

$H^+ + H_2 (v=0, j=0-3) \rightarrow H_2^+ + H (v'=0-2, j'=0)$ Reaksiyonunun Kuasiklasik Yörünge Metodu İle İncelenmesi

İskender Muz ^{1,*}, Niyazi Bulut ²

¹Nevşehir Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, Fizik Bölümü, Nevşehir

²Fırat Üniversitesi, Fen Fakültesi, Fizik Bölümü, Elazığ

Özet

Bu çalışmada H_3^+ potansiyel enerji yüzeyi üzerinde $H^+ + H_2 \rightarrow H_2^+ + H$ reaksiyonu kuasiklasik yörünge metodu kullanılarak reaksiyon dinamikleri ve kinetikleri incelendi. Bu anlamda toplam açısal momentum kuantum sayısının sıfır ve sıfırdan büyük bazı değerleri için reaksiyon ihtimaliyetleri ve reaksiyon tesir kesitleri çarpışma enerjisinin fonksiyonu olarak hız sabitleri ise sıcaklığa bağlı olarak hesaplandı. Sonuçlar, giriş kanalındaki iki atomlu H_2 molekülünün $v=0, j=0$ başlangıç kuantum durumundan, ürün molekülün $v' = 0$ titreşim kuantum durumuna reaksiyon ihtimaliyeti $b=0$ için bir eşik davranışı sergilemediğini göstermektedir. Bununla birlikte ürün molekülün titreşim kuantum sayısı arttıkça reaksiyon ihtimaliyetlerinin bir eşik davranışı gösterdiği ve eşik enerjisi ürün molekülün titreşim kuantum sayısının artması ile büyük enerji değerlerine doğru kaymakta olduğu görülmektedir. Buna göre $H^+ + H_2 \rightarrow H_2^+ + H$ reaksiyonunun termonötral bir reaksiyon olduğu söylenebilir. Hız sabitleri için 200-1000 °K sıcaklık aralığında bir Arrhenius davranışı sergilememektedir. Bu çalışmada rapor edilen klasik sonuçlar ile kuantum mekaniksel sonuçların birbirleriyle uyum içerisinde olduğu görülmüştür.

Anahtar Kelimeler: Reaksiyon ihtimaliyeti, reaksiyon tesir kesiti, hız sabiti, potansiyel enerji yüzeyi, hidrojen

The Investigation of $H^+ + H_2 (v=0, j=0-3) \rightarrow H_2^+ + H (v'=0-2, j'=0)$ Reaction with Quasiclassical Trajectory Method

Abstract

In this study, the reaction dynamics and kinetics have investigated the $H^+ + H_2 \rightarrow H_2^+ + H$ reaction on the potential energy surface of H_3^+ using the quasi-classical trajectory methods. The reaction probabilities, reaction cross section as a function of collision energy and rate constants depending on temperature have been calculated for total angular momenta J from 0 to 3. The results shown that there isn't a threshold behaviour the reaction probability from $v=0, j=0$ initial quantum state of H_2 molecule's in the reactant channel to $v' = 0$ vibrational quantum states of the H_2^+ molecule in the product channel for $b=0$. However, as the vibrational quantum number of product molecule increases, the reaction probabilities exhibit a threshold behaviour and product molecule's energy shifts toward larger values of energy. Accordingly, the $H^+ + H_2 \rightarrow H_2^+ + H$ reaction is a reaction thermo-neutral. The rate constants shown that there isn't an Arrhenius type behaviour in range temperature from 200 °K to 1000 °K. In this study, the results reported that classical and quantum mechanical results were found to be in harmony with each other.

Keywords: Reaction probability, reaction cross section, rate constant, potential energy surface, hydrogen

*e-mail: iskender.muz@nevsehir.edu.tr

1. Giriş

Atom ve molekül karakteristiklerinin çoğu reaksiyon dinamiği çalışmaları ile aydınlatılmaktadır. Reaksiyon dinamiği, kimyasal bir reaksiyonun oluşumu veya oluşum süresince reaksiyonun yönünü ve şeklini yöneten kuvvetlerin yapısı hakkında bilgi verir. Kimyasal bir reaksiyonda, reaksiyona giren moleküllerin reaksiyon sonrasında ürünlere dönüşmesi verilen bir elektronik düzende çekirdek üzerine etki eden kuvvetlerin tanımlanmasını gerektirir. Reaksiyonu yönlendiren bu kuvvetleri anlamak, genel manada reaksiyon hız sabitlerini tahmin etmeye ve aynı zamanda reaksiyonun nasıl sonuçlanacağını yorumlamaya yardımcı olur. Reaksiyon dinamiği moleküler seviyedeki fiziksel veya kimyasal madde dönüşümlerini inceler. Kimyasal bir reaksiyonun nasıl oluştuğunu ve nasıl kontrol altına alınabileceği konusu madde, nanobilim, rasyonel ilaç dizaynı, çevre ve astrofizik gibi belirli çalışma alanları için ilgi konusudur [1-4].

Hidrojen ve onun izotopu olan döteryum reaksiyonları özellikle astrofizikte büyük bir öneme sahiptir [5]. Ayrıca hidrojen büyük patlamadan yaklaşık bir milyar yıl sonra oluşmaya başlayan yıldızlar ve gökadalardan hammaddesidir. Yıldız füzyonunun döteryumu yok etmesi, büyük patlama nükleosentezinin ise döteryumu üretmesi, büyük patlama (Big Bang) ile kararlı durum (Steady State) teorisini savunanlar arasında halen tartışma konusu olmaktadır. Döteryum kimyasal olarak hidrojen gibi davranırsa da daha büyük atomik ağırlığa sahip olduğundan reaksiyonları daha yavaş yürür. Bu iki izotop kütle spektroskopisi yöntemiyle birbirinden ayrılabilir. Döteryum sudaki hidrojen molekülleriyle yer değiştirebilir ve bu durumda oluşan ağır su aslında direkt olarak tıbbi bakımdan zehirli olmasa bile yüksek konsantrasyonda sağlığı tehdit edebilir.

