durum dağılımlarının tamamen benzer özellik göstermesi ve ilk bir kaç  $v'$  değerinden sonra sıfıra gitmesi reaksiyonun ürün molekülün titreşim kuantum sayısına bağımlı olmadığı anlamındadır. Benzer şekilde enerjinin artması ile de yüksek titreşim kuantum durumlarına uyarılma ihtimaliyeti çok belirgin değildir. Şekil 4.12, 4.13 ve 4.14 sırasıyla  $v = 0, j = 0, 1$  ve  $2$  başlangıç kuantum durumlarından bütün ürün dönme kuantum durumları üzerinden toplanmış geçiş ihtimaliyetlerini göstermektedir. Bu şekillerden açık olarak geçiş ihtimaliyetlerinin ürün molekülün titreşim kuantum sayılarına bağlı olmadığı görülmektedir.

Şekil 4.15'te  $v = 0, j = 0, 1, 2$  başlangıç kuantum durumlarından ürün molekülün bütün dönme ve titreşim kuantum durumlarına toplam geçiş ihtimaliyeti görülmektedir. Burada toplam geçiş ihtimaliyetinin 1 olması beklenmektedir. Fakat bu sistem için reaktif kanalın açık olması bir kısım akının bu kanala doğru gideceği ve reaktif saçılmaya neden olacağı demektir. Şekil 4.16'da  $v = 0, j = 0$  başlangıç kuantum durumları için reaktif ve inelastik saçılma ihtimaliyetleri birlikte verilmiştir. Şekilden de görüleceği gibi reaktif ve inelastik saçılma ihtimaliyetlerinin toplamı 1'e eşittir.

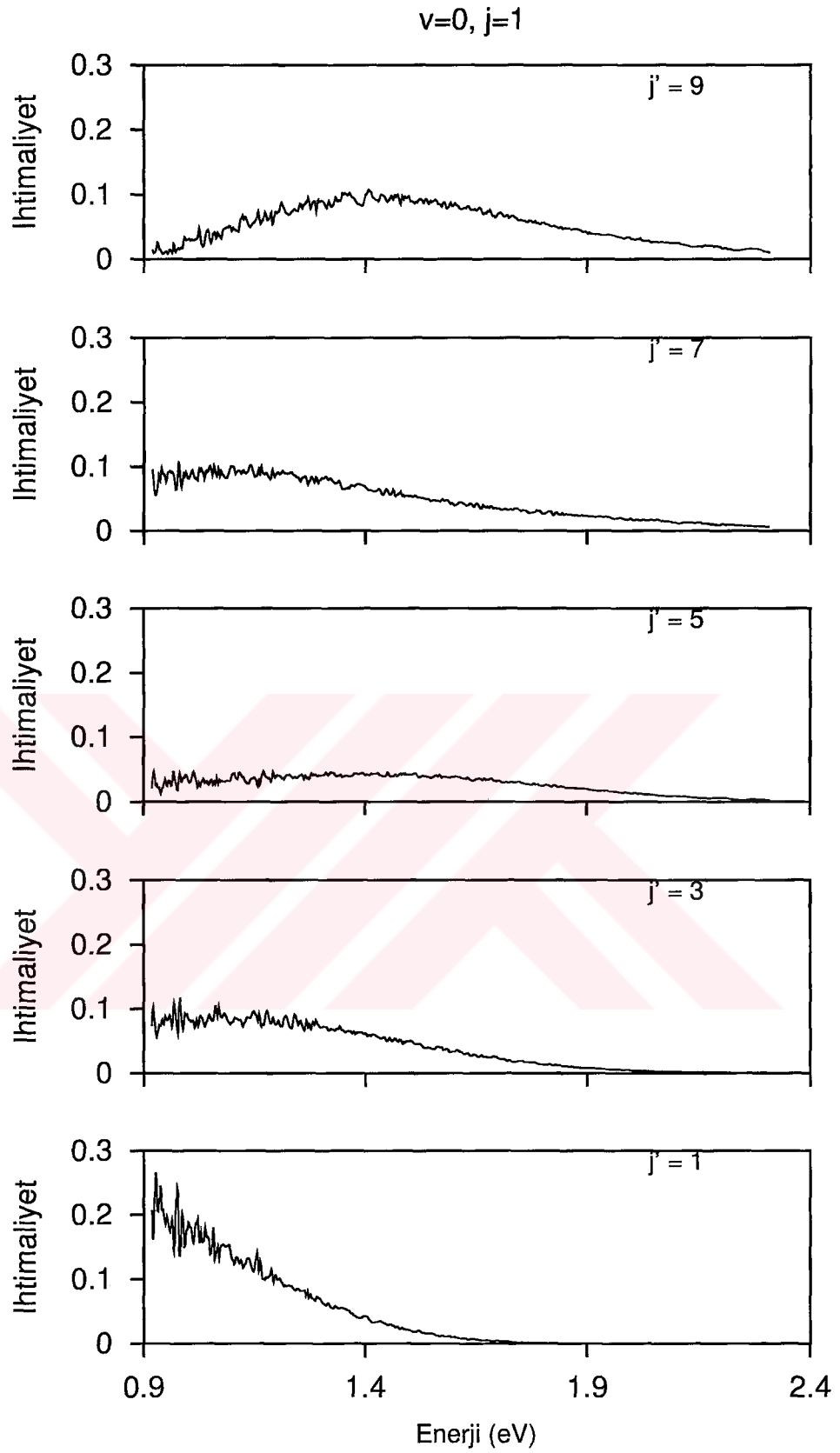
Sonuç olarak burada verilen zamana bağlı kuantum metodu herhangi bir başlangıç kuantum durumundan bütün uyarılmış kuantum durumlarına geçiş ihtimaliyetlerinin enerjiye bağlı değişimini detaylı olarak vermektedir. Geniş bir enerji aralığında herhangi bir başlangıç kuantum durumundan bütün uyarılmış kuantum

durumlarına olan geçiş ihtimaliyetleri zamana bağlı Schrödinger denkleminin bir tek çözümlünden elde edilmektedir. Zamandan bağımsız kuantum metodu ile bu kadar dataylı sonuçları elde etmek imkansızdır. Yukarıda verilen her bir başlangıç kuantum durum için dalga fonksiyonun kapsadığı enerji aralığında 512 tane enerji değeri mevcuttur. Her bir başlangıç kuantum durumu için bütün reaksiyon ihtimaliyetleri Schrödinger denkleminin bir tek çözümlünden elde edilmektedir. Aynı sonuçları elde etmek için zamandan bağımsız Schrödinger denkleminin 512 defa çözümlenmesi gerekir.

