

150089

T.C.
FIRAT ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

150089

He+H₂⁺ (*v, j*) SAÇILMASININ ZAMANA BAĞLI
KUANTUM DALGA PAKETİ METODU İLE
İNCELENMESİ

Rukiye TUTUK

Yüksek Lisans Tezi
FİZİK ANABİLİM DALI

ELAZIĞ, 2004

T.C.
FIRAT ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**He+H₂⁺ (ν, j) SAÇILMASININ ZAMANA BAĞLI
KUANTUM DALGA PAKETİ METODU İLE
İNCELENMESİ**

Rukiye TUTUK

Yüksek Lisans Tezi
FİZİK ANABİLİM DALI

Bu tez ,.20/08/2004 tarihinde aşağıda belirtilen jüri tarafından oybirliği /
oy çokluğu ile başarılı / ~~başarısız~~ olarak değerlendirilmiştir.

Danışman: Prof. Dr. Fahrettin GÖĞTAŞ

Üye: Doç. Dr. Kadir Demirelli

Üye: Sinan AKPINAR

Üye:

Üye:

Bu tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun 24./08/2004. tarih ve
.....34/5..... sayılı kararıyla onaylanmıştır.

TEŞEKKÜR

Bu çalıőmanın hazırlanmasında en büyük desteğim olan ve beni hiçbir zaman yalnız bırakmayan değerli yardım ve katkılarıyla bana yol gösteren ve tecrübelerinden yararlandığım hocam sayın Prof. Dr. Fahrettin GÖĞTAŞ'a minnet ve őükranlarımı sunarım.

Ayrıca tezin yazılmasında gösterdikleri özveri ve yardımlarından dolayı sayın Yrd.Doç. Dr. Sinan AKPINAR'a ve Dr. Niyazi BULUT'a yürekten teşekkür ederim.

Rukiye TUTUK





Yeğenim Ahmet Mert AKGÜL'e

Sevgilerimle...

İÇİNDEKİLER

Sayfa No.

İÇİNDEKİLER.....	I
ŞEKİLLER LİSTESİ.....	II
SİMGELER LİSTESİ.....	III
ÖZET.....	IV
ABSTRACT.....	V
I. GİRİŞ	1
2. ZAMANA BAĞLI KUANTUM DİNAMİĞİ.....	4
2.1. Zamana Bağlı Schrödinger Denkleminin Çözümü.....	7
2.2. Chebychev Polinomları Açılım Metodu	10
2.3. Born-Oppenheimer Yaklaşımı.....	13
2.4 Moleküler potansiyel Enerji Fonksiyonları.....	16
3. ÜÇ BOYUTTA $He+H^+_2$ İNELASTİK SAÇILMA PROBLEMİ.....	22
4. SONUÇ VE TARTIŞMA	30
KAYNAKLAR.....	44
ÖZGEÇMİŞ	47

ŞEKİLLER LİSTESİ

Sayfa No.

Şekil 4.1. He-H ₂ ⁺ Sistemi için potansiyel enerji yüzeyinin üç boyutlu ve kontür çizimi.....	34
Şekil 4.2. Dalga fonksiyonun zamanla yayılımı.....	35
Şekil 4.3. v=0,j=0 başlangıç kuantum durumundan uyarılmış dönme kuantum durumlarına geçiş olasılıkları.....	36
Şekil 4.4. v=0,j=1 başlangıç kuantum durumundan uyarılmış dönme kuantum durumlarına geçiş olasılıkları.....	37
Şekil 4.5. v=0,j=0 kuantum durumu için geçiş olasılıklarının ürün molekülün dönme kuantum durumlarına göre değişimi.....	38
Şekil 4.6. v=0,j=1 kuantum durumu için geçiş olasılıklarının ürün molekülün dönme kuantum durumlarına göre değişimi.....	39
Şekil 4.7. v=0,j=0 başlangıç kuantum durumundan ürün molekülün bütün dönme kuantum durumlarına geçiş için toplam geçiş olasılıkları.....	40
Şekil 4.8. v=0,j=1 başlangıç kuantum durumundan ürün molekülün bütün dönme kuantum durumlarına geçiş için toplam geçiş olasılıkları.....	41
Şekil 4.9. v=0,j=0 başlangıç kuantum durumundan ürün molekülün bütün dönme ve titreşim kuantum durumlarına geçiş olasılığı.....	42
Şekil 4.10. v=0,j=1 başlangıç kuantum durumundan ürün molekülün bütün dönme ve titreşim kuantum durumlarına geçiş olasılığı.....	43

SİMGELER LİSTESİ

ψ	:Dalga Fonksiyonu
K	:Dalga Faktörü
H	:Hamiltonyen Operatörü
V	:Potansiyel Enerji Operatörü
E	:Kinetik Enerji Operatörü
J	:Toplam Açısal Momentum
M	:Toplam Açısal Momentum Kuantum Sayısı
μ	:İndirgenmiş Kütle
ν	:Tireşim Kuantum Sayısı
h	:Planck Sabiti
∇	: Laplace Operatörü

ÖZET

YÜKSEK LİSANS TEZİ

He+H₂⁺ (ν, j) SAÇILMASININ ZAMANA BAĞLI KUANTUM DALGA PAKETİ METODU İLE İNCELENMESİ

Rukiye TUTUK

Fırat Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Fizik Anabilim Dalı
2004, Sayfa: 47

Bu çalışmada zamana bağlı kuantum dalga paketi metodu üç boyutta He +H₂⁺(ν,j)→ He +H₂⁺(ν',j') inelastik saçılma problemine uygulandı. Bu amaçla ilk bölümde atom-molekül,molekül-molekül etkileşmeleri ve bu etkileşmeler için geliştirilen Klasik, Yarı-Klasik ve Kuantum Metotlarına kısaca değinildi.

İkinci bölümde zamana bağlı Schrödinger denkleminin genel çözümü, chebychev açılım metodu, Hamiltonyen operatörünün dalga fonksiyonu üzerindeki etkisinin hesaplanması için kullanılan Fourier Dönüşüm tekniği ve moleküler potansiyel enerji fonksiyonlarının hesaplanması için kullanılan teknikler genel olarak verilmiştir.

Üçüncü bölümde ise He +H₂⁺(ν,j)→ He +H₂⁺(ν',j') inelastik saçılma problemi üç boyutta ele alınarak zamana bağlı kuantum mekaniksel hareket denklemleri türetilmiş ve reaksiyon olasılıklarının hesaplandığı denklemler elde edilmiştir. Son bölümde ise sonuçlar kuantum mekaniksel açıdan değerlendirildi.

Anahtar kelimeler: İnelastik saçılma, Hamiltonyen operasyonu, Uyarılma ihtimalleri.

ABSTRACT

MASTER THESIS

THE INVESTIGATION OF $\text{He} + \text{H}_2^+(\nu, j)$ SCATTERING BY TIME-DEPENDENT QUANTUM WAVE PACKET METHOD

Rukiye TUTUK

Firat University
Graduate School of Natural and Applied Sciences
Department of Physics
2004, Page: 47

In this study, the time-dependent wave packet method has been applied to three dimensional $\text{He} + \text{H}_2^+(\nu, j) \rightarrow \text{He} + \text{H}_2^+(\nu', j')$ inelastic scattering. In chapter 1, atom-molecule, molecule-molecule interactions and classical, semi-classical and quantum methods developed to investigate these interactions have been evaluated. The techniques to calculate the molecular potential energy surface have also been discussed.

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

In chapter 3, the Fourier Grid Method has been applied to $\text{He} + \text{H}_2^+(\nu, j) \rightarrow \text{He} + \text{H}_2^+(\nu', j')$ inelastic scattering and state-to state and state to-all transition probabilities have been calculated while the result have been evaluated in last chapter.

Keywords: Inelastic scattering, Hamiltonian Operation, Transition Probabilities

I. GİRİŞ

Kuantum mekaniği mikroskobik büyüklükteki maddesel parçacıkların davranışını inceler. Mikroskobik büyüklükteki sistemlerle ilgili dinamiksel değişkenlerin doğrudan ölçülmesi veya gözlenmesi zor veya imkansızdır. Bu tür sistemlerin bugün bilinen özelliklerinin çoğu atomik saçılma veya kimyasal reaksiyonlarla ilgili deneysel ve teorik çalışmalardan elde edilmiştir.

Özellikle serbest radikalleri ihtiva eden atom – molekül veya molekül - molekül etkileşmeleri 10^{-15} sn gibi çok kısa bir zaman aralığında oluşmaktadır. Bu tür etkileşmeler süresince meydana gelen fiziksel olayların deneysel olarak gözlenmesi, etkileşmeler süresince oluşan denge geometrileri, geçiş durumu özellikleri ve bireysel kuantum seviyeleri arasındaki geçiş ihtimaliyetleri, tesir kesitler ve reaksiyon hız sabitleri, gibi kuantum mekaniksel bir takım fiziksel büyüklüklerin ölçülmesi zordur. Bu nedenle son yıllarda birçok deneysel ve teorik çalışma yapılmıştır. Moleküller demet, kimyasal lüminesans ve çok kısa dalga boyulu lazer teknikleri gibi deneysel tekniklerle, belli bir enerji değerindeki toplam reaksiyon tesir kesitleri ve reaksiyon hızı sabitleri gibi fiziksel büyüklükler ölçülebilmektedir[1].

Bu gibi deneysel tekniklerle, bazı fiziksel özellikler kısmen incelenebiliyorsa da bu tekniklerin uygulanmasının oldukça pahalı olmasından ve atom – molekül veya molekül – molekül etkileşmelerinde bütün fiziksel bilgileri verememelerinden dolayı teorik metotlara ihtiyaç duyulmaktadır[2].

Atom – molekül veya molekül – molekül etkileşmelerini incelemek için birçok teorik metot geliştirilmiştir. Gelişim sırasına göre metotlar; klasik, yarı – klasik ve kuantum metotları adı altında üç temel grupta toplanabilir. Kimyasal reaksiyonların klasik metot ile incelenmesinde bütün atom ve moleküllerin hareketleri (öteleme, titreşim ve dönme) klasik mekaniğin kanunlarına göre incelenir. Değişik başlangıç şartları için Newton veya Hamilton hareket denklemleri çözülür ve bütün başlangıç durumları üzerinde ortalama alınarak bir takım fiziksel büyüklükler (toplam tesir kesiti ve reaksiyon hızı sabitleri) elde edilmektedir. Temelde kuantum mekaniksel olan

kimyasal reaksiyonlar için tünel olayı ve sıfır nokta enerjisi gibi temel özelliklerin bu gibi klasik metotla açıklanması mümkün değildir.

Yarı-klasik metot ise amaç; bir takım kuantum mekaniksel özellikleri hesaba katmak ancak bununla birlikte klasik yörünge metodunun basit çözüm tekniğinden yararlanarak problemi incelemektir. Bu nedenle yarı – klasik metotta atom veya moleküllerin öteleme hareketleri klasik, titreşim ve dönme hareketleri ise kuantum mekaniksel olarak ele alınmaktadır.

Tamamen kuantum mekaniksel olan saçılma problemlerinin tamamen kuantum mekaniksel teorilere dayanan metotlar ile incelenmesi gerekir. Ancak Schrödinger denkleminin çözümünü gerektiren kuantum mekaniksel metotların geliştirilmesi kolay olmamıştır. İki bilinmeyenli bir denklem olan Schrödinger denklemi, kuantum mekaniğinde temel hareket denklemidir. Schrödinger denkleminin çözülmesiyle, çekirdek ve elektronların kendi aralarında ve birbirleriyle etkileşmelerine bağlı olarak, kuantum mekaniksel bir sistemin fiziksel ve kimyasal özellikleri hakkında bilgi edinilmiş olur.

Atom – molekül veya molekül – molekül saçılma problemlerini incelemek için son yıllara kadar zamandan bağımsız Schrödinger denkleminin çözümüne dayanan zamandan bağımsız kuantum metodu kullanılmıştır. Bunun en önemli nedeni zamana bağlı Schrödinger denklemi için çözüm algoritmalarının geliştirilememesidir. Zamandan bağımsız Schrödinger denklemi bir sınır değer problemi olup, birçok problem için tam olarak çözülebilmektedir[3,4].Denklemin çözümü için saçılma dalga fonksiyonu bir baz seti cinsinden seriye açılır. Sınır şartları ve Hamiltonyen matrisinin köşegen hale getirilmesiyle açılım katsayıları, enerji öz değerleri ve öz vektörleri elde edilir. Enerji özdeğerlerinin ve özfonksiyonların bağımsız olarak hesaplanması mümkün değildir. Parçacıkların kütleleri ve etkileşme enerjileri arttıkça Hamiltonyen matrisinin boyutları artmaktadır. Bu nedenle bazı problemler için geniş hafızalı ve hızlı bilgisayarda bile köşegen hale getirilmesi imkansız Hamiltonyen matrisi ile karşılaşılmaktadır. Zamandan bağımsız metodun en büyük avantajı deneysel sonuçlarla

doğrudan karşılaştırma imkanı sağlamasıdır. Yani, gerek deneysel ölçümler gerekse zamandan bağımsız sonuçlar sabit enerji değerlerinde elde edilmektedir.

Son yıllarda yapılan değişik çalışmalarda çeşitli araştırmacılar zamana bağlı Schrödinger denkleminin bir çok kuantum mekaniksel problem için çözülebileceğini[5,6,7] ve bunun diğer metotlara göre büyük avantajlar sağladığını göstermiştir[8]. Zamana bağlı Schrödinger denkleminin çözümünde enerji özdeğerleri ve özfonksiyonlar bir birinden bağımsız olarak hesaplanabilirler. Bu nedenle zamandan bağımsız metotta olduğu gibi Hamiltonyen matrisinin hesaplanmasına ve köşegen hale getirilmesine gerek yoktur.

Kuantum dinamiğinin amaçlarından biri, potansiyel enerji yüzeyleri ve bu yüzeyler üzerinde meydana gelen dinamiksel olaylar arasındaki ilişkiyi kurmaktır. Bu amaç için kullanılan zamana bağlı ve zamandan bağımsız metotlar aynı fiziksel sonuçları vermelerine rağmen, zamana bağlı metotların zamandan bağımsız metotlara göre birkaç avantajı vardır. Bu avantajlardan en önemlisi geniş bir enerji aralığına tekabül eden bir çok fiziksel büyüklüğün zamana bağlı Schrödinger denkleminin bir tek çözümünden elde edilmesidir. Diğer taraftan zamana bağlı Schrödinger denklemi bir başlangıç değer problemidir. Yani Schrödinger denkleminin çözümü için sadece başlangıç dalga fonksiyonunun bilinmesini gerektirir[5]. Tez çalışmasında, zamana bağlı Kuantum mekaniksel dalga paketi metodu kullanılarak $He + H_2^+$ inelastik saçılması üç boyutta incelenmiştir. Bunun için, II. bölümde zamana bağlı kuantum metodu genel olarak ele alınmış, III. bölümde $He + H_2^+$ inelastik saçılması için zamana bağlı kuantum mekaniksel hareket denklemleri elde edilmiş ve IV. bölümde ise elde edilen kuantum mekaniksel sonuçlar tartışılmıştır.