İyon molekül reaksiyonları moleküler hidrojen plazmalarını oluşturan bulutlar, iyonlar, iyon kaynakları ve termonükleer deneyler açısından önemlidir [6]. Yıldızlar arası ortamda $H_2^+ + D_2 \rightarrow H_3^+ + H$ reaksiyonu hidrojen plazmasında katyon özelliği göstermesi sebebiyle bu reaksiyon sonrasında oluşan ürünlerden biri de H_3^+ molekülüdür. Son zamanlarda deneysel 'Rydberg tagging' tekniği ile bu molekülün incelenmesi teorik olarak mümkün olmakla birlikte $H^* + D_2 \rightarrow HD + D^*$ ya da $D^* + H_2 \rightarrow DH + H^*$ reaksiyonu üzerinde de çeşitli gruplar araştırma yapmaktadır [6-11]. Burada * atomun çok yüksek bir kuantum seviyesine uyarıldığı ve bu atomun Rydberg durumunda olduğunu göstermektedir. $H^*_n + D_2 \rightarrow HD + D^*_n$ reaksiyonu deneysel olarak detaylı olarak incelenmiştir [11]. Bu deney sonucunda hidrojen atomunun oldukça yüksek bir Rydberg durumuna ($n=45-50$) uyarılmış olduğu tespit edilmiştir ve bu durumun $H^+ + D_2 \rightarrow HD + D^+$ şeklindeki iyon iki atomlu molekül etkileşmesi ile büyük benzerlik gösterdiği tespit edilmiştir. Bu deneyde Rydberg atom reaksiyonu için elde edilen ürün dönme dağılımının iyon atom saçılmaları için elde edilenlerle uyum içerisinde olduğu görülmüştür. $H^+ + D_2 \rightarrow HD + D^+$ reaksiyonu için elde edilen deneysel diferansiyel tesir kesitlerinin sergilediği davranış teorik çalışmalarda görülmemiştir. Son zamanlarda Hayes ve Skodje deneysel ve teorik sonuçlar arasındaki farkların sebebini araştırmak için bir takım çalışmalar yapmıştır [10]. $H^+ + H_2$ reaksiyonu sabit bir enerji değerlerinde (0.44 eV, 0.53 eV) istatistiksel kuantum mekanik, kuasiklasik yörünge metodu ve gerçek kuantum mekaniksel hesaplamalar yapılarak bazı kuantum mekaniksel büyüklükler elde edilmiştir [7, 9]. Bu çalışmalarda elde edilen sonuçların birbirleriyle uyum içerisinde olduğu görülmüştür.

Karplus ve arkadaşları H_3 molekülünün potansiyel enerji yüzeyi üzerindeki çekirdeklerin kuantum mekaniksel hareket denklemlerini çözerek reaksiyon tesir kesitleri ve hız sabitleri gibi bazı

fiziksel büyüklüklerini hesapladı [12]. Burada başlangıç şartları Monte-Carlo metodu ile belirlendi. Onların yaptığı bu çalışmanın ardından kuasiklasik yörünge metodu reaksiyon dinamiği çalışmalarında kullanılabilir standart bir metod haline gelmiştir [13-15]. H_3^+ sistemi için potansiyel enerji yüzeyi 1.6 eV a kadar adyabatik olup bu değerden sonra adyabatik olmayan bir durum sergilemektedir ve bu potansiyel enerji yüzeyi üzerine literatürde pek çok çalışma mevcuttur. Yapılan çalışmaların çoğu yörünge hesaplamaları [6, 8, 16-24] ve kuantum mekaniksel [25] hesaplamalardır. Bu sistemin reaksiyonu ile ilgili olarak özellikle düşük enerji bölgesinde aktifleşmiş kompleksin çok karmaşık ve uzun süreli (birkaç femtosaniye) olduğu tespit edilip ayrıca reaksiyonun bu özelliğinden dolayı istatistiksel olarak ele alınabileceği rapor edilmiştir [26]. Son yıllarda atom molekül etkileşmelerinin kuasiklasik yörünge metodu ile incelenmesi sonucu elde edilen fiziksel sonuçların kuantum mekaniksel ve deneysel sonuçlar ile karşılaştırıldığında uyum içerisinde olduğu görülmüştür [7, 9, 27]. Bilgilerimizin en iyisi doğrultusunda literatürde, hidrojen iyonu (H^+) ile hidrojen molekülü (H_2) için kuantum mekaniksel yöntemlerle reaksiyon tesir kesiti ve hız sabiti rapor edilmesine rağmen klasik mekanik kanunlarını temel alan kuasiklasik yörünge metodu ile hız sabitleri rapor edilmemiştir. Bu çalışmada verilecek reaksiyon hız sabitleri literatürde ilk kez rapor edilecektir.

Bu çalışmanın amacı, kuasiklasik yörünge metodunu kullanarak $H^+ + H_2$ reaksiyonu için toplam açısal momentum kuantum sayısının sıfır ve sıfırdan büyük bazı değerleri için reaksiyon ihtimaliyetleri, reaksiyon tesir kesitlerini ve hız sabitlerini hesaplamaktır.

