DOKUZ EYLÜL ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

DÜŞÜK ENERJİLİ İYON-ATOM ÇARPIŞMALARINDA TEK ELEKTRON YAKALANMASI

Şenay KENAR

Temmuz, 2005
İZMİR

DÜŞÜK ENERJİLİ İYON-ATOM ÇARPIŞMALARINDA TEK ELEKTRON YAKALANMASI

Dokuz Eylül Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü
Yüksek Lisans Tezi
Fizik Anabilim Dalı

Şenay KENAR

Temmuz, 2005
İZMİR

YÜKSEK LİSANS TEZİ SINAV SONUÇ FORMU

ŞENAY KENAR, tarafından **YRD.DOÇ.DR. KADİR AKGÜNGÖR** yönetiminde hazırlanmış olan **" DÜŞÜK ENERJİLİ İYON - ATOM ÇARPIŞMALARINDA TEK ELEKTRON YAKALANMASI "** başlıklı tez tarafımızdan okunmuş, kapsamı ve niteliği açısından bir Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

.....
Yrd.Doç.Dr. Kadir Akgüngör

Yönetici

.....	.....
Prof.Dr. İsmail Sökmen	Doç.Dr. Serap Alp
Jüri Üyesi	Jüri Üyesi

Prof.Dr. Cahit HELVACI
Müdür
Fen Bilimleri Enstitüsü

DÜŞÜK ENERJİLİ İYON-ATOM ÇARPIŞMALARINDA TEK ELEKTRON YAKALANMASI

ÖZ

Düşük enerjili iyon-atom çarpışması sistemlerinin incelenmesi, atom ve molekül fiziğinde hem teorik hem de uygulamadaki yeri bakımından temel bir öneme sahiptir. Son yıllarda bu çarpışmaların incelenmesi için uygun deney düzeneklerinin oluşturulması ve modern iyon kaynaklarının kullanılması ile birlikte süreci modellemeye yönelik teorik çalışmalarda da başarılı gelişmeler sağlanmıştır.

Bu çalışmada; yavaş çarpışmalarda hedef tanecikten, gelen iyonun belirli bir enerji seviyesine elektron transferi reaksiyonunun modellenmesinde kullanılan iki farklı yöntem incelendi. Bunlardan biri Landau-Zener olasılık fonksiyonu ile elektron yakalanma tesir kesitinin bulunmasıdır. Diğeri ise, hem çarpışma dinamiğinin hem de tek elektron yakalanmasının daha ayrıntılı biçimde tanımlanmasına imkan veren, moleküler orbitallerin yakın çiftlenimi yönteminin yarı klasik çarpışma parametresi formülasyonunda kullanılmasını içerir. Bu iki yöntemin birbirlerine göre üstünlükleri ve zayıflıkları yorumlanmıştır.

Anahtar sözcükler: Tek elektron yakalanması, Landau-Zener olasılığı, moleküler orbitallerin yakın çiftlenimi.

SINGLE ELECTRON CAPTURE IN LOW ENERGY ION-ATOM COLLISIONS

ABSTRACT

The study of low energy ion-atom collisions has a basic importance in atomic and molecular physics because of its valuable outcomes in both theoretical investigations and applications. In recent years, successful progress has been made in theory of modelling the collision process by using modern ion sources and experimental setup.

In this work we have studied two different methods which are used to modelling the reaction of electron transfer to a specific state of projectile ion from target. One of them is employing the Landau-Zener probability function to calculate the electron capture cross sections. Other one is the molecular orbital close-coupling method in semiclassical impact parameter formulation which allows us to get more detailed information of the collision dynamics and also about the single electron capture. Their advantages and difficulties have been reported.

Keywords: Single electron capture, Landau-Zener probability, molecular orbital close coupling.

İÇİNDEKİLER

YÜKSEK LİSANS TEZİ SINAV SONUÇ FORMU ii

ÖZ iii

ABSTRACT iv

1 ÇARPIŞMA TÜRLERİ VE SÜREÇLER 1

1.1 Giriş . . . 1
1.2 İyon-Atom ve İyon-Molekül Çarpışmaları . . . 2
1.3 Fizikte Kullanım Alanları . . . 4
1.4 Yavaş İyon-Atom Çarpışmaları . . . 5

2 YARI KLASİK TEORİ 7

2.1 Moleküler Potansiyel Enerji Eğrileri . . . 7
2.2 Born-Oppenheimer Yaklaşımında Adyabatik Potansiyel Eğrileri . 8
2.3 Kesişmeme Kuralı . . . 13
2.4 Born-Oppenheimer Yaklaşımının Yıkılması ve Diyabatik Eğriler . 15
2.5 Potansiyellerin Davranışları ve İzleyecekleri Yollar . . . 16
2.6 Klasik Saçılma Teorisi ve Tesir Kesiti . . . 17
2.7 Yarı Klasik Tesir Kesiti Formülü . . . 19
2.8 Çok Kanallı Sistemlere Genelleştirme . . . 21

