

**HİDROJEN İLE FLORİN MOLEKÜLÜ REAKSİYONUN
ZAMANA BAĞLI
KUANTUM METODU İLE İNCELENMESİ**

Ezman KARABULUT

**Doktora Tezi
Fizik Anabilim Dalı
Danışman: Prof. Dr. Fahrettin GÖKTAŞ
ARALIK-2012**

T.C
FIRAT ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

HİDROJEN İLE FLORİN MOLEKÜLÜ REAKSİYONUN
ZAMANA BAĞLI KUANTUM METODU İLE İNCELENMESİ

DOKTORA TEZİ

Ezman KARABULUT

(08214201)

Tezin Enstitüye Verildiği Tarih: 14 Kasım 2012

Tezin Savunulduğu Tarih: 03 Aralık 2012

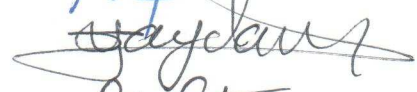
Tez Danışmanı: Prof. Dr. Fahrettin GÖKTAŞ (Y.B.Ü)

Diğer Jüri Üyeleri: Prof. Dr. Abdulkadir YILDIZ(K.S.Ü)

Prof. Dr. Sinan SAYDAM(F.Ü)

Prof. Dr. Niyazi BULUT(F.Ü)

Doç. Dr. Sinan AKPINAR(F.Ü)



ARALIK-2012

T.C.
FIRAT ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

HİDROJEN İLE FLORİN MOLEKÜLÜ REAKSİYONUN
ZAMANA BAĞLI KUANTUM METODU İLE İNCELENMESİ

DOKTORA TEZİ
Ezman KARABULUT
(08214201)

Anabilim Dalı: Fizik
Program: Atom ve Molekül Fiziği

Danışman: Prof. Dr. Fahrettin GÖKTAŞ

Tezin Enstitüye Verildiği Tarih: 14 Kasım 2012

ARALIK-2012

ÖNSÖZ

“Hidrojen ile Florin Molekülü Reaksiyonun Zamana Bağlı Kuantum Metodu ile İncelenmesi” adlı doktora tezi çalışmalarım süresince büyük bir sabır ve titizlikle desteğini esirgemeyen, derin ilgi ve tecrübelerinden yararlandığım çok değerli hocam ve aynı zamanda danışmanım Sayın Prof. Dr. Fahrettin GÖKTAŞ 'a saygı ve teşekkürlerimi sunarım.

Bu çalışmadaki hesaplamalar, Ulakbim Yüksek Başarımlı ve Grid Hesaplama Merkezinde yapıldığı için, işlemci desteğini sağlayan TÜBİTAK'a teşekkürlerimi sunarım.

Hesaplaması oldukça güç olan potansiyel enerji yüzeyi hesaplamalarını yapan ve bu sonuçların kullanılmasına izin veren, Prof. Toshiyuki TAKAYANAGI ve öğrencisi Tomukazu TANAKA'a teşekkür ederim.

Ayrıca, bilimsel tartışmalarda bana zaman ayıran değerli arkadaşım Arş. Gör. Mücahit YILMAZ ve Arş. Gör. Seda HEKİM'e teşekkürlerimi sunarım.

**Ezman KARABULUT
ELAZIĞ – 2012**

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa No</u>
ÖNSÖZ.....	II
İÇİNDEKİLER.....	III
ÖZET.....	IV
SUMMARY.....	V
ŞEKİLLERİN LİSTESİ.....	VI
TABLolar LİSTESİ.....	VIII
1. GİRİŞ.....	1
2. A+BC SİSTEMİ İÇİN RÖLATİVİSTİK OLMAYAN HAMILTONYEN OPERATÖRÜ.....	6
2.1. Koordinat Sistemleri.....	6
2.2. Hamiltonyen Operatörü.....	9
2.3. Açısal Momentum Operatörü.....	13
2.4. Basamak Operatörler ve Komütatiflik Kavramı.....	19
3. REAKTİF A+BC SİSTEMİ İÇİN BAŞLANGIÇ DALGA FONKSİYONU.....	24
4. ZAMANA BAĞLI SHRÖDINGER DALGA DENKLEMİNİN ÇÖZÜMÜ.....	29
4.1. Dalga Paketi Yayılımı	29
4.1.1. Chebyshev Polinomları Açılım Metodu.....	31
4.1.2. Reel Dalga Paketi Yayılım Metodu.....	32
4.2. Hamiltonian Operatörünün Dalga Fonksiyonu Üzerindeki Etkisi.....	35
4.3. Akı Analizi Metodu.....	37
4.4. Ürün Durumlarının Analizi.....	39
4.5. Deneysel Olarak Ölçülebilen Niceliklerin Belirlenmesi.....	40
5. H+F ₂ REAKTİF SAÇILMA PROBLEMİ.....	44
KAYNAKLAR.....	62
ÖZGEÇMİŞ.....	68

ÖZET

Hidrojen ile Florin Molekülü Reaksiyonun Zamana Bağlı Kuantum Metodu ile İncelenmesi

$H+F_2 \rightarrow HF+F$ reaksiyonu kimyasal lazer teknolojisinde önemli bir reaksiyondur. Bu çalışmada taban enerji durumuna karşılık gelen ab initio potansiyel enerji yüzeyi kullanılarak zamana bağlı kuantum mekaniksel hesaplamalar gerçekleştirilmiştir.

Çalışmanın 1. bölümünde genel olarak literatür ve çalışmanın üzerinde durulmuştur. 2. ve 3. bölümlerinde genel olarak üç boyutta A+BC sistemi için Hamiltonyen operatörü ve başlangıç dalga fonksiyonu bağıntıları çıkarılmıştır. 4. bölümde üç boyutta zamana bağlı Schrödinger denkleminin çözümü için literatürde mevcut metotlar tartışılmıştır. Bölüm 5'de ise zamana bağlı kuantum reel dalga paketi metodu $H+F_2 \rightarrow HF+F$ reaktif saçılma reaksiyonuna uygulanarak elde edilen deneysel sonuçlar ile karşılaştırılarak tartışılmıştır.

SUMMARY

Time Dependent Quantum Study of The Hydrogen and Flourine Molecule Reaction

$\text{H} + \text{F}_2 \rightarrow \text{HF} + \text{F}$ reaction is one of the important reactions for the chemical laser technology. In this study, time dependent quantum wave packet calculations have been performed for this reaction based on a recently developed ab initio potential energy surface.

In chapter one, the basic literature and the importance of the reaction have been given in details. In chapters 2 and 3, the full three dimensional Hamiltonian operator and the initial wave functions have been derived and discussed. In chapter 4, the time dependent quantum methods developed so far for the solution of the time dependent Schrödinger equation have been given in all details. While in chapter 5 the real wave packet method has been applied to the $\text{H} + \text{F}_2 \rightarrow \text{HF} + \text{F}$ reactive scattering reaction and the results have discussed by comparision to the available experimental results.

ŞEKİLLER LİSTESİ

	<u>Sayfa No</u>
Şekil 2.1. Üç parçacıklı bir sistem için r_A, r_B, r_C harici ve r_{AB}, r_{BC}, r_{AC} dahili ve R, r, γ Jakobi koordinatları.....	6
Şekil 2.2. A-BC sisteminin sisteminin kartezyen ve küresel koordinatlardaki durumu.....	10
Şekil 2.3. BC sisteminin kartezyen ve küresel koordinatlardaki durumu.....	11
Şekil 2.4. Kartezyen (x,y,z) ve küresel (r, θ, ϕ) koordinatlar.....	14
Şekil 2.5. Küresel koordinatlarda hacim elemanın gösterilmesi.....	17
Şekil 2.6. Basamak operatörlerin etkisi.....	22
Şekil 3.1. Giriş kanalı (R', r', θ') ve çıkış kanalı (R, r, θ) Jacobi koordinatlarını.....	24
Şekil 5.1. $H + F_2 \rightarrow HF + F$ reaksiyonu için minimum enerji yolu.....	44
Şekil 5.2. Çarpışma enerjisinin bir fonksiyonu olarak $H + F_2 (v=0, j) \rightarrow HF(v') + F$ reaksiyonunun $J=0$ durumundaki reaksiyon ihtimaliyeti.....	48
Şekil 5.3. Deneysel olarak Polanyi'in elde ettiği popülasyon ile teorik olarak elde edilen ihtimaliyetlerin, ürün molekülü titreşim kuantum sayısına bağlılığı.....	49
Şekil 5.4. 0-0,95 eV tüm enerji aralığı üzerinden eşit ortalamalı ürün dönme dağılımları.....	50
Şekil 5.5. $J=0$ durumunda $H + F_2 (v, j=0) \rightarrow HF + F$ reaksiyonun, çarpışma enerjisinin bir fonksiyonu olarak tüm ürün dönme ve titreşim durumları üzerinden toplanmış reaksiyon ihtimaliyeti.....	51
Şekil 5.6. $J=0$ durumunda $H + F_2 (v=0, j) \rightarrow HF + F$ reaksiyonun, çarpışma enerjisinin bir fonksiyonu olarak tüm ürün dönme ve titreşim durumları üzerinden toplanmış reaksiyon ihtimaliyeti.....	53
Şekil 5.7. Akı analizi(FA), Reel Dalga Paketi metodu(RWP) ve Zamandan Bağımsız metotla(ABC) elde edilen $H + F_2 (v=0, j=0, J=0, K=0) \rightarrow HF + F$ reaksiyon için toplam reaksiyon ihtimaliyeti.....	54
Şekil 5.8. $H + F_2 (v=0, j=0, J=0, K=0) \rightarrow HF + F$ reaksiyonu için, çarpışma enerjisinin bir fonksiyonu olarak, J in bazı sıfırdan farklı değeri için, tüm son dönme ve titreşim durumları üzerinden toplam reaksiyon ihtimaliyetleri.....	56
Şekil 5.9. İnterpolasyon J-shifting metoduna dayanarak $H + F_2 (v=j=0)$ reaksiyonu için hesaplanan toplam tesir kesiti.....	57

Şekil 5.10 Hız sabitlerinin Arrhenius çizimi.....	59
Şeki 5.11. $X+F_2 \rightarrow XF+F$ ($X=H, D$ ve T) reaksiyonun toplam açısal momentumun, $J=0$ olduğu durumda toplam enerjinin bir fonksiyonu olarak toplam reaksiyon ihtimaliyeti.....	60

TABLULARIN LİSTESİ

Sayfa No

Tablo 5.1. Kullanılan metotlarda yakınsama parametreleri.....	46
Tablo 5.2. Deneysel Olarak Elde Edilen Oda Sıcaklığındaki Bazı Hız Sabiti Değerleri.....	58

1.GİRİŞ

Gaz fazında, üç boyutta moleküler çarpışmalar üzerine yapılan kuantum mekaniksel hesaplamalar, reaksiyona giren atomik parçacıkların bütün elektronlarının ve çekirdeklerinin hareketleri dikkate alınarak yapılır. Deneysel çalışmalara paralel olarak önem kazanan bu hesaplamalar güvenilir ve modern deneysel teknikler kullanılarak elde edilen sonuçlar ile doğrudan karşılaştırılabilen sonuçları verebilmektedir [1]. Moleküler demet ve çok kısa dalga boylu lazer demeti teknikleri kullanılarak bir kimyasal reaksiyonda, moleküllerin şekli ve büyüklüğü, reaksiyonun gerçekleştiği potansiyel enerji yüzeylerinin özellikleri, tesir kesitleri ve reaksiyon hızı gibi büyüklükler ölçülebilmektedir. Bilgisayar teknolojisinin gelişimine paralel olarak bu büyüklükler günümüzde teorik olarak da hesaplanabilmektedir [2]. Teorik metotlar klasik, yarı-klasik ve kuantum mekaniksel olmak üzere üç grupta toplanabilir. Newton veya Hamilton denklemlerinin çözümüne dayanan klasik metotlarla tünel olayı ve sıfır nokta enerjisi gibi önemli kuantum etkileri dikkate alınmamaktadır. Bu yüzden tamamen kuantum mekaniksel olaylar olan kimyasal reaksiyonların kuantum mekaniksel metotlarla incelenmesi gerekir. Güçlü lazer alanların olmadığı durumlarda, moleküler sistemlerin Hamiltonyen operatörü zamandan bağımsız olarak tanımlanabilir. Böyle sistemler için kuantum mekaniksel bilgiler zamandan bağımsız veya zamana bağlı Schrödinger denklemlerinin çözümlerinden elde edilebilir. Zamandan bağımsız Schrödinger denklemi bir sınır değer problemidir [3]. Denklemin çözümü için en yaygın kullanılan teknik Varyasyon prensibine dayanan ve matrislerin köşegen hale getirilmesini gerektiren “Kapalı Kuplaj” metodudur. Bu metotta sistemi temsil eden dalga fonksiyonu Hamiltonyen operatörü ile komutatif olan başka bir operatörün bilinen öz fonksiyonları (baz seti) cinsinden seriye açılır ve bu açılım öz değer denkleminde yerine yazılarak Secular denklemi elde edilir. Hamiltonyen matrisinin köşegen hale getirilmesiyle enerji öz değerleri elde edilir ve elde edilen öz değerler Secular matrisinde kullanılarak açılım katsayıları belirlenir. Açılım katsayıları cinsinden elde edilen dalga fonksiyonunun asimptotik davranışından saçılma genlikleri ve bu genliklerin mutlak karelerinden kuantum seviyeleri arasındaki reaksiyon olasılıkları hesaplanır. Ancak bu metot, reaksiyona giren atomların kütleleri, sayıları ve etkileşme enerjileri arttıkça, daha çok baz

vektörünün kullanılmasını gerektirir. Böylece baz fonksiyonların küpüyle orantılı olan tam matris diagonalizasyonu için gerekli olan CPU zamanı ve baz fonksiyonların karesiyle orantılı olan gerekli hafıza problemleri ortaya çıkar. Bir diğer problem ise, geniş sistemler düşünüldüğünde nümeriksel sonuçların yorumlanması zor bir hale gelir. İlgili öz fonksiyonların sayısı fazlaşır ve spektrum, fiziksel olarak anlamlı ve basit olmaz [4].

Zamandan bağımsız kuantum metodunda ikinci çözüm yolu ise zamandan bağımsız Schrödinger denkleminin tekrarlanan integrasyonudur. Bu metodun en önemli dezavantajı çarpışma enerjisinin her farklı değeri için Schrödinger denkleminin ayrı çözümünü gerektirmesidir. Zamandan bağımsız metodun en büyük avantajı ise deneysel sonuçlarla doğrudan karşılaştırma imkanı sağlamasıdır. Zamandan bağımsız kuantum metodu uzun yıllar reaksiyon kinetiğini (inelastik saçılma, reaktif saçılma ve ayrışma) incelemek için tek metot olmuştur ve bu metotla daha ziyade en az bir atomu hafif (H, He, Li gibi) olan sistemler çalışılmıştır. Zamandan bağımsız kuantum metodlarının çoğunda atom molekül etkileşmeleri spektroskopik verilerin kullanılmasıyla elde edilen yarı deneysel potansiyeller (Morse ve Mie) ile temsil edilmiştir. Ayrıca başlangıçta genellikle bütün atomların bir doğru üzerinde hareket ettiğini kolinear saçılma modelleri çalışılmıştır. Geliştirilen tekniklerin çoğu en basit sistem olan $H+H_2$ sistemine uygulanmıştır. Ancak son zamanlarda ab initio potansiyelleri kullanan, kolinear olmayan, ancak yüksek küresel koordinatların kullanımına dayanan ve sadece güçlü etkileşme bölgesindeki kuantum mekaniksel olayların incelenebildiği metotlar da elde edilmiştir. Zamandan bağımsız kuantum metodu kullanılarak, kuantum seviyeleri arasındaki reaksiyon olasılıklarının, tesir kesitlerinin ve reaksiyon hız sabitlerinin hesaplandığı birçok çalışma yapılmıştır. Baer ve Kouri [5] integral denklem metodunu geliştirmiş ve bu metot üç boyutta hafif atomları içeren atom-iki atom sistemlerine uygulanmıştır.

20. yüzyılın sonlarında zamana bağlı Schrödinger denkleminin de kimyasal reaksiyonlar için çözülebileceğini ve bu yeni metodun, zamandan bağımsız kuantum metodlarına göre pek çok avantajlarının olduğu gösterildi [5-8]. Zamana bağlı kuantum metodu, bir başlangıç değer problemi olan zamana bağlı Schrödinger denkleminin çözümüne dayanır. Bir başlangıç değer problemi olması problemin çözümünü basitleştirirken ayrıca dinamiksel bir değişken olan zamanı içermesi zamandan bağımsız metoda göre oldukça kapsamlı bilgiler vermesini sağlamaktadır.

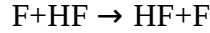
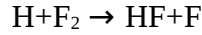
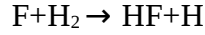
Reaksiyon kinetiğinde zamana bağlı Schrödinger denkleminin çözümüne dayanan ilk çalışma $A+BC \rightarrow AB+C$ şeklindeki kolinear bir reaksiyon için Mazur ve Rubin [9] tarafından yapıldı. Daha sonra McCullough ve Wyatt kollinear $H+H_2$ çarpışmasını inceledi [10]. Ancak bu iki çalışma, zamana bağlı kuantum metodunun o günkü koşullarda uygulanmasının oldukça zor olduğunu gösterdi. Bu iki çalışmadan sonra günümüze kadar zamana bağlı Schrödinger denkleminin çözümü için birçok etkili metot geliştirilmiştir. Bu metotların başında Hamiltonyen operatörünün dalga fonksiyonu üzerindeki etkisinin hesaplanmasında kullanılan hızlı Fourier dönüşümü tekniği [8,11,12] ile Hamiltonyen operatöründeki açısal kinetik enerji operatörünün dalga fonksiyonu üzerindeki etkisinin hesaplanmasında kullanılan kesikli değişken gösterimi tekniğidir [13].

Zamana bağlı Schrödinger denkleminin çözümü için birçok metot geliştirilmiştir. İlk metot Aşkar ve Çakmak tarafından geliştirilen ikinci dereceden diferansiyel alma metodudur [14]. Daha sonra Feit ve Fleck tarafından operatör ayırma metodu geliştirildi [15]. Zamana bağlı Schrödinger denkleminin çözümünde kullanılan en güvenilir metot uzun yıllar Kosloff ve Ezer tarafından geliştirilen kompleks Chebychev polinomları cinsinden açılım metodu olmuştur [16]. Zamana bağlı Schrödinger denkleminin çözümünde kullanılan 4. metot Gray ve Balint-Kurti tarafından geliştirilen Reel dalga paketi metodudur [6]. Son yıllarda en çok kullanılan metot olan reel dalga paketi yayılım metodunda dalga paketinin sadece reel kısmının yayılımına dayanan ve zamana bağlı Schrödinger denkleminin $J>0$ kuantum durumları için çözümüne imkan vermiş ve son yıllarda diğer üç metodunda yerini almıştır.

Zamana bağlı kuantum metodunun açısal momentumun sıfırdan farklı değerleri için uygulanmasında hala önemli güçlükler mevcuttur. Özellikle, açısal momentumun cisim merkezli koordinat sisteminin z-ekseni üzerindeki iz düşümünden kaynaklanan Centrifugal coupling terimleri günümüz bilgisayar imkanlarına rağmen metodun uygulanmasını zor hale getirmektedir [17]. Bunun başlıca nedeni zamana bağlı Schrödinger denkleminin herhangi bir K değeri için çözümünün diğer K değerlerine ait çözümleri gerektirmesidir. Centrifugal coupling terimi önemsenmediği zaman, K kuantum sayısı iyi kuantum sayı haline gelir ve çözüm nisbeten basitleşir.

Bu tez çalışmasında ele alınan $H+F_2 \rightarrow HF+F$ reaksiyonu, HF_2 ve FHF radical sistemlerin çalışılması ve H_2F_2 lazerlerin gelişmesi için önemli bir reaksiyondur. Ayrıca, F, Cl,

Br gibi tepkimeye meğilli ametaller olan, ağır halojen elementleri içeren reaksiyonlar hem deneysel hem de teorik olarak yoğun bir şekilde çelişilmektedir [18]. Özellikle,



gibi reaksiyonlar, hidrojen florin üretimi üzerine basit atom-molekül reaksiyonlarıdır [19,20]. Bu reaksiyon üzerindeki mevcut deneysel bilgiler, farklı deneysel şartlar altında ürün HF molekülünden yayımlanan kızılötesi chemiluminescence metodu aracılığıyla alınmaktadır. İlk deneysel ölçümler “measured relaxation” tekniği kullanılarak Jonathan tarafından yapıldı [21]. Daha sonra, önceki deneysel sonuçlar “arrested relaxation” motudu kullanılarak Polanyi ve Sloan tarafından doğrulandı [22]. Ayrıca bu sistem Chemiluminescence mapping ve hızlı akı teknikleri kullanılarak da çalışılmıştır [23].

H+F₂ reaksiyonu, atom-ikiatom kimyasal reaksiyonların önemli örneklerinden biridir. Bu reaksiyon üzerine, LEPS (Jonathan-1972, Polanyi-1975, wilkins-1973, Polanyi-1976, Jakubetz-1978), DIM (Grice-1983-1987) ve DIM-3C(M. Baer-1984) fonksiyonlarını içeren birçok yarı-deneysel potansiyel enerji yüzeylerini önerilmiştir[24-31]. Bu potansiyeller arasından LEPS potansiyeli, çok yaygın bir şekilde dinamik hesaplamalarda kullanılmıştır. Tam kuantum kollinear saçılma, yarı klasik yörünge, distorted-wave Born yaklaşımı ve reaktif infinite-order sudden hesaplamaları yapılarak [23,25,28,32] deneysel olarak elde edilen HF ürün titreşim dağılımları ile karşılaştırmalar yapılmıştır [33-35]. Bu reaksiyon için ilk kuantum mekaniksel (ab initio) potansiyel enerji yüzeyi Schaefer ve arkadaşları tarafından birinci dereceden konfigürasyon etkileşmeleri (FOCI) kullanılarak hesaplandı [36]. Schaefer ve diğerleri ayrıca bu reaksiyon için klasik bariyer yüksekliğini 4.1 kcal/mol olarak buldular ve deneysel olarak Homman'ın elde ettiği 2.4 kcal/mol ile kıyasladılar [37]. Daha sonra, Dunning ve arkadaşları, potansiyel enerji yüzeyini polarize edilmiş double-zet taban grubu ile polarizasyon konfigürasyon etkileşmesi (POL-CI) yoluyla hesapladı. Bu çalışmada ise bariyer yüksekliğini deneysel değerlerden oldukça farklı olarak 5.2 kcal/mol olarak belirlendi.

