

T.C.
FIRAT ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ



**ATOM MOLEKÜL İZOTOP REAKSİYONLARININ REAKSİYON
HIZ DEĞİŞİMLERİNİN İNCELENMESİ $\text{NH}+\text{H}$, $\text{ND}+\text{H}$ VE
 $\text{NT}+\text{H}$ REAKSİYONLARI**

Ali Can TEKDEMİR

Yüksek Lisans Tezi

FİZİK ANABİLİM DALI

ŞUBAT 2020

**T.C.
FIRAT ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

Fizik Anabilim Dalı

Yüksek Lisans Tezi

**ATOM MOLEKÜL İZOTOP REAKSİYONLARININ REAKSİYON HIZ
DEĞİŞİMLERİNİN İNCELENMESİ $NH+H$, $ND+H$ VE $NT+H$
REAKSİYONLARI**

Tez Yazarı
Ali Can TEKDEMİR

Danışman
Prof. Dr. Sinan AKPINAR

ŞUBAT, 2020
ELAZIĞ

T.C.
FIRAT ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

Fizik Anabilim Dalı

Yüksek Lisans Tezi

Başlığı: Atom Molekül İzotop Reaksiyonlarının Reaksiyon Hız Değişimlerinin
İncelenmesi $NH+H$, $ND+H$ ve $NT+H$ Reaksiyonları

Yazarı: Ali Can TEKDEMİR

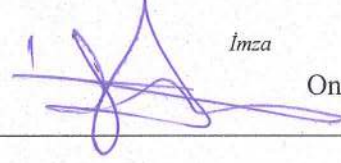
İlk Teslim Tarihi: 21.1.2020

Savunma Tarihi: 21.2.2020

TEZ ONAYI

Fırat Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü tez yazım kurallarına göre hazırlanan bu tez aşağıda imzaları bulunan jüri üyeleri tarafından değerlendirilmiş ve akademik dinleyicilere açık yapılan savunma sonucunda OYBİRLİĞİ ile kabul edilmiştir.

Danışman: Prof. Dr. Sinan AKPINAR
Fırat Üniversitesi, Fen Fakültesi


İmza

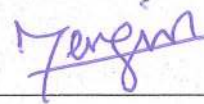
Onayladım

Başkan: Doç. Dr. Murat CANYILMAZ
Fırat Üniversitesi, Fen Fakültesi



Onayladım

Üye: Dr. Öğr. Üyesi Bilgin ZENGİN
Munzur Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi



Onayladım

Bu tez, Enstitü Yönetim Kurulunun/...../20..... tarihli toplantısında tescillenmiştir.

İmza

Prof. Dr. Soner ÖZGEN
Enstitü Müdürü

BEYAN

Fırat Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü tez yazım kurallarına uygun olarak hazırladığım “Atom Molekül İzotop Reaksiyonlarının Reaksiyon Hız Değişimlerinin İncelenmesi $\text{NH}+\text{H}$, $\text{ND}+\text{H}$ ve $\text{NT}+\text{H}$ Reaksiyonları” Başlıklı Yüksek Lisans Tezimin içindeki bütün bilgilerin doğru olduğunu, bilgilerin üretilmesi ve sunulmasında bilimsel etik kurallarına uygun davrandığımı, kullandığım bütün kaynakları atıf yaparak belirttiğimi, maddi ve manevi desteği olan tüm kurum/kuruluş ve kişileri belirttiğimi, burada sunduğum veri ve bilgileri unvan almak amacıyla daha önce hiçbir şekilde kullanmadığımı beyan ederim.

21/2/2020

Ali Can TEKDEMİR



ÖNSÖZ

NT+H kimyasal reaksiyonun sahip olduğu iki kanaldaki, $NT(a^1\Delta) + H \rightarrow N(^2D) + HT$ depletion reaksiyonu ve $NT(a^1\Delta) + H \rightarrow NH(a^1\Delta) + T$ değişim (Exchange) reaksiyonları için reaksiyon hız sabitinin araştırılmasıdır. Bu kanallardaki reaksiyonların meydana gelmesinin ölçüsü sıcaklığa bağlı olarak reaksiyon hız sabitlerinin bulunmasıdır. Bu amaçla, $v_0=0$ ve $j_0=2,3$ ve 4 dönme kuantum sayıları için bulunacak reaksiyon hız sabitleri NT+H reaksiyonun diğer izotop NH+H, ND+H reaksiyonları için bulunan değerlerle karşılaştırılacaktır.

Teorik çalışmalar, deney yapmanın imkânsız olduğu durumlar (Dünya ve Güneş çekirdeğinin hareketleri), deney yapmanın çok tehlikeli olduğu durumlar (sel, deprem ve benzeri durumların simülasyonları), deney yapmanın çok pahalı olduğu durumlar (Kimyasal Reaksiyon, Nükleer araştırmalar ve benzeri durumlar) ve deney yapmanın maliyet ve zaman etkenlerinden dolayı yapılmaktadır.

Yüksek lisans tezimin çalışmalarında her türlü desteğini sağlayan, çalışma süresince değerli bilgileri ile bana yön veren, benden maddi ve manevi desteğini esirgemeyen çok değerli hocam ve danışmanım Prof. Dr. Sinan AKPINAR' a sonsuz saygı ve teşekkürlerimi sunarım.

Tezimi hazırlarken benden hiçbir yardımını esirgemeyen ve bana her konuda yardımcı olan, bilimsel yorumlarıyla karmaşık durumlara açıklayıcı çözümler üreten çok değerli hocam Arş. Gör. Dr. Seda HEKİM' e saygı ve teşekkürlerimi sunarım.

Son olarak eşim Hacer ÖZEL TEKDEMİR'e ve yaşamım boyunca maddi ve manevi desteğini benden esirgemeyen çok kıymetli Babama ve Anneme sonsuz teşekkür ederim.

Bu tezde, kullanılan teorinin sayısal hesaplamaları TUBİTAK-ULAKBİM in yüksek performanslı bilgisayarlarında yapılmıştır.

Ali Can TEKDEMİR

ELAZIĞ, 2020

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ÖNSÖZ	iv
İÇİNDEKİLER.....	v
ÖZET	vi
ABSTRACT.....	vii
ŞEKİLLER LİSTESİ.....	viii
SİMGELER VE KISALTMALAR	ix
1. Giriş	1
2. HİDROJEN ATOMU VE HİDROJEN İZOTOPLARI.....	3
2.1. Hidrojen İzotopları, Genel Özellikleri ve Kullanıldığı Alanlar	3
3. TEORİ	5
3.1. Centrifugal Sudden (CS) Yaklaşımı.....	8
3.2. Başlangıç Dalga Paketi.....	8
3.3. Dalga Fonksiyonunun Analizi.....	9
3.4. Akı Analizi Metodu.....	10
3.5. Reaksiyon Tesir Kesiti ve Hız Sabiti.....	11
4. BULGULAR VE TARTIŞMA.....	13
5. SONUÇLAR.....	21
ÖNERİLER	22
KAYNAKLAR	23
ÖZGEŞMİŞ	25

ÖZET

Atom Molekül İzotop Reaksiyonlarının Reaksiyon Hız Değişimlerinin İncelenmesi NH+H, ND+H ve NT+H Reaksiyonları

Ali Can TEKDEMİR

Yüksek Lisans Tezi

FIRAT ÜNİVERSİTESİ
Fen Bilimleri Enstitüsü

Fizik Anabilim Dalı

Şubat 2020

$NT(a^1\Delta) + H \rightarrow N(^2D) + HT$ depletion ve $NT(a^1\Delta) + H \rightarrow NH(a^1\Delta) + T$ değişim (Exchange) reaksiyonları için reaksiyon ihtimaliyetleri, tesir kesitleri ve hız sabitleri, Centrifugal Sudden (CS) yaklaşımıyla zamana bağlı bir kuantum dalga paketi yöntemi kullanılarak hesaplanmıştır. Ayrıca akı dalga paketi yöntemi kullanılarak reaksiyon ihtimaliyetleri hesaplandı. Daha sonra ND + H ve NH + H reaksiyon sonuçları izotop etkisi için NT + H sonuçları ile karşılaştırıldı. Elde edilen sonuçlar izotop etkisinin reaksiyon dinamikleri üzerinde belirgin bir etkiye sahip olduğunu göstermiştir.

Anahtar Kelimeler: Akı Analizi, Centrifugal Sudden, Coriolis Coupling, Tesir Kesiti, Hız Sabiti.

ABSTRACT

Investigation of Atom Molecular Isotopes Reactions of Rate Variations NH+H, ND+H and NT+H Reactions

Ali Can TEKDEMİR

Master's Thesis

FIRAT UNIVERSITY
Graduate School of Natural and Applied Sciences

Department of Physics

February 2020

The reaction probabilities, cross sections and rate constants for the $NT(a^1\Delta) + H \rightarrow N(^2D) + HT$ depletion and $NT(a^1\Delta) + H \rightarrow NH(a^1\Delta) + T$ exchange reactions were calculated using a time-dependent quantum wave packet method with a centrifugal sudden approximation. Moreover reaction probabilities were calculated using a flux wave packet method. Later, ND+H ve NH+H results are compared with NT+H results for the isotope effect. The obtained results have indicated that the isotope effect had a noticeable effect on the reaction dynamics.

Keywords: Flux Analysis, Centrifugal Sudden, Coriolis Coupling, Cross Section, Rate Constant.