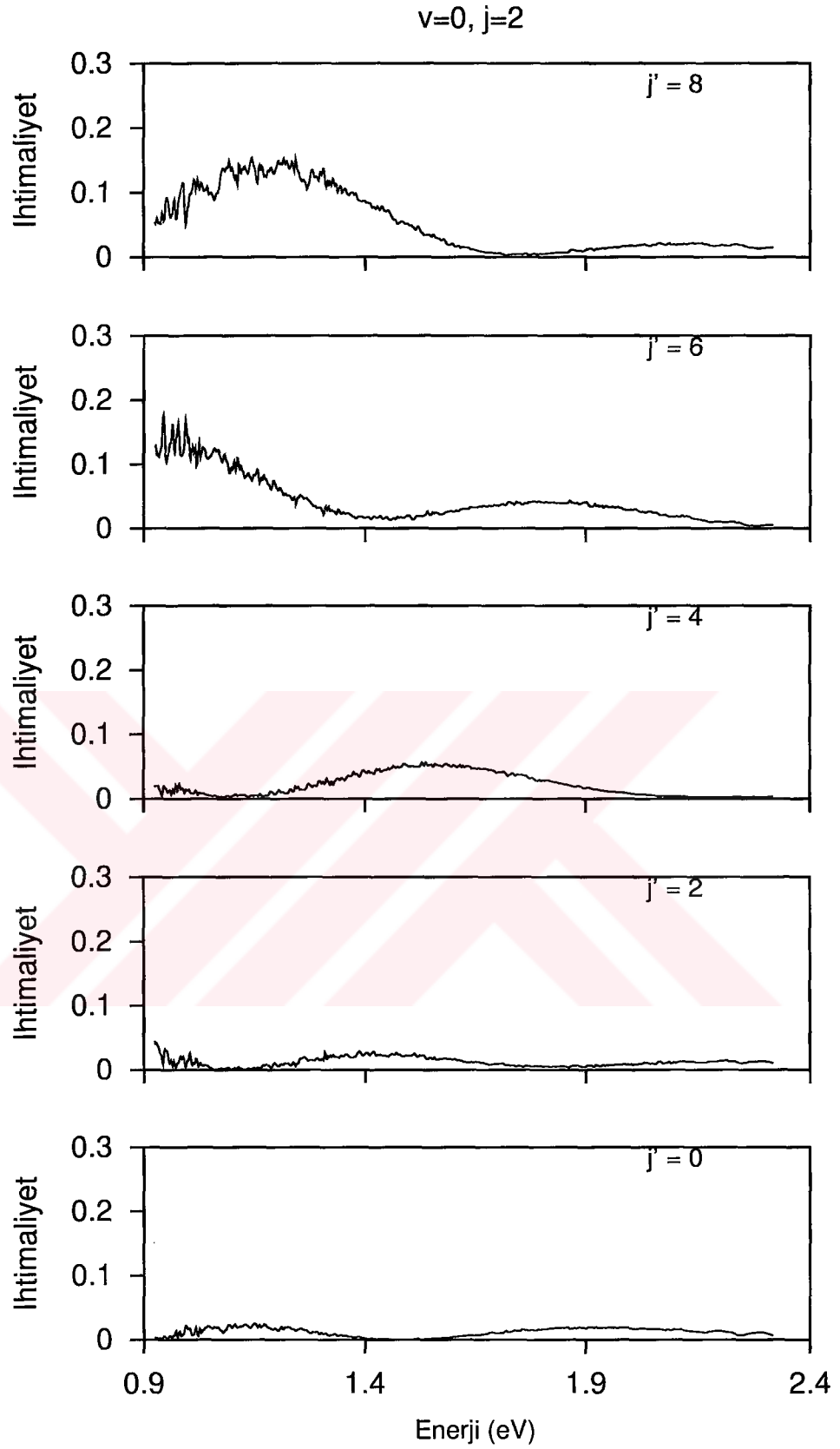




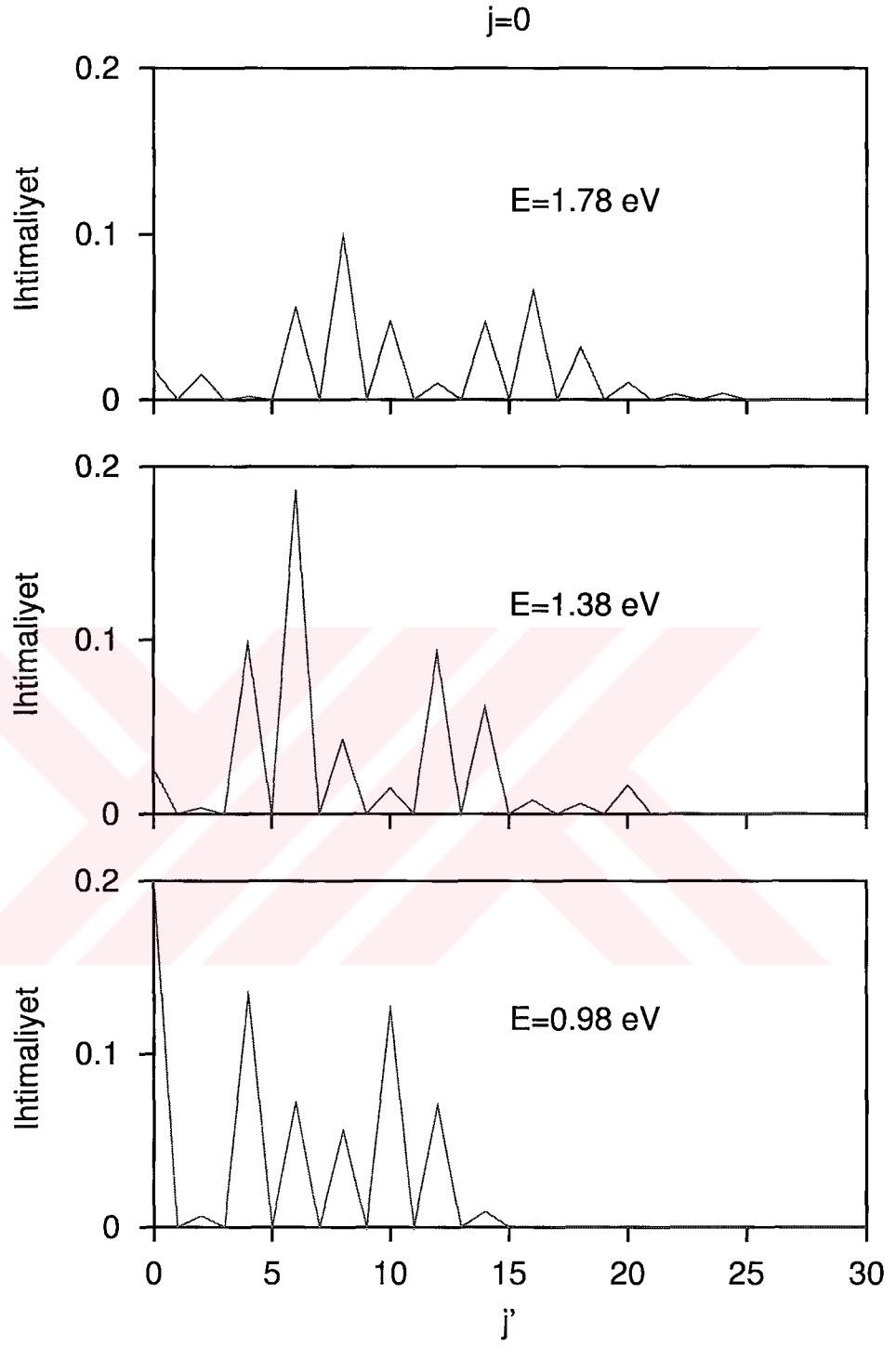
Şekil 4.3:  $v=0, j=0$  başlangıç kuantum durumundan ürün molekülün dönme kuantum durumlarına geçiş ihtimaliyeti.



Şekil 4.4:  $v=0, j=1$  başlangıç kuantum durumundan ürün molekülün dönme kuantum durumlarına geçiş ihtimaliyeti.