Özellikle yapılan çalışmalarda, hidrojenin izotopu olan muonium için Mu+F₂ reaksiyonuna ait reaksiyon hız sabitlerinin, çok düşük ve çok yüksek sıcaklıklarda, deneysel sonuçlarla uyum göstermemesi potansiyel enerji yüzeylerinin doğruluğunun yeniden bir testini

gerektirmiştir. Bu nedenle potansiyel enerji yüzeyi 6-311++G(3DP, 3PD) baz fonksiyonları kullanılarak ab initio moleküler orbital metodu ile Takayanagi ve Kurosaki tarafından yeniden hesaplandı ve bariyer yüksekliği 3.7 kcal/mol olarak elde edildi. Bariyer yüksekliği deneysel sonuçlarla tam uyumlu olmamasına rağmen, bu potansiyel kullanılarak elde edilen reaksiyon hız sabitleri deneysel sonuçlar ile uyumluluk gösterdi [38].

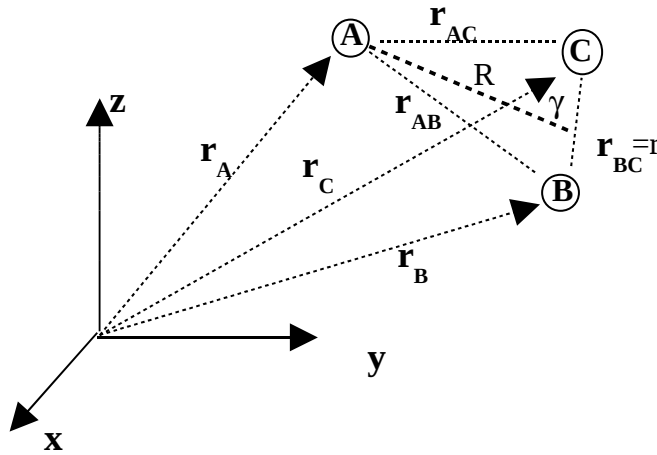
Daha sonra, Bittererova ve arkadaşları MRCI (multiple reference configuration interaction) tekniğini kullanarak potansiyel enerji yüzeyini tekrar hesapladılar. Bu hesaplamalarda potansiyel enerji yüzeyi üzerindeki kolineer bariyerin baz fonksiyonlarının seçimine bağlı olarak değiştiği sonucu elde edildi [39].

H+F₂ sistemini temsil eden en doğru ab initio potansiyel enerji yüzeyi, MRCI/aug-cc-pVQZ baz fonksiyonları ve Davidson düzeltmesi de kullanılarak Takayanagi ve Tanaka tarafından hesaplandı [40]. Potansiyel enerji yüzeyi, MOLPRO paket programı kullanılarak, dahili koordinatlar cinsinden 24000 geometrik nokta üzerinden hesaplanmıştır. Bu potansiyel kullanılarak elde edilen titreşim frekansı, denge bağ mesafeleri ve bariyer yüksekliği gibi değerlerin deneysel metotlarla elde edilen değerlerle uyum içerisinde olduğu bulundu. Bu potansiyel enerji yüzeyi kullanılarak zamandan bağımsız kuantum reaktif saçılma hesapları yapıldı ve izotop etkileri deneysel sonuçlarla kıyaslandı. Daha sonra Tanaka ve diğ. yaptıkları çalışmalarda, H atomu ve izotopları (T,D) ile F₂ reaksiyonu için tesir kesitleri, hız sabitleri ve izotopların tünelleme üzerine etkilerini incelediler [41].

2. A+BC SİSTEMİ İÇİN RÖLATİVİSTİK OLMAYAN HAMILTONYEN OPERATÖRÜ

2.1. Koordinat Sistemleri

Sembolik olarak $A+BC \rightarrow AB+C$ şeklinde ifade edilebilen reaktif saçılma probleminde kuantum mekaniksel hareket, giriş kanalının ($A+BC$) asimptotik bölgesinden çıkış kanalının ($AB+C$) asimptotik bölgesine kadar devam eden sistemin bütün kuantum mekaniksel hareketinden oluşur. Bu hareketi kuantum mekaniksel olarak inceleyebilmek için uygun koordinatların seçilmesi önemlidir. Üç parçacıktan (A,B,C) oluşan bu sistemin uzay merkezli koordinat sisteminde her bir parçacık için üç serbestlik ($x_i, y_i, z_i, i=A,B,C$) derecesi olmak üzere 9 serbestlik derecesi vardır. Ancak her bir parçacık için x_i, y_i, z_i kartezyen koordinatları tek bir vektör (örneğin, $\vec{r}_A = x_A \hat{i} + y_A \hat{j} + z_A \hat{k}$) ile temsil edilebilir. Hernekadar kinetik enerji operatörü harici koordinatlar (r_A, r_B, r_C) cinsinden kolay ifade edilebiliyorsa da potansiyel enerji operatörü en kolay dahili koordinatlar cinsinden ifade edilebilir. Şekil 2.1 de A, B, ve C olmak üzere üç parçacıktan oluşan bir sistem için harici ve dahili koordinatlar verilmiştir.



Şekil 2.1. Üç parçacıklı bir sistem için r_A, r_B, r_C harici ve r_{AB}, r_{BC}, r_{AC} dahili ve R, r, γ Jacobi koordinatları.

Kinetik enerji operatörü harici koordinatlar cinsinden kolay ifade edilmesine rağmen potansiyel enerji operatörü bu koordinatlar cinsinden kolay ifade edilemez ve anlamlı değildir. Potansiyel enerji operatörünün en anlamlı olduğu koordinat sistemi dahili koordinatlardır. Sadece atomlar arası mesafeye bağlı olduğundan dolayı potansiyel enerjiyi dahili koordinatlar (r_{AB}, r_{BC}, r_{AC} veya R, r, γ) cinsinden yazmak daha uygundur. Burada r_{AB}, r_{BC}, r_{AC} bağ uzunlukları ve R, r, γ ise Jakobi koordinatları olarak adlandırılmaktadır.

Dahili koordinatlar harici koordinatlar cinsinden

$$\vec{r}_{AB} = \vec{r}_B - \vec{r}_A \quad \vec{r}_{BC} = \vec{r}_C - \vec{r}_B \quad (2.1.1)$$

olarak ifade edilebilir. Sistemin kütle merkezi ise

$$\vec{R} = \frac{m_A \vec{r}_A + m_B \vec{r}_B + m_C \vec{r}_C}{M} \quad M = m_A + m_B + m_C \quad (2.1.2)$$

ile verilir. Harici koordinatlar cinsinden birinci dereceden türev operatörleri

$$\frac{\partial}{\partial r_A} = \frac{\partial r_{AB}}{\partial r_A} \cdot \frac{\partial}{\partial r_{AB}} + \frac{\partial r_{BC}}{\partial r_A} \cdot \frac{\partial}{\partial r_{BC}} + \frac{\partial R}{\partial r_A} \cdot \frac{\partial}{\partial R} \quad (2.1.3)$$

$$\frac{\partial}{\partial r_B} = \frac{\partial r_{AB}}{\partial r_B} \cdot \frac{\partial}{\partial r_{AB}} + \frac{\partial r_{BC}}{\partial r_B} \cdot \frac{\partial}{\partial r_{BC}} + \frac{\partial R}{\partial r_B} \cdot \frac{\partial}{\partial R} \quad (2.1.4)$$

$$\frac{\partial}{\partial r_C} = \frac{\partial r_{AB}}{\partial r_C} \cdot \frac{\partial}{\partial r_{AB}} + \frac{\partial r_{BC}}{\partial r_C} \cdot \frac{\partial}{\partial r_{BC}} + \frac{\partial R}{\partial r_C} \cdot \frac{\partial}{\partial R} \quad (2.1.5)$$

ile verilir. Bu bağıntılar kullanıldığında birinci ve ikinci mertebeden türev operatörleri

$$\frac{\partial}{\partial r_A} = -\frac{\partial}{\partial r_{AB}} + \frac{m_A}{M} \cdot \frac{\partial}{\partial R} \quad (2.1.6)$$

$$\frac{\partial^2}{\partial r_A^2} = \frac{\partial^2}{\partial r_{AB}^2} - 2 \frac{m_A}{M} \frac{\partial}{\partial r_{AB}} \frac{\partial}{\partial R} + \frac{m_A^2}{M^2} \frac{\partial^2}{\partial R^2} \quad (2.1.7)$$

$$\frac{\partial}{\partial r_B} = \frac{\partial}{\partial r_{AB}} - \frac{\partial}{\partial r_{BC}} + \frac{m_B}{M} \frac{\partial}{\partial R} \quad (2.1.8)$$

$$\frac{\partial^2}{\partial r_B^2} = \frac{\partial^2}{\partial r_{AB}^2} + \frac{\partial^2}{\partial r_{BC}^2} + \frac{m_B^2}{M^2} \frac{\partial^2}{\partial R^2} - 2 \frac{\partial}{\partial r_{AB}} \frac{\partial}{\partial r_{BC}} + \frac{m_B}{M} \frac{\partial}{\partial R} \frac{\partial}{\partial r_{AB}} - \frac{m_B}{M} \frac{\partial}{\partial R} \frac{\partial}{\partial r_{BC}} \quad (2.1.9)$$

$$\frac{\partial}{\partial r_C} = \frac{\partial}{\partial r_{BC}} + \frac{m_C}{M} \frac{\partial}{\partial R} \quad (2.1.10)$$

$$\frac{\partial^2}{\partial r_C^2} = \frac{\partial^2}{\partial r_{BC}^2} + 2 \frac{m_C}{M} \frac{\partial}{\partial R} \frac{\partial}{\partial r_{BC}} + \frac{m_C^2}{M^2} \frac{\partial^2}{\partial R^2} \quad (2.1.11)$$

olarak bulunur. Dahili koordinatlar cinsinden ikinci dereceden türev opratörlerinde çapraz türev teriminin bulunması ve bu koordinatların saçılmanın asimptotik bölgesini iyi temsil edememesinden dolayı bu koordinatlar da reaktif saçılmada tercih edilmez. Ancak bu koordinatlardan aynı şekilde dahili koordinat olan ve reaktif saçılmada hem giriş hem de çıkış kanalını en iyi temsil eden Jakobi koordinatlarına geçiş yapılabilir [42-44]. Jakobi koordinatları ile dahili koordinatlar arasındaki ilişki

$$r_{ac}^2 = R^2 + \left(\frac{m_B}{m_B + m_C} r \right)^2 - 2R \left(\frac{m_B}{m_B + m_C} r \right) \cos \gamma \quad (2.1.12)$$

$$r_{ab}^2 = R^2 + \left(\frac{m_C}{m_B + m_C} r \right)^2 + 2R \left(\frac{m_C}{m_B + m_C} r \right) \cos \gamma \quad (2.1.13)$$

$$r_{bc} = r \quad (2.1.14)$$

olarak verilir. Reaktif saçılma teorisinde giriş kanalı (A-BC) ile çıkış kanalı (AB-C) Jakobi koordinatları farklıdır. Giriş ve çıkış kanalı Jacobi koordinatları arasında

$$r^2 = a_0 R'^2 + (a_1 r')^2 + 2a_1 R'r' \cos \gamma' \quad (2.1.15)$$

$$R^2 = a_2 R'^2 + (a_3 r')^2 + 2a_2 a_3 R'r' \cos \gamma' \quad (2.1.16)$$

$$Rr \cos \gamma = a_2 R'^2 + a_1 a_3 r'^2 + (a_1 a_2 + a_3) R'r' \cos \gamma' \quad (2.1.17)$$

bağıntıları mevcuttur. Burada,

$$a_0 = 1 \quad a_1 = \frac{-m_C}{m_C + m_B} \quad a_2 = \frac{-m_A}{m_A + m_B} \quad a_3 = a_1 \times a_2 - 1 \quad (2.1.18)$$

olarak verilmektedir.

2.2. Hamiltonyen Operatörü

Uygun koordinatların seçilmesi durumunda giriş kanalı (A+BC) için Hamiltonyen operatörü

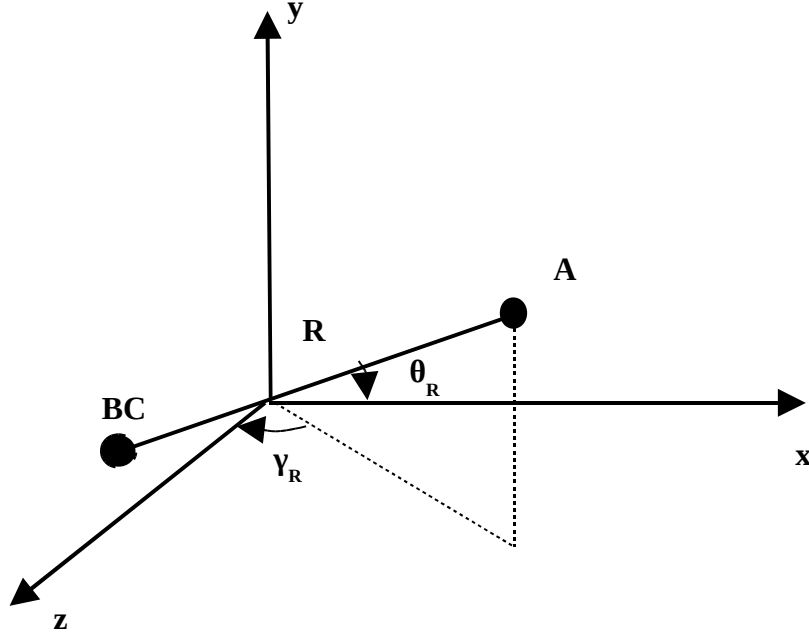
$$\hat{H} = \hat{H}_{A-BC} + \hat{H}_{BC} \quad (2.2.1)$$

şeklinde ikiye bölünebilir. Burada \hat{H}_{A-BC} , A atomunun öteleme hareketi ile BC etrafındaki dönme hareketini temsil eden kinetik enerji operatörleri ve A-BC etkileşme potansiyeli operatörünün toplamından ibarettir. \hat{H}_{BC} ise, BC molekülünün öteleme ile kendi eksen etrafındaki dönme hareketini temsil eden kinetik enerji operatörleri ve B-C etkileşme potansiyeli operatörlerinin toplamından ibarettir.

A- BC sistemi için Hamiltonyen operatörü en genel olarak

$$\hat{H}_{A-BC} = \frac{-\hbar^2}{2\mu_{A-BC}} \hat{\nabla}_R^2 + \hat{V}_{A-BC}(R, \theta_R, \gamma_R) \quad (2.2.2)$$

olarak ifade edilebilir.



Şekil 2.2. A-BC sisteminin kartezyen ve küresel koordinatlardaki durumu.

Küresel kordinatlar cinsinden ∇_R^2 operatörü, hesaplanıp yerine yazıldığında

$$\hat{H}_{A-BC} = \frac{-\hbar^2}{2\mu_{A-BC}} \left\{ \frac{1}{R^2} \frac{\partial}{\partial R} \left(R^2 \frac{\partial}{\partial R} \right) + \frac{1}{R^2 \sin^2 \theta_R} \frac{\partial}{\partial \theta_R} \left(\sin \theta_R \frac{\partial}{\partial \theta_R} \right) + \frac{1}{R^2 \sin^2 \theta_R} \frac{\partial^2}{\partial \phi_R^2} \right\} + \hat{V}_{A-BC}(R, \theta_R, \gamma_R) \quad (2.2.3)$$

elde edilir. Kuantum mekaniğinde yörünge açısai momentum operatörünün karesi

$$\hat{l}^2 = -\hbar^2 \left[\frac{1}{\sin \theta_R} \frac{\partial}{\partial \theta_R} \left(\sin \theta_R \frac{\partial}{\partial \theta_R} \right) + \frac{1}{\sin^2 \theta_R} \frac{\partial^2}{\partial \phi_R^2} \right] \quad (2.2.4)$$

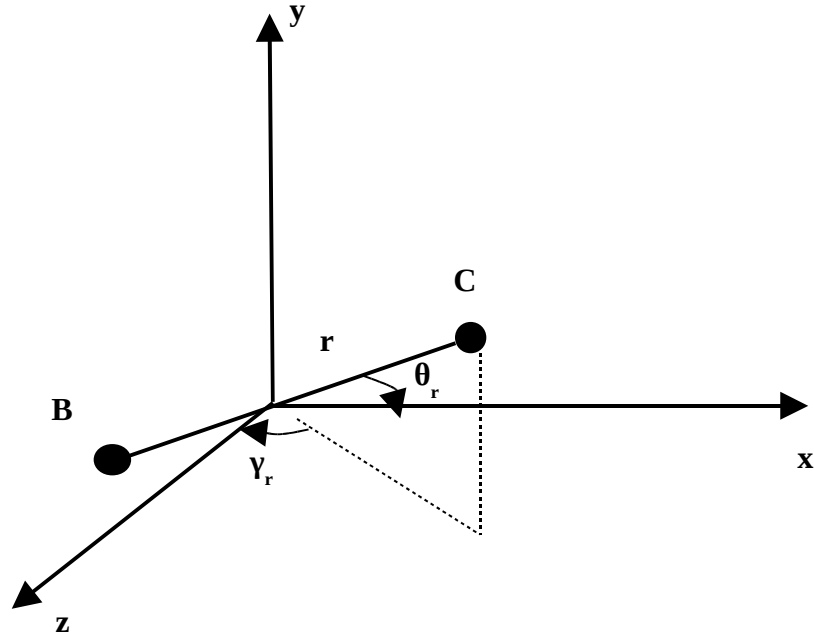
olarak verildiğinden Hamiltonyen operatörü,

$$\hat{H}_{A-BC} = \frac{-\hbar^2}{2\mu_{A-BC}} \frac{1}{R^2} \frac{\partial}{\partial R} \left(R^2 \frac{\partial}{\partial R} \right) + \frac{\hbar^2 \hat{l}^2}{2\mu_{A-BC} R^2} + \hat{V}_{A-BC}(R, \theta_R, \gamma_R) \quad (2.2.5)$$

olarak ifade edilebilir. Benzer şekilde BC molekülü için Hamiltonyen operatörü,

$$\hat{H}_{BC} = \frac{-\hbar^2}{2\mu_{BC}} \hat{\nabla}_r^2 + \hat{V}_{BC}(r, \theta_r, \gamma_r) \quad (2.2.6)$$

şeklinde ifade edilebilir.



Şekil 2.3. B-C sisteminin kartezyen ve küresel koordinatlardaki durumu.

∇_r^2 laplace operatörünün küresel koordinatlar cinsinden değeri yerine yazılırsa,

$$\hat{H}_{BC} = \frac{-\hbar^2}{2\mu_{BC}} \left\{ \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2 \sin^2 \theta_r} \frac{\partial}{\partial \theta_r} \left(\sin \theta_r \frac{\partial}{\partial \theta_r} \right) + \frac{1}{r^2 \sin^2 \theta_r} \frac{\partial^2}{\partial \phi_r^2} \right\} + \hat{V}_{BC}(r, \theta_r, \gamma_r) \quad (2.2.7)$$

elde edilir. BC molekülü için dönme açısız momentum operatörü,

$$\hat{j}^2 = -\hbar^2 \left[\frac{1}{\sin \theta_r} \frac{\partial}{\partial \theta_r} \left(\sin \theta_r \frac{\partial}{\partial \theta_r} \right) + \frac{1}{\sin^2 \theta_r} \frac{\partial^2}{\partial \phi_r^2} \right] \quad (2.2.8)$$

olarak ifade edildiğinden Hamiltonyen operatörü,

$$\hat{H}_{BC} = \frac{-\hbar^2}{2\mu_{BC}} \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{\hbar^2 \hat{j}^2}{2\mu_{BC} r^2} + \hat{V}_{BC}(r, \theta_r, \phi_r) \quad (2.2.9)$$

olarak bulunur. Böylece A+BC sisteminin toplam Hamiltonyen operatörü

$$\hat{H} = \frac{-\hbar^2}{2\mu_{A-BC}} \frac{1}{R^2} \frac{\partial}{\partial R} \left(R^2 \frac{\partial}{\partial R} \right) - \frac{\hbar^2}{2\mu_{BC}} \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{\hbar^2 \hat{l}^2}{2\mu_{A-BC} R^2} + \frac{\hbar^2 \hat{j}^2}{2\mu_{BC} r^2} + \hat{V}(\hat{R}, \hat{r}) \quad (2.2.10)$$

olarak ifade edilir. Burada $\hat{V}(\hat{R}, \hat{r})$ sistemin toplam potansiyel enerji operatörüdür. \hat{j} , BC molekülünün kendi eksenini etrafındaki dönme hareketini temsil eden açısız momentum operatörü, \hat{l} , A atomunun BC molekülü etrafındaki dönme hareketini temsil eden açısız momentum operatörü, \hat{J} ise sistemin toplam açısız momentum operatörüdür. \hat{l} operatörü, \hat{J} ve \hat{j} cinsinden

$$\begin{aligned} \hat{l} &= \hat{J} - \hat{j} \\ \hat{l}^2 &= \hat{J}^2 + \hat{j}^2 - 2\hat{J} \cdot \hat{j} \\ \hat{l}^2 &= \hat{J}^2 + \hat{j}^2 - 2(J_x j_x + J_y j_y + J_z j_z) \end{aligned} \quad (2.2.11)$$

olarak ifade edilir [45-47]. \hat{l}^2 operatörünün değeri yerine yazıldığında Hamiltonyen operatörü

$$\hat{H} = \frac{-\hbar^2}{2\mu_{A-BC}} \frac{\partial^2}{\partial R^2} - \frac{\hbar^2}{2\mu_{BC}} \frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{\hat{J}^2}{2\mu_{A-BC} R^2} + \left(\frac{1}{2\mu_{A-BC} R^2} + \frac{1}{2\mu_{BC} r^2} \right) \hat{j}^2 - \frac{2\hat{J}_z \hat{j}_z}{2\mu_{A-BC} R^2}$$

$$-\frac{2[J_x j_x + J_y j_y]}{2\mu_{A-BC} R^2} + V(R, r, \theta) \quad (2.2.12)$$

olarak elde edilir [4,5,36]. Bu haliyle Schrödinger denkleminin değişkenlerine ayırma metodu ile çözülmesi çok güçtür. Bunun nedeni J_x , J_y ve J_z 'nin komutatif olmayışıdır (benzer şekilde j_x , j_y ve j_z de kendi aralarında komutatif değildir). Ancak \hat{J}^2 operatörü J_x , J_y ve J_z 'nin her biriyle ayrı ayrı komutatıfır. Yani \hat{J}^2 ayrı ayrı bu operatörlerin her biriyle ortak özfonksiyonu sahiptir. Dolayısıyla J_x , J_y ve J_z operatörlerinin yalnız birinin özdeğeri \hat{J}^2 operatörünün özdeğeri ile aynı anda ölçülebilir.