3 TEORİK MODELLER 23

3.1 Geçiş Olasılıkları İçin Landau-Zener Modeli . . . 23
3.1.1 Landau-Zener Olasılık Fonksiyonu . . . 26
3.1.2 LZ Formülünün v_o ve b İçin İncelenmesi . . . 29
3.1.3 Potansiyel Eğrilerinin Seçimi ve Özelliği . . . 30
3.1.4 Kesişme Yarıçapının Hesaplanması . . . 32
3.1.5 H_{12} Çiftlenim Elemanının Uygun Formu . . . 33
3.1.6 Olasılık Formülünün Kullanımı . . . 33
3.1.7 LZ Modelin Çok Kanallı Sistemlere Genelleştirilmesi . . . 34
3.2 Diğer Modeller . . . 35

4 MOLEKÜLER ORBİTAL FORMÜLASYONDA YARI KLASİK ÇARPIŞMA PARAMETRESİ METODU **37**

4.1 Giriş 37

4.2 Moleküler Seviyelerin Belirlenmesi 41

4.3 Zamanla Değişimi İfade Eden Dalga Fonksiyonunun Oluşturulması 43

4.4 Anahtarlama Fonksiyonu Kullanılarak Uygun Elelektron Ötelenme Faktörünün Oluşturulması 44

4.5 Çiftlenim Denklemlerinin Elde Edilmesi 46

4.6 Elektron Yakalanma Tesir Kesitlerinin Hesaplanması 47

5 SONUÇ **49**

Kaynaklar **52**

BÖLÜM BİR
ÇARPIŞMA TÜRLERİ VE SÜREÇLER

1.1 Giriş

Çarpışmalar, reaksiyona katılan taneciklerin türüne göre ya da çarpışmanın gerçekleştiği enerji aralığına göre farklı şekillerde sınıflandırılabilir. Yüksek enerjili taneciklerin çarpışmasını inceleyen teorik çalışmalar sayıca fazla olmakla birlikte, son yıllarda uygun deneysel tekniklerin ve cihazların geliştirilmesiyle düşük enerjili çarpışmaların incelenmesi önem kazanmıştır (Akgüngör ve diğer., 1997, Cooper ve diğer., 2002, Errea ve diğer., 1998, Tennyson ve Trevisan, 2002). Günümüzde kullanılan modern iyon kaynakları ve hızlandırıcılar bu alandaki deneysel çalışma olanaklarını arttırırken, yüksek hızda işlem yapan bilgisayarlar sayesinde teorik hesaplamalar kolaylaşmıştır. Deneysel alandaki ilerlemeler beraberinde, süreçte karşılaşılan durumları açıklamaya yönelik yeni modellerin oluşturulmasına yol açmıştır.

Düşük enerjili, elektronlarını kısmen ya da tamamen kaybetmiş iyonların, atomik ya da moleküler hedeflerden elektron yakalaması teorik ve deneysel birçok çalışmanın konusu olmuştur (Akgüngör ve diğer., 1995, Fritsch ve Lin, 1991, Janev ve Winter, 1985). Böyle çarpışma süreçlerinin hem farklı alanlarda geniş uygulamaları bulunur hem de atom-molekül fiziği çerçevesinden ele alındığında temel bir değer taşırlar. Özellikle düşük enerji etkileşimlerinde, çarpışma dinamiği, ürün iyonun sadece belirli bir kaç seviyesine tercihli elektron yığılması gibi değişik yeni etkilere yol açar. Sürecin seçiciliği diyebileceğimiz, transfer edilen elektronların ürünün özel tek bir seviyesine toplanması olayı, çarpışma hızı yüksek enerji bölgesine doğru kaydıkça azalır. Özellikle enerji kazanç/kayıp spektroskopisi ve foton emisyon spektroskopisi kullanılarak, çok yüklü iyon-atom çarpışmalarında elektronun yakalandığı ya da uyarıldığı spesifik n, l, m dağılımıyla

sonuçlanan seviyeleri gözlemek mümkün olmaktadır. Bunun yanısıra saçılan parçacıkların açısal dağılımı ile ilgili detaylı ölçümler yapılabilmektedir. Bu gibi süreçler, hidrojen gibi tek elektronlu hedeflerden ya da alkali atomları gibi tek serbest elektronu bulunan hedeflerden yakalanma durumu incelenerek daha iyi anlaşılabilir. İki elektronlu hedefler sözkonusu olunca çarpışma dinamiği elektron-elektron korelasyonunun varlığından dolayı önemli ölçüde değişir.

1.2 İyon-Atom ve İyon-Molekül Çarpışmaları

İyon - atom/molekül çarpışması sürecinin uyarılma, iyonlaşma ve elektron yakalama (yük tansferi) olmak üzere üç temel sonucu vardır. Ya da bu üçünün farklı kombinasyonları ile neticelenebilir. Çok yüklü iyon-molekül çarpışmaları deneysel olarak daha çeşitli reaksiyon kanallarıyla sonuçlanabilir ve teorik modellemeler daha karmaşıktır. İyon-atom çarpışmalarında ise hedefin ayrışması (disosasyonu) sözkonusu değildir. Yalnızca uyarılma ve yük transferi süreçleri mümkündür. Çok yüklü iyon-molekül çarpışmalarında oluşabilecek reaksiyonlar (reaksiyon kanalları) şu şekilde örneklenebilir (Abu-Haija ve diğer., 2003):

- Ayrışma olmadan tek elektron yakalanması
  (non-dissociative SEC - Single Electron Capture -):
  $He^{2+} + AB \rightarrow He^{+}(n = 1, 2) + AB^{+} + \Delta E$

- Tek elektronun uyarılmış seviyeye transferi :
  $He^{2+} + AB \rightarrow He^{+}(n = 1, 2) + AB^{+*} + \Delta E$
  Molekülün uyarılmış seviyeleri * sembolü ile belirtilmiştir.

