

T.C.
FIRAT ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

HİDROJEN VE İZOTOPLARI İLE KARARSIZ FLOROKSİT MOLEKÜLÜNÜN
ZAMANA BAĞLI KUANTUM DİNAMİĞİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Mustafa KURBAN

Anabilim Dalı: Fizik

Programı: Atom ve Molekül Fiziği

OCAK-2010

T.C
FIRAT ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

HİDROJEN VE İZOTOPLARI İLE KARARSIZ FLOROKSİT MOLEKÜLÜNÜN
ZAMANA BAĞLI KUANTUM DİNAMİĞİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Mustafa KURBAN

Tezin Enstitüye Verildiği Tarih: 05.01.2010

Tezin Savunulduğu Tarih: 19.01.2010

Tez Danışmanı : Prof. Dr. Fahrettin GÖKTAŞ
Diğer Jüri Üyeleri : Prof. Dr. Sinan SAYDAM
Doç.Dr. Niyazi Bulut

OCAK-2010

ÖNSÖZ

‘Hidrojen ve İzotopları İle Kararsız Floroksit Molekülünün Zamana Bağlı Kuantum Dinamiği’ adlı yüksek lisans 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 çalışmada kullanılan Potansiyel Enerji Yüzeyi ve Minimum enerji yolunu sağlayan Sayın Prof. José Maria Alvariño’ya teşekkür ederim.

Bu tezin hazırlanması aşamasında bilgi ve tecrübelerinden yararlandığım Doktora öğrencisi değerli arkadaşım E.KARABULUT’a ve Arş. Gör. M.Fatih KULUÖZTÜRK’e teşekkür ederim.

Bugünlere gelmemde çok büyük emeği geçen, gerek maddi gerekse manevi desteklerini esirgemeyen Anne ve Babama aynı zamanda bana her konuda destek veren değerli arkadaşım A.ÇERİBAŞI’NA teşekkürü bir borç bilirim.

Mustafa KURBAN

ELAĞIĞ–2010

İÇİNDEKİLER

Sayfa No

ÖNSÖZ	I
İÇİNDEKİLER	II
ÖZET	III
ABSTRACT	IV
ŞEKİLLER LİSTESİ	V
TABLolar LİSTESİ	VII
SİMGELER LİSTESİ	VIII
1. GİRİŞ.....	1
2. ZAMANA BAĞLI KUANTUM DİNAMİĞİ.....	6
2.1. Schrödinger Dalga Denklemi	6
2.2. Born-Oppenheimer Yaklaşımı	10
3. ZAMANA BAĞLI SCHRÖDİNGER DENKLEMİNİN ÇÖZÜMÜ	15
3.1. İkinci Dereceden Diferansiyel Alma Metodu	17
3.2. Operatör Ayırma Metodu	19
3.3. Chebychev Polinomları Açılım Metodu	21
3.4. Reel Dalga Paketi Metodu.....	27
4. HAMILTONYEN OPERATÖRÜNÜN ETKİSİ.....	33
4.1. Sürekli Değişkenlerden Kesikli Değişkenlere Geçiş.....	36
5. ATOM-İKİATOM REAKTİF SAÇILMA PROBLEMİ.....	38
5.1. Hamiltonyen Operatörü.....	38
5.2. Başlangıç Dalga Fonksiyonu.....	41
5.3. Reaktif Saçılma İhtimaliyetlerinin Hesaplanması.....	43
5.4. Reaktif Saçılma Tesir Kesiti	48
5.5. Basit J -Kayma Yaklaşımı.....	51
5.6. Capture Modeli.....	52
5.7. Reaksiyon Hız Sabitleri.....	53
6. $X(^2S)+FO(^2\Pi) \rightarrow OX(^2\Pi)+F(^2P)$ ($X = H, D, T$) REAKSİYONU	55
7. SONUÇ VE TARTIŞMA.....	57
KAYNAKLAR.....	85
ÖZGEÇMİŞ.....	91

ÖZET
YÜKSEK LİSANS TEZİ

**HİDROJEN VE İZOTOPLARI İLE KARARSIZ FLOROKSİT MOLEKÜLÜNÜN
ZAMANA BAĞLI KUANTUM DİNAMİĞİ**

Mustafa KURBAN

Fırat Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Fizik Anabilim Dalı

2010, Sayfa: 99

Bu çalışmada taban $1^3A'$ durumu potansiyel enerji yüzeyi üzerinde $X(^2S) + FO(^2\Pi) \rightarrow OX(^2\Pi) + F(^2P)$ ($X = H, D, T$) reaksiyonu kuantum mekaniksel reel dalga paketi metodu kullanılarak incelendi. Zamana bağlı Schrödinger denklemi Gray ve Balint-Kurti tarafından geliştirilen reel dalga paketi metodu kullanılarak çözüldü. Asimptotik dalga fonksiyonu Fourier Grid metodu kullanılarak analiz edildi ve toplam açısal momentum kuantum sayısı $J=0$ için bireysel kuantum seviyeleri arasındaki reaksiyon ihtimaliyetleri hesaplandı. Basit J -kayma yaklaşımı metodu kullanılarak $J>0$ durumları için toplam reaksiyon ihtimaliyetleri elde edildi. Bütün J değerleri için reaksiyon ihtimaliyetleri toplanarak integral tesir kesitleri hesaplandı. Toplam reaksiyon tesir kesitlerinin Maxwell Boltzmann dağılımına göre bütün enerji değerleri üzerinden toplanmasıyla $v=0, j=0$ başlangıç kuantum durumu için termal reaksiyon hız sabitleri elde edildi.

Hesaplamalarda, bireysel kuantum seviyeleri arasındaki reaksiyon ihtimaliyetlerinin bazı rezonans yapılar sergiledikleri, ancak toplam reaksiyon ihtimaliyetleri ve tesir kesitlerinde bu rezonans yapıların kaybolduğu ve bütün reaksiyon ihtimaliyetlerinin eşik davranışı gösterdikleri gözlenmiştir. Ayrıca reaksiyon ihtimaliyetleri, tesir kesitleri ve reaksiyon hız sabiti üzerinde izotop etkisinin azda olsa etkili olduğu görülmüştür.

Anahtar Kelimeler: Reaktif Saçılma, Reaksiyon İhtimaliyetleri, Tesir Kesitleri, Hız Sabitleri.

ABSTRACT
MASTER THESIS

**TIME DEPENDENT QUANTUM STUDY OF THE REACTION OF HYDROGEN
IZOTOPES AND FLOUROXIDE MOLECULE**

Mustafa KURBAN

Firat University
Graduate School of Science and Technology
Department of Physics

2010, Page: 99

The dynamics of the $X(^2S) + FO(^2\Pi) \rightarrow OX(^2\Pi) + F(^2P)$ ($X = H, D, T$) reaction on ground $1^3A'$ state potential energy surface is investigated by using the quantum mechanical real wave packet method. time dependent Schrödinger equation was solved by means of the real wave packet Method of Gray and Balint-Kurti. The asymptotic wave packet was analyzed by Fourier Grid method and the state-to-state and state-to-all reaction probabilities were calculated at zero total angular momentum quantum number. The simple J -shifting method was used to calculate the total reaction probabilities for $J > 0$ and the integral cross sections were calculated by summing the total reaction probabilities over all J values. The $v = 0, j = 0$ initial state selected reaction rate constants were calculated by Boltzmann averaging of the integral cross sections over all energies.

The calculations showed that the state-to-state reaction probabilities presents some small resonances while no resonance structures were seen in total reaction probabilities and in reaction cross sections. Both the probabilities and the cross sections showed a threshold behavior. Additionally, isotopic variation has a small effect on the reaction probabilities, cross sections and reaction rates.

Keywords: Reactive Scattering, Reaction Probability, Cross Sections, Rate Constants.

ŞEKİLLER LİSTESİ

Sayfa No

Şekil 4.1. Cisim merkezli bir referans sisteminde giriş ve çıkış kanalı Jakobi koordinatları	38
Şekil-5.4.1. Saçılmanın genel bir tasviri	48
Şekil 7.1. Potansiyel enerji yüzeyinin $\gamma=0^\circ$ için üç boyutlu ve kontur çizimi	58
Şekil 7.2. $H(^2S) + FO(^2\Pi) \rightarrow OH(^2\Pi) + F(^2P)$ reaksiyonun minimum enerji yolu	59
Şekil 7.3. Potansiyel enerji yüzeyi üzerinde başlangıç parametrelerinin belirlenmesi	60
Şekil 7.4. $H(^2S) + FO(^2\Pi)(v=0, j) \rightarrow OH(^2\Pi)(v'=0, j') + F(^2P)$ reaksiyonu için reaksiyon ihtimaliyetleri	62
Şekil 7.5. $D(^2S) + FO(^2\Pi)(v=0, j) \rightarrow OD(^2\Pi)(v'=0, j') + F(^2P)$ reaksiyonu için reaksiyon ihtimaliyetleri	63
Şekil 7.6. $T(^2S) + FO(^2\Pi)(v=0, j) \rightarrow OT(^2\Pi)(v'=0, j') + F(^2P)$ reaksiyonu için reaksiyon ihtimaliyetleri	64
Şekil 7.7. $H(^2S) + FO(^2\Pi)(v=0, j) \rightarrow OH(^2\Pi)(v', j'=0) + F(^2P)$ reaksiyonu için reaksiyon ihtimaliyetleri	66
Şekil 7.8. $D(^2S) + FO(^2\Pi)(v=0, j) \rightarrow OD(^2\Pi)(v', j'=0) + F(^2P)$ reaksiyonu için reaksiyon ihtimaliyetleri	67
Şekil 7.9. $T(^2S) + FO(^2\Pi)(v=0, j) \rightarrow OT(^2\Pi)(v', j'=0) + F(^2P)$ reaksiyonu için reaksiyon ihtimaliyetleri	68
Şekil 7.10. $H(^2S) + FO(^2\Pi)(v=0, j) \rightarrow OH(^2\Pi)(v', \Sigma j') + F(^2P)$ reaksiyonu için reaksiyon ihtimaliyetleri	70

Şekil 7.11. $D(^2S) + FO(^2\Pi)(v = 0, j) \rightarrow OD(^2\Pi)(v', \Sigma j') + F(^2P)$ reaksiyonu için reaksiyon ihtimaliyetleri	71
Şekil 7.12. $T(^2S) + FO(^2\Pi)(v = 0, j) \rightarrow OT(^2\Pi)(v', \Sigma j') + F(^2P)$ reaksiyonu için reaksiyon ihtimaliyetleri	72
Şekil 7.13. Bütün enerji aralığı üzerinden ortalama alınarak hesaplanan ürün dönme kuantum durumu dağılımları(H+FO).....	74
Şekil 7.14. Bütün enerji aralığı üzerinden ortalama alınarak hesaplanan ürün dönme kuantum durumu dağılımları(D+FO).....	75
Şekil 7.15. Bütün enerji aralığı üzerinden ortalama alınarak hesaplanan ürün dönme kuantum durumu dağılımları(T+FO)	76
Şekil 7.16. $X(^2S) + FO(^2\Pi)(v = 0, j = 0) \rightarrow OX(^2\Pi)(\Sigma v', \Sigma j') + F(^2P)$ (X = H,D,T) için toplam reaksiyon ihtimaliyetleri	78
Şekil 7.17. Hidrojen ve izotoplarının $v=0, j=0$ başlangıç kuantum durumu için toplam reaksiyon tesir kesitlerinin çarpışma enerjisine göre değişimi	79
Şekil 7.18. Hidrojen ve izotoplarının $v=0, j=0$ başlangıç kuantum durumu için reaksiyon hız sabitinin sıcaklığa göre değişimi	80
Şekil 7.19. Yayılım zamanları, N_x grid noktaları ve N_j grid noktalarının farklı değerleri için toplam reaksiyon ihtimaliyetleri(H+FO).....	82
Şekil 7.20. Yayılım zamanları, N_x grid noktaları ve N_j grid noktalarının farklı değerleri için toplam reaksiyon ihtimaliyetleri(D+FO).....	83
Şekil 7.21. Yayılım zamanları, N_x grid noktaları ve N_j grid noktalarının farklı değerleri için toplam reaksiyon ihtimaliyetleri(T+FO)	84

TABLÖLAR LİSTESİ

	<u>Sayfa No</u>
Tablo 1.Hesaplamalarda kullanılan parametreler	61

SİMGELER LİSTESİ

$\hat{H}$	: Hamiltonyen operatörü
$\hat{V}$	: Potansiyel enerji operatörü
$\hat{T}$	: Kinetik enerji operatörü
$\hbar$	: Planck sabiti
Ψ	: Dalga fonksiyonu
$\hat{\nabla}$	: Laplace operatörü
p	: Lineer Momentum
T_n	: Kompleks Chebychev Polinomları
J_n	: Bessel fonksiyonları
J	: Toplam açısal momentum kuantum sayısı
j	: Dönme kuantum sayısı
j'	: Ürün dönme kuantum sayısı
ν	: Titreşim kuantum sayısı
ν'	: Ürün titreşim kuantum sayısı
k	: Dalga Vektörü
ω	: Açısal frekans
μ_{BC}, μ	: İndirgenmiş kütleler
$\chi(R_\alpha)$	: Gelen atomun öteleme hareketini temsil eden dalga fonksiyonu
$\phi_v(r_\alpha)$	: Hedef molekülünün titreşim hareketini temsil eden dalga fonksiyonu
$\hat{P}_j(\gamma_\alpha)$	: Dönme hareketini temsil eden dalga fonksiyonu
a.b.	: Atomik birim

1.GİRİŞ

Kimyasal kinetiğin bir dalı olan reaksiyon dinamiğinin amacı, moleküller arası etkileşmeler ile reaktant ve ürün moleküllerin kuantum durumlarındaki değişimleri incelemektir. Kimyasal değişimin temelini teşkil eden moleküller arası etkileşmeleri incelemek için son zamanlarda hem teorik hem de deneysel birçok teknik geliştirilmiştir. Deneysel metotların başında “moleküler demet tekniği” ve “çok kısa dalga boylu lazer tekniği” gelmektedir [1]. Teorik metotlar ise klasik, yarı-klasik ve kuantum metotlar olmak üzere üç grupta toplanabilir. Başlangıçta bu amaç için klasik [2,3] ve yarı-klasik [2-5] metotlar geliştirilmiş ise de, temelde kuantum mekaniksel olan moleküler etkileşmeler için son zamanlarda bir çok kuantum mekaniksel metot geliştirilmiştir [6].

Reaksiyon dinamiğinde üzerinde en çok durulan konuların başında, elastik saçılma, inelastik saçılma, reaktif saçılma, foto-ayırışma, yük-transferi ve yeniden birleşme gibi kimyasal etkileşme türleri gelir. Reaksiyon dinamiğinin amacı bu reaksiyonlarda, potansiyel enerji yüzeyleri, geçiş durumu parametreleri, kuantum seviyeleri arasındaki geçiş olasılıkları, tesir kesitleri ve reaksiyon hız sabitleri gibi kuantum mekaniksel büyüklükleri hesaplamak ve oldukça pahalı olan deneysel tekniklere alternatif veya deneysel sonuçları açıklayabilen teori ve algoritmalar geliştirmektir.

Moleküler sistemlerde etkileşme, reaksiyona giren parçacıklar arasındaki enerji alış verişine dayanır. Bir kimyasal reaksiyonun nasıl sonuçlanacağı bu enerjinin büyüklüğüne bağlıdır. Örneğin bir A atomu ile BC molekülü arasındaki etkileşme A atomunun enerjisine bağlı olarak reaktif olmayan saçılma (esnek veya inelastik), reaktif saçılma veya ayırışma olaylarından biri ile sonuçlanabilir. Eğer gelen atomun öteleme enerjisi (kinetik enerji) hedef molekülün kimyasal bağını koparacak ve aynı zamanda titreşim ve dönme durumlarını uyaracak kadar büyük değilse esnek saçılma meydana gelir. Eğer gelen atom moleküler bağı koparmadan sadece molekülün farklı titreşim ve dönme seviyelerinin uyarılmasına yol açarsa inelastik saçılma gerçekleşir. Bir molekülün üst elektronik enerji seviyesi yarı-kararlı titreşim ve dönme enerji seviyelerine sahip değilse, inelastik saçılma molekülün taban elektronik enerji seviyesinde gerçekleşir. Ancak molekülün uyarılmış elektronik enerji seviyesi yarı-kararlı titreşim ve dönme seviyelerine (quasi states) sahipse, inelastik saçılma ile molekül geçici bir süreyle üst elektronik seviyede kalabilir. Gelen

atomun enerjisinin hedef molekülün kimyasal bağını koparacak kadar büyük olması durumunda ise reaktif saçılma veya ayrışma meydana gelir. Reaktif saçılma olayı kimyasal bağın bozulması ile gelen atomun, moleküldeki atomlardan herhangi biri ile yeni bir bağ oluşturmasıdır. Ayrışma olayında ise kimyasal bağların kopması ile molekül tamamen parçalanır[7]. Reaktif saçılma ve foto ayrışma molekülün itici olan üst elektronik enerji seviyelerine geçişi sonucu gerçekleşir. Elektronik durumların uyarılması titreşim ve dönme durumlarına göre daha yüksek enerji gerektiren bir olaydır. Genellikle dönme ve titreşim durumlarının uyarılması birlikte oluşur. Ancak çok düşük öteleme enerjisi titreşim durumlarının uyarılması için yeterli olmayabilir.

Kimyasal bir reaksiyonun nasıl sonuçlanabileceği potansiyel enerji yüzeyinin topografyasına bağlı olarak gelişmektedir. Buna göre bir A atomu bir BC molekülüne yaklaşıncı bir potansiyel engeli ile karşılaşacaktır. Klasik olarak eğer A atomunun enerjisi potansiyel engelini aşacak büyüklükte ise reaktif saçılma veya ayrışma olaylarından biri meydana gelebilir. A atomunun enerjisi bariyeri aşabilecek büyüklükte değilse potansiyel engelinden geri yansıtacak ve reaktif olmayan saçılma gerçekleşecektir.

Temel bir kimyasal reaksiyon $A + BC \rightarrow [A...B...C] \rightarrow AB + C$ şeklinde gösterilebilir. Burada $A + BC$ giriş (reaktant) kanalı, $AB + C$ çıkış (ürün) kanalı olarak adlandırılır. $[A...B...C]$ ise geçiş durumu (transition state) adını alır. Klasik olarak eğer $A + BC$ sisteminin asimptotik enerjisi, $AB + C$ sisteminin asimptotik enerjisinden daha yüksek olursa $\Delta H < 0$ reaksiyon ekzotermik(ısı veren), daha düşük olursa $\Delta H > 0$ reaksiyon endotermik(ısı alan) reaksiyon adını alır. Eğer her iki kanalın enerjileri birbirine eşit ise $\Delta H = 0$ reaksiyon termonötral reaksiyon olarak isimlendirilir. Fakat kuantum mekaniğinde sistemin sıfır nokta enerjisine göre değerlendirme yapılmaktadır. Buna göre $A + BC \rightarrow AB + C$ reaksiyonunda, BC molekülünün sıfır nokta enerjisi AB molekülünün sıfır nokta enerjisinden daha yüksek ise reaksiyon ekzoercik (enerji salan), daha düşük olması durumunda ise endoercik (enerji soğuran) reaksiyon olarak adlandırılır.

Kuantum mekaniğinde temel hareket denklemi olan Schrödinger denklemi, 1926 yılında Schrödinger tarafından elde edilmiş ve bu denklemden dolayı Erwin Schrödinger 1933 yılında Nobel ödülünü almıştır. İki bilinmeyenli bir denklem olan Schrödinger denkleminin çözülmesiyle sistemin sahip olabileceği enerji özdeğerleri ve sistemi temsil eden dalga fonksiyonu elde edilir. Dalga fonksiyonu boyutsuz ve birimsiz bir büyüklük

olmasına rağmen temsil ettiği sistemle ilgili bütün bilgileri içerir. Schrödinger denkleminin relativistik ve relativistik olmayan iki şekli vardır. Dirac denklemi olarak da bilinen relativistik Schrödinger denkleminde Hamiltonyen zamana bağıldır ve denklemin tam bir çözümü henüz yoktur. Ancak, günümüzde etkileşme potansiyelinin zamandan bağımsız olarak kabul edildiği relativistik olmayan Schrödinger denkleminin çözümü için birçok metot geliştirilmiştir. Relativistik olmayan Schrödinger denklemi zamana bağı ve zamandan bağımsız olarak iki şekilde ifade edilmektedir.

Bir sınır değeri problemi olan zamandan bağımsız Schrödinger denklemi birçok sistem için tam olarak çözülebilmektedir[8,9]. Zamandan bağımsız Schrödinger denklemini çözmek için iki teknik geliştirilmiştir. Bunlardan birincisi, 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 değeri denkleminde yerine yazılarak Secular denklemleri elde edilir. Hamiltonyen matrisinin köşegen hale getirilmesiyle enerji öz değeri elde edilir ve elde edilen öz değeri 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 denklemin çözümünde karşılaşılan matrislerin boyutları anormal derecede artar. 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 imkânı 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 [10,11]. Zamandan bağımsız kuantum metodu kullanılarak, kuantum seviyeleri arasındaki reaksiyon olasılıklarının, tesir kesitlerinin ve reaksiyon hız sabitlerinin hesaplanması için atom-iki atom reaksiyonlarına dayanan birçok çalışma yapılmıştır.

Zamandan bağımsız kuantum metotlarının çoğunda, spektroskopik verilerin elde edilmesiyle atom moleköl etkileşmelerini daha gerçekçi bir şekilde temsil eden yarı deneysel potansiyeller (Morse ve Mie gibi) kullanılmıştır. Ayrıca başlangıçta genellikle bütün atomlarının bir doğru üzerinde hareket ettiği kolineer saçılma modelleri çalışılmıştır. Geliştirilen tekniklerin çoğu en basit sistem olan $H + H_2$ sistemine uygulanmıştır[12-15]. Kolineer olmayan durumlarda ise, yüksek küresel koordinatların kullanımına dayanan ve sadece güçlü etkileşme bölgesindeki kuantum mekaniksel olayların incelenebildiği metotlar elde edilmiştir[16]. Baer ve Kouri integral denklem metodunu geliştirmiş ve bu metot üç boyutta hafif atomları içeren atom-iki atom sistemlerine uygulanmıştır[17]. Kapalı Kuplaj(Close- Coupling) metodunu ağır atomları ihtiva eden sistemlere uygulamak oldukça zordur. Bunun sebebi çok sayıda titreşim ve dönme enerji seviyesinin oluşu ve yakınsaklığı sağlamak için çok geniş sayıda baz vektörünün kullanılması gereksinimidir. Bu nedenle ağır atomları içeren sistemlere uygulanabilen Çiftlenimli Kanal Metodu geliştirilmiştir[18].

20.yüzyılın sonlarına gelindiğinde zamana bağlı Schrödinger denkleminin kimyasal reaksiyonlar için çözülebileceği ve bu yeni metodun zamandan bağımsız kuantum metotlarına göre birçok avantajının olduğu ve zamana bağlı schrödinger denkleminin çözümünün zamandan bağımsız schrödinger denklemine göre daha basit olduğu gösterildi [19]. Zamana bağlı Schrödinger denklemi ilk olarak Mazur ve Rubin tarafından bir model potansiyel kullanılarak çözülmüştür[20]. Daha sonra zamana bağlı kuantum metodu McCollough ve Wyatt tarafından en basit kimyasal reaksiyon olan kolineer $H + H_2$ sistemine uygulandı[21]. Şimdiye kadar yapılan çalışmalarda zamana bağlı Schrödinger denkleminin çözümü için birçok yayılım tekniği geliştirilmiştir. Bunlardan en çok kullanılanları Aşkar ve Çakmak tarafından geliştirilen ikinci dereceden diferansiyel alma metodu[22], Feit ve diğerleri tarafından geliştirilen operatör ayırma metodu[23] ve Kosloff ve Tal-Ezer tarafından geliştirilen kompleks Chebychev polinomları cinsinden açılım metotlarıdır. zamana bağlı kuantum metodundaki en önemli gelişme Fourier dönüşüm metodunun Kosloff tarafından kullanılması ile olmuştur[19]. Ayrıca Kosloff ve Tal-Ezer zamana bağlı Schrödinger denklemini çözmek için kompleks Chebychev polinomlarının kullanılmasına dayanan bir çözüm metodu geliştirmişlerdir[24]. Bu metotlarda dalga fonksiyonunun hem reel hem de sanal kısmı birlikte alınmaktadır. Bu nedenle zamana bağlı Shcrödinger denkleminin çözümü oldukça büyük hesaplama sürelerini

gerektirmektedir. Bu güçlüğü ortadan kaldırmak için son yıllarda yaygın olarak kullanılan ve dalga fonksiyonunun sadece reel kısmının yayılımına dayanan reel dalga metodu olarak adlandırılan bir metot Gray ve Balint-Kurti tarafından geliştirilmiştir[25]. Bu metotta, ayrıca zamana bağlı Schrödinger denkleminin çözümünde karşılaşılan Hamiltonyen operatörünün üstel hali fonksiyon dönüşüm (functional mapping) tekniği ile lineer bir terime dönüştürülmektedir.

Zamana bağlı Schrödinger denklemi son yıllarda birçok fiziksel probleme kolaylıkla uygulanabilmektedir[26-30]. Zamana-bağılı Schrödinger denklemi bir başlangıç değer problemi olup denklemin çözümü için sistemin herhangi bir başlangıç anındaki durumunu temsil eden dalga fonksiyonunun bilinmesi yeterlidir. Bir başlangıç değer problemi olması denklemin çözümünü kolaylaştırırken, diğer taraftan dinamiksel bir değişken olan zaman parametresini içermesi, Heisenberg belirsizlik ilkesine göre zamandan bağımsız metot ile karşılaştırıldığında geniş bir enerji aralığına karşılık gelen bütün bilgileri en ince ayrıntılarına kadar vermesini sağlamaktadır.

2.ZAMANA BAĞLI KUANTUM DİNAMİĞİ

2. 1. Schrödinger Dalga Denklemi

Üç boyutlu uzayda p çizgisel momentumuna sahip m kütleli serbest (herhangi bir potansiyel alanı içinde olmayan) bir parçacığın toplam enerjisi

$$E = \frac{p^2}{2m} \quad (2.1.1)$$

olarak sadece kinetik enerjiden ibarettir. Serbest parçacık için dalga fonksiyonu

$$\Psi(\vec{r}, t) = Ae^{i(\vec{k} \cdot \vec{r} - \omega t)} \quad (2.1.2)$$

ile verilir. De Broglie bağıntılarına göre, parçacığın enerjisi ve lineer momentumu bu parçacığı temsil eden dalga paketinin dalga sayısı (k) ve açısal frekansı (ω) cinsinden

$$p = \hbar k \quad \text{ve} \quad E = \hbar \omega \quad (2.1.3)$$

olarak yazılabilir. Böylece serbest parçacık için dalga fonksiyonu

$$\Psi(\vec{r}, t) = Ae^{i(\vec{p} \cdot \vec{r} - Et) / \hbar} \quad (2.1.4)$$

olur. Bu fonksiyonun zamana göre 1. türevi ve konuma göre 2. türevi alınır

$$E\Psi(\vec{r},t) = i\hbar \frac{\partial \Psi(\vec{r},t)}{\partial t} \quad \text{ve} \quad E\Psi(\vec{r},t) = -\frac{\hbar^2}{2m} \hat{\nabla}_r^2 \Psi(\vec{r},t) \quad (2.1.5)$$

elde edilir. İki denklemin sol tarafları eşit olduğundan sağ tarafları da eşitlenebilir. Böylece

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \hat{\nabla}_r^2 \Psi(\vec{r},t) = i\hbar \frac{\partial \Psi(\vec{r},t)}{\partial t} \quad (2.1.6)$$

elde edilir. Eğer parçacık $\hat{U}(\vec{r},t)$ gibi bir potansiyel alanının içerisinde hareket ediyorsa denklem

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \hat{\nabla}_r^2 + \hat{U}(\vec{r},t) \right] \Psi(\vec{r},t) = i\hbar \frac{\partial \Psi(\vec{r},t)}{\partial t} \quad (2.1.7)$$

şeklinde yeniden yazılabilir. Bu denklem 1926 yılında Erwin Schrödinger tarafından bulunan relativistik Schrödinger denklemidir. Eğer potansiyel alanı zamandan bağımsız ise potansiyel enerji adını alır. Bu durumda Schrödinger denklemi

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \hat{\nabla}_r^2 + \hat{V}(\vec{r}) \right] \Psi(\vec{r},t) = i\hbar \frac{\partial \Psi(\vec{r},t)}{\partial t} \quad (2.1.8)$$

olarak yeniden yazılabilir. Bu denklem ise zamana bağlı relativistik olmayan Schrödinger denklemi olarak adlandırılmaktadır. Schrödinger denklemi $\hat{V}(\vec{r})$ potansiyeli içerisinde hareket eden m kütleli bir parçacık için kuantum mekaniksel hareket denklemidir. Bu denklemin çözülmesiyle m kütleli parçacığın sahip olabileceği enerji özdeğerleri ve dalga fonksiyonu belirlenir. Dalga fonksiyonu birimsizdir ve ölçülebilir bir büyüklük değildir.