2.3. Açısal Momentum Operatörü

Kuantum mekaniğinde hareket öteleme, dönme ve titreşim olmak üzere üç kısımdan oluşur. Açısal momentum operatörü dönme hareketinde bir parçacığın yörüngesinin şeklini belirlediği gibi dönme kinetik enerji operatöründe açısal momentum operatörü cinsinden ifade edilir [48]. Şekil 2.4 de uzay merkezli koordinat sistemi etrafında m kütleli bir parçacığın dönme hareketi verilmiştir.

Konum vektörü \vec{r} ve lineer momentumu \vec{p} olan parçacığın yörünge açısal momentum operatörü

$$\vec{J} = \vec{r} \times \vec{p} \quad (2.3.1)$$

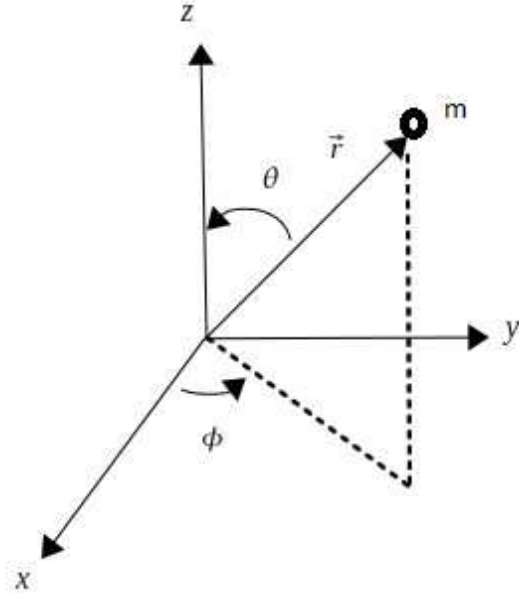
olarak verilir. Konum ve lineer momentum operatörlerinin

$$\vec{r} = x\hat{i} + y\hat{j} + z\hat{k} \quad \hat{P} = -\hbar \left[\hat{i} \frac{d}{dx} + \hat{j} \frac{d}{dy} + \hat{k} \frac{d}{dz} \right]$$

değerleri kullanıldığında açısal momentum operatörünü bileşenleri

$$\begin{aligned}
\hat{J}_x &= y \hat{p}_z - z \hat{p}_y = -i\hbar \left(y \frac{\partial}{\partial z} - z \frac{\partial}{\partial y} \right) \\
\hat{J}_y &= z \hat{p}_x - x \hat{p}_z = -i\hbar \left(z \frac{\partial}{\partial x} - x \frac{\partial}{\partial z} \right) \\
\hat{J}_z &= x \hat{p}_y - y \hat{p}_x = -i\hbar \left(x \frac{\partial}{\partial y} - y \frac{\partial}{\partial x} \right)
\end{aligned}
\tag{2.3.2}$$

olarak bulunur.



Şekil 2.4. Kartezyen (x,y,z) ve küresel (r, θ, ϕ) koordinatlar.

Kartezyen koordinatlar ile küresel koordinatları arasındaki dönüşüm bağıntıları

$$\begin{aligned}
x &= r \sin \theta \cos \phi \\
y &= r \sin \theta \sin \phi \\
z &= r \cos \theta
\end{aligned}
\tag{2.3.4}$$

şeklindedir [49,50]. Bu nedenle kısmi türev bağıntıları

$$dr = \frac{\partial r}{\partial x} dx + \frac{\partial r}{\partial y} dy + \frac{\partial r}{\partial z} dz, \quad d\theta = \frac{\partial \theta}{\partial x} dx + \frac{\partial \theta}{\partial y} dy + \frac{\partial \theta}{\partial z} dz, \quad d\phi = \frac{\partial \phi}{\partial x} dx + \frac{\partial \phi}{\partial y} dy + \frac{\partial \phi}{\partial z} dz$$

olarak yazılabilir. Deklem (2.3.4)'den $\partial r/\partial x, \partial \theta/\partial x, \partial \phi/\partial x$ gibi kısmi türevleri hesaplanıp yerine yazılırsa matris formunda

$$\begin{pmatrix} dx \\ dy \\ dz \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \sin \theta \cos \phi & r \cos \theta \cos \phi & -r \sin \theta \sin \phi \\ \sin \theta \sin \phi & r \cos \theta \sin \phi & r \sin \theta \cos \phi \\ \cos \theta & -r \sin \theta & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} dr \\ d\theta \\ d\phi \end{pmatrix} \quad (2.3.5)$$

bağıntısı elde edilir. Matrislerin dönüşüm özellikleri kullanıldığında

$$\begin{pmatrix} dr \\ d\theta \\ d\phi \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \frac{\sin \theta \cos \phi}{r} & \frac{\sin \theta \sin \phi}{r} & \frac{\cos \theta}{r} \\ \frac{\cos \theta \cos \phi}{r} & \frac{\cos \theta \sin \phi}{r} & -\frac{\sin \theta}{r} \\ -\frac{\sin \phi}{r \sin \theta} & \frac{\cos \phi}{r \sin \theta} & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} dx \\ dy \\ dz \end{pmatrix} \quad (2.3.6)$$

bulunmuş olur. $\partial/\partial x$ kısmi türev operatörü;

$$\frac{\partial}{\partial x} = \frac{\partial r}{\partial x} \frac{\partial}{\partial r} + \frac{\partial \theta}{\partial x} \frac{\partial}{\partial \theta} + \frac{\partial \phi}{\partial x} \frac{\partial}{\partial \phi} \quad (2.3.7)$$

olarak ifade edilebilir. Benzer şekilde $\partial/\partial y$ ve $\partial/\partial z$ türev operatörleri de ifade edilebilir.

(2.3.6) denklemlerinden faydalanılırsa kısmi türev operatörleri

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial x} &= \sin \theta \cos \phi \frac{\partial}{\partial r} + \frac{1}{r} \cos \theta \cos \phi \frac{\partial}{\partial \theta} - \frac{\sin \phi}{r \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \phi} \\ \frac{\partial}{\partial y} &= \sin \theta \sin \phi \frac{\partial}{\partial r} + \frac{1}{r} \cos \theta \sin \phi \frac{\partial}{\partial \theta} + \frac{\cos \phi}{r \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \phi} \end{aligned} \quad (2.3.8)$$

$$\frac{\partial}{\partial z} = \cos \theta \frac{\partial}{\partial r} - \frac{\sin \theta}{r} \frac{\partial}{\partial \theta}$$

olarak bulunur. Kısmi türev operatörleri yerine yazılırsa [51]:

$$\begin{aligned}\hat{J}_x &= i\hbar \left(\sin \phi \frac{\partial}{\partial \theta} + \cot \theta \cos \phi \frac{\partial}{\partial \phi} \right) \\ \hat{J}_y &= i\hbar \left(-\cos \phi \frac{\partial}{\partial \theta} + \cot \theta \sin \phi \frac{\partial}{\partial \phi} \right) \\ \hat{J}_z &= i\hbar \frac{\partial}{\partial \phi}\end{aligned}\tag{2.3.9}$$

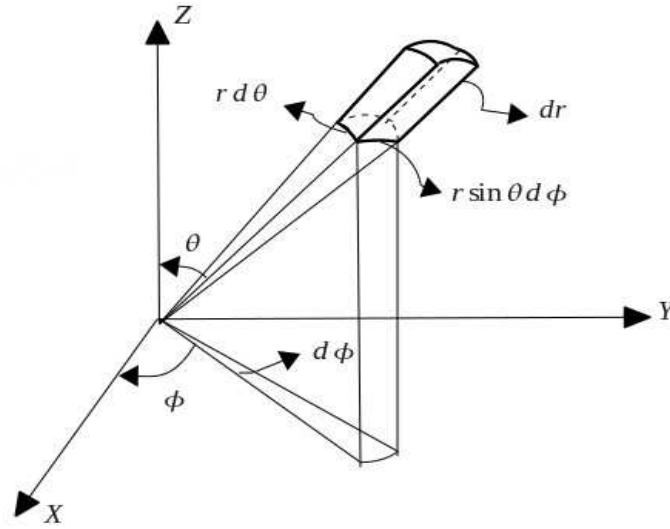
Açısal momentum operatörünün büyüklüğü ise

$$J^2 = J_x^2 + J_y^2 + J_z^2 = -\hbar^2 \left[\frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} \right]\tag{2.3.10}$$

şeklinde ifade edilebilir [52]. Açısal momentum operatörünün bileşenleri \hat{J}_x, \hat{J}_y ve \hat{J}_z birbirleriyle komutatif değildirler. Dolayısıyla bu operatörlerin ortak özfonksiyonları bulunmadığından özdeğerleri aynı anda istenilen doğrulukta ölçülemez. Ancak bu bileşenlerden her biri \hat{J}^2 ile komutatiftir. Şekil 2.5 de görüldüğü gibi, iki koordinat sisteminin hacim elemanları arasında

$$dV = d^3r = dx dy dz = r^2 \sin \theta dr d\theta d\phi\tag{2.3.11}$$

bağıntısı vardır.



Şekil 2.5. Küresel koordinatlarda hacim elamanının gösterilmesi.

\hat{J}^2 operatörü için özdeğer denklemi

$$\hat{J}^2 Y_J^K(\theta, \phi) = -\hbar^2 \left[\frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} \right] Y_J^K(\theta, \phi) = \hbar^2 J(J+1) Y_J^K(\theta, \phi) \quad (2.3.12)$$

şeklinde ifade edilebilir. Burada $\hbar^2 J(J+1)$ açısal momentum operatörünün büyüklüğünün karesinin özdeğeridir. $Y_J^K(\theta, \phi)$ fonksiyonu küresel harmonikler olarak adlandırılır. Küresel harmonikler polar ve azimutal dalga fonksiyonları cinsinden

$$Y_J^K(\theta, \phi) = \Theta_J^K(\theta) \Phi_K(\phi) \quad (2.3.13)$$

olarak yazılabilir. Bu değer (2.3.12) denkleminde yerine yazılıp, her iki tarafı $\sin^2 \theta / \Theta_J^K \Phi_K$ ile çarpılırsa

$$\frac{1}{\Theta_J^K(\theta)} \sin \theta \frac{d}{d\theta} \left(\sin \theta \frac{d\Theta_J^K(\theta)}{d\theta} \right) + J(J+1) \sin^2 \theta = \frac{-1}{\Phi_K(\phi)} \frac{d^2 \Phi_K(\phi)}{d\phi^2} \quad (2.3.14)$$

elde edilir. Bu denklemin, bağımsız değişkenler, θ ve ϕ in tüm değerleri için sağlanabilmesi ancak her iki tarafın aynı sabite eşit olması gerekir. Bu sabiti K^2 olarak alınırsa, θ değişkenine bağlı denklem:

$$\frac{1}{\sin \theta} \frac{d}{d\theta} \left(\sin \theta \frac{d}{d\theta} \right) \Theta_J^K(\theta) + \left[J(J+1) - \frac{K^2}{\sin^2 \theta} \right] \Theta_J^K(\theta) = 0 \quad (2.3.15)$$

olarak bulunur. Bu denklem legendre diferansiyel denklemdir ve çözümleri asosiyel legendre polinomları cinsinden

$$\Theta_J^K(\theta) = P_J^K(\cos \theta) \quad (2.3.16)$$

(2.3.14) denkleminin ϕ 'ye bağlı kısmı ise basitçe

$$\frac{d^2 \Phi_K(\phi)}{d\phi^2} = -K^2 \Phi_K(\phi) \quad (2.3.17)$$

olur ve çözümleri normalize edilmiş halde

$$\Phi_K(\phi) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{iK\phi} \quad (2.3.18)$$

ile verilir. Böylece açısal momentum operatörünün z bileşeni için özdeğer denklemi

$$\hat{J}_z \Phi_K(\phi) = \hbar K \Phi_K(\phi) \quad (2.3.19)$$

olur. Benzer bağıntılar \hat{j}^2 ve \hat{j}_z operatörleri içinde yazılabilir. Seçilen referans sistemine göre

bu iki operatörün özdeğerleri sırasıyla $\hbar^2 j(j+1)$ ve $\hbar K$ değerlerine eşittir.

2.4. Basamak Operatörler ve Komütatiflik Kavramı

$\hat{J}^2, \hat{j}^2, \hat{J}_z$ ve \hat{j}_z operatörlerinin özdeğerleri yerine yazıldığında, yörünge açısal momentum operatörü

$$\hat{l}^2 = \hbar^2 J(J+1) + \hbar^2 j(j+1) - 2\hbar^2 K^2 - 2(J_x j_x + J_y j_y) \quad (2.4.1)$$

olarak ifade edilebilir. Yükselme ve alçatma operatörleri

$$\begin{aligned} J_+ &= J_x + iJ_y & \text{ve} & \quad j_+ = j_x + ij_y & \text{(Yükseltme Operatörleri)} \\ J_- &= J_x - iJ_y & \text{ve} & \quad j_- = j_x - ij_y & \text{(Alçatma Operatörleri)} \end{aligned}$$

olarak tanımlanırsa

$$\begin{aligned} (J_x j_x + J_y j_y) &= (J_+ - iJ_y)(j_+ - ij_y) + [-i(J_+ - J_x)] \cdot [-i(j_+ - j_x)] \\ (J_x j_x + J_y j_y) &= (J_+ j_- + J_- j_+) - (J_x j_x + J_y j_y) \\ 2(J_x j_x + J_y j_y) &= (J_+ j_- + J_- j_+) \end{aligned} \quad (2.4.2)$$

şeklinde olur. Böylece, A+BC sistemine için Hamiltonian ifadesi

$$\begin{aligned} \hat{H} &= \frac{-\hbar^2}{2\mu_{A-BC}} \frac{\partial^2}{\partial R^2} - \frac{\hbar^2}{2\mu_{BC}} \frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{\hbar^2 J(J+1)}{2\mu_{A-BC} R^2} + \left(\frac{1}{2\mu_{A-BC} R^2} + \frac{1}{2\mu_{BC} r^2} \right) \hbar^2 j(j+1) - \frac{2\hbar^2 K^2}{2\mu_{A-BC} R^2} \\ &\quad - \frac{[J_+ j_- + J_- j_+]}{2\mu_{A-BC} R^2} + V(R, r, \theta) \end{aligned} \quad (2.4.3)$$

olarak elde edilir [4,5,53]. Schrödinger denklemini çözümünü bir basamak daha basitleştirmek için (2.4.3) denklemdeki basamak operatörlerinin de özdeğerlerini bulmak gerekir. Basamak

operatörleri

$$J_+ = J_x + iJ_y \text{ ve } \hat{J}_- = \hat{J}_x - i\hat{J}_y$$

şeklinde tanımlandığından bu iki operatör çarpılırsa,

$$\begin{aligned} \hat{J}_- \hat{J}_+ &= J_x^2 + J_y^2 - iJ_x J_y - iJ_y J_x \\ &= J_x^2 + J_y^2 - i[J_x, J_y] \end{aligned} \quad (2.4.4)$$

şeklinde elde edilir. Komutasyon bağıntılarından (2.4.4) denklemindeki komutatörünün değeri

$$[J_x, J_y] = i\hbar J_z$$

olarak bulunur. Bu değer yerine yazılıp, denkleme \hat{J}_z^2 eklenip çıkarılırsa

$$\hat{J}_- \hat{J}_+ = \hat{J}^2 - \hat{J}_z^2 + \hbar \hat{J}_z \quad (2.4.5)$$

elde edilir. Benzer şekilde bu basamak operatörleri yer değiştirdiği zaman ise,

$$\hat{J}_+ \hat{J}_- = \hat{J}^2 - \hat{J}_z^2 - \hbar \hat{J}_z \quad (2.4.6)$$

olur. Böylece, $[\hat{J}_+, \hat{J}_-] = \hat{J}_+ \hat{J}_- - \hat{J}_- \hat{J}_+ = 2\hbar \hat{J}_z$ olarak bulunur. \hat{J}^2 operatörü için özdeğer denklemi, $\hat{J}^2 \Phi = \alpha \Phi$ olarak ifade edilirse, \hat{J}^2 operatörü ile komütatif olan \hat{J}_+ operatörünün bu denklem üzerindeki etkisi

$$\hat{J}_+ \hat{J}^2 \phi = \alpha \hat{J}_+ \phi$$

benzer şekilde,

$$\hat{J}_- \hat{J}^2 \phi = \alpha \hat{J}_- \phi$$

olur. \hat{J}^2 operatörü açısal momentumun x ve y bileşenleri ile komütatif olduğu için \hat{J}_+ operatörü ile de komütatif olur ve

$$\hat{J}^2(\hat{J}_+ \phi) = \alpha(\hat{J}_+ \phi) \quad (2.4.7)$$

şeklinde yer değiştirebilir ve \hat{J}^2 operatörünün öz fonksiyonu $\hat{J}_+ \phi$ olur. Benzer şekilde \hat{J}_z operatörünün özdeğer denklemini

$$\hat{J}_z \phi = \beta \phi$$

olarak düşünülüp, \hat{J}_+ operatörü her iki tarafa uygulanırsa

$$\hat{J}_+ \hat{J}_z \phi = \beta \hat{J}_+ \phi \quad (2.4.8)$$

olur. Komütatiflik bağıntısından yararlanılırsa,

$$\begin{aligned} [\hat{J}_z, \hat{J}_+] &= \hat{J}_z \hat{J}_+ - \hat{J}_+ \hat{J}_z = [\hat{J}_z, \hat{J}_x] + i[\hat{J}_z, \hat{J}_y] \\ &= i\hbar(\hat{J}_y - i\hat{J}_x) = \hbar \hat{J}_+ \end{aligned} \quad (2.4.9)$$

olur. Bu denklemden

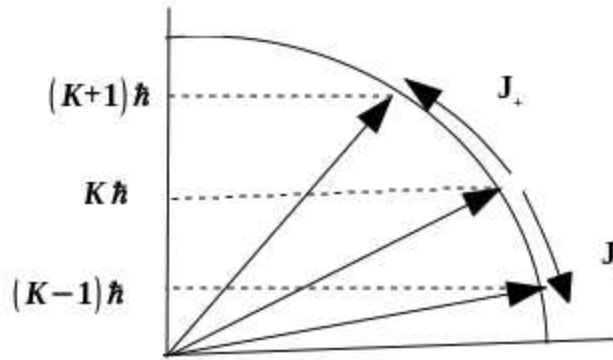
$$\hat{J}_+ \hat{J}_z = \hat{J}_z \hat{J}_+ - \hbar \hat{J}_+$$

olarak bulunur. Böylece özdeğer denklemini,

$$\begin{aligned} (\hat{J}_z \hat{J}_+ - \hbar \hat{J}_+) \phi &= \beta \hat{J}_+ \phi \\ (\hat{J}_z - \hbar) \hat{J}_+ \phi &= \beta \hat{J}_+ \phi \end{aligned}$$

$$\hat{J}_z(\hat{J}_+ \phi) = (\beta + \hbar) \hat{J}_+ \phi \quad (2.4.10)$$

olduğu görülür. Bu denklemde β , $\hbar K$ dir. Böylece, \hat{J}_z operatörünün normalize edilmemiş özfonksiyonun $\hat{J}_+ \phi$ ve özdeğerinin de $(K+1)\hbar$ olduğu görülür. Alçaltma operatörü kullanıldığı zaman ise özfonksiyonun $\hat{J}_- \phi$ ve özdeğerinin de $(K-1)\hbar$ olduğu görülür. Şekil 2.6 da gösterildiği gibi \hat{J}_+ operatörünün yükseltme operatörü olarak adlandırılmasının sebebi, ϕ fonksiyonu için \hat{J}_z operatörünün özdeğeri $K\hbar$ iken, $\hat{J}_+ \phi$ özfonksiyonu için \hat{J}_z operatörünün özdeğerinin $(K+1)\hbar$ olmasıdır. Benzer şekilde $\hat{J}_- \phi$ özfonksiyonu kullanıldığında ise \hat{J}_z operatörünün özdeğeri $(K-1)\hbar$ dir.



Şekil 2.6. Basamak operatörlerin etkisi

$\hat{J}_+ \phi_K$ özfonksiyonu ϕ_{K+1} ile orantılıdır. Bu orantı sabitine c_+ dersek, $\hat{J}_+ \phi_K = c_+ \phi_{K+1}$ şeklinde bir öz değer denklemi olur. Bu özdeğeri belirlemek için Hermityen operatör tanımını kullanmak gerekir:

$$\int f \hat{J}_- g d\tau = \int f (\hat{J}_x - i \hat{J}_y) g d\tau = \int g (\hat{J}_x^* - i \hat{J}_y^*) f d\tau$$

Hermityen operatör tanımı aracılığıyla normalize edilmiş ϕ_K dalga fonksiyonları kullanılarak,

$$\begin{aligned}
(c_+)^2 \int \phi_{K+1}^* \phi_{K+1} d\tau &= \int (\hat{J}_+ \phi_K) (\hat{J}_+ \phi_K)^* d\tau \\
&= \int \phi_K^* \hat{J}_- \hat{J}_+ \phi_K d\tau = \int \phi_K^* (\hat{J}^2 - \hat{J}_z^2 + \hbar \hat{J}_z) \phi_K d\tau \\
&= J(J+1)\hbar^2 - K^2\hbar^2 + K\hbar^2 \\
c_+ &= \hbar \sqrt{J(J+1) - K(K-1)} \\
\hat{J}_+ \phi_K &= \hbar \sqrt{J(J+1) - K(K-1)} \phi_{K+1}
\end{aligned} \tag{2.4.11}$$

denklemleri elde edilir. Aynı durum $\hat{J}_- \phi_K = c_- \phi_{K-1}$ özdeğer denklemi için de uygulanırsa,

$$\begin{aligned}
(c_-)^2 \int \phi_{K-1}^* \phi_{K-1} d\tau &= \int (\hat{J}_- \phi_K) (\hat{J}_- \phi_K)^* d\tau \\
&= \int \phi_K^* \hat{J}_+ \hat{J}_- \phi_K d\tau = \int \phi_K^* (\hat{K}^2 - \hat{L}_z^2 - \hbar \hat{J}_z) \phi_K d\tau \\
&= J(J+1)\hbar^2 - K^2\hbar^2 - K\hbar^2 \\
c_- &= \hbar \sqrt{J(J+1) - K(K+1)} \\
\hat{J}_- \phi_K &= \hbar \sqrt{J(J+1) - K(K+1)} \phi_{K-1}
\end{aligned} \tag{2.4.12}$$

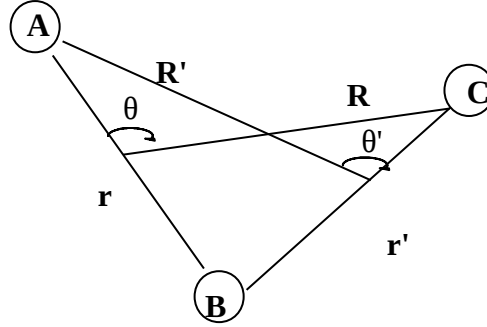
şeklinde olur. Denklem (2.4.11) ve denklem (2.4.12)'e dikkatli bakıldığında, c_+ özdeğeri, $\hat{J}_- \hat{J}_+$ operatörlerin çarpımının beklenen değerinin kareköküdür. c_- ise özdeğeri, $\hat{J}_+ \hat{J}_-$ operatörlerin çarpımının beklenen değerinin kareköküdür. Benzer şekilde bütün işlemler j operatörü ile ilgili yükseltme ve alçaltma operatörü için de yazılabilir. Basamak operatörlerin bu etkisi denklem (2.4.3) e uygulandığında Hamiltonyen operatörü

$$\begin{aligned}
\hat{H} &= \frac{-\hbar^2}{2\mu_{A-BC}} \frac{\partial^2}{\partial R^2} - \frac{\hbar^2}{2\mu_{BC}} \frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{\hat{J}^2}{2\mu_{A-BC} R^2} + \left(\frac{1}{2\mu_{A-BC} R^2} + \frac{1}{2\mu_{BC} r^2} \right) \hat{J}_z^2 - \frac{2\hbar^2 K^2}{2\mu_{A-BC} R^2} \\
&\quad - \frac{[(J(J+1) - K(K+1)) \cdot (j(j+1) - K(K+1))^{1/2} + (J(J+1) - K(K-1)) \cdot (j(j+1) - K(K-1))^{1/2}]}{2\mu_{A-BC} R^2} \\
&\quad + V(R, r, \theta)
\end{aligned} \tag{2.4.13}$$

olarak elde edilir [5].

