
Araştırma Makalesi / Research Article

Üç-Boyutlu Esnek Olmayan $C(^1D)+H_2$ Saçılmasında Geçiş Olasılıkları ve Tesir Kesitlerinin Hesaplanması

Mehtap DEMİR^{1*}, Fahrettin GÖKTAŞ²

¹Adıyaman Üniversitesi, Mühendislik Fakültesi, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Bölümü, Adıyaman

²Fırat Üniversitesi, Fen Fakültesi, Fizik Bölümü, Elâzığ

(ORCID: 0000-0001-6568-6080) (ORCID: 0000-0003-2230-7575)

Öz

Bu çalışmada, zamana bağlı Schrödinger denkleminin çözümüne dayanan kuantum dalga paketi metodu, üç boyutta $C(^1D) + H_2(v, j) \rightarrow C(^1D) + H_2(v', j')$ inelastik saçılma problemine uygulandı. Schrödinger denklemi Kosloff tarafından geliştirilen Chebychev açılımı metodu ile çözüldü. Hamiltonyen operatörünün dalga fonksiyonu üzerindeki etkisi, Fourier Dönüşümü ve Kesikli Değişken Gösterimi teknikleri ile yapıldı. Dalga paketi Fourier Grid Metodu ile analiz edilerek bireysel kuantum seviyeleri arasındaki geçiş olasılıkları hesaplandı. J-kaydırma tekniği kullanılarak J>0 durumları için diferansiyel tesir kesitleri hesaplandı. Bütün J kuantum durumları üzerinden diferansiyel tesir kesitleri toplanarak toplam tesir kesitleri elde edildi ve toplam tesir kesitlerinin Boltzmann dağılımına göre ortalaması alınarak saçılma hız sabitleri elde edildi. Termal hız sabiti, herhangi bir sıcaklık değerinde, bir kimyasal reaksiyonun oluşum hızıdır. Bu nedenle, özellikle serbest radikalleri içeren reaksiyonlar için deneysel olarak saptanması zordur.

Anahtar kelimeler: Esnek olmayan Saçılma, Hamiltonyen Operatörü, Tesir Kesitleri, Hidrojen.

The Calculation of Transition Probabilities and Cross Sections in Three-Dimensional Inelastic $C(^1D) + H_2$ Scattering

Abstract

In this study, quantum wave packet method based on the solution of the time-dependent Schrödinger equation was applied to three dimensional $C(^1D) + H_2(v, j) \rightarrow C(^1D) + H_2(v', j')$ inelastic scattering. The Schrödinger equation has been solved in terms of complex Chebychev polynomials as proposed by Kosloff. The operation of the Hamiltonian operator on the wave function has been performed by Fourier Transformation and Discrete Variable Representation techniques. The Fourier Grid analysis method has been used to analyze the final wave function and extract the transition probabilities from it. The partial cross sections for J>0 have been estimated by J-Shifting method. The integral cross sections have been calculated by summing the partial cross sections over all J states and the thermal rate constants were calculated by Boltzmann averaging of the integral cross sections over all energies. The thermal rate constant is the rate at which a chemical reaction occurs at any temperature. Therefore, it is difficult to detect experimentally, especially for reactions involving free radicals.

Keywords: Inelastic Scattering, Hamiltonian Operation, Cross Sections, Hydrogen.

1. Giriş

Reaksiyon kinetiğinin en önemli amaçlarından biri kimyasal reaksiyonlar (esnek saçılma, esnek olmayan saçılma, reaktif saçılma ve foto ayrışma) için reaksiyon olasılıkları, tesir kesitleri ve reaksiyon hız sabitlerini hesaplamak, reaksiyonun geçiş durumu için bilgi edinmek, bunlarla ilgili teori ve algoritmalar geliştirmek ve oldukça pahalı olan deneysel çalışmalara alternatif bilgi kaynağı geliştirmektir [1].

*Sorumlu yazar: mehtapdemir@adiyaman.edu.tr

Geliş Tarihi: 27.04.2021, Kabul Tarihi: 01.09.2021

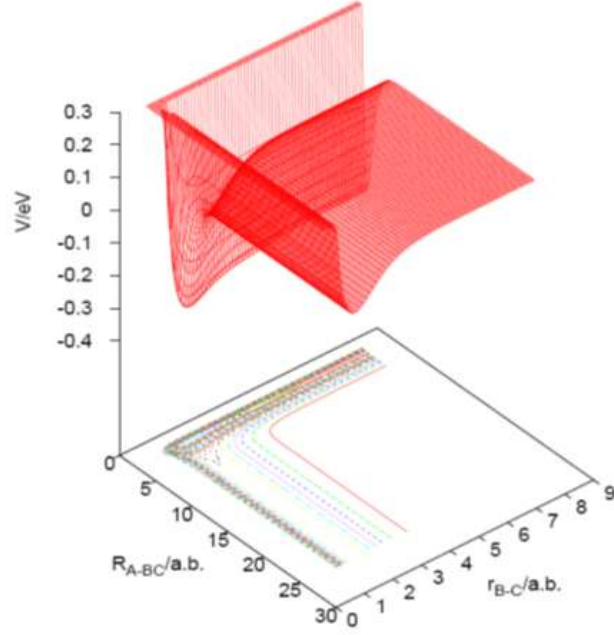
Bir kimyasal reaksiyonda gelen atomun enerjisi hedef molekülün kimyasal bağını koparacak kadar büyük değilse esnek veya esnek olmayan saçılma meydana gelir. Gelen atomun enerjisinin hedef molekülün enerjisini koparacak kadar büyük olması halinde reaktif saçılma veya foto-ayırışma oluşur. Reaktif saçılmada bağın bozulması ile gelen atom, moleküldeki atomlardan biri ile yeni bir bağ oluşturur. Foto-ayırışma olayında ise bağın kopmasıyla molekül parçalanır [2]. Atom-molekül veya molekül-molekül etkileşmelerini incelemek için geliştirilen metotlardan biri olan klasik metotta, kimyasal reaksiyonların, bütün atom ve moleküllerin hareketleri (öteleme, titreşim ve dönme) klasik mekaniğin kanunlarına göre incelenir. Çeşitli başlangıç şartları için Newton'un hareket denklemleri çözülür. Böylece bütün başlangıç durumları üzerinde ortalama alınarak bazı fiziksel büyüklükler (toplam tesir kesitleri ve reaksiyon hız sabitleri) elde edilir [3]. $C(^1D) + H_2$ esnek olmayan saçılması şimdiye kadar birçok çalışmanın konusu olmuştur. Banares ve diğerleri [4] hem analitik bir potansiyel enerji yüzeyi üzerinde yarı-klasik yörünge hesaplamalarını hem de Bussery-Honvault ve diğerlerinin [5] ab initio potansiyel enerji yüzeyi üzerinde zamandan bağımsız kuantum mekaniksel ve yarı-klasik yörünge hesaplamalarını gerçekleştirmişlerdir. Lin ve Guo [6], $J=0$ kuantum durumu için, esnek olmayan saçılma ve reaktif saçılma olayları için kuantum dalga paketi hesaplamalarını geliştirmişlerdir. Söz konusu reaksiyon istatistik metot kullanılarak Manolopoulos ve diğerleri tarafından incelenmiştir [7]. Ancak ilgili çalışmalarda, bireysel kuantum seviyeleri arasındaki geçiş ihtimaliyetleri ve esnek olmayan saçılma için tesir kesitleri ve reaksiyon termal hız sabitleri hesaplanmamıştır.