Ancak dalga fonksiyonunun mutlak karesi, parçacığın t anında r noktasında birim hacimde bulunma olasılığını verir. Saçılma teorisinde en önemli parametre olan olasılık akısı ise, olasılık yoğunluğu cinsinden

$$j_a = \frac{\hbar k}{m} |\Psi(\vec{r}, t)|^2 \quad (2.1.9)$$

olarak hesaplanır. Diğer taraftan parçacığın konumu, lineer momentumu, kinetik enerjisi, açısal momentumu gibi dinamiksel değişkenler ise

$$\langle q \rangle = \frac{\langle \Psi(\vec{r}, t) | \hat{Q} | \Psi(\vec{r}, t) \rangle}{\langle \Psi(\vec{r}, t) | \Psi(\vec{r}, t) \rangle} \quad (2.1.10)$$

bağıntısı ile hesaplanabilir. Dolayısıyla kuantum mekaniğinin temel amaçlarından birisi bir parçacığın veya bir sistemin hareketini temsil eden dalga fonksiyonunu belirlemektir. Dirac denkleminin relativistik olmayan Schrödinger denklemine göre çözümü daha karmaşıktır. Relativistik olmayan Schrödinger denklemi günümüzde birçok sistem için çözülebilmektedir.

Relativistik olmayan Schrödinger denkleminin çözümü için en genel yaklaşım kapalı-kuplaj (close-coupling) metodunu kullanmaktır. Kapalı-kuplaj metoduna göre, eğer Hamiltonyen operatörü

$$\hat{H} = \hat{H}(\vec{r}) + \hat{H}(t) \quad (2.1.11)$$

şeklinde bir birinden bağımsız değişkenlerin fonksiyonu olan terimlerin toplamı şeklinde yazılabilirse, dalga fonksiyonu da aynı değişkenlerin fonksiyonu olan terimlerin çarpımları şeklinde yazılabilir.

$$\Psi(\vec{r}, t) = \psi(\vec{r}) \cdot \psi(t) \quad (2.1.12)$$

(2.1.8) denklemindeki Hamiltonyen operatörü zamandan bağımsız olduğundan

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi(\vec{r}) \cdot \psi(t) = \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_r^2 + \hat{V}(r) \right] \psi(\vec{r}) \cdot \psi(t) \quad (2.1.13)$$

yazılabilir. Denklemin her iki tarafı $\psi(\vec{r}) \cdot \psi(t)$ ye bölünürse

$$\frac{i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi(t)}{\psi(t)} = \frac{\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_r^2 + \hat{V}(r) \right] \psi(\vec{r})}{\psi(\vec{r})} \quad (2.1.14)$$

elde edilir. Bu eşitliğin her $\vec{r}$ ve t değeri için sağlanabilmesi ancak her iki tarafın aynı sabite eşit olması ile mümkündür.

$$\frac{i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi(t)}{\psi(t)} = E \quad \Rightarrow \quad i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi(\vec{r}, t) = E \psi(\vec{r}, t) \quad (2.1.15)$$

$$\frac{\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_r^2 + \hat{V}(r) \right] \psi(\vec{r})}{\psi(\vec{r})} = E \quad \Rightarrow \quad \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_r^2 + \hat{V}(r) \right] \psi(\vec{r}) = E \psi(\vec{r}) \quad (2.1.16)$$

Bu denklemlerden ilki zamana bağılı, ikincisi de zamandan bağımsız Schrödinger denklemi olarak adlandırılır. Zamandan bağımsız kuantum dinamiğinde zamandan bağımsız Schrödinger denklemi çözülerek atomların, moleküllerin ve katıların sahip olduğu enerji öz değerleri ve öz fonksiyonları hesaplanır. Daha sonra sistemin dinamiği bu öz değerler ve öz fonksiyonlar cinsinden açıklanır[31].

2.2. Born-Oppenheimer Yaklaşımı

Herhangi bir kuantum mekaniksel sistemde hem elektronların hem de çekirdeklerin hareketleri aynı anda dikkate alındığında Schrödinger denkleminin çözümü imkânsız hale gelir. Bir molekülde elektronlar, çok daha ağır olan çekirdeklere göre çok hızlı hareket ederler. Çekirdeklerin en küçük yer değiştirmeleri durumuna, elektronlar çok hızlı bir şekilde yer değiştirerek bu yeni duruma adapte olurlar. Bu nedenle çekirdekler, çok hızlı hareket eden elektronlara göre durgun kabul edilebilirler. Bu özellik ilk olarak 1927 de Max Born ve J. Robert Oppenheimer tarafından dikkate alınarak elektronik ve çekirdek hareketleri için ayrı ayrı kuantum mekaniksel hareket denklemleri elde edildi. Born-Oppenheimer yaklaşımı olarak adlandırılan bu yaklaşımda çekirdekler farklı konfigürasyonlarda durgun kabul edilip sadece elektronların hareketlerini tanımlayan, ancak çekirdekler arası mesafelere parametrik olarak bağlı olan elektronik Schrödinger dalga denklemi elde edilir[32].

Moleküler dalga fonksiyonu hem elektronik hem de çekirdeklerin koordinatlarına bağlıdır. İki atomlu bir AB molekülü dikkate alındığında $R_1, R_2, \dots, R_n$, A ve B atomlarına ait elektronların koordinatlarını, r ise çekirdekler arası mesafeyi temsil etsin. Elektron sayısı n olan iki atomlu AB molekülü için Schrödinger denklemi

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2\mu} \hat{\nabla}_r^2 - \frac{\hbar^2}{2m} \sum_{i=1}^n \hat{\nabla}_{R_i}^2 + \hat{V} \right) \Psi(R_e, r) = E \Psi(R_e, r) \quad (2.2.1)$$

şeklinde yazılabilir. Burada $R_e \equiv R_1, R_2, R_3, \dots$ bütün elektronların koordinatlarını temsil etmektedir. Ψ , elektronlar ve çekirdeklerin hareketini temsil eden toplam dalga fonksiyonu ve E toplam enerjidir. Parantez içindeki ilk terim, indirgenmiş kütlesi μ olan AB molekülünün nükleer kinetik enerjisi, ikinci terim, n tane elektron için kinetik enerji terimi ve $\hat{V}$ toplam etkileşme potansiyel enerjisidir. Toplam potansiyel enerji, elektron-elektron, elektron-çekirdek ve çekirdek-çekirdek Coulomb etkileşme terimlerinin toplamından ibarettir.

$$\hat{V} = \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{eN} + \hat{V}_{NN} \quad (2.2.2)$$

Burada $\hat{V}_{ee}$ elektronlar arası itici Coulomb etkileşmesini, $\hat{V}_{eN}$ elektronlarla çekirdekler arasındaki çekici Coulomb etkileşmesini ve $\hat{V}_{NN}$ çekirdekler arası itici Coulomb etkileşmesini temsil etmektedir. Bu terimler sırasıyla;

$$\hat{V}_{ee} = \sum_{i,j=1}^n \frac{e^2}{R_{ij}} \quad (2.2.3)$$

$$\hat{V}_{eN} = - \sum_{i=1}^n \frac{Z_A e^2}{R_{iA}} - \sum_{i=1}^n \frac{Z_B e^2}{R_{iB}} \quad (2.2.4)$$

$$\hat{V}_{NN} = \frac{Z_A Z_B e^2}{r} \quad (2.2.5)$$

olarak ifade edilebilir. Burada Z_A ve Z_B çekirdeklerin yük sayılarını göstermektedir.

Born-Oppenheimer yaklaşımına göre çekirdeklerin kütlesi elektronların kütlesi yanında sonsuz büyüklüktedir. Dolayısıyla çok ağır olan çekirdekler çok hareketli olan elektronlar yanında durgun kabul edilebilir. Bu durumda kinetik enerjileri sıfır olur.

$$\mu_{\alpha \rightarrow \infty} \quad , \quad -\frac{\hbar^2}{2\mu} \hat{\nabla}_r^2 = 0 \quad (2.2.6)$$

Bu durumda Schrödinger denklemi

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m} \sum_{i=1}^n \hat{\nabla}_{R_i}^2 + \hat{V}(R_e; r) \right) \psi_{el}(R_e; r) = E(r) \psi_{el}(R_e; r) \quad (2.2.7)$$

şeklinde yazılabilir. Bu denklemde Hamiltonyen operatörü, durgun çekirdekler etrafında hareket eden elektronların hareketini temsil eder ve Schrödinger denklemi elektronik Schrödinger denklemi olarak adlandırılır. Özel olarak $r = r_1$ olarak alınırsa, elektronik Schrödinger denklemi

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m} \sum_{i=1}^n \hat{\nabla}_{R_i}^2 + \hat{V}(R_e; r_1) \right) \psi_{el}(R_e; r_1) = E(r_1) \psi_{el}(R_e; r_1) \quad (2.2.8)$$

olur. Bu denklem çözülürse $\psi_{el}(R_e; r_1)$ öz fonksiyonu ve $E(r_1)$ öz değeri elde edilir. Benzer şekilde $r = r_2$ olarak alınırsa farklı bir öz fonksiyon $\psi_{el}(R_e; r_2)$ ve öz değer $E(r_2)$ bulunacaktır. Aynı işlem bütün farklı r değerleri için de devam edecektir. Böylece elektronik Schrödinger denkleminin öz değerleri ve öz fonksiyonları çekirdekler arası mesafeye parametrik olarak bağlı olacaklardır. Çekirdekler arası mesafelerin bütün farklı konfigürasyonları için elektronik dalga fonksiyonu hesaplandıktan sonra hem elektronların hem de çekirdeklerin hareketlerini birlikte tanımlayan moleküler dalga fonksiyonu,

$$\Psi(R_e, r) = \psi_{el}(R_e; r) \chi_n(r) \quad (2.2.9)$$

olarak ifade edilebilir. Burada $\chi_n(r)$, çekirdeklerin koordinatlarına bağlı dalga fonksiyonudur. Denklem (2.2.9) denklem(2.2.1) de kullanılırsa,

$$\begin{aligned}
& \left(-\frac{\hbar^2}{2\mu} \hat{\nabla}_r^2 - \frac{\hbar^2}{2m} \sum_{i=1}^n \hat{\nabla}_{R_i}^2 + \hat{V}(R_e; r) \right) \psi_{el}(R_e; r) \chi_n(r) = E \psi_{el}(R_e; r) \chi_n(r) \\
& \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \sum_{i=1}^n \hat{\nabla}_{R_i}^2 + \hat{V}(R_e; r) \right) \psi_{el}(R_e; r) \chi_n(r) + \left(-\frac{\hbar^2}{2\mu} \hat{\nabla}_r^2 \right) \psi_{el}(R_e; r) \chi_n(r) \\
& \qquad \qquad \qquad = E \psi_{el}(R_e; r) \chi_n(r)
\end{aligned} \tag{2.2.10}$$

bulunur. Bu denklemde elektronik koordinatlara bağı $\hat{\nabla}_i$ operatörünün $\chi_n(r)$ fonksiyonu üzerinde bir etkisi yoktur. Ancak çekirdeklerin koordinatlarına bağı $\hat{\nabla}^2$ operatörünün $\psi_{el}(R_e; r)$ ve $\chi_n(r)$ fonksiyonlarının her ikisi üzerinde etkisi söz konusudur. Elektronik hareketi temsil eden terim yerine (2.2.7) denklemi kullanılırsa

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2\mu} \hat{\nabla}_r^2 + E(r) \right) \psi_{el}(R_e; r) \chi_n(r) = E \psi_{el}(R_e; r) \chi_n(r) \tag{2.2.11}$$

bulunur. Elektronik dalga fonksiyonu çekirdekler arası mesafeye sadece parametrik olarak bağıdır. Bu nedenle denklem (2.2.11)

$$\psi_{el}(R_e; r) \left(-\frac{\hbar^2}{2\mu} \hat{\nabla}_r^2 + E(r) \right) \chi_n(r) = E \psi_{el}(R_e; r) \chi_n(r) \tag{2.2.12}$$

şeklinde yazılabilir. Her iki taraf $\psi_{el}(R_e; r)$ ile bölünürse ve ayrıca $U(r)=E(r)$ olarak alınırsa,

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2\mu}\hat{\nabla}_r^2+U(r)\right)\chi_n(r)=E\chi_n(r) \quad (2.2.13)$$

bulunur. Bu denklem, elektronların oluşturduğu potansiyel enerji içerisinde çekirdeklerin hareketini temsil eden Schrödinger dalga denklemidir. Ancak elektronların etkisi çekirdekler arası mesafeye parametrik olarak bağlı olan $U(r)$ terimi içerisinde yer almaktadır. Dolayısıyla, elektronik Schrödinger denkleminin öz değerleri, nükleer hareket için potansiyel enerji fonksiyonu görevini görürler. Böylece Born-Oppenheimer yaklaşımı kullanılarak bir molekül için karmaşık bir problem olan Schrödinger denklemi, elektronların ve çekirdeklerin hareketlerinin ayrılmasıyla nispeten daha basit denklem (2.2.8) ve denklem (2.2.13) gibi iki denkleme indirgenmiş olur.

3. ZAMANA BAĞLI SCHRÖDİNGER DENKLEMİNİN ÇÖZÜMÜ

Zamandan bağımsız kuantum metotları (varyasyon ve hiper küresel koordinat metotları gibi) üç atomlu sistemlere başarılı bir şekilde uygulanmalarına rağmen, bu metotların daha fazla atom içeren sistemlere uygulanması oldukça zordur. Bunun başlıca sebebi zamandan bağımsız kuantum metotlarında hesaplama zamanının baz fonksiyonlarının sayısının üçüncü kuvvetiyle (N^3) orantılı olmasıdır. Bu nedenle, bu metotlara alternatif olarak son yıllarda zamana bağlı kuantum metodu yaygın olarak kullanılmaktadır.

Kuantum mekaniğinde Schrödinger, Heisenberg ve etkileşme gösterimleri olmak üzere üç çeşit gösterim mevcuttur. Schrödinger gösteriminde operatörler zamandan bağımsız, ancak dalga fonksiyonu zamana bağlıdır. Schrödinger gösteriminde zamana bağlı Schrödinger denklemi en basit şekliyle

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi_s(t) = \hat{H} \psi_s(t) \quad (3.1)$$

olarak yazılabilir. Hamiltonyen operatörü zamandan bağımsız olduğundan denklemin çözümü,

$$\psi_s(t) = e^{-\frac{i}{\hbar} H t} \psi_s(0) \quad (3.2)$$

olarak ifade edilir. Heisenberg gösteriminde ise dalga fonksiyonu zamandan bağımsız, operatörler ise zamana bağlıdır. $t=0$ anında, Schrödinger ve Heisenberg gösterimleri özdeştir. Diğer taraftan eğer Hamiltonyen operatörünün zamana bağlı bir bileşeni varsa kuantum mekaniksel gösterim etkileşme gösterimi olarak adlandırılır. Etkileşme gösterimi Schrödinger ve Heisenberg gösterimleri arasında yer alır. Etkileşme gösteriminde Hamiltonyen operatörü

$$H = H_0 + V \quad (3.3)$$

şeklinde iki terime bölünür. Burada H_0 referans Hamiltonyen (kinetik enerji), V ise etkileşme potansiyelidir. Schrödinger ve etkileşim gösterimi dalga fonksiyonları arasında ise

$$\psi_I(t) = e^{\frac{i}{\hbar}H_0t} \psi_S(t) \quad (3.4)$$

bağıntısı mevcuttur. Bu durumda etkileşme gösterimi dalga fonksiyonu

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \psi_I(t) = V_I(t) \psi_I(t) \quad (3.5)$$

denklemini sağlar. Burada $V_I(t)$ etkileşme gösteriminde etkileşme operatörü olarak adlandırılmaktadır ve

$$V_I(t) = e^{\frac{i}{\hbar}H_0t} V e^{-\frac{i}{\hbar}H_0t} \quad (3.6)$$

ile verilmektedir.

Hamiltonyen operatörünün zamandan bağımsız olduğu Schrödinger gösteriminde herhangi bir t anında fiziksel bir sistemin durumu $\psi(\vec{r}, t)$ gibi bir dalga fonksiyonu ile tanımlanır. Sistemin kuantum mekaniksel durumunu temsil eden dalga fonksiyonunun belirlenmesi ile sistemin sahip olduğu birçok kuantum mekaniksel büyüklük belirlenebilir. Sistemin kuantum durumlarının zamanla değişimini incelemek için zamana bağlı Schrödinger dalga denkleminin çözümüne ihtiyaç duyulur.

$\vec{r}$, konum vektörü olmak üzere, zamana bağlı Schrödinger denklemi $t \rightarrow t + \Delta t$ aralığında integre edilirse, $t + \Delta t$ anındaki dalga fonksiyonu t anındaki dalga fonksiyonu cinsinden

$$\psi(\vec{r}, t + \Delta t) = e^{-\frac{i}{\hbar}\hat{H}\Delta t} \psi(\vec{r}, t) = \hat{U}(t) \psi(\vec{r}, t) \quad (3.7)$$

olarak elde edilir. Ancak ikinci dereceden bir diferansiyel olan Hamiltonyen operatörünün üstel bir fonksiyon içermesinden dolayı bu çözüm pratikte kullanılamaz. Matematiksel olarak exponansiyel terimden kurtulmanın yolu, bu terimi bir Taylor serisi cinsinden açmaktır. $\hbar = 1$ için Taylor açılımı;

$$e^{-i\hat{H}\Delta t} = \left[1 - i\hat{H}\Delta t - (\hat{H}\Delta t)^2 \frac{1}{2} - i(\hat{H}\Delta t)^3 \frac{1}{3!} + \dots \right] \quad (3.8)$$

şeklinde ifade edilebilir. Bu durumda zamana bağlı Schrödinger denkleminin çözümü

$$\Psi(\vec{r}, t + \Delta t) = \left[\Psi(\vec{r}, t) - i\hat{H}\Delta t\Psi(\vec{r}, t) - (\hat{H}\Delta t)^2 \frac{1}{2}\Psi(\vec{r}, t) - i(\hat{H}\Delta t)^3 \frac{1}{3!}\Psi(\vec{r}, t) + \dots \right] \quad (3.9)$$

şeklinde olur. Reaksiyon dinamiğinin kuantum mekaniksel incelenmesinde zamana bağlı Schrödinger denkleminin çok küçük zaman adımları kullanılarak geniş yayılım zamanı için çözülmesi gerekir. Geniş yayılım zamanları ise yansıma ve bilgisayar zamanı gibi pek çok problemi beraberinde getirmektedir. Bu nedenle, bu serinin pratikte kullanılması oldukça güç olmasına rağmen, zamana bağlı Schrödinger denkleminin çözümünün Hamiltonyen operatörünün defalarca dalga fonksiyonu ile çarpımını gerektirdiğini göstermesi açısından önemlidir. Zamana bağlı Schrödinger denkleminin çözümü için günümüzde birkaç metot geliştirilmiştir. Geliştirilen bu metodlar vasıtasıyla, günümüzde reaksiyon kinetiğindeki pek çok problem incelenebilmektedir[33].

3.1. İkinci Dereceden Diferansiyel Alma Metodu

Zamana bağlı Schrödinger denklemini çözmek için geliştirilen ilk metot McCoullough ve Wyatt tarafından geliştirilen sonlu fark metodu ile bu metodun geliştirilmesi sonucu Aşkar ve Çakmak [22] tarafından elde edilen ikinci dereceden diferansiyel alma metodudur.

İkinci dereceden diferansiyel alma metodunda dalga fonksiyonunun zamana bağlı türevi, ikinci mertebeden sonlu fark metodu kullanılarak

$$\frac{\partial}{\partial t}\psi(t) = \frac{\psi(t + \Delta t) - \psi(t - \Delta t)}{2\Delta t} + O(\Delta t^2) \quad (3.1.1)$$

olarak ifade edilmektedir. Burada $O(\Delta t^2)$ terimi bu açılımdaki hata miktarını göstermektedir. Bu denklemin her iki tarafı $i\hbar$ ile çarpılıp $t + \Delta t$ anındaki dalga fonksiyonu çekilirse,

$$\psi(t + \Delta t) = \psi(t - \Delta t) - 2\frac{i}{\hbar}\Delta t\hat{H}\psi(t) \quad (3.1.2)$$

elde edilir. Bu bağıntı ikinci dereceden diferansiyel alma metodunda yayılım bağıntısıdır. Eğer Hamiltonyen operatörü Hermityen ise ikinci dereceden yayılım metodunda hem dalga fonksiyonunun normu hem de enerji korunur. İkinci dereceden yayılım metodunda yakınsaklığın sağlanması için zaman adımı Δt 'nin yeterince küçük seçilmesi gerekir.

Pratikte $\Delta t < \frac{0,2\hbar}{E_{\max}}$ seçiminin iyi sonuçlar verdiği görülmüştür. Ancak zaman adımının çok küçük seçilmesi çok boyutlu problemlerin çözülmesinde bu metodun uygulanmasını zorlaştırmaktadır. Diğer taraftan, Taylor serisi açılımındaki yüksek dereceden terimlerin ihmal edilmesinden dolayı hata zamanla artmaktadır.

Genellikle sayısal uygulamalarda zamana bağlı Schrödinger denkleminin çözümünde sonlu koordinat aralıkları kullanılmaktadır. Hâlbuki dalga fonksiyonunun geniş yayılım zamanları için hesaplanması gerekir. Bu bakımdan sonlu bir koordinat aralığının sonunda dalga fonksiyonunun yansımaları engellemek için negatif üstel sönümlü bir potansiyel kullanılır. Bu metotta böyle bir potansiyelin kullanılması ile normdaki hata üstel olarak artmaktadır. Normalizasyonun artması kuantum fiziği postulatlarına aykırı bir durumdur.

3.2. Operatör Ayırma Metodu

Zamana bağlı Schrödinger denkleminin çözümü için kinetik enerji operatörünün dalga fonksiyonu üzerindeki etkisinin hesaplanmasında Feit ve arkadaşları tarafından geliştirilen ve Fourier dönüşüm tekniğine dayanan operatör ayırma metodu geliştirildi[23]. Hamiltonyen operatörü yerine $\hat{H} = \hat{T} + \hat{V}$ alınırsa, $t + \Delta t$ anındaki dalga fonksiyonu

$$\psi(\vec{r}, t + \Delta t) = e^{-i(\hat{T} + \hat{V})\Delta t} \psi(\vec{r}, t) \quad (3.2.1)$$

şeklinde ifade edilebilir. Potansiyel ve kinetik enerji operatörleri komutatatif (yer değiştirebilir) operatörler olmadığından $e^{-i(\hat{T} + \hat{V})\Delta t}$ terimi basitçe $e^{-i\hat{T}\Delta t}$ ve $e^{-i\hat{V}\Delta t}$ terimlerinin çarpımı şeklinde yazılamaz. Ancak Hamiltonyen operatöründe yeni bir düzenleme ile $e^{-i(\hat{T} + \hat{V})\Delta t}$ teriminin ayrı terimler cinsinden yazılmasına imkân verir. Bunun için Baker-Campbell-Hausdorf teoremi kullanılabilir. Bu teoreme göre $\hat{A}, \hat{B}$ ve $\hat{C}$ birer operatör olmak üzere,

$$e^{(\hat{A})} e^{(\hat{B})} e^{(\hat{C})} = \exp\left(\hat{A} + \hat{B} + \hat{C} + \frac{1}{2}[\hat{A}, \hat{B}] + \frac{1}{2}[\hat{A}, \hat{C}] + \frac{1}{2}[\hat{B}, \hat{C}] + \frac{1}{12}[[\hat{A}, \hat{B}], \hat{A} + \hat{B} + \hat{C}] + \dots\right) \quad (3.2.2)$$

eşitliği yazılabilir. $\hat{A}, \hat{B}$ ve $\hat{C}$ operatörleri

$$\hat{A} = \hat{C} = -i \frac{\hat{T}}{2} \Delta t \quad \text{ve} \quad \hat{B} = -i \hat{V} \Delta t \quad (3.2.3)$$

olarak alınırlarsa, denklem (3.2.2)'den

$$e^{-i\hat{H}\Delta t} = e^{-i(\hat{T}/2)\Delta t} e^{-i\hat{V}\Delta t} e^{-i(\hat{T}/2)\Delta t} \quad (3.2.4)$$

elde edilir. Buna göre Schrödinger gösteriminde $t + \Delta t$ anındaki dalga fonksiyonu

$$\psi_S(\vec{r}, t + \Delta t) = e^{-i(\hat{T}/2)\Delta t} e^{-i\hat{V}\Delta t} e^{-i(\hat{T}/2)\Delta t} \psi_S(\vec{r}, t) \quad (3.2.5)$$

olarak yazılabilir. Operatör ayırma metodu temelde etkileşme gösterimine dayanmaktadır. Etkileşme gösterimine göre denklem (3.5)'in çözümü

$$\psi_I(t + \Delta t) = \frac{1}{i\hbar} \int_t^{t+\Delta t} V_I(t') \psi_I(t') dt' \quad (3.2.6)$$

olarak verilir. Bu denklemin çözümü

$$\psi_I(t + \Delta t) = \left[1 + \frac{1}{i\hbar} \int_t^{t+\Delta t} V_I(t') dt' + \left(\frac{1}{i\hbar} \right)^2 \int_t^{t+\Delta t} V_I(t') dt' \int_t^{t'} V_I(t'') dt'' \right] \times \psi_I(t) + O(\Delta t^3) \quad (3.2.7)$$

şeklindedir. Burada etkileşme terimi $(V_I(t'))$, $V_I(t)$ 'nin $\bar{t} = t + \Delta t / 2$ orta noktası etrafında

$$V_I(t') = V_I(\bar{t}) + (t - \bar{t}) V_I'(\bar{t}) \quad (3.2.8)$$

şeklinde açılımıyla hesaplanmaktadır. Bu açılım (3.2.7) denkleminde kullanılırsa

$$\psi_I(t + \Delta t) \approx \left[1 + \frac{\Delta t}{i\hbar} V_I(\bar{t}) + \frac{1}{2} \left(\frac{\Delta t}{i\hbar} \right)^2 V_I^2(\bar{t}) \right] \psi_I(t) \quad (3.2.9)$$

elde edilir. Burada köşeli parantez içindeki terim, $e^{-\frac{i}{\hbar} V_I(\bar{t}) \Delta t}$ 'nin Taylor serisine açılımından ibarettir. Bu nedenle köşeli parantez içindeki terim yerine bu üstel fonksiyon yazılabilir. Böylece,

$$\begin{aligned}\psi_I(t + \Delta t) &\approx e^{\frac{i}{\hbar}V_I(\bar{r})\Delta t} \psi_I(t) \\ &= e^{\frac{i}{\hbar}(\hat{T}/2)\bar{t}} e^{\frac{i}{\hbar}V(\bar{r})\Delta t} e^{\frac{i}{\hbar}(\hat{T}/2)\bar{t}} \psi_I(t)\end{aligned}\quad (3.2.10)$$

elde edilir. Dalga fonksiyonun Schrödinger ve Etkileşme gösterimleri arasındaki bağıntı denklem (3.4)'de kullanıldığında

$$\begin{aligned}\psi_S(t + \Delta t) &= e^{\frac{i}{\hbar}(\hat{T}/2)(t+\Delta t)} \psi_I(t + \Delta t) \\ &\approx e^{\frac{i}{\hbar}(\hat{T}/2)\Delta t/2} e^{\frac{i}{\hbar}V(\bar{r})\Delta t} e^{\frac{i}{\hbar}(\hat{T}/2)\Delta t/2} \psi_S(t)\end{aligned}\quad (3.2.11)$$

bulunur. Bu denklem potansiyel ve radyal kinetik enerji operatörlerinin dalga fonksiyonu üzerindeki etkisinin sırasıyla koordinat ve momentum uzayında hesaplanmasını mümkün kılmaktadır. Açısız kinetik enerji operatörü, T_θ 'ın dalga fonksiyonu üzerine etkisi ise açısız kinetik enerji operatörünün lokal olduğu bir uzayda yapılır.

Operatör ayırma metodunda hata Δt^3 mertebesiyle değişmektedir. Yapılan çalışmalarda $\Delta t \langle \frac{\pi \hbar}{3\Delta V}$ şeklinde yeterince küçük seçildiğinde iyi sonuçların elde edileceği görülmüştür[34-37]. Burada $\Delta V = V_{\max} + V_{\min}$ olup potansiyel aralığını tanımlar. Bu metod ayrıca bir negatif potansiyelin kullanılmasına imkân verir ve norm kısa yayılım zamanları için korunmaktadır. Bu özelliğinden dolayı operatör ayırma metodu, ikinci dereceden yayılım metoduna göre daha kullanışlı bir metottur.