2. Metot

Kuasiklasik kelimesindeki “Kuasi” terimi, başlangıç şartı anlamına gelmektedir. Reaksiyona girecek olan molekülün başlangıç şartında belli bir kuantum seviyesinde olduğu kabul edilir ve molekül üzerine belli bir kinetik enerjiye sahip olan atom gönderilir. Reaksiyona girecek olan molekül BC, gönderilen atom ise A olduğu düşünülürse, A atomu ile BC molekülünün etkileşmesinde tüm hareket denklemleri klasik olarak tanımlanabilir. Reaksiyona giren atom ve iki atomlu molekülün Kuasiklasik yörünge metodu ile incelenmesinde çekirdeklerin hareketi klasik Hamiltonyen cinsinden tanımlanır. Klasik Hamiltonyen konum ve momentum cinsinden,

$$H'(q, p) = \frac{1}{2m_A} \sum_{i=1}^3 p_i^2 + \frac{1}{2m_B} \sum_{i=4}^6 p_i^2 + \frac{1}{2m_C} \sum_{i=7}^9 p_i^2 + V[q_1, q_2, \dots, q_9] \quad (1)$$

ile verilir. [12] Kartezyen koordinatların genelleştirilmiş koordinatlara dönüştürülmesi ile klasik Hamiltonyen,

$$H = \frac{1}{2\mu_{BC}} \sum_{j=1}^3 P_j^2 + \frac{1}{2\mu_{A,BC}} \sum_{j=4}^6 P_j^2 + V(R_1, R_2, R_3) \quad (2)$$

ile verilir [28]. $V(R_1, R_2, R_3)$, sistemdeki üç atomun çekirdeği arasındaki uzaklığın bir fonksiyonu olarak toplam potansiyel enerjisidir. μ_{BC} ve $\mu_{A,BC}$ sırasıyla iki atomlu BC molekülünü ile A+BC sisteminin indirgenmiş kütesidir. Hamiltonyen denklemlerinin konuma ve momentuma göre değişimi Hamilton hareket denklemlerini verir [29]. Hamilton hareket denklemleri,

$$\dot{Q}_j = \frac{dQ_j}{dt} = \frac{\partial H}{\partial P_j} = \frac{\partial T}{\partial P_j} \quad (j=1,2,\dots,6) \quad (3)$$

$$\dot{P}_j = \frac{dP_j}{dt} = -\frac{\partial H}{\partial Q_j} = -\frac{\partial V}{\partial Q_j} = -\sum_{k=1}^3 \frac{\partial V}{\partial R_k} \frac{\partial R_k}{\partial Q_j} \quad (j=1,2,\dots,6) \quad (4)$$

ile verilir. Atom molekül etkileşme problemlerinin klasik olarak incelenmesi bu Hamilton hareket denklemlerinin nümerik çözümüne dayanır. Atom molekül etkileşmeleri süresince, Hamilton hareket denklemlerinin çözümü ile her bir atomun konumu ve momentumu belirlenir. Atomun her bir zaman adımında belirlenen konumlarının birleştirilmesiyle atomun yörüngesi elde edilir. Sonuç olarak, farklı başlangıç şartları için, Hamilton hareket denklemlerinin çözülmesi sonucu çok sayıda atom yörüngesi elde edilir. Bu yörüngelerin incelenmesi sonucunda atom molekül etkileşmesinin reaktif saçılma ile sonuçlanıp sonuçlanmadığına karar verilir ve reaksiyon olasılıkları hesaplanır.

A+BC etkileşmesi için, reaksiyon ihtimaliyetleri ve reaksiyon tesir kesitlerinin hesaplanması için başlangıç değerleri üzerinden uygun ortalamalar alınarak çok sayıda yörüngenin bulunması gerekir. Reaksiyon ihtimaliyeti başlangıç bağıl hızı v_0 , dönme seviyesi j ve etki parametresi b için hesaplanır. Reaksiyon ihtimaliyeti, reaktif saçılma ile sonuçlanmış yörüngelerin sayısının toplam yörünge sayısına oranı alınarak

$$P_R(v_0, J, \nu, b) = \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{N_R(v_0, j, \nu, b)}{N(v_0, j, \nu, b)} \quad (5)$$

ile verilir. Burada N toplam yörünge sayısı N_R ise reaktif saçılma ile sonuçlanan yörünge sayısıdır. Reaksiyon tesir kesiti, reaksiyon ihtimaliyetinin $P_R(v_0, j, \nu, b)$ elde edilmesi sonrasında etki parametresi üzerinden integral alınarak

$$\sigma_R(v_0, j, \nu, b) = 2\pi \int_0^{b_{max}} P(v_0, j, \nu, b) b db \quad (6)$$

ile verilir [30]. Burada b_{max} reaksiyon ihtimaliyetinin sıfır olduğu, etki parametresinin maksimum uzaklığı temsil etmektedir. Reaksiyon hız sabitleri, rastgele seçilen titreşim kuantum sayıları (ν) ve geçiş enerji düzeyleri (j) üzerinden uygun toplam reaksiyon tesir kesitlerinin ortalaması alınarak

$$k_{\nu, j}(T) = \left(\frac{8k_B T}{\pi \mu_R} \right)^{1/2} (k_B T)^{-2} \int_0^{\infty} E_c \sigma_R(E_c) e^{-E_c / k_B T} dE_c \quad (7)$$

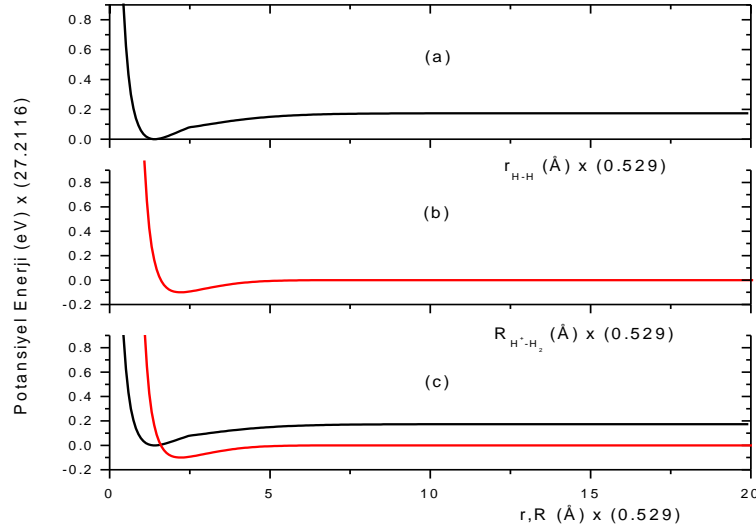
ile hesaplanır. k_B ; boltzman sabiti, E_c ; çarpışma enerjisi, μ_R ; sistemin indirgenmiş kütlesi, R ise reaksiyona giren molekülün kütle merkezi ile iyon arasındaki uzaklıktır.