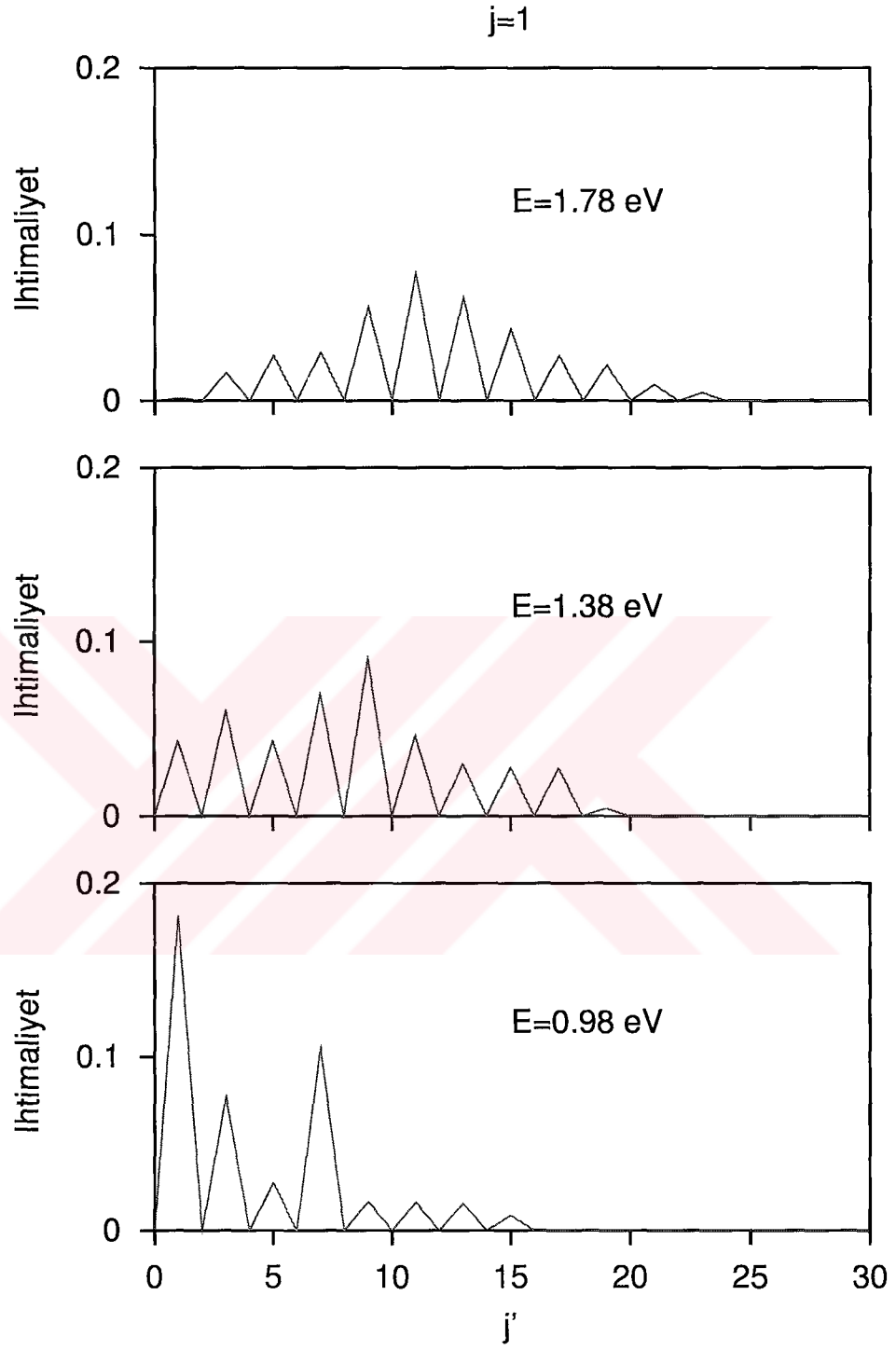


Şekil 4.5:  $v=0, j=2$  başlangıç kuantum durumundan ürün molekülün dönme kuantum durumlarına geçiş ihtimaliyeti.

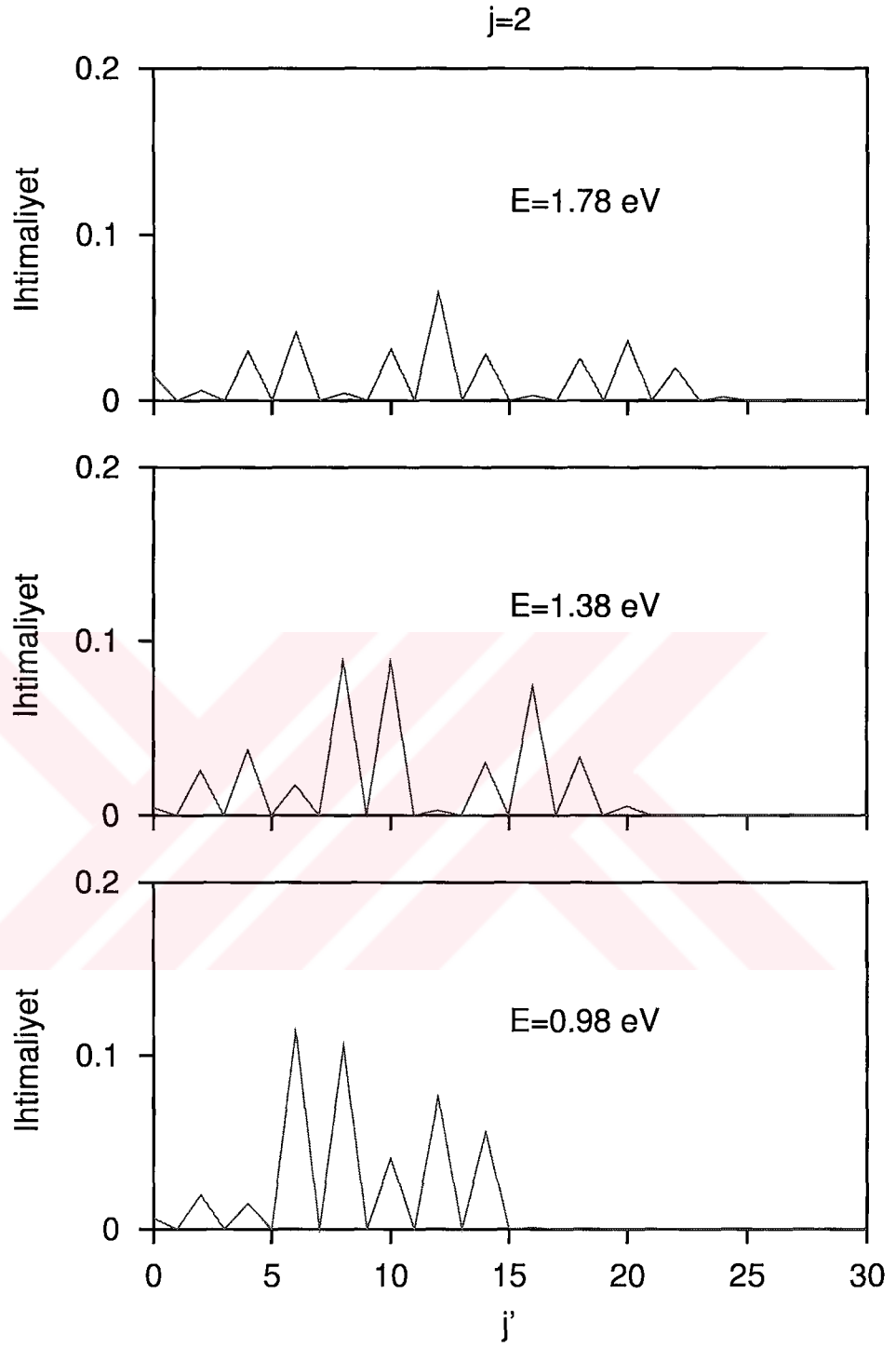


Şekil 4.6: Reaksiyon ihtimaliyetinin ürün molekülün dönme kuantum sayısına göre gelişimi.