Bu çalışmanın amacı, kuantum dalga paketi metodunu kullanarak $C(^1D) + H_2$ esnek olmayan saçılmasını, toplam açısal momentum kuantum sayısının (J) sıfır değeri için incelemektir. $J>0$ durumu için J -Kaydırma(J -Shifting) yaklaşımı [8] kullanılarak geçiş ihtimaliyetlerini, tesir kesitlerini ve reaksiyon termal hız sabitlerini hesaplamaktır.

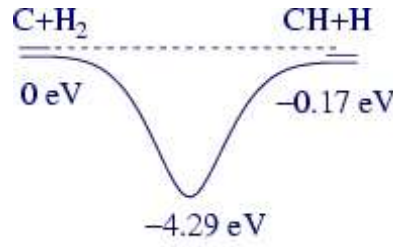
2. Materyal ve Metot

2.1. $C(^1D)+H_2$ Esnek Olmayan Saçılması

Atomik karbon ve hidrojen molekülü arasındaki reaksiyonlar ($C(^1D) + H_2$, $C(^1D) + HD$ ve $C(^1D) + D_2$) astrokimyada oldukça önemli bir rol oynar [9]. CH_2 molekülü kendine has spektroskopik ve kimyasal özellikleri ile organik kimyada prototip molekül olarak kabul edilir. Karbon atomunun elektronik karakterine bağlı olarak, $C + H_2$ reaksiyonu değişik elektronik enerji durumları üzerinden gerçekleşir. Ancak singlet D durumu ile triplet P durumu en çok çalışılan elektronik durumdur. Reaksiyon, çok derin bir potansiyel kuyusu boyunca ilerler. Reaksiyon yolu üzerinde bariyersiz derin bir potansiyel kuyusunun olması C atomu ile H_2 molekülünün çok uzun-ömürlü, yarı kararlı ve reaktif CH_2 kompleksinin oluşmasına yol açar [8]. Sistemin en düşük singlet kuantum durumu için ab initio potansiyel enerji yüzeyi Launay ve diğerleri tarafından yayınlanmıştır [5]. Bu potansiyel enerji yüzeyi Şekil 1'de gösterildiği gibi 4,3 eV'luk derin bir potansiyel kuyusuna ve kolinear geometride, ayırışma kanalında 0,54 eV'luk bir bariyere sahiptir. Şekil 2'de görüldüğü gibi sıfır nokta enerjileri hesaba katılmadığında reaksiyon 0.17 eV'luk enerjiye sahip ekzotermik bir reaksiyondur.



Şekil 1. Potansiyel enerji yüzeyinin üç boyutlu ve kontur çizimi

Şekil 2. $C(^1D) + H_2$ reaksiyonu için minimum enerji yolu

2.2. Kuantum Mekaniksel Reaksiyon Dinamiği

Kuantum mekaniğinde temel hareket denklemi Schrödinger denklemidir. Schrödinger denklemi iki bilinmeyenli bir denklemdir. Bu denklem çözülerek hem ilgili sistemi temsil eden dalga fonksiyonu (özfonksiyon) hem de sistemin sahip olabileceği enerji değerleri (özdeğer) hesaplanır. Bir sistemi temsil eden dalga fonksiyonu hesaplandıktan sonra, o sistem ile ilgili hız, konum, enerji gibi bütün dinamiksel değişkenlerin ölçülebilir değerleri dalga fonksiyonundan elde edilirler. Zamandan bağımsız Schrödinger denklemi, R , r ve θ bir $A+BC$ reaksiyonunu temsil eden Jacobi koordinatlar olmak üzere, en basit şekilde

$$\hat{H}(R, r, \theta)\Psi(R, r, \theta) = E\Psi(R, r, \theta) \quad (1)$$

olarak ifade edilebilir. Denklemin çözümü için iki genel metot vardır: Bunlardan ilki ve en eski olanı zamandan bağımsız Schrödinger denkleminin tekrarlanan integrasyonuna dayanır. İkincisi ve son yıllarda en çok kullanılan metot ise Kapalı Kuplaj Metodudur.

Bir A atomu ile BC molekülü arasındaki etkileşme problemini açıklayabilmek için üç boyutta zamana bağlı Schrödinger denklemi en genel hali ile

$$\hat{H}\psi(R, r, \theta, t) = i\hbar \frac{\partial \psi(R, r, \theta, t)}{\partial t} \quad (2)$$

olarak verilir. Burada, R , r ve θ Jacobi koordinatlarıdır. Üç boyutta Hamiltonyen operatörü kinetik ve potansiyel enerji operatörlerinin toplamı olarak

$$\hat{H} = T_R + T_r + T_\theta + V(R, r, \theta) \quad (3)$$

yazılabilir. Burada T_R ve T_r radyal kinetik enerji, T_θ açısall kinetik enerji ve $V(R, r, \theta)$ potansiyel enerji operatörüdür. Herhangi bir $t+\Delta t$ anındaki dalga fonksiyonu, (2) denkleminin integre edilmesi ile

$$\psi(R, r, \theta, t + \Delta t) = e^{(-i\hat{H}\Delta t/\hbar)}\psi(R, r, \theta, t) \quad (4)$$

olarak hesaplanır.