3.3. Chebychev Polinomları Açılım Metodu

(3.8) denkleminde görüldüğü gibi zamana bağlı Schrödinger denkleminin çözülebilmesi için, (3.7) denklemindeki üstel ifadenin uygun polinomlar cinsinden seriye açılması gerekir. Kosloff ve Tal-Ezer üstel terimin seriye açılımında en uygun

polinomların kompleks Chebychev polinomları olduğunu gösterdi[24]. Chebychev polinomları

$$T_n(x) = \cos(n \arccos x) \quad (3.3.1)$$

olarak tanımlanır[38]. Burada $x \in [-1,1]$ aralığında tanımlıdır ve bu polinomlardan bazıları

$$T_0(x) = 1$$

$$T_1(x) = x$$

$$T_2(x) = 2x^2 - 1 \quad (3.3.2)$$

şeklinde yazılır[39]. Chebychev polinomları için tekrarlama bağıntısı

$$T_{n+1}(x) = 2xT_n(x) - T_{n-1}(x) \quad (3.3.3)$$

dır. Chebychev polinomlarının ortogonalite bağıntısı da

$$\int_{-1}^1 T_n(x) T_m(x) \frac{dx}{\sqrt{1-x^2}} = \begin{cases} 0 & n \neq m \\ \frac{\pi}{2} & n = m \neq 0 \\ \pi & n = m = 0 \end{cases} \quad (3.3.4)$$

şeklinde ifade edilir[40]. Gradshteyn ve Ryzhik[40] Chebychev polinomları ile Bessel fonksiyonları arasında

$$\int_0^1 T_{2n+1}(x) \sin ax \frac{dx}{\sqrt{1-x^2}} = (-1)^n \frac{\pi}{2} J_{2n+1}(a)$$

$$\int_0^1 T_{2n+1}(x) \cos ax \frac{dx}{\sqrt{1-x^2}} = (-1)^n \frac{\pi}{2} J_{2n}(a) \quad a > 0 \quad (3.3.5)$$

bağıntılarının olduğunu göstermiştir. Bu denklemler Chebychev polinomlarındaki $\sin ax$ and $\cos ax$ ifadelerini bulmaya yardımcı olur. Chebychev polinomları cinsinden $\sin ax$

$$\sin ax = \sum_{n=0}^{\infty} C_{2n+1}^s(a) T_{2n+1}(x) \quad (3.3.6)$$

şeklinde yazılabilir. Deklem (3.3.6)'daki $C_{2n+1}^s(a)$ katsayısı

$$C_{2n+1}^s(a) = \frac{2}{\pi} \int T_{2n+1}(x) \sin ax \frac{dx}{\sqrt{1-x^2}} = (-1)^n 2J_{2n+1}(a) \quad (3.3.7)$$

şeklinde ifade edilir. Benzer şekilde $\cos ax$ trigonometrik ifadesi

$$\cos ax = \sum_{n=0}^{\infty} C_{2n}^s(a) T_{2n}(x) \quad (3.3.8)$$

olarak yazılır. Burada

$$C_0^c(a) = \frac{1}{\pi} \int_{-1}^1 \cos ax \frac{dx}{\sqrt{1-x^2}} = J_0(a) \quad n=0 \quad \text{için} \quad (3.3.9)$$

$$C_{2n}^c(a) = \frac{2}{\pi} \int_{-1}^1 T_{2n}(x) \cos ax \frac{dx}{\sqrt{1-x^2}} = (-1)^n 2J_{2n}(a) \quad n > 0 \quad \text{için} \quad (3.3.10)$$

dir. e^{iax} üstel ifadesi trigonometrik fonksiyonlar cinsinden $e^{iax} = \cos ax + i \sin ax$ olarak açılıp, (3.3.6) ve (3.3.8) ifadeleri kullanılırsa

$$\begin{aligned}
e^{iax} &= \sum_{n=0}^{\infty} C_{2n}^c(a) T_{2n}(x) + i \sum_{n=0}^{\infty} C_{2n+1}^s(a) T_{2n+1}(x) \\
&= C_0^c(a) T_0(x) + i C_1^s(a) T_1(x) + C_2^c(a) T_2(x) + C_3^s(a) T_3(x) + C_4^c(a) T_4(x) + C_5^s(a) T_5(x) \\
&= J_0(a) T_0(x) + i J_1(a) T_1(x) + (-1) J_2(a) T_2(x) + i(-1) J_3(a) T_3(x) \\
&\quad + (-1)^2 J_4(a) T_4(x) + i(-1)^2 J_5(a) T_5(x) \\
&= \sum (i)^n c_n J_n(a) T_n(x)
\end{aligned} \tag{3.3.12}$$

elde edilir[41]. Burada J_n Bessel fonksiyonlarını göstermektedir. c_n katsayıları ise

$$\begin{aligned}
c_0 &= 1 \\
c_k &= 2 \quad n \geq 1
\end{aligned} \tag{3.3.13}$$

olarak tanımlanır. $(i)^n$ açılım katsayıları ve T_n ise kompleks Chebychev polinomlarını göstermektedir. Kompleks Chebychev polinomları argümanlarının $[-i, +i]$ aralığında olması durumunda tanımlıdır. Bu nedenle a argümanının aldığı değerlerin $[-1, 1]$ aralığında olması gerekir. Benzer bir denklem olan $e^{-iH\Delta t}$ nin de kompleks Chebychev polinomları cinsinden seriye açılabilmesi için Hamiltonyen operatörünün öz değer aralığının $[-1, 1]$ aralığında olacak şekilde skalalandırılması gerekir. Hamiltonyen operatörünün skalalandırılmış şekli

$$\hat{H}_{norm} = \frac{\hat{H} - (R + V_{min})}{R} = \frac{\hat{H} - V_{min}}{R} - 1 \tag{3.3.14}$$

şeklinde ifade edilir. Burada V_{min} potansiyel enerjinin minimum değeridir. Hamiltonyen operatörünü skalalandırılmış Hamiltonyen ile yer değiştirmek için

$$\begin{aligned}
e^{-i\hat{H}\Delta t} &= e^{-i\hat{H}\Delta t} \cdot e^{-i(R+V_{\min})\Delta t} \cdot e^{i(R+V_{\min})\Delta t} = e^{-i(R+V_{\min})\Delta t} e^{-i\left[\hat{H}-(R+V_{\min})\right]\Delta t \frac{R}{R}} \\
&= e^{-i(R+V_{\min})\Delta t} e^{-i\frac{[\hat{H}-(R+V_{\min})]}{R}R\Delta t} \\
&= e^{-i(R+V_{\min})\Delta t} e^{-i\hat{H}_{\text{norm}}R\Delta t}
\end{aligned} \tag{3.3.15}$$

şeklinde yazılır. Burada $E_{\max}$ ve $E_{\min}$ enerji öz değerleri aralığının maksimum ve minimumu

$$E_{\max} = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2m(\Delta r)^2} + V_{\max}, \quad E_{\min} = V_{\min} \tag{3.3.16}$$

olmak üzere,

$$R = (E_{\max} - E_{\min})/2 \tag{3.3.17}$$

ile verilir. Böylece üstel ifade

$$e^{-i\hat{H}\Delta t} = e^{-i(R+V_{\min})\Delta t} \sum_{k=0}^N C_n J_n(R\Delta t) (i)^n T_n(-i\hat{H}_{\text{norm}}) \tag{3.3.18}$$

olur. Üstel ifade yerine yazılırsa $t_0 + \Delta t$ anındaki dalga fonksiyonu t_0 anındaki dalga fonksiyonu cinsinden

$$\psi(\vec{r}, t_0 + \Delta t) = e^{-i\hat{H}\Delta t} \psi(\vec{r}, t_0) = e^{-i(R+V_{\min})\Delta t} \sum_{k=0}^N C_n J_n(R\Delta t) (i)^n T_n(-i\hat{H}_{\text{norm}}) \psi(\vec{r}, t_0) \tag{3.3.19}$$

şeklinde yazılır. Ayrıca, buradaki $T_n(-i\hat{H}_{\text{norm}}) \psi(\vec{r}, t)$ çarpımını Φ_n ile gösterilirse

$$\psi(\vec{r}, t_0 + \Delta t) = e^{-i(R+V_{\min})\Delta t} \sum_{n=0}^N C_n J_n(R\Delta t) (i)^n \Phi_n \quad (3.3.20)$$

Φ_n fonksiyonları

$$\Phi_{n+1} = -2i\hat{H}_{norm} \Phi_n + \Phi_{n-1} \quad (3.321)$$

şeklinde bir tekrarlama bağıntısından elde edilirler. Tekrarlama bağıntısının kullanılabilmesi için en az iki terimin bilinmesi gerekir. Bu iki terim

$$\Phi_0 = \psi(\vec{r}, t) \quad (3.3.22)$$

$$\Phi_1 = -i\hat{H}_{norm}\psi(\vec{r}, t) \quad (3.3.23)$$

olarak tanımlanır[42-45].

Bessel fonksiyonları $J_n(R\Delta t)$, $n=R\Delta t$ değerinde sıfıra gitmektedir. Bu özellik serinin açılımında kullanılan terim sayısını belirlemektedir. Dolayısıyla (3.3.20) denklemi $N=R\Delta t$ değerinde yakınsayacaktır.

Bu metot dalga fonksiyonun sonlu grid noktalarından yansımaları engellemek için kompleks yok edici potansiyelin kullanılmasına izin verir. Ayrıca genlik ve fazdaki hata Hamiltonyen'in bütün enerji öz değerleri üzerinde eşit olarak dağılmaktadır. Bu nedenle metot doğru sonuçlar vermektedir. Ancak, ağır atomlu sistemlere uygulandığında enerji öz değerlerinin aralığı $E_{\max} - E_{\min}$ artacağından, Chebychev açılımındaki terimlerin sayısı, $N=R\Delta t$ anormal derecede artacaktır[28]. Bu nedenle son yıllarda kullanılmaya başlanan ve Chebychev açılımından çok daha etkili olan reel dalga paketi petodu geliştirilmiştir.

3.4. Reel Dalga Paketi Metodu

Son yıllarda yaygın olarak kullanılmaya başlanan reel dalga paketi metodu, zamana bağlı Schrödinger denkleminin çözümünde dalga fonksiyonunun sadece reel kısmının kullanılmasına dayanmaktadır[25]. Dalga fonksiyonunun sadece reel kısmının kullanılması, hem kullanılan bilgisayar hafızası hem de bilgisayar zamanı açısından büyük avantajlar sağlamaktadır. Ayrıca Hamiltonyen operatörünün dalga fonksiyonu üzerindeki etkisi için “Functional Mapping of Hamiltonian Operator” (FMHO) adı verilen yeni bir teknik geliştirilmiştir. Bu teknikle, standart Chebychev açılımı metodunda her bir zaman adımı için gerekli olan N defa Hamiltonyen etkisinin hesaplanması işlemi tek bir adıma indirgenmiştir. Normalde ikinci dereceden bir diferansiyel operatörü olan Hamiltonyen operatörünün eksponansiyelinin alınıp dalga fonksiyonuna uygulanması zor bir işlemdir. Bu nedenle denklem (3.2)’deki eksponansiyel ifadeden kurtulmak gerekir. Bunun için eksponansiyel terim trigonometrik fonksiyonlar cinsinden açılabilir. t anındaki dalga fonksiyonu $t_0 + \Delta t$ anındaki dalga fonksiyonu cinsinden

$$\psi(\vec{r}, t_0 + \Delta t) = \left\{ \cos(\hat{H}\Delta t\hbar) - i \sin(\hat{H}\Delta t\hbar) \right\} \psi(\vec{r}, t_0) \quad (3.4.1)$$

şeklinde yazılabilir. Benzer şekilde t anındaki dalga fonksiyonu da $t_0 - \Delta t$ anındaki dalga fonksiyonu cinsinden

$$\psi(\vec{r}, t_0 - \Delta t) = \left\{ \cos(\hat{H}\Delta t\hbar) + i \sin(\hat{H}\Delta t\hbar) \right\} \psi(\vec{r}, t_0) \quad (3.4.2)$$

şeklinde yazılabilir. (3.4.1) ve (3.4.2) denklemlerinin taraf tarafa toplanması ile

$$\psi(\vec{r}, t_0 + \Delta t) = -\psi(\vec{r}, t_0 - \Delta t) + 2 \cos \left[\frac{\hat{H}\Delta t}{\hbar} \right] \psi(\vec{r}, t_0) \quad (3.4.3)$$

elde edilir. Bu tekrarlama bağıntısı kompleks ifade içermediğinden, $\psi(\vec{r}, t_0 + \Delta t)$ dalga fonksiyonu reel bir fonksiyondur. Ancak bu haliyle denklemin kullanılması zordur. Denklem (3.4.3)'deki trigonometrik fonksiyondan kurtulmak için, Gray ve Balint-Kurti

$$f(\hat{H}_s) = -\frac{\hbar}{\Delta t} \cos^{-1}(\hat{H}_s) \quad (3.4.4)$$

şeklinde Hamiltonyen operatörünün fonksiyonu olan yeni bir operatör tanımladılar. Böylece zamana bağlı Schrödinger denklemi bu operatör cinsinden

$$i\hbar \frac{\partial \psi(\vec{r}, t_0)}{\partial t} = f(\hat{H}_s) \psi(\vec{r}, t_0) \quad (3.4.5)$$

olarak tekrar yazılabilir. Bu denklemin çözümü benzer şekilde

$$\psi(\vec{r}, t_0 + \Delta t) = -\psi(t_0 - \Delta t) + 2\cos\left[\frac{f(\hat{H}_s)\Delta t}{\hbar}\right] \psi(\vec{r}, t_0) \quad (3.4.6)$$

şeklindedir. $f(\hat{H}_s)$ 'nin değeri yerine yazılırsa

$$\psi(R, r, \gamma, t_0 + \Delta t) = -\psi(R, r, \gamma, t_0 - \Delta t) + 2\cos\left[\frac{\Delta t}{\hbar} \left(-\frac{\hbar}{\Delta t} \cos^{-1}(\hat{H}_s)\right)\right] \quad (3.4.7)$$

bulunur. Denklem (3.4.7)'de gerekli sadeleştirmeler yapılırsa

$$\psi(\vec{r}, t_0 + \Delta t) = -\psi(\vec{r}, t_0 - \Delta t) + 2\hat{H}_s \psi(\vec{r}, t_0) \quad (3.4.8)$$

elde edilir. Kuantum mekaniğinde fiziksel büyüklükler dalga fonksiyonunun mutlak karesi cinsinden hesaplandıklarından, dalga fonksiyonunun sanal kısmının ölçülebilir fiziksel büyüklükler üzerinde hiçbir etkisi yoktur. Bu nedenle yukarıdaki denklemlerden dalga fonksiyonun sanal kısmı çıkarılabilir.

$$q = \text{Re}(\psi) \quad \text{ve} \quad p = \text{Im}(\psi) \quad (3.4.9)$$

olmak üzere, dalga fonksiyonun reel kısmı cinsinden yayılım şeması

$$q(\vec{r}, t_0 + \Delta t) = -q(t_0 - \Delta t) + 2\hat{H}_s q(\vec{r}, t_0) \quad (3.4.10)$$

olarak yazılabilir[23,24]. Tekrarlama bağıntısını başlatmak için ilk iki değer

$$q_0 = \text{Re}[\psi(\vec{r}, t_0)] \quad (3.4.11)$$

$$q_1 = \left(\hat{H}_s q_0 - \sqrt{1 - \hat{H}_s^2} p_0 \right) \quad (3.4.12)$$

olarak alınmaktadır. Burada $\sqrt{1 - \hat{H}_s^2} p_0$ terimini hesaplamak için Chebychev açılımı metodu kullanılır. $\sqrt{1 - x^2}$ operatörü, Chebychev polinomları $T_n(x)$ cinsinden

$$\sqrt{1 - x^2} = \sum c_n T_n(x) \quad (3.4.13)$$

şeklinde yazılabilir. (3.4.15) denkleminin her iki tarafı $T_m(x)/\sqrt{1-x^2}$ ile çarpılıp integre edilirse

$$\int_{-1}^1 T_m(x) dx = c_m \frac{\pi}{2} [1 + \delta_{m,0}] \quad (3.4.14)$$

elde edilir. Chebychev polinomunu ortogonallık bağıntısı[40] kullanılarak

$$\int_{-1}^1 T_m(x) T_n(x) \frac{dx}{\sqrt{1-x^2}} = \frac{\pi}{2} \delta_{m,n} [1 + \delta_{m,0}] \quad (3.4.15)$$

ifadesi elde edilir. Denklem (3.4.15)'de ki integral ifadesi m 'in tek değerleri için açıkça görüldüğü gibi sıfır, çift değerlerinde ise $m = 2k$ alınır

$$\begin{aligned} T_{2k}(x) &= \cos(2k \arccos(x)) = \cos^2(k \arccos(x)) - \sin^2(k \arccos(x)) \\ &= \cos^2(2k \arccos(x)) - 1 = 2T_k^2(x) - 1 \end{aligned} \quad (3.4.16)$$

olduğu görülür. Denklem (3.4.16), denklem (3.4.15) de yerine yazılıp integral alınır

$$\begin{aligned} \frac{\pi}{2} [1 + \delta_{k,0}] c_{2k} &= \int_{-1}^1 T_{2k}(x) dx = \int_{-1}^1 [2T_k^2(x) - 1] dx \\ &= 2 \int_{-1}^1 [T_k^2(x)] dx - 2 = 2 \left\{ 1 - \frac{1}{4k^2 - 1} \right\} - 2 = -\frac{2}{4k^2 - 1} \end{aligned} \quad (3.4.17)$$

elde edilir. Burada

$$c_0 = \frac{2}{\pi} \quad \text{ve} \quad c_{2k} = -\frac{2}{\pi} \frac{2}{4k^2 - 1} \quad k \geq 1$$

olur. Böylece $\sqrt{1-\hat{H}_s^2}$ terimi

$$\sqrt{1-\hat{H}_s^2} = \frac{2}{\pi} \left[1 - 2 \sum_{n=1}^{\infty} (4n^2 - 1)^{-1} T_{2n}(\hat{H}_s) \right] \quad (3.4.18)$$

şeklinde seriye açılır. Burada $T_{2n}(x)$ birinci dereceden Chebychev polinomlarıdır. Chebychev polinomları, argümanlarının -1 ile $+1$ aralığında olması durumunda tanımlıdır. Bu nedenle Hamiltonyen operatörü, özdeğerleri -1 ile $+1$ aralığında olacak şekilde ölçeklendirilir. Ancak burada Hamiltonyen operatörü ($\hat{H}$), kendisinin bir fonksiyonu olan $f(\hat{H}_s)$ ile yer değiştirdiğinden, $f(\hat{H}_s)$ fonksiyonunun skalalandırılması gerekir. Bu skalalandırma,

$$\hat{H}_s = a_s \hat{H} + b_s \quad (3.4.19)$$

şeklinde yapılır. Burada $a_s = 2 / \Delta E$ ve $b_s = -1 - a_s E_{\min}$ ile verilir. $E_{\min}$ ve $E_{\max}$, $\hat{H}$ operatörünün özdeğer aralığı ve $\Delta E = E_{\max} - E_{\min}$ dir. Denklem (3.4.10)'daki iterasyonda görüldüğü gibi dalga fonksiyonunun yayılımı her bir zaman adımı için sadece $\hat{H}_s$ operatörünün bir defa q_n fonksiyonu üzerine etkisinin hesaplanmasını gerektirmektedir. Bu sonuç, zamana bağlı kuantum mekaniksel yayılımda çok önemli ölçüde bilgisayar zamanını düşürmektedir.

Sayısal uygulamada sürekli değişkenler yerine kesikli değişkenler ve sonsuz koordinat aralığı yerine sonlu koordinat aralığı kullanılmak zorundadır. Bu dönüşüm dalga fonksiyonunun koordinat sonlarında yansımaya sebep olmaktadır. Bu yansımaların engellenmesi için koordinat aralığı sonlarına yok edici potansiyeller yerleştirilmektedir. Bunun için Hamiltonyen operatörüne $-iV$ şeklinde negatif bir kompleks potansiyeli eklenir.

$$\hat{H} = \hat{H}_0 - iV \quad (3.4.20)$$

Bu durumda zamana bağılı Schrödinger denkleminin çözümü

$$\begin{aligned}\psi(\vec{r}, t + \Delta t) &= e^{-i\frac{(\hat{H}_0 - iV)\Delta t}{\hbar}} \psi(\vec{r}, t) \\ &= e^{-\frac{V\Delta t}{\hbar}} e^{-i\frac{\hat{H}_0\Delta t}{\hbar}} \psi(\vec{r}, \Delta t)\end{aligned}\quad (3.4.21)$$

şeklinde olur. Bu denklemden görüleceği gibi $e^{-\frac{V\Delta t}{\hbar}}$ terimi uygulandığı grid sonlarındaki bölgede dalga fonksiyonunun sıfıra gitmesine sebep olacaktır. Bu çalışmada Vibok ve Balint-Kurti[46] tarafından geliştirilen yok edici potansiyel fonksiyonu kullanıldı. Bu fonksiyon

$$V_{damp} = \begin{cases} 0 & R < R_{damp} \\ -iA_{damp} \left(\frac{R - R_{damp}}{R_{max} - R_{damp}} \right)^{n_{damp}} & R_{damp} \leq R \leq R_{max} \end{cases} \quad (3.4.22)$$

şeklindedir. Burada n_{damp} , 2 yada 3 'e eşittir. Yok edici potansiyel dikkate alındığında tekrarlama bağıntısı

$$q_{n+1} = V_{damp} (-V_{damp} q_{n-1} + 2\hat{H}_s q_n) \quad (3.4.23)$$

olarak yazılabilir. Burada $n=1,2,...,N$ olmak üzere tekrarlama basamağıdır. Ancak bu denklemdaki yok edici potansiyel sonuçları etkilemeyecek şekilde analiz bölgesinin dışında sadece asimptotik bölgede uygulanmaktadır.

4. HAMILTONYEN OPERATÖRÜNÜN ETKİSİ

Denklem (3.4.8) ve (3.4.23)'den de görüldüğü gibi zamana bağlı Schrödinger denkleminin çözümü, dalga fonksiyonu üzerinde Hamiltonyen operatörünün defalarca operasyonunu gerektirir. Bu nedenle, zamana bağlı Schrödinger denklemini çözmede Hamiltonyen operatörünün dalga fonksiyonu üzerine etkisinin hesaplanması en önemli basamağı teşkil etmektedir. Hamiltonyen operatörü kinetik ve potansiyel enerji operatörünün toplamından ibarettir.

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2\mu} \hat{\nabla}_r^2 + \hat{V}(\vec{r}) = \hat{T}_r + \hat{T}_A + \hat{V}(\vec{r}) \quad (4.1)$$

Koordinat uzayında Hamiltonyen operatörünün dalga fonksiyonu üzerine etkisi

$$\hat{H}\psi(\vec{r}, t) = \hat{T}_r\psi(\vec{r}, t) + \hat{T}_A\psi(\vec{r}, t) + \hat{V}(\vec{r})\psi(\vec{r}, t) \quad (4.2)$$

olur. Burada, $\hat{T}_r$ radyal kinetik enerji operatörü, $\hat{T}_A$ açısal kinetik enerji operatörü ve $\hat{V}(\vec{r})$ ise potansiyel enerji operatörüdür. Bu operatörler komutatif olmadıklarından aynı uzayda diyagonize edilemezler.

Potansiyel enerji operatörü koordinat uzayında lokal (skaler) bir çarpım operatörüdür.

$$\langle r' | \hat{V}(\vec{r}) | r \rangle = \hat{V}(\vec{r}) \delta(r - r') \quad (4.3)$$

Bu nedenle potansiyel enerji operatörünün dalga fonksiyonu üzerine etkisi, doğrudan koordinat uzayı grid noktaları üzerinde potansiyel enerji fonksiyonunun aldığı değerler ile aynı grid noktaları üzerinde dalga fonksiyonunun değerinin çarpımını gerektirir.

$$\hat{V}(\vec{r})\psi(\vec{r},t) = \hat{V}(\vec{r})\psi(\vec{r},t)\delta(r-r') \quad (4.4)$$

Kinetik enerji operatörü, r cinsinden ikinci dereceden bir türev operatörü olan radyal kinetik enerji ile θ cinsinden ikinci dereceden bir türev operatörü olan açısall kinetik enerji terimlerinin toplamından ibarettir. Radyal kinetik enerji operatörü momentum uzayında ve açısall kinetik enerji operatörü de Legendre polinomlarının baz setini oluşturduğu j -uzayında lokal çarpım operatörüdür. Bu nedenle bu kinetik enerji terimlerinin dalga fonksiyonu üzerindeki etkileri ilgili uzaylarda yapılabilir. Radyal kinetik enerji operatörünün momentum uzayındaki değeri

$$\langle k' | \hat{K} | k \rangle = \frac{\hbar^2 k^2}{2\mu} \delta(k - k') \quad (4.5)$$

ile ifade edilmektedir[47]. Bu amaçla, Fourier dönüşümü tekniği kullanılarak dalga fonksiyonu koordinat uzayından momentum uzayına dönüştürülmekte, momentum uzayında aynı grid noktaları üzerinde radyal kinetik enerji ile dalga fonksiyonunun aldığı değerler çarpılmakta ve sonuç tekrar koordinat uzayına ters Fourier dönüşümü ile çevrilmektedir. Bu işlem genel olarak,

$$\hat{K}(r)\Psi(\vec{r},t) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{k=-\infty}^{\infty} e^{ikr} \left\{ \frac{\hbar^2 k^2}{2\mu} \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{r=-\infty}^{\infty} \Psi(\vec{r},t) d\vec{r} \right\} dk \quad (4.6)$$

şeklinde gösterilebilir[48].

Açısal kinetik enerji operatörünün dalga fonksiyonu üzerindeki etkisi Light ve diğerleri tarafından[49] geliştirilen Gauss-Legendre Quadrature şemasına dayanan DVR metoduyla hesaplanabilir. Koordinat uzayında γ cinsinden ikinci dereceden bir diferansiyel olan açısal kinetik enerji operatörü Legendre polinomlarının baz setini oluşturduğu j -uzayında

$$T_A = \frac{\hbar^2 j(j+1)}{2\mu r^2} \quad (4.7)$$

şeklinde lokal bir çarpım operatörüdür ve açısal kinetik enerji operatörünün öz fonksiyonları asosiyel Legendre polinomlarıdır $[\hat{P}_j(\cos \gamma_k)]$. Burada j dönme kuantum sayısı ve γ_k Gauss-Legendre Quadrature grid noktalarını göstermektedir. DVR tekniğinde dalga fonksiyonu bir dönüşüm matrisi ile açısal uzaydan (FBR uzayı), j -uzayına (DVR uzayı) dönüştürülür. Bu uzayda lokal çarpım operatörü olan açısal kinetik enerji operatörü ile çarpılır ve sonuç tekrar DVR uzayından FBR uzayına dönüştürülür. Bu işlem kısaca

$$\hat{T}_A \Psi(\vec{r}, t) = \sum_k U_{k,j}^+ \left\{ \sum_j \frac{\hbar^2 j(j+1)}{2\mu r^2} U_{j,k} \omega(\gamma_k)^{1/2} \Psi_k(\vec{r}, t) \right\} \quad (4.8)$$

şeklinde gösterilir. Burada dönüşüm matrisi

$$U_{j,k} = \omega(\gamma_k)^{1/2} \hat{P}_j(\cos \gamma_k) \quad (4.9)$$

şeklinde verilir[50]. Benzer bir bağıntıda ters dönüşüm matrisi için yazılabilir. Burada $\omega(\gamma_k)$, DVR uzayının ağırlık fonksiyonudur.

4.1. Sürekli Değişkenlerden Kesikli Değişkenlere Geçiş

Pratikte yukarıda verilen işlemlerin yapılabilmesi için değişkenlerin sürekli uzaylarının kesikli ve düzenli bir grid ile değiştirilmesi gerekiyor. Bu amaçla dalga fonksiyonu koordinat uzayında bu düzenli grid noktaları üzerinde hesaplanır. Bunun için sürekli bir değişken olan yer değiştirme vektörü r , N tane kesikli değer (r_j) ile yer değiştirmelidir, yani

$$r_j = j\Delta r \quad (4.1.1)$$

olmalıdır. Burada Δr grid noktaları arasındaki mesafedir. Bu durumda grid uzunluğu $L = N\Delta r$ olur. Ayrıca koordinat uzayında seçilen grid büyüklüğü ve aralığı momentum uzayındaki grid büyüklüğünü $\Delta k = 2\pi / L$ belirler.

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

$$k_{\min} = \frac{N\pi}{L} \quad , \quad k_{\max} = \left| \frac{N\pi}{L} \right| \quad (4.1.2)$$

olarak tanımlanır. Momentum grid noktaları bu kesikli grid üzerinde

$$k_l = l\Delta k - k_{\min} \quad (4.1.3)$$

değerlerini alır. Açısal uzayın ise 0 ile 180 derece aralığında düzenli dağılan grid noktalarından oluştuğu kabul edilir. Koordinat ve momentum uzayındaki sürekli dalga fonksiyonları ile onların kesikli değerleri arasındaki ilişki sırasıyla

$$\psi(r_j, t) = (\Delta r)^{-1/2} \psi_j(t) \quad (4.1.4)$$

$$\psi(k_l, t) = (\Delta k)^{-1/2} \phi_l(t) \quad (4.1.5)$$

$$\psi(\gamma_k, t) = (\omega(\gamma_k))^{1/2} \phi_k(t) \quad (4.1.6)$$

şeklinde ifade edilir. Böylece dalga fonksiyonu koordinat uzayından momentum uzayına

$$\psi(k, t) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \sum_{j=1}^N e^{\left(\frac{-i2\pi j l}{N}\right)} \psi(r_j, t) \Delta r = \left(\frac{L}{2\pi}\right)^{\frac{1}{2}} \left[\left(\frac{1}{N}\right)^{\frac{1}{2}} \sum_{j=1}^N e^{\left(\frac{-i2\pi j l}{N}\right)} \psi_j(\vec{r}, t) \right] \quad (4.1.7)$$

ifadesi ile nümerik olarak dönüştürülebilir. Burada j ve l sırasıyla koordinat ve momentum grid noktalarını temsil etmektedir. Ters Fourier dönüşümü ise

$$\psi(\vec{r}, t) = \left(\frac{L}{2\pi}\right)^{\frac{1}{2}} \left[\left(\frac{1}{N}\right)^{\frac{1}{2}} \sum_{j=1}^N e^{\left(\frac{-i2\pi j l}{N}\right)} \psi_l(\vec{r}, t) \right] \quad (4.1.8)$$

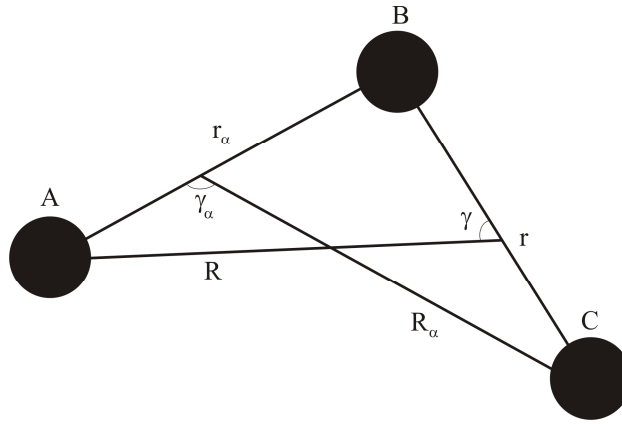
ifadesi ile gerçekleştirilir.