ŞEKİLLER LİSTESİ

Sayfa

Şekil 4.1. $NX(X=T,D,H)+H \rightarrow N+XH(X=T,D,H)$ depletion reaksiyonları için $j_0=2$, $v_0=0$, $J=0$ kuantum durumundaki reaksiyon ihtimaliyetinin (prob) çarpışma enerjisine (E_{col}) bağlı değişimi.....	14
Şekil 4.2 $NX(X=T,D,H)+H \rightarrow NH+X(X=T,D,H)$ değişim (exchange) reaksiyonları için $j_0=2$, $v_0=0$, $J=0$ kuantum durumundaki reaksiyon ihtimaliyetinin (prob) çarpışma enerjisine (E_{col}) bağlı değişimi.....	15
Şekil 4.3. $NX(X=T,D,H)+H \rightarrow N+XH(X=T,D,H)$ depletion reaksiyonları için $j_0=2$, $v_0=0$, $J=10$ kuantum durumundaki reaksiyon ihtimaliyetinin (prob) çarpışma enerjisine (E_{col}) bağlı değişimi.....	15
Şekil 4.4. $NX(X=T,D,H)+H \rightarrow NH+X(X=T,D,H)$ değişim (exchange) reaksiyonları için $j_0=2$, $v_0=0$, $J=10$ kuantum durumundaki reaksiyon ihtimaliyetinin (prob) çarpışma enerjisine (E_{col}) bağlı değişimi.	16
Şekil 4.5. $NX(X=T,D,H)+H \rightarrow N+XH(X=T,D,H)$ depletion reaksiyonları için $j_0=2$, $v_0=0$, $J=20$ kuantum durumundaki reaksiyon ihtimaliyetinin (prob) çarpışma enerjisine (E_{col}) bağlı değişimi.....	16
Şekil 4.6. $NX(X=T,D,H)+H \rightarrow NH+X(X=T,D,H)$ değişim (exchange) reaksiyonları için $j_0=2$, $v_0=0$, $J=20$ kuantum durumundaki reaksiyon ihtimaliyetinin (prob) çarpışma enerjisine (E_{col}) bağlı değişimi.....	17
Şekil 4.7. $NX(X=T,D,H)+H \rightarrow N+XH(X=T,D,H)$ depletion reaksiyonları için $j_0=2$, $v_0=0$, $J=30$ kuantum durumundaki reaksiyon ihtimaliyetinin (prob) çarpışma enerjisine (E_{col}) bağlı değişimi.....	17
Şekil 4.8. $NX(X=T,D,H)+H \rightarrow NH+X(X=T,D,H)$ değişim (exchange) reaksiyonları için $j_0=2$, $v_0=0$, $J=30$ kuantum durumundaki reaksiyon ihtimaliyetinin (prob) çarpışma enerjisine (E_{col}) bağlı değişimi.	18
Şekil 4.9 $NX(X=T,D,H)+H \rightarrow NH+X(X=T,D,H)$ değişim (exchange) ve depletion reaksiyonları için $j_0=2$, 3 ve 4 dönme kuantum durumlarında reaksiyon tesir kesitlerinin çarpışma enerjisine (E_{col}) bağlı değişimi.	18
Şekil 4.10. $NX(X=T,D,)+H \rightarrow NH+X(X=T,D,)$ değişim (exchange) ve depletion reaksiyonları için $j_0=2$, 3 ve 4 dönme kuantum durumlarında reaksiyon reaksiyon hız sabitlerinin çarpışma enerjisine (E_{col}) bağlı değişimi	19

SİMGELER VE KISALTMALAR

Simgeler

ψ	: Dalga fonksiyonu
Σ, Δ, Π	: Moleküler terim sembolleri
$\hat{\nabla}$	: Laplace operatörü
ν	: Titreşim kuantum sayısı
F	: Akı operatörü
$\hat{H}$	: Hamiltonyen operatörü
$\hbar$	: Planck sabiti
J	: Toplam açısal momentum kuantum sayısı
j	: Dönme kuantum sayısı
$J_{\pm}$	: Toplam açısal momentum operatörü alçaltma ve yükseltme operatörleri
$j_{\pm}$	: Dönme açısal momentum operatörü alçaltma ve yükseltme operatörleri
K	: Toplam açısal momentumun z eksenindeki izdüşümü
k_{vj}	: Reaksiyon hız sabiti
$\hat{l}$	: Yörünge açısal momentum operatörü
μ_R, μ_r	: İndirgenmiş kütleler
$P(E)$	: Reaksiyon İhtimaliyetleri
σ	: Reaksiyon tesir kesiti
μ_j	: Açısal dipol momenti
μ_l	: Yörünge dipol momenti
E_{col}	: Çarpışma enerjisi

Kısaltmalar

CC	: Coriolis Coupling
CS	: Centrifugal Sudden
RT	: Renner-Teller

1. GİRİŞ

Kuantum mekaniğine öncülük eden saçılma deneyleri, atomik yapı ve kuark, mezon ve pion gibi atom altı parçacıkların yapısını inceleyen önemli deneysel tekniklerden biridir. Klasik fizik ile açıklanamayan bazı fizik olaylarını açıklamak için, 1900'li yıllarda Modern Fizik öne sürülmüştür. Böylelikle, elektron ve foton gibi temel parçacıklar için atomik yapıya, enerji aktarımı şeklinde değişik seviyelerin incelenmesine başlanmıştır [1].

Atomların elektron etkisiyle iyonlaşması, atomik saçılma deneylerinde en ilgi çeken alanlardan birisidir. Elektron saçılma deneyleriyle temel düzeyde elde edilen veriler doğada gözlemlenen olayların açıklanmasına ışık tutmaktadır. Örneğin, güneş rüzgârlarıyla gelen veya güneş ışınlarıyla iyonlaşma sonrası ortaya çıkan elektronlar üst atmosferde bulunan atom ve moleküllerle etkileşmeye girerek uyarılma sonucu fotonların yayınlanmasına ve gökyüzünün aydınlanmasına neden olurlar. Yüksek enerjili fotonların (x-ışınları gibi) vücuda girmesiyle düşük enerjili-ikincil elektronlar üretilmektedir. Bu elektronlar güçlü ve yıkıcı bir biçimde biyolojik maddelerle etkileşmeye girmektedirler. Düşük enerjili elektronların DNA molekülüyle etkileşmesi sonucu tekli ve ikili sarmal bağları kırdıkları bilinmektedir [2].

Teorik çalışmalar, deney yapmanın imkânsız olduğu durumlar (Dünya ve Güneş çekirdeğinin hareketleri), deney yapmanın çok tehlikeli olduğu durumlar (sel, deprem ve benzeri durumların simülasyonları), deney yapmanın çok pahalı olduğu durumlar (Kimyasal Reaksiyon, Saçılma Deneyleri, Nükleer araştırmalar ve benzeri durumlar) ve deney yapmanın maliyet ve zaman etkenlerinden dolayı yapılmaktadır. Kimyasal reaksiyonlar teknolojinin, kültürün ve hatta yaşamın kendisinin ayrılmaz bir parçasıdır. Yanan yakıtlar, sütün buzdolabında saklanması, demirin paslanması, cam ve çömlek yapımı, bira yapımı, şarap ve peynir yapımı binlerce yıldır bilinen ve kullanılan kimyasal reaksiyonları içeren faaliyetlerin pek çok örneği arasındadır [3].

Dünya'nın jeolojisinde, atmosferde ve okyanuslarda ve tüm yaşam sistemlerinde meydana gelen çok çeşitli karmaşık süreçlerde kimyasal tepkimeler bol miktarda bulunmaktadır. Atom molekül ve bunların izotop reaksiyonlarının incelendiği reaksiyon dinamiği son zamanlarda deneysel ve teorik olarak incelenmeye başlanmıştır [4].

Özellikle kimyasal bir reaksiyonun oluşumu veya oluşum süresince reaksiyonun yönünü ve şeklini yöneten dinamiksel bilgiler önemlidir. Kimyasal bir reaksiyonda reaksiyona giren moleküllerin reaksiyon sonrasında ürün moleküllere dönüşmesi esnasında meydana gelen elektronik yapının tanımlanması gerekmektedir. Reaksiyonu yönlendiren bu elektronik yapı reaksiyon hız sabitlerine ve aynı zamanda reaksiyonun nasıl sonuçlanacağı hakkında bilgi vermektedir. Bunun sonucunda kimyasal bir reaksiyonun meydana gelmesi nanobilim ilaç dizaynı çevre ve astrofizik gibi çalışma alanlarının konusu olmuştur [5].

1990 yılından beri, $N(^4S)$ ve $N(^2D)$ atomlarının H_2 molekülü ile olan kimyasal reaksiyonları ve $NH(X^3\Sigma^-)$ ve $NH(a^1\Delta)$ moleküllerinin H atomuyla olan reaksiyonlarının kinetik ve dinamik özellikleri çeşitli izotoplarının da dâhil edilmesiyle teorik ve deneysel çalışmalarla incelenmiştir [6, 7, 8, 9,].

$N(^2D)+H_2(X^1\Sigma_g^+)$ reaksiyonunun Renner-Teller (RT) dinamiklerini Santoro vd., yarı klasik yörünge yüzey atlama metoduyla, Defazio ve Petrongolo ise kuantum mekaniksel dalga paketi metodu ile hesaplamışlardır [9, 10]. Adam vd. $NX(a^1\Delta)+Y(^2S)$ reaksiyonunun (burada; X ve Y, H ya da D atomlarıdır ve NX molekülü taban titreşim durumundadır.) deneysel ve teorik yöntemlerle RT etkisini incelemişlerdir [11].

Son zamanlarda $NH+H$ reaksiyonunun izotop çalışmaları yapılmıştır [12]. Daha önce çalışılmamış olan $NT(a^1\Delta)+H \rightarrow N(^2D)+HT$ depletion reaksiyonu ve $NT(a^1\Delta)+H \rightarrow NH(a^1\Delta)+T$ Exchange (değişim) kimyasal reaksiyonlarının araştırılması önemlidir.

Bu tezde, $NT+H$ kimyasal reaksiyonun sahip olduğu iki kanaldaki, $NT(a^1\Delta)+H \rightarrow N(^2D)+HT$ depletion reaksiyonu ve $NT(a^1\Delta)+H \rightarrow NH(a^1\Delta)+T$ değişim (Exchange) reaksiyonları için reaksiyon hız sabitleri sıcaklığa bağlı olarak bulundu. Titreşim kuantum sayısı $v_0=0$ ve dönme kuantum sayısı $j_0=2, 3$ ve 4 değerleri için bulunan reaksiyon hız sabitleri $NT+H$ reaksiyonun diğer izotop $NH+H$, $ND+H$ reaksiyonları için bulunan değerlerle karşılaştırıldı.

2. HİDROJEN ATOMU VE HİDROJEN İZOTOPLARI

Hidrojen atomunun çekirdeği, yükü $+e$ ve kütlesi elektronununkinin 1836 katı olan tek bir protondan oluşur. Hidrojen atomunun dışında kalan, diğer elementlerin çekirdekleri, protonlardan başka nötronları da içerirler. Nötronun evrensel tanımından da anlaşılacağı gibi nötr olup kütlesi protonunkinden hafifçe daha büyüktür [13]. Nötronlar ve protonlar, birlikte nükleonlar olarak adlandırılır ve toplamaları kütle numarasını verir. Bundan başka bir atomunun proton sayısı atom numarasını vermektedir. Atom numarası aynı nötron sayıları farklı olan atomlara ise izotop atomlar denilmektedir.

Hidrojen izotopları, doğada bir arada bulunan ve farklı kütle numarasına sahip hidrojen atomlarıdır. Hidrojen atomunun, doğada üç doğal izotopu bulunur ve bunlar sırasıyla $1H$, $2H$ ve $3H$. Hidrojenin laboratuvar ortamında sentezlenen fakat doğal gözlenemeyen çok kararsız izotopları da mevcuttur [14]. ($4H$ arası $7H$) Hidrojen atomunun doğada bulunan izotopları farklı isimlerle adlandırılır. Kütle numarası 1 olan izotop protiyum şeklinde okunup sembolü H şeklinde ifade edilir. Kütle numarası 2 olan D sembolü ile de gösterilirken döteryum şeklinde okunmaktadır. T sembolüyle gösterilen izotopun kütle numarası 3'tür ve trityum şeklinde okunur [15]. Hidrojenin döteryum adlı izotopu kararlı, trityum ise radyoaktif olup sonunda helyumun bir izotopuna dönüşür. Uzaydan gelen kozmik ışın akısı, atmosferde yol açtığı çekirdek tepkimeleriyle sürekli olarak dünyadaki trityumu yeniler [8].

