

T.C
FIRAT ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**ATOM MOLEKÜL ETKİLEŞMELERİNİN ZAMANDAN BAĞIMSIZ KUANTUM
METODU İLE İNCELENMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

FARUK ARSLAN

(111114102)

Anabilim Dalı: FİZİK

Programı: Atom ve Molekül Fiziği

Tezin Enstitüye Verildiği Tarih: 08/07/2013

Tezin Savunulduğu Tarih: 25/07/2013

Tez Danışmanı : Prof. Dr. Niyazi BULUT (F.Ü.)

Diğer Jüri Üyeleri: Doç. Dr. Sinan AKPINAR (F.Ü.)

Prof. Dr. Raşit ZENGİN (F.Ü.)

TEMMUZ – 2013

ÖNSÖZ

“Atom Molekül Etkileşmelerinin Zamandan Bağımsız Kuantum Metodu ile İncelenmesi” başlıklı tez çalışmamda TÜBİTAK 109T447 nolu proje kapsamında gerekli hesaplamalar TR-Grid bilgisayarları kullanılarak yapılmıştır. Tez çalışmam süresince sürekli destekte bulunan ve her konuda yardımlarını esirgemeyen çok değerli danışman hocam Prof. Dr. Niyazi BULUT ’a sonsuz şükran ve saygılarımı sunarım.

Faruk ARSLAN
ELAZIĞ - 2013

İÇİNDEKİLER

Sayfa No

ÖNSÖZ.....	II
ÖZET	IV
SUMMARY	V
ŞEKİLLER LİSTESİ.....	VI
1.GİRİŞ.....	1
1.1.Zamandan Bağımsız Kuantum Metodu.....	1
1.1.1.Kapalı Çiftlenim-Çiftlenimli Kanal (Close Coupling-Coupled Channel) Metodu	2
1.1.2.Kapalı Çiftlenim-Çiftlenimli Durum (Close Coupling-Coupled States)Yaklaşımı.....	7
2.HİPER KÜRESEL KOORDİNATLAR.....	9
3.ZAMANDAN BAĞIMSIZ KUANTUM METODU İÇİN GELİŞTİRİLEN PROGRAM:	
ABC	12
3.1.Programa genel bakış	13
4.TESİR KESİTİ	16
5.KUANTUM MEKANİKSEL REAKSİYON HIZ SABİTİ	18
6.SONUÇLAR VE TARTIŞMA	19
KAYNAKÇA.....	25
ÖZGEÇMİŞ.....	27

ÖZET

Bu tez çalışmamda zamandan bağımsız kuantum metodu kullanılarak $F + DCl$ reaksiyonu için toplam reaksiyon ihtimaliyetleri, tesir kesitleri ve reaksiyon hız sabitleri hesaplandı. Bu tür kuantum mekaniksel büyüklüklerin hesaplanması atom – molekül saçılmaları hakkında bilgi verir. Elde edilen kuantum mekaniksel sonuçlar literatürdeki ilk teorik sonuçlar olması açısından herhangi bir karşılaştırma yapılmamıştır.

SUMMARY

Investigation of atom – molecule interactions with time – independent quantum method

In this master thesis, total reaction probability, cross sections and reaction rate coefficients have been calculated for the reaction of $F + DCl$ by using a time-independent quantum method. This kind of calculation of quantum mechanical quantities gives information about atom - molecule scattering. The obtained quantities are the first theoretical results in the literature and has not been compared with any available data.

ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 1. Jacobi koordinat sistemi.	2
Şekil 2. Hiper küresel koordinatlar.	9
Şekil 3. Reaktif saçılma için zamana bağlı dalga paketi metodunun şeması (Manolopoulos, 2000).	19
Şekil 4. $F + DCl(v=0, j=0)$ reaksiyonunda $J = 0, 10, 20$ ve 30 değerleri için toplam ihtimaliyetin çarpışma enerjisine göre değişimi.	20
Şekil 5. $F + DCl(v=0, j=0)$ reaksiyonunda $J = 40, 50, 60$ ve 70 değerleri için toplam ihtimaliyetin çarpışma enerjisine göre değişimi.	21
Şekil 6. $F + DCl(v=0, j=0)$ reaksiyonunda $J = 80$ ve 90 değerleri için toplam ihtimaliyetin çarpışma enerjisine göre değişimi.	21
Şekil 7. $F + DCl(v=0, j=0)$ reaksiyonu için tüm J toplam açsal momentum kuantum sayılarında toplam ihtimaliyet ile çarpışma enerjisi değişim grafiği.	22
Şekil 8. İntegral tesir kesitinin çarpışma enerjisi değerine göre değişimi.	23
Şekil 9. Kuantum mekaniksel reaksiyon hız sabitinin mutlak sıcaklıkla değişimi.	24

1.GİRİŞ

Atomlar arasındaki bağların bozulduğu ve yeni bağların oluştuğu kimyasal reaksiyonlarda kuantum mekaniksel bilgilerin elde edilmesi, reaksiyonun oluşması ve kontrol edilmesi açısından önemlidir. Bu nedenle, atom-molekül veya molekül-molekül etkileşmelerini incelemek için çoğu zaman teorik metotlara ihtiyaç duyulmaktadır. Teorik metotlar gelişim sırasına göre Klasik, Yarı-Klasik ve Kuantum Mekaniksel Metotlar adı altında toplanabilirler.

Kimyasal reaksiyonların Klasik metot ile incelenmesinde bütün atom ve moleküllerin hareketleri (öteleme, titreşim ve dönme hareketleri) klasik mekaniğin kanunlarına göre incelenmektedir. Atom ve moleküllerin hareketleri için çeşitli başlangıç şartları dikkate alınarak Newton'un hareket denklemleri çözülmekte ve bütün başlangıç durumları üzerinde ortalama alınarak bazı fiziksel büyüklükler elde edilmektedir (Stephanie ve Chapman, 1997).

Yarı-Klasik metot ile amaç, bir takım kuantum mekaniksel özellikleri (sıfır nokta enerjisi gibi) hesaba katmak, fakat bununla birlikte klasik yörünge metodunun basit çözüm tekniğinden de faydalanmaktır. Bu nedenle, Yarı-Klasik metotta atom ya da molekülün öteleme hareketleri klasik olarak, titreşim ve dönme hareketleri ise kuantum mekaniksel olarak ele alınmaktadır (Hirst, 1985).

Tamamen kuantum mekaniksel olan saçılma problemlerinin kuantum mekaniksel teorilere dayanan metotlar ile incelenmesi gerekir. Ancak kuantum mekaniksel incelemeler genellikle bilgisayarların gelişimine paralel olarak ilerlemektedir (Goldberger ve Watson, 1964; Taylor, 1972). Atom-molekül ya da molekül-molekül saçılma problemlerini incelemek için son yıllara kadar zamandan bağımsız Schrödinger denkleminin çözümüne dayanan kuantum mekaniksel metotlar kullanılmıştır. Ancak, son yıllarda zamana bağlı Schrödinger denklemi için de çözüm algoritmaları geliştirilmiş ve çeşitli sistemler zamana bağlı kuantum metodu ile de incelenebilmektedir.

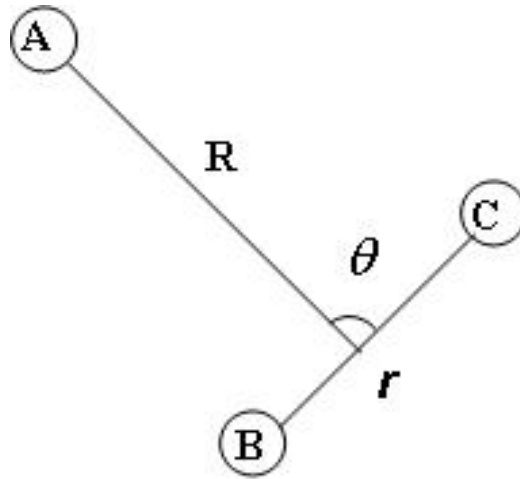
1.1.Zamandan Bağımsız Kuantum Metodu

Zamandan bağımsız Schrödinger denklemini çözmek için genel olarak iki metot geliştirilmiştir. Bunlardan ilki, Varyasyon prensibine dayanan ve matrislerin köşegen hale getirilmesini gerektiren metottur. Bu metotta, sistemin hareketini tanımlayan dalga

fonksiyonu bir baz seti cinsinden seriye açılır. Sınır şartlarının uygulanması ve Hamiltonyen matrisinin köşegen hale getirilmesi ile açılım katsayıları ve enerji öz değerleri elde edilir. Açılım katsayıları cinsinden ifade edilen dalga fonksiyonunun asimptotik davranışından saçılma genlikleri elde edilir ve bu genliklerin mutlak kareleri reaksiyon ihtimaliyetlerini verir. Fakat bu metotta, reaksiyona giren atomların kütleleri ve sayıları arttıkça daha çok baz vektörünün kullanılması gerekir. Bu ise Hamiltonyen matrisinin boyutunu artırır ve köşegen hale getirilmesini güçleştirir. Zamandan bağımsız kuantum metodunda ikinci çözüm yolu ise zamandan bağımsız Schrödinger denkleminin tekrarlanan integrasyonudur. Zamandan bağımsız Schrödinger denklemi bir sınır değer problemidir ve birçok sistem için tam olarak çözülebilmektedir (Gordon,1971; Baer,1985).