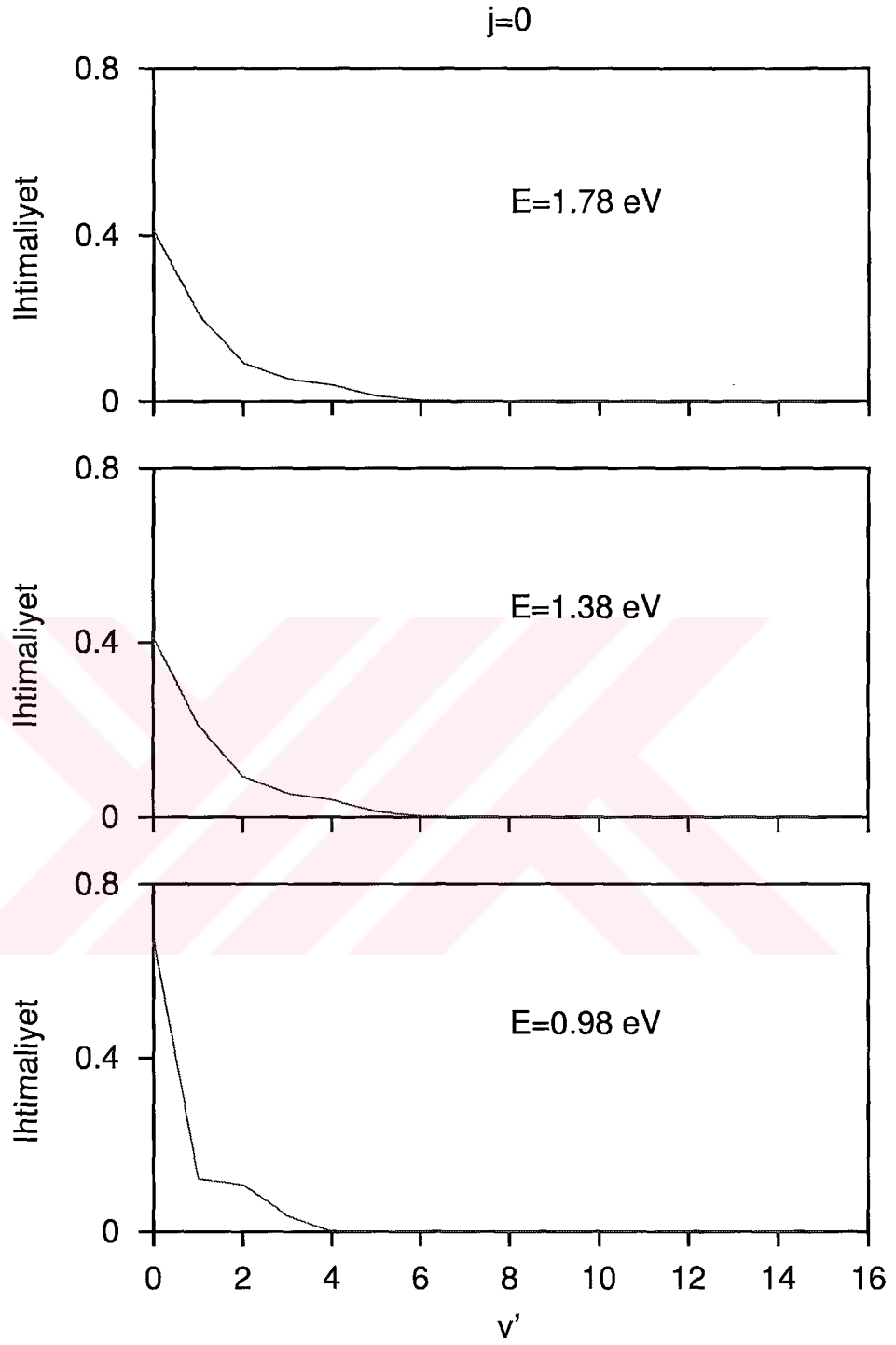




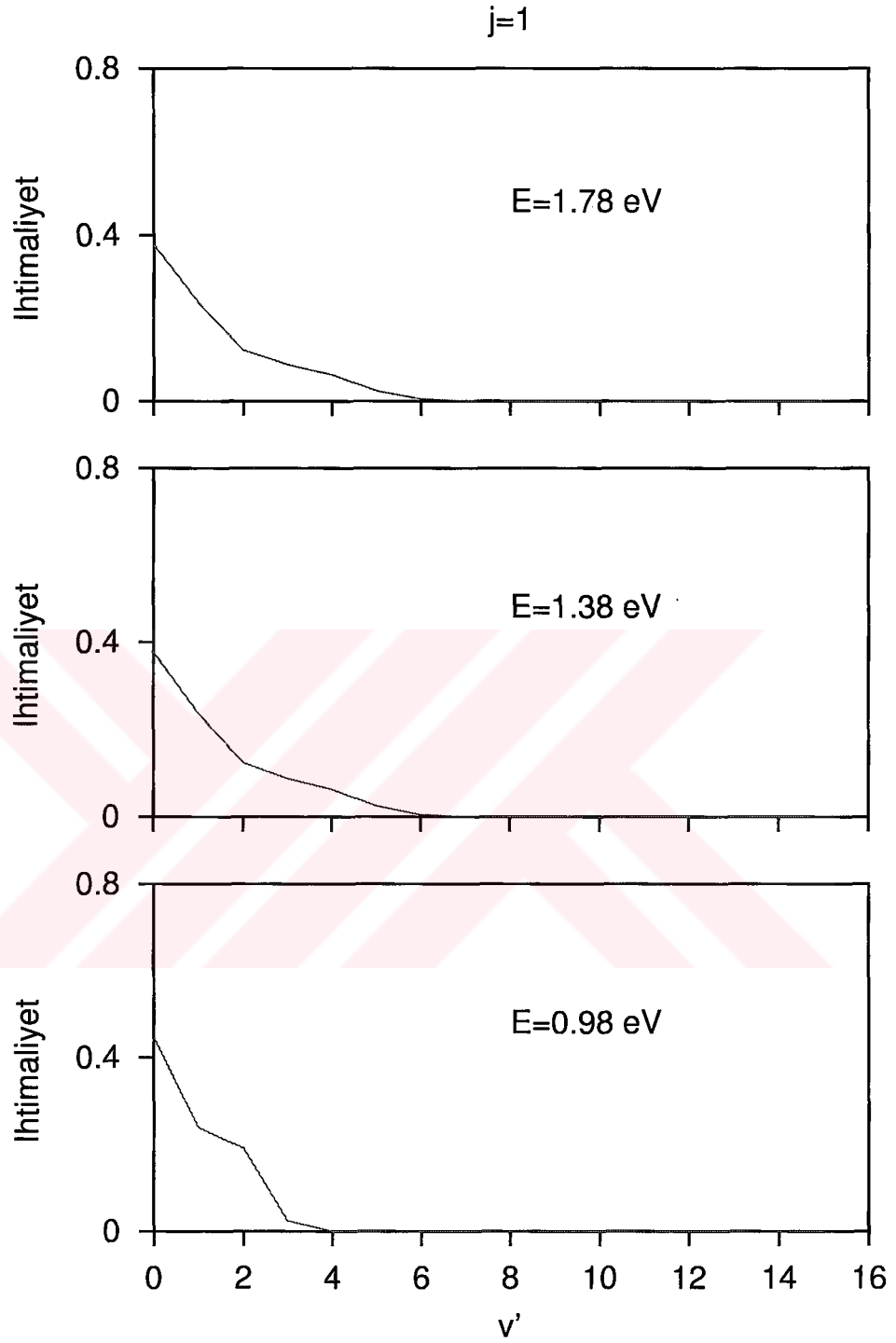
Şekil 4.7: Reaksiyon ihtimaliyetinin ürün molekülün dönme kuantum sayısına göre değişimi.