2. ZAMANA BAĞLI KUANTUM DİNAMİĞİ

Kuantum mekaniğinde m kütleli serbest bir parçacık

$$\Psi(r,t) = A e^{i(kr - \omega t)} = A e^{i(Pr - Et)/\hbar} \quad (2.1)$$

şeklinde bir düzlem dalga ile temsil edilir. Bu ifadenin zamana göre türevi alınırsa

$$\frac{\partial}{\partial t} \Psi(r,t) = -\frac{iE}{\hbar} \Psi(r,t) \quad (2.2)$$

ve buradan

$$E\Psi(r,t) = i\hbar \frac{\partial \Psi(r,t)}{\partial t} \quad (2.3)$$

elde edilir. Benzer şekilde konuma göre iki defa türev alınırsa

$$\hat{V}^2 \Psi(r,t) = -\frac{P^2}{\hbar^2} \Psi(r,t) \quad (2.4)$$

elde edilir. Lineer momentum ve kinetik enerji arasındaki $P = \sqrt{2mE}$ ifadesi kullanılırsa

$$\hat{V}^2 \Psi(r,t) = -\frac{2mE}{\hbar^2} \Psi(r,t) \quad (2.5)$$

olur. Bu denklem düzenlenirse

$$E\Psi(r,t) = -\frac{\eta^2}{2m}\hat{\nabla}^2\Psi(r,t) \quad (2.6)$$

elde edilir. (2.3) ve (2.6) denklemlerinin eşit olduğu dikkate alınırsa,

$$i\eta\frac{\partial\Psi(r,t)}{\partial t} = -\frac{\eta^2}{2m}\hat{\nabla}^2\Psi(r,t) \quad (2.7)$$

elde edilir. Bu denklem 1926 yılında Erwin Schrödinger tarafından bulunmuş olup Schrödinger denklemi adını alır. $U(r,t)$ potansiyel alanı içerisinde hareket eden m kütleli bir parçacık için ise

$$i\eta\frac{\partial\Psi(r,t)}{\partial t} = \left[-\frac{\eta^2}{2m}\hat{\nabla}^2\Psi(r,t) + U(r,t) \right] \Psi(r,t) \quad (2.8)$$

şeklini alır. Eğer potansiyel alanı zamandan bağımsız ise potansiyel enerji olarak adlandırılır. Böylece Schrödinger denklemi

$$i\eta\frac{\partial\Psi(r,t)}{\partial t} = \left[-\frac{\eta^2}{2m}\hat{\nabla}^2 + V(r) \right] \Psi(r,t) \quad (2.9)$$

olur. Bu denklem değişkenlerine ayırma metodu ile daha anlamlı hale getirilebilir.

Kuantum mekaniğine göre eğer Hamiltonyen operatörü bir birinden bağımsız değişkenlerin fonksiyonu olan terimlerin toplamı şeklinde yazılabilirse

$$H = -\frac{\eta^2}{2m}\hat{\nabla}^2 + V(r) = H(r) + H(t), \quad (H(t) = 0) \quad (2.10)$$

dalga fonksiyonları da aynı değişkenleri temsil eden fonksiyonların çarpımı şeklinde

$$\Psi(r,t) = \psi(r)\psi(t) \quad (2.11)$$

ifade edilebilir. Bu ifade (2.9) denkleminde yerine yazılıp, her iki taraf $\psi(x)\psi(t)$ 'ye bölünürse

$$\frac{i\hbar \frac{\partial \psi(t)}{\partial t}}{\psi(t)} = \frac{\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \hat{\nabla}^2 + V(r) \right] \psi(r)}{\psi(r)} \quad (2.12)$$

elde edilir. Bu eşitliğin her r ve t için sağlanabilmesi ancak her iki tarafın aynı sabite eşit olması ile mümkün olabilir. Böylece,

$$\frac{i\hbar \frac{\partial \psi(t)}{\partial t}}{\psi(t)} = E \Rightarrow i\hbar \frac{\partial \psi(t)}{\partial t} = E \psi(t) \quad (2.13)$$

$$\frac{\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \hat{\nabla}^2 + V(r) \right] \psi(r)}{\psi(r)} = E \Rightarrow \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \hat{\nabla}^2 + V(r) \right] \psi(r) = E \psi(r) \quad (2.14)$$

denklemleri bulunur. Bu denklemlerde E toplam enerji olup, kuantum mekaniğinde Hamiltonyen operatörü (H) ile temsil edilmektedir. Bu durumda (2.13) ve (2.14) denklemleri sırasıyla

$$i\hbar \frac{\partial \Psi(r,t)}{\partial t} = \hat{H}\Psi(r,t) \quad (2.15)$$

ve

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \hat{\nabla}^2 + V(r) \right] \psi(r) = E \psi(r) \quad (2.16)$$

şeklinde yeniden yazılabilir. Bu denklemlerden ilki zamana bağlı, ikincisi ise zamandan bağımsız Schrödinger denklemleridir. Fiziksel olarak bu denklemler $V(r)$ potansiyeli (alanı) içerisinde hareket eden m kütleli parçacığın hareketini temsil eder. Bu denklem 1926 yılında elde edilmesine rağmen henüz kesin ve her sisteme uygulanabilir bir çözümü mevcut değildir. Bunun başlıca iki sebebi mevcuttur. Bunlardan ilki her sistemi temsil edebilecek potansiyel enerji fonksiyonunun olmayışı veya elde edilemeyişi, ikincisi ise Schrödinger denkleminin kendisi için genel ve kesin bir çözüm algoritmasının olmayışıdır.

2.1. Zamana Bağlı Schrödinger Denkleminin Çözümü

Kuantum mekaniğinde temel hareket denklemi Schrödinger denklemidir. Schrödinger denklemi çözümlenerek hem ilgili sistemi temsil eden dalga fonksiyonu (öz fonksiyon) hem de sistemin sahip olabileceği enerji değerleri (özdeğer) hesaplanır. Bir sistemi temsil eden dalga fonksiyonu hesaplandıktan sonra, o sistem ile ilgili hız, konum, enerji ve benzeri dinamiksel değişkenlerin ölçülebilir değerleri dalga fonksiyonundan elde edilirler. Zamandan bağımsız Schrödinger denkleminin çözümünde özdeğerlerin ve bu özdeğerlere karşılık gelen özfonksiyon hesaplanması için standart metot seküler denklemlerini elde ederek, bu denklemlerde ortaya çıkan Hamiltonyen matrisini köşegen hale getirmektir. Hamiltonyen matrisinin determinantının kökleri enerji özdeğerlerini vermektedir. Bu şekilde elde edilen özdeğerler tekrar matris formundaki seküler denklemlerinde yerine yazılır ve ilgili özdeğerlere karşılık gelen özfonksiyonlar hesaplanır. Bu nedenle zamandan bağımsız Schrödinger denklemi iki bilinmeyenli bir denklemdir. Çok sayıda parçacık içeren

kuantum mekaniksel sistemler için seküler denklemindeki matrislerin boyutları basit bir bilgisayarda depolanamayacak kadar büyük değerler alır ve Hamiltonyen matrisinin köşegen hale getirilmesi imkansızlaşır. Diğer taraftan, zamana bağlı Schrödinger denkleminin çözümünde hem enerji öz değerlerinin hem de öz fonksiyonların eş zamanlı olarak hesaplanması gerekmez. Bununla birlikte zamana bağlı kuantum metodu, zamandan bağımsız hesaplamalarda karşılaşılan büyük matrislerin köşegen hale getirilmelerini içermez. Zamana bağlı Schrödinger denklemi bir başlangıç değer problemidir. Bir başlangıç değer problemi olması problemin çözümünün sadece başlangıç dalga fonksiyonunun belirlenmesi ve bu dalga fonksiyonun potansiyel enerji üzerinde yayılımının sağlanması demektir. Metot, zaman içerisinde bu dalga paketinin yayılmasını içerdiği için geniş bir enerji aralığındaki tesir kesiti, reaksiyon olasılıkları gibi kuantum mekaniksel bilgilerin elde edilmesinde büyük avantaj sağlar.

Kuantum mekaniğinde herhangi bir t anında fiziksel bir sistemin durumu Ψ dalga fonksiyonu ile tanımlanır. Zamana bağlı Schrödinger denkleminin çözümünü açıklayabilmek için bir $V(r)$ potansiyeli içerisinde hareket eden m kütleli bir parçacığın hareketini ele alalım. Bu durumda, zamana bağlı Schrödinger denklemi en basit şekliyle

$$\hat{H}\Psi(r,t) = i\hbar\frac{\partial\Psi(r,t)}{\partial t} \quad (2.17)$$

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

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V(r) \quad (2.18)$$

ile verilir. Burada ∇^2 Laplace operatörüdür. Bu denklem çözülerek, herhangi bir t anındaki dalga fonksiyonu ($\psi(\vec{r},t)$), t = t₀ anındaki dalga fonksiyonu ($\psi(\vec{r},t_0)$) cinsinden,

$$\psi(r,t) = \exp\left[-\frac{i\hat{H}\Delta t}{\eta}\right]\psi(r,t_0) \quad (2.19)$$

şeklinde ifade edilebilir. Burada $\Delta t = t - t_0$ zaman adımıdır. Başlangıç dalga fonksiyonu üzerine uygulanmakta olan Hamiltonyen operatörü yer değiştiremeyen (komütatif olmayan) iki operatör olan kinetik ve potansiyel enerji operatörleri içermektedir. Bu nedenle denklem (2.19) da verilen eksponansiyel operatörün dalga fonksiyonuna uygulanması bu haliyle imkansızdır. Eksponasiyel ifadeden kurtulmak için, üstel ifade - $i\hat{H}\Delta t/\eta$ cinsinden Taylor serisine açılabilir[8].

$$e^{-\frac{i\hat{H}\Delta t}{\eta}} = \left[1 + \left(-\frac{i\hat{H}\Delta t}{\eta}\right) + \left(-\frac{i\hat{H}\Delta t}{\eta}\right)^2 \frac{1}{2!} + \left(-\frac{i\hat{H}\Delta t}{\eta}\right)^3 \frac{1}{3!} + \dots\right] \quad (2.20)$$

Böylece zamana bağlı Schrödinger denkleminin çözümü,

$$\psi(r,t) = \left\{1 - i[\hat{H}\psi(r,t_0)]\left(\frac{\Delta t}{\eta}\right) - (H[\hat{H}\psi(r,t_0)])\left(\frac{\Delta t}{\eta}\right)^2 \left(\frac{1}{2!}\right) + \right. \\ \left. i\{\hat{H}[\hat{H}(\hat{H}\psi(r,t_0))]\left(\frac{\Delta t}{\eta}\right)^3 \left(\frac{1}{3!}\right)\dots\right\} \quad (2.21)$$

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

Zamana bağlı Schrödinger denklemini çözmek için pek çok metot geliştirilmiştir. Mc Cullough ve Wyatt kinetik enerji operatörünün dalga fonksiyonu

üzerinde operasyonu hesaplamak için sonlu fark metodunu ve dalga paketinin yayılımını sağlamak için de Crank – Nicholson tekniğini kullandılar[9]. Aşkar ve Çakmak, Taylor açılımındaki ikinci dereceden türevleri ihtiva eden bir yayılım metodunun Crank – Nicholson yayılım metodu ile aynı sonuçları verdiğini ve bu yeni tekniğin çok daha hızlı olduğunu gösterir[6].

Feit ve arkadaşları zamana bağlı yayılım için zamana bağlı Schrödinger denklemini çözmeye operatör ayırma metodu adı verdikleri bir metot kullandılar[7]. Kosloff ve Kosloff zamana bağlı Schrödinger denkleminin hızlı fourier dönüşümü metodu ve Chebychev açılımı metodu kullanarak çok etkin bir şekilde çözülebileceğini gösterdi[10,11]. Daha sonra Mandelstein ve Taylor Chebychev açılım tekniğinin çok daha pratik bir şeklini elde ettiler. Bu çalışmada Chebychev açılım metodu kullanıldığı için sadece bu metot üzerinde durulacaktır.

2.2. Chebychev Polinomları Açılım Metodu

Zamana bağlı Schrödinger denklemini çözenin yolu uygun polinomların bir serisi cinsinden $e^{-i\hat{H}\Delta t}$ operatörünün açılımıdır. Kosloff ve Tal-Ezer böyle bir açılımda en iyi polinomların kompleks Chebychev polinomları olabileceğini gösterdi[11]. Bu Polinomlar cinsinden üstel ifade

$$e^{-i\hat{H}\Delta t} \cong \sum_{n=0}^N a_n P_n(-i\hat{H}_{norm}) \quad (2.22)$$

şeklinde seriye açılabilir. Burada a_n açılım katsayıları ve P_n ise kompleks Chebychev polinomlarını göstermektedir. Kompleks Chebychev polinomları argümanları $-i$ ve $+i$ aralığında olması durumunda tanımlıdır. Bu nedenle, Hamiltonyen operatörünün öz değerleri -1 ile $+1$ aralığında olacak şekilde skalandırılırsa bu şart sağlanmış olur. Bu nedenle skalandırma (veya ölçeklendirme) Hamiltonyen operatörünün,

$$\hat{H}_{norm} = \frac{\hat{H} - \hat{I}(\frac{1}{2}\Delta E + V_{min})}{\frac{1}{2}\Delta E} \quad (2.23)$$

şeklinde yazılmasıyla sağlanmaktadır. Burada \hat{I} birim operatörü ve $\Delta E = E_{max} - E_{min}$ olup asıl Hamiltonyen operatörünün öz değer aralığını göstermektedir. Hamiltonyen operatörünün bu şekilde ölçeklendirilmesi enerji spektrumunun en fazla -1 ile $+1$ arasında değer almasını sağlar. Toplam enerjinin maksimum ve minimumu

$$E_{max} = T_{max}(r) + T_{max}(\theta) + V_{max} \quad (2.24)$$

$$E_{min} = V_{min} \quad (2.25)$$

şeklinde ifade edilebilir. Burada V_{max} ve V_{min} sırası ile potansiyel enerjinin maksimum ve minimumunu temsil etmektedir. $T_{max}(r)$ ve $T_{max}(\theta)$ ise sırasıyla radyal ve açısız kinetik enerji operatörlerinin maksimum değerleri olup,

$$T_{max}(r) = \frac{\pi^2 \eta^2}{2\mu \Delta r^2} \quad (2.26)$$

$$T_{max}(\theta) = \left[\frac{1}{2\mu' r_{min}^2} \right] j_{max}(j_{max} + 1)\eta^2 \quad (2.27)$$