Dalga fonksiyonunun zamana bağlı yayılımında iki önemli problemle karşılaşılır. Bunlardan birincisi, 10^{-15} saniye gibi çok küçük zaman adımlarını kullanarak çok geniş zaman aralıklarına kadar yayılımın tekrarlanması ihtiyacı, ikincisi ise dalga fonksiyonu üzerinde Hamiltonyen operatörünün tekrarlanan etkisinin hesaplanması gereğidir. Günümüz koşullarında gelişmiş bilgisayarların kullanıma girmesi ile bu problemlerin çözümü büyük ölçüde mümkün olmuştur [10].

Zamana bağlı Schrödinger denklemini çözmenin yolu, $e^{-i\hat{H}\Delta t}$ operatörünü en uygun polinomların bir serisi cinsinden açmaktır. Tal- Ezer ve Kosloff böyle bir açılımda en iyi polinomların karmaşık Chebychev polinomları olabileceğini gösterdi [11].

Genel olarak bir $A+BC$ esnek olmayan saçılma problemi için Schrödinger denklemi

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{d^2}{dR^2} + \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2\mu R^2} + V(R) + H(r) \right] \Psi_i(R, r) = E \Psi_i(R, r) \quad (5)$$

şekindedir [12]. Burada $H(r)$ hedef molekülün Hamiltonyen operatörüdür. $\varphi_i(r)$ hedef sistemin titreşim ve dönme durumlarını temsil eden öz fonksiyonlar olmak üzere, denklem (5)'in çözümü olan dalga fonksiyonu bu öz fonksiyonlar cinsinden

$$\Psi_i(R, r) = \sum_j \varphi_j(r) f_{ij}(R) \quad (6)$$

şeklinde seriye açılabilir (Kapalı-Kuplaj açılımı). Burada, $f_{ij}(R)$ radyal dalga fonksiyonudur. Bu dalga fonksiyonu (5) denkleminde tekrar yerine yazılıp gerekli işlemler yapılırsa, çoklu kanal saçılmasında, herhangi bir i . kanala gelen bir parçacığı tanımlayan dalga fonksiyonu Ψ_i ,

$$\Psi_i \approx \sum_j \frac{1}{(4\pi v_j)^{1/2}} (e^{-ik_j r \delta_{ij}} - S_{ij} e^{ik_j r}) \quad (7)$$

olarak bulunabilir. Burada toplam, tüm olası (açık) kanalları kapsar. N tane açık kanalı olan bir sistemin, Ψ_i dalga fonksiyonunun asimptotik davranışının belirlenmesi için, N tane S_{ij} katsayısının bilinmesi gerekir. Böylece tüm sistemin dalga fonksiyonunu tanımlamak için $N \times N$ adet S_{ij} katsayılarının bilinmesi gerekir. Bu sabitler bir E enerjisinde sistemin saçılma matrisini oluştururlar.

Bir birim matris olan S matrisi $i \rightarrow j$ geçişi için olasılık genliği olmak üzere, i . kuantum durumundan j . kuantum durumuna esnek geçiş olasılığı veya kısmi diferansiyel tesir kesitleri

$$P_{j \leftarrow i}^J(E) = |S_{i,j}^J(E)|^2 \quad (8)$$

şeklinde hesaplanabilir. Toplam açısall momentum operatörü (J), relatif hareketin yörünge açısall momentum operatörü (l) ile hedef molekülün dönme hareketini temsil eden açısall momentum operatörünün (j) vektörel toplamına eşittir ($J = l + j$). Toplam açısall momentum operatörü korunumlu bir büyüklüktür. Bu nedenle toplam açısall momentum operatörü dikkate alındığında Schrödinger denklemi J 'nin her farklı değeri için ayrı ayrı çözülebilir. Bu durumda toplam enerjinin bir fonksiyonu olan saçılma matrisi aynı zamanda J 'nin de bir fonksiyonu olur. Geçiş olasılıklarının bütün J değerleri üzerinden toplamı alındığında $i \rightarrow j$ geçişi için integral tesir kesiti

$$\sigma_{j \leftarrow i}(\theta) = \left| \frac{1}{2ik_j} \sum_{j=0}^{\infty} (2J+1) S_{j,i}^J(E) \right|^2 \quad (9)$$

olarak elde edilir. Hız sabiti, genel anlamda reaksiyona giren parçacıkların konsantrasyonunun veya ürünlerin konsantrasyonunun ya da reaksiyona girenlerden birinin konsantrasyonundaki değişimi olarak tanımlanır. Kuantum mekaniksel olarak termal hız sabitleri, Maxwell Boltzman dağılımına göre, tüm enerjiler (veya hız vektörleri) üzerinden toplam tesir kesitlerinin integrale edilmesi ile elde edilir. Bireysel kuantum seviyeleri arasındaki geçişlerde termal hız sabitleri

$$k_{v,j}(T) = \frac{d_f}{k_B T} \left(\frac{8}{\pi \mu_{A+BC} k_B T} \right)^{\frac{1}{2}} \int dE_c E_c e^{-\frac{E_c}{k_B T}} \sigma_{v,j}(E_c) \quad (10)$$

olarak hesaplanır. Burada k_B Boltzmann sabitidir, T sıcaklık, d_f dejenerasyon faktörü, E_c çarpışma enerjisidir [13].

Bir atom ile iki atomlu bir molekülün esnek olmayan saçılması, $A+BC(v, j)$ ile gösterilen bir kuantum durumundan $A+BC(v', j')$ ile gösterilen uyarılmış bir kuantum duruma olan, sistemin bütün kuantum mekaniksel hareketinden oluşur.

Zamana bağlı kuantum hesaplamalarında genel olarak potansiyel enerji yüzeyi üzerinde, etkileşmenin olmadığı bir bölgede, bir başlangıç dalga paketi tanımlanır. Daha sonra bu dalga paketine bir momentum verilerek güçlü etkileşme bölgesine doğru hareketi sağlanır. Zamana bağlı Schrödinger denklemi tekrarlanan zaman adımları için çözülür. Eğer esnek olmayan saçılma problemi inceleniyorsa dalga fonksiyonunun güçlü etkileşme bölgesinden geri yansıyor asimptotik bölgeye ulaşan bileşeni analiz edilir. Bunun için, giriş kanalının asimptotik bölgesinde bir analiz çizgisi ($R = R_\infty$) tanımlanır. Zamana bağlı yayılım bütün dalga fonksiyonu güçlü etkileşme bölgesini terk edinceye kadar sürdürülür ve her zaman adımında analiz çizgisi üzerinde dalga paketi analiz edilir.