2.1. Hidrojen İzotopları, Genel Özellikleri ve Kullanıldığı Alanlar

- **Hidrojen-1;** Protiyum olarak da bilinen $1H$ hidrojen %99,98 oranla doğada en yaygın bulunan izotopudur. Nötron sayısı sıfırdır ve bu nedenle kütleli temel olarak proton ve çok az da olsa elektron oluşturur.

- **Hidrojen-2;** Döteryum olarak da bilinen $2H$, hidrojenin diğer kararlı izotopudur. Çekirdeği bir proton ile bir nötrondan meydana gelir ve kütle numarası 2'dir. Dünyadaki hidrojenin yüzde 0,0184'ü döteryum olarak bulunmaktadır. Genellikle okyanus sularında bulunur. Örneğin; Ağır su, normal hidrojen atomları yerine döteryum atomlarının oksijen atomlarıyla birleştiği sudur. Bunun yanında havadaki gazın içerisinde de bulunur. Döteryum zehirli, radyoaktif ve toksik değildir. Döteryum, nükleer füzyon için potansiyel yakıt olarak kullanılır [9].

• **Hidrojen-3;** Tritiyum olarak bilinen ^3H , radyoaktiftir. Çekirdeği bir proton ve iki nötrondan meydana gelir ve kütle numarası 3'tür. β – çözünmesi yaparak helyum-3'e dönüşür ve yarılanma ömrü 12.32 yıl olarak hesaplanmıştır [16]. Dünyanın üzerinde herhangi bir anda, hemen hepsi okyanuslarda olmak üzere, sadece 2 kg civarında doğal kaynaklı trityum vardır.

• **Hidrojen-4;** Laboratuvar şartlarında elde edilir ve yüksek kararsızlığa sahip izotoptur. Çekirdeği bir proton ve üç nötrondan oluşur ve kütle numarası 4'tür. Laboratuvar şartlarında trityum ile döteryumun çok hızlı çekirdeklerinin bombardımanı sonucu oluşur.

• **Hidrojen-5;** Laboratuvar şartlarında elde edilir ve çok yüksek kararsızlığa sahip izotoptur. Çekirdeği bir proton ve dört nötrondan meydana gelir ve kütle numarası 5'tir. Laboratuvar şartlarında trityum ile trityumun çok hızlı çekirdeklerinin bombardımanı sonucu oluşur.

• **Hidrojen-6;** Bu izotop üçlü nötron emisyonu yöntemiyle elde edilir.

• **Hidrojen-7;** ^7H bir proton ve altı nötrondan oluşur ve kütle numarası 7'dir. Hidrojenin Helyum-8 atomlarıyla bombardıman edilmesi sonucu sentezlenir [8].

3. TEORİ

En temel Atom-molekül Hamiltonyen ifadesi pertürbasyon terimlerinin de yazılmasıyla,

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2\mu_R} \frac{\partial^2}{\partial R^2} - \frac{\hbar^2}{2\mu_r} \frac{\partial^2}{\partial r^2} + V(R, r, \theta) + \zeta(r) \vec{S} \cdot \vec{L} + \vec{\mu}_J \cdot \vec{\mu}_I - \vec{\mu}_J \cdot \vec{B}_0 - \vec{\mu}_I \cdot \vec{B}_0 - \vec{\mu}_J \cdot \vec{\epsilon}_0 + \dots (3.1)$$

şeklinde olur. Burada, ilk iki terim A+BC (atom-molekül) kimyasal reaksiyonu için kinetik enerji terimi, üçüncü terim potansiyel enerji terimi, dördüncü terim spin – yörünge etkileşme (ince yapı) terimi, beşinci terim çekirdek–elektron dipol–dipol etkileşme (aşırı ince yapı) terimi, altı ve yedinci terim Zeeman terimleri olarak adlandırılır. Denklem (3.1) deki sekizinci terim ise Stark terimi olarak bilinir [17].

Denklem (3.1) deki dördüncü terimden sekizinci terime kadar olan ifadeler bilgisayar hesaplamalarındaki, zaman aşımından kurtulmak için ihmal edilirse, Hamiltonyen denklemi

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2\mu_R} \nabla_R^2 - \frac{\hbar^2}{2\mu_r} \nabla_r^2 + V(R, r, \theta) (3.2)$$

olarak yazılır. (3.2) denkleminde; ∇_R^2 ve ∇_r^2 Laplace operatörleri, R, BC molekülünün kütle merkezi ile A atomu arasındaki uzaklıktır. r, BC molekülünün atomlar arasındaki uzaklıktır. Sistemin indirgenmiş kütlesi μ_R ve iki atomlu molekülün indirgenmiş kütlesi μ_r , atomların kütlesi cinsinden,

$$\mu_R = \frac{m_A(m_B + m_C)}{m_A + m_B + m_C} (3.3)$$

$$\mu_r = \frac{(m_B m_C)}{(m_B + m_C)} (3.4)$$

şeklinde ifade edilir. Uzay merkezli referans sisteminde Hamiltonyen operatörü;

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2\mu_R} \frac{1}{R} \frac{\partial^2}{\partial R^2} R - \frac{\hbar^2}{2\mu_r} \frac{1}{r} \frac{\partial^2}{\partial r^2} r + \frac{l^2}{2\mu_R R^2} + \frac{j^2}{2\mu_r r^2} + V(R, r, \theta) (3.5)$$

şeklinde verilir. l sistemin kütle merkezi etrafında dönmesinden kaynaklanan yörünge açısal momentum operatörünü, j , cisim merkezli koordinat sisteminde iki atomlu molekülünün kendi kütle merkezi etrafında dönmesini tamamlayan dönme açısal momentum operatörünü ifade eder. Denklem (3.5)'teki l^2 ve j^2 operatörleri

$$l^2 = -\hbar^2 \left\{ \frac{1}{\sin \gamma_R} \frac{\partial}{\partial \gamma_R} \left(\sin \gamma_R \frac{\partial}{\partial \gamma_R} \right) - \frac{1}{\sin^2 \gamma_R} \frac{\partial^2}{\partial \phi_R^2} \right\} (3.6)$$

$$j^2 = -\hbar^2 \left\{ \frac{1}{\sin \gamma_r} \frac{\partial}{\partial \gamma_r} \left(\sin \gamma_r \frac{\partial}{\partial \gamma_r} \right) - \frac{1}{\sin^2 \gamma_r} \frac{\partial^2}{\partial \phi_r^2} \right\} (3.7)$$

yazılır ve l^2 ve j^2 operatörlerinin özdeğerleri sırası ile $l(l+1)\hbar^2$ ve $j(j+1)\hbar^2$ ifadesi olarak tanımlanır [18]. Burada, $l = j = 0, 1, 2, 3, \dots, \infty$ değerlerini alırlar. l^2 ve j^2 operatörlerinin öz fonksiyonları küresel harmoniklerdir ve

$$l^2 Y_{lm_l}(\theta, \phi) = l(l+1)\hbar^2 Y_{lm_l}(\theta, \phi) \quad (3.8)$$

$$j^2 Y_{jm_j}(\theta, \phi) = j(j+1)\hbar^2 Y_{jm_j}(\theta, \phi) \quad (3.9)$$

şeklinde ifade edilir. Burada $m_l \hbar$ ve $m_j \hbar$, l_z ve j_z operatörlerinin özdeğerleridir. Küresel harmonikle asosiye Legendre fonksiyonları cinsinden;

$$Y_{lm_l}(\theta, \phi) = \frac{e^{im_l \phi}}{\sqrt{2\pi}} \mathcal{P}_l^{m_l}(\cos \theta) \quad (3.10)$$

$$Y_{jm_j}(\theta_r, \phi_r) = \frac{e^{im_j \phi_r}}{\sqrt{2\pi}} \mathcal{P}_j^{m_j}(\cos \theta_r) \quad (3.11)$$

şeklinde dir. l ve j operatörlerinin toplamı J toplam açısal momentum operatörünü verir ve

$$J = j + l \quad (3.12)$$

şeklinde ifade edilir. l yörünge açısal momentum operatörü

$$l = J - j \quad (3.13)$$

şeklinde yazılır ve Denklem (3.5)'teki Hamiltonyen ifadesinde ki l^2 operatörü J ve j cinsinden ifade edilirse.

$$l^2 = (J - j)^2 = (J^2 + j^2 - 2J_z j_z) - (J_+ j_- + J_- j_+) \quad (3.14)$$

elde edilir [19]. (3.14) denkleminde J_z ve j_z sırasıyla toplam açısal momentum (J) ve BC molekülünün dönme açısal momentum operatörünün (j) cisim merkezli koordinat düzleminde z -ekseni üzerindeki izdüşümüdür. $J_{\pm}$ ve $j_{\pm}$ yükseltme ve alçaltma operatörleridir ve

$$J_{\pm} = J_x \pm iJ_y \quad (3.15)$$

$$j_{\pm} = j_x \pm ij_y \quad (3.16)$$

şeklinde ifade edilir. (3.14) denklem ifadesini, Denklem (3.5)'te kullanırsak, Hamiltonyen operatörü;

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2\mu_R R} \frac{\partial^2}{\partial R^2} R - \frac{\hbar^2}{2\mu_r r} \frac{\partial^2}{\partial r^2} r + \frac{\hbar^2}{2} \left(\frac{1}{2\mu_R R^2} + \frac{1}{2\mu_r r^2} \right) j^2 + \frac{1}{2\mu_R R^2} [J^2 - 2J_z j_z] - \frac{1}{2\mu_R R^2} [J_+ j_- + J_- j_+] + V(R, r, \theta) \quad (3.17)$$