şeklinde tanımlanabilir[12]. Burada Δr , r koordinatı boyunca grid noktaları arasındaki mesafeleri göstermektedir. j_{max} ise BC molekülünün dönme açısız momentum kuantum sayısının maksimum değeridir. Pratikte $j_{max} = (N_{\theta} - 1)$ olarak alınır[13]. Burada N_{θ} , açısız grid noktalarının sayısıdır. Bu tanımlama ile zamana bağlı yayılım operatörü daha açık olarak,

$$e^{[-i\hat{H}\Delta t]} = e^{-\left(\frac{\Delta E + V_{\min}}{2}\right)\Delta t} \sum_{n=0}^N a_n \left(\frac{\Delta E \Delta t}{2}\right) P_n(i\hat{H}_{norm}) \quad (2.28)$$

şeklinde ifade edilir. Böyle bir açılımda toplamın sınırının sonlu olması gerekir. Bunun için Bessel fonksiyonlarından faydalanılır. Bessel fonksiyonları üstel olarak azalmakta ve n , argümanlarının değerine $\left(n = \left(\frac{\Delta E \Delta t}{2}\right)\right)$ eşit olunca sıfıra gitmektedir. Böylece Bessel fonksiyonlarının kullanılmasıyla toplamın (serinin) sınırı da belirlenmiş olur. Pratikte a_n katsayıları birinci mertebeden Bessel fonksiyonları cinsinden,

$$a_0(\zeta) = J_0(\zeta) \quad (2.29)$$

$$a_n(\zeta) = J_n(\zeta) \quad (2.30)$$

olarak ifade edilirler. Bu durumda t anındaki dalga fonksiyonu ise,

$$\psi(r, t) = e^{-\left(\frac{\Delta E + V_{\min}}{2}\right)\Delta t} \sum_{n=0}^N J_n\left(\frac{\Delta E \Delta t}{2}\right) P_n(-i\hat{H}_{norm}) \psi(r, t_0) \quad (2.31)$$

ile verilir. Bessel fonksiyonları $n > \left(\frac{\Delta E \Delta t}{2}\right)$ olduğu zaman sıfıra gittiği için açılımdaki terimlerin toplam sayısı $N \approx \frac{\Delta E \Delta t}{2}$ olarak alınabilir. Ayrıca yukarıdaki ifadede $P_n(-i\hat{H}_{norm})$ polinomları dalga fonksiyonu üzerindeki etkisi üç terimli bir tekrarlama ifadesi kullanılarak hesaplanabilir. Eğer $\Phi_n = P_n(i\hat{H}_{norm})\psi(r, t_0)$ olarak seçilirse tekrarlama bağıntısı,

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

şeklinde ifade edilir.(2.32) denkleminin başlatılması için ilk iki değerinin bilinmesi gerekir.

Bunun için Φ_0 ve Φ_1

$$\Phi_0 = \psi(r, t_0) \quad (2.33)$$

ve

$$\Phi_1 = -iH_{norm} \psi(r, t_0) \quad (2.34)$$

olarak tanımlanır. Chebychev polinomları cinsinden açılım metodunda genlik ve fazdaki hata Hamiltonyenin bütün enerji öz değerleri üzerinde eşit dağıtılmaktadır. Bu nedenle, bu metot diğer metotlara göre daha doğru sonuçlar vermektedir[11]. Bu açılımda dalga fonksiyonunun normu ve enerji korunmaz.

Metot, dalga fonksiyonunun koordinat gridi sonlarından yansımaları engellemek için kullanılan kompleks yok edici potansiyellerin kullanılmasına izin verir[8,14].

2.3. Born-Oppenheimer Yaklaşımı

Kuantum mekaniksel hareket denklemlerinin hem elektronların hem de çekirdeklerin hareketleri aynı anda göz önünde bulundurularak çözülmesi gerekir. Ancak, en basit bir üç atomlu molekül için üç atomun da hidrojen atomu olması durumunda bile elektronlar için 9 ve çekirdekler için de 9 olmak üzere toplam 18 tane serbestlik derecesi vardır. Bu nedenle, 18 tane değişkenin fonksiyonu olan hareket denklemlerini çözmek imkansızdır. Ancak, hafif ve aynı zamanda hareketli elektronlar ile, ağır ve aynı zamanda çok yavaş olan çekirdekler arasında büyük bir kütle farkı vardır (örneğin, en hafif atom olan hidrojen atomu için çekirdeğin kütlesi elektronun

kütlesinin 1836 katı kadar daha büyüktür). Bu nedenle, çekirdeklerin kinetik enerjileri elektronların kinetik enerjileri yanında ihmal edilip, çekirdeklerin elektronlara göre durgun olduğu kabul edilebilir. Bu yaklaşım Born-Oppenheimer yaklaşımı olarak adlandırılır[8,15].

Born-Oppenheimer yaklaşımına göre elektronlar çekirdeklere göre çok hareketli olduklarından çekirdeklerin her yeni konumu için elektronlar kendilerini hızlı bir şekilde ayarlayabilir. Böylece elektronların hareketleri, sanki çekirdeklerin sabit pozisyonlarda durgun olduğu kabul edilerek incelenebilir. Diğer taraftan, çekirdeklerin ise elektronların oluşturduğu ortalama bir alan içerisinde hareket ettikleri düşünülebilir.

Bir molekül için toplam Hamiltonyen operatörü, kinetik enerji ve potansiyel enerji operatörlerinin toplamı olarak

$$\begin{aligned}\hat{H} &= \hat{T}_e + \hat{T}_n + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{nn} + \hat{V}_{en} \\ &= -\sum_{\alpha} \frac{\hbar^2}{2M_{\alpha}} \nabla_{R_{\alpha}}^2 - \sum_i \frac{\hbar^2}{2m_i} \nabla_{r_i}^2 + V(R_{\alpha}, r_i)\end{aligned}\quad (2.35)$$

şeklinde ifade edilebilir. Burada, r_{α} ve R_i sırasıyla çekirdekler ve elektronların konumları, T_e ve T_n sırasıyla elektron ve çekirdeğin kinetik enerjileri, V_{ee} elektronlar arasındaki etkileşmeyi, V_{nn} çekirdekler arasındaki etkileşmeyi ve V_{en} elektronlar ile çekirdekler arasındaki etkileşmeyi temsil eden potansiyel enerji operatörleridir. M_{α} , R_{α} konumunda bulunan α elektronun kütlesi ve m_i ise r_i konumunda bulunan i . çekirdeğin kütlesidir. Böylece, çekirdek ve elektronların hareketleri için Schrödinger denklemi

$$\left[-\sum_{\alpha} \frac{\hbar^2}{2M_{\alpha}} \nabla_{R_{\alpha}}^2 - \sum_i \frac{\hbar^2}{2m_i} \nabla_{r_i}^2 + V(R_{\alpha}, r_i) \right] \Psi(R_{\alpha}, r_i) = E\Psi(R_{\alpha}, r_i) \quad (2.36)$$

şeklinde ifade edilmektedir. Toplam dalga fonksiyonu çekirdek ve elektronların hareketlerini temsil eden dalga fonksiyonları cinsinden

$$\Psi(R_\alpha, r_i) = \sum_k \psi_k^n(r_\alpha) \psi_k^e(R_i; r_\alpha) \quad (2.37)$$

şeklinde açılabilir. Çekirdekler elektronlara göre daha ağır oldukları için kinetik enerjileri elektronların kinetik enerjileri yanında ihmal edilebilir. Böylece (2.35) denkleminde verilen Hamiltonyen operatörü durgun çekirdekler etrafında hareket eden elektronların hareketini temsil eder ve

$$\hat{H}_e = \hat{T}_e + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{en} \quad (2.38)$$

şeklinde ifade edilir. (2.37) ve (2.38) denklemleri (2.36) denkleminde kullanılıp gerekli işlemler yapılırsa sadece elektronların hareketini temsil eden

$$\hat{H}_e \psi_k^e(R_i; r_\alpha) = E_k^e(r_\alpha) \psi_k^e(R_i; r_\alpha) \quad (2.39)$$

Schrödinger denklemi elde edilir [8]. Elektronik Schrödinger denklemi olarak adlandırılan bu denklem çekirdeklerin koordinatlarına parametrik olarak bağlıdır. Burada, $\psi_k^e(R_i; r_\alpha)$ elektronik dalga fonksiyonlarını, $E_k^e(r_\alpha)$ da elektronik enerjileri temsil etmektedir. (2.38) ve (2.39) denklemlerinde çekirdeklerin belli konumlarda durgun olduğu kabul edilmiştir. Eğer çekirdekler yeni konumlara hareket ettirilirse hem ψ_k^e hem de E_k^e değişecektir. Bu durumda ψ_k^e ve E_k^e çekirdekler arası mesafeye parametrik olarak bağlı olacaktır. Böylece (2.35) denkleminde elektronik hareketi temsil eden terimler yerine E_k^e yazılırsa, Hamiltonyen operatöründe tek değişken nükleer koordinat r_α olur. Bu durumda gerekli işlemler yapılırsa çekirdek hareketleri için Schrödinger denklemi

$$[T_n + V_m + E_k^e] \Psi_k^n(r_\alpha) = E \Psi_k^n(r_\alpha) \quad (2.40)$$

elde edilir. Burada, $V=V_m + E_k^e$ çekirdeklerin hareketleri için potansiyel enerji yüzeyi olarak adlandırılır. Böylece Born-Oppenheimer yaklaşımı kullanılarak çekirdeklerin koordinatlarına parametrik olarak bağımlı elektronik Schrödinger denklemi çözülür ve E_k^e elektronik enerji öz değerleri hesaplanır. Bu elektronik enerji öz değerlerine analitik ifadeler uydurularak potansiyel enerji fonksiyonları bulunur. Reaksiyon dinamiği hesaplamalarında bu şekilde elde edilen potansiyel enerji yüzeyleri üzerinde çekirdeklerin hareketleri için Schrödinger denklemi çözülür. Elektronik enerji özdeğerlerinin elde edilmesi için Elektronik Schrödinger denkleminin çözülmesi gerekir.

2.4 Moleküler potansiyel Enerji Fonksiyonları

Bir moleküler sistem için potansiyel enerji fonksiyonunun elde edilmesinde kullanılan iki yöntem vardır. Birinci metot, yarı klasik Rdyberg-Klein-Rees (RKR) tekniğini kullanarak moleküler sisteme ait titreşim hareketinin dönüm noktalarını (classical turning points) tayin etme prensibine dayanır. Daha sonra titreşim hareketine ait bu dönüm noktaları kullanılarak potansiyel enerji eğrisi elde edilir. Bu tür potansiyeller model potansiyel olarak adlandırılır. İkinci metot ise moleküler sistemi oluşturan bütün elektronlar ve çekirdeklerin hareketleri için zamana bağlı Schrödinger denkleminin çözümüne dayanır. Bu tür potansiyeller *ab initio* potansiyeller olarak adlandırılırlar[16].Kuantum mekaniksel metot oldukça doğru sonuçlar vermesine rağmen, eğer incelenen sistem hafif ve az sayıda atomdan ibaret ise kuantum mekaniksel hesaplamalara dayanan potansiyel enerjilerini hesaplamak ve kullanmak mümkündür. Ancak çok sayıda atom ihtiva eden biyolojik moleküller, kümeler (cluster) veya kristaller için kuantum mekaniksel potansiyel enerji fonksiyonlarını hesaplamak

imkansızdır ve bu nedenle model potansiyel enerji fonksiyonları kullanılmaktadır.

Spektroskopik davranışlara sahip olan ve çok kullanılan bir model potansiyel Morse tarafından

$$U(R) = D_e [1 - \exp\{-a(r - r_e)\}]^2 \quad (2.40)$$

şeklinde ifade edilmiştir. Burada r_e denge bağ uzunluğu, D_e ayrışma enerjisi ve $\alpha = [k/2D_e]^{1/2}$ olarak ifade edilebilen bir sabittir. Denge bağ uzunluğu (r_e), ayrışma enerjisi (D_e) ve kuvvet sabiti (k) deneysel olarak (infrared spektroskopisi ile) ölçülebilmektedir. Bu nedenle Morse potansiyeli deneysel (empirical) potansiyel olarak da adlandırılmaktadır.

Bir sistem için *ab initio* tipi potansiyel enerji fonksiyonunu elde etmek için ilgili sistem için elektronik Schrödinger denkleminin çözülmesi gerekir. Elektronik Schrödinger denkleminin çözümünde başlıca problem elektron-elektron etkileşmesi teriminden kaynaklanmaktadır. Elektronun potansiyel enerjisi:

$$V = -\sum_i \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 R_i} + \frac{1}{2} \sum_{i,j} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 R_{ij}}$$

şeklindedir. Eşitlikteki birinci terim, elektronla çekirdek arasındaki toplam çekim etkileşmesini ifade etmektedir. İkinci terim ise, elektron-elektron etkileşme terimidir. İkinci terimdeki “ ’ ” işaretli toplam ifadesi $i \neq j$ olduğunu belirtir; $\frac{1}{2}$ faktörü ise elektron çiftinin birbirini itmesinin iki kez hesaba girmesini önler (çünkü, 1. elektronun 2. elektron ile etkileşmesi, 2. sinin birinci ile etkileşmesi ile aynıdır). R_{ij} , i . ve j . elektronlar arasındaki uzaklıktır. Buna göre her elektron, çekirdeğin çekici etkileşmesi ve diğer elektronların tamamından kaynaklanan bir itici etkileşme alanının etkisinde hareket eder. Bu şekilde karmaşık bir potansiyel

enerji terimini içeren Schrödinger denkleminin analitik olarak çözme imkânsızdır. Ancak dalga fonksiyonu ve enerji değerlerinin sayısal olarak hesaplandığı teknikleri mevcuttur. Bu teknikler ilk olarak Hartree tarafından geliştirildi ve daha sonra Fock tarafından Pauli ilkesini de hesaba katacak şekilde değiştirildi. Hartree-Fock Öz uyumlu alan (SCF) Metodu olarak adlandırılan bu metodun geliştirilmesi 1930'da Fock ve Slater tarafından yapıldı[17].