1.1.1.Kapalı Çiftlenim-Çiftlenimli Kanal (Close Coupling-Coupled Channel) Metodu

Herhangi bir A atomu ile bir BC molekülü arasındaki etkileşme problemi Jacobi koordinatları kullanılarak en iyi şekilde tanımlanabilir. Şekil 1 'de $A + BC$ sistemi için Jacobi koordinatları şematik olarak gösterilmiştir. Burada R , A atomu ile BC molekülünün kütle merkezi arasındaki uzaklığı; r , BC molekülünün atomları arasındaki mesafeyi; θ ise R ve r arasındaki açıyı göstermektedir.



Şekil 1. Jacobi koordinat sistemi.

$A + BC$ şeklindeki atom-iki atomlu molekül etkileşme problemi için toplam Hamiltonyen operatörü cisim merkezli koordinat sisteminde, Jacobi koordinatları cinsinden

$$\mathbf{H} = -\frac{1}{2mR} \frac{d^2}{dR^2} R + \frac{(\mathbf{J} - \mathbf{j})^2}{2mR^2} + \mathbf{H}_{BC} + V(R, r, q) - V_{BC}(r) \quad (1.1)$$

olarak yazılabilir. Burada m , $A+BC$ sisteminin indirgenmiş kütlesi; $\mathbf{J}$, toplam açısal momentum operatörü; V_{BC} , B ve C atomları arasındaki etkileşme potansiyelidir. $V(R, r, q)$, A atomu ile BC molekülü arasındaki etkileşmeyi temsil eder ve potansiyel enerji yüzeyi olarak da adlandırılır. $\mathbf{H}_{BC}$ ise iki atomlu BC molekülü için Hamiltonyen operatörü olup

$$\mathbf{H}_{BC} = -\frac{1}{2m_{BC}} \frac{d^2}{dr^2} + \frac{\mathbf{j}^2}{2m_{BC}r^2} + V_{BC}(r) \quad (1.2)$$

şeklinde tanımlanır. Burada m_{BC} iki atomlu BC molekülünün indirgenmiş kütlesidir. $\mathbf{j}$ ise BC molekülünün kendi kütle merkezi etrafındaki dönme hareketini tanımlayan dönme açısal momentum operatörüdür.

Zamandan-bağımsız Schrödinger denklemi basitçe

$$\mathbf{H} \mathbf{y}^J = E \mathbf{y}^J \quad (1.3)$$

şeklinde ifade edilebilir.

$A+BC$ etkileşmesinde, toplam enerji (E) ve toplam açısal momentum ($\mathbf{J}$) etkileşme boyunca sabit kalır. Bu nedenle (1.3) denkleminin her bir $\mathbf{J}$ ve E değeri için ayrıca çözülmesi gerekir. Çiftlenimli-kanal yaklaşımında herhangi bir $\mathbf{J}$ değeri için (1.3) denkleminin çözümü olan dalga fonksiyonu, $\mathbf{H}$ ile yer değiştirme özelliğine (komütatif) sahip olan $\mathbf{J}^2$ ve $\mathbf{j}^2$ operatörlerinin öz fonksiyonları cinsinden bir seriye açılabilir:

$$\mathbf{y}^J = \frac{1}{R} \sum_{n,j,\Omega} F_{nj\Omega}^J(R) f_n^j(r) P_j^\Omega(q) \quad (1.4)$$

Burada; $F_{nj\Omega}^J(R)$ açılım katsayılarını, $f_n^j(r)$ titreşim öz fonksiyonlarını ve $P_j^\Omega(q)$ ise dönme durumu öz fonksiyonlarını göstermektedir. Titreşim ve dönme öz fonksiyonları küresel harmonikler adı altında $Y_{nj}^\Omega(r, q) = f_n^j(r) P_j^\Omega(q)$ şeklinde birleştirilebilirler. $P_j^\Omega(q)$ dönme durumunu temsil eden öz fonksiyonlar Asosiye Legendre polinomları cinsinden ifade edilebilirler. $f_n^j(r)$ titreşim öz fonksiyonları ise, iki atomlu molekül için

$$\mathbf{H}_{BC} \mathbf{f}_n^j(r) = e_{nj} \mathbf{f}_n^j(r) \quad (1.5)$$

şeklinde ifade edilen Schrödinger denkleminin çözümünden elde edilirler. Burada $\hat{H}_{BC}$ iki atomlu molekül için Hamiltonyen operatörüdür ve

$$\mathbf{H}_{BC} = -\frac{1}{2m_{BC}} \frac{d^2}{dr^2} + V_{BC}(r) + \frac{j(j+1)}{2m_{BC}r^2} \quad (1.6)$$

şeklinde yazılabilir. Burada e_{nj} ve j , sırasıyla, iki atomlu molekülün dönme-titreşim enerji seviyeleri ve BC molekülünün kendi kütle merkezi etrafında dönmesinden kaynaklanan dönme açısal momentum kuantum sayılarıdır. Denklem (1.4) denklem (1.3) te kullanılıp, $\mathbf{f}_n^\Omega$ fonksiyonları ile soldan çarpıldıktan sonra q ve r değişkenleri üzerinden integral alındığında

$$\left[\frac{d^2}{dR^2} + k_{nj}^2 \right] F_{nj\Omega}^J(R) = 2m \sum_{nj'} \left[\langle nj\Omega | V(r, R, q) | nj'\Omega \rangle + \langle nj\Omega | \frac{(\hat{J} - \hat{j})^2}{2mR^2} | nj'\Omega \rangle \right] F_{nj'\Omega'}^J(R) \quad (1.7)$$

ifadesi bulunur. Burada,

$$\langle nj\Omega | V(r, R, q) | nj'\Omega \rangle = U_{nj\Omega, nj'\Omega} \quad (1.8)$$

ile verilen potansiyel enerji matrisi ve

$$\langle nj\Omega | (\hat{J} - \hat{j})^2 | nj'\Omega \rangle = B_{nj\Omega, nj'\Omega} \quad (1.9)$$

ise açısal momentum matrisidir. Zamandan bağımsız kuantum metodunda asıl zorluk, potansiyel veya genel anlamda Hamiltonyen matrisinin boyutlarının çok büyük olmasındandır. Denklem (1.7) de verilen ifadeyi çözmek için potansiyel enerji matrisi ve açısal momentum matrisinin nasıl hesaplanacağını bilmesi gerekir. Potansiyel matrisini hesaplamak için, etkileşme potansiyeli $V(r, R, q)$ 'yi, Legendre polinomları cinsinden

$$V(r, R, q) = \sum_{l=0}^{l_{\max}} V_l(r, R) P_l(\cos(q)) \quad (1.10)$$

bir seriye açmak uygun olur. Burada P_l , l . dereceden Legendre polinomlarıdır. (1.10) denkleminin $U_{nj\Omega, n'j'\Omega}$ ifadesinde kullanılması ile

$$U_{nj\Omega, n'j'\Omega} = \sum_{l=0}^{l_{\max}} (-1)^\Omega [(2j+1)(2j'+1)]^{1/2} \begin{pmatrix} j' & l & j \\ \Omega' & 0 & \Omega \end{pmatrix} \times \begin{pmatrix} j' & l & j \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \langle n | V_l(r, R) | n' \rangle \quad (1.11)$$

denklemini elde edilir (Zare, 1988). Denklem (1.9) da verilen $(J - j)^2$

$$(J - j)^2 = J^2 + j^2 - 2J_z j_z - J_+ j_- - J_- j_+ \quad (1.12)$$

şeklinde açılabilir. Burada $J_\pm$ ve $j_\pm$ yükseltme (+) ve alçaltma (-) operatörleridir (Zare, 1988). Böylece açısal momentum matrisi elemanları Asosiy Legendre polinomları cinsinden

$$\begin{aligned} j^2 |Y_{j\Omega}\rangle &= j(j+1) |P_j^\Omega\rangle \\ J_z |Y_{j\Omega}\rangle &= \Omega |P_j^\Omega\rangle \\ j_z |Y_{j\Omega}\rangle &= \Omega |P_j^\Omega\rangle \\ J_\pm |Y_{j\Omega}\rangle &= [J(J+1) - \Omega(\Omega \mp 1)]^{1/2} |P_j^{\Omega \pm 1}\rangle \\ j_\pm |Y_{j\Omega}\rangle &= [j(j+1) - \Omega(\Omega \pm 1)]^{1/2} |P_j^{\Omega \pm 1}\rangle \end{aligned} \quad (1.13)$$

ifadeleri ile hesaplanabilir. Etkileşme potansiyeli ve açısal momentum matrisleri belirlendikten sonra denklem (1.7) ile verilen saçılma problemi bir sınır değer denklemine dönüşür. Bu denklemin çözümü için en az iki sınır şartının bilinmesi gerekir. Bu şartlar,

$$\begin{aligned} F_{nj\Omega}^J(R \rightarrow 0) &= 0 \\ \frac{dF_{nj\Omega}^J}{dR}(R \rightarrow 0) &= \text{sabit} \end{aligned} \quad (1.14)$$