Fourier dönüşümü metodu nümerik olarak çok etkilidir ve optimize edilmiş programlar birçok bilgisayarın kütüphanelerinde mevcuttur. Bu dönüşüm yardımıyla zamana bağlı Schrödinger denkleminde gerekli olan ve defalarca tekrarlanan Hamiltonyen operasyonu çok zor olan diferansiyeller alınmaksızın gerçekleştirilebilmektedir[51,52].

5. ATOM-İKİATOM REAKTİF SAÇILMA PROBLEMİ

5.1. Hamiltonyen Operatörü

Bir atom ile iki atomlu bir molekülün reaktif saçılması, $A + BC$ giriş kanalından $AB + C$ ürün kanalına kadar sistemin bütün kuantum mekaniksel hareketinden oluşur. Reaktif saçılmada $A + BC$ giriş kanalı ile $AB + C$ ürün kanalını temsil eden koordinatlar farklıdır. Bu durum zamana bağlı Schrödinger denkleminin reaktif saçılma problemlerinin çözümünde karşılaşılan en önemli problem olmuştur. Her ne kadar güçlü etkileşme bölgesinde her iki kanalı birlikte temsil eden hiper küresel koordinatlar geliştirilmişse de, yapılan çalışmalarda Jakobi koordinatlarının, saçılma problemlerinde hareket denklemlerini yazmak için en uygun koordinatlar olduğu belirtilmiştir[53]. Bu çalışmada $R_\alpha, r_\alpha, \gamma_\alpha$, $A + BC$ giriş kanalı koordinatlarını, R, r, γ ise $AB + C$ çıkış kanalı Jakobi koordinatlarını göstermektedir. Şekil 5.1. de giriş ve çıkış kanalı Jakobi koordinatları gösterilmiştir.



Şekil 5.1. Cisim merkezli bir referans sisteminde giriş ve çıkış kanalı Jakobi koordinatları[54].

Atom-iki atom reaktif saçılma problemi ya uzay merkezli ya da cisim merkezli bir referans sistemi dikkate alınarak incelenir[55]. Uzay merkezli bir referans sisteminde ürün kanalı Jakobi koordinatları cinsinden Hamiltonyen operatörü

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{1}{R^2} \frac{\partial^2}{\partial R^2} R^2 + \frac{\hat{l}^2}{2\mu R^2} - \frac{\hbar^2}{2\mu_{BC}} \frac{1}{r^2} \frac{\partial^2}{\partial r^2} r^2 + \frac{\hat{j}^2}{2\mu_{BC} r^2} + V(R, r, \gamma) \quad (5.1.1)$$

şeklinde ifade edilebilir[56]. Burada $\hat{l}$, sistemin kütle merkezi etrafında dönmesini tanımlayan açısal momentum operatörü, $\hat{j}$ ise iki atomlu molekülün kendi kütle merkezi etrafında dönme hareketinden kaynaklanan açısal momentum operatörüdür. $\hat{l}$ ve $\hat{j}$ operatörleri her iki reaksiyon kanalı için farklı değerler alır. Reaksiyon kanalından bağımsız olan toplam açısal momentum operatörü $\hat{l}$ ve $\hat{j}$ 'nin vektörel toplamı olarak

$$\hat{J} = \hat{l} + \hat{j} \quad (5.1.2)$$

şeklinde ifade edilir. Böylece

$$\hat{l}^2 = (\hat{J} - \hat{j})^2 = (J^2 + j^2 - 2J_z j_z) - (J_+ j_- + J_- j_+) \quad (5.1.3)$$

olarak elde edilir. Burada yükseltme (J_+, j_+) ve alçaltma (J_-, j_-) operatörleri

$$\begin{aligned} J_+ &= J_x + iJ_y & j_+ &= j_x + ij_y \\ J_- &= J_x - iJ_y & j_- &= j_x - ij_y \end{aligned} \quad (5.1.4)$$

değerlerine sahiptirler. Herhangi bir çarpışma olayında J^2 ve J_z korunur. Bu durumda Hamiltonyen operatörü;

$$\begin{aligned} \hat{H} &= -\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{1}{R} \frac{\partial^2}{\partial R^2} R - \frac{\hbar^2}{2\mu_{BC}} \frac{1}{r} \frac{\partial^2}{\partial r^2} r + \frac{1}{2} \left(\frac{1}{\mu R^2} + \frac{1}{\mu_{BC} r^2} \right) j^2 \\ &+ \frac{1}{2\mu R^2} [J^2 - 2J_z j_z - J_+ j_- - J_- j_+] + V(R, r, \gamma) \end{aligned} \quad (5.1.5)$$

olur. Gelen atomun öteleme hareketinin z eksenine doğrultusunda seçildiği ve iki atomlu molekülünde x-y düzleminde döndüğü kabul edilen cisim merkezli referans sisteminde, ürün Jakobi koordinatları cinsinden yukarıda verilen Hamiltonyen operatörü

$$\hat{H} = \left\{ -\frac{1}{2\mu} \frac{\partial^2}{\partial R^2} - \frac{1}{2\mu_{BC}} \frac{\partial^2}{\partial r^2} \right\} - \left(\frac{1}{2\mu R^2} + \frac{1}{\mu_{BC} r^2} \right) \left\{ \frac{1}{\sin \gamma} \frac{\partial}{\partial \gamma} \sin \gamma \frac{\partial}{\partial \gamma} - \frac{K^2}{\sin^2 \gamma} \right\} + \frac{I}{2\mu R^2} \{J(J+1) - 2K^2\} + V(R, r, \gamma) + C_{K, K-1}^J + C_{K, K+1}^J \quad (5.1.6)$$

şeklinde ifade edilir. Burada μ_{BC} ve μ denklem (5.1.7)'de gösterilen indirgenmiş kütleler, son iki terim ise denklem (5.1.8)'de belirtildiği gibi tanımlanır.

$$\mu_{BC} = \frac{m_A m_B}{m_A + m_B} \quad \text{ve} \quad \mu = \frac{m_C (m_A + m_B)}{m_A + m_B + m_C} \quad (5.1.7)$$

$$C_{K, K\pm 1}^J = -\frac{[J(J+1) - K(K\pm 1)]^{1/2} [j(j+1) - K(K\pm 1)]^{1/2}}{2\mu R^2} \quad (5.1.8)$$

(5.1.5) denklemindeki J_z ve j_z , sırasıyla toplam açısal momentum operatörü J ve iki atomlu molekülün dönme açısal momentum operatörü j 'nin z-ekseni üzerindeki izdüşümleridir. $[J^2 - 2J_z j_z - J_+ j_- - J_- j_+]$ ifadesi merkezci kuplaj ifadesi olarak adlandırılır. Cisim merkezli koordinat sisteminde z-ekseni R 'ye paralel seçildiği için yörünge açısal momentum kuantum sayısının z-ekseni üzerine izdüşümü sıfır olur. Böylece hem J_z hem de j_z operatörlerinin özdeğerleri $\hbar K$ olur. Burada K 'ya helisite açısal momentum kuantum sayısı denir[57]. Denklem (5.1.5)'deki (+) ve (-) indisleri yükseltme ve alçaltma operatörlerini gösterir. Toplam açısal momentum kuantum sayısının sıfırdan farklı değerleri için $K=0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm J$ olmak üzere $2J+1$ tane değer aldığından, zamana bağlı Schrödinger denkleminin doğrudan çözümleri güçtür. Ancak $J=0$ durumu için

denklem kolaylıkla çözülebilmektedir. $J=0$ olarak alınırsa denklem (5.1.6)'daki merkezci terim ifadesi sıfır olur ve bu denklem yeniden düzenlenirse çıkış kanalı Jakobi koordinatları cinsinden Hamiltonyen operatörü

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{\partial^2}{\partial R^2} - \frac{\hbar^2}{2\mu_{BC}} \frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{1}{2} \left(\frac{1}{\mu R^2} + \frac{1}{\mu_{BC} r^2} \right) j^2 + V(R, r, \gamma) \quad (5.1.9)$$

şeklinde elde edilir.

5.2. Başlangıç Dalga Fonksiyonu

Yukarıda özetlenen metotlarda görüldüğü gibi zamana bağlı Schrödinger denklemi bir başlangıç değer problemidir. Eğer $t=0$ anında sistemi temsil eden dalga fonksiyonu belirlenirse herhangi bir farklı zamanda sistemi temsil eden dalga fonksiyonu zamana bağlı Schrödinger denklemi çözülerek belirlenebilir.

Başlangıç dalga fonksiyonu en uygun giriş kanalı $A+BC$ asimptotik bölgesinde Jacobi koordinatları cinsinden ifade edilir. $A+BC$ sistemi için başlangıç dalga fonksiyonu gelen atomun öteleme hareketini tanımlayan bir bileşen ile hedef molekülün titreşim ve dönme hareketlerini tanımlayan bileşenlerin çarpımından ibarettir.

$$\psi(R_\alpha, r_\alpha, \gamma_\alpha, t=0) = \chi(R_\alpha) \phi_{vj}(r_\alpha) \hat{P}_j(\gamma_\alpha) \quad (5.2.1)$$

Burada $\chi(R_\alpha)$ gelen atomun öteleme hareketini, $\phi_{vj}(r_\alpha)$ hedef molekülünün titreşim hareketini ve $\hat{P}_j(\gamma_\alpha)$ ise dönme hareketini temsil etmektedir. İki atomlu molekül için titreşim dalga fonksiyonu, zamandan bağımsız Schrödinger denklemi

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2\mu_{BC}} \frac{d^2}{dr_\alpha^2} + U(r_\alpha) \right\} \phi_{vj}(r_\alpha) = \varepsilon_{vj} \phi_{vj}(r_\alpha) \quad (5.2.2)$$

özölerek hesaplanır. Bunun için Fourier Grid Hamiltonyen metodu (FGH) kullanılabilir [57]. Dönme dalga fonksiyonu ise,

$$P_j^K(\cos \gamma_\alpha) = (1 - \cos \gamma_\alpha)^{2|K|/2} \frac{d^{|K|}}{d \cos \gamma_\alpha^{|K|}} P_l(\cos \gamma_\alpha) \quad (5.2.3)$$

ve

$$P_l(\cos \gamma_\alpha) = \frac{1}{2^j j!} \frac{d^j}{d \cos \gamma_\alpha^j} (\cos^2 \gamma_\alpha - 1)^j \quad (5.2.4)$$

ile verilen bağıntılarla hesaplanabilen normalize edilmiş Legendre polinomları olarak alınmaktadır.

Zamana bağı 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 başlangıç dalga fonksiyonu uygun bir biçimde seçilirse, dalga fonksiyonunun hızlı genişlemesi engellenip daha küçük grid'lerin kullanımı sağlanabilir. Uygun başlangıç dalga fonksiyonunun belirlenmesi için son yıllarda birçok teknik geliştirilmiştir[27,58]. Bu çalışmada gelen atomun öteleme hareketi için Hankel ve diğ.[59] tarafından önerilen Sinc-Gaussiyen tipi bir dalga fonksiyonu kullanılmıştır.

$$\chi(R_\alpha) = e^{-\sigma(R_\alpha - R_0)^2} e^{ik_0(R_\alpha - R_0)} \frac{\sin[\beta(R_\alpha - R_0)]}{(R_\alpha - R_0)} \quad (5.2.5)$$

Bu fonksiyon $\hbar k$ ortalama momentumu ile ilerleyen bir dalga paketini göstermektedir. Bu momentuma karşılık gelen kinetik enerji $K_{\text{öteleme}} = \hbar^2 k^2 / 2\mu$ ile verilir ve Heisenberg belirsizlik prensibine göre dalga paketi bir momentum ve dolayısıyla enerji aralığına sahiptir. Enerji bir hareket sabitidir. Dolayısıyla dalga paketindeki farklı enerji değerlerine sahip her bir dalga paketi bileşeni diğer bileşenlerden bağımsızdır. Zamana bağı reaktif saçılma teorisinde dalga paketinin çıkış kanalının asimptotik bölgesinde analizi, yani reaksiyon olasılıklarının hesaplanması giriş kanalının asimptotik bölgesinde seçilen başlangıç dalga fonksiyonu ile ürün kanalının asimptotik bölgesinde analiz edilen

dalga paketinin aynı özel enerji değerlerine sahip bileşenlerinin bilinmesini gerektirir. Başlangıç dalga paketinin özel bir momentuma veya enerji değerine karşılık gelen bileşeni başlangıç dalga fonksiyonunun Fourier bileşeni alınarak hesaplanır.

$$\chi(k) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{R=0}^{\infty} e^{-ikR_{\alpha}} \chi(R_{\alpha}) dR_{\alpha} \quad (5.2.6)$$

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 çalışmada başlangıç dalga fonksiyonu $t = 0$ anında, denklem (5.2.5)'de verildiği gibi giriş kanalı koordinatları cinsinden hesaplandı ve yayılıma başlamadan önce çıkış kanalı koordinatlarına dönüştürüldü. Dalga fonksiyonu giriş kanalı koordinatlarından çıkış kanalı koordinatlarına

$$\psi(R, r, \cos \gamma, t = 0) = \left[\frac{R r}{R_{\alpha} r_{\alpha}} \psi(R_{\alpha}, r_{\alpha}, \cos \gamma_{\alpha}, t = 0) \right]_{R, r, \gamma = R_{\alpha}, r_{\alpha}, \gamma_{\alpha}} \quad (5.2.7)$$

ifadesi kullanılarak dönüştürüldü[60]. Bu denklem, ürün kanalı koordinatları R, r, γ ile giriş kanalı koordinatları $R_{\alpha}, r_{\alpha}, \gamma_{\alpha}$ 'nın uzayda aynı noktayı göstermeleri durumunda dalga fonksiyonunun tek değerli olması şartının bir sonucu olarak yazılmıştır.

5.3. Reaktif Saçılma İhtimaliyetlerinin Hesaplanması

Reaktif saçılma ile ilgili zamana bağlı kuantum mekaniksel hesaplamalarda genel olarak potansiyel enerji yüzeyi üzerinde gelen atom ile hedef molekül arasında etkileşmenin olmadığı asimptotik bölgede bir başlangıç dalga paketi tanımlanır. Bu dalga paketi analitik veya nümerik olarak çıkış kanalı koordinatlarına dönüştürülür. Daha sonra dalga paketine bir başlangıç momentum verilerek güçlü etkileşme bölgesine doğru hareketi

sağlanır. Zamana bağlı yayılım metotlarından biri kullanılarak, zamana bağlı Schrödinger denklemi çıkış kanalı koordinatları cinsinden tekrarlanan zaman adımları ile çözülür. Bu çalışmada zamana bağlı Schrödinger denklemi reel dalga paketi metodu kullanılarak çözüldü. Her zaman adımında çıkış kanalının asimptotik bölgesinde seçilen bir analiz çizgisi üzerinde dalga fonksiyonu analiz edilerek reaktif saçılma ihtimaliyetleri hesaplandı.

Dalga paketinin analizi ile ilgili birçok teknik geliştirilmiştir. Eğer analiz çizgisi çıkış kanalının hemen girişine, geçiş bölgesinden (transition state) hemen sonra yerleştirilirse dalga paketinin analiz edilmesi ile toplam reaktif saçılma ihtimaliyetleri hesaplanır[26,61]. Eğer analiz çizgisi çıkış kanalının asimptotik bölgesine yerleştirilirse, bu durumda da bireysel kuantum seviyeleri arasındaki reaksiyon ihtimaliyetleri hesaplanır[50,58]. Diğer taraftan Gray ve Balint-Kurti tarafından, eğer analiz çizgisi giriş kanalının asimptotik bölgesine yerleştirilip dalga fonksiyonu analiz edilirse bu durumda da reaktif olmayan toplam reaksiyon ihtimaliyetlerinin hesaplanabileceği gösterildi[61]. Bir kimyasal reaksiyonda reaktif ve reaktif olmayan saçılma ihtimaliyetlerinin toplamı 1 olduğundan, buradan toplam reaktif saçılma olasılıkları da hesaplanabilmektedir.

Bu çalışmada zamana bağlı Schrödinger denklemi reel dalga paketi metodu yayılım bağıntısı denklem (3.4.10) kullanılarak çıkış kanalı koordinatları cinsinden çözüldü ve bireysel kuantum seviyeleri arasındaki reaktif saçılma ihtimaliyetlerinin hesaplanması için dalga paketi çıkış kanalının asimptotik bölgesinde analiz edildi. Zamana bağlı yayılım bütün dalga paketi analiz çizgisini terk edinceye kadar sürdürüldü.

Analiz çizgisi üzerinde dalga fonksiyonun reel kısmının ürün molekülün titreşim ve dönme kuantum durumları üzerinde iz düşümü

$$C_{v',j'}(t) = \int_{r=0}^{\infty} \left[\int q(R_{\infty}, r, \gamma, t) \hat{P}_{j'}(\cos \gamma) \sin \gamma d\gamma \right] \phi_{v',j'}(r) dr \quad (5.3.1)$$

şeklinde zamana bağlı katsayıları verir. Zamana bağlı katsayıların Fourier dönüşümü alınarak enerjiye bağlı genlikler

$$A_{v',j'}(E) = \frac{1}{2\pi} \int_{r=0}^{\infty} e^{\frac{iEt}{\hbar}} C_{v',j'}(t) dt \quad (5.3.2)$$

elde edilir. Enerjiye bağlı genlikler başlangıç ve saçılan dalga fonksiyonları cinsinden

$$A_{\nu',j'}(R_\infty, E) = 4\pi\hbar \left[\frac{\mu}{2\pi\hbar^2 k_{\nu',j'}} \right]^{1/2} \frac{1}{2i} e^{ik_{\nu',j'} R_\infty} \langle \psi_{\nu',j'}^-(R, r, \gamma, E) | \psi_{\nu,j}(R_\alpha, r_\alpha, \gamma_\alpha, t=0) \rangle \quad (5.3.3)$$

şeklinde gösterilir[50,62]. Burada $\psi^-(R_\infty, r, \gamma, E)$, asimptotik davranışı temsil eden zamandan bağımsız bir düzlem dalgadır ve giriş kanalının asimptotik bölgesindeki davranışı

$$\psi_{\nu',j'}^-(R, r, \gamma, E) \xrightarrow{R \rightarrow \infty} -4\pi \left[\frac{\mu_\alpha}{h^2 2\pi k_{\nu',j'}} \right]^{1/2} \cdot \frac{1}{2i} \sum_{\nu'',j''} S_{\nu',j',\nu'',j''}^* \left[\frac{k_{\nu',j'}}{k_{\nu'',j''}} \right]^{1/2} e^{-ik_{\nu'',j''} R_\alpha} \phi_{\nu'',j''}(r_\alpha) \hat{P}_{j''}(\cos \gamma_\alpha) \quad (5.3.4)$$

şeklinde yazılır. Denklem (5.3.4)'deki dalga fonksiyonunun değeri denklem (5.3.3)'de yerine yazılırsa enerjiye bağlı genlik ifadesi

$$\begin{aligned} A_{\nu',j'}(R_\infty, E) &= 4\pi\hbar \left[\frac{\mu}{h^2 2\pi k_{\nu',j'}} \right]^{1/2} \frac{1}{2i} e^{ik_{\nu',j'} R_\infty} \\ &\times \int_{R_\alpha=0}^{\infty} \int_{r_\alpha=0}^{\infty} \int_{\gamma_\alpha} \left[-4\pi \left(\frac{\mu_\alpha}{h^2 2\pi k_{\nu',j'}} \right)^{1/2} \frac{1}{2i} \sum_{\nu'',j''} S_{\nu',j',\nu'',j''}^* \left[\frac{k_{\nu',j'}}{k_{\nu'',j''}} \right]^{1/2} e^{-ik_{\nu'',j''} R_\alpha} \phi_{\nu'',j''}(r_\alpha) \hat{P}_{j''}(\cos \gamma_\alpha) \right] \\ &\times \psi(R_\alpha, r_\alpha, \gamma_\alpha, t=0) \sin \gamma_\alpha d\gamma_\alpha dR_\alpha dr_\alpha \end{aligned} \quad (5.3.5)$$

şeklinde elde edilir. Başlangıç dalga fonksiyonunun değeri denklem (5.3.5)'de yerine yazılırsa enerjiye bağlı genlikler

$$A_{v',j'}(R_\infty, E) = 4\pi^2 \hbar \frac{(\mu\mu_\alpha)}{\hbar^2 2\pi k_{v'j'}} \cdot e^{ik_{v'j'}R_\infty} \int_{R_\alpha=0}^{\infty} dR_\alpha \int_{r_\alpha=0}^{\infty} dr_\alpha \int_{\gamma_\alpha} \sin \gamma_\alpha d\gamma_\alpha$$

$$\times \left[\sum_{v'',j''} S_{v'j',v''j''}^* \left[\frac{k_{v'j'}}{k_{v''j''}} \right]^{1/2} e^{-ik_{v''j''}R_\alpha} \phi_{v''j''}(r_\alpha) \hat{P}_{j''}(\cos \gamma_\alpha) \phi_{vj}(r_\alpha) \chi(R_\alpha) \hat{P}_j(\cos \gamma_\alpha) \right]$$

(5.3.6)

elde edilir. Burada $\chi(R_\alpha)$ başlangıç dalga fonksiyonunun öteleme hareketine karşılık gelen kısımdır. Eğer $v''j'' \neq vj$ ise, denklem (5.3.6)'daki $\phi_{v''j''}(r_\alpha) \phi_{vj}(r_\alpha)$ ifadesinin tamamı sıfır olur. Böylece enerjiye bağlı genlikler

$$A_{v',j'}(R_\infty, E) = 4\pi^2 \hbar \frac{(\mu\mu_\alpha)}{\hbar^2 2\pi k_{v'j'}} \cdot e^{ik_{v'j'}R_\infty} \left[\frac{k_{v'j'}}{k_{vj}} \right]^{1/2} S_{v'j',vj}^* \int_{R_\alpha=0}^{\infty} \int_{r_\alpha=0}^{\infty} e^{-ik_{vj}R_\alpha} \phi_{vj}(r_\alpha) \phi_{vj}(r_\alpha) \chi(R_\alpha) dR_\alpha dr_\alpha$$

(5.3.7)

$$A_{v',j'}(R_\infty, E) = 4\pi^2 \hbar \frac{(\mu\mu_\alpha)}{\hbar^2 k_{v'j'}} \cdot e^{ik_{v'j'}R_\infty} \left[\frac{k_{v'j'}}{k_{vj}} \right]^{1/2} S_{v'j',vj}^* \int_{r_\alpha=0}^{\infty} \phi_{vj}(r_\alpha) \phi_{vj}(r_\alpha) dr_\alpha \frac{1}{2\pi} \int_{R_\alpha=0}^{\infty} e^{-ik_{vj}R_\alpha} \chi(R_\alpha) dR_\alpha$$

(5.3.8)

olarak elde edilir. Bu denklemdeki $\frac{1}{2\pi} \int_{R_\alpha=0}^{\infty} e^{-ik_{vj}R_\alpha} \chi(R_\alpha) dR_\alpha = \chi(k_{vj})$ ifadesi kullanılırsa

$$A_{v',j'v,j}(R_\infty, E) = 4\pi^2 \hbar \frac{(\mu\mu_\alpha)}{\hbar^2 k_{v'j'}} \cdot e^{ik_{v'j'}R_\infty} \left[\frac{k_{v'j'}}{k_{vj}} \right]^{1/2} S_{v'j'vj}^* \chi(k_{vj}) \int_{r_\alpha=0}^{\infty} \phi_{vj}(r_\alpha) \phi_{vj}(r_\alpha) dr_\alpha$$

(5.3.9)

elde edilir. Burada $\chi(k_{vj})$ Fourier dönüşümüdür. İntegralin değeri 1'e eşit olduğundan enerjiye bağlı genlikler

$$A_{v',j'v,j}(R_\infty, E) = 4\pi^2 \hbar \frac{(\mu\mu_\alpha)}{\hbar^2 k_{v'j'}} \cdot e^{ik_{v'j'}R_\infty} \left[\frac{k_{v'j'}}{k_{vj}} \right]^{1/2} S_{v'j'vj}^* \chi(k_{vj})$$

(5.3.10)

olarak bulunur. Diğer taraftan reel dalga paketi metodunda $\hat{H}$ operatörü $f(\hat{H})$ ile yer değiştiğinden yukarıdaki denklemlerde $\hat{H}$ ve E yerine sırasıyla

$$f(\hat{H}) = -\frac{\hbar}{\Delta t} \cos^{-1}(H_s) \quad \text{ve} \quad f(E) = -\frac{\hbar}{\Delta t} \cos^{-1}(E_s) \quad (5.3.11)$$

yazılmalıdır. Denklem (5.3.11) dikkate alındığında dalga fonksiyonları arasında

$$\Psi(E) = \left| \frac{df}{dE} \right| \Psi(f) \quad \text{ve} \quad S_{v',j',v,j}(E) = \left| \frac{df}{dE} \right| S_{v',j',v,j}(f) \quad (5.3.12)$$

şeklinde bir bağıntı olduğu görülür. Böylece (5.3.10), (5.3.11) ve (5.3.12) denklemleri dikkate alındığında reel dalga paketi metodunda, saçılan ve gelen genliklerin oranını veren saçılma matrisi elamanları

$$S_{v',j',v,j}(E) = \frac{\hbar^2 a_s}{\Delta t (1 - E_s)} \left(\frac{k_{v',j'} k_{v,j}}{\mu \mu_\alpha} \right)^{1/2} \times \exp(-ik_{v',j'} R_\infty) \frac{2A_{v',j',v,j}(f)}{\chi(-k)} \quad (5.3.13)$$

olarak bulunur. Burada Δt zaman adımıdır. $E_s = a_s E + b_s$, ve $A_{v',j',v,j}(f)$ enerjiye bağlı genliklerdir. Saçılma matrisinin elemanlarının mutlak karesi kuantum seviyeleri arasındaki reaktif saçılma ihtimaliyetlerini verir.

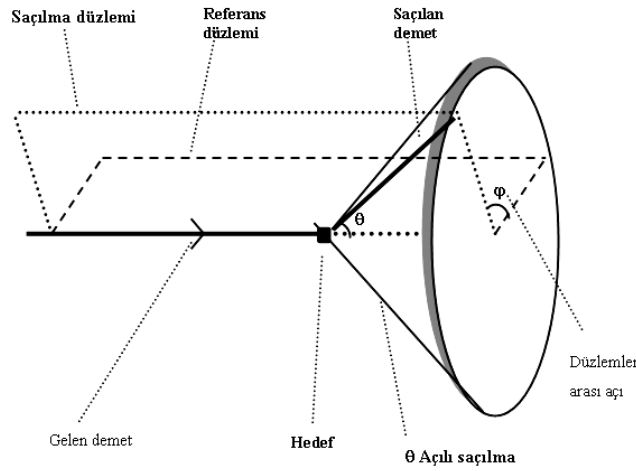
$$P_{v',j',v,j}^{J=0}(E) = \left| S_{v',j',v,j}^{J=0}(E) \right|^2 \quad (5.3.14)$$

v, j kuantum durumu için toplam reaksiyon ihtimaliyetleri ise, bütün ürün titreşim ve dönme durumları üzerinden $P_{v',j',v,j}^{J=0}(E)$ ihtimaliyetlerinin toplanmasıyla bulunur.

$$P_{v,j}^{J=0}(E) = \sum_{v'} \sum_{j'} P_{v',j',v,j}^{J=0}(E) \quad (5.3.15)$$

5.4. Reaktif Saçılma Tesir Kesiti

Saçılma tesir kesiti, klasik olarak bir kuvvet merkezinden saçılmaya uğrayan parçacıkların açısal dağılımının bir ölçüsüdür. Sonsuzda sıfır olan merkezci bir potansiyel alanına giren bir parçacık, potansiyel alanının uyguladığı itme veya çekmeye göre düzgün doğrusal hareketini değiştirir. Parçacığın merkeze geliş ve gidiş doğrultuları arasındaki açı sıfırdan farklı ise tanecik saçılmaya uğramıştır denir. Klasik olarak saçılma olayı Şekil 5.4.1.' de gösterilmiştir.



Şekil 5.4.1. Saçılmanın genel bir tasviri [49].

Gelen parçacıkların her birinin momentumu P ve parçacıkların gidiş yönü z -ekseni olarak alınsın. Saçılma olayını gözlemek amacıyla kullanılan bir dedektör (saptayıcı), kutupsal koordinatları $r = (r, \theta, \phi)$ olan bir noktaya konulmuş olsun. Genellikle her dedektörün etkin bir kesit alanı (dS) vardır. Bu alanın gördüğü katı açı,

$$d\Omega = \frac{dS}{r^2} = \sin \theta d\theta d\phi \quad (5.4.1)$$

bağıntısıyla verilir. Saçılma sonucu parçacıklar her yönde saçılacaklardır. Bu durumda deneysel olarak tesir kesiti[63]

$$\sigma(\theta) = \frac{d\sigma}{d\Omega} = \frac{\text{Birim zamanda } d\Omega \text{ açısı içine saçılan parçacık sayısı}}{\text{Birim zamanda gelen parçacık sayısı}}$$

bağıntısıyla tanımlanır. Başka bir deyişle diferansiyel tesir kesiti, $\frac{d\sigma}{d\Omega}$, birim katı açılı başına saçılan akının gelen akıya oranıdır. Diferansiyel tesir kesitinin tüm açılar üzerinden integrali alınırsa

$$\begin{aligned}\sigma &= \int \frac{d\sigma}{d\Omega} d\Omega = \int_0^\pi \int_0^{2\pi} \frac{d\sigma}{d\Omega} \sin\theta d\theta d\phi \\ &= 2\pi \int_0^\pi \sigma(\theta) \sin\theta d\theta\end{aligned}\tag{5.4.2}$$

şeklinde toplam tesir kesiti elde edilir. Diferansiyel tesir kesiti alan birimindedir ve θ ve ϕ yönünde saçılan parçacıkların hedef (saçıcı) üzerinde gördükleri yüzeyin alanına eşittir [64].