Elektronik Schrödinger denkleminin nasıl çözüldüğünü göstermek için, çok elektronlu atomların en basiti olan H_2 , Li^+ ve He gibi iki elektronlu atomları dikkate alalım. Çekirdeğe çakışık bir referans sistemine göre Schrödinger denklemi,

$$-\left[\frac{\eta}{2m} \nabla_{R_1} - \frac{\eta}{2m} \nabla_{R_2} - k \frac{Ze^2}{R_1} - k \frac{Ze^2}{R_2} + k \frac{e^2}{R_{12}} \right] \Psi_k^e(R_1, R_2) = E_k^e \Psi_k^e(R_1, R_2) \quad (2.41)$$

şeklinde ifade edilebilir. $1/R_{12}$ teriminden dolayı bu denklemin bu haliyle çözümü imkansızdır. Ancak bu terim ihmal edildiği takdirde denklem

$$-\left[\frac{\eta}{2m} \nabla_{R_1} - \frac{\eta}{2m} \nabla_{R_2} - k \frac{Ze^2}{R_1} - k \frac{Ze^2}{R_2} \right] \Psi_k^e(R_1, R_2) = E_k^e \Psi_k^e(R_1, R_2) \quad (2.42)$$

halini alır. Bu durumda Hamiltonyen operatörü $H(R_1, R_2) = h(R_1) + h(R_2)$ şeklini aldığından dalga fonksiyonu

$$\Psi_k^e(R_1, R_2) = \Psi^e(R_1) \Psi^e(R_2) \quad (2.43)$$

olarak "close-coupling" formunda yazılabilir. Bu dalga fonksiyonu (2.42) da yerine yazılıp her iki taraf $\Psi^e(R_1) \Psi^e(R_2)$ 'e bölünürse

$$\left[-\frac{\eta}{2m} \nabla_{R_1} - k \frac{Ze^2}{R_1} \right] \Psi^e(R_1) = E_1 \Psi^e(R_1) \quad (2.44)$$

$$\left[-\frac{\eta}{2m} \nabla_{R_2} - k \frac{Ze^2}{R_2} \right] \Psi^e(R_2) = E_2 \Psi^e(R_2) \quad (2.45)$$

denklemleri elde edilir. Dikkat edilirse bu denklemlerin her birisi bir elektronlu atomlara ait Schrödinger denklemdir ve çözümleri çok iyi bilinmektedir. Böylece elektronik enerji

$$E_k^e = E_1 + E_2 \quad (2.46)$$

olarak ifade edilebilir. Bu sonuç bize N elektronlu bir atom veya moleküler sistemler için Schrödinger denkleminde elektron-elektron etkileşimleri ihmal edildiğinde Schrödinger denkleminin N tane tek elektronlu atom için Schrödinger denklemine dönüşeceğini göstermektedir. İhmal edilen terimlerin etkisi ise düzeltme (perturbasyon) teoremi vasıtasıyla hesaplanıp eklenmektedir. Diğer önemli bir özellik ise moleküler orbital dalga fonksiyonunun atomik orbitaller cinsinden ifade edilebilmesidir[18].

Kuantum mekaniğinde temel hareket denklemleri olan özdeğer denklemleri iki bilinmeyenli bir denklemdir. Ancak herhangi bir şekilde özfonksiyonlar ifade edilebilirse özdeğerler kolaylıkla hesaplanabilir. Bu nedenle moleküllerin elektronik yapıları ile ilgili özdeğer denkleminin çözümünden enerji özdeğerlerini hesaplamak için özfonksiyonların (moleküler orbitallerin) herhangi bir şekilde hesaplanması gerekir. Moleküler orbital metodu bağımsız parçacık prensibine dayanır. Bağımsız parçacık modelinde yukarıda anlatıldığı gibi elektron-elektron etkileşimleri ihmal edilir ve böylece N elektronlu bir moleküler

sistem için Schrödinger denklemi N tane tek elektronlu atom için Schrödinger denklemine dönüşür. Bu denklemler çözülerek atomik orbital dalga fonksiyonları elde edilir. Böylece moleküler orbitaller atomik orbitallerin lineer kombinezonu (LCAO) şeklinde seriye açılır.

$$\Psi^{el}(R;r) = \psi(R_1)\psi(R_2)\dots\dots\dots\psi(R_n) \quad (2.47)$$

Her bir elektron için dalga fonksiyonu, elektronun orbital hareketinden kaynaklanan bir uzaysal ($\psi(r_i)$) ve spin hareketinden kaynaklanan bir spinsel (α veya β) dalga fonksiyonunun çarpımı şeklinde ifade edilir. Burada α ve β sırasıyla elektronun aşağı ve yukarı spinli olma durumlarını temsil eden dalga fonksiyonlarıdır.

Her bir orbitalde iki elektron olduğu kabul edilirse (sadece açık kabuklar için) elektronik dalga fonksiyonu (n'in çift olması durumunda)

$$\Psi^{el}(R;r) = \psi_1(R_1)\alpha\psi_1(R_2)\beta\psi_2(R_3)\alpha \ \Lambda \ \psi_{n/2}(R_{n-1})\alpha\psi_{n/2}(R_n)\beta \quad (2.48)$$

olarak yazılabilir. Ancak elektronların ayırt edilemez olduğunu unutmamak gerekir. Pauli prensibine göre elektronik dalga fonksiyonu elektronların bütün permütasyonların karşın antisimetrik olmak durumundadır. Böylece n elektronlu bir sistem için

$$\Psi^{el}(R;r) = \frac{1}{\sqrt{n!}} \begin{vmatrix} \psi_1(R_1)\alpha & \psi_1(R_1)\beta\dots\dots\psi_{n/2}(R_1)\beta \\ \psi_1(R_2)\alpha & \psi_1(R_2)\beta\dots\dots\psi_{n/2}(R_2)\beta \\ \dots\dots\dots \\ \psi_1(R_n)\alpha & \psi_1(R_n)\beta\dots\dots\psi_{n/2}(R_n)\beta \end{vmatrix} \quad (2.49)$$

olarak yazılabilir. Bu determinat Slater determinanı olarak adlandırılır. Daha basit formda Slater determinanı cinsinden moleküler orbital dalga fonksiyonu

$$\Psi^{el}(R;r) = |\psi_1\alpha\psi_1\beta\psi_2\alpha\psi_2\beta\dots\dots\dots\psi_n/2\alpha\psi_n/2\beta| \quad (2.50)$$

olarak ifade edilebilir. $\Psi^{el}(R;r)$ dalga fonksiyonuna karşılık gelen Enerji özdeğerinin bulunması için Varyasyon ilkesi kullanılmaktadır. Varyasyon ilkesine göre elektronik Hamiltonyen operatörünün beklenen değeri

$$E(r) = \frac{\int \Psi^{el}(R;r)^* H_{el}(R,r) \Psi^{el}(R;r) d\tau}{\int \Psi^{el}(R;r)^* \Psi^{el}(R;r) d\tau} \quad (2.51)$$

olarak verilir. Varyasyon prensibine göre enerjiyi minimize etmek için (2.51) denkleminde tek değişken moleküler elektronik dalga fonksiyonlarıdır. Ancak denklem (2.51) de gerçek atomik orbitalleri kullanarak enerji minimizasyonunu yapmak büyük moleküller için imkansızdır. Bu nedenle büyük sistemlerde, $\Psi^{el}(R;r)$ dalga fonksiyonu atomik orbitaller yerine bilinen bazı fonksiyonlar cinsinden seriye açılarak ifade edilmektedir.

$\Psi^{el}(R;r)$ dalga fonksiyonunun, $\{\chi_s\}$ fonksiyonlarının bir setinin lineer kombinasyonları olarak ifade edilebilir.

$$\Psi_i = \sum_s c_{is} \chi_s \quad (2.52)$$

Burada χ_s fonksiyonları baz fonksiyonları olarak adlandırılır. Baz fonksiyonları genellikle Gaussiyen formda

$$\chi_s = \left(\sum_{i=1}^n d_{is} \exp(-\alpha_i r^2) \right) Y_{lm}(\theta, \phi) \quad (2.53)$$

Burada d_{is} ve α_i katsayıları ve ayrıca (2.52) denklemindeki C_{is} açılım katsayıları enerjiyi minimize eden katsayılardır.

3. ÜÇ BOYUTTA $\text{He}+\text{H}^+_2$ İNELASTİK SAÇILMA PROBLEMİ

Bir atom ile iki atomlu bir molekülün inelastik saçılması problemi, gelen atomun hedef moleküle (BC) çarparak, onu bir başlangıç kuantum durumundan (v,j) , uyarılmış bir kuantum durumuna (v',j') geçişine sebep olmasından ibarettir.

Elektronlar ve çekirdeklerin oluşturduğu potansiyel enerji yüzeyi üzerinde sadece çekirdeklerin hareketleri için zamana bağlı Schrödinger denklemi Jacobi koordinatları cinsinden,

$$\hat{H}\Psi(R,r,t) = i\hbar \frac{\partial \Psi(R,r,t)}{\partial t} \quad (3.1)$$

olarak verilir. Kütle merkezinin hareketi ihmal edildikten sonra kuantum mekaniksel toplam enerji ifadesi

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla_R^2 - \frac{\hbar^2}{2\mu'} \nabla_r^2 + V(R,r) \quad (3.2)$$

şeklinde olur. Burada ∇^2 Laplace operatörü ve μ' ve μ indirgenmiş kütleler olup

$$\mu' = \frac{m_B m_C}{m_B + m_C} \quad \text{ve} \quad \mu = \frac{m_A (m_B + m_C)}{m_A + m_B + m_C} \quad (3.3)$$

ifadeleriyle verilir. Cisim merkezli referans sisteminde ilgili koordinatlar (R,r,γ) ve cisim merkezli referans sisteminin uzay merkezli referans sistemine göre dönmesini

tanımlayan (ϕ, θ, δ) Euler açılarıdır. Cisim merkezli referans sisteminde R özel olarak z eksenine paralel ve iki atomlu molekül x - z düzleminde seçilebilir. γ , R ve r uzaklıkları arasındaki açı olmak üzere, uzay merkezli koordinat sistemindeki dalga fonksiyonu ile cisim merkezli koordinat sistemindeki dalga fonksiyonları arasındaki dönüşüm Wigner dönüşüm matrisi ($D_{K,M}^J$) yardımıyla

$$\Psi^{JM}(R, r, \gamma, \theta, \phi, \delta, t) = \frac{1}{Rr} \sum_{K=-J}^J \left(\frac{2J+1}{8\pi^2} \right)^{1/2} \psi_K^J(R, r, \gamma, t) D_{K,M}^J(\phi, \theta, \delta) \quad (3.4)$$

şeklinde yazılabilir. Burada M , toplam açısal momentum operatörünün (J) uzay merkezli z eksenindeki izdüşümüdür. K ise j 'nin (aynı zamanda J) cisim merkezli z eksenindeki izdüşümüdür. Cisim merkezli koordinat sistemindeki toplam Hamiltonyen operatörü Jacobi koordinatları cinsinden

$$\hat{H} = -\frac{\eta^2}{2\mu} \frac{\partial^2}{\partial R^2} - \frac{\eta^2}{2\mu'} \frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{1}{2} \left(\frac{1}{\mu R^2} + \frac{1}{\mu' r^2} \right) \mathbf{j}^2 + \frac{1}{2\mu R^2} [J^2 - 2J_z j_z - J_+ j_- - J_- j_+] + V(R, r, \gamma) \quad (3.5)$$

şeklini alır. Burada j iki atomlu molekülün dönme açısal operatörüdür. J_z ve j_z toplam açısal momentum operatörü J ve j nin cisim merkezli kordinat sistemine z eksenindeki izdüşümüdür. $[J^2 - 2J_z j_z - J_+ j_- - J_- j_+]$ ifadesi merkezcil çiftlenim ifadesi olarak adlandırılır. Cisim merkezli koordinat sisteminde z eksenini R koordinatına paralel seçildiği için yörünge açısal momentum kuantum sayısının z eksenine izdüşümü sıfır olur. Böylece hem J_z hem de j_z operatörlerinin özdeğerleri ηK olur. Burada K ya 'helicity' açısal momentum kuantum sayısı denir. Denklem 3.5 deki (+) ve (-) indisleri yükseltme ve alçaltma operatörlerini gösterir. Bu tez çalışmasında toplam açısal

momentum kuantum sayısı $J=0$ olarak alınırsa denklem 3.5 deki merkezci terim ifadesi sıfır olur. Denklem 3.5 yeniden düzenlenirse

$$\hat{H} = -\frac{\eta^2}{2\mu} \frac{\partial^2}{\partial R^2} - \frac{\eta^2}{2\mu'} \frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{1}{2} \left(\frac{1}{\mu R^2} + \frac{1}{\mu' r^2} \right) \mathbf{J}^2 + V(R, r, \gamma) \quad (3.6)$$

İfadesi elde edilir. Denklem 3.6 da verilen Hamiltonyen operatörünün verildiği şekliyle kullanılması kinetik enerji operatörünün dalga fonksiyonu üzerindeki etkisinin hesaplanması için defalarca tekrarlanan Fourier ve ters Fourier dönüşümlerini gerektirir. Bu işlem zamana bağlı kuantum dinamiğinin nümerik uygulamalarında oldukça çok zaman almaktadır. Denklem 3.6 ya $V(R=\infty, r, \gamma=180^\circ)$ ifadesi eklenir çıkartılırsa,

$$\begin{aligned} \hat{H} &= -\frac{\eta^2}{2\mu} \frac{\partial^2}{\partial R^2} - \frac{\eta^2 j^2}{2\mu R^2} + V(R, r, \gamma) \\ &\quad - V(R=\infty, r, \gamma=180^\circ) - \frac{\eta^2}{2\mu'} \frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{\eta^2 j^2}{2\mu' r^2} + V(R=\infty, r, \gamma=180^\circ) \\ &= -\frac{\eta^2}{2\mu} \frac{\partial^2}{\partial R^2} + \frac{\eta^2 j^2}{2\mu R^2} + U(R, r, \gamma) + H_{BC}(r) \end{aligned} \quad (3.7)$$

elde edilir. Burada $H_{BC}(r)$ iki atomlu molekül için Hamiltonyen operatörü olup $U(R, r, \gamma) = V(R, r, \gamma) - V(R=\infty, r, \gamma=180^\circ)$ dir. Zamana bağlı Schrödinger denkleminin çözümü,

$$\begin{aligned} \psi(R, r, \gamma, t) &= \exp\left(\frac{-iHt}{\eta}\right) \psi(R, r, \gamma, t=0) \\ &= e^{-\frac{i}{\hbar}(\frac{\Delta E}{2} + V_{\min})t} \sum_{n=0}^N (2 - \delta_{no}) \alpha J_n \left(\frac{\Delta E t}{2\eta}\right) C_n(-iH_{norm}) \varphi(R, r, \gamma, t=0) \end{aligned} \quad (3.8)$$