şeklinde tanımlanır. Asimptotik olarak $R \rightarrow \infty$ için etkileşme potansiyeli sıfır olur ve özel bir J değeri için dalga fonksiyonu,

$$y^J = \frac{1}{R} \sum_{n,j,\Omega} (n_{nj})^{-1/2} \sum_{n',j',\Omega'} A_{nj'\Omega'}^J \left\{ d_{nn'} d_{\Omega\Omega'} \exp \left[-i \left(k_{nj} r - (J+j) p/2 \right) \right] \right. \\ \left. - S_{nj'\Omega' \rightarrow nj\Omega}^J \exp \left[i \left(k_{nj} r - (J+j) p/2 \right) \right] \right\} f_{nj\Omega} \quad (1.15)$$

şeklinde bir düzlem dalga olarak yazılabilir. Burada k_{nj} dalga vektörü olup toplam enerji ve iki atomlu molekülün titreşim-dönme enerji öz değerleri cinsinden

$$k_{nj} = \sqrt{2m_{BC}(E - e_{nj})} \quad (1.16)$$

olarak ifade edilebilir. $A_{nj\Omega}^J$ gelen akının ihtimaliyetini gösteren sabit bir değerdir ve

$n_{nj} = \frac{k_{nj}}{m}$ dır. $S_{nj\Omega \rightarrow nj'\Omega'}^J$ ise saçılma matrisi elemanları olup; mutlak kareleri sabit bir J ve E değeri için reaktif saçılma ihtimaliyetlerini verir:

$$P_{nj\Omega \rightarrow nj'\Omega'}(E) = \left| S_{nj\Omega \rightarrow nj'\Omega'}^J(E) \right|^2 \quad (1.17)$$

Denklem (1.6) ile verilen Kapalı Çiftlenim Açılımında N tane baz fonksiyonu kullanılırsa o zaman çözülmesi gereken N tane ikinci dereceden diferansiyel denklem var demektir. Denklem (1.16)'da $E > e_{nj}$ olduğu zaman e_{nj} enerjili kuantum durumları açık kanal, $E < e_{nj}$ olduğu zaman ise kuantum durumları kapalı kanal olarak adlandırılır. Bir kuantum kanalının açık veya kapalı olması, iki atomlu molekülün söz konusu kanala uyarılıp uyarılamayacağını gösterir. İki atomlu bir molekülde her bir titreşim durumu için en az 10 ile 20 arasında dönme kuantum durumu vardır (Krems, 2000). Her bir j dönme kuantum durumu için W 'nın farklı değerleri ile birlikte $2j+1$ durum olduğundan iki atomlu bir molekülün ilk titreşim enerji seviyesine eşit bir enerjide molekül uyarıldığı zaman gerekli olan kuantum mekaniksel denklemlerin çözümü kolayca yapılabilir. Fakat ikinci

titreşim seviyesindeki bir enerji değerinde 300 ile 500 arasında çiftlenimli denklemin çözülmesi gerekir. Modern literatürde en iyi hesaplamalar 600 kanala kadar yapılabilmektedir (Krems, 2000). Bu durum, Kapalı Çiftlenim metodunun çoğu iki atomlu moleküllerin ilk uyarılmış titreşim seviyeleri için çözümünün oldukça zor olacağını göstermektedir. Bu nedenle, kuantum mekaniksel hareket denklemlerindeki terim sayısını azaltmak için bazı yaklaşımlar yapılır. Bu yaklaşımlardan biri Kapalı Çiftlenimli - Çiftlenimli Durum yaklaşımıdır.

1.1.2.Kapalı Çiftlenim-Çiftlenimli Durum (Close Coupling-Coupled States)Yaklaşımı

Yukarıda belirtildiği gibi iki atomlu bir molekülün her bir dönme-titreşim durumu W kuantum sayısının $2j+1$ tane değer almasından dolayı $2j+1$ katlı dejeneredir. Her bir dejenere durum ise alçaltma ve yükseltme operatörünün izdüşümü olan W' dan dolayı birkaç farklı alt duruma bölünür ve böylece çarpışma probleminde yeni dönme durumları ortaya çıkar. Dolayısıyla problemin çözümü oldukça zorlaşır. Kapalı Çiftlenim metodunda W' nın çarpışma süresince korunduğu kabul edilir. Bu, $2j+1$ tane çiftlenimli denklemin bağımsız olarak düşünülmesine ve verilen her bir j dönme durumu için $2j+1$ tane büyük problemin $2j+1$ tane küçük probleme indirgenmesi anlamına gelir. Kapalı Çiftlenim-Çiftlenimli durum yaklaşımının temeli de bu düşünceye dayanır. Çarpışma süresince W' nın korunması sonucunda (1.12) denklemi matematiksel olarak

$$(J - j)^2 = J^2 + j^2 - 2J_z j_z \quad (1.18)$$

şeklinde yaklaşık olarak ifade edilebilir. Çiftlenimli Durum yaklaşımının temelini oluşturan bu denklem Kouri tarafından geliştirilmiştir (McGuire ve Kouri, 1974; McGuire, 1975; Alexander ve McGuire, 1976). Böylece çarpışma problemi J , E ve W gibi üç sabite parametrik olarak bağlı olup dalga fonksiyonu

$$y^{J\Omega} = \frac{1}{R} \sum_{n,j} F_{nj}^{J\Omega}(R) c_n^j(r) Y_{j\Omega}(q) \quad (1.19)$$

olarak yazılabilir. (1.7) denklemini elde etmek için yapılan işlemler ile birlikte (1.18) denklemi de göz önüne alındığı zaman sabit bir J , E ve W değeri için Kapalı Çiftlenim-Çiftlenimli Durum denklemleri

$$\left[\frac{d^2}{dR^2} + k_{nj}^2 - \frac{J(J+1) + j(j+1) - 2\Omega^2}{R^2} \right] F_{nj}^{J\Omega} = 2m \sum_{n'j'} \langle nj\Omega | V(r, R, q) | n'j'\Omega \rangle F_{n'j'}^{J\Omega}(R) \quad (1.20)$$