- Uyarılmış seviyeye disosyatif tek elektron transferi:
  $$\begin{aligned} He^{2+} + AB &\rightarrow He^{+}(n = 1, 2) + AB^{+*} \\ &\rightarrow He^{+}(n = 1, 2) + A^{+} + B + \Delta E \end{aligned}$$

- Disosyatif elektron transferi ve hedef molekülün iyonlaşması
  (DTI - Dissociative Transfer Ionization):

$$\begin{aligned} He^{2+} + AB &\rightarrow He^{+}(n=1) + AB^{2+} + e \\ &\rightarrow He^{+}(n=1) + A^{+} + B^{+} + e + \Delta E \end{aligned}$$

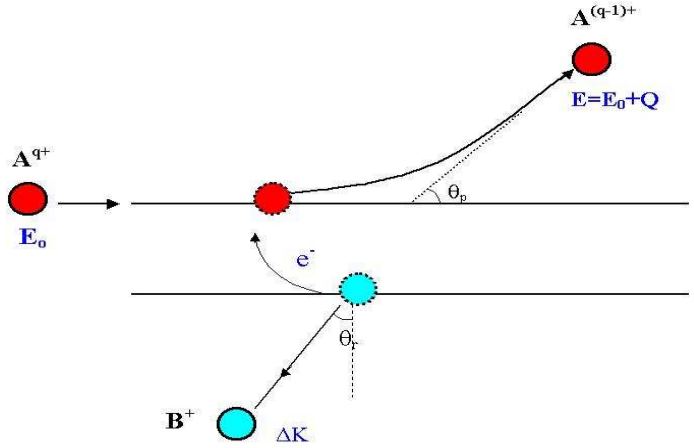
Düşük enerjili, çok yüklü iyonlarla atomik hedeflerin inelastik çarpışmalarında büyük olasılıkla ve en sık karşılaşılan süreç "yük transferi"dir. Hedefteki nötr atom üzerine gelen $+q$ yüklü iyonun belli bir enerji seviyesine elektron transferi olur. Bu tür bir reaksiyonu

$$A^{q+} + B \rightarrow A^{(q-n)+} + B^{n+} + \Delta E \tag{1.2.1}$$

ifadesiyle temsil edebiliriz. ΔE reaksiyonda kazanılan ya da kaybedilen enerji olup egzotermik reaksiyonlar için pozitif değerlidir. Deneysel veriler ışığında, gelen iyonun bir tek elektron yakalaması en olası süreçtir. Bu durumda ifade

$$A^{q+} + B \rightarrow A^{(q-1)+} + B^{+} + \Delta E \tag{1.2.2}$$

şeklinde olur. Bu arada gelen veya hedef tanecikler uyarılmış seviyelerinde de şekillenebilir. Taneciklerin iyonizasyon limitinin altında, düşük enerjili ve yavaş çarpışmalarla ilgileneceğimizden, hedefin iyonlaşması gözardı edilir.



Şekil 1.1: Düşük enerjili bir çarpışmada elektron yakalanması reaksiyonunun temsili çizimi.

Yük transferiyle sonuçlanan çok yüklü iyon-atom sistemlerinin yavaş çarpışmaları, sistemdeki büyük miktarda potansiyel enerjinin kinetik enerji olarak salınmasıyla karakterize edilir. Enerji kazanç spektroskopisi tekniği ile çarpışma ürününün, gelen parçacıklar tarafından kazandığı kinetik enerji ölçülerek seviyeleri hesaplanır.

İyon-atom (ya da molekül) çarpışmalarında elektron yakalanması sürecinin dinamiği ile yakalanmada öncelik taşıyan seviyelerin bulunması, astrofiziksel ve füzyon plazması çevrelerinde önemli yer tutar. Genellikle bu tip süreçler için, gelen iyon demeti içinde bilinmeyen nitelikte yarı kararlı türlerin varlığı nedeniyle tesir kesitlerinin ölçülmesi zordur. Ancak son yıllarda kullanılan çift enerji kazanç (double energy gain) teknikleri sayesinde hem temel durumda hem de yarı kararlı seviyelerde bulunan iyonlar için elektron yakalama tesir kesitleri başarıyla hesaplanabilmektedir (Said ve diğer., 1994, örneğin Voulot ve diğer., 2000, Voulot ve diğer., 2001, Yaltkaya, Kamber ve Ferguson,1993). Çift diferansiyelli (kazanılan ya da kaybedilen enerji ve saçılma açısı bakımından) tesir kesitleri kullanılarak yapılan çalışmalar, toplam tesir kesiti ölçümlerine göre üstünlük taşımaktadır.