şeklinde verilir[11]. Burada $\psi(R,r,\gamma,t=0)$ başlangıç dalga fonksiyonu $C_n(x)$ kompleks Chebychev polinomları, $J_n(x)$ Bessel fonksiyonları ve ΔE normalize edilmemiş Hamiltonyen operatörünün enerji spektrumunun aralığıdır. Başlangıç dalga fonksiyonu A atomunun öteleme hareketini temsil eden bir bileşen ve hedef molekülün titreşim ve dönme hareketlerini tanımlayan bileşenlerden oluşup

$$\psi(R,r,\gamma,t=0) = e^{-ik(R-R_0)} e^{-\sigma(R-R_0)^2} \phi_{ij}(r) P_j(\cos\gamma) \quad (3.9)$$

şeklinde verilir. Burada $e^{-\sigma(R-R_0)^2}$ öteleme hareketini, $\phi_{ij}(r)$ titreşim hareketi ve $P_j(\cos\gamma)$ ise dönme hareketini temsil eder. σ dalga fonksiyonunun genişlik parametresi ve R_0 dalga fonksiyonunun başlangıç noktasını tanımlar. İki atomun titreşim özfonksiyonları zamandan bağımsız Schrödinger denkleminin çözülmesiyle

$$\left(-\frac{\eta^2}{2\mu} \frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{\eta^2}{2\mu r^2} j(j+1) + V(r)\right) \phi_{ij}(r) = \varepsilon_{ij} \phi_{ij}(r) \quad (3.10)$$

elde edilir. Denklem 3.10 Fourier Grid Hamiltonyen metodu kullanılarak çözülebilir[14]. Bu metodun kullanılmasıyla iki atomlu molekül için öz vektörler ve özdeğerler elde edilir. Elde edilen özvektörler kullanılarak

$$\sum_{\beta=1}^N \zeta_{\alpha,\beta} - r_i \delta_{\alpha,\beta} c_{i,\beta} = 0 \quad (3.11)$$

Kesikli Değişken Gösterim (DVR) grid noktaları (3.11) denkleminin çözümünden elde edilir. Burada,

$$\zeta_{\alpha,\beta} = \int_{-\infty}^{\infty} \phi_{\alpha} r \phi_{\beta} dr \quad (3.12)$$

denklemini çözülerek titreşim dalga fonksiyonu hesaplanır. Bu durumda r operatörünün DVR uzayındaki baz fonksiyonları

$$X_i = \sum_{\beta=1}^N c_{i,\beta} \phi_{\beta}(r) \quad (3.13)$$

olmak üzere H_{BC} operatörünün bu uzaydaki özdeğerleri

$$H_{BC}^{DVR} = \langle X_i | H_{BC} | X_j \rangle \quad (3.14)$$

ifadesiyle bulunur. Bu denklem çözülerek enerji özdeğerler matrisi hesaplanmaktadır. Böylece H_{BC}^{DVR} operatörünün dalga fonksiyonu üzerindeki etkisini hesaplamak için elde edilen özdeğerler matrisi dalga fonksiyonu ile doğrudan skaler çarpılır.

Hamiltonyen operatörünün dalga fonksiyonu üzerindeki etkisi şu şekilde yapılır: Potansiyel enerji koordinat uzayında skaler bir çarpım operatörüdür. Bu nedenle potansiyel enerji operatörünün dalga fonksiyonu üzerindeki etkisi, dalga fonksiyonu ile koordinat uzayındaki potansiyelin çarpımından ibarettir.

$$[U\phi]_{lmi} = \{U(R_m, r_n, \gamma_l)\phi_{lmi}\} \quad (3.15)$$

Radyal ve açısal kinetik enerji operatörleri koordinat uzayında farklı operatörlerdir. Radyal kinetik enerji operatörü momentum uzayında skaler bir çarpım operatörüdür[11]. Bu nedenle, fourier dönüşüm tekniğini kullanılarak dalga fonksiyonu koordinat uzayından momentum uzayına dönüştürülerek, momentum uzayında radyal kinetik enerjinin beklenen değeriyle çarpıldıktan sonra ters fourier dönüşümüyle koordinat uzayına dönüştürülür. Bu işlem R koordinatı boyunca

$$\frac{\eta^2}{2\mu} \frac{\partial^2}{\partial R^2} \phi_{mnl} = \frac{\eta^2}{2\mu} \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \sum_m e^{(ik_m R_m)} k_m^2 \left[\frac{1}{\sqrt{2\pi}} \sum_m e^{(-ik_m R_m)} \phi_{mnl} \Delta R \right] \Delta k \quad (3.16)$$

şeklinde yapılır. Açılal kinetik enerjinin etkisini hesaplamak için dalga fonksiyonu bir T birim matrisiyle açılal uzaydan j –uzayına dönüştürülür. T matrisinin eleman sayısı $N=j_{\max}+1$ dir. Burada j_{\max} , j dönme açılal momentum kuantum sayısının maksimum değeridir. T matrisi ise

$$T_{j,l} = \omega_l^{1/2} P_j(\cos \gamma_l) \quad (3.17)$$

ile verilir. Dalga fonksiyonu j uzayına dönüştürüldükten sonra açılal kinetik enerjinin skaler olan değeri $\left[\frac{\eta^2 j(j+1)}{2I} \right]$ ile çarpılır ve tekrar geri açılal uzaya dönüştürülür. Bu işlem T matrisinin Hermityen eşleniği olan T^+ matrisi yardımı ile yapılır. Bu işlem tek bir ifade ile

$$\left[\frac{\eta^2}{2I} j^2 \phi \right]_{mnl'} = \sum_{ij} \{ T_{l',j}^+ \frac{j(j+1)}{2I} T_{j,l} \phi_{mnl} \} = \sum_l \{ \sum_j T_{l',j}^+ \frac{j(j+1)}{2I} T_{j,l} \} \phi_{mnl} \quad (3.18)$$

şeklinde de ifade edilebilir. Burada $I=\mu R^2$ dir. Denklem 3.7 de verilen Hamiltonyen operatörünün dalga fonksiyonu üzerindeki etkisi, dalga fonksiyonu tamamen etkileşme bölgesini terk edinceye kadar her bir zaman adımında işlem yapılır. Atom-iki atom inelastik saçılma problemlerinin nümerik uygulamalarında başlangıç dalga paketi asimptotik bölgede seçilir ve potansiyel enerji yüzeyi üzerinde güçlü etkileşme bölgesine doğru yayılımı sağlar. Bu çalışmada bireysel kuantum seviyeleri arasındaki saçılma ihtimaliyetlerinin hesaplanması amaçlanmaktadır. Bu nedenle, etkileşme bölgesinden geri dönen dalga paketinin asimptotik bölgenin uygun bir yerinde analiz

edilmesi gerekmektedir. Asimptotik bölgede dalga fonksiyonu normalize edilmiş Legendre polinomları cinsinden

$$\psi(R, r, \gamma, t) = \sum_j \xi_j(R, r, t) \hat{P}_j(\gamma) \quad (3.19)$$

olarak verilir. Bu açılım katsayıları

$$\xi_j(R, r, t) = \sum_{j'} \psi(R, r, \gamma_1, t) \hat{P}_{j'}(\gamma_1) \omega_1 \quad (3.20)$$

ifadesi şeklinde yazılabilir. Bu açılımın grid noktaları üzerindeki gösterimi

$$\xi_j(R, r, t) = \sum_{j'} \phi(R, r, \gamma_1, t) P_{j'}(\gamma_1) (\omega_1)^{1/2} \quad (3.21)$$

olarak tanımlanır. Bu açılım katsayıları $R=R_\infty$ noktasında her bir zaman adımı için analiz edilir. Her bir ürün kuantum durumu için zamana bağlı katsayılar

$$C_{\nu_j}(R_\infty, t) = \int_{r=0}^{\infty} \xi_j(R_\infty, r, t) \phi_{\nu_j}(r) dr \quad (3.22)$$

olarak hesaplanır. Bu zamana bağlı katsayıların Fourier dönüşümü enerjiye bağlı genlikleri

$$A_{\nu_j}(R_\infty, E) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} e^{iEt/\hbar} C_{\nu_j}(R_\infty, t) dt \quad (3.23)$$

verir. Başlangıç kuantum durumundan ürün molekülün uyarılmış kuantum durumlarına geçiş olasılıkları başlangıç dalga fonksiyonu ile saçılan dalga fonksiyonun karşılaştırılması sonucu

$$P_{j\nu, \nu'j'}(E) = |S_{j\nu, \nu'j'}|^2 = \frac{\eta^2}{\mu\mu'} k_{\nu'j'} k_{j\nu} \left| \frac{A_{\nu'j'}(E)}{f(k)} \right|^2 \quad (3.24)$$

elde edilir. Burada E toplam enerjidir. $k_{j\nu}$ dalga vektörü olup

$$k_{j\nu} = \left[\frac{2\mu(E - \varepsilon_{j\nu})}{\eta^2} \right]^{1/2} \quad (3.25)$$

ifadesiyle verilir.

4. SONUÇ VE TARTIŞMA

Bu bölümde, yukarıda verilen zamana bağlı kuantum dalga paketi metodu üç boyutta $\text{He}+\text{H}_2^+(v,j)\rightarrow\text{He}+\text{H}_2^+(v',j')$ inelastik saçılma problemine uygulandı. Bireysel kuantum seviyeleri arasındaki geçiş olasılıkları detaylı olarak incelenmiştir. Bir kimyasal reaksiyonun kuantum mekaniksel olarak anlaşılabilmesi için potansiyel enerji yüzeyinin bazı topografik özelliklerinin bilinmesi gerekir. $\text{He}+\text{H}_2^+$ için ab initio potansiyel enerji yüzeyi ilk olarak Maiti ve diğerleri tarafından kullanılmıştır[19]. Koliner konfigürasyonda potansiyel enerji yüzeyi 0.36eV luk bir potansiyel kuyusuna sahiptir. Potansiyel enerji yüzeyinin üç boyutlu ve kontur çizimi $\text{He}-\text{H}_2^+(\text{R})$ ve $\text{H}-\text{H}(\text{r})$ mesafelerinin bir fonksiyonu olarak şekil 4.1 de verilmiştir. Şekilde iki vektör arasındaki açı 180° de sabit tutulmuştur. Potansiyel enerji yüzeyi $v=0, j=0\rightarrow v'=0, j'=0$ durumu için termo nötraldir. Burada önemli noktalardan birisi potansiyel enerji yüzeyinin reaktif kanalında açık olmasıdır. Bundan dolayı, $\text{He}+\text{H}_2^+$ tamamen inelastik bir sistem değildir. Bir miktar akının reaktif kanala geçip reaktif saçılmaya yol açması ihtimali vardır. Ancak, potansiyel enerji yüzeyi büyük oranda iticidir. Dolayısıyla akının büyük kesrinin inelastik saçılmaya sebep olması beklenmektedir.

Nümerik uygulamada kullanılan parametreler (grid parametreleri) Tablo 4.1 de verilmiştir. Tablodan görülebileceği gibi zamana bağlı yayılımda kullanılan koordinat aralığı $\text{He}-\text{H}_2^+$ yönünde 2.56-41.69 a.b ve $\text{H}-\text{H}$ yönünde 0.63-8.52 a.b olarak alındı. Grid noktalarının sayısı ise sırasıyla 512 ve 64 alındı. Dalga fonksiyonunun açılımında kullanılan maksimum dönme kuantum sayısı (j_{max}) 40 olarak alındı. (j_{max}) 'in bu değeri dalga fonksiyonunun kapsadığı en yüksek enerji değerinde bile çok kapalı kanalı ihtiva etmektedir.

Başlangıç dalga fonksiyonu $\text{He}-\text{H}_2^+$ mesafesinin 25.64 a.b. lik değerine yerleştirildi ve giriş kanalı boyunca 1.08 eV luk bir kinetik enerji verildi. Dalga fonksiyonu 0.6-1.2 eV luk bir enerji aralığına sahiptir. Bu enerji aralığı dalga fonksiyonunun merkezine (anlamli kısmına) karşılık gelen kısımdır. Şekil 4.2 çeşitli

Tablo 4.1. Grid parametreleri

Grid Parametreleri		
Değişken	Değer	Tanımlama
J_{\max}	40	j nin maksimum değeri
J_0	0,1	Başlangıç dönme kuantum sayısı
ν_0	0	Başlangıç titreşim kuantum sayısı
N_R	512	R gridi üzerindeki noktaların sayısı
R_{\min}	2.56 a.b.	R gridinin minimum değeri
R_{\max}	41.69 a.b.	R gridinin maksimum değeri
N_r	64	r gridi üzerindeki noktaların sayısı
r_{\min}	0.63 a.b.	r gridinin minimum değeri
r_{\max}	8.52 a.b.	r gridinin maksimum değeri
σ	0.89 a.b.	Dalga paketinin genişliği
R_{anal}	32.07 a.b.	Analiz çizgisinin yerleştirildiği mesafe
R_{damp}	35.9 a.b.	Damping potansiyelinin yerleştirildiği mesafe
E_0	1.08eV	Dalga paketinin başlangıç kinetik enerjisi
R_0	25.64 a.b.	t=0 anında dalga paketinin yerleştirildiği nokta
Δt	1.18 fs	Zaman adımı
T	3147 fs	Toplam yayılım zamanı

zaman adımlarında dalga fonksiyonunun potansiyel enerji yüzeyi üzerinde yayılımını göstermektedir. Şekilde, açıkça dalga fonksiyonunun küçük bir kesrinin reaktif kanala ulaştığını ve büyük bir kesrinde güçlü etkileşme bölgesinden geriye yansıyor inelastik

saçılmaya yol açtığı görülebilir. Zamana bağlı yayılımda 1.18fs lik bir zaman adımı kullanıldı. He-H₂⁺ mesafesinin 32.07 a.b lik değerinde bir analiz çizgisi seçildi. Her bir zaman adımında bu analiz çizgisine ulaşan dalga fonksiyonunun ürün molekülün titreşim ve dönme öz fonksiyonları üzerindeki izdüşümü alınarak zamana bağlı katsayılar hesaplandı. Zamana bağlı katsayıların Fourier dönüşümleri alınarak enerjiye bağlı genlikleri hesaplandı. Enerjiye bağlı genliklerden de kuantum seviyeleri arasındaki geçiş olasılıkları hesaplandı.

Bütün dalga fonksiyonu etkileşme bölgesini terk edinceye kadar zamana bağlı yayılıma devam edildi. Bunun için yaklaşık olarak 3147 fs lik bir yayılım zamanı gerekti. Güçlü etkileşme bölgesinden geri yansıyan dalga fonksiyonu analiz edildikten sonra koordinat aralığının sonuna(gridin sonuna) ulaşip oradan geri yansıyarak orijinal sonuçları bozabilir. Bunu engellemek için koordinat aralığının sonuna

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

ile verilen bir kompleks yok edici(damping) potansiyeli yerleştirildi[20]. Potansiyel parametreleri öyle ayarlandı ki en yüksek kinetik enerjili bileşen bile grid sonlarına ulaşmadan yok edilsin .