3. Sonuç ve Tartışma

Kuantum mekaniksel hesaplamalarda başlangıç dalga paketinin yeri ya da klasik olarak buna karşılık gelen atomun başlangıçtaki konumu potansiyel enerji yüzeyi üzerinde etkileşmenin olmadığı bir bölgeye yerleştirilir. Hamilton hareket denklemleri çözülmek suretiyle atomun yörüngesi belirlenir. Bu iterasyon çıkış kanalının asimptotik bölgesine kadar devam ettirilir.

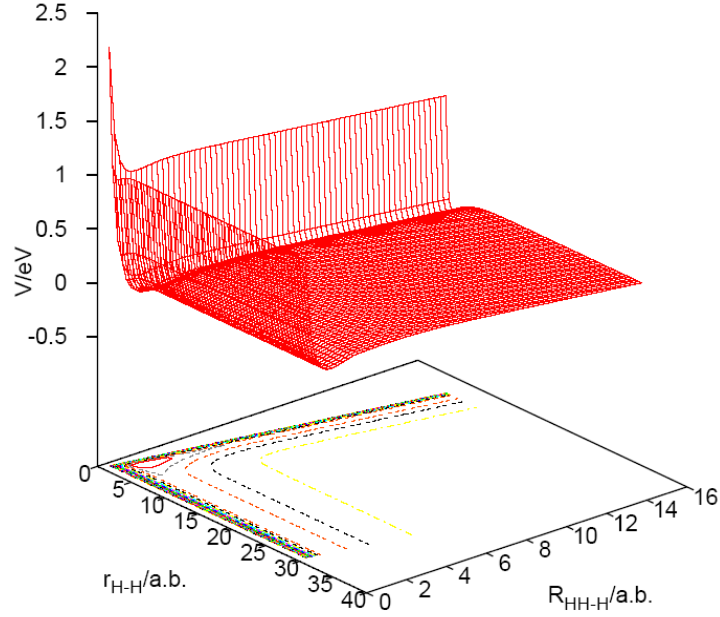
Bu çalışmada kuasiklasik yörünge metodu kullanılarak hareket denklemleri üç boyutlu $H^+ + H_2$ reaktif saçılma problemine uygulandı. Potansiyel enerji yüzeyinin bazı özellikleri incelendiğinde, H^+ iyonu çok uzak mesafede (asimptotik bir bölgede) iken hedef molekülün (H_2) etkileşme potansiyel eğrisi Şekil 1(a)'da görüldüğü gibidir. Bu potansiyel eğrisine bakıldığında, potansiyelin $r_{H+H_2} = 2$ a.b (atomik

birim) civarında bir değerde minimum olduğu ve hiçbir engele (bariyer) sahip olmadığı görülmektedir. Şekil 1(b)' de ise hedef molekülün (H_2) bağ uzunluğunun denge mesafesinde sabit olması durumunda gelen iyon (H^+) ile hedef molekül arasındaki etkileşme potansiyelinin değişimi görülmektedir. Gelen iyon yaklaşık 0.1 a.b değerine sahip bir potansiyel çukuru ile karşılaşmaktadır. Şekil 1(c)' de ise her iki potansiyel eğrisi karşılaştırılmıştır. Şekilde H^+-H_2 etkileşmesindeki potansiyel çukurunun H-H etkileşmesindeki potansiyel çukurundan daha derin olduğu potansiyel enerji değerine bakılarak söylenebilir.



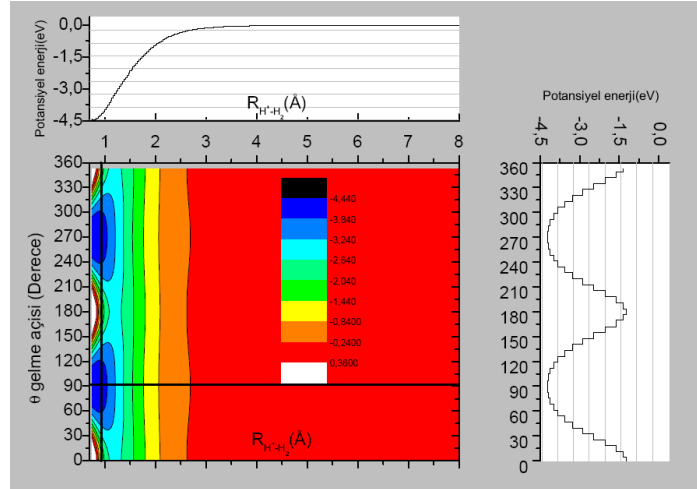
Şekil 1. Giriş kanalında (a) İki atomlu molekülün (H_2) potansiyel eğrisi. (b) İyon (H^+) ile iki atomlu molekül (H_2) sisteminin etkileşme potansiyel eğrisi. (c) Her iki potansiyel eğrisinin karşılaştırılması