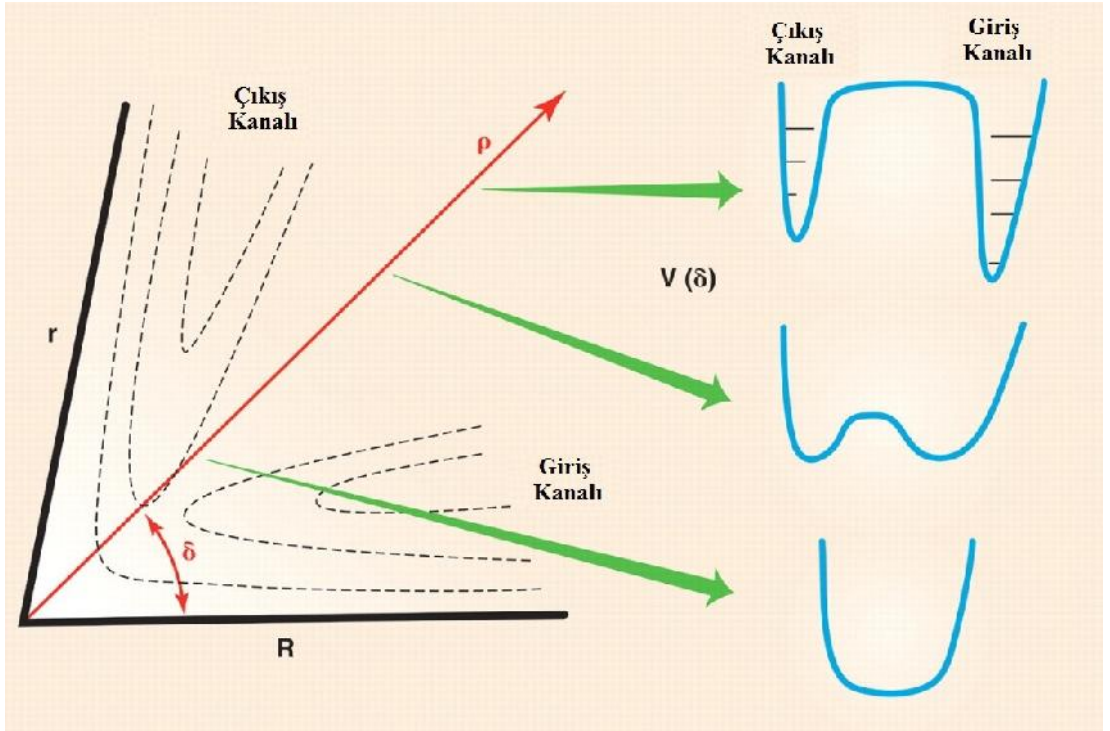
şeklindeki bir probleme dönüşür. (1.20) denklemi sadece etkileşme potansiyeline parametrik olarak bağlıdır ve bu da kısım 1.1.1. de tanımlandığı gibi çözülür. Kapalı Çiftlenim metodunda olduğu gibi (1.20) denkleminin asimptotik olarak çözümü saçılma matrisini verir. Gerçek Çiftlenimli Durum yaklaşımı literatürde $He+H_2$ (McGuire ve Kouri, 1974; McGuire, 1975; Alexander ve McGuire, 1976) ve $He+CO$ (Reid ve diğ., 1997; Balakrishnan ve diğ., 2000) inelastik saçılma problemlerine uygulanmıştır.

Kapalı Çiftlenim-Çiftlenimli Kanal metodunun bir çok avantajı vardır. Bu metotla, doğrudan deneysel sonuçlarla karşılaştırılabilen sonuçlar elde edilebilir ve bir çarpışma enerjisi değeri için bütün kuantum seviyeleri arasındaki geçiş ihtimaliyetleri bir defada hesaplanabilir. Ancak, ağır atomları içeren sistemlere uygulandığı zaman (1.19) denklemi ile verilen Kapalı Çiftlenim açılımında çok fazla baz fonksiyonu kullanılması gerekir. Bu ise, Hamiltonyen matrisinin boyutlarının artması anlamına gelir. Öyle ki, çok gelişmiş bilgisayarlar da bile köşegen hale getirilmesi imkansız olan matrisler ile karşılaşılabilir. Kapalı Çiftlenim-Çiftlenimli Kanal metodunun dezavantajı, her bir çarpışma enerji değeri için zamandan bağımsız Schrödinger denkleminin çözülmesi ihtiyacıdır.

2.HİPER KÜRESEL KOORDİNATLAR

Zamandan bağımsız Schrödinger denklemini çözmek için kullanılan koordinatlardan birisi de hiper küresel koordinatlardır.

Bir kolineer $A + BC \rightleftharpoons AB + C$ reaksiyonu için hiper küresel koordinatlar basitçe polar koordinatlardır.



Şekil 2. Hiper küresel koordinatlar.

$$\rho = (R_{\alpha}^2 + r_{\alpha}^2)^2 \quad (2.1)$$

ve

$$\theta_{\alpha} = \tan^{-1} \left(\frac{r_{\alpha}}{R_{\alpha}} \right) \quad (2.2)$$

Burada R , reaksiyonun giriş kısmında yer alan BC molekülünün atomları arasındaki mesafeyi, r ise ürünler kısmında yer alan AB molekülünün atomları arasındaki mesafeyi

gösterir. Hiper küresel koordinatlarda θ açısı hiper açı olarak tanımlanır ve hiper açının azalması veya artması her sistem için farklı sonuçlar ortaya koyabilir. Hiper küresel koordinatların esas avantajı kinetik enerji operatörünün bu koordinat sisteminde basit olarak çözülebilmesidir. Kolineer reaktif saçılma Hamiltonyen 'i ρ ve θ_α cinsinden yazılabilir ;

$$H = -\frac{\hbar^2}{2\mu} \left(\frac{\partial^2}{\partial \rho^2} + \frac{1}{\rho} \frac{\partial}{\partial \rho} + \frac{1}{\rho^2} \frac{\partial}{\partial \theta_\alpha^2} \right) + V(\rho, \theta_\alpha) \quad (2.3)$$

Burada ρ hiper yarıçapı A atomu ile BC molekülünün kütle merkezi arasındaki mesafe anlamına gelmektedir. Hiper küresel koordinatlarda reaktif saçılma problemi ρ ya bağlı genişleme katsayısı $\Psi_{n,E_{\alpha v}}(\rho)$ ile titreşim koordinatı θ_α ya bağlı $\phi_n(\theta_\alpha)$ ortonormal temel fonksiyonları kümesinde $\Psi_{E_{\alpha v}}$ dalga fonksiyonu yayılımı durumunda doğal çarpışma koordinatında olduğu gibi aynı prensipte çözülebilir.

$$\Psi_{E_{\alpha v}}(\rho, \theta_\alpha) = \rho^{-\frac{1}{2}} \sum_n \Psi_{n,E_{\alpha v}}(\rho) \phi_n(\theta_\alpha) \quad (2.4)$$

Bu yayılım yerine Schrödinger denklemi içinde $H\Psi_{E_{\alpha v}} = E\Psi_{E_{\alpha v}}$ yazılırsa standart teknikler kullanılarak çözülebilen öteleme dalga fonksiyonları $\Psi_{n,E_{\alpha v}}(\rho)$ için kapalı çiftlenimli denklemler kümesi elde edilir.

$$\frac{d^2}{d\rho^2} \Psi_{n,E_{\alpha v}}(\rho) = \sum_{n'} W_{nn'}(\rho) \Psi_{n',E_{\alpha v}}(\rho) \quad (2.5)$$

denkleminde

$$W_{nn'}(\rho) = \frac{2\mu}{\hbar^2} \int_0^\Theta \phi_n(\theta_\alpha)^* [H(\rho) - E] \phi_{n'}(\theta_\alpha) d\theta_\alpha \quad (2.6)$$

ile

$$H(\rho) = -\frac{\hbar^2}{2\mu\rho^2} \left(\frac{d^2}{d\rho^2} + \frac{1}{4} \right) + V(\rho, \theta_\alpha) \quad (2.7)$$

yerlerine yazılır.

Denklemden $\phi_n(\theta_a)$ fonksiyonu yerine ρ^k 'ya bağılı $\phi_n(\theta_a; \rho^k)$ öz değeri fonksiyonu yazılırsa

$$H(\rho^k)\phi_n(\theta_a; \rho^k) = \epsilon_n(\rho^k)\phi_n(\theta_a; \rho^k) \quad (2.8)$$

çözümünü verir.

Burada amaç öz fonksiyonları belirledikten sonra öz değeri denklemini çözüp enerji öz değerlerini bulmaktır.

3.ZAMANDAN BAĞIMSIZ KUANTUM METODU İÇİN GELİŞTİRİLEN PROGRAM: ABC

Atom – iki atom kimyasal reaksiyonlarının kuantum mekaniksel reaktif saçılma denklemlerinin çözümü için günümüzde kullanılan yayın program tarafından geliştirilmiştir. Program tek bir Born-Oppenheimer potansiyel enerji yüzeyinde üç çekirdekli hareketin Schrödinger denkleminin çözümünde hiper küresel koordinatları kullanır. Bu program test edilmiş olup literatürde döteryum izotopları $H + H_2, F + H_2$ ve $Cl + H_2$ reaksiyonları için tüm ihtimaliyetler hesaplanıp fortran alt programlarında bu reaksiyonların potansiyel enerji yüzeyleri test edilmiştir.

Bu programın asıl amacı hiper küresel koordinatları kullanarak üç atomlu bir sistem için Schrödinger hareket denklemini çözmektir.

Kuantum reaktif saçılmasının sınır şartları sanal bir emici potansiyel kullanılmadan tamamen uygulanır. Orbital ve açısız momentum arasındaki birleşim ayrıca toplam açısız momentum kuantum sayısının her bir değeri için uygun biçimde uygulanmıştır.

Kuantum mekaniğinde klasik mekanikten farklı olarak girenler ve ürünlerin tanımı aynı değildir. Kuantum mekaniğinde uzayın her yerinde teknik zorluklar görülebilir ve çarpışma süreci kolay değildir. Koordinat sorunu kuantum reaktif saçılma teorisinin komplike bir özelliğidir.