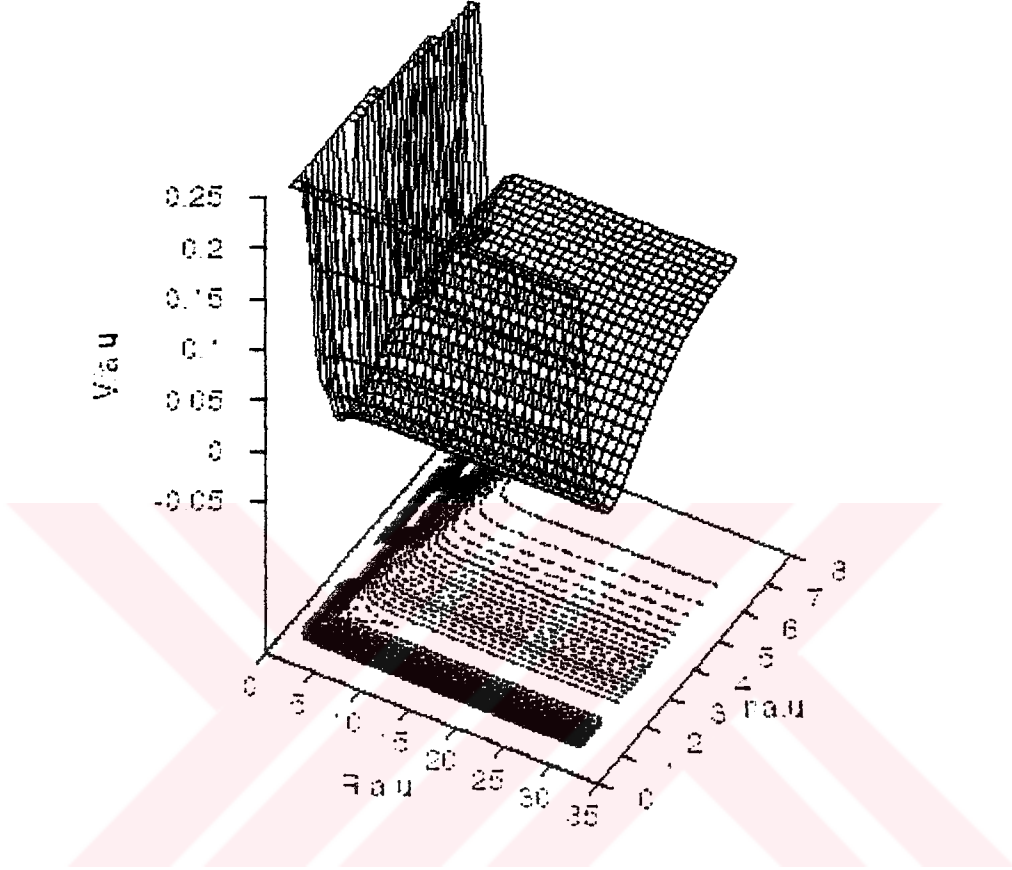
Şekil 4.3 ve 4.4 sırasıyla j=0, j=1 için He +H₂⁺(v=0,j)→He+H₂⁺(v '=0,j') geçiş olasılıklarını göstermektedir. Şekilden görülebileceği gibi geçiş olasılıkları hemen hemen aynı temel yapıyı göstermektedir. Geçiş olasılıklarında parite seçim kuralına uyulduğu gözlenmektedir. Reaksiyon için potansiyel enerji yüzeyinin He+H₂⁺ kanalında bir bariyere sahip olmaması veya güçlü etkileşme bölgesinde kuyu derinliğinin küçük olması geçiş olasılıklarının rezonans yapı sergilememesine sebep olmaktadır. Geçiş olasılıklarının rezonans yapılarını göstermesi potansiyel enerji yüzeyinin büyük bir kuyu derinliğine sahip olması gerekir. Şekil 4.3 te j=0 den j' =2 geçiş bir eşik davranışı gösterirken diğer bütün geçişler eşik davranışı göstermemiştir.

Şekil 4.5 ve 4.6 sabit bir enerji değerinde geçiş olasılıklarının ürün molekülün dönme kuantum sayısına göre değişim grafikleri görülmektedir. Ürün molekülün kuantum durum dağılımı reaksiyonu anlamak açısından oldukça önemlidir. Ürün molekülün dönme kuantum durum dağılımı tek-çift parite seçim kuralına uyduğu şekillerden açıkça görülmektedir. $j=0$ dönme kuantum durumundan tek değerli j' kuantum seviyelerine olan geçiş olasılıkları sıfırdır. Benzer şekilde $j=1$ başlangıç kuantum seviyesinden çift değerli j' kuantum seviyelerine geçiş olasılıkları sıfırdır. Her iki şekilden de görülebileceği gibi geçiş olasılıkları, ürün molekülün dönme kuantum sayısının artmasıyla azalmaktadır.

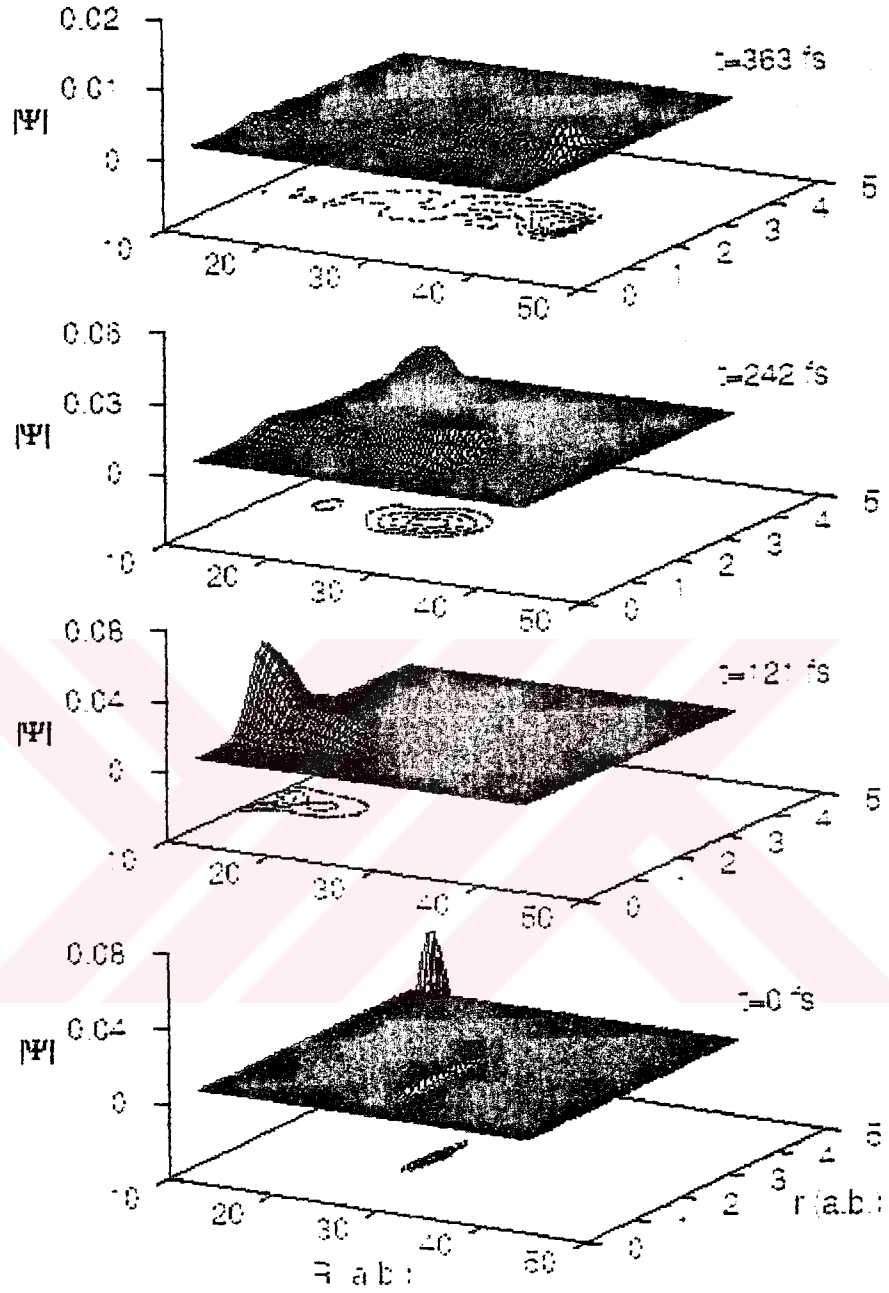
Şekil 4.7 ve 4.8 sırasıyla $v=0, j=0$ ve 1 başlangıç kuantum durumlarından bütün ürün dönme kuantum durumları üzerinden toplamış geçiş olasılıklarını göstermektedir. Bu şekillerden açık olarak geçiş olasılıklarının ürün molekülün titreşim kuantum sayılarına bağlı olmadığı görülmektedir.

Şekil 4.9 ve 4.10 da $v=0, j=0,1$ başlangıç kuantum durumlarından ürün molekülün bütün dönme ve titreşim kuantum durumlarına toplam geçiş olasılığı görülmektedir. Burada toplam geçiş olasılıklarının 1 olması beklenmektedir. Fakat bu sistem için reaktif kanalın açık olması bir kısım akının bu kanala doğru gideceği ve reaktif saçılmaya neden olacağı demektir. Şekil 4.10'da ürün molekülün bütün dönme ve titreşim kuantum durumlarına toplam geçiş olasılığı 1'den küçük olduğu görülmektedir. Bu durum bir kısım dalga fonksiyonunun reaktif kanalına doğru yayıldığı anlamına gelir.

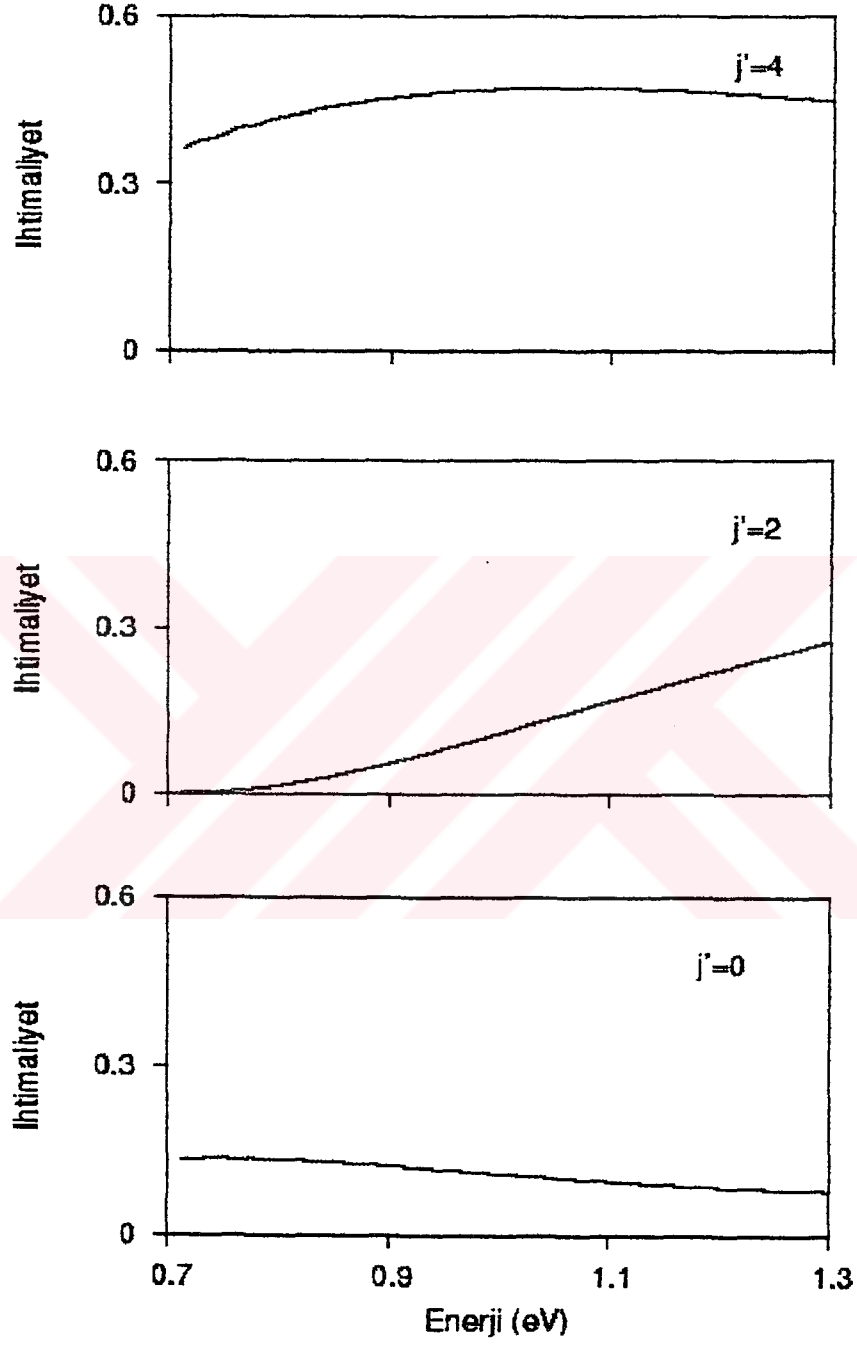
Sonuç olarak burada verilen zamana bağlı kuantum metodu, herhangi bir başlangıç kuantum durumundan bütün uyarılmış kuantum durumlarına geçiş olasılığı zamana bağlı Schrödinger denkleminin bir tek çözümünden elde edilmiştir.