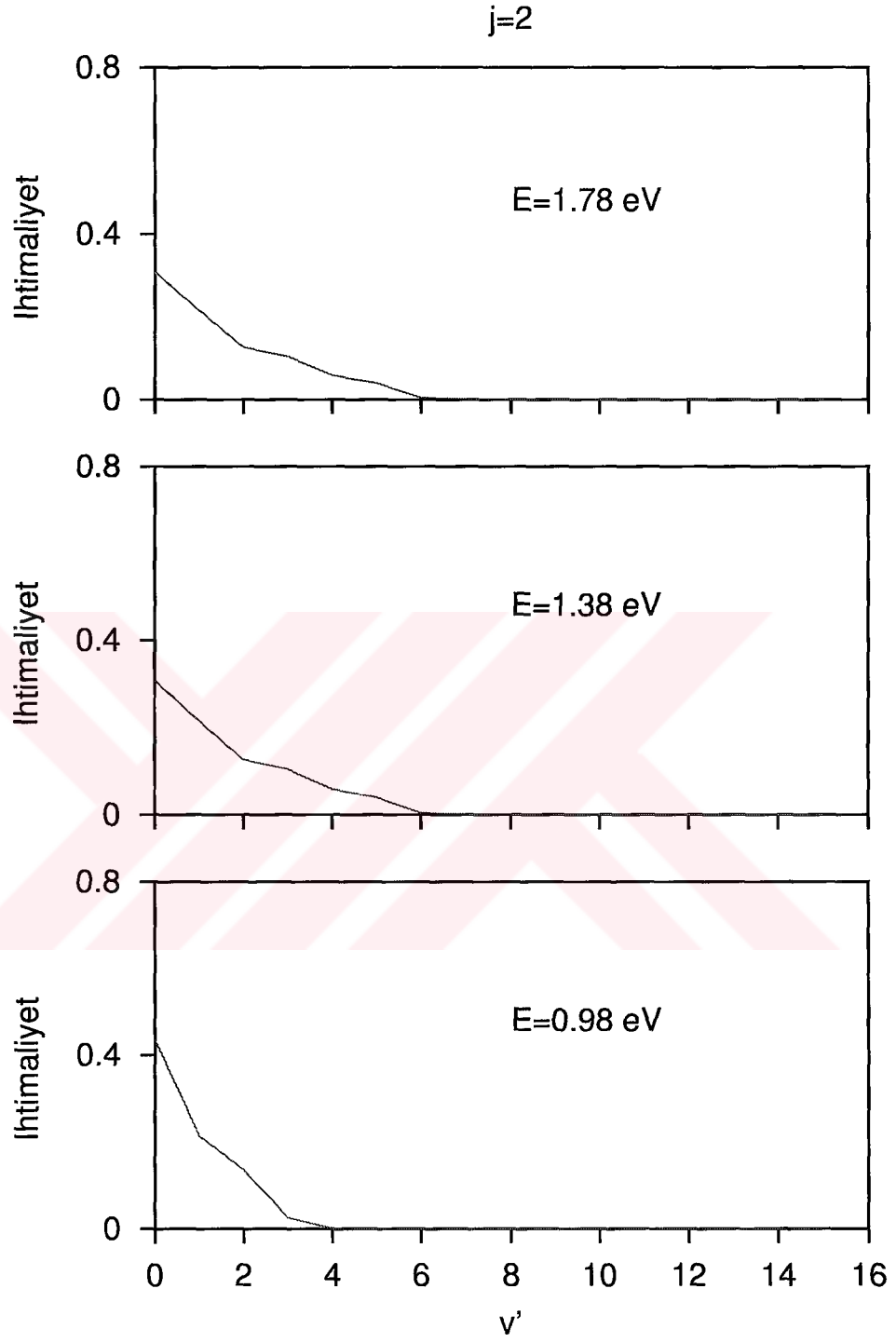
Şekil 4.8: Reaksiyon ihtimaliyetinin ürün molekülün dönme kuantum sayısına göre değişimi.



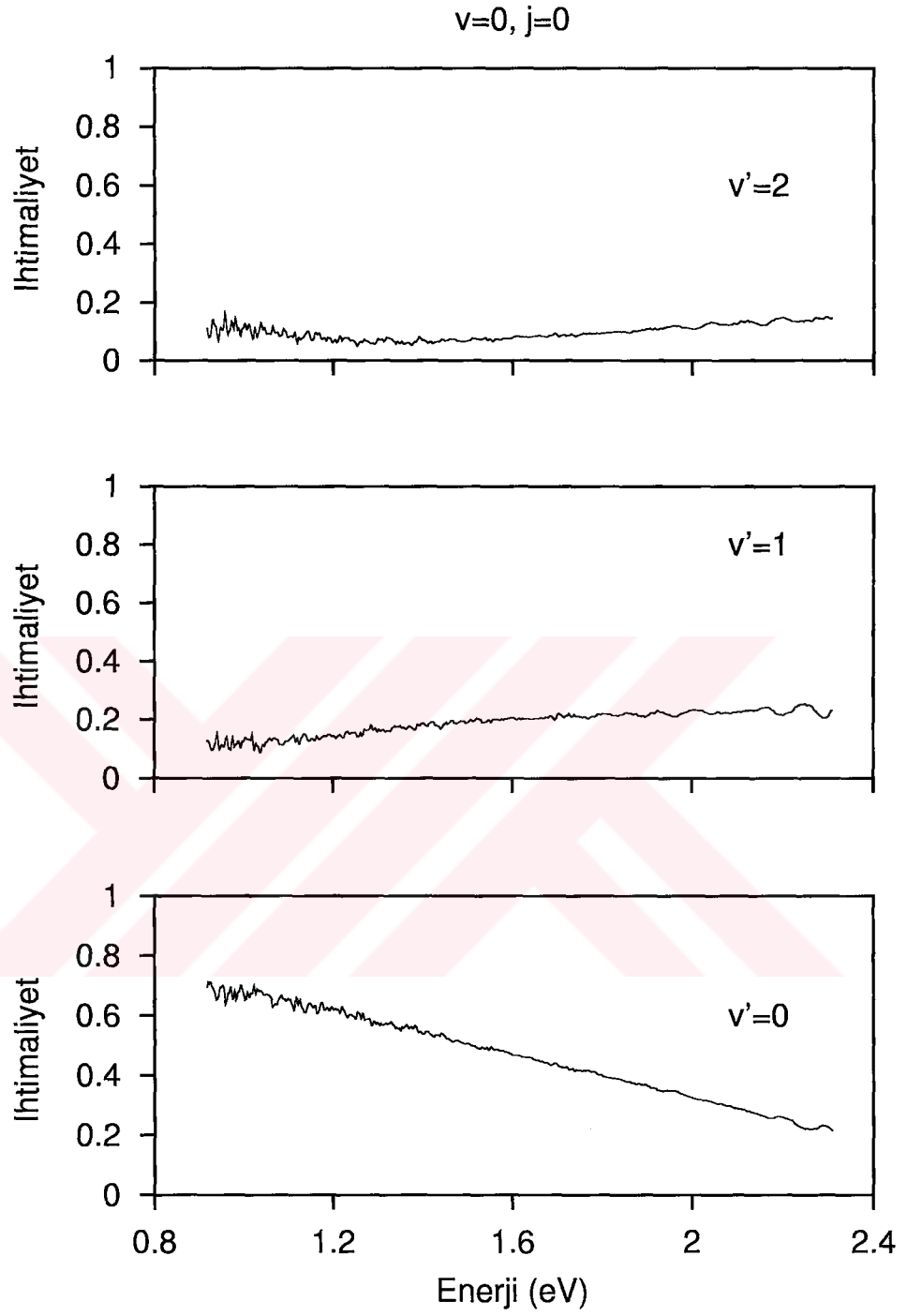
Şekil 4.9: Reaksiyon ihtimaliyetinin ürün molekülün titreşim kuantum sayısına göre değişimi.