Kuantum mekaniksel olarak tesir kesiti bir olayın gerçekleşme ihtimaliyetinin ölçüsüdür. Tek kanallı bir saçılma olayında r saçıcıya olan uzaklık olmak üzere, gelen (düzlem dalga) ve saçılan (küresel bir dalga) dalga cinsinden toplam dalga fonksiyonu

$$\begin{aligned}\Psi &= \Psi_{gel.} + \Psi_{saç.} \\ &= e^{ikz} + f(\theta, \phi) \frac{e^{ikr}}{r}\end{aligned}\tag{5.4.3}$$

olarak yazılabilir. Burada $f(\theta, \phi)$ saçılma genliği ve k dalga sayısıdır. Kuantum mekaniksel olarak diferansiyel tesir kesiti birim katı açılı başına saçılan olasılık akısının gelen olasılık akısına oranına eşittir.

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \frac{j_{saç}}{j_{gel}}\tag{5.4.4}$$

Burada $j_{saç}$ ve j_{gel} sırasıyla saçılan ve gelen olasılık akılarıdır. Olasılık akı yoğunluğu

$$j_a = \frac{i\hbar}{2\mu} [\Psi^* \nabla \Psi - \Psi \nabla \Psi^*] = \frac{\hbar k}{\mu} |\Psi|^2 \quad (5.4.5)$$

ile verilir. Bu koşullar altında gelen akı $\frac{\hbar k}{\mu}$ ve her bir katı açısı başına saçılan akı

$\frac{\hbar k}{\mu} |f|^2$ dir. Böylece diferansiyel tesir kesiti

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = |f(\theta, \phi)|^2 \quad (5.4.6)$$

olarak bulunur[65]. Çoklu kanal saçılmasında ise, herhangi bir i . kanala gelen bir parçacığı temsil eden dalga fonksiyonu, Ψ_i

$$\Psi_i \approx \sum_f \frac{1}{(4\pi v_f)^{1/2}} (e^{-ik_f r \delta_{if}} - S_{if} e^{ik_f r}) \quad (5.4.7)$$

olarak yazılabilir. Burada toplam, tüm olası (açık) kanalları kapsar. N tane açık kanalı olan bir sistemin Ψ_i dalga fonksiyonunun asimptotik davranışının belirlenmesi için, N tane S_{if} katsayısının bilinmesi gerekir. Böylece tüm sistemin dalga fonksiyonunu tanımlamak için $N \times N$ adet S_{if} katsayılarının bilinmesi gerekir. Bu sabitler bir E enerjisinde sistemin saçılma matrisini oluştururlar. Saçılma matrisi, dalga fonksiyonunun bütün asimptotik davranışını tanımlar ve herhangi bir $i \rightarrow f$ geçişi için, olasılık genliği olarak adlandırılır. Böylece geçiş olasılığı

$$P_{i \rightarrow f}^J(E) = |S_{i \rightarrow f}^J(E)|^2 \quad (5.4.8)$$

şeklinde hesaplanabilir.

5.5. Basit J -Kayma Yaklaşımı

Herhangi bir başlangıç kuantum durumu (v, j) ve toplam açısal momentum kuantum sayısı (J) değeri için kısmi tesir kesiti

$$\sigma_{vj}^J(E) = \frac{1}{(2j+1)} \left[P_{vj}^{JK=0}(E) + 2 \sum_{K=1}^{K_{\max}} P_{vj}^{JK}(E) \right] \quad (5.5.1)$$

olarak verilir. $J=0$ durumu için helisite kuantum sayısı $K=0$ dır. Eğer helisite kuantum sayısı dikkate alınmazsa, herhangi bir başlangıç kuantum durumu için (v, j, J) kısmi tesir kesiti doğrudan $P_{vj}^{J=0}$ reaksiyon ihtimaliyetlerinden hesaplanabilir. Bu amaçla kullanılan en basit yaklaşım J -kayma metodudur[66]. Basit J -kayma metodunda, $J>0$ için toplam reaksiyon ihtimaliyetleri $J=0$ kuantum durumu için hesaplanan reaksiyon ihtimaliyetleri cinsinden

$$P_{vj}^J(E) = P_{vj}^{J=0}(E - E_{Kayma}^J) \quad (5.5.2)$$

olarak hesaplanmaktadır[26,67]. Burada E_{Kayma}^J , herhangi bir J değerinde reaksiyon enerjisindeki değişme miktarını göstermekte olup

$$E_{Kayma}^J = \frac{h^2 J(J+1)}{2\mu_\alpha R_{\alpha,0}^2} \quad (5.5.3)$$

ile verilir. $R_{\alpha,0}$, $A-BC$ 'nin denge mesafesi ve μ_α , $A-BC$ sisteminin indirgenmiş kütesidir. (5.5.2) ve (5.5.3) denklemleri ve interpolasyon teknikleri kullanılarak bütün J değerleri için kısmi tesir kesitleri hesaplanabilir. Kısmi tesir kesitlerinin bütün J değerleri üzerinden toplanması ile toplam tesir kesiti elde edilir.

$$\sigma_{vj}(E) = \frac{\pi}{k_{vj}^2} \sum_{J=0}^{J_{\max}} (2J+1) \sigma_{vj}^J(E) \quad (5.5.4)$$

Yapılan çalışmalar J -kayma metodunun, minimum enerji yolu üzerinde bariyeri olan potansiyeller için iyi sonuçlar verdiği, ancak bariyersiz potansiyeller için doğru sonuçlar vermediğini göstermektedir[64]. Diğer taraftan, J -kayma metodunda bütün J değerleri için reaksiyon ihtimaliyetlerinin genliğinin $J=0$ ihtimaliyetlerinin genliği ile aynı olduğu kabul edilmektedir. Ancak kayma enerjisi (bariyer yüksekliği) artan J değeri ile arttığından ihtimaliyet genliğinin artan J değeri ile azalması gerekir. Bu maksatla, Zhang ve diğ.[68] kayma enerjisini azalan bir damping fonksiyonu $F(J)$ ile çarparak J kayma metodunun yeni bir şeklini elde etmişlerdir. Bu yeni $J>0$ durumları için reaksiyon ihtimaliyetleri

$$P_{vj}^J(E) = P_{vj}^{J=0}(E - E_{Kayma}^J F(J)) \quad (5.5.5)$$

şeklindedir. Burada damping fonksiyonu $F(J)$

$$F(J) = \exp[-\alpha J(J+1)] \quad (5.5.6)$$

şeklinde J ile azalan bir fonksiyondur[68].

5.6. Capture Modeli

Bu model, minimum enerji yolu üzerinde bariyeri olmayan potansiyeller için, $J>0$ kuantum durumlarında reaksiyon ihtimaliyetlerini hesaplamak için Balint-Kurti ve diğ. [69] tarafından geliştirilmiştir. Bu yaklaşımda, bir boyutta bir efektif potansiyelin centrifugal bariyer enerjisi kayma enerjisi olarak alınmaktadır. Herhangi bir J değerine karşılık gelen reaksiyon ihtimaliyetleri $J=0$ durumu ihtimaliyetleri cinsinden

$$P_{vj}^J(E) = P_{vj}^{J=0}(E - V_J^*) \quad (5.6.1)$$

olarak hesaplanmaktadır. Helisite kuantum sayısı $K=0$ için, efektif potansiyel

$$V_J^{eff}(R_\alpha) = \langle vj|V|vj \rangle + \frac{\hbar^2}{2\mu_\alpha R_\alpha^2} J(J+1) \quad (5.6.2)$$

olarak hesaplanmaktadır. Burada $\langle vj|V|vj \rangle$ giriş kanalında başlangıç titreşim ve dönme durumları üzerinden ortalaması alınmış potansiyeldir ve saçılma koordinatı R_α 'nın bir fonksiyonudur. Efektif potansiyel saçılma koordinatı R_α 'nın bir fonksiyonu olarak çizildiğinde bir bariyer gösterecektir. Böylece V_J^* , efektif potansiyelin bariyer yüksekliği olarak alınmaktadır. Giriş kanalında efektif potansiyel her J değerinde farklı bir bariyer gösterir.

5.7 Reaksiyon Hız Sabitleri

Termal hız sabiti, genel anlamda reaksiyona giren parçacıkların veya ürünlerin konsantrasyonundaki değişimi olarak tanımlanır. Bir $A + BC \rightarrow AB + C$ reaksiyonu için reaksiyon hız sabiti

$$-\frac{d[n_A]}{dt} = -\frac{d[n_{BC}]}{dt} = -\frac{d[n_C]}{dt} = -\frac{d[n_{AB}]}{dt} = \sum_{ij} k_{ij} [n_A] [n_{BC}] \quad (5.7.1)$$

şeklinde yazılabilir[70].

Kuantum mekaniksel olarak reaksiyon hız sabiti, herhangi bir sıcaklık değerinde, bir kimyasal reaksiyonun oluşum hızıdır. Bu nedenle, özellikle serbest radikalleri içeren reaksiyonlar için deneysel olarak saptanması zordur. Hız sabiti Maxwell Boltzman dağılımına göre, tüm enerjiler (veya hız vektörleri) üzerinden toplam tesir kesitlerinin integre edilmesi ile elde edilir.

$$k(T) = \int E \sigma(E) f(E, T) dE \quad (5.7.2)$$

Burada $f(E,T)$, Maxwell Boltzman dağılımı fonksiyonudur. Herhangi bir başlangıç kuantum durumu (v, j) için reaksiyon hız sabiti $A+BC$ reaktif saçılması için

$$k_{vj}(T) = \left(\frac{8k_B T}{\pi \mu_\alpha} \right)^{1/2} (k_B T)^2 \int E e^{-E/k_B T} \sigma_{vj}(E) dE \quad (5.7.4)$$

şeklindedir. Burada k_B Boltzmann sabiti ve E çarpışma enerjisidir.

6. $X(^2S) + FO(^2\Pi) \rightarrow OX(^2\Pi) + F(^2P)$ ($X = H, D, T$) REAKSİYONU

Oksijenli bileşikler atmosferde bol miktarda bulunmasından dolayı, ya reaktant ya da ürün olarak oksijen atomu içeren reaksiyonlar son derece önemlidir[71]. Bu reaksiyonlarda, günlük yaşamın bir parçası olan ve içerisinde ozonu parçalayarak ozondaki oksijenin azalmasına sebep olan hidrojen içeren halojenler ile oksijenin reaksiyonu ayrı bir öneme sahiptir. Ayrıca bu tür reaksiyonlar, üç boyutlu elektronik potansiyel enerji yüzeylerini içerdiğinden kuantum mekaniksel olarak incelenmesi oldukça zordur. HFO sistemi genellikle oksijen kaynağı olan reaksiyonlar için model olarak düşünülür. HFO sisteminin taban triplet $^3A''$ ve $^3A'$ durumu potansiyel enerji yüzeyleri ilk olarak MRCI tekniği kullanılarak Gómez-Carrasco ve diğerleri tarafından ab initio tekniği ile hesaplanan 8069 potansiyel değerine Reydbery koordinatları kullanılarak iki ve üç terimli polinomlar cinsinden analitik bir fonksiyon uyarlanarak hesaplanmıştır[72]. Gómez-Carrasco ve diğerleri tarafından taban triplet $^3A''$ ve $^3A'$ durumu potansiyel enerji yüzeyleri kullanılarak $F(^2P) + OH(^2\Pi) \rightarrow O(^3P) + HF(^1\Sigma^+)$ reaksiyonu hem kuantum dalga paketi metodu hem de quasi-klasik yörünge metodu ile incelendi[73,74]. Aynı şekilde taban triplet $^3A''$ durumu potansiyel enerji yüzeyi kullanılarak $H(^2S) + FO(^2\Pi) \rightarrow F(^2P) + OH(^2\Pi)$ reaksiyonunu Göğtaş reel dalga paketi metodu[56], Zhao ve diğerleri quasi-klasik yörünge metodu[75], Chu ve diğerleri operatör ayırma metoduna dayanan, zamana bağlı bir metot[76], kullanarak incelemişlerdir. Bu sistem yine Chu tarafından $1^1A'$, $1^3A'$ $1^3A''$ durumu potansiyel enerji yüzeyleri kullanılarak hem kuantum dalga paketine dayanan bir metot hemde quasi-klasik yörünge metodu ile incelendi[77]. Aynı şekilde bu sistem için üç boyutlu uyarılmış $2^3A''$ ve $1^3A'$ triplet potansiyel enerji fonksiyonları da Gómez-Carrasco ve diğerleri tarafından hesaplandı ve bu uyarılmış potansiyel enerji yüzeyleri üzerinde $F(^2P) + OH(^2\Pi) \rightarrow O(^3P) + HF(^1\Sigma^+)$ reaksiyonu, centrifugal sudden yaklaşımına dayanan zamana bağlı kuantum dalga metodu kullanılarak incelendi. Daha sonra OHF sisteminin altı tane farklı singlet durumuna ait potansiyel enerji yüzeyi benzer şekilde Gómez-Carrasco ve diğerleri tarafından hesaplandı[78] ve $O(^1D) + HF(^1\Sigma^+) \rightarrow F(^2P) + OH(^2\Pi)$ reaksiyonu taban singlet $1^1A'$ potansiyel enerji yüzeyi üzerinde hem quasi-klasik yörünge metodu hem de zamana bağlı kuantum metodu kullanılarak incelendi[79].

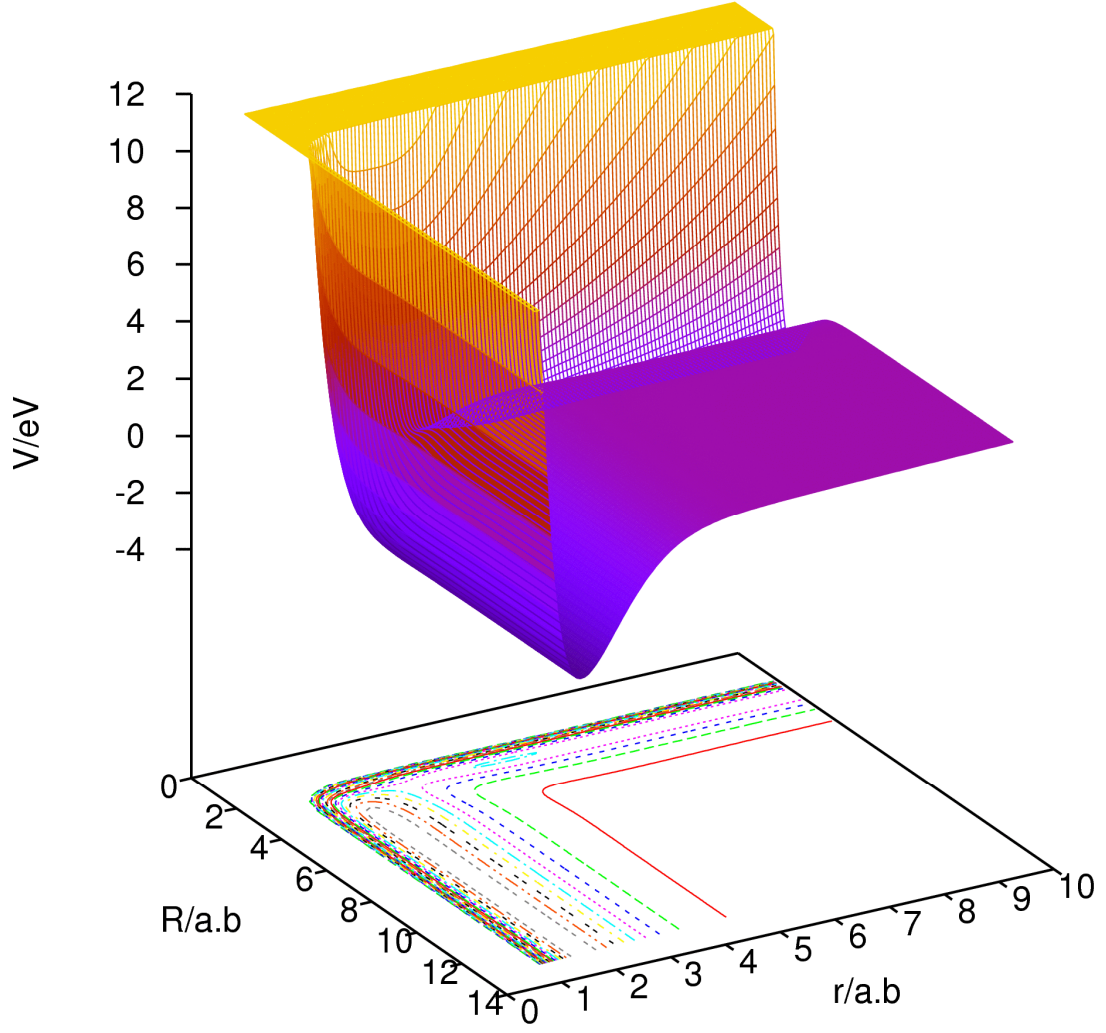
Yukarıda kısaca özetlenen çalışmalar genelde $F(^2P)+OH(^2\Pi)\rightarrow O(^3P)+HF(^1\Sigma^+)$ reaksiyonu üzerine taban ve uyarılmış potansiyel enerji yüzeyleri kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Ancak bu şekliyle reaksiyon **ağır atom + ağır-hafif atom $\rightarrow$ ağır atom + ağır-hafif atom** düzeninde olup kuantum mekaniksel olarak çalışması kolay bir reaksiyondur. Diğer taraftan **hafif atom + ağır-ağır atom $\rightarrow$ ağır-hafif atom + ağır atom** düzeninde bir reaksiyonu kuantum mekaniksel olarak çalışmak daha zordur.

Bu tez çalışmasında hidrojen atomu izotopları (H,D,T) ile FO molekülünün reaktif çarpışma problemi kuantum mekaniksel reel dalga paketi metodu kullanılarak incelenmiştir. Bu reaksiyon **hafif atom + ağır-ağır atom $\rightarrow$ ağır-hafif atom + ağır atom** düzeninde bir reaksiyon olduğundan, aynı zamanda bu düzendeki reaksiyonlar da kinematik etkiler araştırılmıştır.

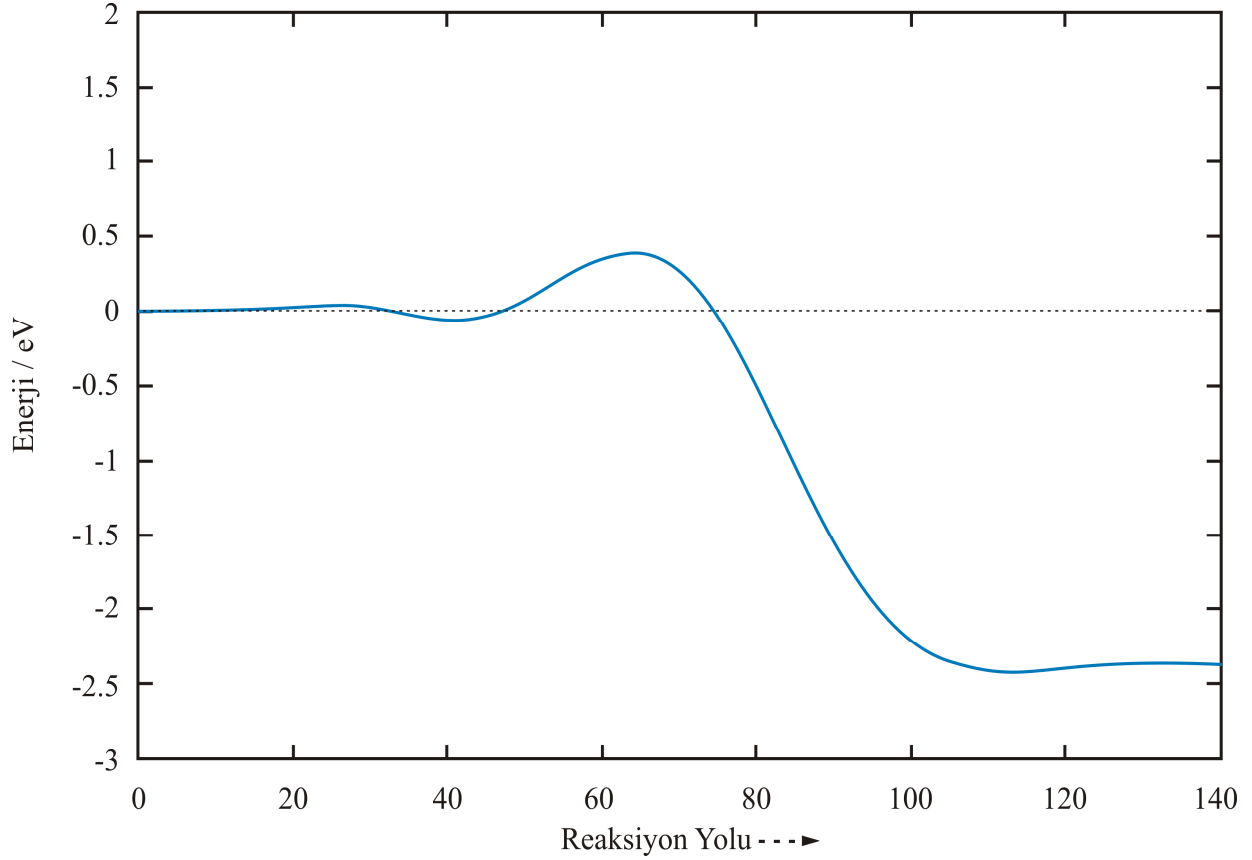
7.SONUÇ VE TARTIŞMA

Şekil 7.1. de $\gamma=0^\circ$ de, R ve r cinsinden potansiyel enerji yüzeyinin üç boyutta ve kontur çizimleri verilmiştir. Şekilde görüldüğü gibi $H(^2S)+FO(^2\Pi)\rightarrow OH(^2\Pi)+F(^2P)$ reaksiyonunda giriş ve çıkış kanalları bir birinden açık olarak ayrılmıştır. Reaksiyon yolu üzerinde bir bariyerin olduğu şekilden kolayca görülebilmektedir.

Şekil 7.2. de $H(^2S) + FO(^2\Pi) \rightarrow OH(^2\Pi) + F(^2P)$ reaksiyonunun minimum enerji yolu verilmiştir. Potansiyel enerji yüzeyinin referans noktası, giriş kanalının asimptotik düzeninde (H atomu asimptotik mesafede ve $r_{OF}=2.558$ a.b) potansiyel sıfır olacak şekilde ayarlanmıştır. Bu şekilde giriş ve çıkış kanallarının açık bir şekilde bir birinden ayrıldığı görülmektedir. Minimum enerji yolu üzerinde, giriş kanalında $r_{OH}=4.61$ a.b, $r_{OF}=2.59$ a.b, $r_{HF}=7.19$ a.b ve $\theta=175^\circ$ geometrik düzene karşılık gelen -0.04 eV enerjili bir potansiyel çukuru ve $r_{OH}=2.92$ a.b, $r_{OF}=2.73$ a.b, $r_{HF}=5.65$ a.b ve $\theta=179^\circ$ geometrik düzene karşılık gelen 0.38 eV enerjili bir potansiyel engeli bulunmaktadır. Çıkış kanalında ise $r_{OH}=1.837$ a.b, $r_{OF}=5.21$ a.b, $r_{HF}=7.05$ a.b ve $\theta=180^\circ$ geometrik düzene karşılık gelen ve -2.40 eV derinliğindeki bir potansiyel kuyusu mevcuttur. Reaksiyon -2.36 eV enerjisi ile ekzotermik bir reaksiyondur.



Şekil 7.1. Potansiyel enerji yüzeyinin $\gamma=0^\circ$ için üç boyutlu ve kontur çizimi.



Şekil 7.2. $\text{H}(^2\text{S}) + \text{FO}(^2\Pi) \rightarrow \text{OH}(^2\Pi) + \text{F}(^2\text{P})$ reaksiyonunun minimum enerji yolu[80].

Bu çalışmada kuantum reel dalga paketi metodu kullanılarak taban $1^3\text{A}'$ potansiyel enerji yüzeyi üzerinde toplam açısal momentum kuantum sayısının sıfır değeri ($J=0$) için $\text{X}(^2\text{S}) + \text{FO}(^2\Pi) \rightarrow \text{OX}(^2\Pi) + \text{F}(^2\text{P})$ ($\text{X} = \text{H}, \text{D}, \text{T}$) reaktif saçılmasında bireysel kuantum seviyeleri arasındaki reaksiyon ihtimaliyetleri ve toplam reaksiyon ihtimaliyetleri hesaplandı. Daha sonra basit J -kayma yaklaşımı metodu[66] kullanılarak, $J>0$ kuantum durumları için toplam reaksiyon ihtimaliyetleri hesaplandı. Bütün J kuantum durumları üzerinden toplam reaksiyon tesir kesitleri hesaplandı. Elde edilen toplam tesir kesitlerinin Boltzmann dağılımına göre mevcut olan enerji aralığı üzerinden toplamı alınarak termal reaksiyon hız sabitleri hesaplandı.

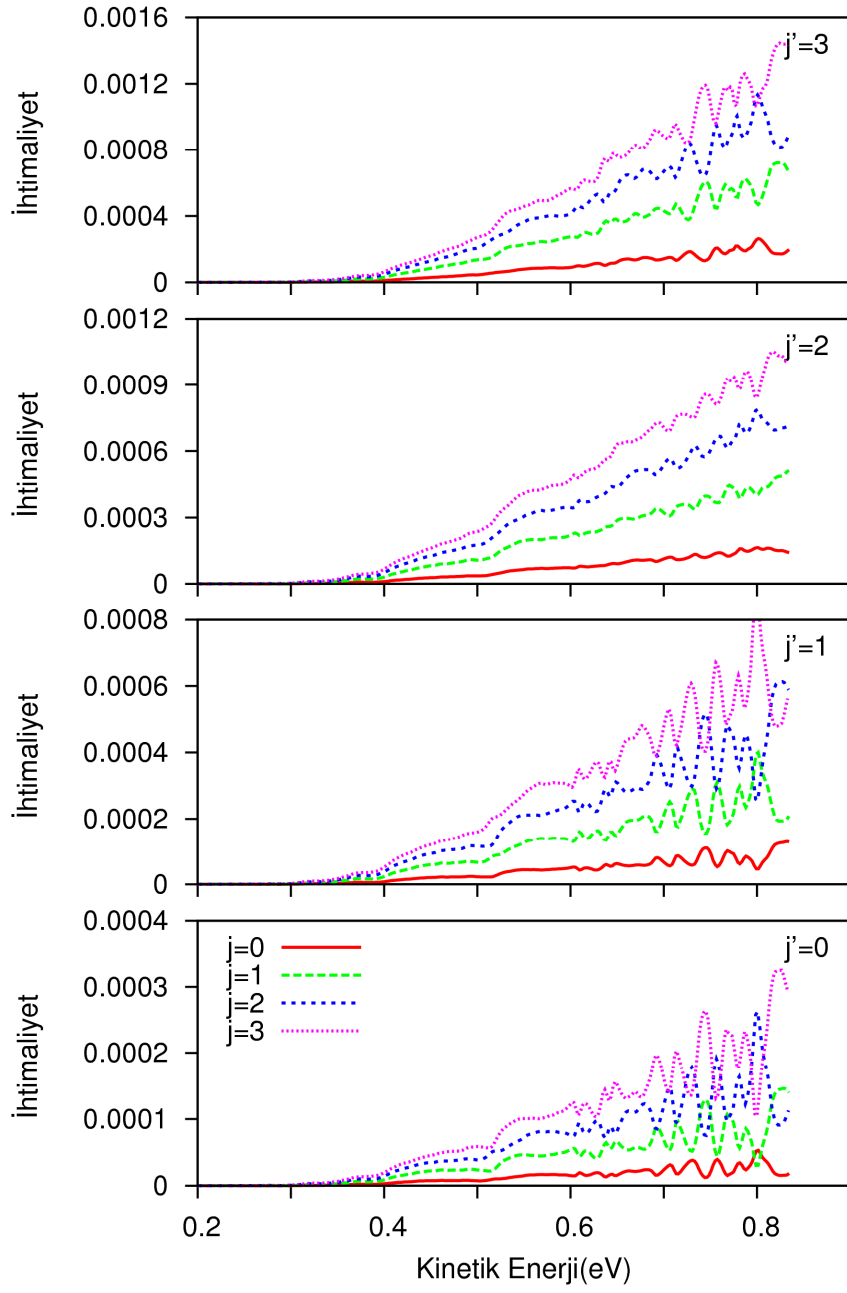
Diagram illustrating a rectangular domain in the x - y plane. The domain is bounded by $x=0$, $x=L_{dx}$, $y=0$, and $y=L_{dy}$. A horizontal dashed blue line is at $y=R_{\infty}$. A vertical red line is at $x=R_0$. A red circle with concentric rings is located at (R_0, R_0) . The domain is divided into two regions: "SOĞURMA BÖLGESİ" (top) and "SOĞURMA BÖLGESİ" (bottom). The left boundary is labeled "A---BC" and the bottom boundary is labeled "AB---C".