Başlangıçta iyon (H^+) giriş kanalının asimptotik bölgesinde $H^+ + H_2$ etkileşme mesafesinin 17 \AA (32.13 a.b.) luk bir değerine yerleştirildi ve giriş kanalı boyunca başlangıç kinetik enerjisi 0.005 ile 1.6 eV arasında düzenli olarak seçildi. Bu enerji aralığında 200.000 tane yörünge için ardışık olarak yapıldı. Ardışık adım büyüklüğü $5 \times 10^{-17} \text{ sn}$ olarak alındı bu değerde toplam enerjinin ve toplam açılal momentumun korunduğu görüldü. Çıkış kanalı için ürün molekülün dönme titreşim enerji öz değerleri potansiyel enerji yüzeyinin asimptotik bir bölgede yarı klasik metotla hesaplandı. Elde edilen bu dönme titreşim enerjileri 20 terimli Dunham açılımına eşitlendi. Dunham katsayıları aracılığıyla ürün molekülün dönme titreşim kuantum sayıları bulundu [7]. Dunham açılım metoduyla dönme ve titreşim kuantum sayıları en yakın tamsayı değerine yuvarlandı. Buna göre $H^+ + H_2$ potansiyel enerji yüzeyinin üç boyutlu ve kontür çizimi $H^+ - H_2$ bağ açısının sabit bir değeri için Şekil 2' de verilmiştir. Şekilden de görülebileceği gibi H^+ iyonu, H_2 molekülüne yaklaştıkça $R_{H+H_2} = 2.2317 \text{ a.b.}$ civarında yaklaşık -0.1 a.b. derinliğindeki bir potansiyel çukuruna sahiptir. Potansiyel enerji yüzeyinin bu şekilde küçük bir potansiyel çukuru ile karşılaşması gelen atomun öteleme hareketinin bir süre burada gecikmesine sebep olacaktır. Dahası $H^+ + H_2 \rightarrow H_2^+ + H$ reaksiyonunun giriş ve çıkış kanallarındaki sıfır nokta enerjilerinin karşılaştırılması sonucu bu reaksiyonun kuantum mekaniksel olarak termonötral bir reaksiyon olduğu söylenebilir.



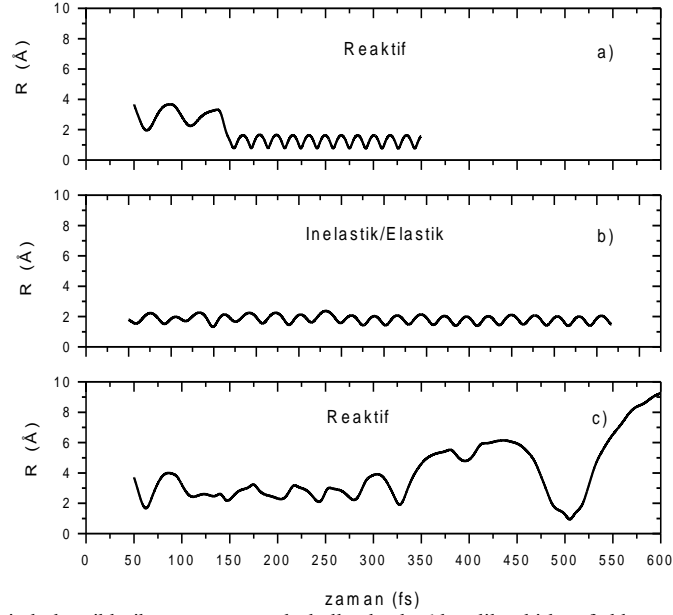
Şekil 2. $H^+ + H_2$ potansiyel enerji yüzeyinin üç boyutlu ve kontür çizimi

Şekil 3' te molekülün $r = 1.42156 \text{ \AA}$ sabit denge konumunda potansiyel enerji yüzeyinin $V(R, r, \theta)$ ya bağlı olarak değişiminin grafiği görülmektedir. Buna göre her bir çizgi potansiyel enerjinin bir enerji değerini gösterip 90° de potansiyelin minimum bir çukur oluşturduğu görülmektedir. 0° ve 180° derecelerde ise potansiyelin itici bir özellik gösterdiği söylenebilir.



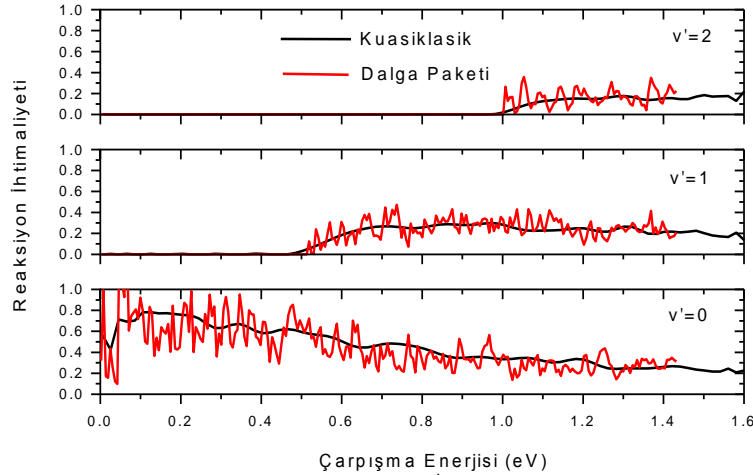
Şekil 3. Sabit R ve θ değerleri için tek boyutta potansiyel enerjinin değişim grafiği

R değeri arttıkça etkileşme potansiyeli zayıflayıp asimptotik bir bölgeye doğru ilerlemektedir. Yaklaşık 5 \AA ' dan sonra artık etkileşme potansiyelinin sıfır olduğu görülür. Bu dinamik çalışmalarına başlamak için başlangıç iyonunun en az 5 \AA ' luk bir uzaklığa getirilmesi gerektiği anlamına gelmektedir. Bu iterasyon sonucunda çekirdekler arasındaki mesafe incelenerek reaksiyonun ne tür (reaktif, inelastik gibi) bir saçılma ile sonuçlandığı belirlenebilir. Şekil 4' te reaktif ve inelastik saçılma ile sonuçlanan yörüngeler görülmektedir. Eğer yörünge Şekil 4(a) ve Şekil 4(c) de görüldüğü gibi reaktif ise, bir A+BC etkileşmesi düşünüldüğünde $R_1(AB)$ ve $R_3(AC)$ uzaklıkları azalacak etkileşmeden sonra bu uzaklıklar tekrar artar.