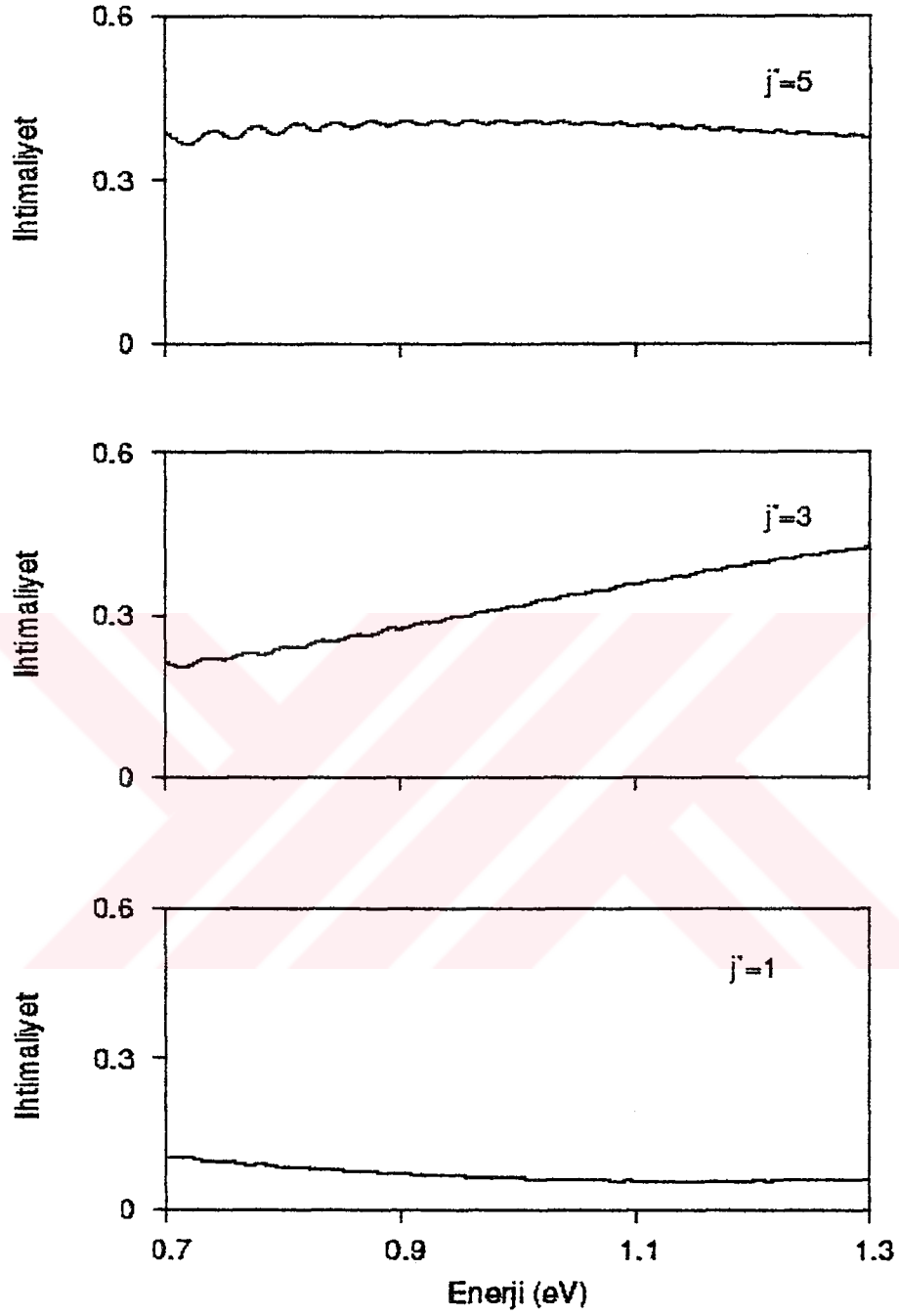
Şekil 4.1. He-H₂⁺ Sisteminin potansiyel enerji yüzeyinin üç boyutlu ve kontür çizimi.



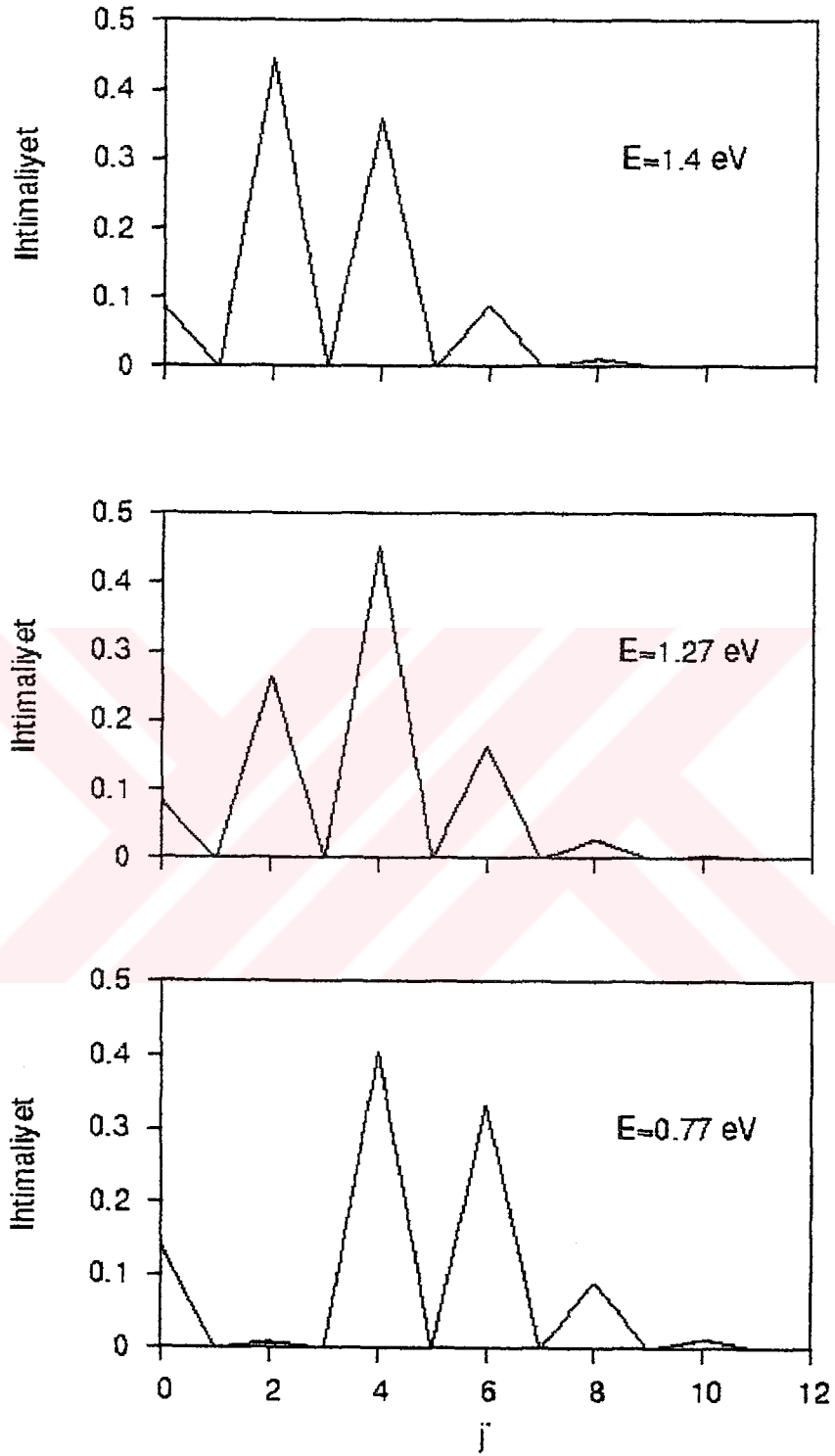
Şekil 4.2. Dalga fonksiyonunun zamanla yayılımı



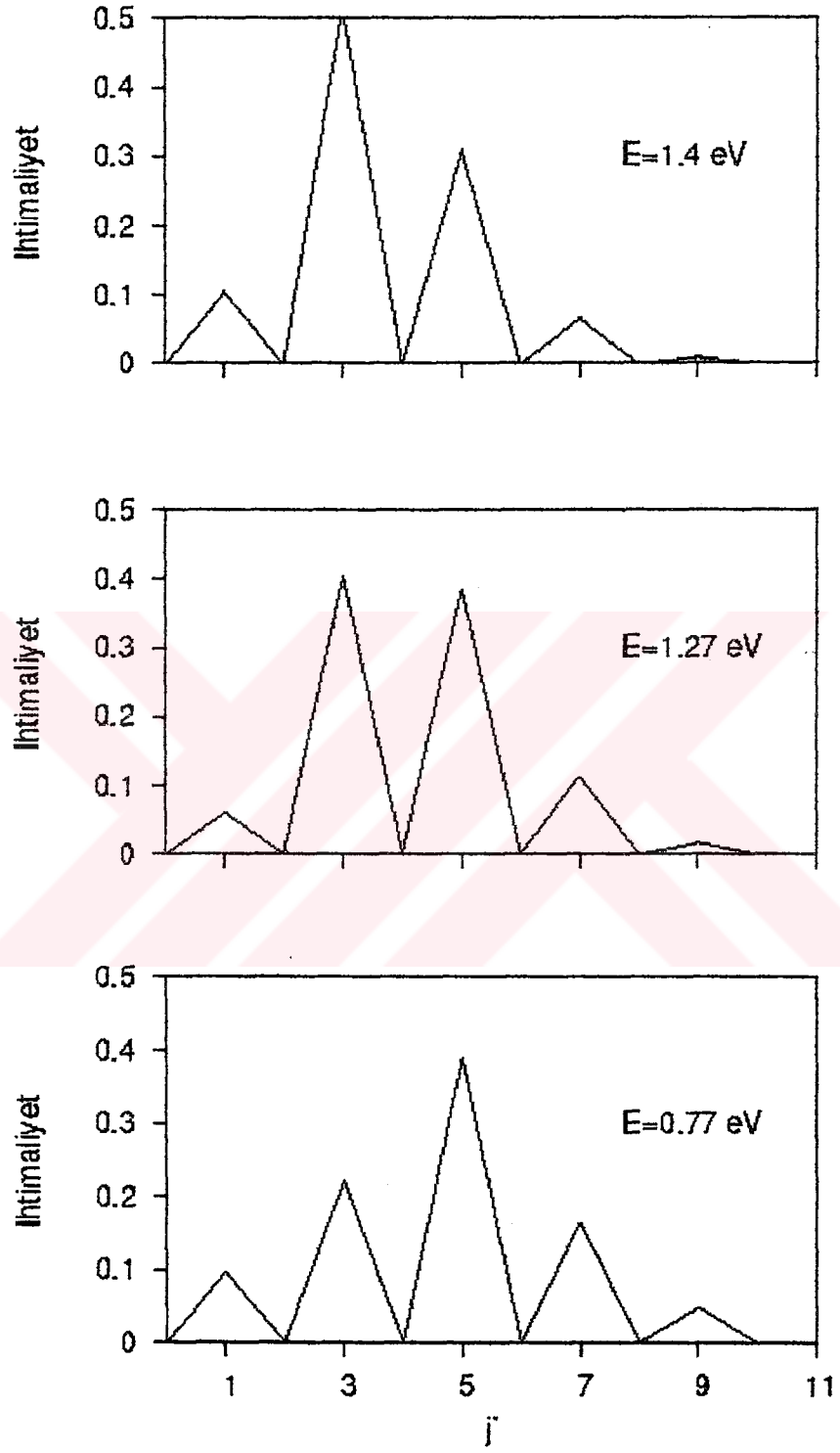
Şekil 4.3. $v=0, j=0$ başlangıç kuantum durumundan uyarılmış dönme kuantum durumlarına geçiş olasılıkları.



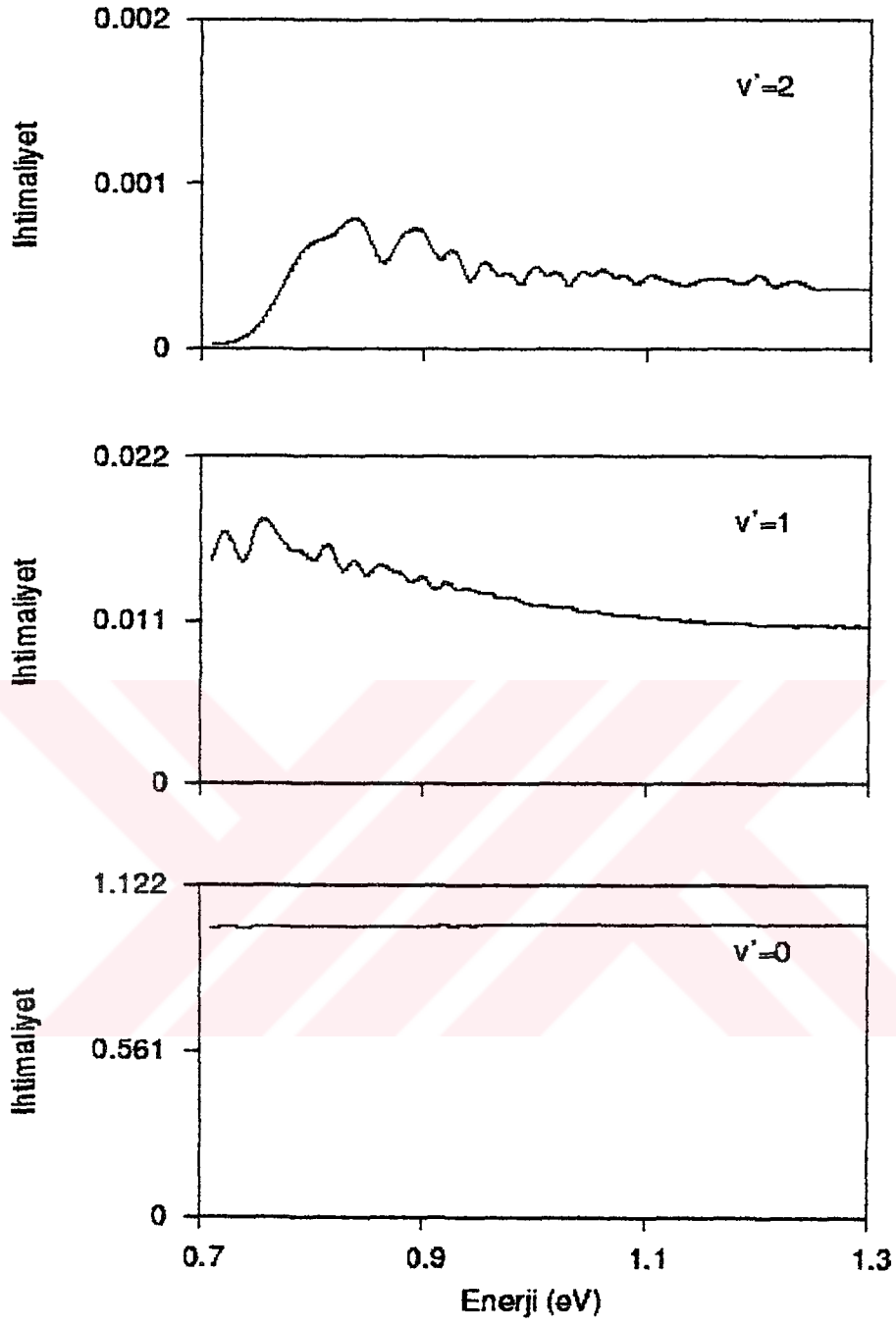
Şekil 4.4. $v=0, j=1$ başlangıç kuantum durumundan uyarılmış dönme kuantum durumlarına geçiş olasılıkları.