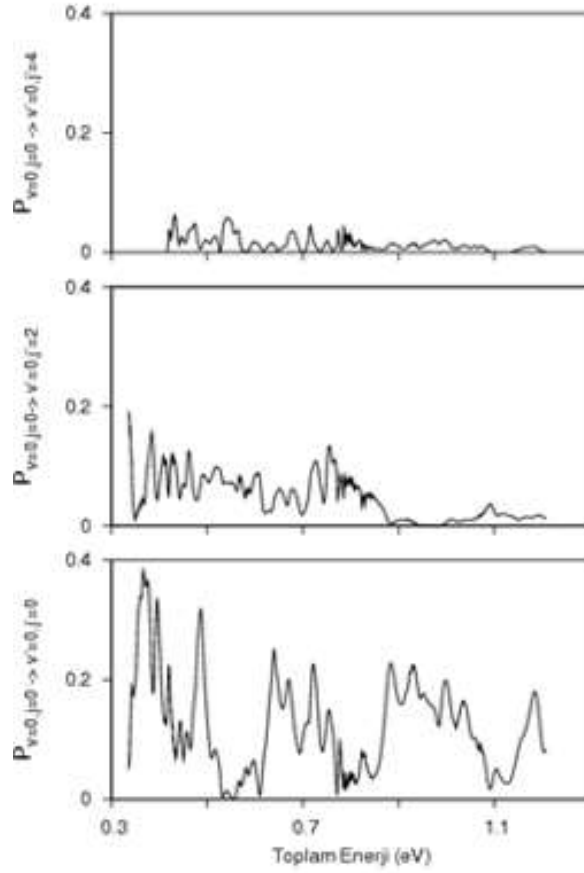
3. Bulgular ve Tartışma

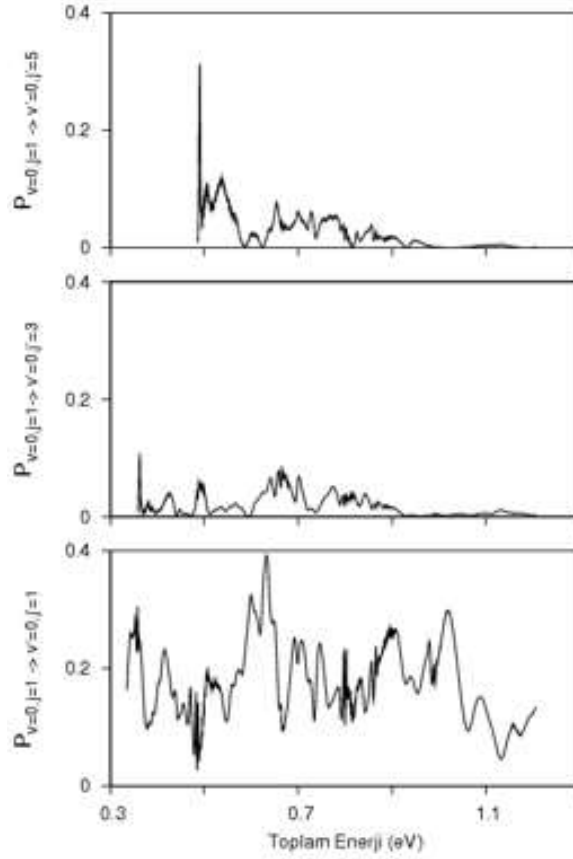
Esnek olmayan saçılmanın zamana bağlı kuantum metodu ile incelenmesinde başlangıç dalga fonksiyonu reaktant (giriş) kanalının asimptotik bölgesine yerleştirildi. Dalga paketine, potansiyel enerji yüzeyi üzerinde ilerlemesini sağlamak için bir kinetik enerji verildi ve zamana bağlı Schrödinger denklemi tekrarlanan küçük zaman adımları için çözülerek dalga paketinin potansiyel enerji yüzeyi üzerinde yayılımı sağlandı. Dalga paketi potansiyel enerji yüzeyi üzerinde ilerlerken bir kısmı potansiyel bariyerini aşarak reaktif saçılmaya sebep olur. Diğer taraftan düşük enerjili bileşenler ise güçlü etkileşme potansiyeli bölgesinden geriye yansır. Dalga fonksiyonunun bu bileşenleri kuantum mekaniksel olarak C atomunun H_2 molekülünden inelastik olarak saçılmasını temsil etmektedir. Bu nedenle kuantum mekaniksel olarak asimptotik bölgede, inelastik saçılma olasılık akı yoğunluğunun gelen akı yoğunluğuna oranı inelastik saçılma ihtimaliyetini verecektir. Bu amaçla, reaksiyonun giriş kanalının asimptotik bölgesinde bir analiz çizgisi (R_∞) seçildi ve her zaman adımında bu analiz çizgisi üzerinde inelastik saçılma ihtimaliyetleri hesaplandı. Dalga paketinin yayılımına bütün dalga paketi etkileşme bölgesinden yansıyor analiz çizgisini geçinceye kadar devam edildi. Hesaplamalar için kullanılan parametreler Tablo 1'de verilmiştir.

Şekil 3, 4 ve 5'de toplam enerjinin bir fonksiyonu olarak $C(^1D) + H_2(v=0, j) \rightarrow C(^1D) + H_2(v'=0, j')$ bireysel kuantum seviyeleri arasındaki inelastik saçılma ihtimaliyetleri verilmiştir. Reaksiyon olasılıkları, çarpışma enerjisiyle azalan bir temel yapı (background) üzerine yerleşmiş çeşitli keskin rezonansları içermektedir. Ürün dönme kuantum sayısı arttıkça inelastik saçılma ihtimaliyetlerinin azaldığı görülmektedir. Diğer taraftan, bireysel kuantum seviyeleri arasındaki geçiş olasılıkları parite seçim kuralına uymaktadır. Yani çift j kuantum durumlarından tek j' kuantum durumlarında geçiş olasılıkları sıfırdır. Benzer şekilde tek j kuantum durumlarından çift j' kuantum durumlarında geçiş olasılıkları sıfırdır.