şeklinde ifade edilir. Cisim merkezli z eksenini, R koordinatı boyunca uzandığı için yörünge açısal momentumunun, cisim merkezli z eksenini izdüşümü (l_z) sıfır olur. Bu, durumda J_z ve j_z operatörlerinin özdeğerleri $\hbar K$ olur ve K' ya "tumbling" açısal momentum kuantum sayısı denir. Cisim merkezli ve uzay merkezli referans sistemlerindeki dalga fonksiyonları arasındaki dönüşüm, Wigner dönüşüm matrisi yardımı ile

$$\psi^{JM}(R, r, \gamma, \theta, \phi, \delta, t) = \sum_{k_r=-J}^J \left(\frac{2J+1}{8\pi^2} \right)^{1/2} \mathfrak{R}_K^J(R, r, \gamma, t) D_{K,M}^J(\theta, \phi, \delta) \quad (3.18)$$

olacak şekilde düzenlenir [19]. Burada $\mathfrak{R}_K^J(R, r, \gamma, t)$ cisim merkezli referans sistemindeki dalga fonksiyonudur. Hamiltonyen operatörünü daha basit hale getirmek için $\mathfrak{R}_K^J(R, r, \gamma, t)$ dalga fonksiyonu;

$$\mathfrak{R}_K^J(R, r, \theta, t) = \frac{1}{Rr} \Psi_K(R, r, \theta, t) \quad (3.19)$$

olacak şekilde yazılabilir. Böylece Hamiltonyen operatörü,

$$\hat{H} = - \frac{\hbar^2}{2\mu_R} \frac{\partial^2}{\partial R^2} - \frac{\hbar^2}{2\mu_r} \frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{\hbar^2}{2} \left(\frac{1}{2\mu_R R^2} + \frac{1}{2\mu_r r^2} \right) j^2 + \frac{1}{2\mu_R R^2} (J^2 - 2J_z j_z - J_+ j_- - J_- j_+) + V(R, r, \theta) \quad (3.20)$$

şeklinde yazılır. Cisim merkezli koordinat sisteminde z-ekseni R koordinatına bağlı seçildiğinden ve J toplam açısal momentum operatörünün z-ekseni üzerindeki izdüşümü K kuantum sayısı ile gösterildiğinden Hamiltonyen operatörü

$$\hat{H} = - \frac{\hbar^2}{2\mu_R} \frac{\partial^2}{\partial R^2} - \frac{\hbar^2}{2\mu_r} \frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{\hbar^2}{2} \left(\frac{1}{2\mu_R R^2} + \frac{1}{2\mu_r r^2} \right) j^2 + \frac{J^2 - 2K^2}{2\mu_R R^2} - \frac{J_+ j_- + J_- j_+}{2\mu_R R^2} + V(R, r, \theta) \quad (3.21)$$

şeklinde ifade edilir. Denklem (3.21) ile ifade edilen Hamiltonyen denkleminde ilk iki terim radyal kinetik enerji operatörlerini $\check{T}(R)$ ve $\check{T}(r)$, üçüncü terim açısal kinetik enerji operatörünü $\check{T}(\theta)$, dördüncü terim Centrifugal Sudden (CS) ifadesini, beşinci terim Coriolis Coupling (CC) ifadesini ve son terim de potansiyel enerji fonksiyonunu gösterir. CS metodu kullanılarak yapılan reaksiyon dinamiği hesaplamalarında Hamiltonyen denklemindeki farklı izdüşüm kuantum sayısı değerleri arasındaki etkileşimin ifade edildiği beşinci terim Coriolis Coupling (CC) terimleri ihmal edilir [18].

3.1. Centrifugal Sudden (CS) Yaklaşımı

Centrifugal Sudden (CS) yaklaşımında, potansiyel matrisi tekrar düzenlenmesiyle $J \geq 0$ olasılık değerleri bulunur. Denklem (3.21) de Coriolis Coupling ifadesi ihmal edilirse, Hamiltonyen operatörü

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2\mu_R} \frac{\partial^2}{\partial R^2} - \frac{\hbar^2}{2\mu_r} \frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{j^2}{2\mu_r r^2} + \frac{J^2 - j^2 + 2K^2}{2\mu_R R^2} + V(R, r, \theta) \quad (3.22)$$

şeklinde elde edilir [20]. Cisim merkezli koordinat sisteminde kullanılan bu yaklaşımda J toplam açısal momentumun z -ekseni üzerindeki izdüşümü olan K kuantum sayısı iyi kuantum sayısıdır ve dalga paketinin yayılımı süresince korunumlu bir parametredir [21]. Centrifugal Sudden hesaplamalarında K kuantum sayısının aldığı değerler $K = \min(J, j)$ ifadesiyle sınırlıdır [22].

3.2. Başlangıç Dalga Paketi

İlk dalga fonksiyonu yani başlangıç dalga fonksiyonu giriş kanalının asimptotik bölgesinde ($A \dots \infty \dots BC$) tespit edilir. Zamana bağlı Schrodinger denklemi bir başlangıç değer problemidir. $t_0=0$ başlangıç anında kuantum mekaniksel sistemi temsil eden dalga fonksiyonu bilinirse, herhangi bir t anında sistemi temsil eden dalga fonksiyonu zamana bağlı Schrödinger denkleminin çözülmesiyle

$$|\psi(t)\rangle = \exp\left[\frac{-i\hat{H}t}{\hbar}\right] |\Psi(t=0)\rangle \quad (3.23)$$

belirlenir [23].

Başlangıç dalga fonksiyonu en uygun giriş kanalı ($A+BC$) Jacobi koordinatları cinsinden ifade edilir. ($A+BC$) sistemi için Jacobi koordinatlar cinsinden ifade edilen zamana bağlı dalga fonksiyonu A atomunun öteleme hareketini ve BC molekülünün dönme ve titreşim hareketlerini ifade eden

$$\psi(R, r, \theta, t) = g(R) \phi_{vj}(r) P_j(\theta) \quad (3.24)$$

bileşenleri içerir ve (3.24) denklemindeki $g(R)$, A atomunun öteleme hareketini, $\phi_{vj}(r)$, BC molekülünün titreşimini, $P_j(\theta)$ ise BC molekülünün dönme hareketini tanımlayan bileşendir [24].

Saçılma olaylarındaki hesaplamalarda, başlangıç dalga fonksiyonu belirli bir enerji aralığında tanımlanır. Bu nedenle, dalga paketinin genliğinin ilgili enerji aralığına düzenli bir şekilde yayılması ve bu enerji aralığı dışında genliğinin sıfır olması gerekir. Saçılma hesaplamalarında gelen atomun öteleme hareketini temsil eden dalga fonksiyonu $g(R)$, Gaussian ya da Sinüs dalga fonksiyonları şeklinde belirlenmektedir. Gaussian dalga fonksiyonu

$$g(R) = N_g e^{-ik_0(R-R_0)} e^{-\beta_g(R-R_0)^2} \quad (3.25)$$

şeklinde gösterilir [25]. $N_g = (2\beta_g/\pi)^{1/4}$ ifadesi Gaussian dalga paketi için normalizasyon sabitidir. β_g dalga fonksiyonunun ilgili enerji aralığında yayılımını sağlar. Gaussian dalga paketinin genliğinin düşük ve yüksek enerjilerde çok küçük olması dolayısıyla sayısal hesaplamalarda hatalara yol açabilmektedir. Sinüs dalga paketi ise

$$g(R) = N_s e^{-ik_0(R-R_0)} e^{-\beta_s(R-R_0)^2} \frac{\sin(\alpha(R-R_0))}{R-R_0} \quad (3.26)$$

şeklinde verilir. $N_s = \frac{1}{\sqrt{\alpha\pi}}$ sinüs dalga paketinin normalizasyon sabitidir. Başlangıç dalga fonksiyonunun enerji aralığı k_0 , α ve β_s , değişkenlerine bağlı olarak belirlenir. Enerji bir hareket sabitidir. Dolayısıyla belirli enerji değerlerine sahip her bir dalga paketi bileşeni dalga paketinde farklı enerjilere sahip diğer bileşenlerden bağımsız olarak saçıldığından, buradaki değişkenleri, değiştirerek de farklı enerji aralıklarındaki saçılma olayları incelenebilir [26].

3.3. Dalga Fonksiyonunun Analizi

Reaktif saçılma ile ilgili zamana bağlı kuantum mekaniksel hesaplamalarda genel olarak potansiyel enerji yüzeyi üzerinde, etkileşmenin olmadığı bir bölgede (giriş kanalı asimptotik bölgesi), bir başlangıç dalga paketi tanımlanır. Atom-molekül ve molekül-molekül kimyasal reaksiyonlarında zamana bağlı reaktif saçılma hesaplamaları genellikle kompleks bir dalga fonksiyonunun yayılımını içerir [27]. Zamana bağlı Schrödinger denklemi ile her zaman adımında çıkış kanalının asimptotik bölgesinde seçilen bir analiz çizgisi (veya düzlemi) üzerinde dalga paketi analiz edilir. Bunun için kullanılan analiz teknikleri asimptotik analiz ve akı analizi şeklinde sınıflandırılabilir. Akı analizi metodu kullanılarak, bu tez çalışmasında da reaksiyon ihtimaliyetleriyle elde edilmiştir.

3.4. Akı Analizi Metodu

Ürün koordinatları kullanılarak, akı analizi metoduyla bireysel kuantum durumları arasındaki reaksiyon ihtimaliyetleri hesaplanmaktadır. Ancak, birçok saçılma olaylarında, başlangıçta giriş kanalı koordinatlarında tanımlanan dalga paketini ürün koordinatlarına dönüştürmeden toplam reaksiyon ihtimaliyet hesaplanabilmektedir [28]. Dalga paketinin bütün yayılımının giriş kanalında yapılmasıyla toplam saçılma olasılık akı analizi metodu olarak adlandırılan yöntemle elde edilebilir. Akı analizi,

$$\hat{F} = \frac{-i\hbar}{2\mu} \left[\frac{\partial}{\partial r} \delta(r - r_d) + \delta(r - r_d) \frac{\partial}{\partial r} \right] \quad (3.27)$$

şeklinde tanımlanan [29] akı operatörü ile ilgili matris elemanlarını hesaplar. Burada, r_d potansiyel enerji yüzeyini çıkış kanalında bölen noktadır [27]. Akı analizinde v, j başlangıç kuantum durumları için reaksiyon olasılığı saçılma dalga fonksiyonu cinsinden,

$$\begin{aligned} P_{vj}(E) &= \langle \Psi_{vj}^+(E) | \hat{F} | \Psi_{vj}^+(E) \rangle = \frac{\hbar}{2i\mu} \langle \Psi_{vj}^+(E) | \delta(r - r_d) \frac{\partial}{\partial r} | \Psi_{vj}^+(E) - \\ &\quad \frac{\partial}{\partial r} \langle \Psi_{vj}^+(E) | \delta(r - r_d) | \Psi_{vj}^+(E) \rangle \\ &= \frac{\hbar}{\mu} \text{Im} \langle \Psi_{vj}^+(E) | \delta(r - r_d) \frac{\partial}{\partial r} | \Psi_{vj}^+(E) \rangle \end{aligned} \quad (3.28)$$

olarak elde edilir. $\Psi_{vj}^+(E)$ saçılma fonksiyonu kompleks $\Psi_{vj}(E)$ dalga fonksiyonunun