3. REAKTİF A+BC SİSTEMİ İÇİN BAŞLANGIÇ DALGA FONKSİYONU

Zamana bağlı Schrödinger denklemi bir başlangıç değer problemidir. Yani, bir kuantum mekaniksel sistemin herhangi bir t anındaki durumu biliniyorsa, diğer zamanlardaki durumları Schrödinger denklemi çözülerek belirlenebilir. Reaksiyon giriş kanalı olan $A+BC$ sisteminin asimptotik bölgesinden başlar ve $AB+C$ çıkış kanalı asimptotik bölgesine kadar devam eder. Başlangıç dalga fonksiyonunun reaksiyonun reaktant bölgesindeki atomların ve moleküllerin bütün başlangıç kuantum durumlarını içermesi gerekir. Başlangıç dalga fonksiyonu en uygun giriş kanalı ($A+BC$) Jacobi koordinatları cinsinden ifade edilir. Giriş ve ürün kanalı Jacobi koordinatları Şekil 3.1 de verilmiştir.



Şekil 3.1. Giriş kanalı (R', r', θ') ve çıkış kanalı (R, r, θ) Jacobi koordinatları.

Giriş ve çıkış kanalı Jacobi koordinatları arasında vektörel olarak,

$$\begin{pmatrix} R \\ r \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} a_2 & a_3 \\ a_0 & a_1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} R' \\ r' \end{pmatrix} \quad (3.1)$$

bağıntısı mevcuttur. Burada,

$$a_0=1 \quad a_1=\frac{-m_C}{m_C+m_B} \quad a_2=\frac{-m_A}{m_A+m_B} \quad a_3=a_1 \times a_2 - 1$$

olur. Denklem (3.1) in skaler formu ise,

$$\begin{aligned} r^2 &= a_0 R'^2 + (a_1 r')^2 + 2 a_1 R' r' \cos \theta' \\ R^2 &= a_2 R'^2 + (a_3 r')^2 + 2 a_2 a_3 R' r' \cos \theta' \\ R r \cos \theta &= a_2 R' r'^2 + a_1 a_3 r'^2 + (a_1 a_2 + a_3) R' r' \cos \theta' \end{aligned} \quad (3.2)$$

şeklinde ifade edilir.

$A+BC$ sistemi için başlangıç dalga fonksiyonunu gelen atomun öteleme hareketini tanımlayan bir bileşen ile hedef molekülün titreşim ve dönme hareketlerini tanımlayan bileşenlerin çarpımından ibarettir. Uzay merkezli referans sistemine göre başlangıç dalga fonksiyonu

$$\Phi^{JM,P}(R',r',\theta',t=0)=\sum_K D_{MK}^{JP'}(\Omega')\Psi_{v_0j_0}^{J,K}(R',r',\theta',t=0) \quad (3.3)$$

olarak ifade edilir [54-62]. Burada $D_{MK}^{JP'}(\Omega')$ Wigner dönme matrisi, M ve K sırasıyla \hat{J} operatörünün uzay merkezli ve cisim merkezli referans sistemine göre z eksenini üzerindeki iz düşümü kuantum sayılarıdır. $\Psi_{v_0j_0}^{J,K}(R',r',\theta',t=0)$ ise cisim merkezli referans sisteminde başlangıç dalga fonksiyonu olup

$$\Psi_{v_0j_0}^{JK}(R',r',\theta',t=0)=G(R')\phi_{v_0j_0}(r')Y_{j_0K}(\theta') \quad (3.4)$$

şeklinde ifade edilir. Burada $G(R')$ gelen atomun öteleme hareketini, $\phi_{v_0j_0}(r')$ hedef molekülünün titreşim hareketini ve $Y_{j_0K}(\theta')$ ise dönme hareketini temsil eden küresel harmoniklerdir. Küresel harmonikler normalize edilmiş asosiye Legendre polinomları

cinsinden

$$Y_{j_0 K}(\theta') = P_{j_0}^K(\cos \theta') = (1 - \cos \theta')^{2^{K/2}} \frac{d^{|K|}}{d \cos \theta'^{|K|}} P_l(\cos \theta') \quad (3.5)$$

ile verilir. Burada

$$P_l(\cos \theta') = \frac{1}{2^j j!} \frac{d^j}{d \cos \theta'^j} (\cos^2 \theta' - 1)^j$$

bağıntısı ile hesaplanan Legendre polinomlarıdır. Titreşim dalga fonksiyonu iki atomlu molekül için zamandan bağımsız Schrödinger denklemi

$$\left\{ \frac{-\hbar^2}{2\mu_{BC}} \frac{d^2}{dr'^2} + U(r') \right\} \phi_{vj}(r') = \epsilon_{vj} \phi_{vj}(r') \quad (3.6)$$

çözülerek hesaplanır. Bunun için Fourier Grid Hamiltonyen metodu (FGH) kullanılabilir [63-65]. Zamana bağlı kuantum dinamiğinde dalga paketinin çok geniş yayılım zamanları için yayılımının sağlanması gerekir. Dalga paketi, zaman yayılımı boyunca genişler ve bundan dolayı çok geniş grid uzaylarının kullanımını gerektirir. Ancak eğer başlangıç dalga fonksiyonu uygun bir biçimde seçilirse, dalga fonksiyonunun hızlı genişlemesi engellenip daha küçük grid'lerin kullanımı sağlanabilir. Son yıllarda, yayılım boyunca şeklini muhafaza ettiği için Gaussiyen tipi fonksiyonlar seçilmiştir. Dalga fonksiyonunun öteleme kısmı Gaussiyen formda

$$G(R') = \left(\frac{8\alpha}{\pi} \right)^{\frac{1}{4}} e^{-\alpha(R'-R'_0)^2} e^{-ik_0(R'-R'_0)} \quad (3.7)$$

olarak ifade edilmektedir. Burada $e^{-ik_0(R'-R'_0)}$ terimi dalga fonksiyonuna bir başlangıç momentumu kazandırmak için yazılmıştır. Ancak yapılan çalışmalarda Gaussian fonksiyonunun çok düşük ve çok yüksek enerjilere karşılık gelen uçlarının hesaba katılması için nisbeten geniş grid aralıklarının gerektiği sonucuna varılmıştır. Bu nedenle son yıllarda Hankel ve diğ. [64] tarafından önerilen sinc-Gausiyen tipi bir dalga fonksiyonu kullanılmaktadır. Sinc tipi dalga fonksiyonu

$$G(R') = \frac{1}{\sqrt{\alpha\pi}} e^{-ik_0(R'-R'_0)} e^{-\beta(R'-R'_0)^2} \frac{\sin(\alpha(R'-R'_0))}{R'-R'_0} \quad (3.8)$$

olarak ifade edilmektedir. Bu fonksiyon $\hbar k$ ortalama momentumu ile ilerleyen bir Gausiyen dalga paketini göstermektedir. Bu momentuma karşılık gelen kinetik enerji $K_{öteleme} = \hbar^2 k^2 / 2 \mu_{A-BC}$ ile verilir ve Heisenberg belirsizlik prensibine göre dalga paketi bir momentum ve dolayısıyla enerji aralığına sahiptir. Enerji bir hareket sabitidir. Dolayısıyla belirli enerji değerlerine sahip her bir dalga paketi bileşeni dalga paketinde farklı enerjilere sahip diğer bileşenlerden bağımsız olarak saçılır. Zamana bağlı reaktif saçılma teorisinde dalga paketinin bu farklı enerjili bileşenlerine ne olduğunu görmek için asimptotik dalga paketi analiz edilir. Reaksiyon olasılıklarını hesaplayabilmek için orijinal dalga paketinin aynı özel enerji değerlerine sahip bileşenlerini bilmek gerekir. Başlangıç dalga paketinin özel bir momentuma veya enerji değerine karşılık gelen bileşeni başlangıç dalga fonksiyonunun Fourier bileşeni alınarak hesaplanır. Gausiyen dalga fonksiyonunun Fourier dönüşümü

$$g(k) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{R'=0}^{\infty} e^{-ikR'} \Phi(R') dR' \quad (3.9)$$

olarak ifade edilmektedir. Reaktif saçılma problemlerinde çıkış kanalının asimptotik bölgesinde saçılma ile ilgili bütün bilgileri ihtiva eden dalga fonksiyonu en kolay çıkış

kanalının koordinatları cinsinden ifade edilir. Dolayısıyla, dalga fonksiyonunun herhangi bir zamanda, çıkış kanalı koordinatlarına dönüştürülmesi gerekir. Bu dönüşüm giriş ve çıkış Jakobi koordinatları uzayda aynı noktayı göstermek kaydıyla

$$\psi(R, r, \cos \theta, t=0) = \left[\frac{Rr}{R'r'} \psi(R', r', \cos \theta', t=0) \right] \quad (3.10)$$

bağıntısıyla yapılabilir. Ancak pratikte bu dönüşüm analitik olarak yapılmakta ve başlangıç dalga fonksiyonu doğrudan çıkış kanalı Jakobi koordinatları cinsinde de hesaplanabilmektedir.

4. ZAMANA BAĞLI SCHRÖDINGER DALGA DENKLEMİNİN ÇÖZÜMÜ

4.1. Dalga Paketi Yayılımı

Serbest radikaller arasındaki kimyasal reaksiyonlar genellikle femtosaniye (10^{-15} s) mertebesindeki çok küçük zaman diliminde oluştukları için reaksiyon hakkında gerekli olan bilgilerin deneysel olarak ölçülmesi oldukça güçtür. Bu nedenle reaksiyon dinamiğinde zamanı içeren çözümlerin elde edildiği teorik çalışmalar oldukça önemlidir. Ayrıca dalga fonksiyonunun zamana bağlı olarak hesaplanması zamandan bağımsız çözümlere göre ek bilgiler içerir. Zaman ve enerji uzayları birbirlerinin tersi olduklarından zamana bağlı çözümler enerji açısından ilave bilgileri içerir. Örneğin; zamandan bağımsız dalga fonksiyonu bir tek enerji değerine karşılık gelirken, zamana bağlı dalga fonksiyonu belli bir enerji aralığını kapsar.

Zamana bağlı kuantum metodu bir başlangıç değer problemi olan zamana bağlı Schrödinger denkleminin çözümüne dayanmaktadır. Zamana bağlı Schrödinger denkleminin tek bir çözümü bütün enerji aralığındaki kuantum mekaniksel bilgileri verir. Ancak, zamandan bağımsız kuantum metodunda zamandan bağımsız Schrödinger denklemi her bir çarpışma enerjisi için ayrı ayrı çözülmesi gerekir. Zamana bağlı kuantum metodunda, zamandan bağımsız hesaplamalarda karşılaşılan büyük matrislerin köşegen hale getirilmeleri gerekmediğinden ağır atomları içeren kuantum mekaniksel sistemlere uygulanması oldukça kolaydır. Zamana bağlı Schrödinger denkleminin bir başlangıç değer problemi olması problemin çözümünün sadece başlangıç dalga fonksiyonunun belirlenmesi ve bu dalga fonksiyonunun potansiyel enerji yüzeyi üzerinde yayılımının sağlanması anlamındadır.

Ürün Jacobi koordinatları cinsinden zamana bağlı Schrödinger dalga denklemi,

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi(R, r, \theta, t) = \hat{H} \psi(R, r, \theta, t) \quad (4.1.1)$$

olarak yazılabilir. Eğer Hamiltonian operatörü zamandan bağımsız ise, bu denklemin çözümü,

$$\psi(R, r, \theta, t + \tau) = e^{-i\hat{H}\tau/\hbar} \psi(R, r, \theta, t) \quad (4.1.2)$$

şeklinde yazılır. Bu denklem t zamanındaki fonksiyon ile $t + \tau$ zamanındaki fonksiyon arasındaki ilişkiyi verir.

Bu denklemi anlayabilmek için üstel ifadeyi Taylor serisindeki üstel açılımla değerlendirilir [66]:

$$e^{-i\hat{H}\tau/\hbar} \psi = \left\{ 1 - (i\hat{H}\tau/\hbar) - \frac{1}{2!} (i\hat{H}\tau/\hbar)^2 - \frac{i}{3!} (i\hat{H}\tau/\hbar)^3 + \frac{1}{4!} (i\hat{H}\tau/\hbar)^4 \dots \right\} \psi \quad (4.1.3)$$

Reaksiyon dinamiğinin kuantum mekaniksel incelenmesinde zamana bağlı Schrödinger denkleminin çok küçük zaman adımları kullanılarak geniş yayılım zamanı için çözülmesi gerekir. Bu serinin yakınsaması için ihtiyaç duyulan yayılım teriminin fazla olması, her bir zaman adımında gerekli olan işlemci zamanının artmasına sebep olur. Eğer açılımdaki yüksek dereceli terimler ihmal edilirse, bu durum, her zaman adımında bir miktar hata payı oluşturur ve yayılım zamanı artmasıyla bu hata payları artar. Bu serinin pratikte kullanılması oldukça güç olmasına rağmen, zamana bağlı Schrödinger denkleminin çözümünün Hamiltonian operatörünün defalarca dalga fonksiyonu ile çarpımını göstermesi, zamana bağlı Schrödinger denklemini çözmek için ihtiyaç duyulan durumu belirtiyor. Zamana bağlı Schrödinger denklemini çözmek için günümüzde birçok metot geliştirilmiştir [14-16]. Geliştirilen bu teknikler vasıtasıyla, inelastik saçılma, reaktif saçılma ve foto-ayırışma gibi kuantum mekaniğinin önemli birçok problemi zamana bağlı olarak incelenebilmektedir [54]. Bu çalışmada sadece Chebyshev polinomları cinsinden açılım metodu ile reel dalga paketi metodu anlatılmıştır.

4.1.1. Chebyshev Polinomları Açılım Metodu

Kosloff [8,16], üstel ifadeyi Taylor serisindeki açılımı yerine, bu yayılım işlemini bir Chebyshev serisinde yaymayı önerdi. Chebyshev polinomları cinsinden yayılımı,

$$e^{\frac{-i\hat{H}t}{\hbar}} \approx \sum_{n=0}^N a_n P_n\left(\frac{-i\hat{H}t}{\hbar}\right) \quad (4.1.1.1)$$

şeklinde olur. Chebyshev polinomları argümanları $[-1, 1]$ aralığında değerler aldığından tanımlı olur. Bu şartı sağlamak için Hamiltonian operatörü, özdeğer aralığı $[-1, 1]$ olacak şekilde normalize edilir. Böylece normalize edilmiş Hamiltonian operatörü,

$$\hat{H}_{norm} = \frac{(\hat{H} - \bar{E})}{\Delta E} \quad (4.1.1.2)$$

olarak yazılır. Burada,

$$\Delta E = \frac{E_{mak} - E_{min}}{2} \quad \bar{E} = \frac{E_{mak} + E_{min}}{2}; \quad E_{mak} = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2m \Delta x^2} + V_{mak} \quad E_{min} = V_{min}$$

şeklinde ifade edilir. Bu durumda exponansiyel açılım,

$$e^{\frac{-i\Delta t \hat{H}}{\hbar}} = e^{\frac{-i\Delta t - E}{\hbar}} \sum_{n=0}^N C_n J_n(\Delta E \Delta t / \hbar) S_n(-i\hat{H}_{norm}) \quad (4.1.1.3)$$

şeklinde yapılabilir. Burada $S_n(-i\hat{H}_{norm})$, kompleks Chebyshev polinomları, $J_n(\Delta E \Delta t / \hbar)$ ise, birinci dereceden Bessel fonksiyonları ve C_n

$$C_0 = 1, n=0$$

$$C_n = 2, n>1$$

şeklinde tanımlanan açılım katsayılarıdır. Kompleks Chebyshev polinomları tekrarlama bağıntısı yoluyla,

$$S_n(-i\hat{H}_{norm}) = -2i\hat{H}_{norm}S_{n-1}(-i\hat{H}_{norm}) + S_{n-2}(-i\hat{H}_{norm}) \quad (4.1.1.4)$$

şeklinde elde edilir. Tekrarlama bağıntısının işleyebilmesi için ilk iki değerinin bilinmesi gerekir:

$$S_0(-i\hat{H}_{norm}) = 1 \quad \text{ve} \quad S_1(-i\hat{H}_{norm}) = -i\hat{H}_{norm}$$

Chebyshev polinomları açılım terim sayısı N , eğer $\Delta E \Delta t / \hbar$ değerinden büyük seçilirse, Bessel fonksiyonları üstel olarak azalarak $n = (\Delta E \Delta t / \hbar)$ değerinde sifıra gittiğinden bu seri kolaylıkla yakınsamaktadır. Bu yakınsama, Taylor serisindeki yakınsamadan çok daha hızlıdır. Ayrıca bu metot, dalga fonksiyonun sonlu grid noktalarından yansımaları engellemek için kompleks yok edici potansiyelin kullanılmasına izin verir. Her yayılım için ortaya çıkan hata miktarı bütün enerji aralığı üzerine eşit olarak dağılmaktadır. Ancak, metot ağır atom içeren sistemlere uygulandığında, enerji aralığı artacağı için, açılımdaki terim sayısı da artacaktır. Bu sebeple, metodu ağır sistemlere uygulamak oldukça zordur [67-70].

4.1.2. Reel Dalga Paketi Yayılım Metodu

Zamana bağlı Schrödinger dalga denkleminin çözümünde, son yıllarda yaygın olarak kullanılan, ve sadece dalga fonksiyonun reel kısmının kullanılmasına Reel Dalga Paket metodu Gray ve Balint-Kurti tarafından geliştirilmiştir [6]. Dalga fonksiyonun sadece reel kısmının kullanılması, sayısal uygulamalarda karşılaşılan matrislerin boyutlarının azalmasını sağladığı gibi yayılım zamanını da büyük oranda düşürmektedir. Reel dalga paketi metoduna

göre denklem (4.1.2),

$$\psi(R, r, t + \tau) = \left[\cos\left[\frac{\hat{H}t}{\hbar}\right] - i \sin\left[\frac{\hat{H}t}{\hbar}\right] \right] \psi(R, r, t) \quad (4.1.2.1)$$

olarak trigonometrik şekilde yazılabilir. Benzer şekilde t anındaki dalga fonksiyonu da $t - \tau$ anındaki dalga fonksiyonu cinsinden,

$$\psi(R, r, t - \tau) = \left[\cos\left[\frac{\hat{H}t}{\hbar}\right] + i \sin\left[\frac{\hat{H}t}{\hbar}\right] \right] \psi(R, r, t) \quad (4.1.2.2)$$

şeklinde yazılır. Bu iki denklem taraf tarafa toplanırsa,

$$\psi(R, r, t + \tau) = -\psi(R, r, t - \tau) + 2 \cos\left[\frac{\hat{H}\tau}{\hbar}\right] \psi(R, r, t) \quad (4.1.2.3)$$

elde edilir. Bu tekrarlama bağıntısı kompleks bir ifade içermediğinden $\psi(R, r, t + \tau)$ dalga fonksiyonu reel bir fonksiyondur. Ancak, denklem trigonometrik ifade içerdiği için bu haliyle kullanılması zordur ve bu zorluğun üstesinden gelmek için Hamiltonian operatörü,

$$f(\hat{H}_s) = \frac{-\hbar}{\tau} \cos^{-1}(\hat{H}_s) \quad (4.1.2.4)$$

olarak yeniden tanımlanır. Böylece çözüm fonksiyonu, yeniden düzenlenirse,

$$\psi(R, r, t + \tau) = -\psi(R, r, t - \tau) + 2 \hat{H}_s \psi(R, r, t) \quad (4.1.2.5)$$

elde edilir. Kuantum mekaniğinde, dalga fonksiyonun sanal kısmının, dinamiksel değişkenlere karşılık gelen operatörlerin ölçülebilir değerleri üzerinde doğrudan bir etkisi yoktur. Bu nedenle yukarıdaki denklemlerden dalga fonksiyonun sanal kısmı çıkarılabilir. Dalga fonksiyonun reel ve sanal kısımları, sırasıyla,

$$q = R(\psi) \quad \text{ve} \quad p = Im(\psi)$$

olmak üzere dalga fonksiyonun reel kısmı cinsinden yayılım şeması

$$q(R, r, t + \tau) = -q(R, r, t - \tau) + 2\hat{H}_s q(R, r, t) \quad (4.1.2.6)$$

olarak yazılabilir. Dalga fonksiyonun koordinat aralığı sonlarından yansımaları engellemek için kullanılan yok edici potansiyel dikkate alındığında yayılım şeması,

$$q_{n+1} = \hat{A}(-\hat{A}q_{n-1} + 2\hat{H}_s q_n) \quad (4.1.2.7)$$

olarak yazılabilir. Burada $n=1,2,\dots,N$ olmak üzere tekrarlama basamağıdır. \hat{A} dalga fonksiyonun koordinat aralığını sonlarında yansımaları engellemek için kullanılan yok edici potansiyeldir. Tekrarlama bağıntısını başlatmak için ilk iki değer bilinmesi gerekir ve bu değerler,

$$q_0 = R[\psi(R, r, t)] \quad q_1 = \hat{A}(\hat{H}_s q_0 - \sqrt{1 - \hat{H}_s^2} p_0) \quad (4.1.2.8)$$

olarak yazılır. Buradaki \hat{H}_s ;

$$\hat{H}_s = a_s \hat{H} + b_s \quad (4.1.2.9)$$

şeklinde ölçeklendirilir. Burada $a_s = 2/\Delta E$ ve $b_s = -1 - a_s E_{min}$ ile verilir. Denklem (4.1.2.7)'e bakıldığında Hamiltonian operatörünün dalga fonksiyonu üzerinde sadece bir kez etkisi görülmektedir. Bu durum, elde edilmek istenilen kuantum mekaniksel büyüklüklere ulaşmada zaman açısından büyük avantaj sağlar.