60

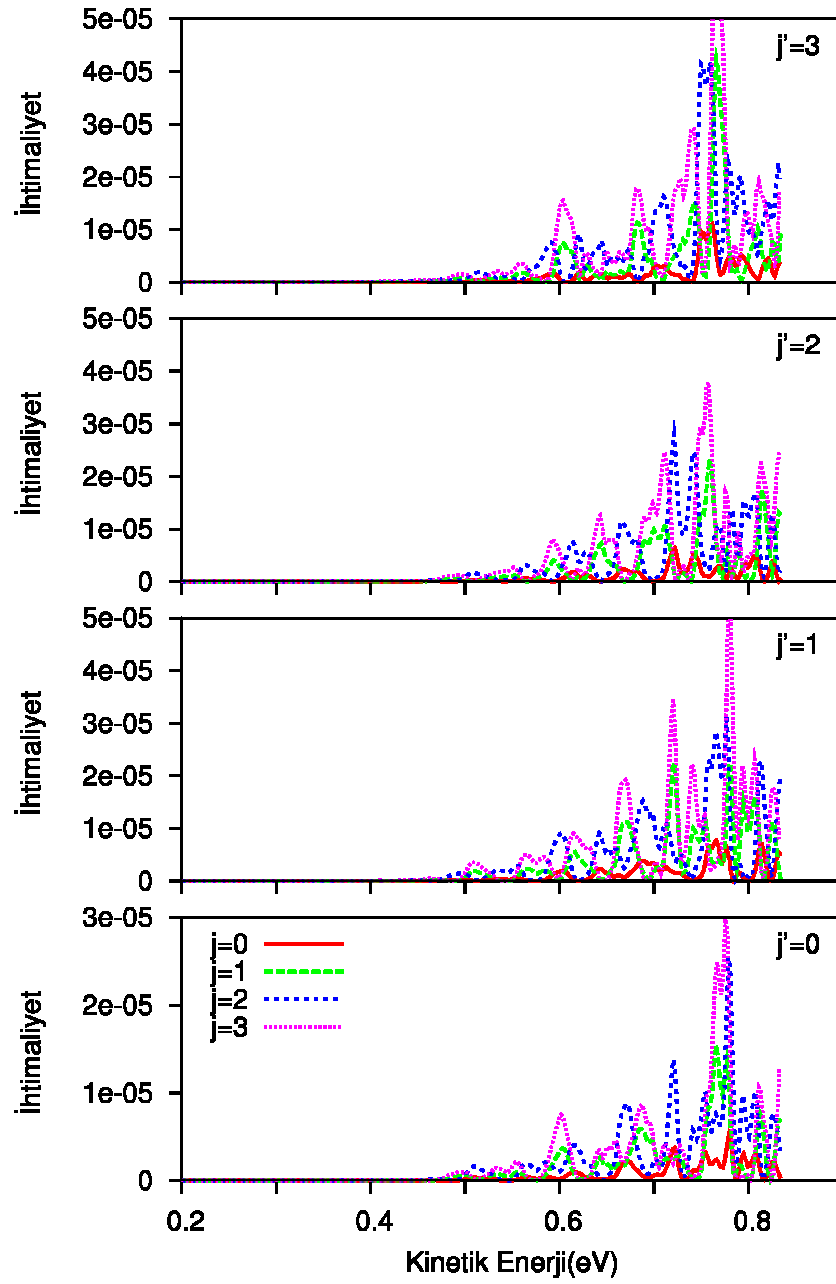
Tablo 1. Hesaplamalarda kullanılan parametreler.

Parametre Tanımı	Parametrenin Aldığı Değer (Atomik Birimler cinsinden verilmiştir)
Saçılma koordinat aralığı	$R_{\min}=0$ $R_{\max}=13.5$
R üzerindeki grid noktalarının sayısı	300
İki atomlu koordinat aralığı	$r_{\min}=0.5$ $r_{\max}=11.5$
r üzerindeki grid noktalarının sayısı	128
Açısal baz fonksiyonlarının sayısı	100
Başlangıç dalga paketinin merkezi	$R_0=7.0$
Gausyen genişlik faktörü	$\sigma = 1.2$
Başlangıç kinetik enerji	$E_0=0.25$ eV
Analiz çizgisinin konumu	$R_{\infty}=9.0$
Δt	50
Toplam Yayılım Zamanı	20 000

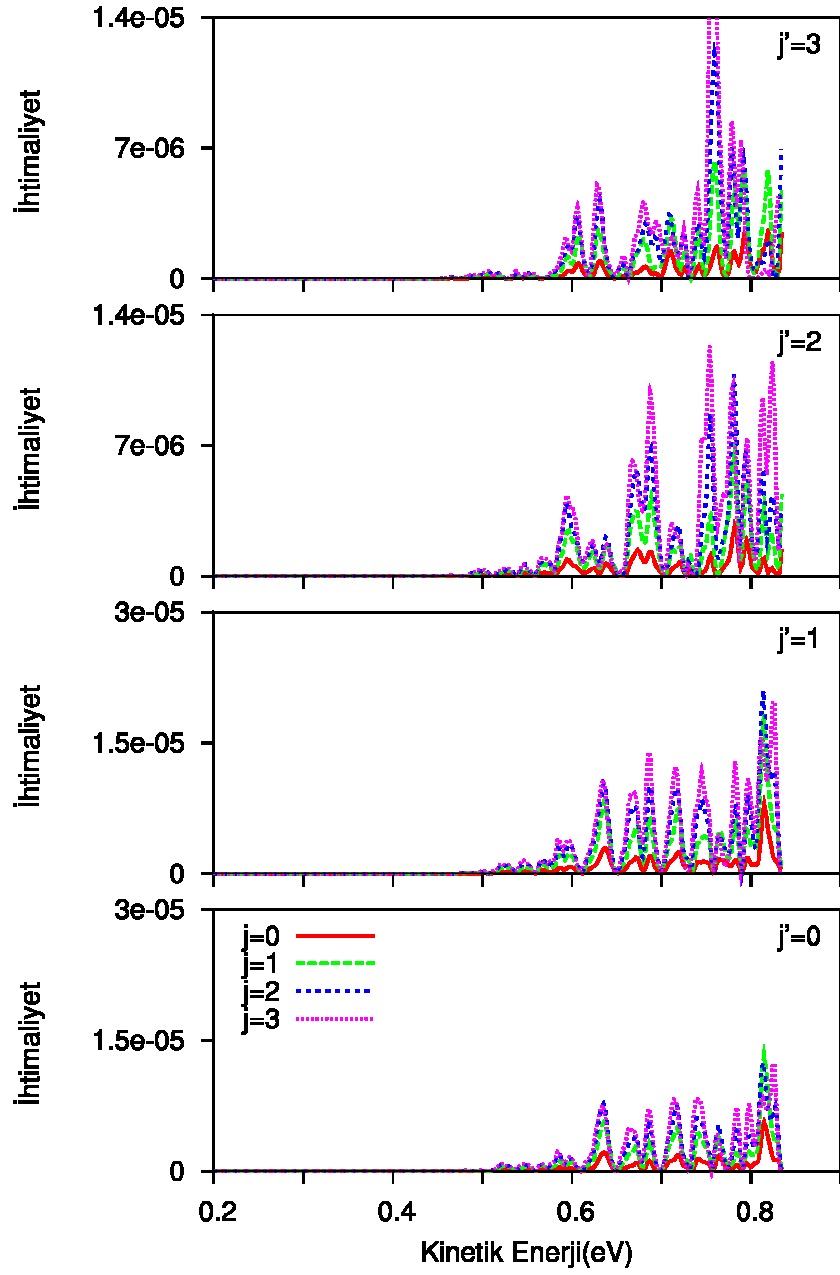
Şekil 7.4., 7.5. ve 7.6. da kinetik enerjinin bir fonksiyonu olarak $H(^2S) + FO(^2\Pi)(v=0, j) \rightarrow OH(^2\Pi)(v'=0, j') + F(^2P)$ ve izotop reaksiyonları için bireysel kuantum seviyeleri arasındaki reaktif saçılma ihtimaliyetleri verilmiştir. Reaksiyon ihtimaliyetleri, ürün dönme kuantum sayısının bütün değerlerinde eşik davranışı göstermekte ve çarpışma enerjisiyle artan bir yapı göstermektedir. Beklenildiği gibi eşik enerji değeri artan j' değeriyle hafifçe yüksek enerji bölgesine kaymaktadır. Diğer taraftan reaksiyon ihtimaliyetlerinde rezonans yapılar bütün j' değerlerinde görülmektedir. Aynı grafiklerden reaksiyon ihtimaliyetlerinin reaktant dönme kuantum sayısına göre de arttıkları görülmektedir. $H+FO$ ile karşılaştırıldıklarında reaksiyon ihtimaliyetlerindeki rezonans yapıların $D+FO$ ve $T+FO$ reaksiyonlarında arttığı görülmektedir.



Şekil 7.4. $\text{H}(^2\text{S}) + \text{FO}(^2\Pi)(v=0,j) \rightarrow \text{OH}(^2\Pi)(v'=0,j') + \text{F}(^2\text{P})$ reaksiyonu için reaksiyon ihtimaliyetleri.

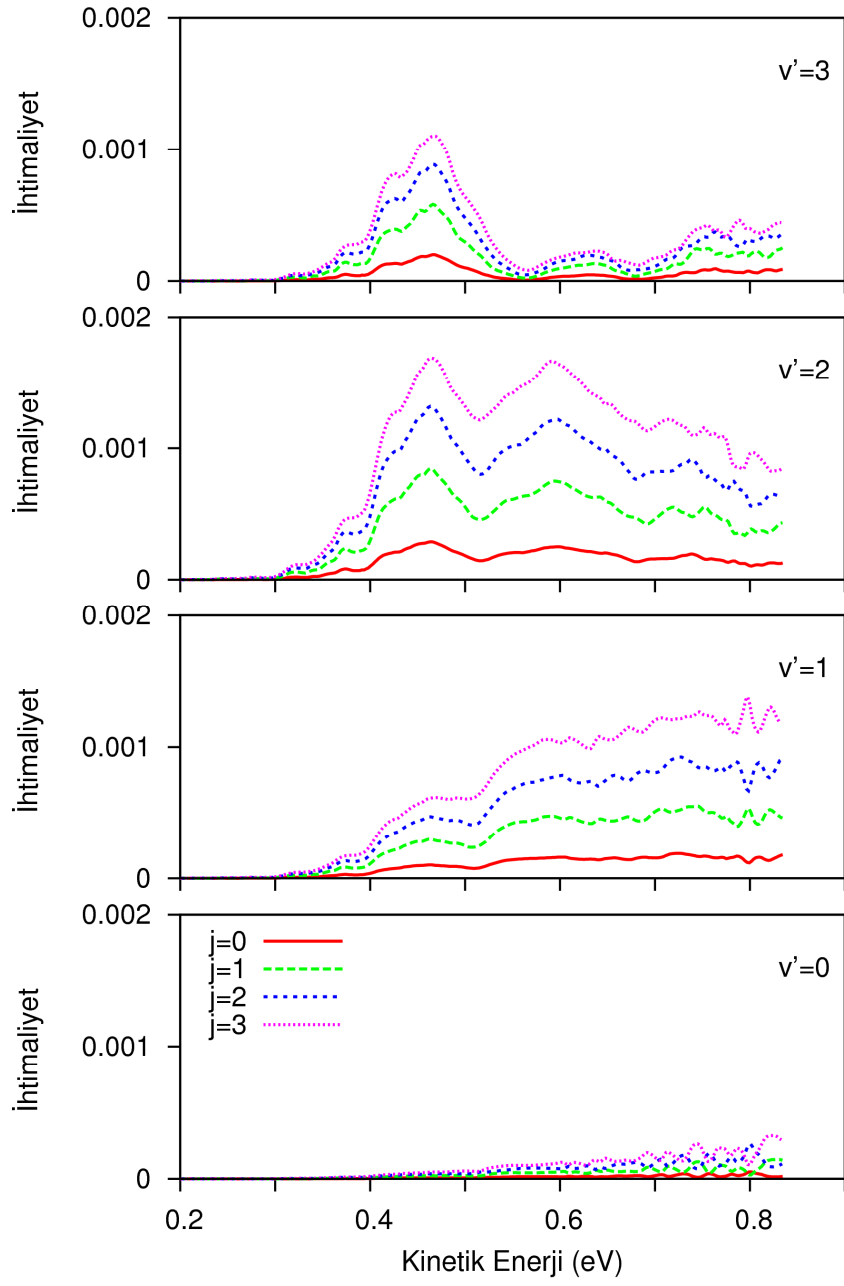


Şekil 7.5. $D(^2S) + FO(^2\Pi)(v=0,j) \rightarrow OD(^2\Pi)(v'=0,j') + F(^2P)$ reaksiyonu için reaksiyon ihtimaliyetleri.

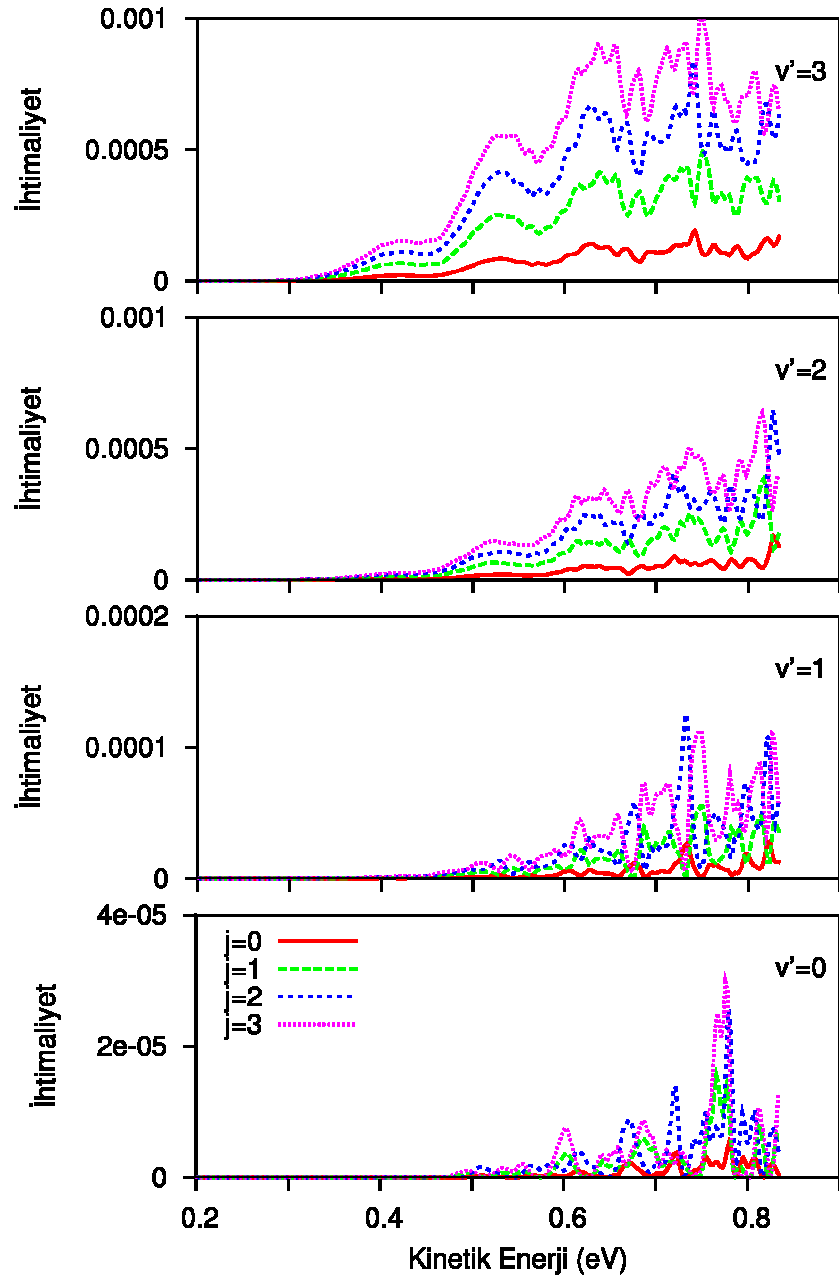


Şekil 7.6. $T(^2S) + FO(^2\Pi)(v=0, j) \rightarrow OT(^2\Pi)(v'=0, j') + F(^2P)$ reaksiyonu için reaksiyon ihtimaliyetleri.

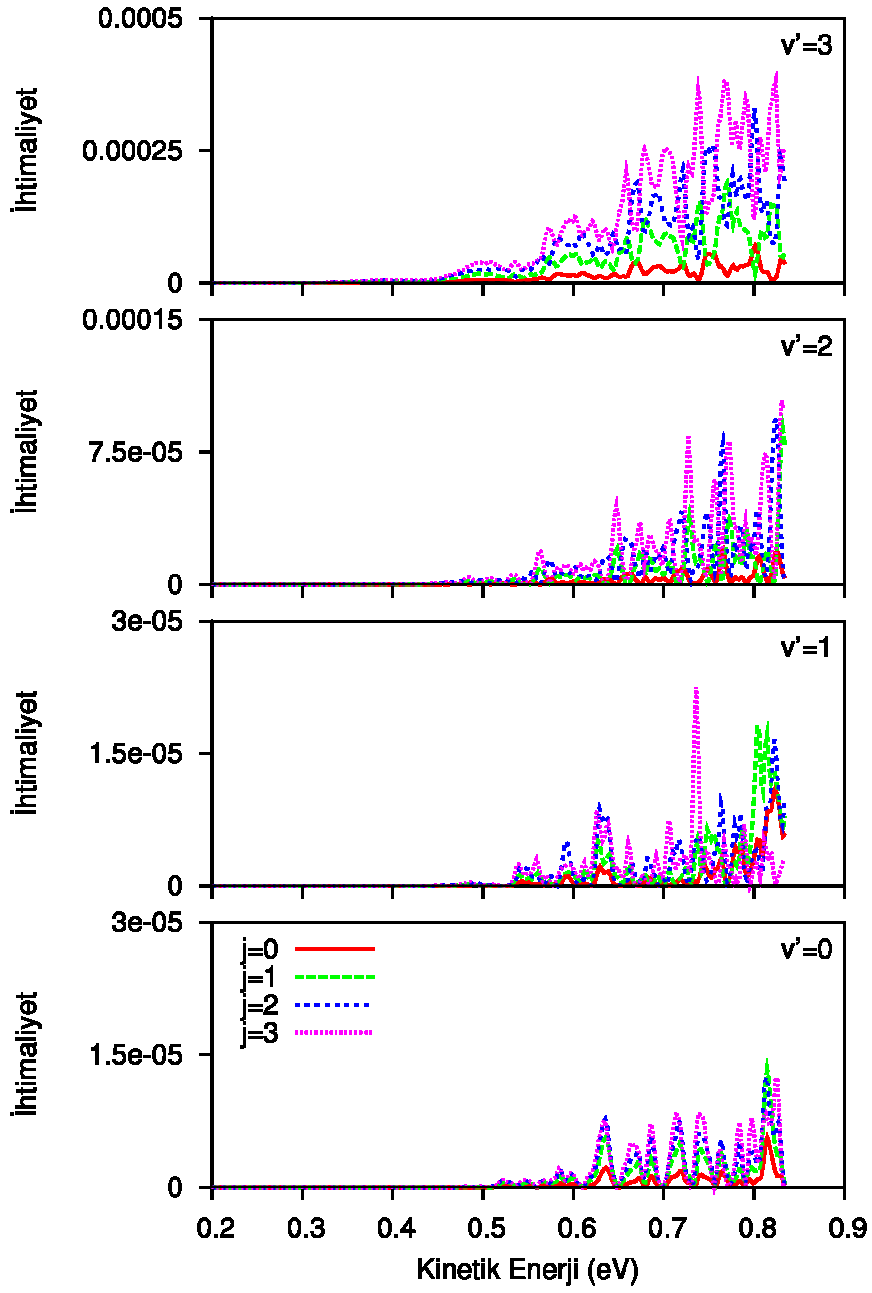
Şekil 7.7., 7.8. ve 7.9. da $H(^2S)+FO(^2\Pi)(v=0, j) \rightarrow OH(^2\Pi)(v', j'=0)+F(^2P)$ ve izotop reaksiyonları için reaksiyon ihtimaliyetleri verilmiştir. Şekillerden reaksiyon ihtimaliyetlerinin aynı ürün titreşim kuantum durumunda, farklı reaktant dönme kuantum durumları için aynı temel yapıyı gösterdikleri açık olarak görülmektedir. Ancak ürün titreşim kuantum sayısının farklı değerleri için reaksiyon ihtimaliyetlerinin değiştiği ve ürün titreşim kuantum sayısı arttıkça rezonans yapıların yerini temel bir yapıya bıraktığı görülmektedir.



Şekil 7.7. $\text{H}(^2\text{S}) + \text{FO}(^2\Pi) (v=0, j) \rightarrow \text{OH}(^2\Pi) (v'j'=0) + \text{F}(^2\text{P})$ reaksiyonu için reaksiyon ihtimaliyetleri.

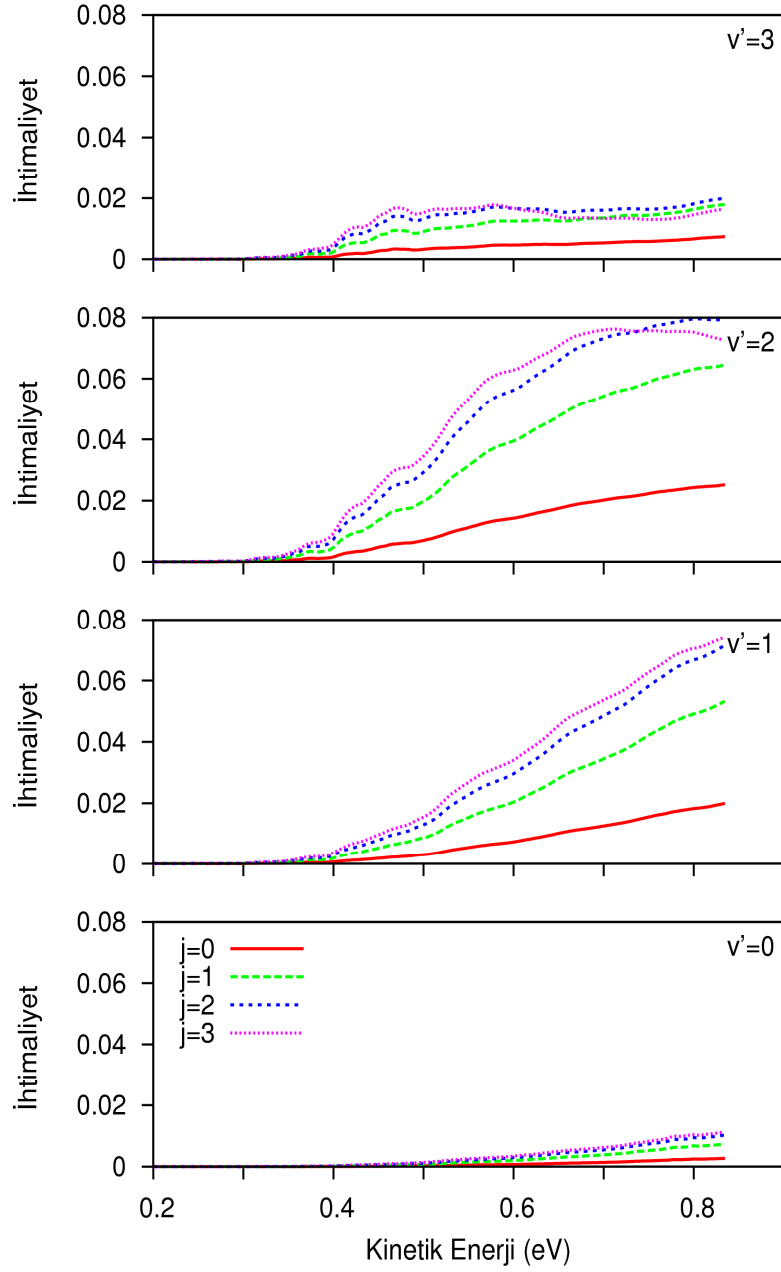


Şekil 7.8. $D(^2S) + FO(^2\Pi) (v=0, j) \rightarrow OD(^2\Pi) (v', j'=0) + F(^2P)$ reaksiyonu için reaksiyon ihtimaliyetleri.

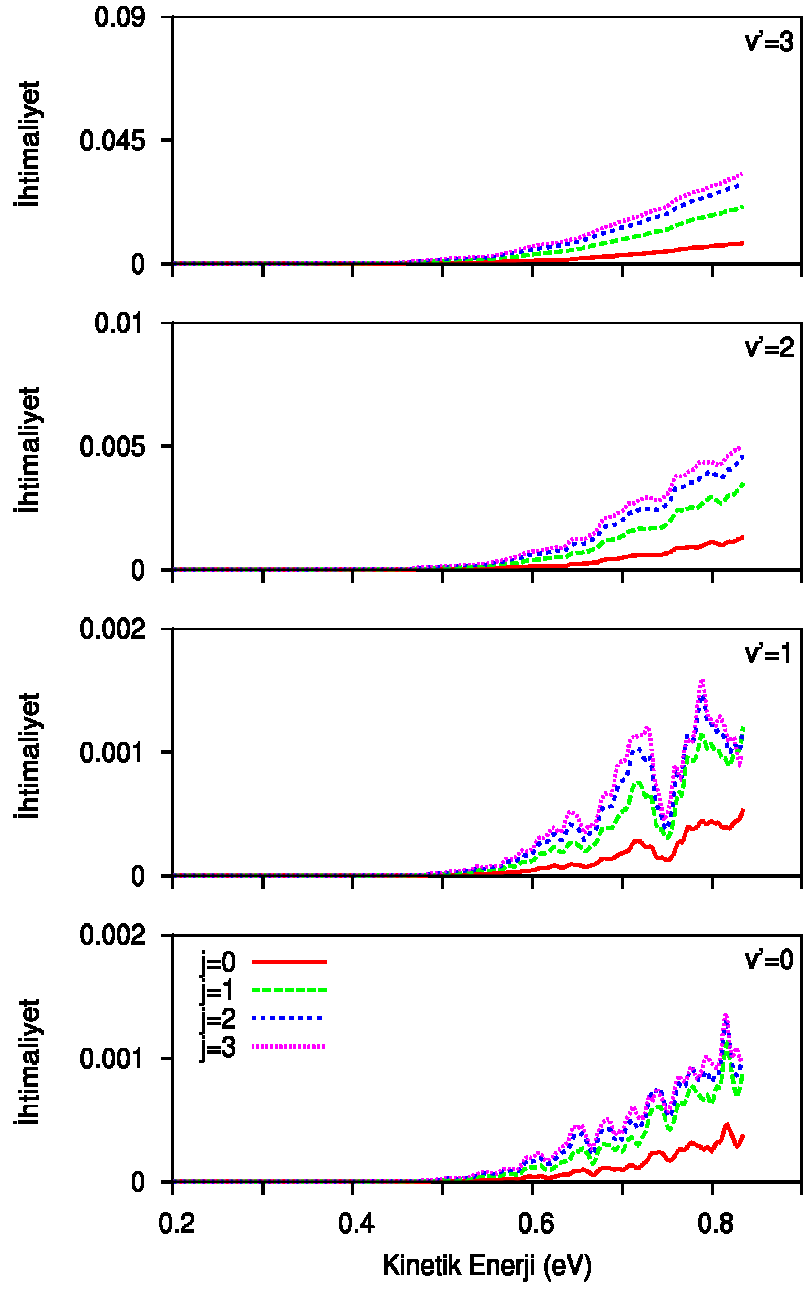


Şekil 7.9. $T(^2S) + FO(^2\Pi)(v=0, j) \rightarrow OT(^2\Pi)(v', j'=0) + F(^2P)$ reaksiyonu için reaksiyon ihtimaliyetleri.

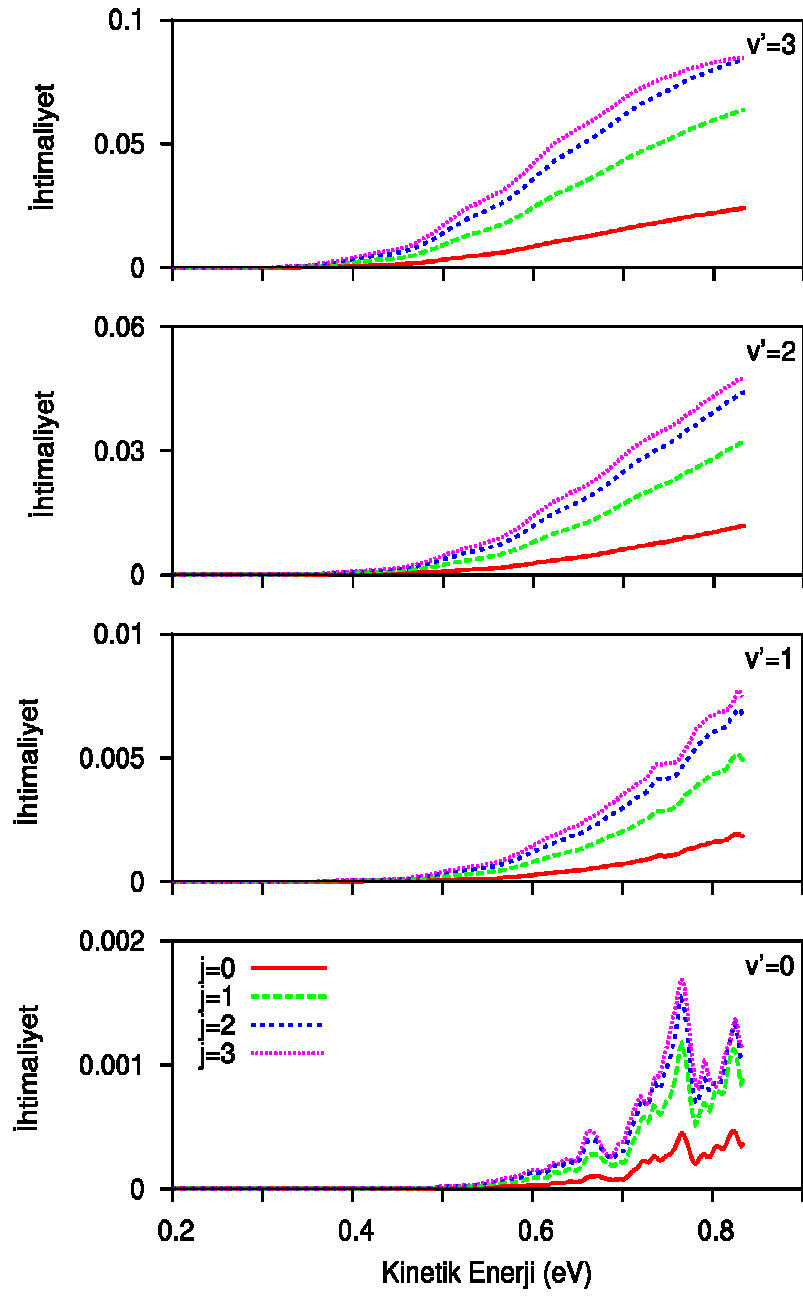
Aynı değişimler Şekil 7.10., 7.11. ve 7.12. de verilen kinetik enerjinin bir fonksiyonu olarak $H(^2S)+FO(^2\Pi)(v=0,j) \rightarrow OH(^2\Pi)(v',\Sigma j')+F(^2P)$ ve izotop reaksiyonlarının ihtimaliyetlerinde de görülebilir. Ayrıca şekillerde görüldüğü gibi, bütün ürün dönme kuantum durumları üzerinden toplandıklarında reaksiyon ihtimaliyetlerindeki rezonans yapılar tamamen kaybolmaktadır. Şekil 7.4. ve 7.12. arasındaki grafikler birlikte değerlendirildiğinde reaksiyon ihtimaliyetlerinin başlangıç dönme kuantum sayısına bağlı dikkate değer değişmediği, ancak ürün titreşim ve dönme kuantum durumlarına bağlı değiştikleri görülmektedir. Potansiyel enerji yüzeyi ürün kanalında bir potansiyel kuyusuna sahip olduğundan, reaksiyon ihtimaliyetlerinin daha ziyade ürün titreşim ve dönme kuantum durumlarına bağımlılık göstermesi beklenen bir sonuçtur.