Fourier dönüşümüyle

$$\Psi_{vj}^+(E) = \frac{1}{a_{vj}(E)} \int_0^\infty dt e^{\frac{iEt}{\hbar}} \Psi_{vj}(t) \quad (3.29)$$

şeklinde hesaplanır. $a_{vj}(E)$ normalizasyon sabitidir ve asimptotik saçılma fonksiyonlarından elde edilir.

$$k_{vj} = -\left(\frac{\mu R}{\hbar k_{vj}}\right)^{1/2} e^{-i k_{vj} R} \quad (3.30)$$

$$a_{vj}(E) = k_{vj}(E) g(R) = -2\pi \left(\frac{\mu R}{\hbar k_{vj}}\right)^{\frac{1}{2}} g(k_{vj}) \quad (3.31)$$

olarak bulunur. Burada $g(R)$ başlangıçta A atomunun öteleme enerjisini gösteren dalga fonksiyonu ve $g(k_{vj})$ Fourier dönüşümüdür. $\Psi_{vj}^+(E)$ saçılma fonksiyonu Denklem (3.28)'de yerine yazılırsa reaksiyon olasılıkları

$$P_{vj}(E) = \frac{\hbar}{\mu|a_{vj}(E)|^2} \text{Im} < \int_0^\infty dt e^{\frac{iEt}{\hbar}} \Psi_{vj}(t) \left| \int_0^\infty dt e^{\frac{iEt}{\hbar}} \delta(r - r_d) \frac{\partial}{\partial r} \Psi_{vj}(t) > \quad (3.32)$$

şeklinde elde edilir. Dalga paketinin sadece reel kısmı alındığında $r = r_\infty$ ile tanımlanan yüzeydeki akı değerlendirilir. Bu durumda reel dalga fonksiyonu için reaksiyon olasılığı

$$P_{vj}(E) = \frac{4\hbar^3 a_s^2}{\mu_r (1 - E_s) |a_{vj}(E)|^2}$$

$$\text{Im} < \int_0^\infty dt e^{it \cos^{-1} E_s} q_{vj}(R, r, \gamma, t) \left| \int_0^\infty dt e^{it \cos^{-1} E_s} \delta(r - r_d) \frac{\partial}{\partial r} q_{vj}(R, r, \gamma, t) > \quad (3.33)$$

olarak hesaplanır.

3.5. Reaksiyon Tesir Kesiti ve Hız Sabiti

Molekülün her bir kuantum durumuna geçiş olasılığı mevcut toplam açısal momentum kuantum sayısı (J) üzerinden toplamını ifade eden kavram reaksiyon tesir kesitidir [30]. Reaksiyon hız sabiti ise, yine sabit hacimde yürütülen bir reaksiyon için, reaksiyon ortamında bulunan herhangi bir maddenin derişiminin birim zamandaki değişimi olarak tanımlanabilir [31]. Saçılma olaylarında giriş kanalı koordinatlarında tanımlanan dalga paketini ürün koordinatlarına dönüşüm yapmadan reaksiyon olasılıkları hesaplanabilmektedir. Dalga paketinin bütün yayılımının giriş kanalında yapılmasıyla toplam saçılma olasılıkları;

$$P_{v'j'}^{JK} = \frac{\hbar}{\mu_r} \text{Im} < \Phi_{vj}^+(E) \left| \delta(r - r_0) \frac{\partial}{\partial r} \right| \Phi_{vj}^+(E) > \quad (3.34)$$

şeklinde bulunur. Burada Φ_{vj}^+ enerjiye bağlı dalga fonksiyonu verir ve aşağıdaki denklemle;

$$\Phi_{vj}^+ = \frac{1}{a_{vj}(E)} \int_0^\infty dt e^{\frac{iEt}{\hbar}} \Psi_{vj}(R, r, \theta, t) \quad (3.35)$$

tanımlıdır. Cisim merkezli referans sisteminde toplam açısal momentum J'nin izdüşümü K' ya bağlı olarak toplam reaksiyon olasılığı;

$$P_{vj}^J(E_{col}) = \frac{1}{2j+1} [P_{vj}^{JK=0}(E_{col}) + 2 \sum_{K=1}^\infty P_{vj}^{JK}(E_{col})] \quad (3.36)$$

ile gösterilir. Eşitliğin sağ tarafındaki köşeli parantezin içerisindeki ilk terim K= 0 için elde edilen reaksiyon olasılığıdır. İkinci terim K' nın sıfırdan büyük olması durumunda kullanılan ifadedir.

Bu terim 2 ile çarpılmaktadır çünkü J açısal momentumun z yönündeki bileşeni K=0, ±1, ±2,..., ±J değerleri alır. Reaktif saçılma olaylarında tesir kesiti;

$$\sigma_{vjK}(E_{col}) = \frac{\pi}{2\mu_R E_{col}/\hbar^2} \sum_J (2J+1) \sum_{j=K}^{\infty} P_{vj}^J(E_{col}) \quad (3.37)$$

şeklinde hesaplanır. Reaksiyon hızı, kuantum mekaniksel olarak verilen bir sıcaklık değerinde reaksiyonun oluşum hızı ve Maxwell Boltzmann dağılımına göre tüm enerji değerleri üzerinden ve reaksiyon tesir kesitlerinin üzerinden hesaplanmasıyla elde edilir [24, 32].

$$K_{vj}(T) = \left(\frac{8}{\pi \mu_r k_B^3 T^3} \right)^{1/2} \int_0^{\infty} dE_{col} E_{col} e^{-E_{col}/k_B T} \sigma_{vjK}(E_{col}) \quad (3.38)$$

Burada k_B Boltzmann sabitidir ve T sıcaklığında bireysel kuantum seviyeleri arasındaki hız sabitini gösterir. Başlangıç kuantum durumları için hız sabitleri ürün kuantum durumları üzerinden hız sabitlerinin toplanmasıyla reaksiyon hız sabiti elde edilir.

4. BULGULAR VE TARTIŞMA

NT+H kimyasal reaksiyonun sahip olduğu iki kanaldaki, $NT(a^1\Delta)+H \rightarrow N(^2D)+HT$ depletion reaksiyonu ve $NT(a^1\Delta)+H \rightarrow NH(a^1\Delta)+T$ değişim (Exchange) reaksiyonları için hesaplanan reaksiyon dinamikleri NH+H ve ND+H reaksiyonlarının daha önce bulunan sonuçlarıyla karşılaştırıldı. Bu karşılaştırma sonucunda reaksiyon hızının izotop etkisiyle nasıl bir değişime uğradığı bulundu. Hesaplamalar titreşim kuantum sayısı $v_0=0$, dönme kuantum sayısı $j_0=2, 3, 4$ ve toplam açısal momentum kuantum sayısı $J= 0$ dan 33 değerlerinde yapıldı. İhtimaliyet değerlerinin doğruluğu için dalga fonksiyonun başlangıçtaki yerinin belirlenmesinde yakınsaklık testleri önemlidir. Reaksiyon dinamikleri olan bireysel kuantum seviyeleri arasındaki reaksiyon ihtimaliyetleri, tesir kesitleri ve hız sabitleri karşılaştırılarak izotop etki gösterildi.

Şekil 4.1, Şekil 4.3, Şekil 4.5 ve Şekil 4.7 NX(X=T,D,H)+H→N+XH(X=T,D,H) depletion reaksiyonları için $j_0=2$, $v_0=0$, $J=0,10,20$ ve 30 kuantum durumundaki reaksiyon ihtimaliyetinin (prob) çarpışma enerjisine (E_{col}) bağlı değişimlerini göstermektedir. Bariyersiz potansiyel enerji fonksiyonuna bağlı olarak tüm reaksiyonlar başlangıç eşik değerine sahip değildir ve ekzotermik reaksiyonlardır. Toplam açısal momentum kuantum sayısının (J) artmasıyla merkezci bariyer $J(J+1)/2\mu R$ ye uygun olarak tüm reaksiyonlar için eşik değeri oluşmaya başlamıştır. J değerinin artmasıyla daha büyük indirgenmiş kütleyle sahip NT+H reaksiyonu ND+H reaksiyonuna göre daha düşük bir eşik değerine sahip olduğu Şekil 4.3, Şekil 4.5 ve Şekil 4.7’den görülmektedir.

Ayrıca, tüm reaksiyonlar için artan J değerine bağlı olarak eşik enerjisi yüksek çarpışma enerjisine doğru kayma eğilimi göstermektedir. NT+H→N+TH depletion reaksiyonunda, ürün molekül NT, diğer ND ve NH ile karşılaştırıldığında, daha ağır olduğundan $J= 10, 20$ ve 30 değerlerinde daha geç yüksek enerjiye kayma eğilimi göstermektedir. Bununla birlikte tüm şekillerden $J= 0, 10, 20$ ve 30 için NT+H reaksiyon ihtimaliyetlerinin diğer izotoplara göre yüksek olması izotop etkinin farkı göstermektedir.

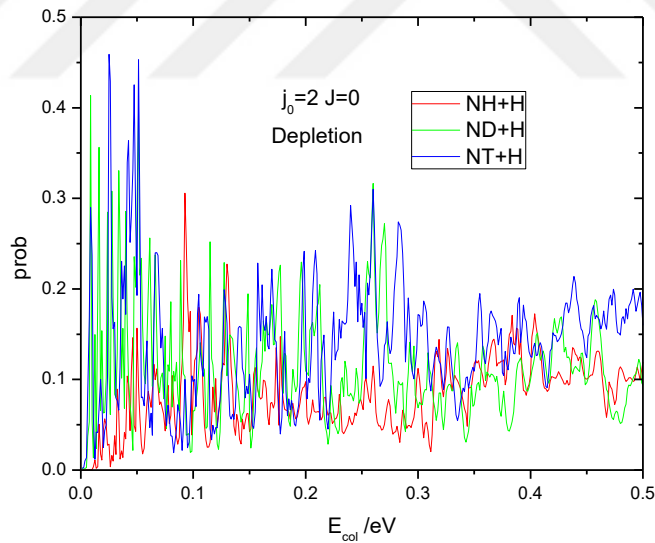
Şekil 4.2, Şekil 4.4, Şekil 4.6 ve Şekil 4.8 NX(X=T,D,H)+H→NH+X(X=T,D,H) değişim (Exchange) reaksiyonları için $j_0= 2$, $v_0= 0$, $J= 0,10,20$ ve 30 kuantum durumlarındaki reaksiyon ihtimaliyetinin (prob) çarpışma enerjisine (E_{col}) bağlı değişimlerini göstermektedir. Özellikle, $J= 0$ kuantum durumunda ND+H→NH+D ve NT+H→NH+T reaksiyonlarının ürün molekül enerjileri giren molekül enerjilerinden büyük olması reaksiyonun bariyersiz bir potansiyel enerji yüzeyinde gerçekleşmesine rağmen endotermik bir reaksiyon olduğunu gösterir.