4.2. Hamiltonian Operatörünün Dalga Fonksiyonu Üzerindeki Etkisi

Hamiltonian operatörünün dalga paketi üzerindeki etkisini hesaplamak için dalga fonksiyonunun uygun grid noktalarında gösterilmesi gerekir [72]. Bu amaçla, radyal değişkenler için düzenli koordinat grid noktaları ve açılal değişkenler için ise Gauss-Legendre grid noktaları kullanılır [73].

Radyal kinetik enerji operatörü momentum uzayında bir lokal çarpım operatörüdür:

$$\langle k' | \hat{K} | k \rangle = \frac{\hbar^2 k^2}{2\mu} \delta(k - k') \quad (4.2.1)$$

Bu nedenle R ve r cinsinden ifade edilen Radyal kinetik enerji operatörlerinin dalga fonksiyonu üzerindeki etkisi, Kosloff [66,69] tarafından önerildiği kesikli Fourier dönüşüm tekniği yardımıyla momentum uzayında hesaplanabilir. Örneğin saçılma koordinatı R cinsinden ikinci dereceden bir diferansiyel olan kinetik enerji operatörünün etkisi,

$$\frac{-\hbar^2}{2\mu_R} \frac{\partial^2}{\partial R^2} \psi^{JK}(R, r, \theta, t) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{k_R=-\infty}^{\infty} e^{ik_R R} \left(\frac{\hbar^2 k_R^2}{2\mu_R} \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-ik_R R} \psi^{JK}(R, r, \theta, t) dR \right) dk_R \quad (4.2.2)$$

şeklinde hesaplanır. Burada ilk integralde Fourier dönüşümü, dalga fonksiyonunu R koordinat uzayından, k_R momentum uzayına, ikinci integralde de ters Fourier dönüşümü dalga

fonksiyonunu momentum uzayından tekrar koordinat uzayına dönüştürmektedir. Benzer şekilde r cinsinden radyal kinetik enerji operatörünün etkisi hesaplanabilir.

Açısal kinetik enerji operatörünün dalga fonksiyonu üzerindeki etkisini incelemek için, dalga fonksiyonu, bu operatörün öz fonksiyonu olan assosiyel Legendre polinomları cinsinden seriye açılır:

$$\psi^{JK}(R, r, \theta, t) = \sum_j \psi_j^{JK}(R, r, t) P_j^K(\theta) \quad (4.2.3)$$

Zamana bağlı kuantum metodunda dalga fonksiyonu bir açısal grid üzerinde tanımlanır. Açısal kinetik enerji operatörünün dalga fonksiyonu üzerindeki etkisi Light ve diğerleri [74,75] tarafından gösterilen kesikli değişken gösterimi (DVR) tekniği kullanılarak hesaplanabilir. DVR metodunda bütün K değerleri için aynı Gauss-Legendre açısal grid noktalarının seti kullanılır. Bu metotta dalga fonksiyonu grid üzerinde

$$\Phi^{JK}(R, r, \theta, t) = w_\alpha^{1/2} \psi^{JK}(R, r, \theta_\alpha, t) \quad (4.2.4)$$

olarak tanımlanır. Burada, $w_\alpha = \sin \theta_\alpha$, Gauss-Legendre ağırlık fonksiyonu olarak adlandırılır. Assosiyel Legendre polinomlarının baz fonksiyonu oldukları uzaya sonlu baz uzayı (FBR) denir. DVR tekniğinde, dalga fonksiyonu bir dönüşüm matrisi ile açısal uzaydan (DVR uzayı), j -uzayına (FBR uzayına) dönüştürülür. Dönüşüm matrisi

$$U_{\alpha,j}^K = w(\theta_\alpha)^{1/2} P_j^K(\cos \theta_\alpha) \quad (4.2.5)$$

olarak tanımlanır. Bu uzayda lokal bir çarpım operatörü olan açısal kinetik enerji operatörü ile çarpılır ve sonuç tekrar FBR uzayından DVR uzayına dönüştürülür. Benzer şekilde

Hamiltonian operatöründeki Centrifugal açısız kinteik enerji kısmı için ise aynı durum söz konusudur.

Potansiyel enerji operatörü koordinat uzayında bir lokal çarpım (diagonal) operatördür. Bu nedenle, potansiyel enerji operatörünün dalga fonksiyonu üzerindeki etkisi, doğrudan koordinat uzayı grid noktaları üzerinde potansiyel enerji fonksiyonunun aldığı değerler ile aynı grid noktaları üzerinde dalga fonksiyonunun değerinin çarpımını gerektirir.

4.3. Akı Analizi Metodu

Reel Dalga Paketi veya Chebyshev yayılım metotları ile zamana bağlı Schrödinger denklemi tekrarlanan zaman adımları ile çözülerek dalga paketinin potansiyel enerji yüzeyi üzerinde yayılımı sağlanır. Kuantum mekaniksel olarak potansiyel enerji yüzeyinin güçlü etkileşme bölgesinden yansiyarak reaktant kanalının asimptotik bölgesine ulaşan bileşenler ile güçlü etkileşme bölgesini aşarak ürün kanalının asimptotik bölgesine ulaşan bileşenler saçılma için gerekli bilgileri içermektedir.

Akı analizi metodunda, reaksiyonun giriş kanalında potansiyel enerji yüzeyinin güçlü etkileşme bölgesinden yansiyarak reaktant kanalının asimptotik bölgesine ulaşan bileşenleri incelenir. Bu bileşenler reaktif olmayan saçılma ile ilgili bilgileri vermektedir. Ürün kanalına geçilmediği için başlangıç dalga fonksiyonu giriş kanalı Jakobi koordinatları cinsinden yazılır ve zamana bağlı yayılım bu koordinatlar cinsinden yapılır. Ancak giriş kanalına geçilmediğinden ürün kuantum durumları ile ilgili saçılma bilgileri hesaplanamamakta ve sadece toplam reaksiyon olasılıkları hesaplanabilmektedir. Akı analizi metodunda giriş kanalının asimptotik bölgesinde bir analiz çizgisi seçilir ve her zaman adımında dalga paketi bu analiz çizgisi üzerinde analiz edilir [56].

Yukarıda anlatıldığı gibi herhangi bir t anındaki dalga fonksiyonu başlangıç dalga paketi cinsinden

$$\psi(R', r', \theta', t) = e^{-i\hat{H}t/\hbar} \psi(R', r', \theta', t=0) \quad (4.3.1)$$

olarak ifade edilir. Bu fonksiyonun Fourier dönüşümü, zamandan bağımsız ve enerjiye bağlı saçılan dalga fonksiyonunu verir:

$$\psi(R', r', \theta', E) = \frac{1}{a(E)} \int e^{iEt/\hbar} e^{-i\hat{H}t/\hbar} \psi(R', r', \theta', t=0) dt \quad (4.3.2)$$

Bu fonksiyonun, sistemi temsil eden, kompleks dalga fonksiyonu cinsinden ifadesi,

$$\psi(R', r', \theta', t) = \frac{1}{2\pi\hbar} \int e^{-iEt/\hbar} \psi(R', r', \theta', E) a(E) dE \quad (4.3.3)$$

olarak yazılır. Burada $a(E)$

$$a(E) = \langle \psi(R', r', \theta', E) | \psi(R', r', \theta', t=0) \rangle = -2\pi \frac{\sqrt{\mu_{A-BC}}}{\hbar k_{A-BC}} g(-k_{A-BC}) \quad (4.3.4)$$

olarak verililen saçılma genliğidir.

Belirli başlangıç kuantum durumlarına karşılık gelen reaktif olmayan reaksiyon ihtimaliyeti,

$$P_{\nu_a j_a}^{NR}(E) = \frac{\hbar}{\mu} \text{Im} \left[\langle \psi(R'_{anal}, r', \theta', E) | \frac{\partial \psi(R'_{anal}, r', \theta', E)}{\partial R} \rangle \right] \quad (4.3.5)$$

ile hesaplanır [55, 71]. Kuantum mekaniksel olarak herhangi bir başlangıç kuantum durumu için reaktif ve reaktif olmayan reaksiyon olasılığının toplamı, $P^R + P^{NR} = 1$ dir. Böylece herhangi bir başlangıç kuantum durumu için toplam reaktif saçılma ihtimaliyetleri

elde edilebilir.

$$P_{v_0 j_0}^R = 1 - P_{v_0 j_0}^{NR} \quad (4.3.6)$$

4.4. Ürün Durumlarının Analizi

Bu metotta reaksiyonun potansiyel enerji yüzeyinin güçlü etkileşme bölgesini geçerek ürün kanalının asimptotik bölgesine ulaşan bileşenleri incelenir. Bu bileşenler reaktif saçılma ile ilgili bilgileri vermektedir. Ürün kanalına geçildiği için ürün kuantum durumları ile ilgili bütün saçılma bilgileri hesaplanabilmektedir. Bu metotta ürün kanalının asimptotik bölgesinde bir analiz çizgisi seçilir ve her zaman adımında dalga paketi bu analiz çizgisi üzerinde analiz edililerek zamana bağlı katsayılar hesaplanır. Böylece zamana bağlı katsayılar analiz çizgisi üzerinde dalga paketinin ürün molekülünün bütün titreşim ve dönme kuantum durumları üzerindeki iz düşümü alınarak

$$C_{v_0 j_0, K_0, v j K}^J(t) = \int \varphi_{v j}(r, \theta) \psi_{v_0 j_0, K_0, v j K}^J(R=R_\infty, r, \theta, t) dr d\theta \quad (4.4.1)$$

şeklinde hesaplanır. Bu katsayıların Fourier dönüşümü

$$A_{v_0 j_0, K_0, v j K}^J(E) = \frac{1}{2\pi} \int_0^\infty e^{iEt/\hbar} C_{v_0 j_0, K_0, v j K}^J(t) dt \quad (4.4.2)$$

enerjiye bağlı genlikleri verir. Enerjiye bağlı genlikler ise saçılma matrisinin elemanlarını vermektedir:

$$S_{v_0 j_0 K_0 \rightarrow v j K}^J(E) = \frac{-\hbar^2 a_s}{(1-E_s^2)^{1/2}} \left(\frac{k_f k_i}{\mu_{A-BC} \mu_{AB-C}} \right)^{1/2} e^{-ik_f R_\infty} \frac{2 A_{v_0 j_0, K_0, v j K}^J(E)}{g(-k_i)}$$

Burada, k_i ve k_f , sırasıyla, reaktant ve ürün kanallarında ilgili dalga vektörü bileşenleridir. μ_{A-BC} ve μ_{AB-C} ise sırasıyla, reaktant ve ürün kanallarında indirgenmiş küttedir. a_s Chebyshev polinomlarındaki enerji skalası parametresidir. $g(-k_i)$ ise $-k_i \hbar$ momentumlu başlangıç dalga paketinin bileşenleridir.

Reaktant ve ürünlerin son ve başlangıç kuantum durumlarına ve toplam enerjiye bağlı ve simetrik olan S saçılma matrisinin elemanlarının karesi, reaksiyon ihtimaliyetlerini verir.

$$P_{v_0 j_0 K_0 \rightarrow v j K}^J(E) = \left(S_{v_0 j_0 K_0 \rightarrow v j K}^J(E) \right)^2 \quad (4.4.3)$$

Burada, herhangi bir ürün titreşim durumu için ihtimaliyeti

$$P_{v_0 j_0 K_0 \rightarrow v K}^J(E) = \sum_j P_{v_0 j_0 K_0 \rightarrow v j K}^J(E) \quad (4.4.4)$$

şeklinde bulunabilir. Reaksiyon ihtimaliyetlerinin tüm ürün dönme ve titreşim durumları üzerinden toplamı, toplam reaksiyon ihtimaliyetini verir. Herhangi bir enerji değerinde toplam reaksiyon ihtimaliyeti

$$P_{v_0 j_0 K_0}^{JK}(E) = \sum_v \sum_j P_{v_0 j_0 K_0 \rightarrow v j K}^J(E) \quad (4.4.5)$$

olarak yazılır.

4.5. Deneysel Olarak Ölçülebilen Niceliklerin Belirlenmesi

Herhangi bir başlangıç kuantum durumu v_0, j_0, K_0 ve toplam açısal momentum kuantum sayısı J değeri için kısmi tesir kesiti,

$$\sigma_{v_0 j_0 K_0}^J(E) = \frac{1}{2j_0 + 1} \left[P_{v_0 j_0}^{J, K=0}(E) + 2 \sum_{K=1}^{K_{max}} P_{v_0 j_0}^{JK}(E) \right] \quad (4.5.1)$$

olarak verilir. Burada, toplam açısai momentumun cisim merkezli koordinat sisteminin z-bileşeni üzerindeki iz düşümü olan K Helisite kuantum sayısı $0 \leq K \leq \min(J, j)$ aralığında değerleri alır. Böylece, $J=0$ durumu için helisite kuantum sayısı $K=0$ dir. Eğer helisite kuantum sayısı dikkate alınmazsa, herhangi bir başlangıç kuantum durumu v_0, j_0 ve J için, kısmi tesir kesiti doğrudan $P_{v_0 j_0, K_0}^{J=0}$ reaksiyon ihtimaliyetlerinden hesaplanabilir. Reaksiyon dinamiğinde, deneysel olarak da ölçülebilen hız sabiti ve tesir kesitleri gibi sonuçların, teorik olarak deneysel sonuçlarla uyumlu bir şekilde elde edilebilmesi için, ürün ve reaktant moleküllerin tüm mümkün dönme ve titreşim durumları üzerinden reaksiyon ihtimaliyetlerinin toplanması gerekir. Ayrıca, mümkün tüm toplam açısai momentum üzerinden toplamını da gerektirir. Toplam açısai momentumun $J>0$ değerlerinin her bir durumu için, Schrödinger denkleminin yeniden çözülmesi gerekir. Bu şekilde meydana gelen zorluğun üstesinden gelmek için, hesaplanması istenilen J değerlerine karşılık gelen reaksiyon ihtimaliyetlerini belirleyen birçok metod geliştirilmiştir. Bunlardan bir tanesi, $J=0$ durumundaki reaksiyon ihtimaliyeti sonuçlarından yararlanarak, diğer tüm toplam açısai momentum durumlarının elde edilmesini sağlayan Basit J-kayma metodudur. Bu metotta, her bir istenilen J değeri için meydana gelen enerjideki kayma miktarları,

$$E_{kayma}^J = \frac{\hbar^2 J(J+1)}{2 \mu_{A-BC} R_{A-BC}^2} \quad (4.5.2)$$

formülü kullanılarak elde edilir. Bu enerjideki kayma miktarı, mevcut toplam enerji değerinden çıkartılarak yeni enerji durumu elde edilir. Burada, μ_{A-BC} ve R_{A-BC} parametreleri, sırasıyla, geçiş durumundaki sistemin indirgenmiş kütlesi ve denge bağ mesafesidir. Bu elde edilen yeni enerji değerlerine karşılık gelen ilgili reaksiyon ihtimaliyeti değerleri kübik spline

interpolasyon metodu kullanılarak elde edilir. Bu metodun temel kabulü, reaksiyonun geçiş durumunda olması ve üç atomlu moleküler sistemin dönme enerjisi, reaksiyonun enerji bariyerinden daha düşük enerjide olmasıdır [76]. Böylece, herhangi bir J değeri için elde edilen reaksiyon ihtimaliyetleri,

$$P_{v_0 J_0}^J(E) (= P_{v_0 J_0}^{J=0}(E - E_{kayma}^J)) \quad (4.5.3)$$

olarak gösterilmektedir.

Basit J-kayma metodun doğruluğunu kıyaslamak için, belli J değerleri için Schrödinger denklemi çözülür. Schrödinger denklemini, gerekli olan her bir J değeri için ayrı ayrı çözülmesi oldukça zahmetli bir süreç oluşturduğundan belli J değerleri için Schrödinger dalga denklemi çözülür ve diğer ara J değerleri ise, o aralıkta meydana gelen enerjideki kayma değerinden yararlanılarak elde edilir. Enerjideki bu kayma değeri ise,

$$E_{kayma} = \frac{[J_2(J_2+1) - J_1(J_1+1)]}{2\mu_R R^2} \quad (4.5.4)$$

şeklinde bulunur. Burada, J_2 , istenilen değer ve J_1 ise, interpolasyonun başlangıç değeridir. Enerjideki kaymadan dolayı elde edilen yeni enerji değerlerine karşılık gelen ihtimaliyet değerleri ise,

$$P_2^J(E_c) = P^{J=0} + [P_3^J - P_0^J] \cdot \frac{[J - J_1]}{J_3 - J_1} \quad (4.5.5)$$

ile elde edilir. Burada, J_3 , interpolasyonun maksimum değeridir. Bu şekilde, açısal momentumun $J > 0$ değerlerini tahmin etme metoduna, Interpolasyon J-kayma metodu denir. Basit J-kayma ve Interpolasyon J-Kayma sonuçları, endotermik veya bariyerli ekzotermik reaksiyonlarda doğru sonuçlar göstermektedir.

Her bir J değeri için elde edilen reaksiyon ihtimaliyetlerin, (4.5.1) denklemiyle mevcut tüm kısmi tesir kesitleri elde edilebilir. Kısmi tesir kesitlerinin bütün J değerleri üzerinden toplanmasıyla toplam reaksiyon tesir kesitleri elde edilir:

$$\sigma_{v_0 j_0}(E) = \frac{\pi}{k_{v_0 j_0}^2} \sum_{J=0}^{J_{\max}} (2J+1) \sigma_{v_0 j_0}^J(E) \quad (4.5.6)$$

$K \neq 0$ durumunda ise,

$$\sigma_{v_0 j_0 K_0}(E_c) = \frac{\pi}{(2j_0+1)k_{J,P,K}^2} \sum_{J,P,K \leq \min(J,j_i)} (2J+1) P_{v_0 j_0 K_0}^{J,K,P}(E_c) \quad (4.5.7)$$

olarak yazılabilir. Burada, $k^2 = 2\mu_R E_c$, E_c , çarpışma enerjisi ve $P_{v_0 j_0 K_0}^{J,K,P}(E_c)$, belli başlangıç kuantum durumu için toplam reaksiyon ihtimaliyetleridir. Başlangıç durumunda belirlenen hız sabitleri ise, bütün enerji aralığı üzerinden toplam tesir kesitlerinin toplamını gerektirir.

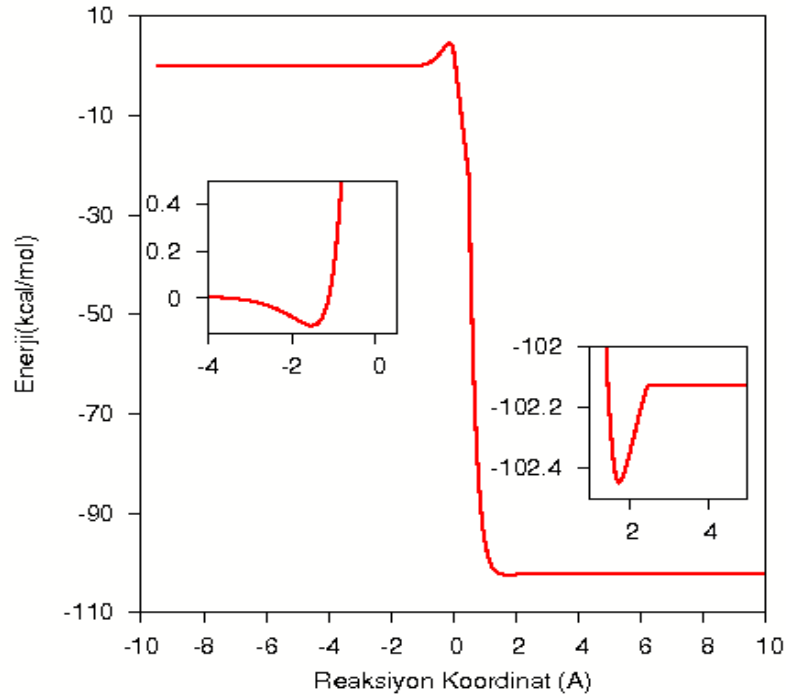
$$k_{v_0 j_0}(T) = \frac{f}{k_B T} \left(\frac{8}{\pi \mu_R k_B T} \right)^{1/2} \int_0^{\infty} \sigma_{v_0 j_0}(E_c) e^{-E_c/k_B T} E_c dE_c \quad (4.5.8)$$

Burada k_B , Boltzmann sabiti ve f , elektronik dejenere faktörüdür [77].

5. H+F₂ REAKTİF SAÇILMA PROBLEMİ

Bu bölümde, Schrödinger dalga denklemi önceki bölümlerde anlatıldığı şekilde reel dalga paketi metodu ile $H+F_2 \rightarrow HF+F$ reaktif saçılma problemi için çözülmüştür. Çalışmada Tanaka ve Takayanagi [40] tarafından kuantum mekaniksel olarak hesaplanan ab initio potansiyel enerji yüzeyi Akı analizi metodu ile ürün analizi metodu kullanılarak reaksiyon ihtimaliyetleri, tesir kesitleri ve reaksiyon hız sabitleri hesaplanmıştır.

$H+F_2 \rightarrow HF+F$ reaksiyonun minimum enerji yolu Şekil 5.1 de gösterilmiştir. Hidrojen atomu florin molekülünün etkileşme bölgesinden oldukça uzakta, yani reaktant kanalının asimptotik bölgesi de minimum enerji değeri sıfır (referans) alınmıştır. Potansiyel enerji yüzeyinin topografik özellikleri bir çok çalışmada verilmiştir [78-81].



Şekil 5.1. $H+ F_2 \rightarrow HF+F$ reaksiyonu için minimum enerji yolu.

Reaksiyon 4,43 eV (102,2 kcal/mol)'luk yüksek bir ekzotermik değerine sahiptir ve $R_{HF}=1,704 \text{ \AA}$, $R_{FF}=1,476 \text{ \AA}$, $\theta=180^\circ$ koordinatlarına karşılık gelen bir geometride giriş kanalında yaklaşık olarak 0,135 eV(3,2 kcal/mol) enerjili bir bariyer göstermektedir. Giriş kanalında ayrıca $R_{HF}=2,947 \text{ \AA}$, $R_{FF}=1,414 \text{ \AA}$ ve $\theta=180^\circ$ koordinatlarına karşılık gelen bir geometride derinliği -0,0056 eV (0,129 kcal/mol) olan bir potansiyel kuyusu mevcuttur. Çıkış kanalında ise $R_{HF}=0,923 \text{ \AA}$, $R_{FF}=2,984 \text{ \AA}$ ve $\theta=0^\circ$ koordinatlarında ve derinliği 4,436 eV (102,4 kcal/mol) olan diğer bir potansiyel kuyusu mevcuttur.