Bu komplikasyonun sonucu olarak genel bilgisayar programları kuantum reaktif saçılma için mevcut hale getirildi. ABC programı geçmiş yıllarda üç boyutlu kimyasal reaksiyonlar için geliştirilen kuantum reaktif saçılma programlarından biridir. Diğer program ise Zhang grubu tarafından eşzamanlı geliştirilen Dynasol programıdır (D.H. Zhang ve diğ.).

Dynasol programı hacim ölçekli Jacobi koordinatları ile özellikle koordinat sorunundan kaçınmıştır. Bunun aksine ABC programı hiper küresel koordinatlarda üç kimyasal düzenlemede kullanılıp yeterli olmuştur.

Aslında program döteryum izotopları ve üç farklı reaksiyon ($Cl + H_2, F + H_2, H + H_2$) için denenmiş ve bu üç reaksiyon bir yere kadar kolay çalışmıştır. Hidrojenden az molekül içeren ve potansiyel enerji yüzeyleri derin olmayan kuyular için ABC programı son deneyleri anlamaya yardımcı olmuştur.

3.1. Programa genel bakış

ABC programı kuantum reaktif saçılma sınır şartlarının hayali emme potansiyeli hariç tamamen uygulandığı üç boyutlu Schrödinger hareket denkleminin hiper küresel koordinatları kullanan programdır. ABC programının çalışmasında her J (toplam açısal momentum kuantum sayısı), P (üç atomlu öz değer), p (iki atomlu öz değer) için farklı hesaplamalar mevcuttur.

Tablo 1. Farklı reaksiyonlar için J , P ve p 'nin gereken değerleri.

Reaksiyon	J	P	p
$\frac{\text{Reaksiyon}}{A + B^2(j = 0)}$	0,1,2, ...	$(-1)^J$	+1
$\frac{A + B^2(j = 0)}{A + B^2(j > 0)}$	0	+1	$(-1)^J$
	1,2,3, ...	± 1	$(-1)^J$
$A + BC(j = 0)$	0,1,2, ...	$(-1)^J$	—
$\frac{A + BC(j = 0)}{A + BC(j > 0)}$	0	+1	—
	1,2,3, ...	± 1	—

Sonuçta oluşan çıktılar denk uyarlanmış saçılma matris elemanlarını, iki atomlu titreşim kuantum sayılarını, dönme kuantum sayılarını ve moleküller arası eksen açısal momentum izdüşümü olan sarmal kuantum sayılarını içermektedir. Reaksiyonun girenlerine ve ürünlerine bakılırsa $\alpha = 1$; $A + BC$ girenler kanalını, $\alpha' = 2$; ürünler $B + CA$ kanalını ve $\alpha' = 3$; $C + AB$ ürünler kanalını gösterir. Saçılma matrisinin E elemanı asimptotik reaktant çukurunun altından toplam enerji ölçümüdür.

İlk kez bu saçılma matris elemanları yeterince J değerleri ve enerji değerleriyle reaksiyonun gözlenen her değerini kullanarak hesaplanmıştır (Zhang ve Miller,1989). Bu süreçte ilk aşama denk uygulanmış S matris elemanlarına dönüşür.

$$S_{n'k',nk}^J = S_{n'-k',n-k}^J = \frac{\sqrt{(1+\delta_{k'0})(1+\delta_{k0})}}{2} \left[S_{n'k',nk}^{J+1} + S_{n'k',nk}^{J-1} \right] \quad (3.1)$$

$$S_{n'-k',nk}^J = S_{n'k',n-k}^J = (-1)^J \frac{\sqrt{(1+\delta_{k'0})(1+\delta_{k0})}}{2} \left[S_{n'k',nk}^{J+1} + S_{n'k',nk}^{J-1} \right] \quad (3.2)$$

Başlangıç durumu reaksiyon tesir kesitleri ve hız sabitleri gibi daha büyük ölçüde ortalama miktarlar aracılığıyla tamamen kararlı durum diferansiyel tesir kesitleri ve integral tesir kesitlerine oranla S matris elemanlarını temsilen sonuçlardan gözlemler hesaplanabilir.

$$\frac{d\sigma_{n'k' \leftarrow nk}}{d\Omega}(\theta, E) = \left| \frac{1}{2ik_n} \sum_J (2J+1) d_{k'k}^J(\theta) S_{n'k',nk}^J(E) \right|^2 \quad (3.3)$$

$$\sigma_{n'k' \leftarrow nk}(E) = \frac{\pi}{k_n^2} \sum_J (2J+1) \left| S_{n'k',nk}^J(E) \right|^2 \quad (3.4)$$

Bununla birlikte, ABC programının denklem (3.3) ve (3.4) teki gibi tamamen kararlı durumlarda en uygun şekilde hesaplamalar yapılabilir. Çünkü kararlı olmayan ürünlerin kuantum durumlarında daha az ayrıntılı miktarları hesaplamak için etkili başka metotlar mevcuttur.

Birleşmiş kanal fonksiyonları düzenlemede kullanılan referans potansiyelleri üç atomlu her bir hiper yarıçapın kesilmesinin yerine her bir hiper küresel yüzeyde iki atomlu potansiyeller alınarak kullanılmıştır.

Logaritmik türev metodu (Manolopoulos,1986) $\rho = \rho_{min}$ ve ρ_{max} arasındaki değerler ile sabit bir referans potansiyel olarak kullanan ABC programında birleşmiş kanal hiper radyal denklemleri çözülür. Her bir saçılma enerjisi, biraz değişiklik yapılarak reaktif saçılma sınır şartlarının uygulanmasıyla son logaritmik türev $Y(\rho_{max})$ matrisinden elde edilen $S^{JP}(E)$ saçılma matrisidir (Pack ve Parker, 1987).

Bu değişim ihtiyacının ortaya çıkmasının sebebi ABC programında kullanılan açısız momentum temel fonksiyonlarının orbital açısız momentum (l) yerine sarmal (k) açısız momentum temel fonksiyonları olmasıdır. Sarmal esaslar kullanılsaydı böyle bir sorun olmayacaktı. Çünkü dikey dönüşümden eş orbital açısız momentum fonksiyonu $|JMjl\rangle$ elde edilebilirdi (Pack ve Parker, 1987).

$$|JMjl\rangle = \sum_{k=-\min(J,j)}^{\min(J,j)} |JMjk\rangle C_{kl}^{Jj} \quad (3.5)$$

denklem (3.5) de C_{kl}^{Jj} ;

$$C_{kl}^{Jj} = \left(\frac{2l+1}{2j+1} \right)^{\frac{1}{2}} C(jlJ; k0k) \quad (3.6)$$

Oysa, ABC programını daha etkili yapmak için her bir düzenlemede kullanılan toplam açısal momentum kuantum sayısının büyük değerleri için genelde tamamlanamaz. Bunun yerine kuantum katsayısı k , $|k| \leq \min(J, j, k_{max})$ olarak sınırlandırıldı. Bu kısıtlama J ve j büyük değerleri için gerekli olan açısal büyüklüğün azaltılmasında yararlıdır. Çünkü iyi birleştirilmiş sonuçlar kolineer olarak kısıtlanmış olan reaksiyonların 3 ya da 4 kadar küçük k_{max} değerleri ile sıklıkla elde edilebilir.

k , kuantum sayılarının kesik bir aralığının kullanımı anlamına gelir, bununla birlikte denklem (3.5) değiştirilerek;

$$|JMjl\rangle = \sum_{k=-\min(J,j,k_{max})}^{\min(J,j,k_{max})} |JMjk\rangle D_{kl}^{Jj} \quad (3.7)$$

Burada D_{kl}^{Jj} helicity tabanlı kesikinde l^2 operatörünü temsil eden matrisin bir öz vektör bileşenidir. Bilindiği gibi, l^2 'nin bu matris temsili diagonal elemanları ve diagonal olmayan elemanları ile tridiagonaldir.

$$\langle JMjk | l^2 | JMjk \rangle = J(J+1) + j(j+1) - 2k^2 \quad (3.8)$$

ve diagonal olmayan elemanlar

$$\langle JMjk' | l^2 | JMjk \rangle = [J(J+1) - k'k]^{\frac{1}{2}} [j(j+1) - k'k]^{\frac{1}{2}} \delta_{|k'-k|,1} \quad (3.9)$$

4.TESİR KESİTİ

Eşit enerjili parçacıklardan oluşan bir demetin, orijine konulmuş bir saçılma hedefi üzerine gönderildiğini varsayalım. Gelen parçacıkların her birinin momentumu $\vec{p} = \hbar \vec{k}$ ve parçacıkların gidiş yönü z-ekseni olarak alınsın.