Bununla birlikte, reaksiyonlar endotermik olmalarından dolayı eşik enerjisi göstermişlerdir. Tüm şekillerden görüldüğü gibi üç reaksiyon içinde değişim reaksiyonları, depletion reaksiyonlarına göre daha çabuk yüksek enerji bölgesine kaymışlardır.

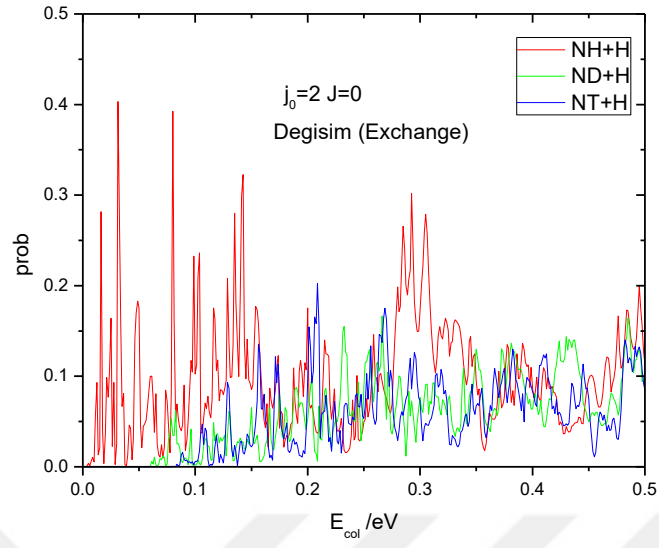
Bunun nedeni, değişim reaksiyonlarında hidrojen ve izotoplarının reaksiyona giren ve ürün moleküllerde yer değiştirmesidir. Hem depletion hem de değişim reaksiyonlarında, potansiyel enerji kuyusunun derin olmasından dolayı düşük enerji değerlerinde keskin pikler görölmektedir. Dalga fonksiyonunun potansiyel enerji kuyusundan çıkması geciktiği zaman keskin piklerin rezonansları daha da artmaktadır. Bununla birlikte, yüksek enerjilerde ise, tüm reaksiyonlar birbirine yakın ve keskin piklerin gözükmediği kararlı bir durumu göstermektedir.

Buradan, Dalga paketi hesaplamalarında grid sonlarında kullanılması gereken yok edici potansiyelin çok dikkatli seçilmesi gerektiği ve kullanılan grid sayısının büyük olmasının avantajı görölebilir. Bu tez çalışmasında R yönünde 512 grid alınmıştır. Şekil 4.7 ve Şekil 4.8'den göröldüğü gibi toplam açısal momentum kuantum sayısı $J=30$ değeri için ihtimaliyet değerlerinin yok denecek kadar küçük olduğu görölmektedir.

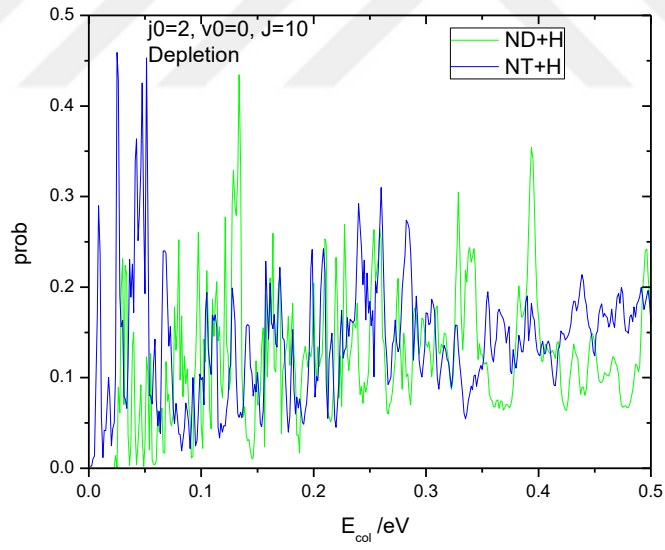
Özellikle, değişim reaksiyonu H veya izotop değişimi D ve T olmasından dolayı ihtimaliyet değerleri yok denecek kadar küçüktür. Depletion reaksiyonunda ise yüksek enerjilerde çok az miktarda ihtimaliyet değeri bulunmasına rağmen bu değerler ihmal edilebilecek değerdedir. $J=30$ değerindeki ihtimaliyetlerin olmaması, tüm $J>0$ değerleri için yapılan hesaplamaların sınırını da göstermektedir.



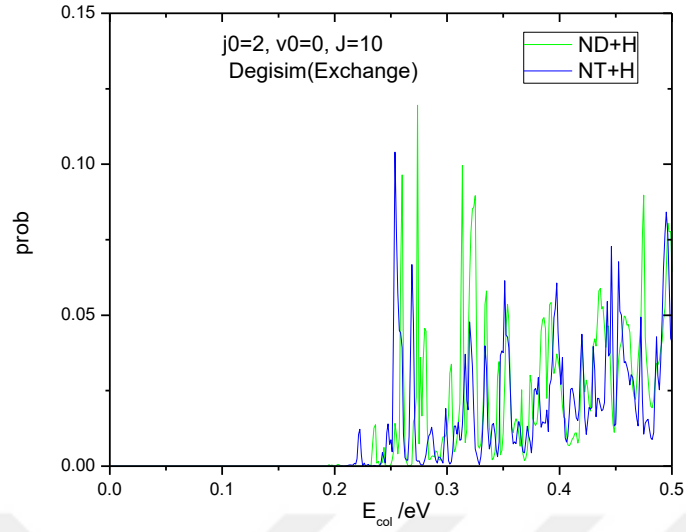
Şekil 4.1. $NX(X=T,D,H)+H \rightarrow N+XH(X=T,D,H)$ depletion reaksiyonları için $j_0=2$, $v_0=0$, $J=0$ kuantum durumundaki reaksiyon ihtimaliyetinin (prob) çarpışma enerjisine (E_{col}) bağlı değişimi.



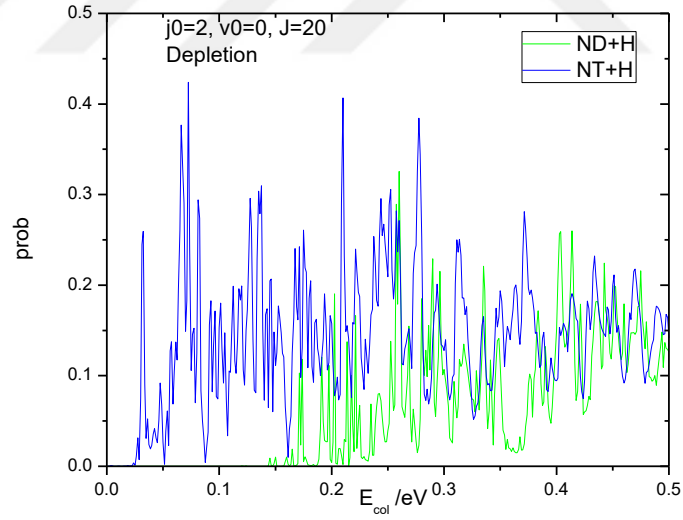
Şekil 4.2 $NX(X=T,D,H)+H \rightarrow NH+X(X=T,D,H)$ değişim (exchange) reaksiyonları için $j_0=2$, $v_0=0$, $J=0$ kuantum durumundaki reaksiyon ihtimaliyetinin (prob) çarpışma enerjisine (E_{col}) bağlı değişimi



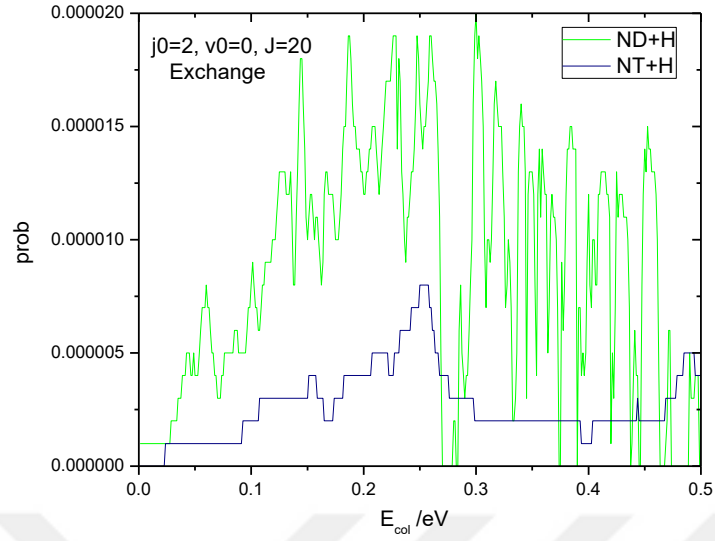
Şekil 4.3. $NX(X=T,D,H)+H \rightarrow N+XH(X=T,D,H)$ depletion reaksiyonları için $j_0=2$, $v_0=0$, $J=10$ kuantum durumundaki reaksiyon ihtimaliyetinin (prob) çarpışma enerjisine (E_{col}) bağlı değişimi.



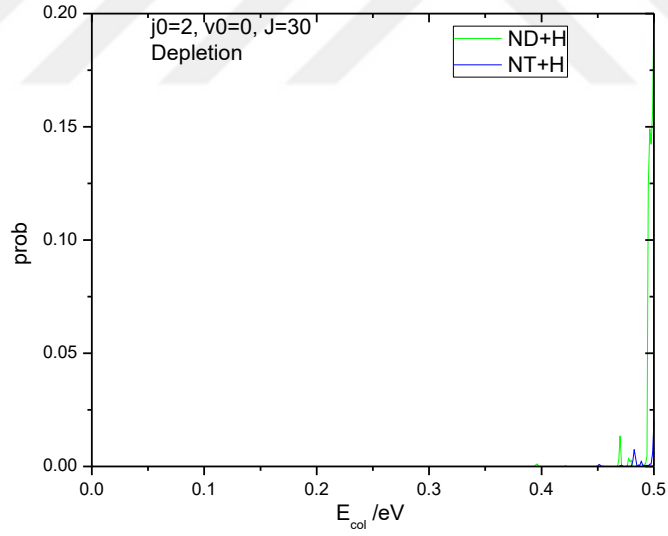
Şekil 4.4. $NX(X=T,D,H)+H \rightarrow NH+X(X=T,D,H)$ değişim (exchange) reaksiyonları için $j_0=2$, $v_0=0$, $J=10$ kuantum durumundaki reaksiyon ihtimaliyetinin (prob) çarpışma enerjisine (E_{col}) bağlı değişimi.