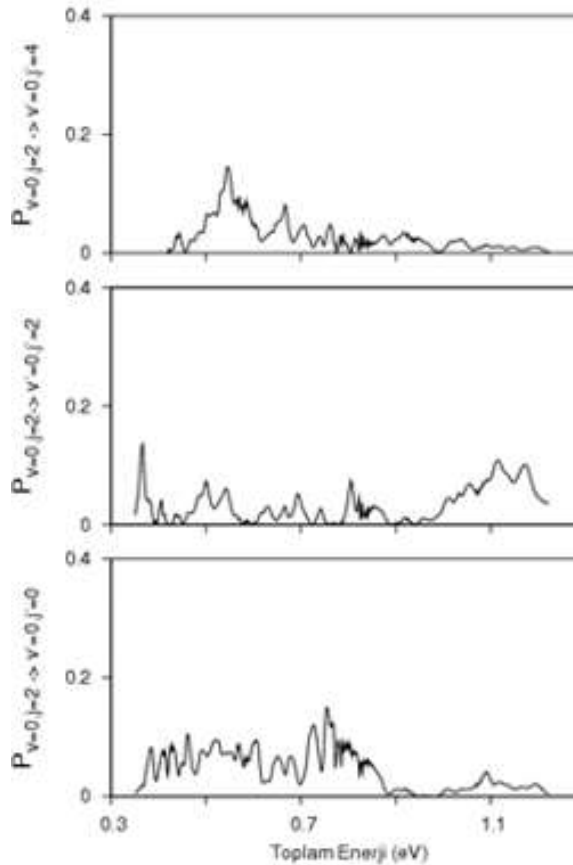
Tablo 1. Hesaplamalar için kullanılan parametreler

| Parametre Tanımı | Parametre Gösterimi ve Değeri (Atomik Birimler cinsinden verilmiştir) |
|---------------------------------------|--|
| Saçılma koordinat aralığı | $R_{\min}= 1.4$ $R_{\max}=26.8$ |
| R üzerindeki grid noktalarının sayısı | 256 |
| İki atomlu koordinat aralığı | $r_{\min}= 0.7$ $r_{\max}= 7.6$ |
| r üzerindeki grid noktalarının sayısı | 64 |
| Açısal taban fonksiyonlarının sayısı | 29 |
| Başlangıç dalga paketinin merkezi | $R_0= 18.4$ |
| Gausyen genişlik faktörü | $\sigma=10$ |
| Başlangıç kinetik enerji | $E_0=0.0004$ |
| Analiz çizgisinin konumu | $R_\infty=21.1$ |
| Δt | 50 |
| Toplam Yayımlım Zamanı | 100000 |

**Şekil 3.** $C(^1D) + H_2(v = 0, j = 0) \rightarrow C(^1D) + H_2(v' = 0, j')$ inelastik saçılma geçiş ihtimaliyetleri

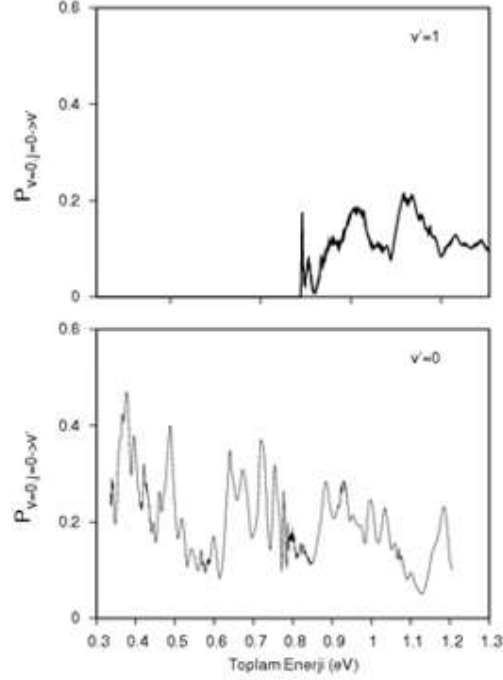


Şekil 4. $C(^1D) + H_2(v = 0, j = 1) \rightarrow C(^1D) + H_2(v' = 0, j')$ inelastik saçılma geçiş ihtimaliyetleri

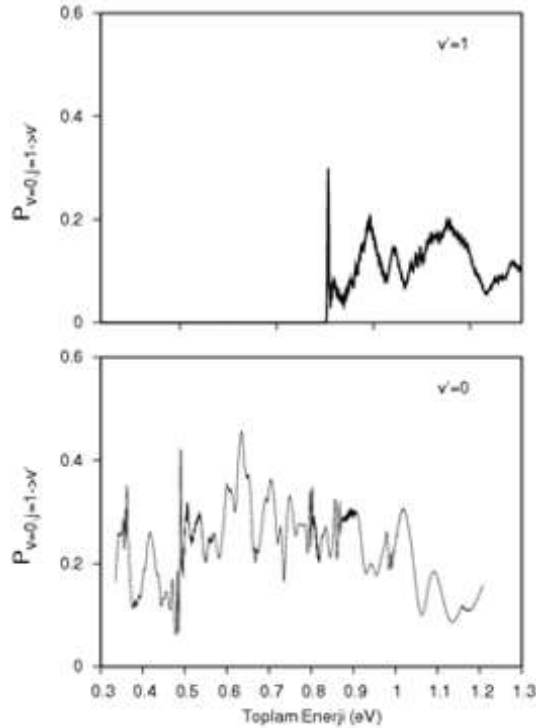


Şekil 5. $C(^1D) + H_2(v = 0, j = 2) \rightarrow C(^1D) + H_2(v' = 0, j')$ inelastik saçılma geçiş ihtimaliyetleri