Şekil 4. $H^+ + H_2$ etkileşmesinde kuasiklasik yörünge metodu kullanılarak elde edilen birkaç farklı yörünge (a) ve (c) reaksiyonla sonuçlanan yörünge (b) ise inelastik-elastik yörünge

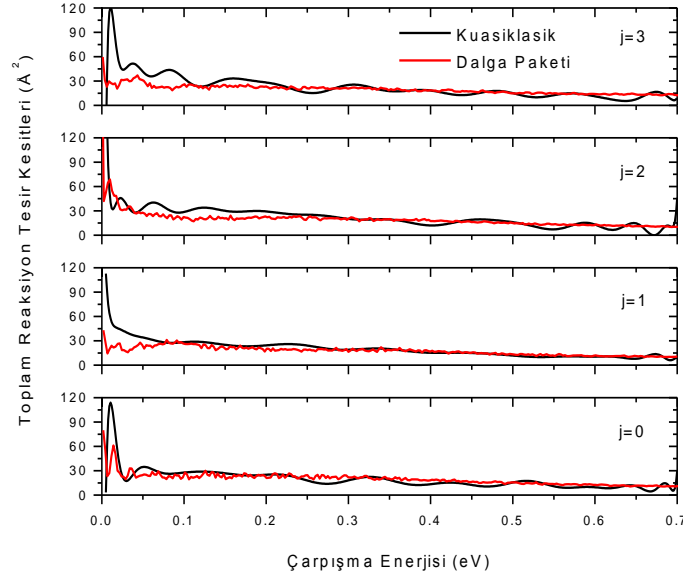
Eğer yörünge Şekil 4(b)' de görüldüğü gibi inelastik saçılmaya uğruyor ise yine bir $A+BC$ etkileşmesi için $R_1(AB)$ ve $R_3(AC)$ uzaklıkları etkileşmeye kadar azalacak etkileşmeden sonra $R_2(BC)$ ve $R_3(AC)$ uzaklıkları artarken R_1 uzaklığı azalır. Reaksiyona giren ve reaksiyondan çıkan ürünlerin atomlar arası mesafelerinin belirlenmesiyle reaksiyonun reaktif olup olmadığına karar verilir.



Şekil 5. $v=0, j=0$ başlangıç kuantum durumundan, ürün molekülün ($v'=0, 1, 2$) titreşim dönme kuantum durumlarına geçiş için reaksiyon ihtimaliyetinin kuantum mekaniksel (dalga paketi) ve kuasiklasik yörünge metodu sonuçları ile karşılaştırılması

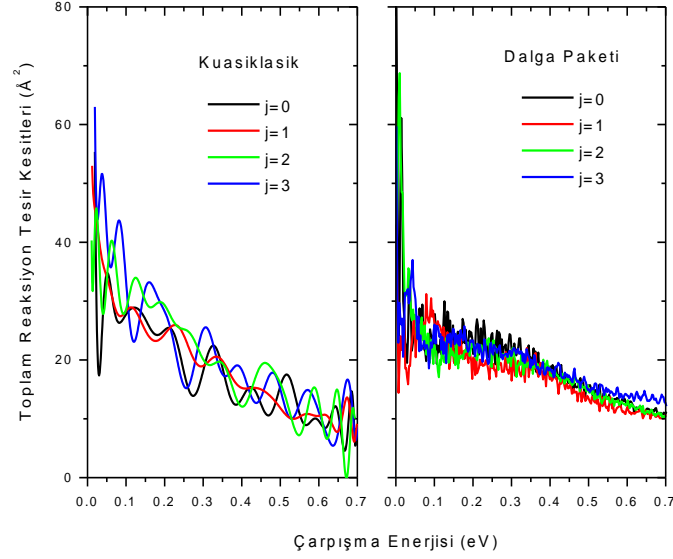
Reaksiyon sonucunda reaktif saçılma ile sonuçlanan toplam yörünge sayısı belirlenir ve reaktif saçılma ile sonuçlanan yörüngelerin sayısının toplam yörünge sayısına oranı alınarak reaksiyon ihtimaliyetleri hesaplanır. H_2 molekülünün $v=0, j=0$ başlangıç kuantum durumundan ürün molekülün farklı titreşim kuantum durumlarına reaksiyon ihtimaliyetleri geniş bir enerji aralığında $b=0$ (etki parametresi) için Şekil 5' te verilmiştir. Buna göre $v' = 0$ için reaksiyon ihtimaliyeti başlangıçta bir eşik davranışı göstermemektedir. Bu termonötral bir reaksiyon için beklenen bir durumdur. Bazı geniş salınımların bireysel kuantum seviyeleri arasındaki reaksiyon ihtimaliyetlerinde gerçekleştiği görülmektedir. Bu durum derin potansiyel kuyusuna sahip sistemler için yapılan kuasiklasik yörünge hesabı çalışmalarında genellikle görülen bir sonuç olup potansiyel çukurunun çok derin olmasından

kaynaklanabilir. Ürün molekülün titreşim kuantum sayısı arttıkça reaksiyon ihtimaliyetleri eşik davranışı gösterip, eşik enerjisi ürün molekülün titreşim kuantum sayısının artmasına paralel olarak büyük enerji değerine doğru kaymakta olduğunu gösterebilir. Ürün molekülün dönme kuantum durumlarına reaksiyon ihtimaliyetleri karşılaştırmalı olarak Şekil 5’ de verilmiştir. Buna göre klasik sonuçlar ile kuantum mekaniksel sonuçların uyum içerisinde olduğu ve klasik sonuçların kuantum mekaniksel sonuçların bir ortalaması olduğu şekilden görülmektedir.