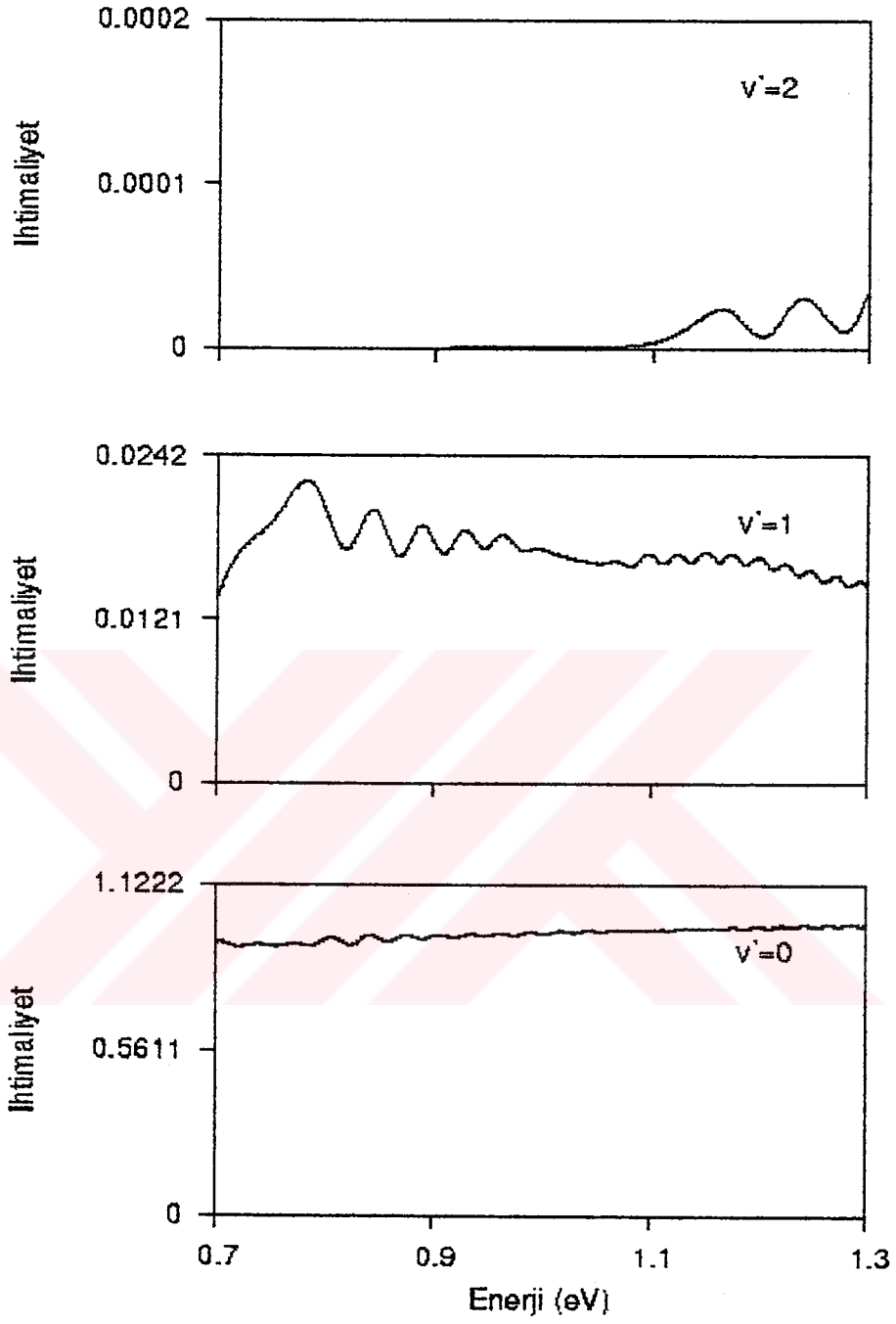
Şekil 4.5. $v=0, j=0$ kuantum durumu için geçiş olasılıklarının ürün molekülün dönme kuantum durumlarına göre değişimi..



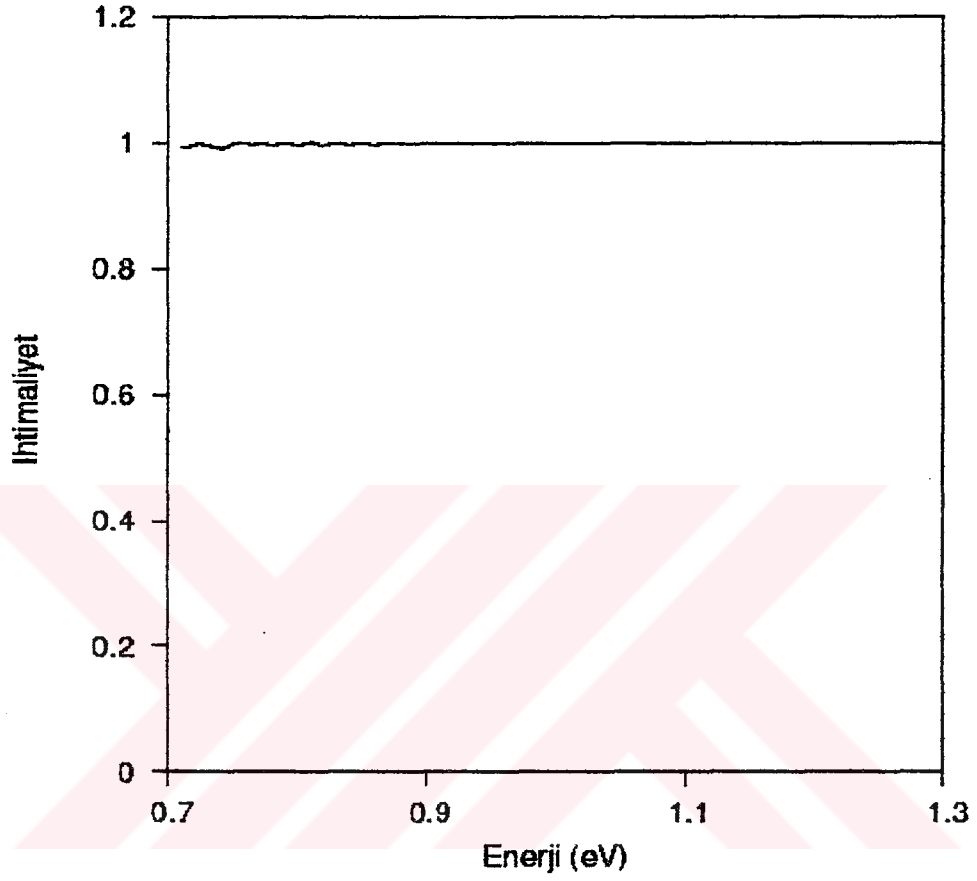
Şekil 4.6. $v=0, j=1$ kuantum durumu için geçiş olasılıklarının ürün molekülün dönme kuantum durumlarına göre değişimi.



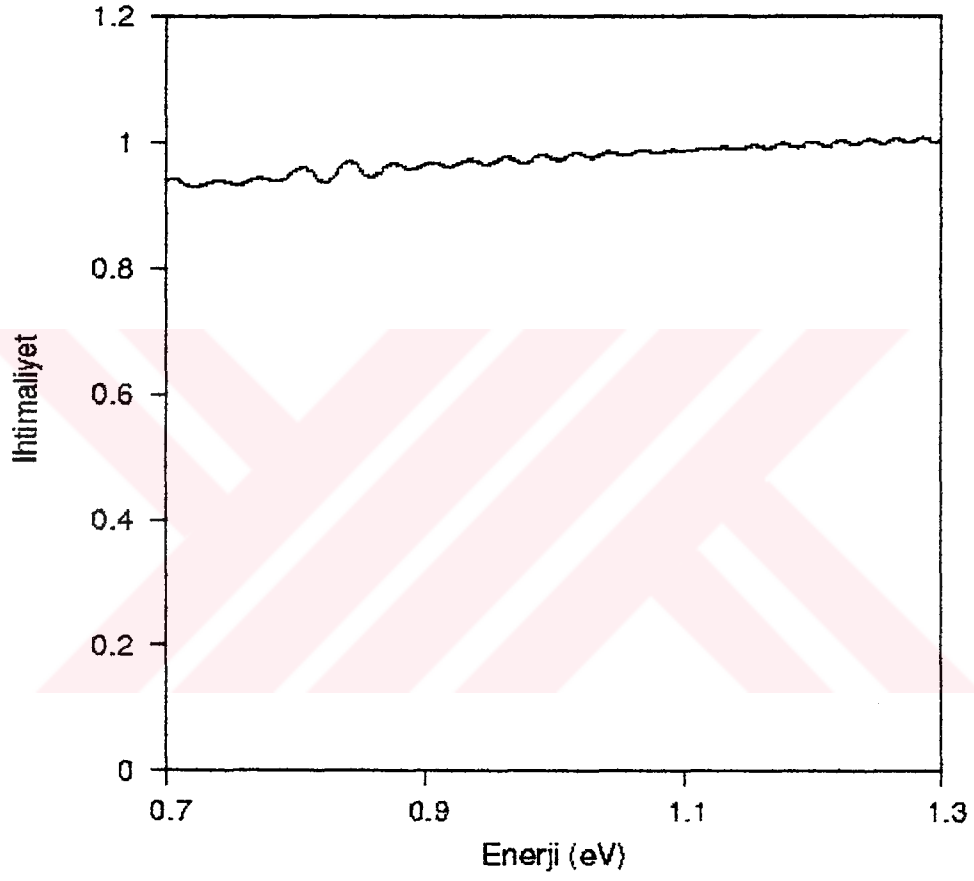
Şekil 4.7. $v=0, j=0$ başlangıç kuantum durumundan ürün molekülün bütün dönme kuantum durumlarına geçiş için toplam geçiş olasılıkları.



Şekil 4.8. $v=0, j=1$ başlangıç kuantum durumundan ürün molekülün bütün dönme kuantum durumlarına geçiş için toplam geçiş olasılıkları.



Şekil 4.9. $v=0, j=0$ başlangıç kuantum durumundan ürün molekülün bütün dönme ve titreşim kuantum durumlarına geçiş olasılığı.



Şekil 4.10. $v=0, j=1$ başlangıç kuantum durumundan ürün molekülün bütün dönme ve titreşim kuantum durumlarına geçiş olasılığı.

KAYNAKLAR

- [1] ZEWAIL, A.H., (2000), Femtochemistry; Atomic Scale Dynamics of the Chemical Bind, J. Phy. Chem. A, 104, 5660.
- [2] ZEWAIL, A.H., (1988), Laser Femtochemistry, Science, 242, 1645.
- [3] GORDON, R.G., (1971), Quantum Scattering Using Piecewise Analytical Solutions, Methods in Comp. Phys., 10, 81.
- [4] BAER, M., (1985), The General Theory of Reactive Scattering: The Differential Equation Approach, Theory of Chemical Reaction Dynamics, Vol I, Boca Raton, Florida, 25.
- [5] KOSLOFF, R., (1988), Time – Dependent Quantum Mechanical Methods For Molecular Dynamics, J.Chem. Phys., 52, 35.
- [6] AŞKAR, A. Ve ÇAKMAK, C.S., (1978), Explicit Integration for The Time – Dependent Schrödinger Equation for Collision Problems, J.Chem. Phys., 68, 2794.
- [7] FEIT, M.D., FLECK, J.A. ve STEIGER, A., (1982), Solution of the Schrödinger Equation by a Spectral Method, J.Comp. Phys., 47, 412.
- [8] GÖĞTAŞ, F.,(1995), Time – Dependent Quantum Dynamics of Reactive Scattering: LiFH, Bristol University, Doktora Tezi.

- [9] McCullough, E.A. ve Wyatt, R.E., (1969), Time – Dependent Quantum Mechanical Approach to Reactive Scattering J. Chem. Phys., 51, 1253.
- [10] KOSLOFF, D., Kosloff, R., (1983), A Fourier Method Solution for The Time – Dependent Schrödinger Equation as a Tool in Molecular Dynamics, J. Comput. Phys., 52, 35.
- [11] TAL-EZER, H. Ve KOSLOFF, R., (1984), An Accurate and Efficient Scheme for Propagating The Time Dependent Schrödinger Equation, J.Chem. Phys., 81, 3967.
- [12] BULUT, Niyazi, (2002), Üç Boyutta Atom- İki Atom Reaktif Saçılma Probleminin Kuantum Dalga Paketi Metodu İle İncelenmesi, Doktora Tezi, F.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, Elazığ.
- [13] LEFORESTIER, C., BISSELING, R., CERJAN, C., FEIT, M.D., FRIESNER, R., GULDBERG, A., HAMMERICH, A., JOLICARD, G., KARRLEIN, W., Comprasion of Different Propagation Schemes for The Time – Dependent Schrödinger Equation, J.Comput. Phys., 94, 128.
- [14] BALINTI – KURTI, G.G., GÖĞTAŞ, F., MORT, S.P., OFFER, A.R., LAGANA, A. Ve GARVASI, O., (1993), A Comparision 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.

- [15] AKPINAR, SİNAN, (2001) , İnelastik Saçılmanın Zamana Bağlı Kuantum Dinamiği, Doktora Tezi, F.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, Elazığ.
- [16] MURELL, J.N., CARTER, S., FARANTOS, S.C., HUXLEY, P., and VARANDAS A.J., (1984), Molecular Potential Energy Functions, John Wiley & Sons, New York.
- [17] HIRST, DAVID M., (1985), Potential Energy Surfaces: Molecular Structure and Reaction Dynamics, Taylor & Francis, London and Philadelphia.
- [18] SCHATZ, GEORGE C. AND RATNER, MARK A., (2001), Quantum Mechanics in Chemistry, Dover Publications, Inc, Mineola, New York.
- [19] MAITI B. and SATHYAMURTHY N., (2000) , Bound and quasibound states of HeH_2^+ and its isotopomers Chem Phys. Lett. 345, 461.
- [20] Vibok, A. Ve Balint-Kurti, G.G., (1992), The Parametrisation of Complex Damping Potentials, J. Chem. Phys., 96, 7615

ÖZGEÇMİŞ

Rukiye TUTUK

Fırat Üniversitesi
Fen-Edebiyat Fakültesi
Fizik Bölümü
ELAZIĞ

Kişisel Bilgiler :

Doğum Tarihi : 21.09.1974
Doğum Yeri : Malatya
Uyruğu : T.C.
Medeni Hali : Bekar

Eğitim :

İlköğretim :

1981 - 1985 Malatya Hacı İbrahim Işık İlköğretim Okulu

Ortaöğretim ve Lise :

1985 - 1992 Malatya Atatürk Kız Lisesi

Lisans :

1997 - 2001 Fırat Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi Fizik Bölümü, Elazığ

Yüksek Lisans :

2002 - 2004 Fırat Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Elazığ

Tez Konusu : $He + H_2^+ (\nu, j)$ Saçılmasının Zamana Bağlı Kuantum
Dalga Paketi Metodu İle İncelenmesi

Danışman : Prof. Dr. Fahrettin GÖĞTAŞ