Şekil 7.10. $\text{H}(^2\text{S}) + \text{FO}(^2\Pi)(v=0,j) \rightarrow \text{OH}(^2\Pi)(v',\Sigma j') + \text{F}(^2\text{P})$ reaksiyonu için reaksiyon ihtimaliyetleri.

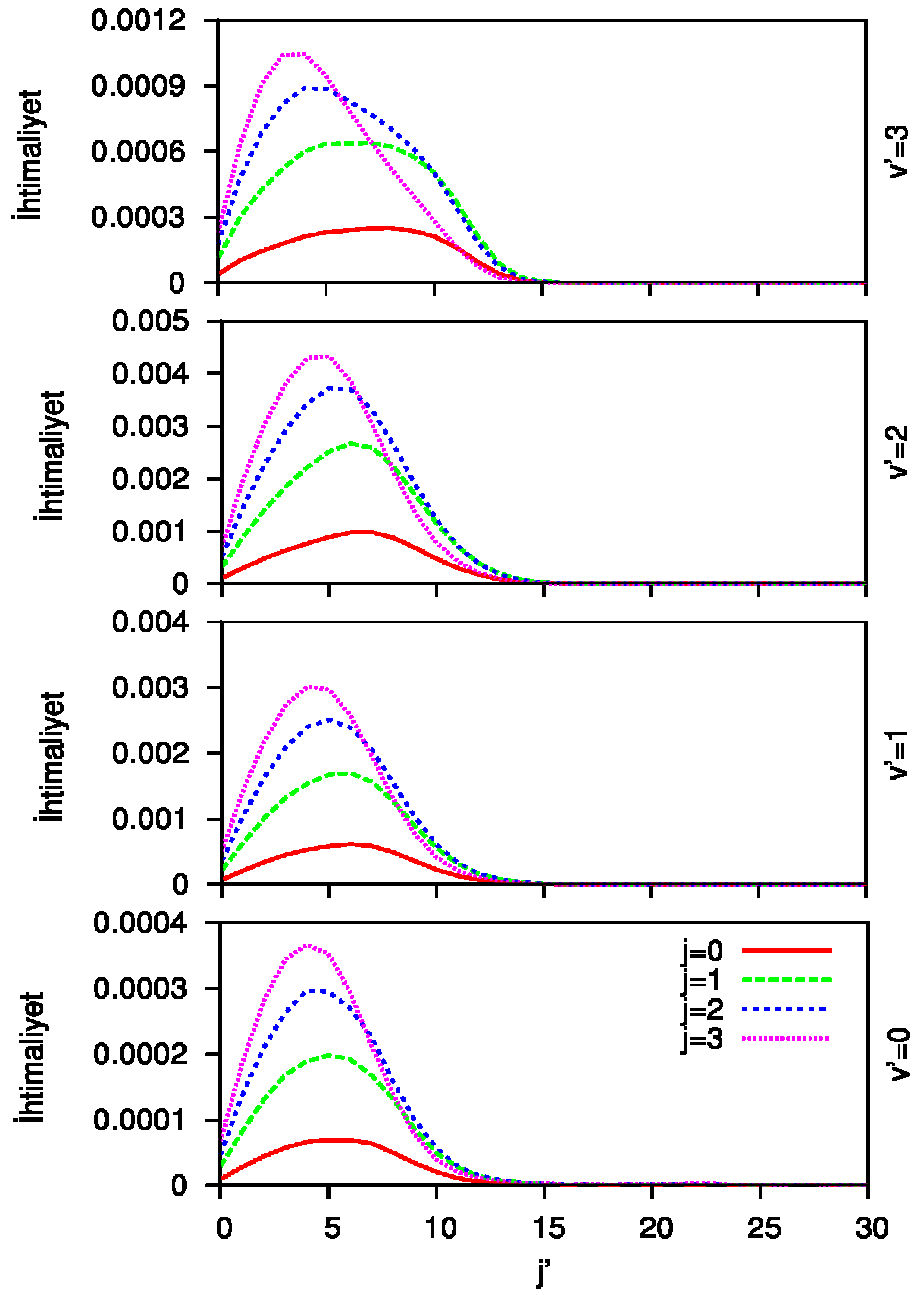


Şekil 7.11. $D(^2S) + FO(^2\Pi)(v=0, j) \rightarrow OD(^2\Pi)(v', \Sigma j') + F(^2P)$ reaksiyonu için reaksiyon ihtimaliyetleri.

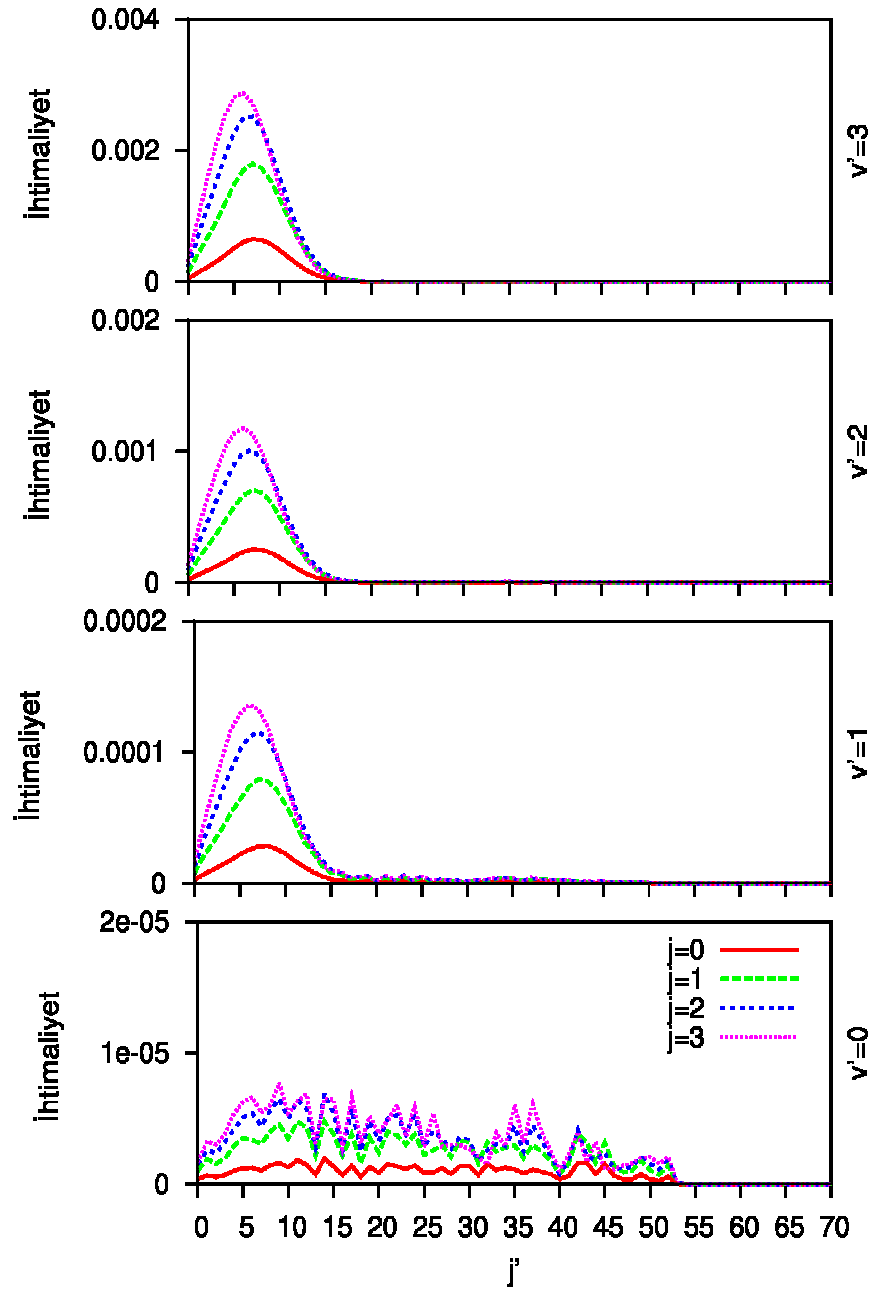


Şekil 7.12. $T(^2S) + FO(^2\Pi)(v=0, j) \rightarrow OT(^2\Pi)(v', \Sigma j') + F(^2P)$ reaksiyonu için reaksiyon ihtimaliyetleri.

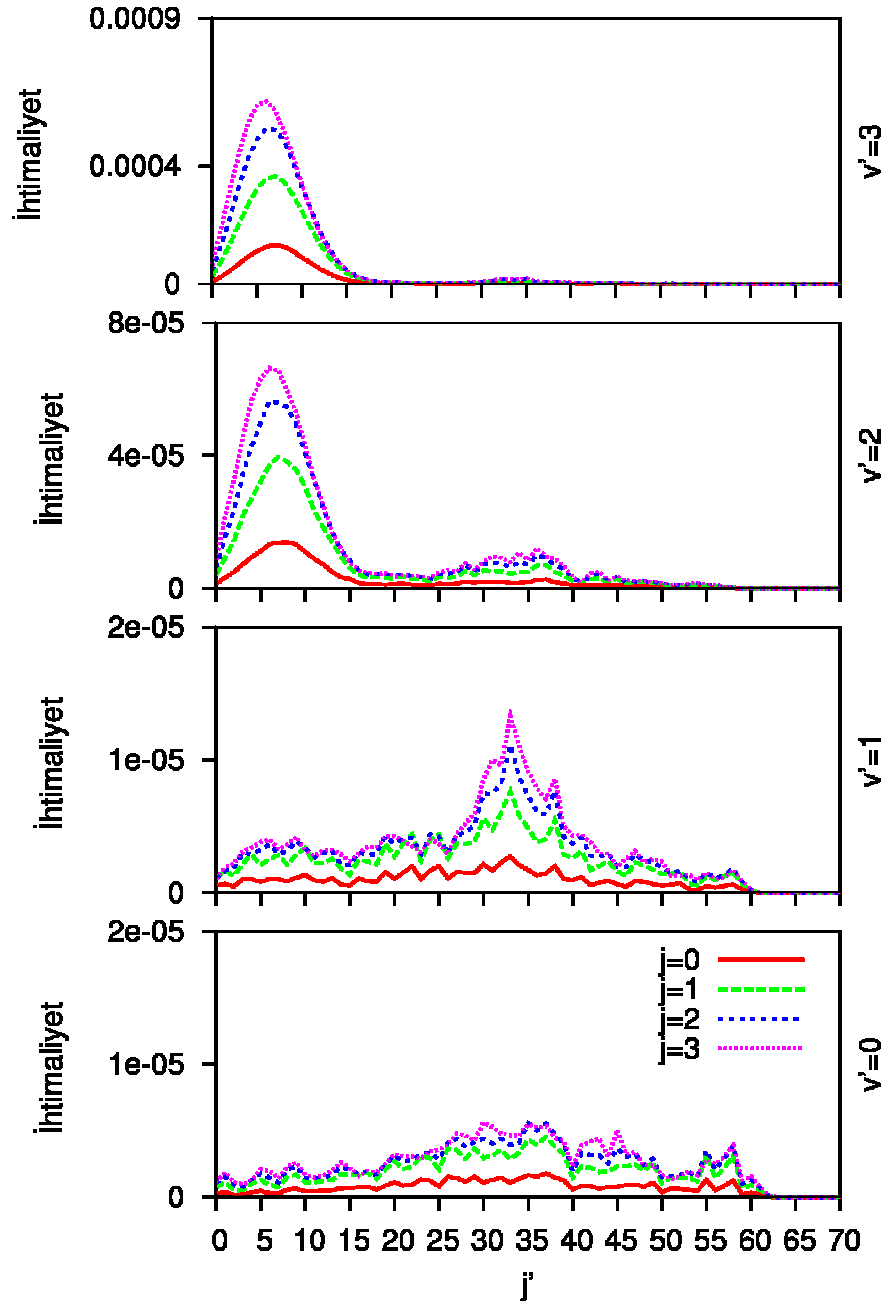
Şekil 7.13., 7.14. ve 7.15. de 0.2-0.85 eV enerji aralığında ortalaması alınmış ürün dönme kuantum dağılımları gösterilmektedir. Şekillerde de görüldüğü gibi aynı ürün titreşim kuantum durumuna karşılık gelen ürün dönme kuantum dağılımları benzer temel yapıyı göstermektedir. Ancak farklı ürün titreşim kuantum durumları için ürün dönme kuantum dağılımları karşılaştırıldığında, ν' artıkça, daha fazla ürün dönme kuantum durumunun uyarıldığı görülmektedir.



Şekil 7.13. Bütün enerji aralığı üzerinden ortalama alınarak hesaplanan ürün dönme kuantum durumu dağılımları(H+FO).

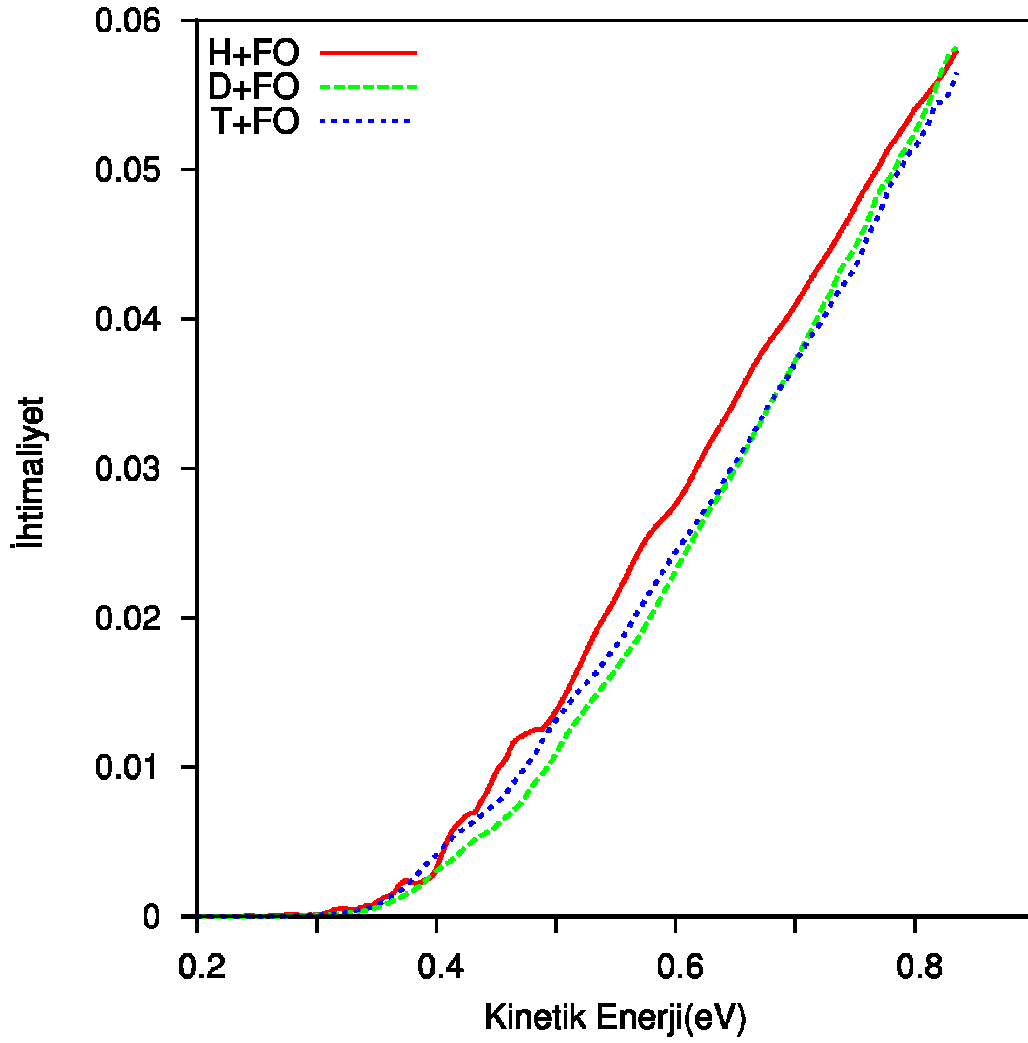


Şekil 7.14. Bütün enerji aralığı üzerinden ortalama alınarak hesaplanan ürün dönme kuantum durumu dağılımları(D+FO).



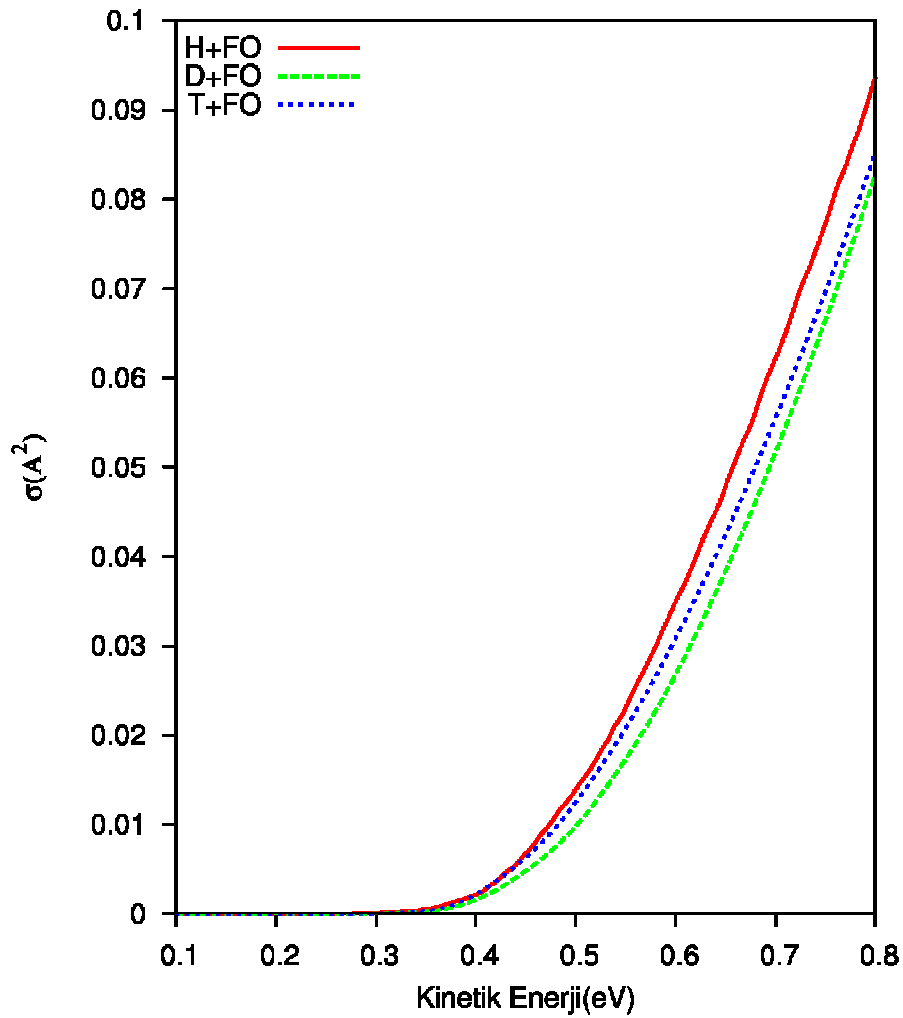
Şekil 7.15. Bütün enerji aralığı üzerinden ortalama alınarak hesaplanan ürün dönme kuantum durumu dağılımları(T+FO).

Şekil 7.16. de $X(^2S)+FO(^2\Pi)(v=0,j=0) \rightarrow OX(^2\Pi)(\Sigma v',\Sigma j') + F(^2P)(X = H,D,T)$ reaksiyonunun reaktif saçılması için bütün ürün titreşim ve dönme kuantum durumları üzerinden toplanmış reaksiyon ihtimaliyetleri verilmiştir. Şekilde görüldüğü gibi toplam reaksiyon ihtimaliyetleri, her üç izotop için de enerjiye bağlı olarak artmaktadır. Ayrıca toplam reaktif saçılma ihtimaliyetlerinin sadece düşük enerji bölgesinde çok küçük salınımlar gösterdiği enerji aralığının diğer bölgelerinde ise herhangi bir rezonans yapı sergilemedikleri görülmektedir. Düşük enerji bölgesinde görülen oldukça küçük olan bu salınımların sebebi reaksiyonun giriş kanalındaki -0.04 eV derinliğindeki sığ bir potansiyel çukurunun olmasıdır. Bu potansiyel çukuru önemsenmeyecek kadar küçük derinlikte olduğundan reaksiyon hızını etkilemeyeceği açıktır. Reaksiyon ihtimaliyetlerinde görülen bu rezonansız yapı potansiyel enerji yüzeyinin bir karakteristiğidir. Her iki reaksiyon kanalında derin olmayan potansiyel kuyularının olması ve reaksiyonun ekzotermik olmasından dolayı kuantum mekaniksel olarak reaksiyonun direkt gerçekleşmesi beklenmektedir. Toplam reaksiyon ihtimaliyetlerinin eşik değerinden itibaren artması ve rezonans yapıların görünmemesi kuantum mekaniksel olarak beklenen sonuçla tam uyum içindedir. Aynı şekilde toplam reaksiyon ihtimaliyetlerinin eşik davranışı göstermesi de giriş kanalında bir reaksiyon bariyerinin bulunmasından kaynaklanmaktadır. Ayrıca hidrojen ve iki izotopu için elde edilen sonuçlar karşılaştırıldığında H+FO reaksiyonunda elde edilen toplam reaksiyon ihtimaliyetlerinin D+FO ve T+FO reaksiyonlarına göre daha yüksek olduğu görülmektedir.



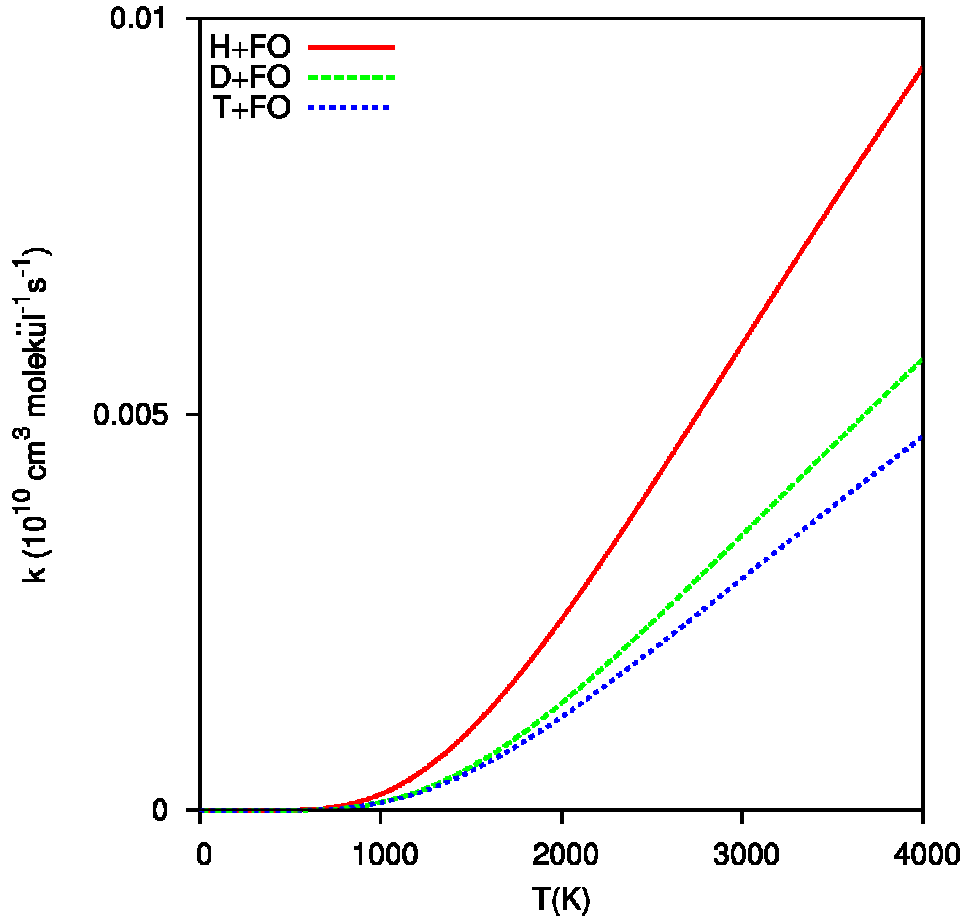
Şekil 7.16. $X(^2S) + FO(^2\Pi)(v = 0, j = 0) \rightarrow OX(^2\Pi)(\Sigma v', \Sigma j') + F(^2P)$ ($X = H, D, T$) için toplam reaksiyon ihtimaliyetleri.

Şekil 7.17. de basit J -kayma metodu kullanılarak hesaplanan, OF molekülünün $\nu=0, j=0$ kuantum durumuna karşılık gelen integral tesir kesitleri verilmiştir. Tesir kesitleri ekzotermik bir reaksiyon için beklendiği gibi enerjiye bağlı olarak artmaktadır ve giriş kanalındaki bariyerden dolayı eşik davranışı göstermektedir. Toplam reaksiyon ihtimaliyetlerine benzer şekilde tesir kesitlerinde de rezonans yapılar mevcut değildir. Hidrojen (H) ve iki izotopu (D,T) için elde edilen tesir kesitleri karşılaştırıldığında H+FO reaksiyonunda elde edilen tesir kesitlerinin daha yüksek olduğu görülmektedir.



Şekil 7.17. Hidrojen ve izotoplarının $\nu = 0, j = 0$ başlangıç kuantum durumu için toplam reaksiyon tesir kesitlerinin çarpışma enerjisine göre değişimi.

Şekil 7.18. de Hidrojen ve izotoplarının $v = 0, j = 0$ başlangıç kuantum durumu için reaksiyon hız sabitinin sıcaklığa bağlı değişimi gösterilmektedir. Reaksiyon hız sabitleri sıcaklığa bağlı olarak lineer bir şekilde artmakta ve eşik davranışı göstermektedir. Hidrojen (H) ve iki izotopu (D,T) için elde edilen reaksiyon hız sabitleri karşılaştırıldığında H+FO reaksiyonunda elde edilen reaksiyon hız sabitinin daha yüksek olduğu görülmektedir.



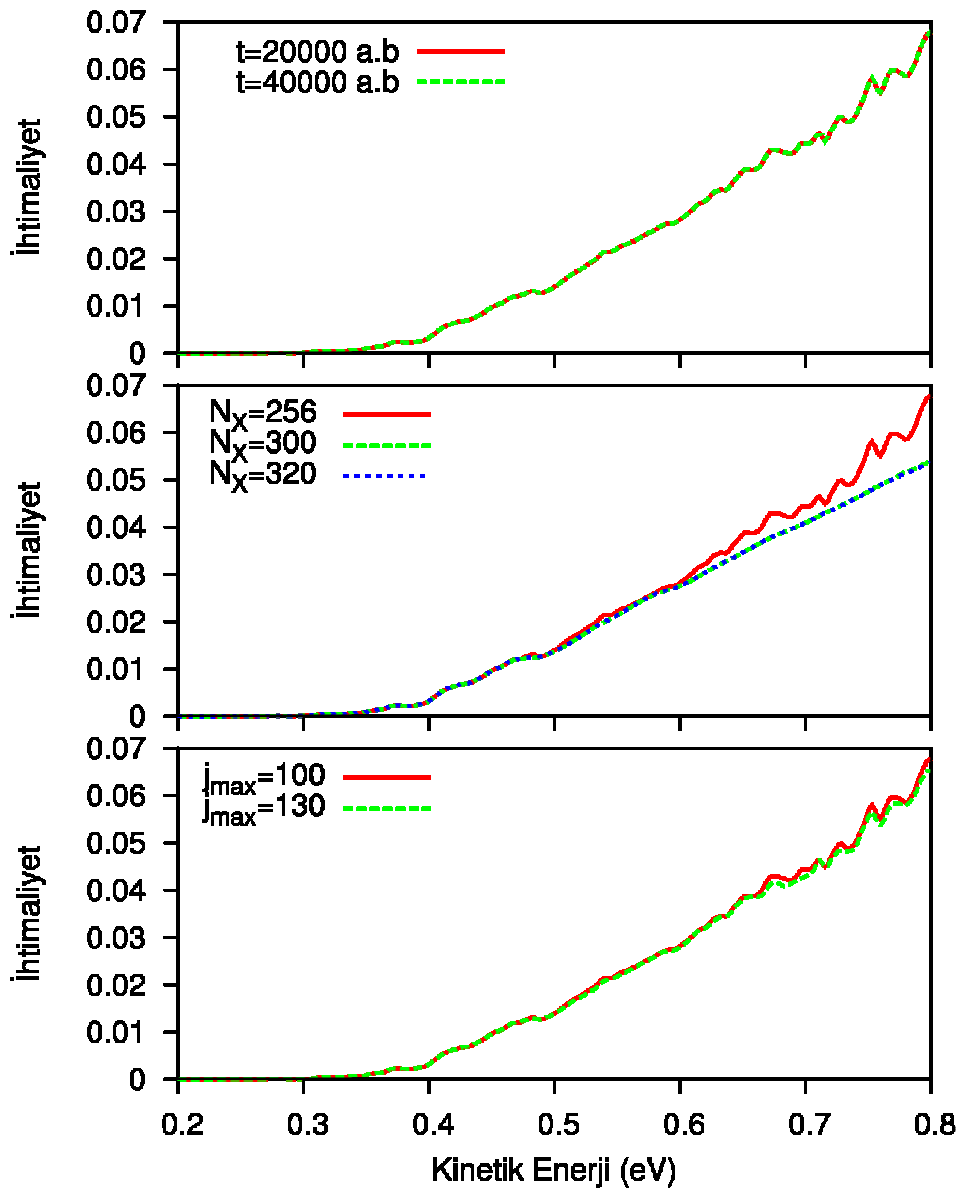
Şekil 7.18. Hidrojen ve izotoplarının, $v = 0, j = 0$ başlangıç kuantum durumu için reaksiyon hız sabitinin sıcaklığa göre değişimi.