1.3 Fizikte Kullanım Alanları

Yük değiş tokuşu olayının incelenmesi, bir çok fiziksel sürecin açıklanmasına ışık tutar. Özellikle plazma fiziği çalışmalarında kullanılır. Atomlar, moleküller ve bunların iyonları arasındaki yük transferi sıcak astrofiziksel plazmadaki, soğuk yıldızlar arası bulutlardaki ya da atmosferik bölgelerdeki moleküler türlerin yapılanmasında ve bozunmasında önemli rol oynar. Yeryüzünde de bu süreçler çeşitli şekillerde oluşturulan laboratuvar plazmalarında meydana gelir. Konunun kapsamına giren durumları ve çalışmaları şöyle gruplandırabiliriz:

- **Astrofizikte:** Atmosferin üst tabakalarında ve yıldız bulutlarındaki

(astrofiziksel plazma) atomlar arası etkileşmeler sırasında yük alışverişleri sürekli olarak meydana gelmektedir. Bu tip ortamların yapısını incelerken düşük enerji çalışmaları yararlı olur. Yüksek frekanslı ışınım soğurulmasıyla yaratılan plazmanın iyonizasyon dengesi değiştirilerek, temel bir akışkanlık kazandırılabilir.

- **Füzyon plazması araştırmalarında:** Kontrollü termonükleer füzyon çalışmalarında plazmanın iyonizasyon dengesi sağlanırken yük transferi süreçleri söz konusudur. Füzyon plazması cihazlarında enjekte edilen H (hidrojen) atomlarıyla safsızlık iyonları arasında yük değiş tokuşu olabilir ki bu durum etkinlik kaybına neden olur (plazma cooling). Yeni tekniklerin geliştirilmesi bu çalışmalar sayesinde mümkün olacaktır.

- **Lazerler:** Elementlerin yarı kararlı enerji seviyelerinin bulunmasında yararlanılır.

- **En genel anlamda;** çok elektronlu sistemlerde moleküler yapının belirlenmesinde ve atom içi etkileşmeleri anlamaya çalışırken kullanılır.

1.4 Yavaş İyon-Atom Çarpışmaları

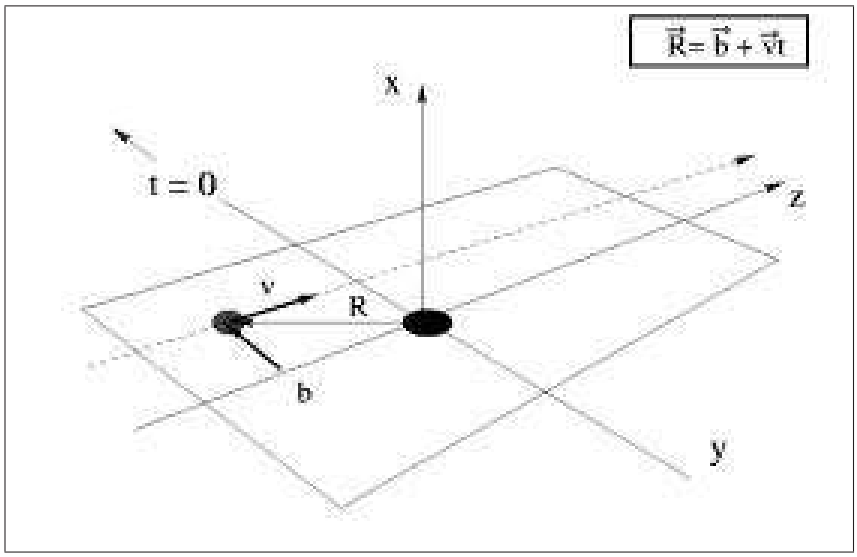
İyon-atom çarpışmalarında yük transferi reaksiyonu teorik olarak incelenirken farklı yöntemler ve yaklaşımlar kullanılır. Bu yaklaşımların türü; çarpışmanın gerçekleştiği enerji aralığına ve dolayısıyla çarpışmanın süresine bağlıdır. Gelen iyonun enerjisinin birkaç eV nin üzerinde olduğu çarpışma sistemlerini tanımlarken genellikle yarı klasik yaklaşımlar yeterli olur. Çarpışma enerjisinin

$$1\ eV/akb < E < 10\ keV/akb$$

olduğu aralık düşük enerji bölgesidir. Bu enerjilerdeki çarpışmanın hızı

$$v < 10^8\ cm/s \qquad yada \qquad v < 1\ a.b$$

kadardır ve yavaş olarak nitelenir. Bu hız değeri, yörünge elektronlarının hızından küçük olduğu için sistemleri incelerken Born-Oppenheimer yaklaşımını kullanabiliriz. Bağıl olarak ağır ve yavaş olan çekirdeklerin hareketi elektronik hareketten ayrılabilir. Çarpışma taneciklerinin nükleer hareketi klasik mekanikle, elektronların hareketi (spesifik bir seviyeye elektron transferi) kuantum mekaniği ile incelenir. Bu durum yarı klasik çarpışma parametresi metodunun en genel şekliyle uygulanmasıdır (Bransden ve McDowell, 1992). Çekirdekler sabit v hızıyla düzgün yörüngeler izler. b çarpışma parametresi olmak üzere, klasik yörünge hareketi için $R = b + vt$ yazılır. Elektronun hareketi ise $\Psi(r, t; v, b)$ dalga fonksiyonuyla tanımlanır.