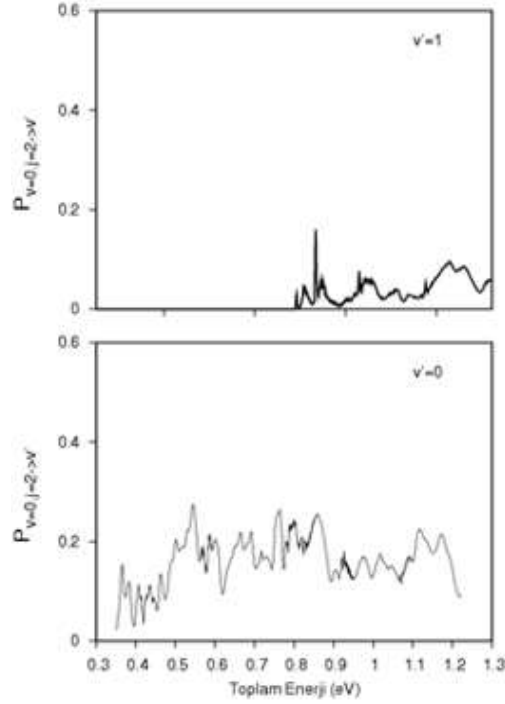
Şekil 6, 7 ve 8’de toplam enerjinin bir fonksiyonu olarak $C(^1D) + H_2(v = 0, j) \rightarrow C(^1D) + H_2(v')$ inelastik saçılması için, $v'=0,1$ ve bütün j' kuantum durumları üzerinden toplanmış reaksiyon olasılıkları verilmiştir. Şekillerde görüldüğü gibi, bütün ürün dönme kuantum durumları üzerinde toplanmasına rağmen geçiş olasılıklarındaki temel yapı değişmemiş ve rezonans yapılar kaybolmamıştır. Dolayısıyla inelastik saçılma olasılıkları ürün dönme kuantum durumlarına bağlı olarak değişmemektedir. Ancak $v'=0$ ve $v'=1$ kuantum durumları karşılaştırıldığında geçiş olasılıklarının ürün titreşim kuantum sayısına bağlı değiştiği görülmektedir.



Şekil 6. $C(^1D) + H_2(v = 0, j = 0) \rightarrow C(^1D) + H_2(v')$ bütün ürün dönme kuantum durumları üzerinden toplanmış inelastik saçılma geçiş ihtimaliyetleri

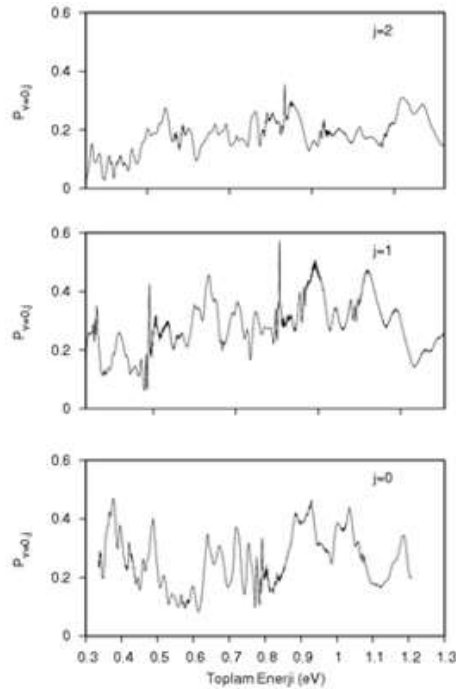


Şekil 7. $C(^1D) + H_2(v = 0, j = 1) \rightarrow C(^1D) + H_2(v')$ bütün ürün dönme kuantum durumları üzerinden toplanmış inelastik saçılma geçiş ihtimaliyetleri



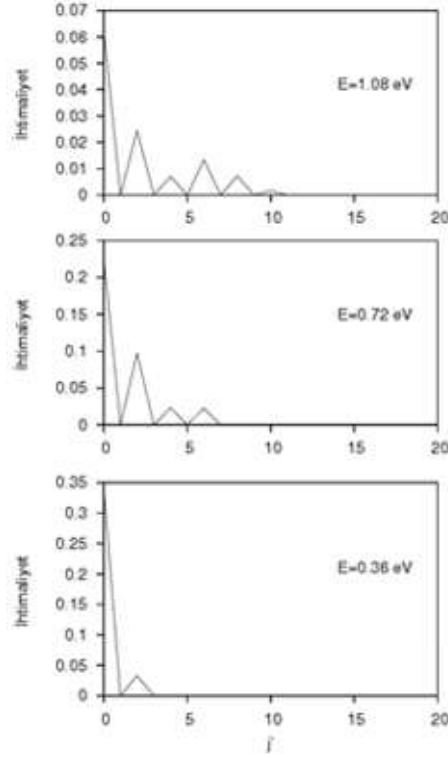
Şekil 8. $C(^1D) + H_2(v=0, j=2) \rightarrow C(^1D) + H_2(v')$ bütün ürün dönme kuantum durumları üzerinden toplanmış inelastik saçılma geçiş ihtimaliyetleri

Şekil 9'da $C(^1D) + H_2(v=0, j) \rightarrow C(^1D) + H_2$ inelastik saçılması için bütün ürün titreşim ve dönme kuantum durumları üzerinden toplanmış geçiş olasılıkları (kısmi diferansiyel tesir kesitleri) verilmiştir. Şekilde görüldüğü gibi toplam geçiş olasılıkları enerjiye bağlı olarak önemli ölçüde değişmemektedir. Ayrıca rezonans yapı hala belirgin bir şekilde bulunmakta ve birçok keskin rezonanslar j 'nin bütün değerlerinde görülebilmektedir. Geçiş olasılıklarında görülen bu rezonans yapılar potansiyel enerji yüzeyinin bir karakteristiğidir. CH_2 kompleksi derin bir potansiyel kuyusuna sahip olduğundan C atomunun öteleme hareketi geçici olarak bu potansiyel kuyusuna ait titreşim modları tarafından yavaşlatılmakta ve böylece geçiş olasılıklarında ani değişimler meydana gelmektedir.

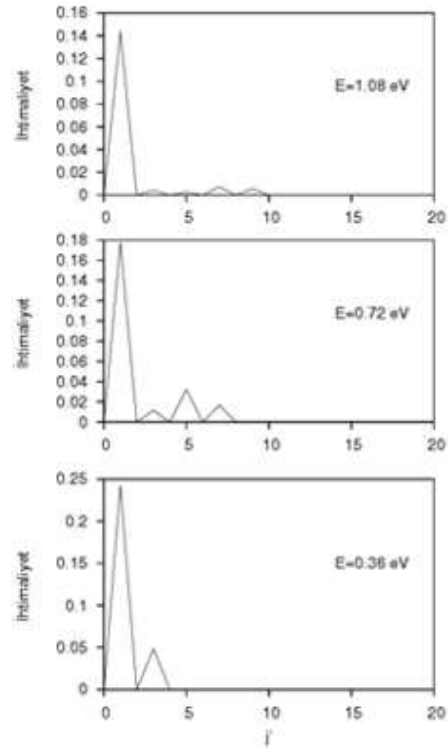


Şekil 9. $C(^1D) + H_2(v=0, j) \rightarrow C(^1D) + H_2$ kısmi diferansiyel tesir kesitleri (bütün ürün titreşim-dönme kuantum durumları üzerinden toplamı alınmış reaksiyon ihtimaliyetleri)