Elde edilen sonuçların doğruluğunu test etmek için reaksiyon dinamiğinde genel olarak izlenen iki yol vardır. Bunlardan ilki, kuantum mekaniksel reaksiyon tesir kesitleri ile reaksiyon hız sabitlerini aynı zamanda deneysel olarak da ölçülebilen değerler ile ya da quasi-klasik yörünge metodu veya zamandan bağımsız kuantum metodu gibi diğer metotlarla hesaplanan değerler ile karşılaştırmaktır. Ancak reaksiyon kinetiğinde bir çok reaksiyon için deneysel olarak sınırlı data mevcuttur. İkinci yol olarak, nümerik olarak hesaplanan sonuçlar kendi içinde test edilir. Bu maksatla bu çalışmada çeşitli testler yapılmıştır. Bu testlerden ilki R , r ve γ koordinatlarında yeterli sayıda grid noktasının kullanıldığının test edilmesidir. Ancak, her üç koordinatta grid noktalarının sayısını arttırmak teknik olarak uygun değildir. Bu nedenle her bir koordinat kendi içinde test edilir.

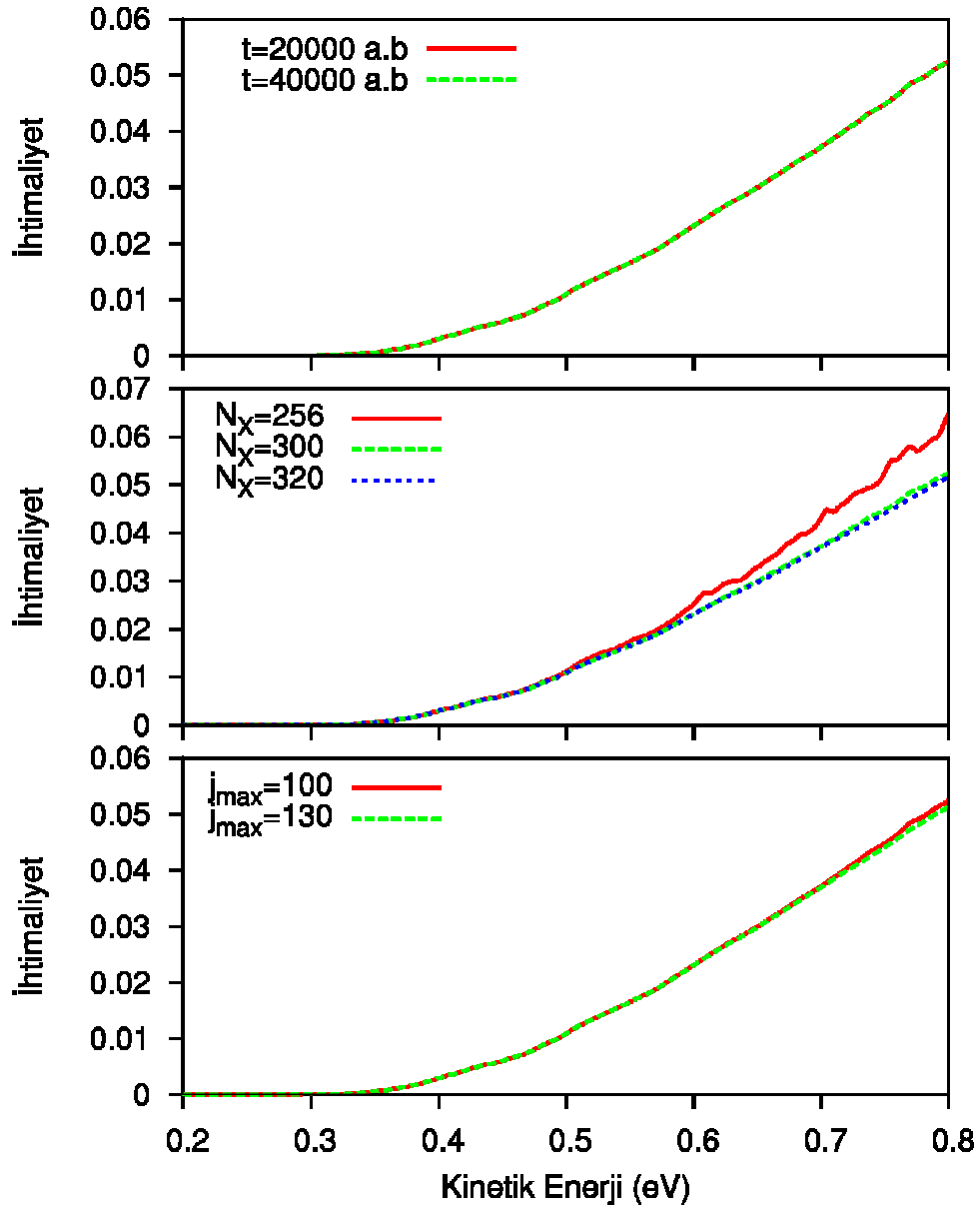
Şekil 7.19., 7.20. ve 7.21. de sırasıyla yayılım zamanları, N_x grid noktaları ve N_j grid noktalarının farklı değerleri için toplam reaksiyon ihtimaliyetleri verilmiştir. R koordinatı boyunca kullanılan grid noktalarının üç farklı değeri ($N_x=256, 300, 320$) için toplam reaksiyon ihtimaliyetleri verilmiştir. Şekilden $N_x=256$ değerinde sonuçların yakınsamadığı, ancak $N_x=300$ ve $N_x=320$ değerlerinde sonuçların tam olarak yakınsadığı görülmektedir.

N_j grid noktalarının farklı değerlerinde de dönme durumu baz fonksiyonlarının (bu değer aynı zamanda açısız grid noktalarının sayısına eşit olarak alınmıştır) iki farklı değeri için ($j_{\max}=100, 130$) toplam reaksiyon ihtimaliyetleri verilmiştir. Görüldüğü gibi, her iki değer için reaksiyon ihtimaliyetleri aynıdır. Dolayısıyla $j_{\max}=100$ değeri sonuçların yakınsaması için yeterlidir.

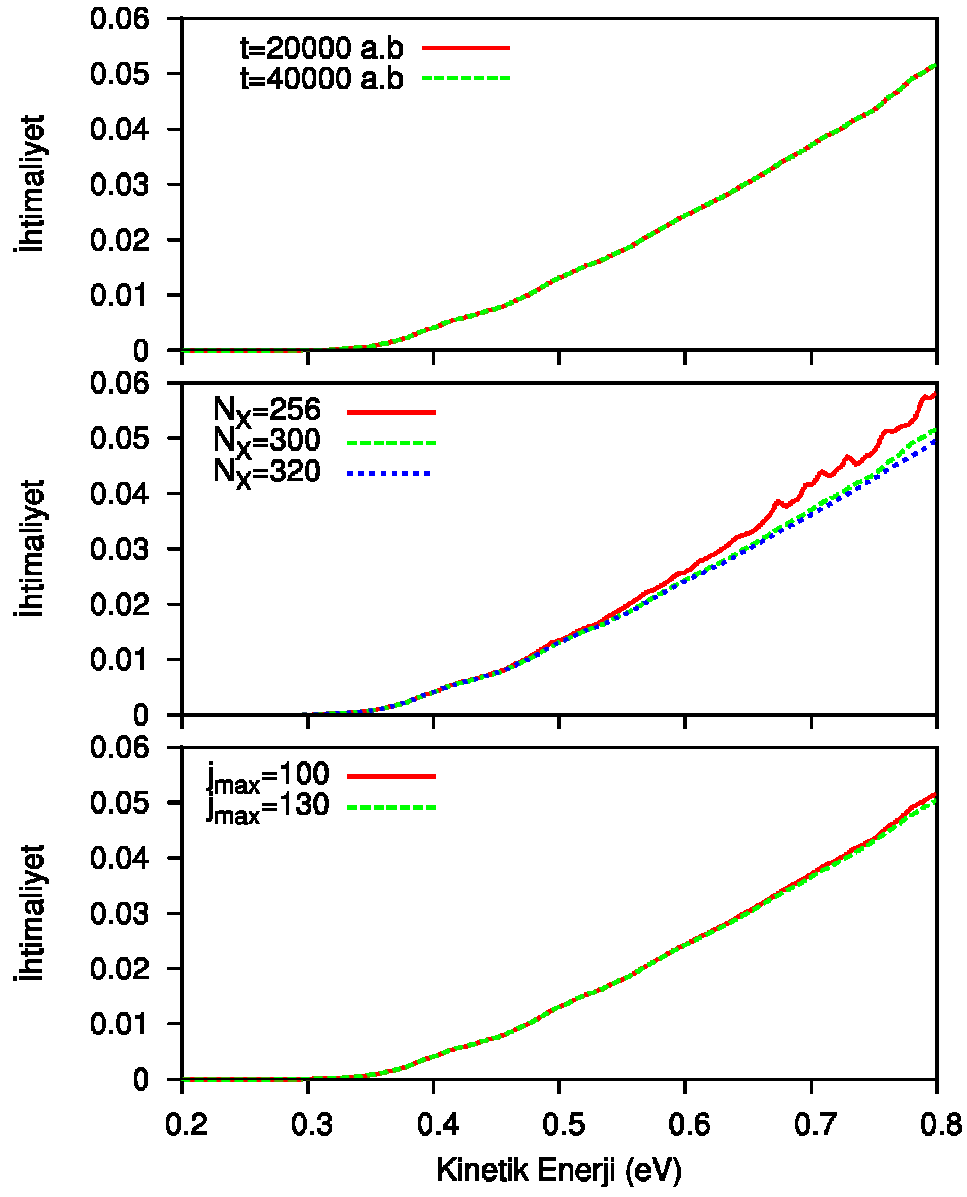
Son olarak, her üç reaksiyon $t=20.000$ a.b ve $t=40.000$ a.b yayılım zamanları için reaksiyon olasılıkları hesaplanmıştır. Buna göre her iki değerde reaksiyon olasılıkları tamamen aynıdır. Bu nedenle doğru sonuçları elde edebilmek için (sonuçların yakınsaması için) toplam yayılım zamanını 20.000 a.b. seçmek yeterlidir.



Şekil 7.19. Yayılım zamanları, N_x grid noktaları ve N_j grid noktalarının farklı değerleri için toplam reaksiyon ihtimaliyetleri(H+FO).



Şekil 7.20. Yayılım zamanları, N_x grid noktaları ve N_j grid noktalarının farklı değerleri için toplam reaksiyon ihtimaliyetleri(D+FO).



Şekil 7.21. Yayılım zamanları, N_x grid noktaları ve N_j grid noktalarının farklı değerleri için toplam reaksiyon ihtimaliyetleri(T+FO).

KAYNAKLAR

- 1- **Gruebele, M. and Zewail, H.A.**, 1990. Physics Today May.
- 2- **Rapp, D. and Kassal, T.**, 1969. The Theory of Vibrational Energy Transfer Between Simple Molecules In Nonreactive Collisions, J.Chem.Phys., **69**, 61.
- 3- **Shin, H. K.**, 1976. Dynamics Of Molecular Collisions, Part A, Plenum Press, New York, 131.
- 4- **Duff, J.W. and Truhlar, D.G.**, 1975. Test of Semiclassical Treatments of Vibrational-Translational Energy Transfer İn Collinear Collisions of Helium With Hydrogen Molecules, J.Chem.Phys., **9**, 243.
- 5- **Due, B.G.**, 1975. Semi-Classical Calculations of Rotational/Vibrational Transitions İn He-H₂, J.Chem.Phys., **9**, 359.
- 6- **Hu, W. and Schatz, G.C.**, 2006. Theories of reactive scattering., J.Chem.Phys., **125**,132301.
- 7- **Oturak, H.**, 2002. Ne+H₂⁺ İnelastik Saçılmasının Zamana Bağlı Kuantum Metodu İle İncelenmesi, Doktora Tezi , Süleyman Demirel Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü s. 66.
- 8- **Gordon, R.G.**, 1971. Quantum Scattering Using Piecewise Analytical Solutions, Methods İn Comp.Phys., **10**,81.
- 9- **Baer, M.**, 1985. The General Theory Of Reactivite Scattering: The Differencial Equation Approach, Theory Chemical Reaction Dynamics, CRC Pres, Inc., Baco Raton, Florida, pp. 156.
- 10- **Kouri, D.J. and Mowrey, R.C.**, 1987. Close Coupling-Wave Packet Formalism For Gas Phase Nonreactive Atom-Diatom Collisions, J.Chem.Phys., **86**, 2087.
- 11- **Clary, D.C.**, 1987. Coupled-Channel Calculations on Energy Transfer, Photochemistry And Reactions of Polyatomic Molecules, J. Chem.Phys., **91**,1718.
- 12- **Mahapatra, S. and Sathyamurthy, N.**, 1996. Rosanances in Colloniar H⁻ +H₂→H₂+ H⁻ Reaction Probabilities by the dependent Wave Packet Approach., J.Chem.Phys., **100**,2759-2761.

- 13- **Pack, R.T. and Parker, G.A.**, 1987. Quantum Reactive Scattering in Three Dimensional Using Hyperspherical (Aph) Coordinates Theory, *J.Chem.Phys.*, **87**,3888-3919.
- 14- **Saxon, R.P. and Light, J.C.**, 1972. Quantum Calculations of Planar Reactive $H+H_2$.2. Application, *J.Chem.Phys.*, **56**,3835.
- 15- **Elkowitz, A.B. and Wyatt, R.E.**, 1975. Quantum Mechanical Reaction Cross Sections For The Three -Dimensional Hydrogen Exchange Reaction, *J.Chem.Phys.*, **62**,2504.
- 16- **Kupperman, A. and Hipes, P.G.**, 1986. Three Dimensional Quantum Mechanical Reactive Scattering Hyperspherical Coordinates, *J.Chem.Phys.*, **84**,5692.
- 17- **Baer, M. and Kouri, D.J.**, 1971. Exact Quantum Cross Sections For a 3-Dimensional Angle Dependent Model For 3 Body Rections, *Chem.Phys.Lett.*, **11**,238.
- 18- **Kuppermann, A.**, 1981. Accurate Quarntum calculation of Reactive Systems Theoretical Chmeistry, *Advances and Prespectives*, **6**,79.
- 19- **Kosloff, D. and Kosloff, R.**, 1983. A Fourier Method Solutions For The Time Dependent Schrödinger Equations As A Tool in Molecular Dynamics *J.Comput.Phys.*, **52**,35.
- 20- **Mazur, J. and Rubin, J.R.**, 1959. Quantum-Mechanical Calculation of The Probability of an Exchange Reaction For Constrained Linear Encounters , *J.Chem.Phys.*, **31**,1395.
- 21- **McCullough, E.A.Jr. and Wyatt, R.E.**, 1969. Quantum Dynamics of The Collinear (H,H_2) Reaction, *J.Chem.Phys.*, **51**,1253.
- 22- **Aşkar, A. ve Çakmak, C.S.**, 1978. Explicit Integration For The Time-Dependent Schrödinger Equation For Collision Problems, *J.Chem.Phys.*, **68**, 2794.
- 23- **Feit, M.D., Fleck, J.A. and Steiger, A.**, 1982. Solution of The Schrödinger Equation By A Spectral Method, *J.Comput.Phys.*, **47**, 412.
- 24- **Tal-Ezer, H. and Kosloff, R.**, 1984. An Accurate And Efficient Scheme For Propagation The Time Dependent Schrödinger Equation , *J.Chem.Phys.*, **81**,3967.
- 25- **Gray, S.K., Balint-Kurti, G.G.**, 1998. Quantum Dynamics With Real Wave Packets, Including Application to three Dimensional ($J=0$) $D+H_2 \rightarrow HD+H$ Reactive Scattering *J.Chem.Phys.*, **108**,950.
- 26- **Neuhauser, D. and Baer, M.**, 1989. *J.Chem.Phys.*, **90**,4351.

- 27- Göğtaş, F., Balint-Kurti, G.G. and Offer, A.R., 1996. J.Chem.Phys., **104**(20),7927-7939.
- 28- Balint-Kurti, G.G., Göğtaş, F., Mort, S.P., Offer, A.R., Lagana, A. and Garvasi, O., 1993. A Comparasion of Time-Dependent and Time-Independent Quantum Reactive Scattering $\text{Li}+\text{HF} \rightarrow \text{LiF}+\text{H}$, Model Calculations, J.Chem.Phys., **99**,9567.
- 29- Neuhauser, D., Baer, M., Judson, R.S. and Kouri, D.J., 1990. J.Chem.Phys., **93**,312.
- 30- Zhang, D. H. and Zhang, J.Z.H., 1994. J.Chem.Phys., **101**,3671.
- 31- Michael, T., 1964. Group Theory And Quantum Mechanics, McGraw-Hill Book Company, Inc., pp. 157.
- 32- Erkoç, Ş. ve Üzer, T., 1996. Atomic and Molecular Physics, World Scientific Publishing Com., pp. 82.
- 33- Laganà, A. and Riganeli A., 2000. Reaction and Molecular Dynamics, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 130.
- 34- Bado, P., Berens, P.H., Bergsma, J.P., Coladonato, M.H., Dupuy, C.G., Edelsten, P.M., Kahn, J.D., Wilson, K.R. and Fredkin, D.R., 1983. Molecular Dynamics of Chemical Reactions in Solution. Laser Chemistry, **3**:231-247.
- 35- Whitnell, R.M. and Wilson. K.R., 1993. Computational Molecular Dynamics of Chemical Reactions in Solutions. In K.B. Lipkowitz and D.B. Boyd, Editors, Reviews in Computational Chemistry, Vol. IV, pp. 67,148, New York.
- 36- Ho_mann, D., Sharafeddin, O., Judson, R. and Kouri, D., 1990. Time-Dependent Treatment of Scattering: integral Equation Approaches Using the Time-Dependent Amplitude Density. J.Chem.Phys., **92**:4167-4177.
- 37- Kouri, D. and Ho_mann D., 1991. Time-Dependent Integral Equation Approach to Quantum Dynamics of Systems with Time-Dependent Potentials. Chem.Phys.Lett., **186**:91-99.
- 38- Laganà, A. and Lendway, G., 2004. Theory of Chemical Reaction Dynamics, Vol:**145**, pp. 217-229.
- 39- Abromowitz, M. and Stegun, I.A., 1972. Handbook of Mathematical Functions. Applied Mathematics series 55,(National Bureau of standards,Washington), DC, Vol.55

- 40- **Gradshteyn, I.S. and Ryhzik, I.M.**, 1965. Series and Products, 4th ed.(Academic Pres),New York.
- 41- **Tal-Ezer, H.**, 1985. SIAM J.Number. Anal **23**,11.
- 42- **Truong, T.N., Janner, J.J., Bala, P., McCammon, J.A., Kouri, D.J., Lesyng, B., Hoffman, D.K.**, 1992. A Comparative Study of Time Dependent Quantum Mechanical Wave Packet Evolution Methods, J.Chem. Phys., **96**(3).
- 43- **Jensen, F.**, 1999. Introduction to Computational Chemistry, John Wiley & Son Ltd; ISBN:058238.
- 44- **Zhang, J.Z.H.**, 1999. Theory and Application of Quantum Molecular Dynamics, Department of Chemistry, New York University, pp. 148.
- 45- **Wang, J.B. and Scholz, T.T.**, 1998. Time-Dependent Approach to Scattering by Chebychev-Polinomial Expansion and the Fast-Fourier Transform Algorithm, Volume 57, Issue **5**, pp. 3554-3559.
- 46- **Vibok, A. and Balint-Kurti, G.G.**, 1992. Parametrization of Complex Apsorbing Potentials for Time-Dependent Quantum Dynamics, J.Chem.Phys., **96**,8712.
- 47- **Kosloff, R.**, 1994. Propagation Methods For Molecular Dynamics, Annu.Rev.Phys.Chem., **45**,145-78.
- 48- **Trellakis, A. and Ravaioli, U.**, 2001. Three-Dimensional Spectral Solution of Schrödinger Equation with Arbitrarilly Bands, 405N. Mathews Avenue, University of Illinois, Urbana, IL 61801, USA.
- 49- **Bacic, Z. and Light, J.C.**, 1986. J.Chem.Phys. **85**, 4594.
- 50- **Göğtaş, F.**, 1995. Time- Dependent Quantum Dynamics of Reactive Scattering $\text{Li}+\text{HF}\rightarrow\text{LiF}+\text{H}$, Ph. D.Thesis, Univesity of Bristol, pp. 195.
- 51- **Munowitz, M. and Vezzetti, D.J.**, 1990. Application of the Fourier Grid Method to Guided Wave Problems, Journal of Lightwave Technology, Vol.8. No.6. June.
- 52- **Anderson, J.M.**, 1969. Introduction to Quantum Chemistry, W. A. Benjamin, Inc.
- 53- **Sun, Z., Lin, Xin., Lee, Y. and Zhang, D.H.**, 2009. A Reactant Coordinate-Based Time

- Dependent Wave Packet Method for Triatomic State-to-State Reaction Dynamics: Application to the $\text{H}+\text{O}_2$ Reaction., *J.Chem.Phys.A.*, **113**,4145-4154.
- 54- **Yici, Z., Lixin, Z., Zhemin, T., Qinggang.Z. and Zhang, J.Z.H.**, 1998 Arrangement transformation approach state-to-state quantum reactive scattering $\text{H}+\text{DH}\rightarrow\text{DH}+\text{H},\text{HH}+\text{D}^*$ Science in China (Searies A)., Vol. 42 No.9.
- 55- **Gómez-Carrasso, S. and Roncero, O.**, 2006. Coordinate transformation methods to calculate state-to-state reaction probabilities with wave packet treatments. *J.Chem.Phys.*, **125**,054102.
- 56- **Göğtaş, F.**, 2008. Time-Dependent Quantum Study of the Kinetics of the $\text{H}+\text{FO}\rightarrow\text{OH}+\text{F}$ Rection., *J.Comput.Chem.*, **29**:1889-1894.
- 57- **Göğtaş, F., Balint-Kurti, G.G. and Marston, C.C.**, 1997. The Fourier Grid Hamiltonyen Method Based on Even Grid Numbers, *Tr. J. Chem.Phys.*, **21**,923-929.
- 58- **Göğtaş, F., Balint-Kurti, G.G., Offer, A.R.**, 1996. Quantum Machanical Three Dimensional Wave Packet Study of the $\text{Li}+\text{HF}\rightarrow\text{LiF}+\text{H}$ Reaction, *J.Chem.Phys.*, **104**, 7927-7939.
- 59- **Hankel, M., Balint-Kurti, G.G., Gray, S.K.**, 2000. Quantum Mechanical Calculation of Product State Distributions For The $\text{O}(^1\text{D})+\text{H}_2\rightarrow\text{OH}+\text{H}$ Reaction On The Ground Electronic State Surface, *J.Chem.Phys.*, **113**, 9658.
- 60- **Göğtaş, F.**, 2006. Quantum Wave Packet Calculation of Reaction Probabilities, Cross Sections, and Rate Constants for $\text{H}^+ + \text{LiH}\rightarrow\text{Li} + \text{H}_2$ Reaction., *J.Quantum Chem.*, **106**: 1979-1985.
- 61- **Meijer, A.J.H.M., Goldfield, E.M., Gray, S K., Balint-Kurti, G.G.**, 1998. Letters, Flux analysis for calculating reaction probabilities with real wave packets, *J.Chem.Phys.*, **293**,270-276.
- 62- **Marston, C.C., Balint-Kurti, G.G., Dixon, R.N.**, 1991. *Theory Chim Acta.*, **79**,313.
- 63- **Karoğlu, B.**, 2003. *Kuantum Mekaniğine Giriş*, Ankara s. 260.
- 64- **Atkins, P.W.**, 1979. *Physical Chemistry*, Oxford Universty Press, Oxford.
- 65- **Marmier, P. and Sheldon, E.**, 1971. *Scattering and Reaction Models Physics of Nuclei and Particles*, Academic Press, in Newyork and London, pp. 1093.
- 66- **Bowman, J.M.**, 1991. Reduced Dimensionality Theory of Quantum Reactive Scattering., *J.Chem.Phys.*, **95**,4960-4968.

- 67- **Göğtaş, F.**, 2006. Time-Dependent Quantum Study of The Kinetics of The $O+CN\rightarrow CO+N$ Reaction, *Chem.Phys.Lett.*, **425**,157-162.
- 68- **Zhu, W., Wang, D., Zhang, J.Z.H.**, 1997. Quantum Dynamics study of $Li+HF$ reaction., *Theor Chem Act.*, **96**:31-38.
- 69- **Miquel, I., Gonzàlez, M., Sayos, R., Balint-Kurti, G.G, Gray, S.K., Goldfield, E.M.**, 2003. Quantum Reactive Scattering Calculations of Cross Sections and Rate Constants For the $N+O_2\rightarrow NO+O$ Reaction, *J.Chem.Phys.*, **118**,3111.
- 70- **Demir, M.**, 2006. Fırat Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi.
- 71- **Wayne, R.p.**, 1990. Chemistry of Atmospheres, second ed., Clarendon Press, Oxford.
- 72- **Gómez-Carrasco, S., Gonzàlez-Sánchez, L., Aguado,A., Panigua, M., Roncero, O., Hernández, M.L., Alvariño, J.M.**, 2004. *Chem.Phys.Lett.*, **25**,383.
- 73- **Gómez-Carrasco, S., Gonzàlez-Sánchez, L., Aguado, A., Roncero, O., Alvariño, J.M., Hernandezi, M.L., Paniagua, M.**, 2004. *J.Chem Phys.*, **121**,4605.
- 74- **Gonzàlez-Sánchez, L., Gómez-Carrasco, S., Aguado, A., Panigua, M., Hernández, M.L., Alvariño, J.M., Roncero, O.**, 2004. *J.Chem Phys.*, **102**,No.21-22,2381-2392.
- 75- **Zhao, J., Xu, Y., Yue, D., Meng, Q.**, 2009. *Chem.Phys.Lett.*, **471**, 160-162.
- 76- **Chu, T.S., Zhang, H., Yuan, S.P., Fu, A.P., Si, H.Z., Tian, H. and Duan, Y.B.**, 2009. *J.Chem. Phys.A.*, **113**,3470-3475.
- 77- **Chu, T.**, 2009. Quantum Mechanics and Quasiclassical Study of the $H/D+FO\rightarrow OH/OD+F$, $HF/DF+O$ Reactions: Chemical Stereodynamics, *J.Comput. Chem.*, Vol, 00, No.00, DOI 10.1002/jcc.
- 78- **Gómez-Carrasco, S., Aguado, A., Paniagua, M., Rencero, O.**, 2006. *J.Chem.Phys.*, **125**, 164321.
- 79- **Gómez-Carrasco, S., Hernández, M.L., Alvariño, J.M.**, 2006. *Chem.Phys.Lett.*, **435**,188-93.
- 80- Potansiyel enerji yüzeyi ve minimum enerji yolu **J.M. Alvariño** tarafından sağlandı.

ÖZGEÇMİŞ

İletişim: m.kurban@alparslan.edu.tr , mustafakurban_@hotmail.com

Doğum Tarihi / Yeri

16 Ocak 1984 / MALATYA

Tezli Yüksek Lisans

2008–2010(1.5 yıl), F. Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü Atom ve Molekül Fiziği Ana Bilim Dalı

Tezsiz Yüksek Lisans

2007–2008(1 yıl), F. Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü Orta Öğretim Fen ve Matematik Alanları Eğitimi Ana Bilim Dalı

Lisans

2003–2007(4 yıl), Fırat Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Fizik Bölümü

Lise

1998–2001(3 yıl), Malatya Lisesi

Orta Öğretim

1995–1998(3 yıl), Atatürk İlköğretim okulu

İlk Öğretim

1990–1995(5 yıl), 30 Ağustos İlköğretim okulu

Mesleki Deneyim

2008–2009, Araştırma görevliliği, Muş, Muş Alparslan Üniversitesi

2009–2010, Araştırma görevliliği, Elazığ, Fırat Üniversitesi(35. Madde)