Şekil 1.2: Klasik yörünge.

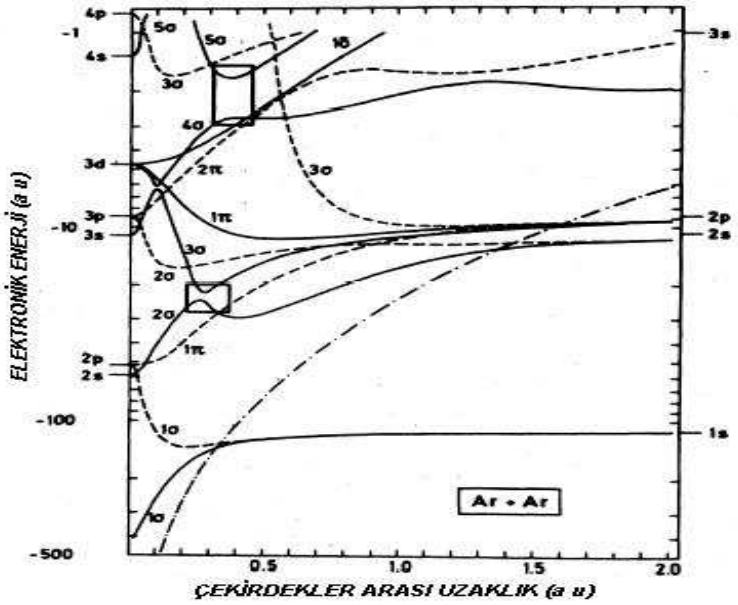
Yüksek enerjili taneciklerin çarpışmasında tamamen kuantum mekaniksel saçılma teorisi modelleri daha uygunken düşük enerjili çarpışmaları açıklamakta yarı klasik yaklaşımlar deney sonuçlarıyla uyumlu olmaktadır.

BÖLÜM İKİ
YARI KLASİK TEORİ

2.1 Moleküler Potansiyel Enerji Eğrileri

Yük transferi teorik çalışmaları, çarpışma sırasında oluşan moleküllerin farklı moleküler seviyelerinin zamana bağlı davranışını incelemeyi içerir. Yavaş çarpışma esnasında taneciklerin elektron tabakalarının etkileşmesi sonucu çok kısa süreli bir moleküler bağlanma gerçekleşir. Oluşan bu yapıyı bir quasi-molekül olarak ele alırız. Bu durumda yük değiş tokuşu dediğimiz şey çarpışma sırasında şekillenen bu geçiş molekülünün elektronik seviyeleri arasındaki geçişleri ifade eder. İki atomun çekirdekleri arasındaki uzaklığı temsil eden R değeri süreç boyunca değişir ve bu değişim farklı elektronik konfigürasyonlara yol açar. Biz de birleşik atom ya da iyon durumu ile serbest atom ya da iyon durumu aralığında, $R = [0, \infty]$, bu quasi-molekülün elektronik enerji seviyelerini hesaplamaya çalışırız.

Hesaplarımızı yapabilmek için çarpışma sisteminin tanecikleri arasındaki etkileşme potansiyellerini bilmek esastır. Bu potansiyeller aslında elektronik enerji seviyelerinin beklenen değerleridir. Bulunan enerji seviyeleri ile iki atomlu molekülün potansiyel enerji eğrileri (PEE) oluşturulur. Potansiyel eğrilerinin şekillenimi, çarpışmanın hızına ve sistemin relaksasyon süresine bağlı olarak iki farklı biçimde olabilir. Bunlardan biri Born-Oppenheimer yaklaşıklığı ile elde edilen adyabatik potansiyel eğrileridir. Bu tür bir temsilde elektronik Hamiltonyen diyagonaldir ve adyabatik enerjiler varyasyon ilkesiyle açıkça hesaplanarak tanımlanabilir. Ancak çarpışma sistemlerinin elektronik seviyeleri esasında karakteristik olarak çiftlenim özelliği taşıdıklarından Born-Oppenheimer ve adyabatik yaklaşımlar artık geçerli olmaz. Bu şekilde çiftlenim özelliğinin etkisini taşıyan eğriler diyabatik potansiyel eğrileridir. Bu tür bir temsilde elektronik Hamiltonyen diyagonal değildir. Böylece değerlik elektronlarının



Şekil 2.1: Ar-Ar sisteminin moleküler orbital elektronik seviyeleri için korelasyon diyagramı.

seviyeleri adyabatik ve diyabatik olarak temsil edilir. Örnek olarak yukarıdaki Şekil 2.1' de moleküler orbital enerji diyagramında (Eichler ve diğer., 1976) bazı seviyeler birbirine çok yaklaşmış fakat birden karakter değiştirmiş ve kesişmekten kaçınmışlardır.