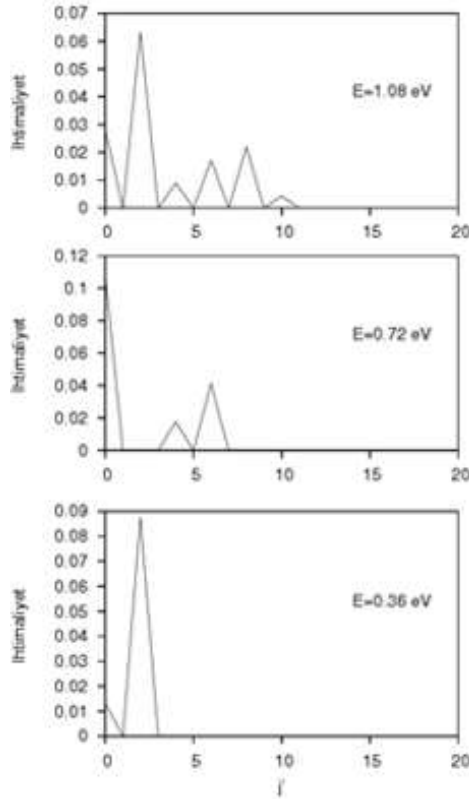
Şekil 10, 11 ve 12’de $C(^1D) + H_2(v=0, j) \rightarrow C(^1D) + H_2(v'=0, j')$ için geçiş olasılıklarının dönme kuantum sayısına bağlı değişimi çeşitli enerji değerleri için verilmiştir. Şekillerden görüldüğü gibi enerji değeri arttıkça daha yüksek dönme kuantum durumları uyarılmaktadır. Ayrıca bütün şekillerden görülebileceği gibi inelastik geçiş olasılıkları parite seçim kuralına uymaktadır.



Şekil 10. $C(^1D) + H_2(v=0, j=0) \rightarrow C(^1D) + H_2(v'=0, j')$ reaksiyonu için dönme kuantum seviyesi dağılımları



Şekil 11. $C(^1D) + H_2(v=0, j=1) \rightarrow C(^1D) + H_2(v'=0, j')$ reaksiyonu için dönme kuantum seviyesi dağılımları

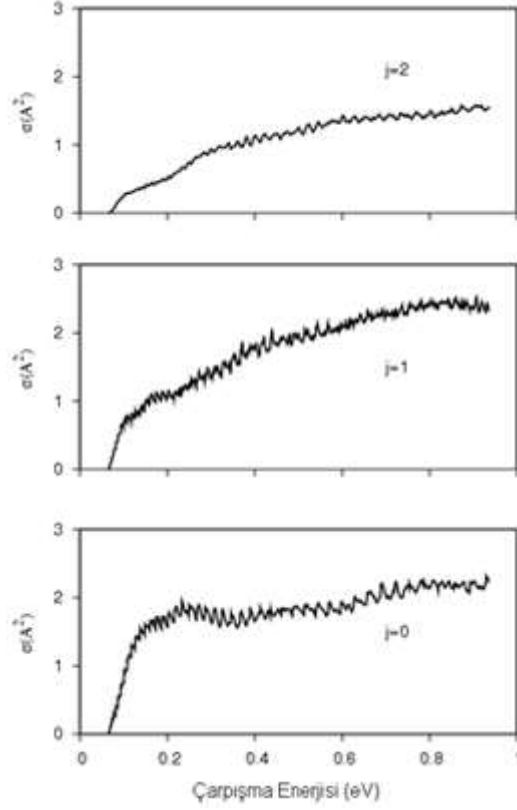


Şekil 12. $C(^1D) + H_2(v=0, j=2) \rightarrow C(^1D) + H_2(v'=0, j')$ reaksiyonu için dönme kuantum seviyesi dağılımları

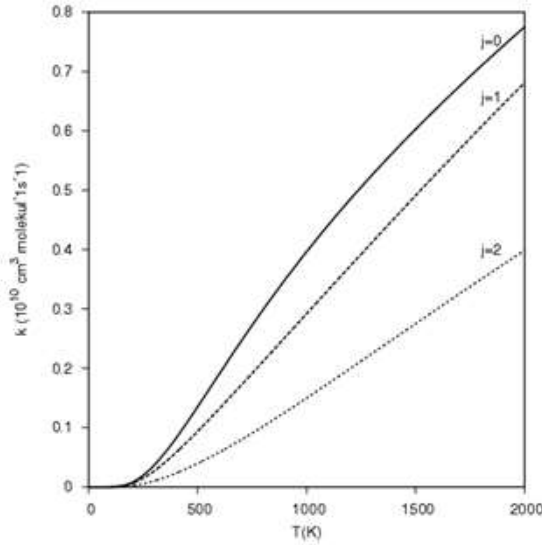
Şekil 13'de H_2 molekülünün $v=0$ ve $j=0,1,2$ kuantum durumlarına karşılık gelen integral tesir kesitleri verilmiştir. Tesir kesitleri bariyersiz bir reaksiyon için beklendiği gibi enerjiye bağlı olarak artmaktadır. Her üç başlangıç dönme kuantum sayısı değerinde de tesir kesitleri eşik (threshold) davranışı göstermektedir. Eşik enerjileri H_2 molekülünün ilgili v, j kuantum durumunun enerjisine eşittir.

Minimum enerji yolunda derin enerji kuyusuna sahip reaksiyonlarda bireysel kuantum durumlarının belirlenmesi önemlidir. İç enerjisi artan bir reaktant molekülün davranışı Şekil 13'de görülmektedir. Artan dönme enerjisi ile başlangıç dalga paketinin büyük bir kısmı minimum enerji yolundaki derin enerji kuyusunu kolaylıkla aşabilmektedir. Bu nedenle dalga fonksiyonun büyük bir kısmı ilgili enerji kuyusunda Chebyshev tekraralama fonksiyonuna maruz kalmayacaktır. Böylece daha az rezonans salınımı gerçekleştirilecektir. Şekil 13'den de görüldüğü gibi artan dönme enerjisi ile rezonans yapıları azalır. Bu azalma reaksiyonun yönünden bağımsızdır. Yani reaksiyonun reaktif saçılma olması da bu durumu değiştirmeyecektir. İnelastik saçılmada ise bu başlangıç dönme enerjisindeki artış, eşik enerjisi bölgesinde (eşik enerjisi davranışında) tesir kesitinde azalmaya sebep olmaktadır. Çünkü artan başlangıç enerjilerde dalga fonksiyonu reaktif saçılma kanalına hızla yönelir.