Saçılma olayını gözlemlemek için kullanılan bir dedektör, kutupsal koordinatları $\vec{r} = (r, \theta, \phi)$ olan bir noktaya konulmuş olsun. Genellikle her dedektörün etkin bir kesit alanı vardır. Bu etkin alana dS dersek, bunun gördüğü açı $d\Omega$

$$d\Omega = \frac{dS}{r^2} = \sin \theta d\theta d\phi \quad (4.1)$$

bağıntısıyla verilir.

Mermi parçacıklarının sürekli olarak aynı yönde ve aynı enerjide gönderildiği düşünülürse, saçılma sonucu parçacıklar da her yönde kararlı bir şekilde saçılacaklardır.

Birim zamanda ve birim kesitten gerçek gelen parçacık sayısına akı adı verilir ve J ile gösterilir. Bu akıya karşılık, dedektörün kapsadığı $d\Omega$ katı açısı içine birim zamanda saçılan parçacık sayısı dN olsun. Bir saçılma deneyin diferansiyel tesir kesiti

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \frac{\text{birim zamanda } d\Omega \text{ açısı içine saçılan parçacık sayısı}}{\text{birim zamanda birim kesitten gelen parçacık sayısı}} = \frac{dN}{J}$$

bağıntısı ile tanımlanır. Diferansiyel tesir kesitinin bir alan boyunda (m^2) olduğuna dikkat çekelim. Gerçektende, bu büyüklük aslında kesit değil, saçılma olasılığıyla ilişkilidir. Ancak, boyutu alan olduğu için bu terim kullanılmaktadır.

Bu büyüklük genellikle, seçilen (θ, ϕ) kutupsal açılarının bir fonksiyonu olacaktır. Diferansiyel tesir kesitinin tüm açılar üzerinden integrali alınırsa toplam tesir kesiti elde edilir:

$$\sigma = \int d\Omega \frac{d\sigma}{d\Omega} = \int_0^\pi \int_0^{2\pi} \frac{d\sigma}{d\Omega} \sin \theta d\theta d\phi \quad (4.3)$$

Tüm bu bağıntılar klasik ve kuantum mekaniğinde birlikte geçerlidir. Reaktif saçılma olaylarında integral tesir kesitleri

$$\sigma_{v'j',vj}(E) = \frac{\pi}{(2j+1)2\mu_R E_{col}/\hbar^2} \sum_J (2J+1) \sum_{K'K} \left| S_{v'j'K',vjK}^J(E) \right|^2 \quad (4.4)$$

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

$$\sigma_{v'j',vj}(E) = \frac{\pi}{(2j+1)2\mu_R E_{col}/\hbar^2} \sum_J (2J+1) \sum_K P_{v'j',vj}^{JK}(E) \quad (4.5)$$

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

$$\sigma_{vj}(E) = \sum_{v'j'} \sigma_{v'j',vj}(E) \quad (4.6)$$

şeklinde elde edilir. (Padmanaban, 2005)

5.KUANTUM MEKANİKSEL REAKSİYON HIZ SABİTİ

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

$$k_{v'j',vj}(T) = \left(\frac{8}{\pi \mu_R k_B^3 T^3} \right)^{\frac{1}{2}} \int_0^{\infty} E \sigma_{v'j',vj}(E) e^{\left(-\frac{E}{k_B T} \right)} dE \quad (5.1)$$

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

$$k_{vj}(T) = \sum_{v'j'} k_{v'j',vj}(T) \quad (5.2)$$

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

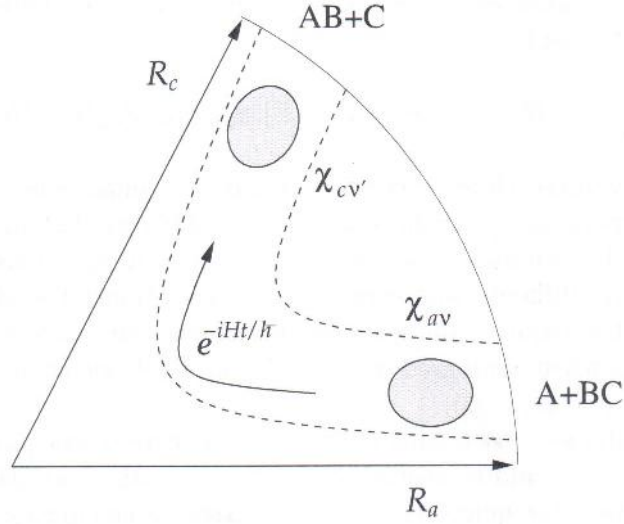
$$k_{vj}(T) = \sum_{vj} k_{vj}(T) p_{vj}(T) \quad (5.3)$$

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

$$p_{vj}(T) = \frac{(2J+1)e^{\left(-\frac{\epsilon_{vj}}{k_B T} \right)}}{\sum_{vj} (2J+1)e^{\left(-\frac{\epsilon_{vj}}{k_B T} \right)}} \quad (5.4)$$

olarak ifade edilir. Son denklemde paydadaki ifade başlangıç durumları için dağılım fonksiyonudur.

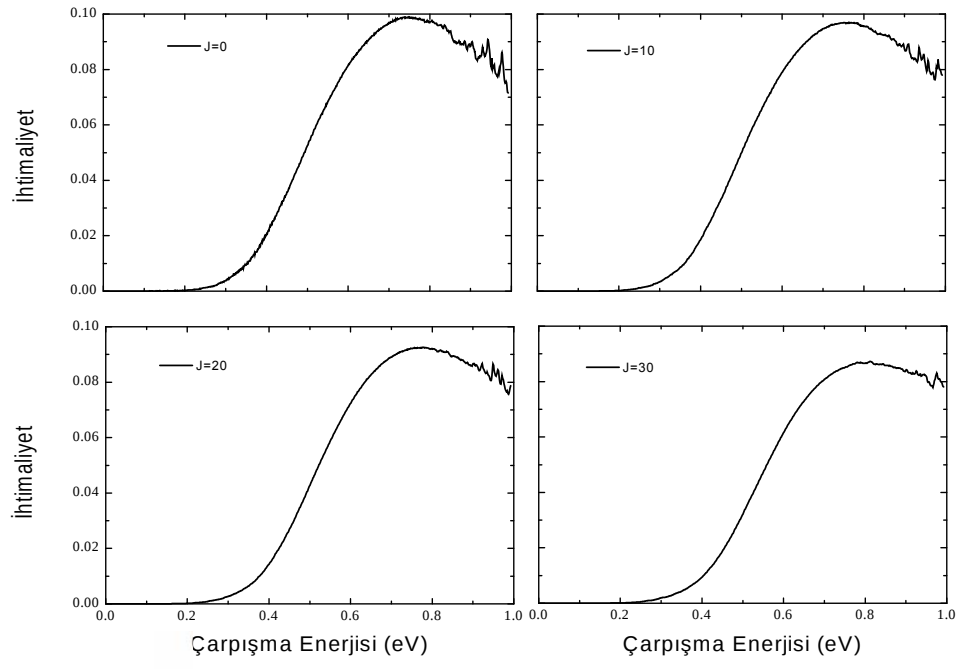
6.SONUÇLAR VE TARTIŞMA



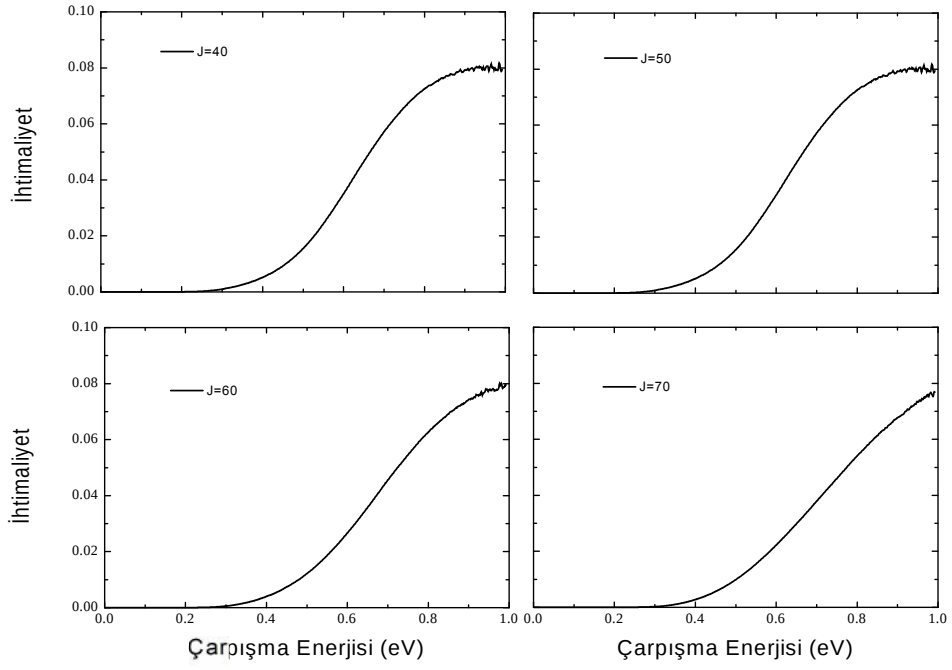
Şekil 3. Reaktif saçılma için zamana bağlı dalga paketi metodunun şeması (Manolopoulos, 2000).