Reaksiyon oldukça yüksek bir ekzotermisiteye sahip olduğundan, ürün kuantum durumlarının reaksiyon ihtimaliyetleri üzerindeki etkisinin incelenmesi açısından önemli bir reaksiyondur. Bu çalışmada, reaktant molekülünün belli titreşim ve dönme kuantum durumları ve toplam açısal momentum operatörünü sıfır değeri için hesaplamalar Reel Dalga Paketi metodu ile yapıldı ve bireysel ürün kuantum durumlarına reaktif saçılma ihtimaliyetleri hesaplandı. Bireysel kuantum durumları için elde edilen reaksiyon ihtimaliyetleri bütün ürün kuantum durumları üzerinden toplanarak toplam reaksiyon ihtimaliyetleri hesaplandı. Toplam açısal momentumun sıfırdan farklı değerleri için toplam reaksiyon ihtimaliyetleri ise J-Kayma metodu ile hesaplandı. Toplam reaksiyon ihtimaliyetleri bütün J kuantum durumları üzerinden toplanarak tesir kesitleri elde edildi. Diğer taraftan toplam açısal momentumun sıfırdan farklı değerleri için toplam reaksiyon ihtimaliyetleri Akı analiz metodu kullanılarak da hesaplandı. Her iki metotta kullanılan optimize edilmiş parametreler Tablo 5.1 de verilmiştir.

$v_0=0, j_0(j_0=0,1,2,3)$ başlangıç kuantum durumundan çeşitli ürün $v, \sum j$ kuantum durumlarına karşılık gelen reaktif saçılma ihtimaliyetleri Şekil 5.2 de gösterilmektedir. Reaksiyon ihtimaliyetlerinden görüldüğü gibi, F_2 molekülünün dönme durumlarının saçılma ihtimaliyetleri üzerinde etkisinin oldukça güçlü olduğu görülmektedir. Reaksiyon ihtimaliyetleri $j_0=0$ ve 1 kuantum durumları için çarpışma enerjisi ile artarken, $j_0=2$ ve 3 durumları için geniş salınımlar sergilemektedir. Aynı j_0 durumu fakat farklı v_0 kuantum durumları için ise reaksiyon ihtimaliyetleri benzer değişim göstermektedir.

Tablo 5.1. Kullanılan metotlarda yakınsama parametreleri.

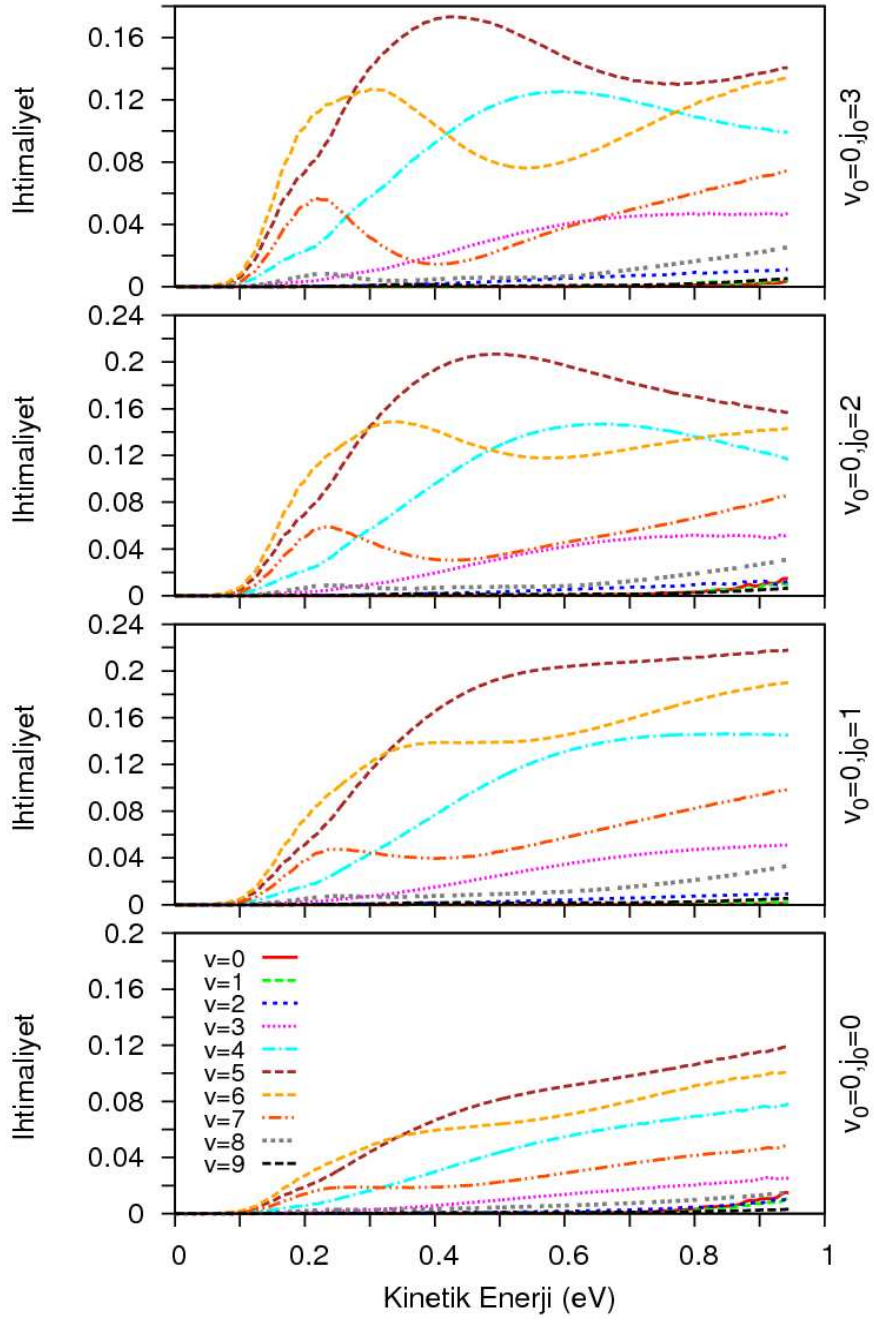
Reel Dalga Paketi		Akı Analiz Metodu		Tanımlamalar
$N_R / N_r / N_\theta$	380/200/160	$N_R / N_r / N_\theta$	127/270/140	Grid noktalarının sayısı
R_{\min} / R_{\max} (a.b)	0 / 15	R_{\min} / R_{\max} (a.b)	0 / 17	R boyunca grid yayılım sınırları
r_{\min} / r_{\max} (a.b)	0,05 / 15	r_{\min} / r_{\max} (a.b)	0,5 / 11,5	r boyunca grid yayılım sınırları
R_{anal} (a.b)	8,5	r_{anal} (a.b)	7,0	Analiz çizgisinin konumu
R_0 (a.b)	7,0	R_0 (a.b)	12,0	Başlangıç dalga paketinin merkezi
α / β	8,0 / 0,5	σ	0,3	Sinc ve Gaussian dalga parametresi
E_0 (eV)	0,5	E_0 (eV)	0,2	Geçiş enerji merkezi
T(fs)	483,5	T(fs)	483,5	Toplam yayılım zamanı

Ayrıca, ürün molekülün titreşim kuantum sayısının etkisinin önemli olduğu ve yüksek enerjilerde $v=5$ değerinin en fazla popülasyon gösteren durum olduğu görülmektedir. Yani, asıl ürün molekülü HF ($v=5$) dir. Gözlenen güçlü popülasyon özelliği reaksiyonun giriş kanalında mevcut olan potansiyel enerji bariyerinin bir sonucudur. Genel olarak, ihtimaliyetin çarpışma enerjisine bağlı olarak artışı reaksiyonun öteleme enerjisine dikkate değer bir şekilde bağlı olduğu sonucunu vermektedir. Ayrıca, reaksiyon ihtimaliyetlerinin enerjiye bağlı herhangi bir rezonans sergilememesi giriş kanalında derin olmayan potansiyel kuyusunun olmasından kaynaklanmaktadır. Dolayısıyla gelen atomun öteleme hareketi herhangi bir şekilde yavaşlamamış ve reaksiyon doğrudan gerçekleşmiştir.

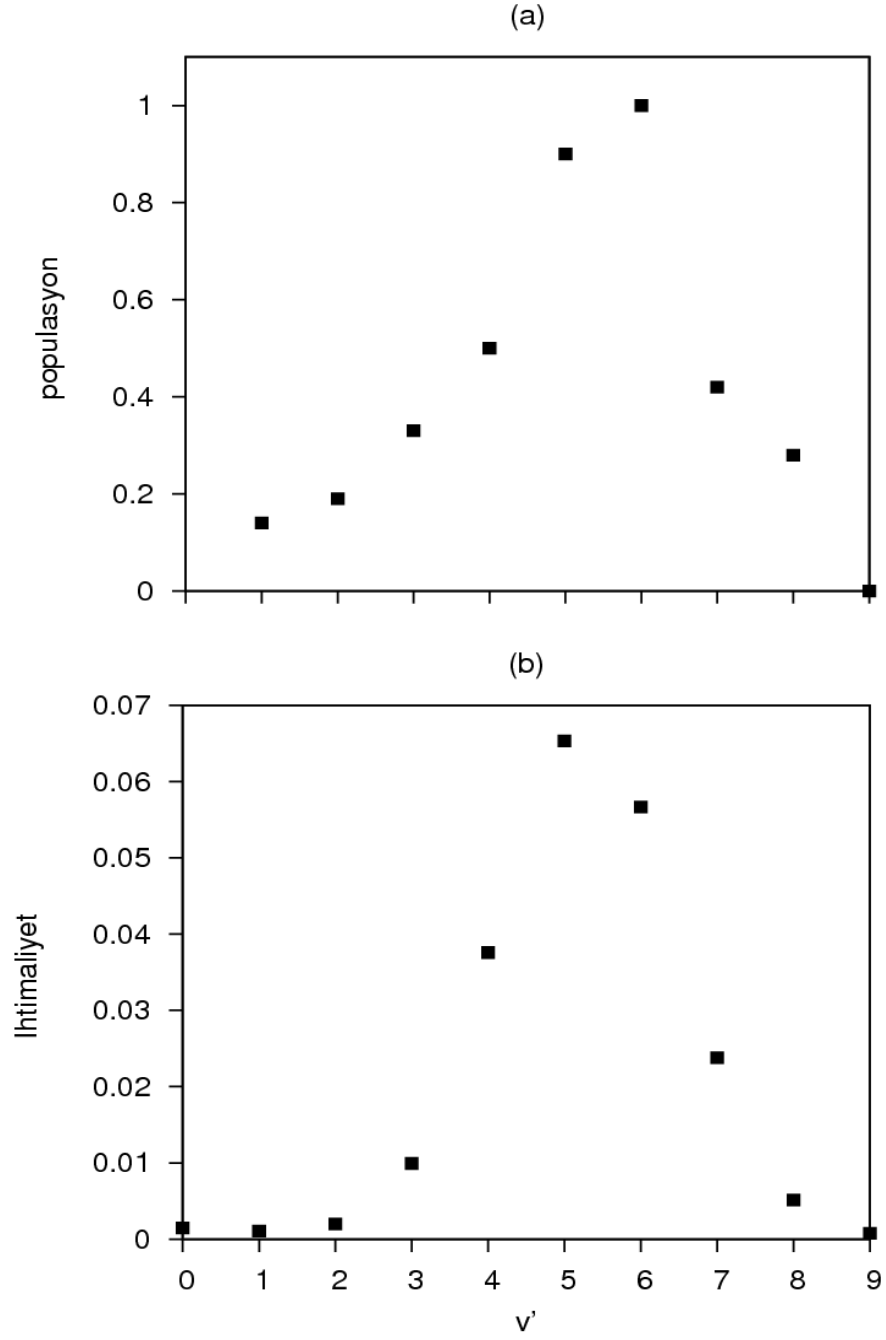
Bu reaksiyon üzerine yapılan deneysel çalışmalarda [21-23, 25-31], $v=6$ kuantum durumunda ürünlerin maksimum popülasyon verdiği gözlemlenmiştir. Ayrıca bu konu üzerine, teorik olarak, klasik yörünge metodu kullanılarak yapılan hesaplamalarda [26], $v=5$ titreşim kuantum durumu değerinde reaksiyonun maksimum popülasyon gösterdiği sonucuna ulaşılmıştır. Ürün titreşim kuantum durumuna bağlı olarak reaksiyonun popülasyon durumu,

Polanyi'in [25] elde ettiği deneysel sonuçlar ile zamana bağlı Schrödinger denkleminin Reel Dalga Paketi yayılım metodu aracılığıyla çözümünden elde edilen sonuçlarla kıyaslaması Şekil 5.3 de yapılmıştır. Polanyi, yaklaşık olarak 0,47 eV (11 kcal/mol) arpışma enerjisinde, ürün titreşim kuantum durumunun $v=6$ değerinde maksimum popülasyonu görmüştür.

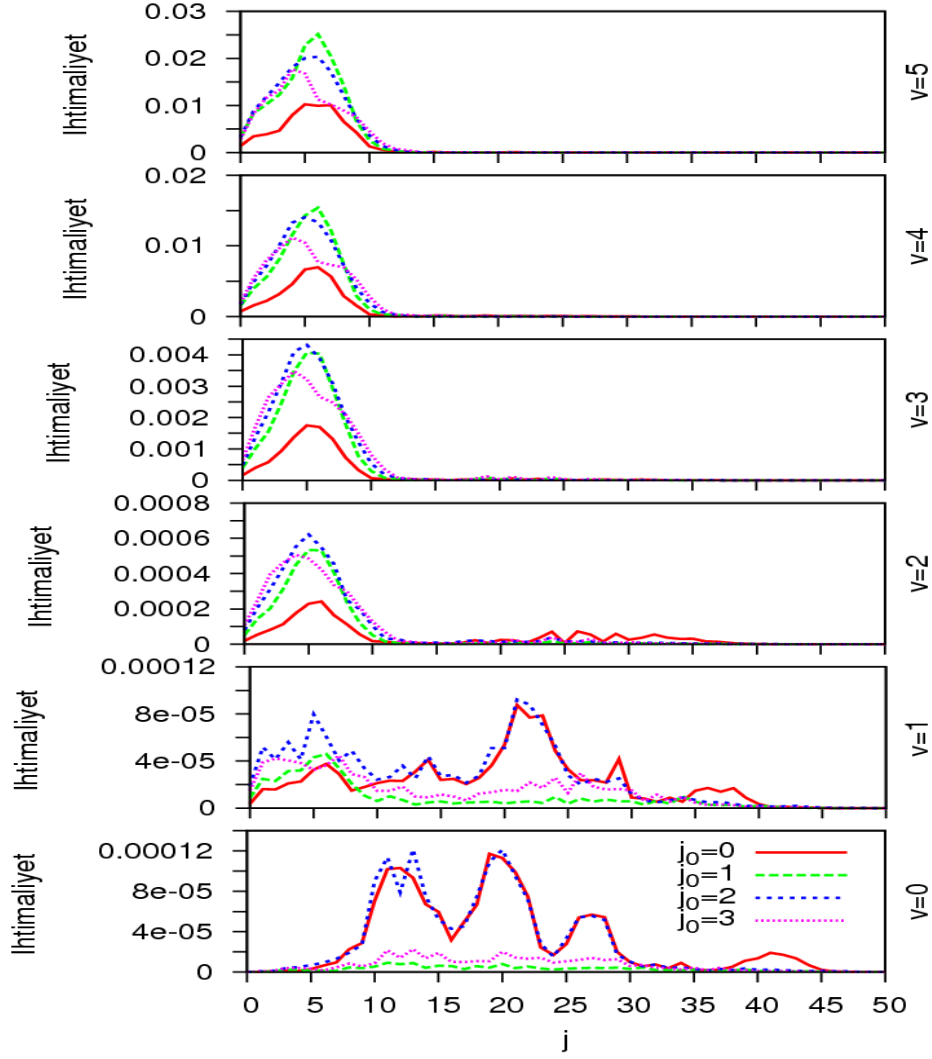
Zamana bağlı Reel Dalga Paketi yoluyla elde edilen teorik sonuçlar ise 0-0,95 eV enerji aralığındaki durumu yansıtmaktadır ve bu enerji aralığı üzerinden ortalama alındığında $v=5$ kuantum durumunda ihtimaliyetin maksimum olduğu görölmektedir. Ancak zamana bağlı RWP (Reel Dalga Paketi) sonuçlarının daha düşük enerji aralığında (yaklaşık 0-0,35 eV) $v=6$ kuantum durumunda ihtimaliyetin maksimum olduğu görölmektedir.. Bu durum Şekil 5.2 de daha detaylı görölmektedir. Yani, düşük enerji bölgesinde teorik ve deneysel sonuçlar ile tam uyumludur. Ancak yüksek enerji bölgesine doğru, popülasyondaki artış, $v=5$ kuantum durumuna kaymaktadır.



Şekil 5.2. Çarpışma enerjisinin bir fonksiyonu olarak $H+F_2 (v_0=0, j_0) \rightarrow HF(v)+F$ reaksiyonunun $J=0$ durumundaki reaksiyon ihtimaliyeti.



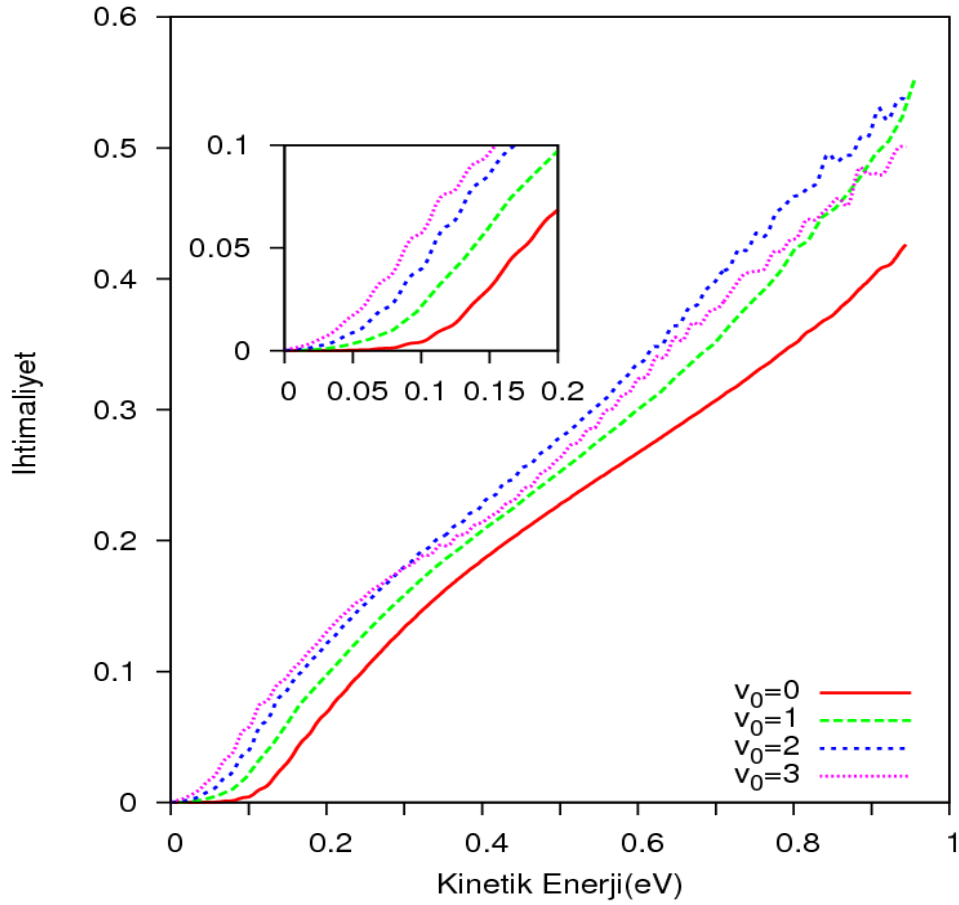
Şekil 5.3. Deneysel olarak Polanyi'in elde ettiği populasyon (a) ile teorik olarak elde edilen ihtimaliyetlerin (b), ürün molekülü titreşim kuantum sayısına bağlılığı.



Şekil 5.4. 0-0,95 eV tüm enerji aralığı üzerinden eşit ortalamalı ürün dönme dağılımları.

Şekil 5.4, $H+F_2 (v_0=0, j_0) \rightarrow HF(v, j)+F$ reaksiyonunda, ürün molekülün belli titreşim kuantum durumları için dönme kuantum durum dağılımları gösterilmiştir. Şekilden de görüldüğü gibi, $v=0,1$ kuantum durumlarında, en yüksek pikin konumu ve dönme dağılımları, ürün molekülün diğer kuantum dağılımlarına göre oldukça farklıdır. Ancak reaksiyon ihtimaliyetleri farklı başlangıç dönme durumları için benzer yapı göstermektedir.

$v=5$ durumunda maksimum dağılım görüldüğünden Şekil 5.4 de sadece $v=5$ durumuna kadar olan dönme dağılımları verilmiştir.