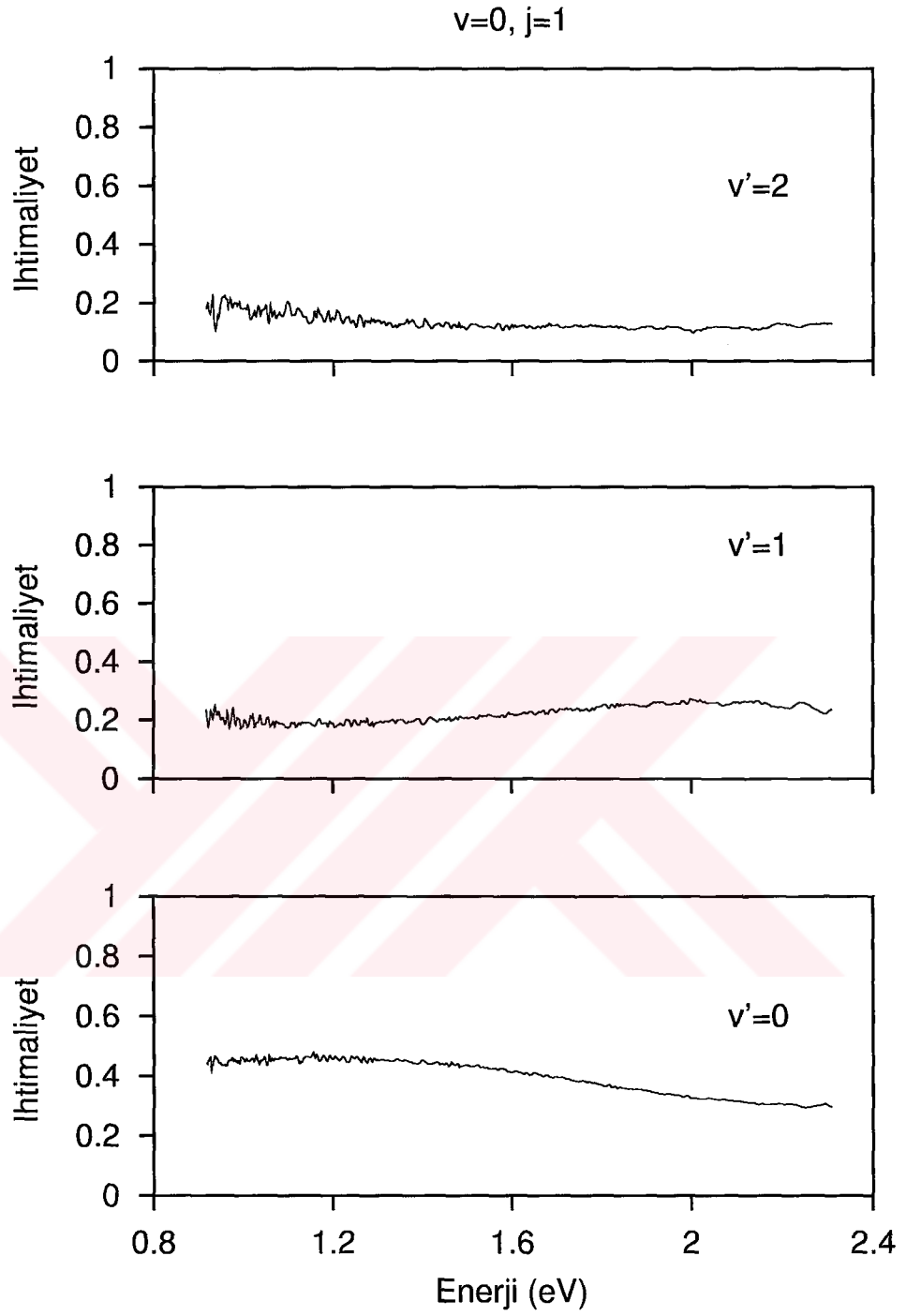
Şekil 4.10: Reaksiyon ihtimaliyetinin ürün molekülün titreşim kuantum sayısına göre değişimi.



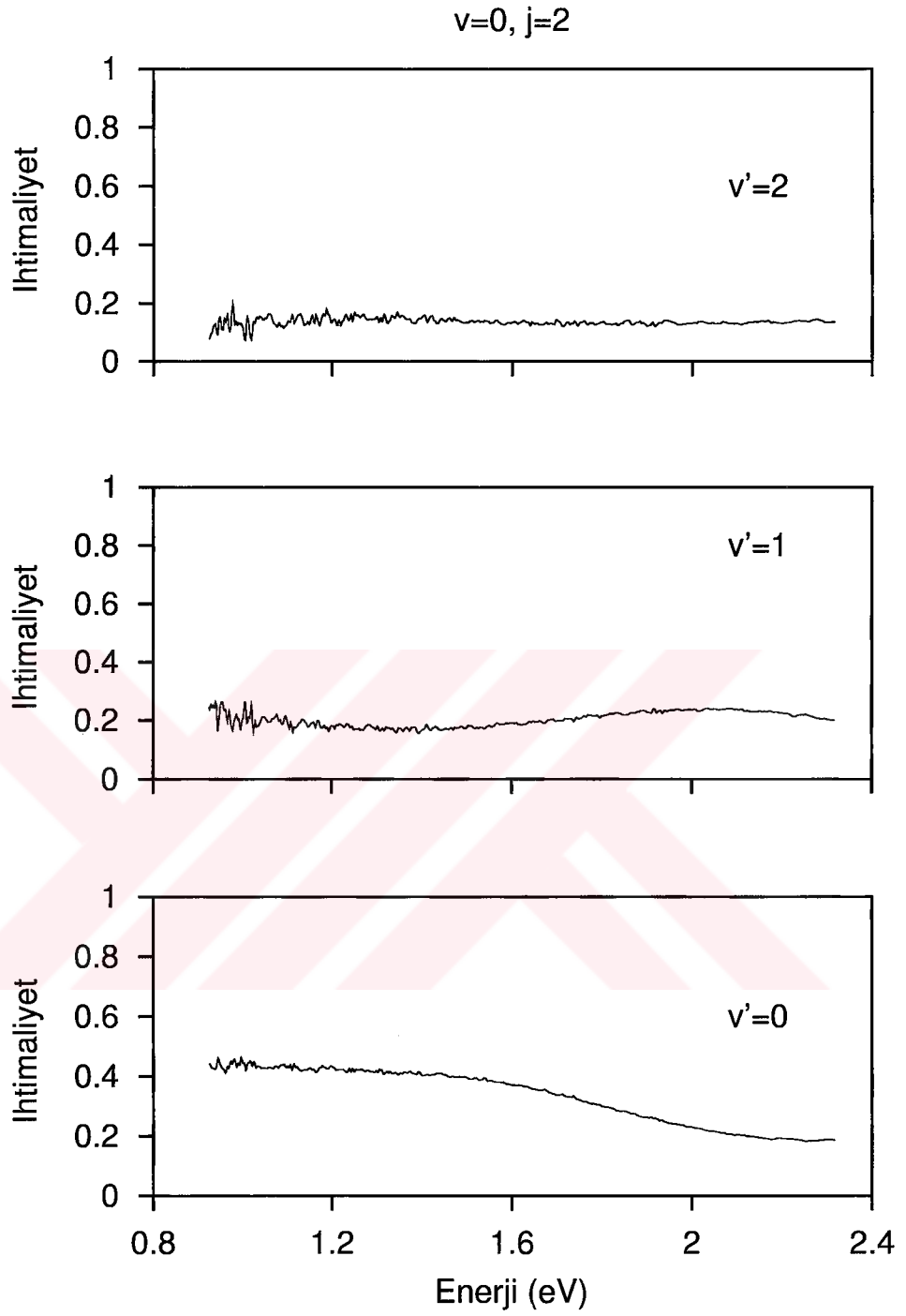
Şekil 4.11: Reaksiyon ihtimaliyetinin ürün molekülün titreşim kuantum sayısına göre değişimi.