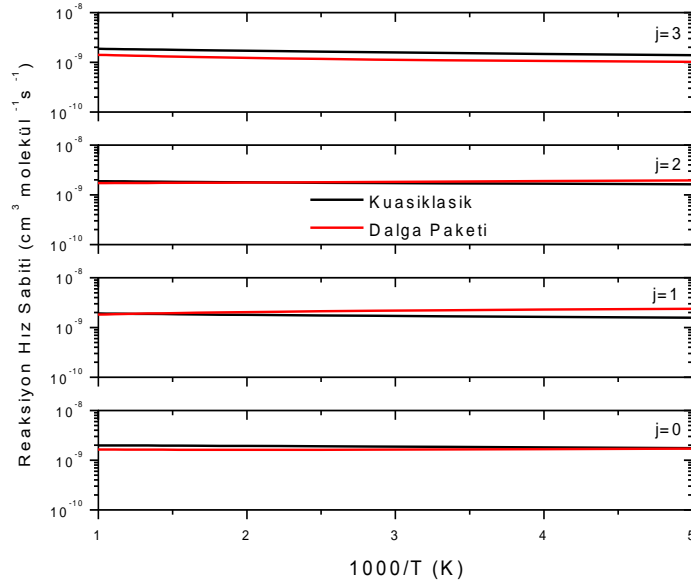


Şekil 6. $v=0$, $j=0, 1, 2, 3$ kuantum durumları için toplam reaksiyon tesir kesitleri

Çalışılan çarpışma enerjisi aralığında klasik sonuçları kuantum mekaniksel sonuçlar ile uyum içerisinde olduğu görülmektedir. Kuantum mekaniksel sonuçlarda potansiyel kuyu derinliğinden kaynaklanan çok sayıda keskin rezonans yapıları görülmektedir. Klasik sonuçlarda bu keskin yapılar görülmeyip elde edilen sonuç kuantum mekaniksel sonuçların bir ortalaması olup rezonansların gözlenmemesi kuasiklasik metodun bir dezavantajıdır. Reaksiyon ihtimaliyetinin bütün etki parametreleri üzerinden toplamı alınarak toplam reaksiyon tesir kesitleri elde edilir. Toplam reaksiyon tesir kesitleri $v=0$ ve $j=0-3$ kuantum durumları için Şekil 6’ de verilmiştir. Potansiyel enerji yüzeyi üzerinde reaksiyon yolu boyunca herhangi bir potansiyel bariyeri olmadığından toplam tesir kesitleri artan enerjiye bağlı olarak azalacağı beklenir. Elde ettiğimiz sonuçlar beklenen sonuçlarla uyum içerisinde. İntegral tesir kesitleri düşük enerji bölgesinde büyük olup çarpışma enerjisi arttıkça bir azalış göstermektedir. Toplam reaksiyon tesir kesitlerinin başlangıç molekülün dönme kuantum sayısına bağlı olarak değişimi ve kuantum mekaniksel sonuçlar ile karşılaştırılması detaylı olarak Şekil 7’ de verilmiştir. Buna göre klasik toplam reaksiyon tesir kesitlerinin başlangıç molekülünün dönme kuantum sayısına bariz olmasa da bağlı olduğu görülmektedir. Düşük enerji bölgesinde (0-0.05 eV) klasik toplam reaksiyon tesir kesitlerinin kuantum mekaniksel tesir kesitlerinden daha büyük olduğu ve 0.05 eV tan sonra her iki metot ile elde edilen sonuçların uyum içerisinde olduğu görülmektedir.

Şekil 7. $v=0, j=0, 1, 2, 3$ kuantum durumları için toplam reaksiyon tesir kesitleri

Şekil 8' de H_2 molekülünün çeşitli başlangıç dönme kuantum durumları için reaksiyon hız sabitleri 200-1000 K sıcaklık aralığında değişimi görülmektedir. Reaksiyon hız sabitleri, çalışılan sıcaklık aralığında bir Arrhenius davranışı göstermeyip yaklaşık olarak 1.6×10^{-9} gibi sabit bir değer almaktadır.

Şekil 8. $v=0, j=0, 1, 2, 3$ kuantum durumları için reaksiyon hız sabitleri

Klasik metotla elde edilen hız sabitleri ile kuantum mekaniksel olarak elde edilen hız sabitleri arasında oldukça iyi bir uyum olduğu söylenebilir. Her iki metotla elde edilen reaksiyon hız sabitleri başlangıç molekülün dönme kuantum durumlarına bağlı olarak değişmemektedir.

4. Kaynaklar

- [1] Bougleux E., Galli D., Lithium hydride in the early Universe and in protogalactic clouds, *Monthly Notices of the Royal Astronomical Society*, 288, 638, 1997.
- [2] Galli D., Palla F., The chemistry of the early Universe, *Astronomy and Astrophysics*, 335, 403, 1998.