Şekil 3. de yer alan $A + BC$ giriş kanalında tepkimeye girenleri temsil eden dalga modeli ve $AB + C$ çıkış kanalındaki ürünleri temsil eden dalga modeli görülmektedir. Bu şekilde giriş kanalında yer alan X_{av} dalga fonksiyonuna $e^{-iHt/\hbar}$ operatörü uygulanıp çözüm yapılarak çıkış kanalındaki $X_{cv'}$ dalga fonksiyonu elde edilir. Ürünler kısmında yer alan $X_{cv'}$ fonksiyonu ile giriş kısmındaki X_{av} fonksiyonu karşılaştırılarak reaksiyon ihtimaliyetleri hesaplanır.

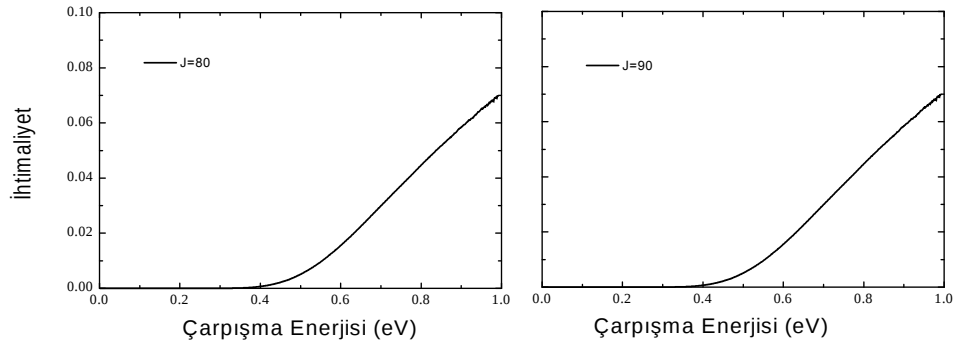
Önceki bölümlerde verilen teori ve metotlar göz önüne alınarak zamandan bağımsız Schrödinger denkleminin çözümü F+DCl saçılma problemi için çözülüp reaksiyon dinamik ve kinetikleri elde edildi.



Şekil 4. $F + DCl(v=0, j=0)$ reaksiyonunda $J = 0, 10, 20$ ve 30 değerleri için toplam ihtimaliyetin çarpışma enerjisine göre değişimi.

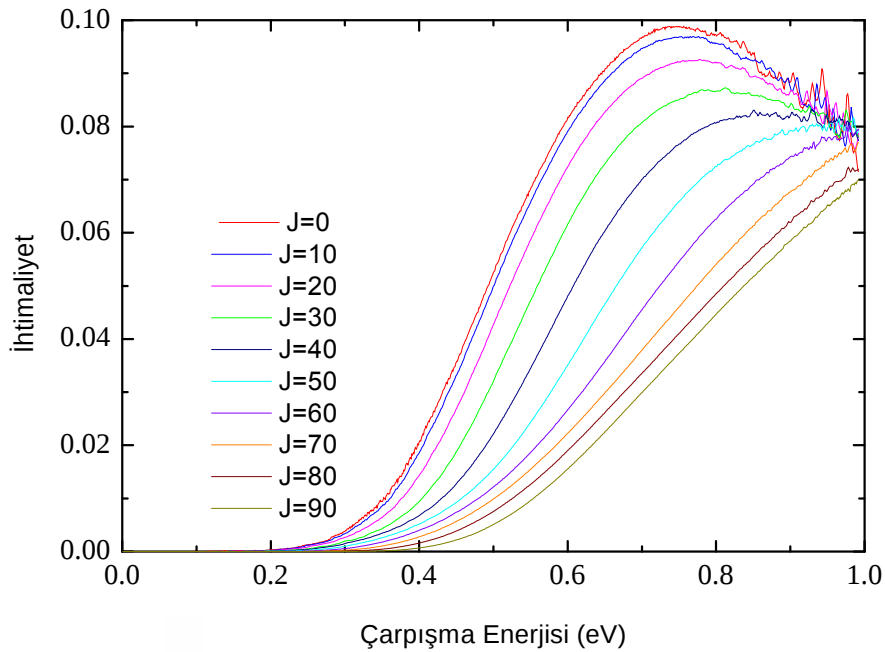


Şekil 5. $F + DCl(v=0, j=0)$ reaksiyonunda $J = 40, 50, 60$ ve 70 değerleri için toplam ihtimaliyetin çarpışma enerjisine göre değişimi.



Şekil 6. $F + DCl(v=0, j=0)$ reaksiyonunda $J = 80$ ve 90 değerleri için toplam ihtimaliyetin çarpışma enerjisine göre değişimi.

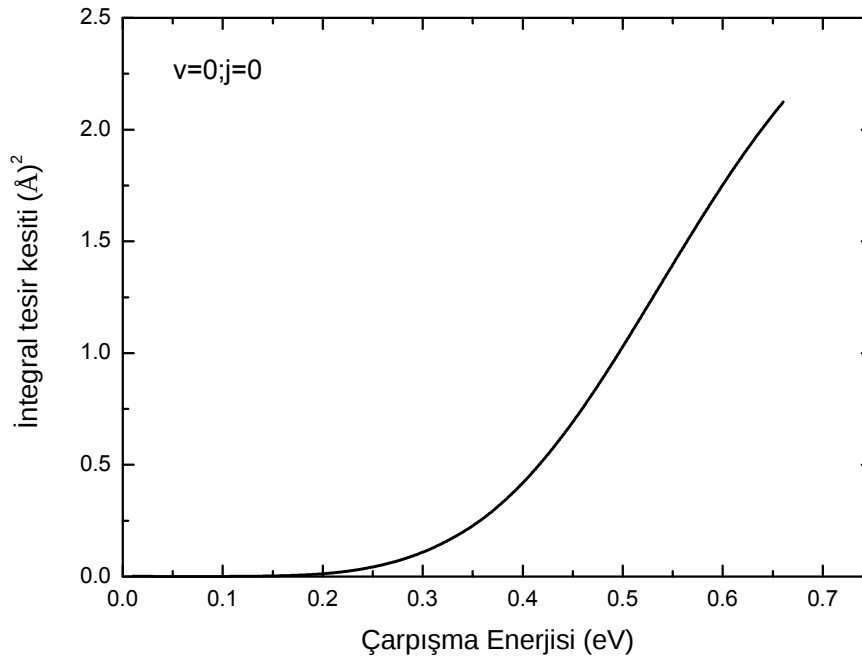
$F + DCl(v=0, j=0)$ reaksiyonu için farklı J toplam açısal momentum kuantum sayılarında elde edilen toplam ihtimaliyetler, çarpışma enerjisine bağlı olarak Şekil 4-6 da verilmiştir. Reaksiyon gerçekleşme ihtimaliyetinin belli bir çarpışma enerjisi (0.16 eV) değerinden sonra elde edildiği gözlenmektedir. Endotermik reaksiyonlar için geçerli olan bu eşik enerjisi durumu beklenen bir sonuçtur. Grafikler incelendiğinde çarpışma enerjisinin artmasıyla reaksiyon gerçekleşme ihtimaliyeti de artmaktadır. Reaksiyon ihtimaliyetleri enerjiye bağlı olarak değişirken rezonans yapılar görülmemektedir. Artan J değerine bağlı olarak Centrifugal bariyeri arttığı için reaksiyon ihtimaliyetlerindeki eşik enerjisi artan enerji değerine doğru kaymaktadır. Toplam reaksiyon ihtimaliyetleri $J=0$ dan $J=110$ değerine kadar 10 adımda bir hesaplanmıştır. Bu hesaplamalar sonucunda çarpışma enerjisinin 0.65 eV değeri için ihtimaliyetlerdeki yakınsama(converge) sağlanmıştır. Dolayısıyla hesaplanacak olan integral tesir kesitlerinin enerji aralığı maksimum 0.65 eV olacaktır.



Şekil 7. $F + DCl(v=0, j=0)$ reaksiyonu için tüm J toplam açısal momentum kuantum sayılarında toplam ihtimaliyet ile çarpışma enerjisi değişim grafiği.