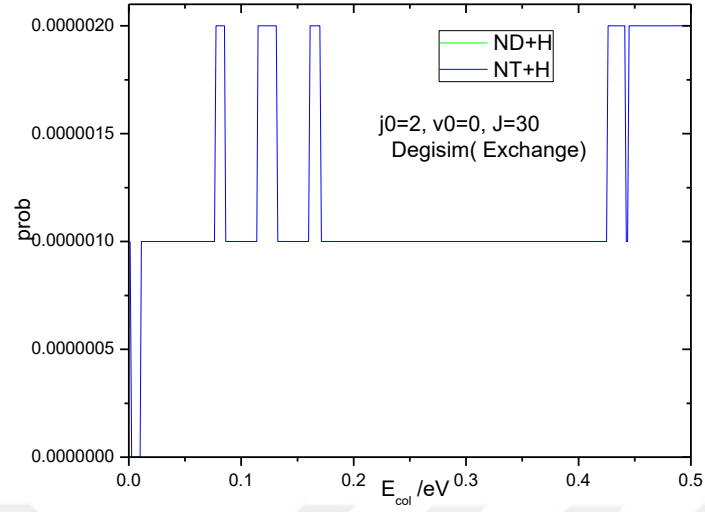
Şekil 4.5. $NX(X=T,D,H)+H \rightarrow N+XH(X=T,D,H)$ depletion reaksiyonları için $j_0=2$, $v_0=0$, $J=20$ kuantum durumundaki reaksiyon ihtimaliyetinin (prob) çarpışma enerjisine (E_{col}) bağlı değişimi.



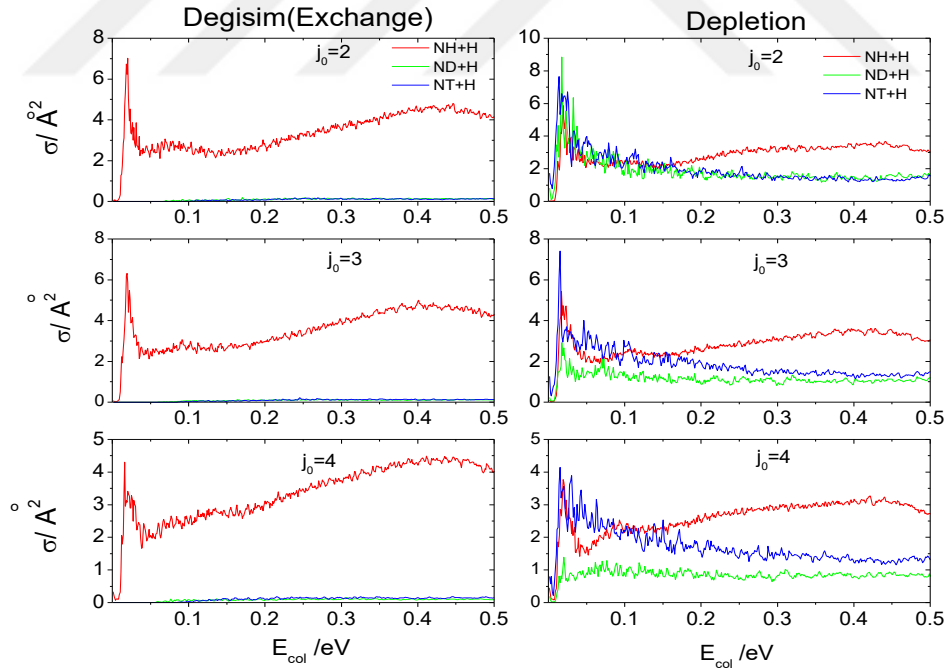
Şekil 4.6. $NX(X=T,D,H)+H \rightarrow NH+X(X=T,D,H)$ değişim (exchange) reaksiyonları için $j_0=2$, $v_0=0$, $J=20$ kuantum durumundaki reaksiyon ihtimaliyetinin (prob) çarpışma enerjisine (E_{col}) bağlı değişimi



Şekil 4.7. $NX(X=T,D,H)+H \rightarrow N+XH(X=T,D,H)$ depletion reaksiyonları için $j_0=2$, $v_0=0$, $J=30$ kuantum durumundaki reaksiyon ihtimaliyetinin (prob) çarpışma enerjisine (E_{col}) bağlı değişimi.



Şekil 4.8. $NX(X=T,D,H)+H \rightarrow NH+X(X=T,D,H)$ değişim (exchange) reaksiyonları için $j_0=2$, $v_0=0$, $J=30$ kuantum durumundaki reaksiyon ihtimaliyetinin (prob) çarpışma enerjisine (E_{col}) bağlı değişimi.

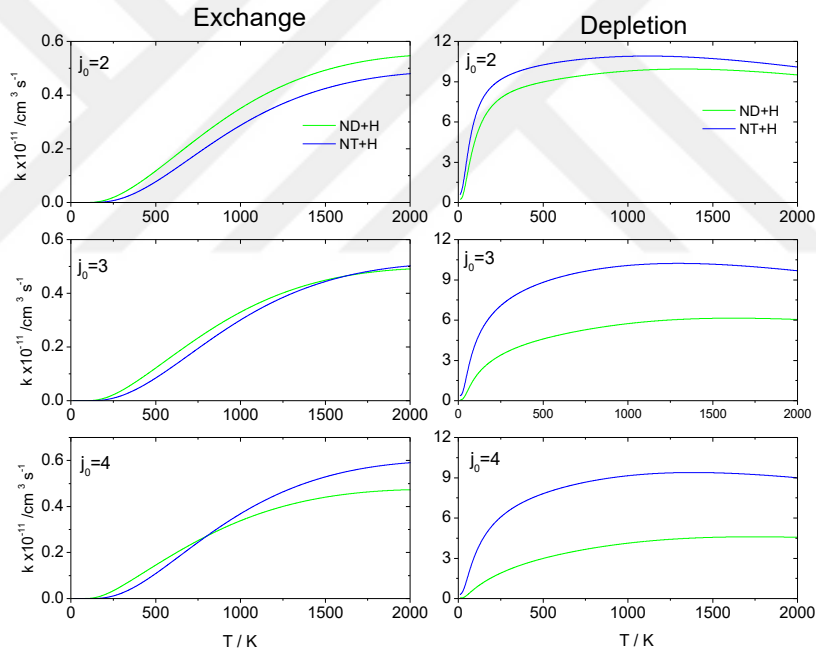


Şekil 4.9 $NX(X=T,D,H)+H \rightarrow NH+X(X=T,D,H)$ değişim (exchange) ve depletion reaksiyonları için $j_0=2,3$ ve 4 dönme kuantum durumlarında reaksiyon tesir kesitlerinin çarpışma enerjisine (E_{col}) bağlı değişimi.

Şekil 4.9’de ki tesir kesitleri için $J= 30$ tane toplam açısal momentum kuantum sayısı için hesaplama yapmanın yeterli olduğu görülmektedir. Fakat Şekil 4.7’de ki ND+H reaksiyonu için yüksek enerjilerde ihtimaliyetin bulunmasından dolayı $J= 33$ değerine kadar hesaplama yapıldı. Tüm bu ihtimaliyetler Denklem (3.37) de görüldüğü gibi toplanarak toplam reaksiyon tesir kesitleri hesaplandı.

Değişim reaksiyonun tesir kesitleri tüm dönme kuantum j_0 durumlarında NH+H reaksiyonu diğer ND+H ve NT+H reaksiyonundan büyüktür. Bunun nedeni, izotop reaksiyonlarının endotermik olmasıdır. Reaksiyon ihtimaliyetlerinde görülen eşik enerjisi tesir kesitlerinde de görülmektedir ve ortaya çıkan düşük enerjideki rezonanslar tüm dönme kuantum tesir kesitlerinde görülmektedir.

Hem değişim hem de depletion reaksiyonlarındaki tesir kesitleri düşük enerjilerde keskin pikler gösterirken yüksek enerjilerde daha kararlı bir yapı göstermektedir. Depletion reaksiyonunda izotop etki Exchange reaksiyonuna benzer olduğu Şekil 4.9’den görülmektedir.



Şekil 4.10. NX(X=T,D,)+H→NH+X(X=T,D,) değişim (exchange) ve depletion reaksiyonları için $j_0=2, 3$ ve 4 dönme kuantum durumlarında reaksiyon hız sabitlerinin çarpışma enerjisine (E_{col}) bağlı değişimi

Şekil 4.9’da verilen tesir kesitlerinden Şekil 4.10’da ki reaksiyon hız sabitleri Denklem (3.38) kullanılarak $j_0= 2, 3$ ve 4 dönme kuantum durumlarında hem değişim (exchange) hem de depletion reaksiyonları için çizildi. Değişim reaksiyonunda dönme kuantum sayısının artmasıyla yüksek sıcaklıklarda NT+H reaksiyonu daha büyük olmaktadır.

Bu durum NT+H reaksiyonun ND+H reaksiyonuna göre daha hızlı olduğunu gösterir. Bununla birlikte reaksiyon hız sabitleri değişim reaksiyonunda sıcaklığın artmasıyla keskin bir artış göstermektedir. Depletion reaksiyonunda ise reaksiyon hız sabitleri sıcaklığın artmasıyla başlangıçta artmış daha sonra sabit kalmıştır.

Reaksiyon hız sabitlerinde izotop etki açık şekilde görülmektedir. Değişim reaksiyonunda ND+H reaksiyonu NT+H reaksiyonuna göre daha hızlı olurken depletion reaksiyonunda NT+H reaksiyonu ND+H reaksiyonuna göre daha hızlı olmaktadır.



5. SONUÇLAR

- 1) Reaksiyon dinamikleri olan bireysel kuantum seviyeleri arasındaki reaksiyon ihtimaliyetleri, tesir kesitleri ve hız sabitleri karşılaştırılarak izotop etki gösterildi.
- 2) Bariyersiz potansiyel enerji fonksiyonuna bağlı olarak tüm reaksiyonlar başlangıç eşik değerine sahip değildir ve ekzotermik reaksiyonlardır.
- 3) Ayrıca, tüm reaksiyonlar için artan J değerine bağlı olarak eşik enerjisi yüksek çarpışma enerjisine doğru kayma eğilimi göstermektedir.
- 4) Dalga fonksiyonunun potansiyel enerji kuyusundan çıkması geciktiği zaman keskin piklerin rezonansları daha da artmaktadır.
- 5) Değişim reaksiyonu H veya izotop değişimi D ve T olmasından dolayı ihtimaliyet değerleri yok denecek kadar küçüktür.

ÖNERİLER

Bu kısımda, tezimde yaptığım çalışmanın bir sonucu olarak yapılan önerileridir. Atom molekül izotop reaksiyonlarının reaksiyon hız değişimlerinin incelenmesi $\text{NH}+\text{H}$, $\text{ND}+\text{H}$ ve $\text{NT}+\text{H}$ reaksiyonları araştırılması ile ilgili çalışmamızda, değişim reaksiyonları için Reel Dalga Paketi metodu ve akı analizi kullanılarak reaksiyon dinamikleri hesaplandı ve Centrifugal Sudden (CS) metodu kullanılarak hesaplanan reaksiyon ihtimaliyetleri ileri bir çalışma olarak, Coriolis Coupling (CC) metodu kullanılarak tekrar hesaplanacaktır.