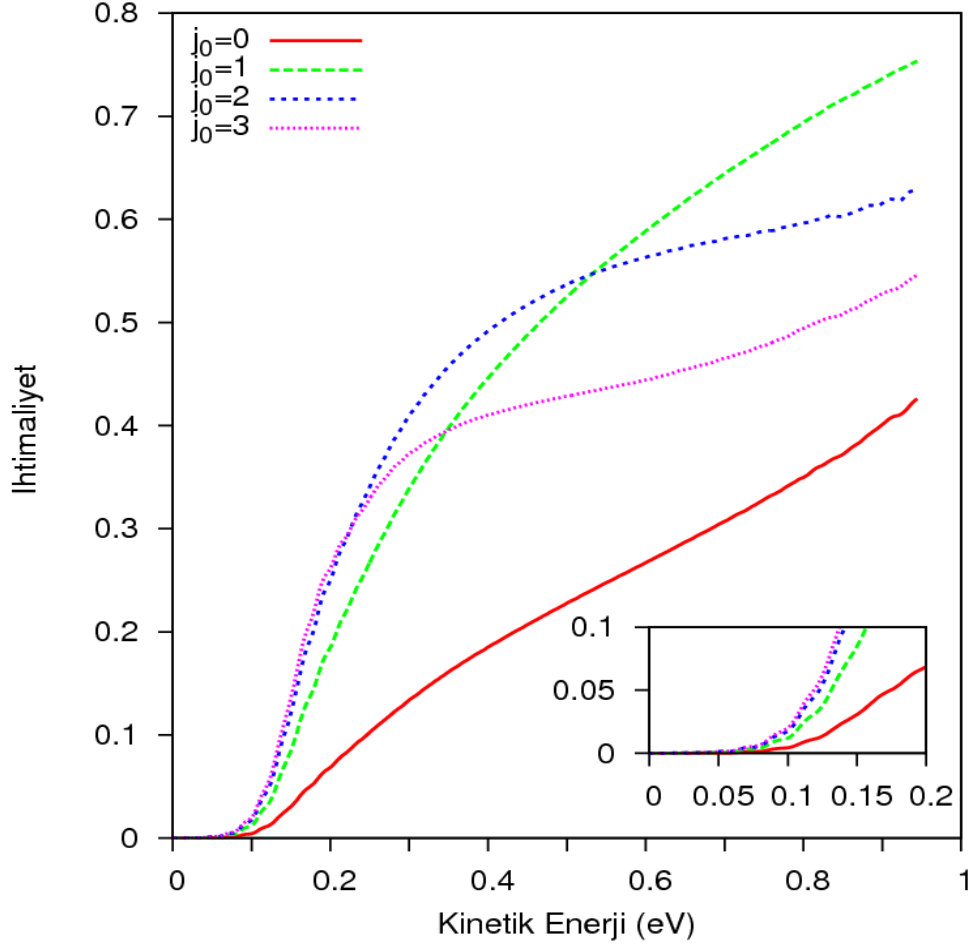
Şekil 5.5. $J=0$ durumunda $H+F_2 (v_0, j_0=0) \rightarrow HF+F$ reaksiyonunun, çarpışma enerjisinin bir fonksiyonu olarak tüm ürün dönme ve titreşim durumları üzerinden toplanmış reaksiyon ihtimaliyeti.

Polanyi ve diğerleri [25], sert-küre modelini kullanarak, F_2 molekülünün farklı titreşim kuantum durumları için ($v_0=0-5$) eşik enerji değerlerini belirlemiş ve v_0 başlangıç

titreşim kuantum sayısının artışıyla eşik enerjilerinde bir miktar azalma olduğu gözlenmiştir. Benzer durum Şekil 5.5 de gösterildiği gibi bu çalışmada da görülmektedir. Kuantum mekaniksel olarak bariyer yüksekliği değişmediğinden reaktant molekülünün üst enerji seviyelerinden uyarılması sonucu reaktif olarak ayrışması daha kolay olduğundan bu durum beklenen bir durumdur. Ayrıca, başlangıç titreşim kuantum sayısındaki artış ile reaksiyon ihtimaliyetlerinde çok az bir artış gözlemlenir.

Şekil 5.5 de görüldüğü gibi, başlangıç titreşim kuantum sayısı $v_0=0$ değerinde toplam reaksiyon ihtimaliyetleri 0,1 eV luk bir reaksiyon eşik enerjisi göstermektedir. Sıfır nokta titreşim enerjisi ve klasik bariyer enerjisinin toplamı yaklaşık olarak 0,185 eV dur. Eşik enerjisinin bu değerden daha küçük olması kuantum tünelleme olayının bir sonucudur. Dolayısıyla bu reaksiyon, kimyasal reaksiyonlarda kuantum tünelleme etkisinin çalışıldığı ilk çalışmalardan biridir. Titreşim kuantum sayısının değeri arttıkça eşik enerjisi daha düşük enerji değerine kaymaktadır. Bu sonuç kuantum mekaniksel olarak beklenen bir durumdur. Ayrıca reaksiyon exotermik bir reaksiyon olduğundan reaksiyon ihtimaliyetleri beklendiği gibi çarpışma enerjisi ile artmaktadır.

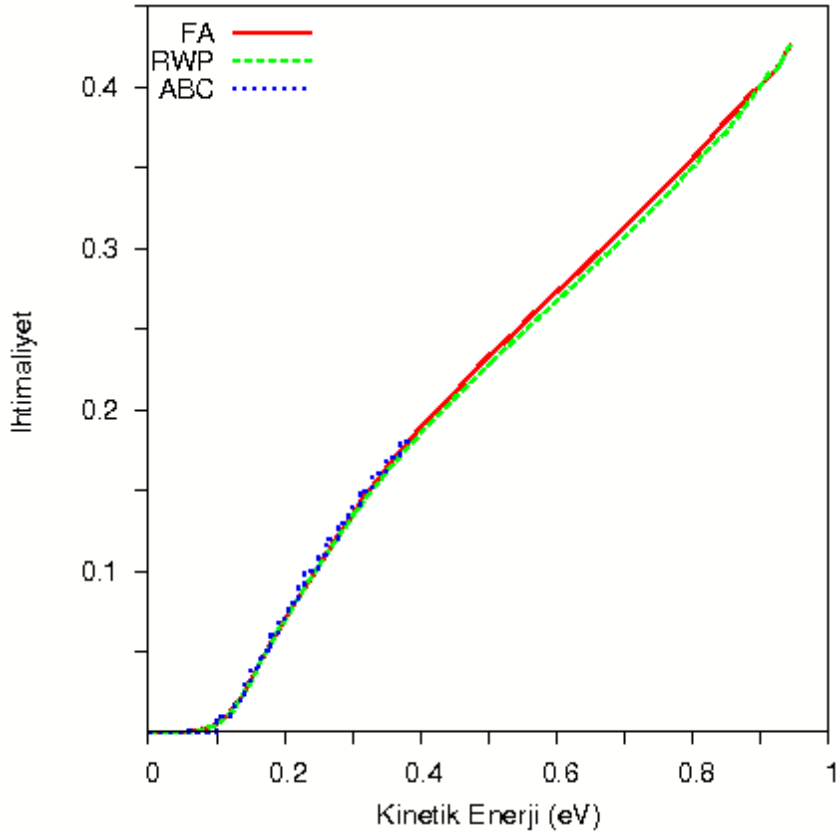
Şekil 5.6 ve Şekil 5.5 birlikte değerlendirildiğinde, başlangıç titreşim kuantum sayısının, reaksiyon eşik enerji değerine etkisinin, başlangıç dönme kuantum sayısından daha fazla olduğu görülmektedir. Ayrıca, toplam reaksiyon ihtimaliyeti, başlangıç titreşim kuantum sayısının artışıyla hafiften artar iken, başlangıç dönme kuantum sayısının artışıyla önemli derecede değişim gösterir. Dolayısıyla kinetik enerji ve başlangıç dönme kuantum durumlarının reaksiyonun gerçekleşmesi üzerine etkileri önemlidir. Şekil 5.2 ile Şekil 5.6 birlikte değerlendirildiğinde, $j_0=1$ durumunda ürün titreşim kuantum durumlarının maksimum reaksiyon eğilimi göstermesi ve j_0 'in 2 değerinden itibaren reaksiyon ihtimaliyetlerin azalma göstermesi, $j_0=1$ başlangıç dönme durumunun maksimum ihtimaliyet gösterdiği sonucunu vermektedir.



Şekil 5.6. $J=0$ durumunda $H+F_2 (v_0=0, j_0) \rightarrow HF+F$ reaksiyonun, çarpışma enerjisinin bir fonksiyonu olarak tüm ürün dönme ve titreşim durumları üzerinden toplanmış reaksiyon ihtimaliyeti.

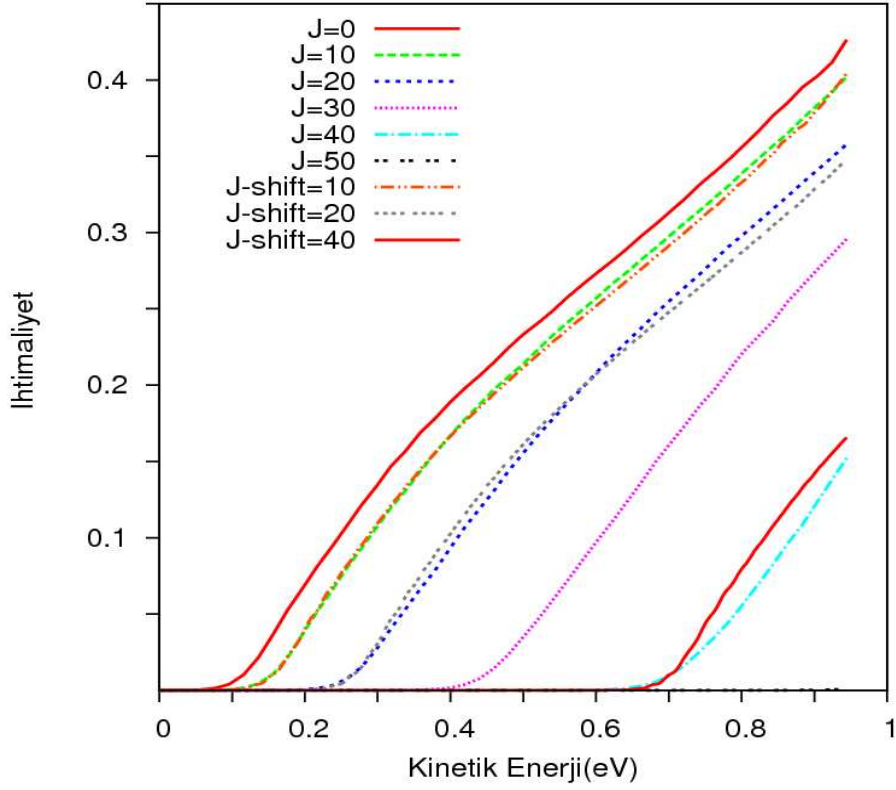
Şekil 5.7 de Akı analizi(FA) ve Reel Dalga Paketi(RWP) metodu ile $J=0$ durumu için belli başlangıç durumlarından tüm son durumların üzerinden toplamı olan, kinetik enerjinin bir fonksiyonu olarak, toplam reaksiyon ihtimaliyetlerini göstermektedir. Ayrıca, zamandan bağımsız Schrödinger denkleminin çözümüne dayanan ABC programı kullanılarak hesaplanan sonuçları ile bir karşılaştırma yapıldı ve sonuçlar arasında oldukça

iyi bir uyum görüldü. Bu kıyaslama sonucu elde edilen optimize parametreler ile, $J>0$ durumları için Akı analizi metodu kullanılarak reaksiyon ihtimaliyetleri hesaplandı. Şekil 5.7 de yapılan karşılaştırma sonucu sonuçların doğruluğunun test etmenin yanısıra, zamana bağlı metodun en önemli avantajı da görülebilmektedir. Şekilde 0-0,95 eV enerji aralığında 256 farklı enerji noktasına karşılık gelen ihtimaliyetler verilmiştir. Bütün bu enerji değerlerindeki reaksiyon ihtimaliyetleri zamana bağlı Schrödinger denkleminin bir tek çözümüyle elde edilirken, zamandan bağımsız kuantum metodları ile aynı sonuçları elde edebilmek için zamandan bağımsız Schrödinger denkleminin 256 defa çözülmesi gerekmektedir. Bu durum zamana bağlı Schrödinger denkleminin çözümüne dayanan metodların avantajını açıkça göstermektedir.



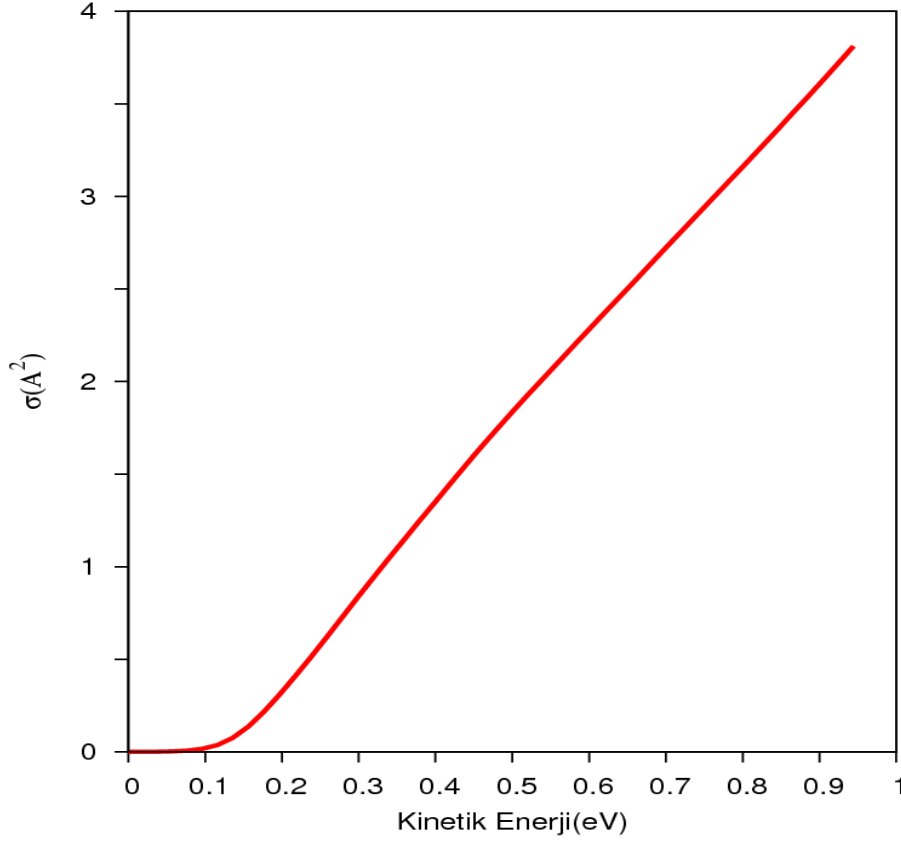
Şekil 5.7. Akı analizi(FA), Reel Dalga Paketi metodu(RWP) ve Zamandan Bağımsız metotla(ABC) elde edilen $H+F_2 (v_0=0, j_0=0, J=0, K=0) \rightarrow HF+F$ reaksiyon için toplam reaksiyon ihtimaliyeti.

Bu kıyaslama sonucu elde edilen optimize parametreler $J>0$ durumları için Akı analizi metodunda kullanılmış ve $J>0$ kuantum durumları için toplam reaksiyon ihtimaliyetleri hesaplanmıştır. Şekil 5.8 de $J \geq 0$ değerleri için toplam reaksiyon ihtimaliyetleri verilmiştir. $J=50$ değerinden itibaren reaksiyon ihtimaliyetlerin ihmal edilebilecek kadar düştüğü ve sıfıra gittiği görülmektedir. Akı analiz metodu, Schrödinger denklemindeki Centrifugal terimi içerdiğinden dolayı reaksiyon ihtimaliyetlerinin artan J ile azalması beklenen bir durumdur. Bunun sebebi artan J değeri ile $\hbar^2 J(J+1)/2\mu_{A-BC}R^2$ cenrifugal bariyerinin artması ve bunun sonucu reaksiyonun gerçekleşmesinin daha zor hale gelmesidir. Reaksiyon tesir kesitlerini hesaplamak için bütün J durumları için reaksiyon ihtimaliyetlerinin bilinmesi gerekir. Ancak, bütün J değeri için Schrödinger dalga denkleminin yeniden çözülmesi oldukça büyük bilgisayar zamanı gerektirir. Bu nedenle, $J=0$ reaksiyon ihtimaliyetinden yararlanarak, J 'in sıfırdan büyük değerleri için reaksiyon ihtimaliyetlerini tahmin edebilen basit J -kayma metodu kullanılarak bütün $J>0$ değerleri için reaksiyon ihtimaliyetleri hesaplandı. Şekil 5.8 ayrıca belli J kuantum durumları için Schrödinger denkleminin tam çözümünden elde edilen sonuçlar ile basit J -kayma programıyla hesaplanan bazı sonuçların kıyaslanmasını göstermektedir. Görüldüğü gibi, yüksek J değerlerinde basit J -kayma programında hata miktarının arttığı gözlemlendi. Bu sebeple, Akı analiz metodu aracılığıyla hesaplanan belli J değerlerinden yararlanarak ve bu J değerleri arasında interpolasyon yapan Interpolasyon J -kayma metodu yoluyla tesir kesitleri için gerekli olan kısmi J dalgalarından gelen katkılar bulunabilir. Bu metotta hata miktarı daha da azalmaktadır. Şekil 5.9 da $v_0=0, j_0=0, J=0, K_0=0$ başlangıç kuantum durumu için hesaplanan tesir kesitleri gösterilmiştir.



Şekil 5.8. $H+F_2 (v_0=0, j_0=0, J=0, K=0) \rightarrow HF+F$ reaksiyonu için, çarpışma enerjisinin bir fonksiyonu olarak, J in bazı sıfırdan farklı değeri için, tüm son dönme ve titreşim durumları üzerinden toplam reaksiyon ihtimaliyetleri.

Şekil 5.9 daki tesir kesitlerini elde edebilmek için, ihtiyaç duyulan J kuantum durumlarının sayısı Şekil 5.8 den de görülmektedir. Şekilden görüldüğü gibi $J=50$ durumunda toplam reaksiyon ihtimaliyeti sıfırdır. Sistem hafif-ağır-ağır kütle dağılımından oluştuğu ve derin olmayan bir potansiyel kuyusuna sahip olduğu için, tesir kesitleri ve hız sabitleri hesaplamaları için daha büyük sayıda J durumunu hesaba katmak gerekmez. Tesir kesitleri, ekzotermik bir reaksiyondan beklendiği gibi, çarpışma enerjisiyle kademeli bir şekilde artmakta ve şekilden görüldüğü gibi, bariyer yüksekliğinin altındaki enerjilerde tesir kesitlerin sıfır olmadığı görülmektedir.



Şekil 5.9. İnterpolasyon J-kayma metoduna dayanarak $H+F_2$ ($v_0=j_0=0$) reaksiyonu için hesaplanan toplam tesir kesiti.

Serbest radikalleri ihtiva eden kimyasal reaksiyonlarda reaksiyon hızının ölçülmesi oldukça önemlidir. Deneysel olarak, çok kısa dalga boylu laser tekniği ile moleküler demet tekniği kullanılarak reaksiyon hız sabitleri ölçülebiliyorsa da bu metotlar oldukça pahalı laboratuvarların kurulmasını gerektirmektedir [82]. Serbest radikalleri içermeyen reaksiyonlar için kütle spektrometresi, ESR ve EPR gibi teknikler ile reaksiyon hızları ölçülebilmektedir. Bu reaksiyon üzerine kütle spektrometresi ile oda sıcaklığında (298 °K) ölçülen reaksiyon hızı sabiti değerleri Tablo 5.2 de verilmiştir [83].

Tablo 5.2. Deneysel Olarak Elde Edilen Oda Sıcaklığındaki Bazı Hız Sabiti Değerleri

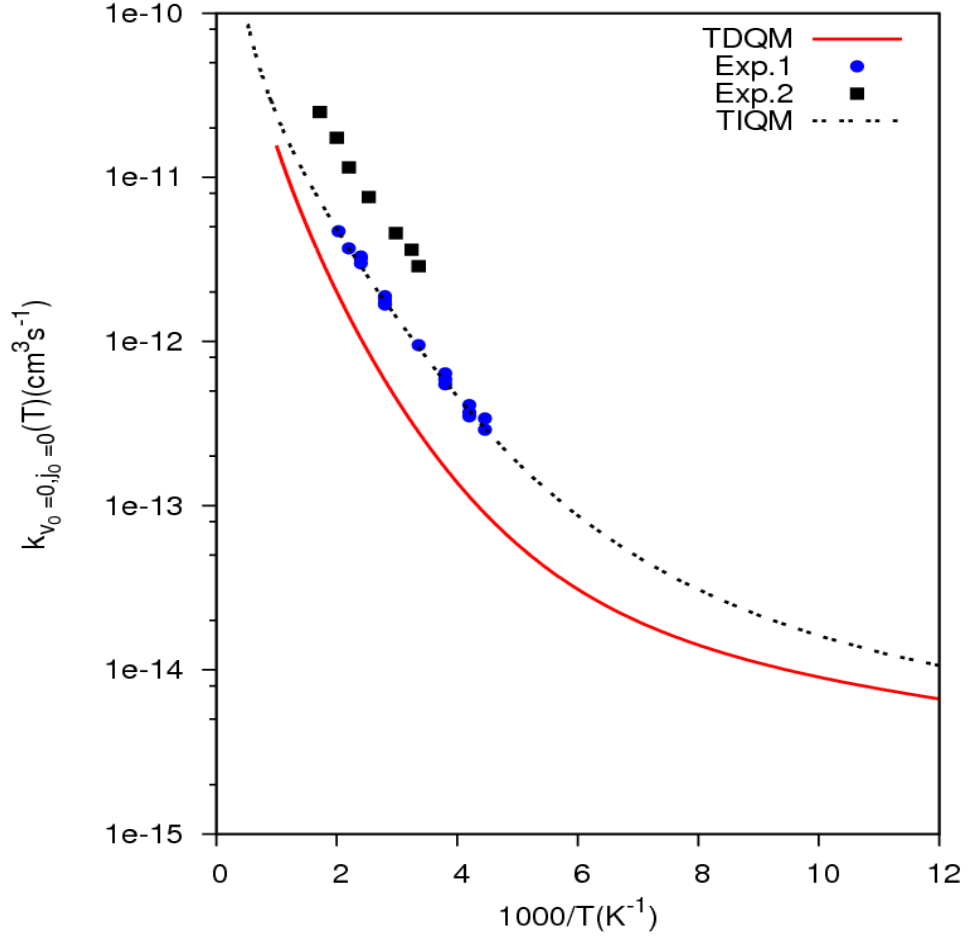
Çalışanlar	Hız Sabitleri ($\text{cm}^3/\text{s} \times 10^{-12}$)
Homann ve diğerleri [84]	1.6
Albright ve diğerleri [85]	3.0
Sung ve diğerleri [86]	1.0
Levy ve Copeland [87]	1.0
Rabideau ve diğerleri [88]	4.2

Deneysel olarak; H atomları, gaz taşıyıcıları olarak kullanılan helyuma %1 bir miktarda ilave edilen H_2 molekülünün yüksek frekansta boşalmasından meydana gelir. F_2 molekül akışı ise, helyum ile seyreltilir. Burada helyum hidrojen atomu için bırakılan helyumdan 10 kat daha az bir miktarda, reaktörde ana gaz havzası içine yüksek hızlarda bırakılır. Her gaz akışı ayrı bir akış metre ile ölçülür. Tüm reaktant ve ürünlerin konsantrasyonları, moleküler ışımaya yöntemiyle bir kütle-spektrometre ile ölçülür ve böylece reaksiyon için hız katsayıları reaktant F_2 molekülünün azalma miktarı, veya ürün HF molekülünün artış miktarına göre belirlenir [89].