Şekil 4.12:  $v=0, j=0$  başlangıç kuantum durumundan ürün molekülün bütün dönme kuantum durumlarına toplam geçiş ihtimaliyeti.

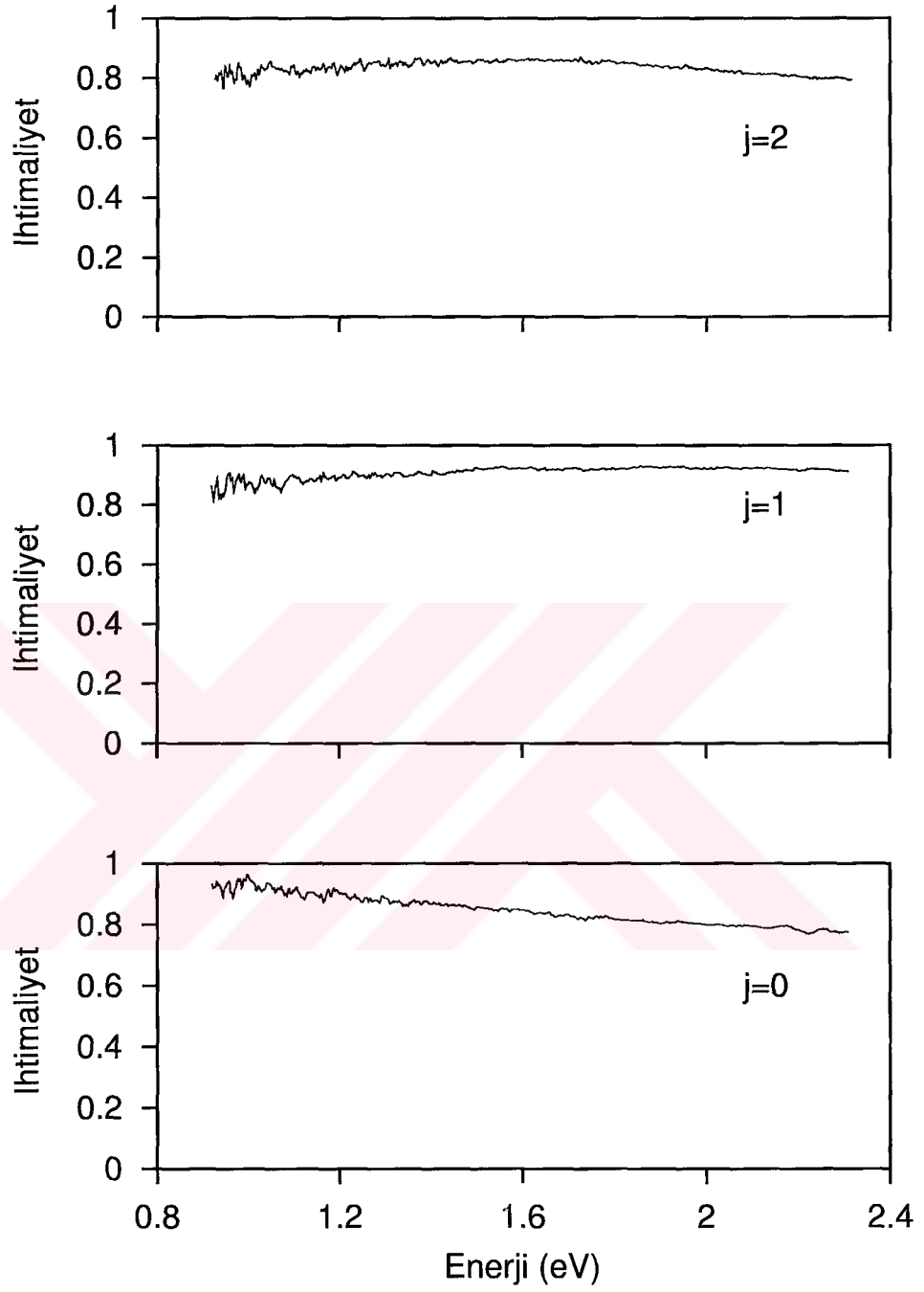


Şekil 4.13:  $v=0, j=1$  başlangıç kuantum durumundan ürün molekülün bütün dönme kuantum durumlarına toplam geçiş ihtimaliyeti.

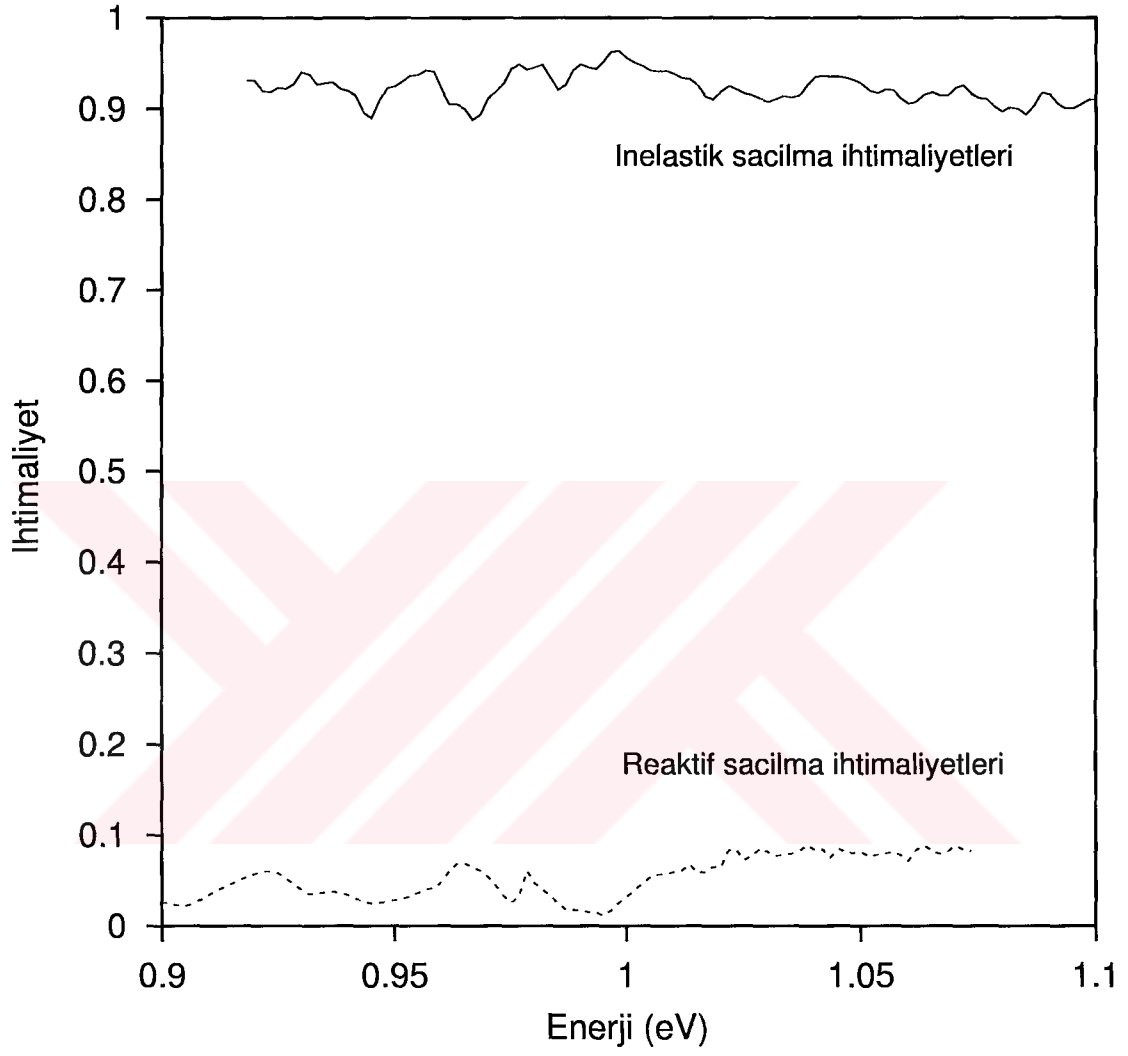


Şekil 4.14:  $v=0, j=2$  başlangıç kuantum durumundan ürün molekülün bütün dönme kuantum durumlarına toplam geçiş ihtimaliyeti.