KAYNAKLAR

- [1] Tanış, E., (2016). Reactivescattering of an electronically-excitednitrogen atom with H_2 anditsisotopicvariants: $N(^2D) + H_2/D_2/T_2$,*Computational and Theoretical Chemistry*, 1081(2016)38-43
- [2] Şişe, Ö.,(2011). Helyum Atomunun Kendiliğinden İyonlaşma Tesir Kesitlerinin ($e,2e$) Çakışma Tekniği İle Ölçülmesi. *Doktora Tezi*, Fen Bilimleri Enstitüsü, Sakarya Üniversitesi, Sakarya.
- [3] Lezana, T.,Larregaray, P., Bonnet, L., Wu, Y., andBian, W., (2018) Thedynamics of the $C(^1D)+H_2/D_2/HD$ reactions at lowtemperature, *TheJournal Of ChemicalPhysics*, 148, 234305 (2018).
- [4] Jing, X.,Yang, C., Wang, M., Ma, X., (2011). Isotopiceffects on thestereodynamics fort he $Ne+H_2^+/Ne+HD^+/Ne+HT^+$ reactions, *ChemicalPhysics*, 379 (2011) 46-50
- [5] Yao, C.,Xia, Q., (2019).Corioliscouplingeffects in thedynamics of the $D(^2S) + NH(X^3\Sigma^-) \rightarrow N(^4S) + HD(X^1\Sigma_g^+)$ reaction and its kineticisotopeeffect, *Journal of Mathematical Chemistry*, (2019)57:465-472
- [6] Akpınar, S., Defazio, P.,Gamallo, P. and Petrongolo, C., (2008). Quantum Dynamics of $NH(a1\Delta)+H$ reaction on the NH_2 A2A1 surface, *The Journal of Chemical Physics*, 129, 174307-174312.
- [7] Chu, T.S., Duan, Y.B., Yuan, S.P. and Varandas, A.J.C., (2007). Accurate quantum wave packet study of the $N(^2D)+D^2$ reaction, *Chemical Physics Letters*, 444, 351-354.
- [8] Defazio, P. and Petrongolo, C., (2003). Dynamics of the $N(^2D)+H^2$ reaction on the $X2A''$ surface, propagating real wave packets with an arccos mapping of the hamiltonian,*Journal of Theoretical and Computational Chemistry*,2, 547-551.
- [9] Defazio, P. and Petrongolo, C., (2006). Renner- Teller quantum dynamics of the $N(^2D)+H^2 \rightarrow NH+H$ reaction, *The Journal of Chemical Physics*, 125, 064308-064316.
- [10] Santoro, F.,Petrongolo, C. andSchatz, G.C., (2002). Trajectorysurfacehoppingstudy of the $N(2D)+H_2$ reaction, *TheJournalPhysicalChemistry A*,106, 8276-8284.
- [11] Adam, L., Hack, W., Mcbane, G.C., Zhu, H., Qu, Z.W. and Schinke, R., (2007). Exploring Renner Teller incuded quenching in the reaction $H(2S)+NH(a1\Delta)$: A combined experimental and theoretical study, *The Journal of Chemical Physics*, 126, 034304-034316.
- [12] Hekim, S., Akpınar, S., (2018). Investigation of corioliscouplingeffect on the $ND + D$ reaction, *ChemicalPhysicsLetters*, 706 87-92.
- [13] Wu, D.,Wang, Y., Guo, M., Yin., S., Gao, H., Li, L., Che, L., (2014) Corioliscouplingeffects in exactquantumscatteringstudy of theisotopicreactiondynamics of $Ne + D_2^+/T_2^+ \rightarrow NeD^+/NeT^+ + D/T$, *ComputationalandTheoreticalChemistry*, 1032 (2014) 56-64
- [14] Akpınar, S., Hekim, S., The effect of the Coriolis coupling on $H+ND$ reaction: A time dependent wave packet study, *Chem. Phys. Lett.* 578, 21 (2013).
- [15] Jorfi, M.,Honvault, P., Bussery- Honvault, B., Banares, L., Bulut, N., Influence of ro-vibrational and isotope effects on the dynamics of the $C(^3P)+ OD(X^2\Pi) \rightarrow CO(X^1\Sigma^+) + D(^2S)$ reaction *Mol. Phys.* 109, 543 (2011).
- [16] Takayanagi, T., Nonadiabatic quantum reactive scattering calculations for the $O(^1D)+H_2, D_2$, and HD reactions on the lowest three potential energy surfaces *Chem, J., Phys.*, 116, 2439, (2002).
- [17] Aygün E ve Zengin M., (1992) Atom ve Molekül Fiziği, Bilim Yayıncılık, Ankara.
- [18] Sürücü, S., (2011). Hidrojen Atomuyla Azot Döteryum Molekülünün Etkilemesinin İncelenmesi.*Yüksek Lisans Tezi*, Fen Bilimleri Enstitüsü, Fırat Üniversitesi, Elazığ.
- [19] Akbalık, F., (2007). $He+CaH$ Reaksiyonunun Zamana Bağlı Kuantum Dinamiği, *Yüksek Lisans Tezi*, Fırat Üniversitesi, Elazığ.

- [20] Sürücü, S., Tasmanoglu, G., Akpınar, S., A quantum wave packet study of the ND + D reaction *Mol. Phys.* 110, 1525 (2012).
- [21] Yuan, J., Cheng, D., Sun, Z., Chen, M. Time-dependent quantum wave packet and quasiclassical trajectory studies of the $\text{Au}(^2S) + \text{H}_2(X^1\Sigma_g^+) \rightarrow \text{AuH}(X^1\Sigma_g^+) + \text{H}(^2S)$ reaction, *Mol. Phys.* 112, 2945 (2014)
- [22] Defazio, P., Gamallo, P., Akpınar, S., Petrongolo, C., Quantum dynamics of renner- Teller and isotopic effects in $\text{NH}(a^1\Delta) + \text{D}(^2S)$ reactions, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 13, 8470, (2011).
- [23] Kurban, M., (2010) Hidrojen ve İzotopları İle Kararsız Floroksit Molekülünün Zamana Bağlı Kuantum Dinamiği, *Yüksek Lisans Tezi*, Fen Bilimleri Enstitüsü Fırat Üniversitesi, Elazığ.
- [24] Xie, C., Liu, X., Guo, H., The effects of the vibrational excitation on $\text{H} + \text{ND}(a^1\Delta, j_0=2, v_0=0, 1, 2)$ reaction *Chem. Phys.* 515, 427 (2018)
- [25] Carmona-Novillo, E., Gonzalez-Lezana, T., Roncero, O., Honvault, P., Launay, J.-M., Bulut, N., Aoiz, F.J., Banares, L., On the dynamics of the $\text{H} + \text{D}_2 (v=0, j=0) \rightarrow \text{HD} + \text{D}^+$ reaction: A comparison between theory and experiment, *J. Chem. Phys.*, 128, 014304, (2008).
- [26] Manivannan, V., Padmanaban, R., Quantum wavepacket dynamics of the $\text{N}(^4S) + \text{NO}(X^2\Pi)$ reaction and its isotopic variants: Integral cross sections and thermal rate constants *Chem. Phys.* 475, 83 (2016).
- [27] Mayneris, J., Sierra, J.D., González, M., Time dependent quantum dynamics study of the $\text{Ne} + \text{H}_2^+(v=0-4) \rightarrow \text{NeH}^+ + \text{H}$ proton transfer reaction *J. Chem. Phys.* 128, 194307 (2008).
- [28] Panda, A.N., Sathyamurthy, N., Time-dependent quantum mechanical wave packet study of the $\text{He} + \text{H}_2^+(v, j) \rightarrow \text{HeH}^+ + \text{H}$ reaction *J. Chem. Phys.* 122, 054304 (2005).
- [29] Dobbyn, A.J., Knowles, P.J., A comparative study of methods for describing non-adiabatic coupling: diabatic representation of the $1\Sigma^+ / 1\Pi$ HOH and HHO conical intersections, *Mol. Phys.* 91, 1107 (1997).
- [30] Li, D., Wang, Y., Wumaier, T., Quantum and quasi-classical dynamics of reaction $\text{H} + \text{DN} (v=0, 1; j=0) \rightarrow \text{HD} + \text{N}$ and its isotopic variants *Eur. Phys. J. D.* 70, 173 (2016).
- [31] Göktaş, F., Karabulut, E., Tanaka, T., Takayanagi, T., Tutuk, R., Real wave packet and flux analysis studies of the $\text{H} + \text{F}_2 \rightarrow \text{HF} + \text{F}$ reaction, *Int. J. Quantum Chem.*, 112, 2348, (2012).
- [32] Koner, D., Panda, A.N., Quantum Dynamical Study of the $\text{He} + \text{NeH}^+$ Reaction on a New Analytical Potential Energy Surface *J. Phys. Chem. A.* 117, 13070 (2013).

ÖZGEŞMİŞ

Ali Can TEKDEMİR

KİŞİSEL BİLGİLER

Doğum Yeri : Maden
Doğum Yılı : 1990
Uyruğu : T.C.
Adres : Merkez Mahallesi Hastane Caddesi No:14 Alacakaya/Elazığ
E-posta : alcntkdmr@gmail.com

EĞİTİM BİLGİLERİ

Lisans : Dicle Üniversitesi, Fen Fakültesi, Fizik Bölümü, 2013
Lise : Harput Lisesi, Elazığ, 2007

ARAŞTIRMA DENEYİMİ

✓ İşletim Sistemleri: Windows, Linux

İŞ DENEYİMİ

B. YIL – 2016 :Alacakaya Belediye Başkanlığı (Fen İşleri)

AKADEMİK FAALİYETLER

Bildiriler:

- Yenilenebilir Dünya için Yenilenebilir Enerji Paneli – Kasım 2012
- CERN çalışmaları Paneli-Aralık 2012 (Higgs Bozonu)
- Atom Molekül ve Plazma Fiziği-Mayıs 2010
- Nükleer Fizik ve Yüksek Enerji ve Parçacık Fiziği-Mayıs 2010
- Nano teknoloji-Nisan 2012

Projeler:

- Diyarbakır ilindeki evlerde Radon Gazı Ölçümü, Türkiye Atom Enerjisi Kurumu-Şubat 2013
- Kuantum Fiziği sunumu, Lisans bitirme projesi-Nisan 2012 (Heisenberg Belirsizlik Prensibi, de Broglie Hipotezi)
- Tetragonal Kristal (hacim merkezli) modeli oluşturmak, Lisans bitirme projesi-Kasım 2012