Termal hız sabitleri Şekil 14'de gösterilmektedir. Termal hız sabitleri sıcaklığa bağlı olarak lineer olarak artmakta ve her üç kuantum durumu için de eşik davranışı göstermektedir. Reaktif saçılmanın aksine inelastik saçılma termal hız sabitleri sıcaklığa önemli ölçüde bağlıdır. Ayrıca şekilden görülebileceği gibi ürün dönme kuantum sayısı artıkça termal hız sabitleri azalmaktadır.



Şekil 13. $C(^1D) + H_2$ inelastik saçılması için toplam tesir kesitlerinin enerjiye göre değişimi



Şekil 14. $C(^1D) + H_2$ inelastik saçılması için reaksiyon hızının sıcaklığa göre değişimi

4. Sonuç ve Öneriler

Bu çalışmada kuantum dalga paketi metodu kullanılarak $C(^1D) + H_2$ esnek olmayan saçılması, toplam açısal momentum kuantum sayısının (J) sıfır değeri için incelendi. Bireysel kuantum seviyeleri arasında geçiş ihtimaliyetleri ve diferansiyel tesir kesitleri hesaplandı. Daha sonra J-Kaydırma(J-Shifting) yaklaşımı [8] kullanılarak, $J > 0$ durumu için geçiş ihtimaliyetleri hesaplandı. Bütün J kuantum durumları üzerinden diferansiyel tesir kesitleri toplanarak toplam tesir kesitleri hesaplandı. Elde edilen toplam tesir kesitlerinin Boltzmann dağılımına göre mevcut olan enerji aralığı üzerinden toplamı alınarak esnek olmayan saçılma hız sabitleri hesaplandı. Günümüzde, atom ve moleküllerin yapısı spektroskopik metotlarla incelenmektedir. Spektroskopi ise genel olarak enerji alışverişi veya saçılma prensibine

dayanır [12]. Saçılma olaylarının kuantum mekaniksel teorisinin bilinmesi, spektroskopik olayların anlaşılması için önemlidir. Esnek olmayan saçılma olayında hedef moleküler bağ kopmaz ancak, molekül farklı titreşim ve dönme kuantum durumlarına uyarılır. Titreşim ve dönme kuantum durumlarının uyarılması gazlarda klasik taşınım olayının anlaşılmasında önemlidir. Buna ilave olarak, esnek olmayan çarpışmalar, birçok lazer sistemlerinde ve üst atmosferde meydana gelir. Esnek olmayan saçılmalar şimdiye kadar birçok çalışmanın konusu olmuştur. Bu çalışmada, diğer çalışmalardan farklı olarak bireysel kuantum seviyeleri arasındaki geçiş ihtimaliyetleri ve inelastik saçılma için tesir kesitleri ve reaksiyon termal hız sabitleri hesaplanmıştır. Elde edilen kuantum mekaniksel sonuçlarla klasik sonuçlar birbiriyle uyum içerisindedir.

Yazarların Katkısı

Çalışmaya yazarlar eşit oranda katkı sağlamıştır.

Çıkar Çatışması Beyanı

Yazarlar arasında herhangi bir çıkar çatışması bulunmamaktadır.

Araştırma ve Yayın Etiği Beyanı

Yapılan çalışmada araştırma ve yayın etiğine uyulmuştur.

Kaynaklar

- [1] Pilling J.M., Seakins W.P. 1999. Reaction Kinetics. School of Chem., University of Leeds, Oxford University Press, 1-305.
- [2] Oturak H. 2002. Ne+H₂⁺ Inelastik Saçılmasının Zamana Bağlı Kuantum Metodu ile İncelenmesi. Doktora Tezi, Süleyman Demirel Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Isparta.
- [3] Lau S., Chapman S. 1997. A Classical Trajectory Study of O + HF → OH + F. The Journal of Physical Chemistry A, 101: 2310-2315.
- [4] Banares L., Aoiz F.J., Vazquez S.A., Ho T.S., Rabitz H. 2003. Quasi-Classical Trajectory Calculations on a Fast Analytic Potential Energy Surface for the C(¹D)+H₂ Reaction. Chem. Phys. Lett., 374: 243-251.
- [5] Bussery-Honvault B., Honvault P., Launay J.M. 2001. A Study of the C(¹D) + H₂ -> CH + H Reaction: Global Potential Energy Surface and Quantum Dynamics. The Journal of Chemical Physics, 115: 10701.
- [6] Lin S.Y., Guo H. 2003. Quantum Wave Packet Study of Reactive and Inelastic Scattering Between C(¹D) and H₂. The Journal of Chemical Physics, 119: 11602-11608.
- [7] Rackham E.J., Gonzalez-Lezana T., Manolopoulos D.E. 2003. A Rigorous Test of the Statistical Model for Atom-Diatom Insertion Reactions. The Journal of Chemical Physics, 119: 12895-12907.
- [8] Demir M. 2006. Reaktif olmayan C(¹D) + H₂ Üç-Boyutlu Saçılmasında Geçiş Olasılıkları ve Tesir Kesitlerinin Hesaplanması. Yüksek Lisans Tezi, Fırat Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Elazığ.
- [9] Gogtas F., Bulut N., Akpınar S. 2005. Quantum Wave Packet Calculation of Reaction Probabilities, Cross Sections, and Rate Constants for the C(¹D)+HD Reaction. International Journal of Quantum Chemistry, 105: 478-484.
- [10] Göğtaş F. 1995. Time-Dependent Quantum Dynamics of Reactive Scattering: Li+ HF-> LiF+ H. Ph. D. Thesis, University of Bristol, California.
- [11] Tal-Ezer H., Kosloff R. 1984. An Accurate and Efficient Scheme for Propagation the Time Dependent Schrödinger Equation. The Journal of Chemical Physics, 81: 3967-3971.
- [12] Akpınar S., Gogtas F., Bulut N., Yıldız A. 2000. A Quantum Wave Packet Study of He-H₂ İnelastic Scattering. International Journal of Quantum Chemistry, 79 (5): 274-279.
- [13] Lin S.Y., Guo H. 2005. Quantum Statistical and Wave Packet Studies of Insertion Reactions of S(¹D) with H₂, HD, and D₂. The Journal of Chemical Physics, 122: 74304.