Önemli olan yaklaşımın geçerli olduğu durumları ve uygulanabilirlik limitlerini göz önünde bulundurmaktır.

2.2 Born-Oppenheimer Yaklaşımında Adyabatik Potansiyel Eğrileri

En basit molekül olan H_2^+ bile üç parçacık içerir ve bu molekülün Schrödinger denklemini analitik olarak çözmek mümkün değildir. Bu nedenle moleküler yapıyı anlamaya çalışırken çoğu kez elektronik hareketi çekirdeklerin kinetik hareketinden (titreşim ve dönme) ayırırız ve bu ayrık hareketler arasındaki çiftlenimleri pertürbasyon olarak ele alırız. Böylece, Born-Oppenheimer yaklaşıklığı, bir

moleküler sistemin hareket denklemlerinde bazı basitleştirmeler ve sadeleştirmeler yapmamıza izin verir. Adyabatik yaklaşım olarak da bilinen bu yaklaşım, hafif ve dolayısıyla çok hızlı hareket eden elektronlarla, ağır ve yavaş olan çekirdekler arasındaki çok büyük kütle farkına dayanır. Örnek verecek olursak çekirdek kütlesinin elektronik kütleye oranı,

$$\begin{aligned} M/m_e &= 2000 \quad \text{(H için minimum değer)} \\ &= 30000 \quad \text{(atmosfer gazları için minimum değer)} \\ &= 400000 \quad \text{(ağır atomlar için)} \end{aligned}$$

kadardır. Bu kütle oranının büyük olmasının fiziksel anlamı çekirdeklerin hareketinin iyi kuantize olmuş elektronların hareketine bir etkisi olmayacağıdır. Dolayısıyla çekirdek hareketinin dinamiğini gözardı edebiliriz. Çekirdekten daha hızlı hareket eden elektronlar moleküldeki çekirdeklerin yer değiştirmesine hemen yanıt verirler. Böylece Schrödinger denklemini tüm parçacıklar için aynı anda çözmeye çalışmak yerine; çekirdekleri sabit bir konumda kabul ederek, çekirdeklerin durgun elektriksel potansiyelinde hareket eden elektronlar için ayrı ayrı çözebiliriz (Atkins ve Friedman, 1997). Çekirdeklerin farklı sabit konumları için hesapları tekrar ederiz. Bu şekilde elde ettiğimiz çözümler, diatomik molekülün moleküler potansiyel enerji eğrilerini oluşturmamızı sağlar. Elde ettiğimiz elektronik bağlanma enerjilerine iki çekirdeğin itici enerjisi eklenerek, çekirdeksel hareketi yöneten etkileşimleri tanımlayan potansiyel eğrileri elde edilir. Bu eğriler poliatomik türlerde genellikle potansiyel enerji yüzeyleridir.

İki atomlu, N elektronlu bir molekülde elektronik kordinatları $r = (r_1, r_2, ..., r_N)$ ve benzer şekilde çekirdek koordinatlarını $R = (R_1, R_2)$ ile gösterelim. Moleküler Hamiltonyen şu terimleri içerir:

$$\hat{H}_{mol} = \hat{T}_R + \hat{T}_r + \hat{V}(r, R) \tag{2.2.1}$$

Buradaki

$$\hat{T}_R = -(\frac{\hbar^2}{2M})\nabla_R^2 \tag{2.2.2}$$

çekirdeksel kinetik enerji operatöründe $M = M_A M_B/(M_A + M_B)$, A ve B diye adlandırdığımız iki çekirdeğin, kütle merkezi sisteminde indirgenmiş kütlesini belirtmektedir. Elektronlara ait kinetik enerji operatöründe

$$\hat{T}_r = \sum_{i=1}^{N} -(\frac{\hbar^2}{2m_e})\nabla_i^2 \tag{2.2.3}$$

m_e elektronun kütlesidir. $\hat{V}(r, R)$ sistemin toplam potansiyel enerji operatörünü temsil eder. Elektron-elektron, elektron-çekirdek ve çekirdek-çekirdek etkileşme terimleri şimdilik bu potansiyele dahildir. Bir moleküler sistemin durağan özellikleri hakkında tüm kuantum mekaniksel bilgi zamandan bağımsız Schrödinger denkleminin çözümleri ile verilir.