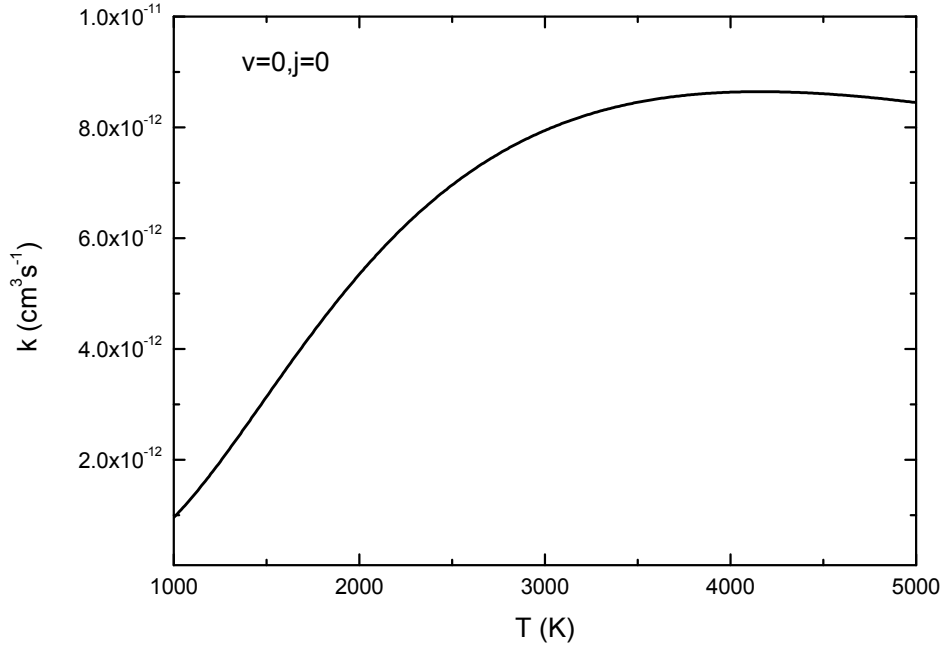
Elde edilen toplam reaksiyon ihtimaliyetlerinin her bir toplam açısal momentum kuantum sayısına bağılı olarak değişimi karşılaştırmalı olarak Şekil 7. de verilmiştir. Şekilden de görüldüğü üzere toplam açısal momentum kuantum sayısı J değeri arttıkça aynı çarpışma enerji seviyelerindeki reaksiyon gerçekleşme ihtimaliyeti düşmekte ve eşik değeri yüksek enerji bölgesine doğru kaymaktadır.

Atom molekül etkileşmelerinde, reaksiyon integral tesir kesitleri hesaplanırken bütün J değerleri için Zamandan bağımsız Schrödinger denklemini çözüp toplam reaksiyon ihtimaliyetlerini elde etmek gerekir. Bu çalışmada, çalışılan enerji aralığında toplam 110 tane J değeri mevcuttur. Her bir J değeri için ve ayrıca her bir enerji değeri için Schrödinger denkleminin çözülmesi gerekmektedir. Bu durum bilgisayar zamanı bakımından oldukça uzun hesaplamalar gerektirmektedir. Bu çalışmada integral(toplam) tesir kesitlerini hesaplamak için belli J değerlerinde toplam reaksiyon ihtimaliyetleri hesaplanıp ara değerler için bir lineer interpolasyon metodu uygulandı. Bu metot sonucunda elde edilen bütün toplam reaksiyon ihtimaliyetleri toplanarak integral tesir kesitleri hesaplandı. Bu hesaplama sonucunda elde edilen değerler Şekil 8. de verilmiştir.



Şekil 8. İntegral tesir kesitinin çarpışma enerjisi değerine göre değişimi.

Bu şekilde integral tesir kesiti değeri çarpışma enerjisinin belli bir değerine kadar görülmemektedir. Eşik enerjisi değerinden itibaren integral tesir kesiti artan enerjiye bağlı olarak artmaktadır.



Şekil 9. Kuantum mekaniksel reaksiyon hız sabitinin mutlak sıcaklıkla değişimi.

Şekil 9. da reaksiyon hız sabiti değerleri verilmiştir. Bu değerler, integral tesir kesitinin Maxwell-Boltzmann dağılımı üzerinde integrali alınarak elde edilmiştir. Sıcaklığın artması ile birlikte reaksiyon hızı artış gösterip belli bir değerden sonra sıcaklıktan bağımsız hale gelmektedir. Bu artış reaksiyonun bariyerli bir potansiyele sahip olduğunu ifade etmektedir.

KAYNAKÇA

- Alexander, M. H., & Mcguire, P. (1976). *J. Chem. Phys.* 64 , 452.
- Castillo, J. F., Manolopoulos, D. E., & Stark, K. (1996). *J. Chem. Phys.* 104 , 6531.
- Dourneuf, Launay, J. M., & Le, M. (1990). *Chem. Phys. Letters* 169 , 473.
- Golderberg, M. L., & Watson, K. M. (1964). *Collision Theory*. Willey, New York.
- Goldfield, E. M., & Meijer, A. J. (1999). *J. Chem. Phys.* 110 , 870.
- Gordon, R. G. (1971). Quantum Scattering Using Piecewise Analytical Solutions. *Methods in Comp. Phys.* 10 , 81.
- Hirst, D. M. (1985). Potential Energy Surfaces. London and Philadelphia.
- Karaoğlu, B. (1994). *Kuantum Mekaniğine Giriş*. İstanbul: BilgiTek Yayıncılık.
- Krems, R. V. (2000). Quasiresonant Vibration-to-Rotation Energy Transfer in Collisions of Diatomic Molecules With Atoms –A Quantum Mechanical Study. *Doktora Tezi*. Göteborg University.
- Lee, S.-Y., & Zhang, D. H. (1999). *J. Chem. Phys.* 110 , 4435.
- Manolopoulos, D. E. (1986). *J. Chem. Phys.* 85 , 6425.
- Manolopoulos, D. E. (2000). Quantum Scattering Dynamics. *Physical and Theoretical Chemistry Laboratory* , 48-52.
- Mcguire, P. (1975). *J. Chem. Phys.* 62 , 525.
- Mcguire, P., & Kouri, D. J. (1974). *J. Chem. Phys.* 60 , 2488.
- Miller, W. H., & Zhang, J. Z. (1989). *J. Chem. Phys.* , 1528.
- Pack, R. T., & Parker, G. A. (1987). *J. Chem. Phys.* 87 , 3888.
- Pack, R. T., & Parker, G. A. (1987). *J. Chem. Phys.* 87 , 3888.
- Padmanaban, R. (2005). Time dependent wave packet dynamics of the H+H₂ reaction. *Doktora Tezi*. India: University of Hyderabad.
- Reid, J. P., Simpson, S. J., & Quiney, H. M. (1997). *J. Chem. Phys.* 107 , 9929.
- Schatz, G. (1988). *Chem. Phys. Letters* 150 , 92.
- Schatz, G. C., & Kuppermann, A. (1975). *J. Chem. Phys.* 62 , 2502.
- Skouteris, D., Castillo, J. F., & Manolopoulos, D. E. (2000, April 11). ABC: A Quantum Reactive Scattering Program. *Physical and Theoretical Chemistry Laboratory* , 1-14.

Stephanie, L., & Chapman, S. (1997). A Classical Trajectory Study of $O+HF \rightarrow OH+F$. *J. Chem. Phys. A.* 101 , 2310-2315.

Taylor, J. L. (1972). *The Quantum Theory of Nonrelativistic Collisions*. Willey, New York.

Thomas, L. D., Alexander, M. H., Johnson, B. R., Lester, W. A., Light, J. C., Mc Lenithan, K. D., et al. (1981). *J. Comput. Phys.* , 407-426.

Zhang, D. H., Peng, T., Wang, D.-Y., Li, Y., & Zhang, J. Z. (tarih yok). *Dynasol is a software package for chemical reaction dynamics calculations written.* <http://p150.chem.nyu.edu/dynasolver/index.html> adresinden alınmıştır

Zhang, J. Z., & Miller, W. H. (1989). *J. Chem. Phys.* 91 , 1528.

ÖZGEÇMİŞ

1989 yılında Elazığ'da doğdum. İlköğretimi Elazığ Mezre İlköğretim Okulunda tamamladım. 2006 yılında Elazığ Mehmet Akif Ersoy Lisesinden mezun oldum. 2007 yılında Fırat Üniversitesi Fizik Bölümünde öğrenim görmeye başladım. 2011 yılında Fizik Bölümünden mezun oldum. Aynı senenin Eylül ayında Fırat Üniversitesi Atom Molekül Fiziği Anabilim Dalında Yüksek Lisans öğrenimine başladım.

Faruk ARSLAN

TEMMUZ-2013