$\text{H} + \text{F}_2(v_0=0, j_0=0)$ reaksiyonunun, $J=0$ durumu için, 83-1000 K sıcaklık aralığında hız sabitlerinin Arrhenius çizimi Şekil 5.10 da görülmektedir. Hız katsayıları sıcaklıkla önemli derecede artar ve oda sıcaklığında değeri $0,26 \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ dir. Şekilde görülen zamana bağlı kuantum mekaniksel hesaplamaları(TDQM) belli bir başlangıç durum üzerinden hesaplandı ve zamandan bağımsız hız sabiti sonuçları(TIQM), tüm başlangıç ve son kuantum durumları üzerinden toplam reaksiyon ihtimaliyeti olan kümülatif reaksiyon ihtimaliyet sonuçlarından elde edilmiştir. Ayrıca, Stoecklin ve arkadaşlarının belli sıcaklık aralığındaki deneysel çalışması, exp1 [90] ile gösterilirken, Albright ve arkadaşlarının deneysel çalışması exp2 [85] olarak Şekil 5.10 da belirtilmiştir.

Şekil 5.10 da görüldüğü gibi, zamandan bağımsız metot aracılığıyla hesaplanan kümülatif reaksiyon ihtimaliyetleri, deneysel değerlere daha fazla yakınsamaktadır. Böylece, bütün ürün ve reaktant moleküllerin titreşim ve dönme kuantum durumları üzerinden elde

edilen sonuçların daha gerçekçi sonuçları yansıttığı bu çalışmada tekrar görüldü. Reaksiyon hız katsayıları, sıcaklık arttıkça artmış ve düşük sıcaklık bölgesine gidildikçe Arrhenius eğrisi bozulmuş ve bu durum, kuantum tünelleme etkisinin düşük sıcaklık bölgesinde gerçekleştiğini göstermektedir.

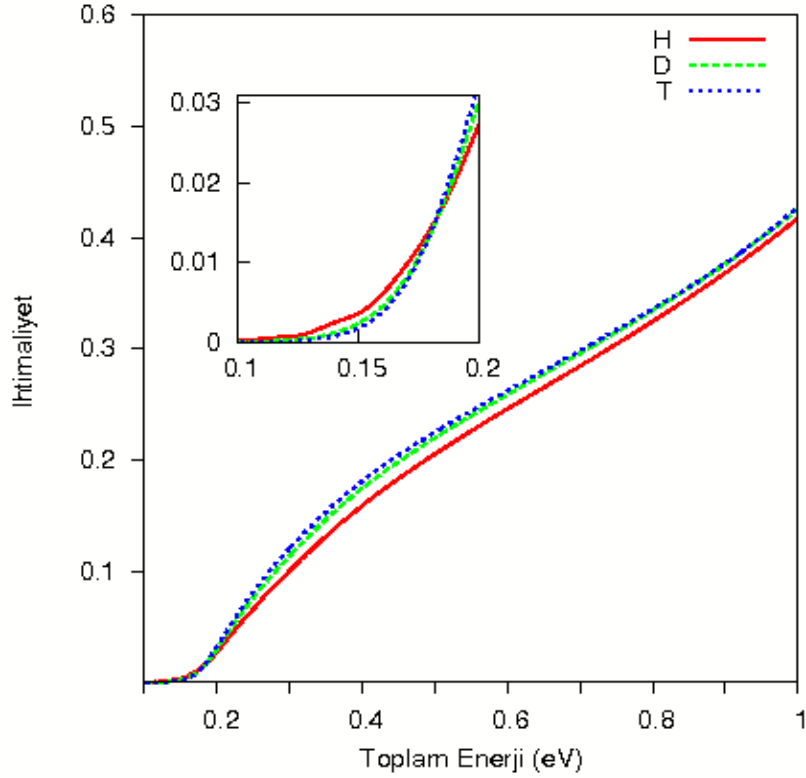


Şekil 5.10 Hız sabitlerinin Arrhenius çizimi.

Kuantum mekaniksel tünelleme olayına katkıda bulunan bir diğer etkin faktör izotop etkisi çalışmalarıdır. Bu çalışmalarda, kimyasal reaksiyonun doğası hakkında daha detaylı

bilgiler elde edilebilir [91,92].

İzotop etkisi çalışmalarında reaksiyon, aynı potansiyel enerji yüzeyi üzerinde hareket etmekte olup, sadece indirgenmiş kütlelerinden ötürü çarpışma frekansları biraz farklıdır ve reaksiyon ihtimaliyetlerine çok az bir fark olarak yansımaktadır.



Şekil 5.11. $X+F_2 \rightarrow XF+F$ ($X=H, D$ ve T) reaksiyonunun toplam açısal momentumun, $J=0$ olduğu durumda toplam enerjinin bir fonksiyonu olarak toplam reaksiyon ihtimaliyeti.

Çarpışma frekansı kütle ile ters orantılı olduğundan dolayı, sıfır nokta enerjisi dahil edildiğinde, geçiş durumunda, hidrojen isopomerli sistemin enerji bariyeri, döteryum ve tridyum isopomerli sistemin enerji bariyerinden daha yüksektir. Böylece, hidrojen isopomerli sistemin tünelleme etkisi daha yüksek olacaktır. Bu durum reaksiyon bariyeri altındaki düşük enerjilerde daha belirgindir. Öte yandan yüksek toplam enerjilerde ise, durum yoğunluk farkından dolayı tridyum reaksiyonunun hidrojen reaksiyonuna göre reaksiyon ihtimaliyeti

daha yüksektir [41].

Sonuç olarak, bu tez çalışmasında RWP metodu üç boyutta HF₂ reaksiyonuna uygulanıp bireysel kuantum durumları arası ve bireysel kuantum durumlarından tüm kuantum duruma reaksiyon ihtimaliyetleri hesaplanmıştır. Ayrıca, CS ve J-kayma metodu yoluyla toplam tesir kesitleri ve reaksiyon hız sabitleri hesaplanıp literatürdeki mevcut sonuçlar ile karşılaştırmalar yapıldı. Elde edilen zamana bağlı dalga paketi metodu sonuçları, literatürde sistemle ilgili ilk sonuçlar olup, yaklaşımlı metot kullanılmasına rağmen elde edilen hız sabitleri deneysel sonuçlar ile uyum içinde olduğu görülmektedir. Bu çalışma ilgili literatüre bir ilk olup, ileriki çalışmalar için bir referans olma niteliği taşıyabilir.

KAYNAKLAR

- 1- I. C. Morari, Zeitabhängige Untersuchungen zu reaktiven Streuprozessen, der Universität Siegen, der Naturwissenschaften, Siegen, pp.1, 2001.
- 2- J. N. L. Connor, Isotope Effect and Chemical Reaction Dynamics of Muonium in the Gas Phase, *Hyperfine Interactions* 8 (1981) 423-434.
- 3- U. Manthe, Quantum Molecular Dynamics with wave Packets, John von Neumann Institute for Computing, Jülich, Vol.10, ISBN 3-00-009057-6, pp.361-375, 2002.
- 4- D. C. Clary, New Type of Rotational Basis Function for Quantum Mechanical Molecular Collision Calculations, *Chemical Physics* 76 (1983) 331-341.
- 5- D. Neuhauser, M. Baer, R. S. Judson, D. J. Kouri, the Application of Time-Dependent Wave Packet Methods to Reactive Scattering, *Computer Physics Communications*, 63 (1991) 460-481.
- 6- S. K. Gray, G. G. Balint-Kurti, Quantum Dynamics with Real Wave Packets, Including Application to three Dimensional D+H₂ Reactive Scattering, *Chem. Phys.*, 108,950,1998.
- 7- D. Skouteris, A. Lagana, G. Capecchi, H. Werner, Rotational and Alignment Effects in a Wave Packet Calculation for the Cl+H₂ Reaction, *International Journal of Quantum Chemistry*, Vol:99, 577-584 (2004).
- 8- R. Kosloff, Time-Dependent Quantum Mechanical Methods for Molecular Dynamics, *J. Phys. Chem.* 1988,92,2087-2100.
- 9- J. Mazur, J. R. Rubin, Quantum Mechanical Calculation of the Probability of Exchange Reaction for Constrained Linear Encounters, *J. Chem. Phys.*, 31,1395, (1959).
- 10- E. A. Jr. McCullough, R. E. Wyatt, Quantum Dynamics of the Collinear Reaction *J. Chem. Phys.* 51,1253,(1969).
- 11- R. Kosloff, D. Kosloff, A Fourier Method Solutions for the Time Dependent Schrödinger Equations As a Tool in Molecular Dynamics, *J. Comp. Phys.* 52,35,1983.
- 12- G. G. Balint-Kurti, Wave Packet Quantum Dynamics, *Theor. Chem. Acc.*, 2010, 127, 1-17.
- 13- J. C. Light and R. B. Walker, *J. Chem. Phys.* 65, 4272, 1976.

- 14- A. Aşkar ve C. S. Çakmak, Explicit Integration for the Time-Dependent Schrödinger Equation for Collision Problems J. Chem. Phys. 68, 2794,1978.
- 15- M. D. Feit, J. A. Fleck and A. Steiger, Solution of the Schrödinger Equation for Collision Problems, J. Chem. Phys., 68, 2794,1978.
- 16- H. Tal-Ezer and R. Kosloff, An Accurate and Efficient Scheme for Propagation the time Dependent Schrödinger Equation, J. Chem. Phys. 81,1984,3967.
- 17- M. Hankel, S. C. Smith, R. J. Allan, S. K. Gray, G. G. Balint-Kurti, State-to-State Reactive Differential Cross Sections for the $H+H_2 \rightarrow H_2 +H$ Reaction on Five Different Potential Energy Surfaces Employing a New Quantum Wavepacket Computer Code: DIFFREALWAVE, the Journal of Chemical Physics 12, 164303,(2006).
- 18- R. Preub, S. D. Peyerimhoff, R. J. Buenker, Structure and Stability of the HFF and FHF Radicals, Journal of Molecular Structure, 40 (1977) 117-126.
- 19- M. Bittererova, S. Biskupic, H. Lischka, W. Jakubetz, The Barrier Topography of the $H+F_2$ Potential Energy Surface, Phys. Chem. Chem. Phys., 2000,2, 513-521.
- 20- J. Han, M. C. Heaven, G. C. Manke II, Hydrogen Atom Reaction with Molecular Halogens: The Rate Constants for $H+F_2$ and $H+Cl_2$ at 298 ⁰K, J. Phys. Chem. A 2002, 106, 8417-8421.
- 21- N. Jonathan, C. M. Melliar-Smith, D. H. Slater, J. Chem. Phys. 53, 4396, 1970.
- 22- J. C. Polanyi, J. J. Sloan, J. Chem. Phys. 57, 4988, 1972.
- 23- X. Gimenez, J. M. Lucas, and A. Aguilar, A. Lagana, Calculated versus Measured Vibrational State Specific Reactivity of $H+F_2$, J. Phys. Chem. 1993, 97, 8578-8582.
- 24- N. Jonathan, S. Okuda, D. Timlin, Mol. Phys., 24, 1143, 1972.
- 25- J. C. Polanyi, J. L. Schreiber, J. J. Sloan, Chem. Phys., 9,403, 1975.
- 26- R. L. Wilkins, J. Chem. Phys. 58, 2326, 1973.
- 27- M. D. Pattengill, J. C. Polanyi, J. L. Schreiber, Chem. Soc., Faraday Trans., 2, 72, 897, 1976.
- 28- W. Jakubetz, Chem. Phys., 35, 129, 1978.
- 29- J. J. Duggan, R. Grice, J. Chem. Phys., 78, 3842, 1983.
- 30- N. C. Firth, R. Grice, J. Chem. Soc., Faraday Trans., 2, 83, 1011, 1987.
- 31- I. Last, M. Baer, J. Chem. Phys., 80, 3246, 1984.
- 32- D. C. Clary, J. N. L. Connor, Chem. Phys. Lett., 66, 493,1979.

- 33- J. P. Sung, R. J. Malins, D. W. Setzer, J. Phys. Chem., 83, 1007, 1979.
- 34- L. S. Dzelzkans, F. Kaufman, J. Chem. Phys., 77, 3508, 1982.
- 35- D. C. Tardy, L. L. Feezel, Chem. Phys., 119, 89, 1988.
- 36- S. V. O'Neil, P. K. Pearson, H. F. Schaefer III, J. Chem. Phys., 58, 1126, 1973.
- 37- C. F. Bender, Jr. C. W. Bauschlicher, H. F. Schaefer III, J. Chem. Phys., 60, 3707, 1974.
- 38- T. Takayanagi, Y. Kurosaki, Theoretical Calculations of Potential Energy Surface and Thermal Rate Constants for the H(Mu)+F₂ Reaction, J. Phys. Chem. A 1997, 101, 7098-7104.
- 39- M. Bittererova, S. Biskupic, Ab Initio Calculation of Stationary Points on the HF₂ Potential Energy Surface, Chemical Physics Letters 299 (1999) 145-150.
- 40- T. Tanaka, T. Takayanagi, Quantum Reactive Scattering Calculations of H+F₂ and Mu+F₂ Reaction on a new ab Initio Potential Energy Surface, Chem. Phys. Lett. 496 (2010) 248-253.
- 41- T. Tanaka and T. Takayanagi, Quantum Dynamics Study of the X+F₂ and F+ XF (X=Mu, H, and D) Reactions, Chem. Phys., 390, 60-67 (2011).
- 42- M. Baer, Theory of Chemical Reaction Dynamics, Vol.1, 1985, Fr p-92-156.
- 43- Goulven Quemener, Devant L'Universite De Rennes 1, Etude quantique de collisions moléculaires a ultra-basse energie, 2006, Renne, France.
- 44- M. E. Rose, Elementary Theory of Angular Momentum, New York John Wiley & Sons, Inc., 1957, 15p.
- 45- Russell T Pack, Space-Fixed vs Body-Fixed axes in atom-diatom molecule scattering. Sudden Approximations, the journal of Chemical Physics, Vol. 60, No. 2, 1974.
- 46- Jean-Michel Launary, Body-Fixed Formulation of Rotational Excitation: Exact and Centrifugal Decoupling Results For CO-He, J. Physics. B: Atom. Molec. Phys., Vol. 9, No:10, 1976.
- 47- Thomas A. Niday, Inelastic Scattering Matrix Elements for the Collision $B + H_2$, Air Force Institute of Technology, AFIT/GAP/ENP/99M-06, USAF, 1999, USA.
- 48- F. Köksal, H. Gümüş, Atom ve Molekül Fiziği, Bilim Yayıncılık, Ankara, 1999, p90-91.
- 49- Introduction to Quantum Mechanics, P. T. Matthews, McGraw-Hill Publishing Company Limited, 1986, p55.
- 50- K. Schulten, Notes on Quantum Mechanics, Mathews Street, Urbana, IL 61801 USA,

2000, p108.

51- Melvin W. HANNA, Quantum Mechanics in Chemistry, W. A. Benjamin Inc., Menlo Park, California, 1965, p136.

52- Kuantum Mekaniği Temel Kavramlar ve Uygulamaları, Tekin Dereli, Abdullah Verçin, Türkiye Bilimler Akademisi, Ankara, 2009, p151.

53- J. Z. H. ZHANG, Theory and Application of Quantum Molecular Dynamics, World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd, 1999, Singapore.

54- A. Lagana, A. Riganeli, Reaction and Molecular Dynamics, springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2000, p74-87.

55- R. Jaquet, M. Heinen, Time-Dependent Reactive Scattering of the $H^+ + H_2 \rightarrow H_2 + H^+$ System, J. Phys. Chem. A, 2001, 105, 2738-2747.

56- A. J. H. M. Meijer, E. M. Goldfiel, S. K. Gray, G. G. Balint-Kurti, Flux Analysis for Calculating Reaction Probabilities with Real Wave Packet, Chem. Phys. Lett. 293, 270-276, 1998.

57- P. W. Atkins, Molecular Quantum Mechanics, Oxford University Press, 1983, 2. baskı, 103p.

58- F. KÖKSAL, Kuantum Kimyası, Ondokuz Mayıs Üniversitesi Yayınları, 1992, Samsun, 156s.

59- E. Aygün, D. M. Zengin, Kuantum Fiziği, Bilim Yayınevi, 1992, Ankara, s170.

60- A. J. H. M. Meijer, E. M. Goldfield, Time-dependent quantum mechanical calculations on $H+O_2$ for total angular momentum $J>0$; Phys. Chem. Chem. Phys., 2001, 3, 2811-2818.

61- K. M. Forsythe, S. K. Gray, A transition State Real Wave Packet Approach for Obtaining the Cumulative Reaction Probability, Journal of Chem. Phys., 112,6, 2000.

62- A. J. H. M. Meijer, E. M. Goldfield, Time-dependent Quantum Mechanical Calculations on $H+O_2$ for Total Angular Momentum $J>0$, J. Chem. Phys., Vol.108, 13, 1998.

63- Göğtaş, F., Balint-Kurti, G.G., Offer, A.R., Quantum Mechanical Three Dimensional Wave Packet Study of the $Li+HF \rightarrow LiF+H$ Reaction, J.Chem.Phys., 1996, 104, 7927-7939.

64- Hankel, M., Balint-Kurti, G.G., Gray, S.K., Quantum Mechanical Calculation of Product State Distributions For The $O(^1D)+H_2 \rightarrow OH+H$ Reaction On The Ground Electronic State Surface, J.Chem.Phys., 2000, 113, 9658.

65- Göğtaş, F., Balint-Kurti, G.G. and Marston, C.C., The Fourier Grid Hamiltonyen Method

- Based on Even Grid Numbers, *Tr. J. Chem. Phys.*, 1997, 21, 923-929.
- 66-** G. G. Balint-Kurti, R. N. Dixon, and C. C. Marston, *Int. Rev. Phys. Chem.* 11, 317-344, 1992.
- 67-** F. Gogtas, Time- Dependent Quantum Dynamics of Reactive Scattering $\text{Li}+\text{HF} \rightarrow \text{LiH}+\text{F}$, Ph. D. Thesis, University of Bristol, 1995.
- 68-** R. E. Wyatt, *Dynamics of Molecules and Chemical Reactions*, Marcel Dekker, Inc., 1999.
- 69-** R. Kosloff, *Propagation Methods for Quantum Molecular Dynamics*, Annual Reviews, Inc., 1994,
- 70-** N. Markovic, Notes on Scattering Theory, Department of chemistry Physical Chemistry, Göteborg University, 5 November 1999.
- 71-** S. Lin, K. Han, J. Z. H. Zhang, Time-dependent Wavepacket Study for $\text{O}^+ \text{HCl}$ Reaction, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2000, 2, 2529-2534.
- 72-** K. C. Kulander, J. C. Light, *J. Chem. Phys.* 73, 4337, 1980.
- 73-** G. G. Balint-Kurti, *Wavepacket Theory of Photodissociation and Reactive Scattering*, Advances in Chemical Physics, Vol 128, John Wiley & Sons, Inc., 2004.
- 74-** H. Guo, Time-Dependent Quantum Dynamical Study of the Photodissociation of HOCl , *J. Phys. Chem.* 1993, 97, 2602-2608.
- 75-** C. Leforestier, Grid representation of rotating triatomics, *J. Chem. Phys.* 94 (10), 1991.
- 76-** R. A. Sultanov, N. Balakrishnan, *The Astrophysical Journal*, 629:305-310, 2005.
- 77-** X. Tang, C. Houchins, K. Lau, C. Y. Ng, R. A. Dressler, Y. Chiu, T. Chu, K. Han, Time dependent wave packet Quantum Scattering Study of The Reaction $\text{He}+\text{HD}$, *Journal of Chem. Phys.*, 127, 164318, 2007.
- 78-** R. F. W. Bader, R. A. Gangi, *Spec. Period. Rept. Chem. Soc. Theor. Chem.*, 2, 1, 1975.
- 79-** D. G. Truhlar, R. E. Wyatt, *Advan. Chem. Phys.*, 36, 141, 1977.
- 80-** D. K. Hoffman, R. S. Nard, K. Ruedenberg, *Gradient Extremals*, *Theor. Chim. Acta*, 69, 265-279, 1986.
- 81-** K. Ruedenberg, Jun-Qiang Sun, A Simple Prediction of Approximate Transition States on Potential Energy Surfaces, *J. Chem. Phys.* 101, 3, 1994.
- 82-** M. J. Pilling, P. W. Seaking, *Reaction Kinetics*, Oxford University Publication, New York, 1995.
- 83-** J. Han, G. C. Manke II, M. C. Heaven, Room temperature rate constant for $\text{H}+\text{F}_2$, gas and

chemical lasers and intense beam applications III, vol. 4631, 2002.

84- K. H. Homann, H. Schweinfurth, J. Warnatz, *Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie*, 81, 724 (1977).

85- R. G. Albright, A. F. Dodonov, G. K. Lavrovskaya, I. I. Morosov ve V. L. Tal'roze, *Mass-Spectrometric Determination of Rate Constants for H-atom Reactions with Cl₂ and F₂*, the journal of chemical physics, vol.50,number 8,1969.

86- J. P. Sung, R. J. Malins, D. W. Setser, *J. Phys. Chem.*, 83, 1007, 1979.

87- J. B. Levy, B. K. W. Copeland, *J. Phys. Chem.*, 72, 3168, 1968.

88- S. W. Rabideau, H. G. Hecht, W. B. Lewis, *J. Magn. Reson.*, 6, 384, 1972.

89- G. V. Pukhal'skaya, S. Ya. Pshezhetskii, use of chemical lasers to determine the rate constant of reactions between atoms and molecules and the rate constants of the relaxation of vibrationally excited molecules, translated from *uspekhi khimii*, 51, 537-560, 1982.

90- T. Stoecklin, A. Voronin, J. C. Rayez, *Chem. Phys.* 298, 175, 2004.

91- J. A. Kaye, *Isotope Effect in Gas-Phase Chemical Reaction and Photodissociation Processes*, American Chemical Society, Washington, DC, 1992.

92- L. Yao, K. Han, H. Song and D. Zhang, *Theoretical study of the X+YCl (X,Y=H,D) Reactions*, *Journal of Chinese Chemical Society*, 2003, 50, 565-574.

ÖZGEÇMİŞ

Ezman KARABULUT

Uyruğu : T.C
Doğum Tarihi : 11/07/1985
Medeni Durum : Bekar
Doğum Yeri : Muğla

Eğitim Durumu:

Lise : Milas Lisesi, Muğla, 1998-2002
Lisans : Fırat Üniversitesi, Fizik Bölümü, Elazığ, 2002- 2006
Y. Lisans : Fırat Üniversitesi, Fizik Bölümü, Elazığ, 2006- 2008
Doktora : Fırat Üniversitesi, Fizik Bölümü, Elazığ, 2008- Devam Ediyor