$$\hat{H}_{mol}\Psi(r, R) = \varepsilon\Psi(r, R) \tag{2.2.4}$$

Çekirdekler arası **R** mesafesinin sabit olması durumunda denklem

$$\hat{H}_{el} = \hat{T}_r + \hat{V}(r, R) \tag{2.2.5}$$

biçimindeki elektronik Hamiltonyen kullanılarak

$$[\hat{T}_r + \hat{V}(r, R)]\psi_i(r|R) = E_i(R)\psi_i(r|R) \tag{2.2.6}$$

olarak yazılabilir. Burada artık $E_i(R)$ enerji özdeğerleri ve $\psi_i(r|R)$ özfonksiyonları sabit çekirdekler arası koordinat durumundaki çözümlere karşılık gelirler. Bir başka deyişle bunların R değerine parametrik olarak bağlılıkları söz konusudur. Böylece diatomik sistemin toplam dalga fonksiyonu

$$\Psi(r, R) = \sum_i \chi_i(R)\psi_i(r|R) \tag{2.2.7}$$

biçiminde, $\hat{H}_{el}$ na karşılık gelen $\psi_i(r|R)$ elektronik dalga fonksiyonlarının lineer kombinasyonu olarak yazılabilir. $\chi(R)$ yalnızca çekirdek hareketini temsil eden dalga fonksiyonlarıdır. Sistemin toplam dalga fonksiyonu $\Psi(r, R)$, (2.2.4) denklemini sağlayacağından, yerine yazıp soldan $\psi_i^*(r|R)$ ile çarparak tüm

elektronik koordinatlar üzerinden integre edersek, çekirdeksel dalga fonksiyonları için denklemleri elde ederiz:

$$[\hat{T}_R + E_j(R) - \varepsilon]\chi_j(R) - \sum_i C_{ij}(R)\chi_j(R) = 0 \tag{2.2.8}$$

Bunu yaparken $\psi_i(r|R)$ seviyelerinin ortonormallik özelliğini kullandık:

$$\int_{-\infty}^{\infty} \psi_i^*(r|R)\psi_j(r|R)dr \equiv \langle\psi_i|\psi_j\rangle = \delta_{ij} \tag{2.2.9}$$

Burada C_{ij}, nükleer hareket yoluyla farklı elektronik seviyelerin çiftlenimini temsil eden çiftlenim operatörüdür (Doltsinis ve Marks, 2002).

$$C_{ij}(R) = \langle\psi_i|\hat{T}_R|\psi_j\rangle - \frac{\hbar^2}{2M}\langle\psi_i|\nabla_R|\psi_j\rangle\nabla_R \tag{2.2.10}$$

Born-Oppenheimer yaklaşımını uygulamak demek, elektron-çekirdek arasındaki etkileşme terimi olan çiftlenim elemanını ihmal etmektir. Çünkü dalga fonksiyonu, sadece elektronik dalga denkleminin çözümünden hesaplanan bir elektronik seviye ile kısıtlanmıştır. C_{ii} diyagonal terimi elektronik Schrödinger denkleminin E enerji özdeğerlerine bir düzeltme terimidir. Bunları da sıfır kabul ediyoruz. Bu yaklaşımı kullanarak (2.2.8) denklemi

$$[\hat{T}_R + E_j(R)]\chi_j(R) = \varepsilon\chi_j(R) \tag{2.2.11}$$

şekline indirgenir. Herbir $\chi_j(R)$, $\psi_j(r|R)$ tek elektron seviyesi ile belirlenen potansiyel alanında hareket eden çekirdeklerin davranışını tanımlar. (2.2.11) ifadesi, çekirdekler için dalga denklemi olarak bilinir ve artık çiftlenim denklemi içermediğinden prensip olarak $\chi_j(R)$ için çözülebilir. Böylece moleküler dalga fonksiyonu için seçimimiz yaklaşıklıkla doğru olur.

$$\Psi_j(r, R) \approx \chi_j(R)\psi_j(r|R) \tag{2.2.12}$$

Born-Oppenheimer yaklaşımının geçerli olacağı bölge, çekirdeğin hızının $v \leq \frac{e^2}{\hbar}$ olduğu bölgedir. Ayrıca şu koşulların sağlanması gerekir:

i) Açısal hız radyal hızdan çok büyük olmamalıdır. Böylece ∇_R' nin yalnızca radyal bileşenini dikkate alabiliriz.

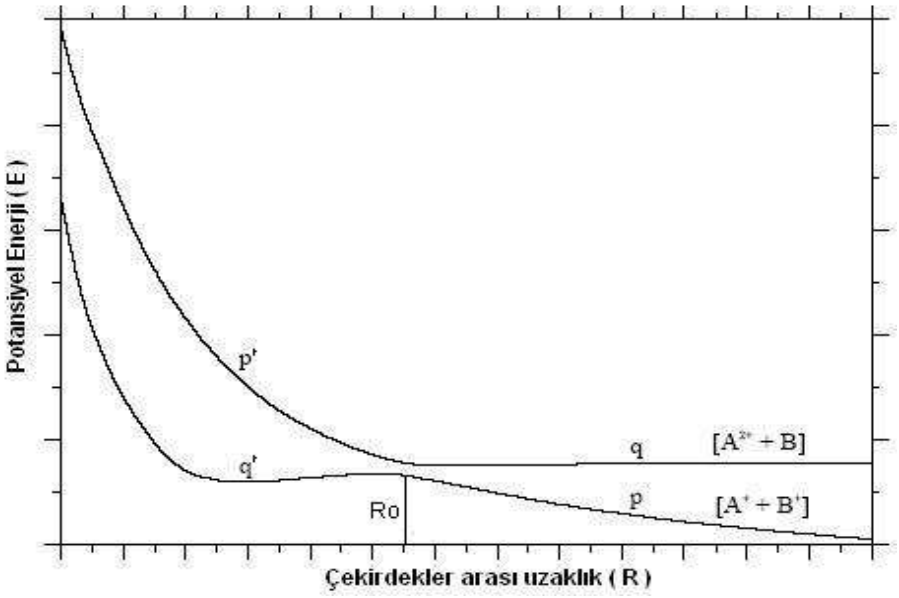
ii) a_o atomik uzaklık biriminden daha küçük mesafeler için elektronik seviyeler çok fazla değişmemelidir.