- [3] Lepp S., Stancil P. C., Dalgarno A., Atomic and molecular processes in the early Universe, *Journal of Physics B-Atomic Molecular and Optical Physics*, 35, R57, 2002.
- [4] Bovino S., Wernli M., Gianturco F. A., Fast LiH Destruction In Reaction With H: Quantum Calculations And Astrophysical Consequences, *Astrophysical Journal*, 699, 383, 2009.
- [5] Gomez-Carrasco S., Gonzalez-Sanchez L., Aguado A., Sanz-Sanz C., Zanchet A., Roncero O., Dynamically biased statistical model for the ortho/para conversion in the $H-2 + H-3(+)$ \rightarrow $+H-3(+)$ + $H-2$ reaction, *Journal of Chemical Physics*, 137, 094303, 2012.
- [6] Ichihara A., Iwamoto O., Janev R. K., Cross sections for the reaction $H^{++}H-2$ ($v=0-14$) \rightarrow $H+H-2(+)$ at low collision energies, *Journal of Physics B-Atomic Molecular and Optical Physics*, 33, 4747, 2000.
- [7] Carmona-Novillo E., Gonzalez-Lezana T., Roncero O., Honvault P., Launay J. M., Bulut N., Aoiz F. J., Banares L., Trottier A., Wrede E., On the dynamics of the $H(+)+D(2)(v=0, j=0)$ \rightarrow $HD + D(+)$ reaction: A comparison between theory and experiment, *Journal of Chemical Physics*, 128, 014304, 2008.
- [8] Chajia M., Levine R. D., Reactive and nonreactive charge transfer by the FMS method: low energy $H^{++}D-2$, and $H+H-2(+)$ collisions, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 1, 1205, 1999.
- [9] Gonzalez-Lezana T., Roncero O., Honvault P., Launay J. M., Bulut N., Aoiz F. J., Banares L., A detailed quantum mechanical and quasiclassical trajectory study on the dynamics of the $H^{++}H-2$ \rightarrow $H-2+H+$ exchange reaction, *Journal of Chemical Physics*, 125, 094314, 2006.
- [10] Hayes M. Y., Skodje R. T., Dynamics of the Rydberg electron in $H-^{*}+D-2$ \rightarrow $D-^{*}+HD$ reactive collisions, *Journal of Chemical Physics*, 126, 104306, 2007.
- [11] Wrede E., Schnieder L., Seekamp-Schnieder K., Niederjohann B., Welge K. H., Reactive scattering of Rydberg atoms: $H^{*}+D-2$ \rightarrow $HD+D^{*}$, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 7, 1577, 2005.
- [12] Karplus M., Porter R. N., Sharma R. D., Exchange Reactions with Activation Energy. I. Simple Barrier Potential for (H, H₂), *Journal of Chemical Physics*, 43, 3259, 1965.
- [13] Aoiz F. J., Banares L., Herrero V. J., Recent results from quasiclassical trajectory computations of elementary chemical reactions, *Journal of the Chemical Society-Faraday Transactions*, 94, 2483, 1998.
- [14] Aoiz F. J., Banares L., Herrero V. J., Dynamics of insertion reactions of H-2 molecules with excited atoms, *Journal of Physical Chemistry A*, 110, 12546, 2006.
- [15] Banares L., Aoiz F. J., Honvault P., Launay J. M., Dynamics of the $S(D-1)+H-2$ insertion reaction: A combined quantum mechanical and quasiclassical trajectory study, *Journal of Physical Chemistry A*, 108, 1616, 2004.
- [16] Brass O., Schlier C., How A Collision Complex Forgets Its Origin - $H-3(+)$, *Journal of the Chemical Society-Faraday Transactions*, 89, 1533, 1993.
- [17] Gerlich D., Nowotny U., Schlier C., Teloj E., Complex-Formation In Proton-D₂ Collisions, *Chemical Physics*, 47, 245, 1980.
- [18] Ichihara A., Shirai T., Yokoyama K., A study on ion-molecule reactions in the $H-3(+)$ system with the trajectory-surface-hopping model, *Journal of Chemical Physics*, 105, 1857, 1996.

- [19] Krenos J. R., Preston R. K., Wolfgang R., Tully J. C., Molecular-Beam And Trajectory Studies Of Reactions Of H⁺ With H₂, *Journal of Chemical Physics*, 60, 1634, 1974.
- [20] Schlier C., Vix U., Lifetimes Of Triatomic Collision Complexes, *Chemical Physics*, 95, 401, 1985.
- [21] Schlier C. G., Vix U., Complex-Formation In Proton-Hydrogen Collisions .2. Isotope Effects, *Chemical Physics*, 113, 211, 1987.
- [22] Takayanagi T., Kurosaki Y., Ichihara A., Three-dimensional quantum reactive scattering calculations for the nonadiabatic (D+H-2)(+) reaction system, *Journal of Chemical Physics*, 112, 2615, 2000.
- [23] Tully J. C., Preston R. K., Trajectory Surface Hopping Approach To Nonadiabatic Molecular Collisions - Reaction Of H⁺ With D₂, *Journal of Chemical Physics*, 55, 562, 1971.
- [24] Ushakov V. G., Nobusada K., Osherov V. I., Electronically nonadiabatic transitions in a collinear H-2+H⁺ system: Quantum mechanical understanding and comparison with a trajectory surface hopping method, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 3, 63, 2001.
- [25] Kamisaka H., Bian W., Nobusada K., Nakamura H., Accurate quantum dynamics of electronically nonadiabatic chemical reactions in the DH₂⁺ system, *Journal of Chemical Physics*, 116, 654, 2002.
- [26] Holliday M. G., Muckerman J., Friedman L., Isotopic Studies Of Proton-Hydrogen Molecule Reaction, *Journal of Chemical Physics*, 54, 1058, 1971.
- [27] Bulut N., Castillo J. F., Aoiz F. J., Banares L., Real wave packet and quasiclassical trajectory studies of the H⁺+LiH reaction, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 10, 821, 2008.
- [28] Muz İ., "H⁺+H₂ Etkileşmesinde Kuasiklasik Yörünge Metodu Kullanılarak Reaksiyon Tesir Kesitleri ve Reaksiyon Hız Sabitlerinin Hesaplanması", Fırat Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, *Yüksek Lisans Tezi*, s. 72, Elazığ, 2009.
- [29] Bolton K., Hase W. L., Peshlherbe G. H., "Direct Dynamics Simulations of Reactive Systems In Modern Methods for Multidimensional Dynamics Computations in Chemistry", Thompson D. L., Ed. *World Scientific*, Singapore, s. 143-189, 1998.
- [30] Levine R. D., "Molecular Reaction Dynamics", *Cambridge University*, s. 2005.