Şekil 4.15:  $v=0$ ,  $j=0,1,2$  başlangıç kuantum durumundan ürün molekülün bütün dönme ve titreşim kuantum durumlarına toplam geçiş ihtimaliyeti.



Şekil 4.16:  $v=0$ ,  $j=0$  başlangıç kuantum durumundan ürün molekülün bütün dönme ve titreşim kuantum durumlarına toplam geçiş ihtimaliyeti.

## KAYNAKLAR

- Aşkar, A. ve Çakmak, C.S., (1978), Explicit Integration for The Time-Dependent Schrödinger Equation for Collision Problems, *J. Chem. Phys.*, 68, 2794.
- Bacic, Z., Whitnell, R.M., Brown, D. ve Light, J.C., (1988), Localized Representations for Large Amplitude Molecular Vibrations, *Computer Physics Communications*, 51, 35.
- Bacic, Z., Kress, J. D., Parker, G.A. ve Pack, R.T., (1990), Quantum Reactive Scattering in Three Dimensions Using Hyperspherical (APH) Coordinates. IV. Discrete Variable Representation (DVR) Basis Functions and The Analysis of Accurate Results for F+H<sub>2</sub>, *J. Chem. Phys.*, 92, 2344.
- Baer, M., (1985), The General Theory of Reactive Scattering: The Differential Equation Approach, *Theory of Chemical Reaction Dynamics*, Vol I, Boca Raton, Florida, 25.
- Balakrishnan, N., Kalyanaraman, C. ve Sathyamurthy, N., (1997), Time-Dependent Quantum Mechanical Approach to Reactive Scattering and Related Approach, *Phys. Reports*, 280, 79.
- Balint-Kurti, G.G., Dixon, R.N., Marston, C.C., (1990), Time-Dependent Quantum Dynamics of Molecular Photofragmentation Process, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, 86, 1741.
- Balint-Kurti, G.G., Dixon, R.N., Marston, C.C., Mulholland, A.J., (1991), The Calculation of Product Quantum State Distributions and Partial Cross-Section in Time-Dependent Molecular Collision and Photodissociation Theory, *Computer Physics Comm.*, 63, 126.

- Balint-Kurti, G.G., Göğtaş, F., Mort, S.P., Offer, A.R., Lagana, A. ve Garvasi, O., (1993), A Comparison of Time-Dependent and Time-Independent Quantum Reactive Scattering:  $Li + HF \rightarrow LiF + H$  Model Calculations, J. Chem. Phys., 99, 9567.
- Balint-Kurti, G.G. ve Pulay, P., (1995), A New Grid-Based Method for the Direct Computation of Excited Molecular Vibrational States: Test Application to Formaldehyde, J. Molecular Structure (Theochem), 341, 1.
- Bradley, Kimberly S., Schatz, George C. ve Balint-Kurti, G.G., (1999), Wave Packet Methods for the Direct Calculation of Energy Transfer Moments in Molecular Collisions, J. Phys. Chem A., 103, 947.
- Bulut, N., (2002), ÜçBoyutta Atom-İki Atom Reaktif Saçılma Probleminin Kuantum Dalga Paketi Metodu ile İncelenmesi, Fırat Üniversitesi, Doktora Tezi.
- Feit, M.D., Fleck, J.A. ve Steiger, A., (1982), Solution of the Schrödinger Equation by a Spectral Method, J. Comp. Phys., 47, 412.
- Gordon, R.G., (1971), Quantum Scattering Using Piecewise Analytical Solutions Methods, Comp. Phys., 10, 81.
- Göğtaş, F., Balint-Kurti, G.G. ve Marston, C. C., (1994), Fgheven, Solution of the One-Dimensional Schrödinger Equation, Quantum Chemistry Program Exchange, 14, 19.
- Göğtaş, F., (1995), Time-Dependent Quantum Dynamics of Reactive Scattering: LiFH, Bristol University, PhD.
- Göğtaş, F., Balint-Kurti, G.G., Offer, A.R., (1996), Quantum Mechanical Three-Dimensional Wave Packet Study of The  $Li + HF \rightarrow LiF + H$  Reaction J.

Chem. Phys., 104, 7927.

Göğtaş, F., Balint-Kurti, G.G., Marston, C.C., (1997), The Fourier Grid Hamiltonian Method Based on Even Grid Numbers, Turkish Journal of Phys., 21, 923-929.

Kosloff, D., Kosloff, R., (1983), A Fourier Method Solution for The Time-Dependent Schrödinger Equation as a Tool in Molecular Dynamics, J. Comput. Phys., 52, 35.

Kosloff, R., (1988), Time-Dependent Quantum Mechanical Methods For Molecular Dynamics, J.Chem. Phys., 52, 35.

Light, J.C., Hamilton, I. P. ve Lill, J.V., (1985), Generalized discrete variable approximation in quantum mechanics, J. Chem. Phys., 82, 1400.

Mazur, J. ve Rubin, R.J., (1959), Quantum-Mechanical Calculation of the Probability of an Exchange Reaction for Constrained Linear Encounters, J. Chem. Phys., 31, 1395.

McCullough, E.A. ve Wyatt, R.E., (1969), Time-Dependent Quantum Mechanical Approach to Reactive Scattering J. Chem. Phys., 51, 1253.

Neuhauser, D. ve Baer, M., 1989, The Time Dependent Schrödinger Equation: Application of Absorbing Boundary Condition, J. Chem. Phys., 90(8), 4351.

Tal-Ezer, H. ve Kosloff, R., (1984), An Accurate and Efficient Scheme for Propagating The TDSE, J. Chem. Phys., 81, 3967.

Vibók, Á. ve Balint-Kurti, G. G., (1992), The Parametrisation of Complex Damping Potentials, J. Chem. Phys., 96, 7615.

Zhang, D.H. ve Zhang, J.H.H., 1994, A full-dimensional time-dependent treatment for diatom-diatom reactions: The  $H_2 + OH$  reaction, *J. Chem. Phys.*, 101, 1146.

Zewail, A. H., (2000), *Femtochemistry; Atomic Scale Dynamics of the Chemical Bind*, *J. Phy. Chem. A*, 104, 5660.



## ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı : Halil OTURAK  
Doğum Tarihi : 25.05.1970  
Doğum yeri : Senirkent  
Medeni Hali : Evli 2Ç

### Eğitim ve Akademik Durum

İlkokul : Büyükkabaca İlkokulu, 1976-1981  
Ortaokul : Büyükkabaca Ortaokulu, 1981-1984  
Lise : Senirkent Lisesi, 1984-1987  
Lisans : Ondokuzmayıs Üniversitesi, Fizik Öğretmenliği, 1988-1992  
Yüksek Lisans : Süleyman Demirel Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, 1996  
Yabancı Dil : İngilizce

### İş Deneyimi

: Öğretmenlik, MEB, Karaman, 1992-1993  
: Araştırma görevliliği, SDU, Isparta, 1993-