$\psi_j(r|R)$ dalga fonksiyonları adyabatik dalga fonksiyonları olarak bilinir ve bunlara karşılık gelen $E_j(R)$ özdeğerleri adyabatik potansiyellerdir. Bunlar aslında çekirdeklerin iki merkezli alanında ve diğer elektronların ortalama potansiyelinde hesaplanmış tek elektron seviyeleridir. Yalnızca elektronik dalga fonksiyonları kullanarak elde edeceğimiz enerji özdeğerlerine, çekirdekler arası bağlanma potansiyeli olan $V_{RR}(R)$ ilave ederek

$$\varepsilon_i = E_i + V_{RR}(R) \tag{2.2.13}$$

adyabatik enerji seviyelerini buluruz. Born-Oppenheimer ve adyabatik yaklaşımı kullanırken genel kural, iki atomlu molekül için, aynı simetriye sahip tamamen elektronik iki dalga fonksiyonunun dejenere olamayacağıdır. Buradan doğrudan bir çıkarımla diatomik tür için potansiyel enerji eğrileri, çekirdekler arası mesafe olan R nin fonksiyonu olarak çizilen eğriler birbirini kesemez. İki potansiyel enerji eğrisi arasındaki bu tür bir etkileşmeye kesişmekten kaçınan davranış gösteriyorlar deriz. Adyabatik enerji seviyeleri $R = R_o$ da kesişmekten kaçınan bir davranış gösterirler. Elektronik serbestlik dereceleri, nükleer konfigürasyondaki herhangi bir değişime derhal yanıt vereceğinden, adyabatik dalga fonksiyonları her zaman durağan bir seviyeye karşılık gelir.

Adyabatik eğriler, aynı simetriye sahip olan elektronik seviyeleri temsil eden potansiyel enerji eğrilerinin kesişmeyeceğini öngören **Von Neumann-Wigner kesişmeme kuralı**na uyarlar.



Şekil 2.2: Potansiyel eğrilerinin kesişmekten kaçınması durumu.

2.3 Kesişmeme Kuralı

Şekil 2.2' de görüldüğü gibi $[A^{2+}+B]$ giriş ve $[A^{+}+B^{+}]$ çıkış reksiyonunu temsil eden potansiyel eğrileri, enerjileri birbirine ne kadar yakın olursa olsun kural gereği birbirini kesmezler. Bu davranışı anlamak için şu şekilde matematiksel bir yol izleyebiliriz: Hamiltonyendeki değişime karşılık gelen δR gibi küçük bir mesafede E_1 ve E_2 birbirine eşit olsun . $R + \delta R$ de bu hamiltonyen pertürbe olsun,

$$\hat{H} = \hat{H}_{mol} + \hat{V} \tag{2.3.1}$$

$$\hat{V} = \delta R \frac{\partial \hat{H}_{mol}}{\partial R} \tag{2.3.2}$$

δR çok küçük bir yerdeğiştirme olduğundan, özfonksiyonları, $R + \delta R$ de sıfırıncı mertebe dalga fonksiyonlarının lineer kombinasyonu olarak yazılabilirler.

$$\phi = c_1\psi_1 + c_2\psi_2 \tag{2.3.3}$$

Pertürbe olmuş hamiltonyene göre yazılacak

$$(\hat{H}_{mol} + \hat{V})\phi = U\phi \tag{2.3.4}$$

denkleminde yerine koyarak,

$$c_1(E_1 - U + \hat{V})\psi_1 + c_2(E_2 - U + \hat{V})\psi_2 = 0 \tag{2.3.5}$$

buluruz. Bunu da sırayla ψ_1^* ve ψ_2^* ile çarparsak,

$$c_1(E_1 - U + V_{11} + c_2V_{12}) = 0 \tag{2.3.6}$$

$$c_1V_{21} + c_2(E_2 - U + V_{22}) = 0 \tag{2.3.7}$$

elde ederiz. $V_{ij} = \langle\psi_i|\hat{V}|\psi_j\rangle$ dir. $\hat{V}$ hermitiktir ve bu nedenle V_{11} ve V_{22} gerçeldir. $V_{12} = V_{21}^*$. Homojen sistemin sıfırdan farklı çözümünün olabilmesi için

$$\begin{vmatrix} E_1 - U + V_{11} & V_{12} \\ V_{21} & E_2 - U + V_{22} \end{vmatrix} = 0 \tag{2.3.8}$$

olmalıdır. Determinantı açarsak,

$$U = 1/2(E_1 + E_2 + V_{11} + V_{22}) \pm [1/4(E_1 - E_2 + V_{11} - V_{22})^2 + |V_{12}|^2]^{1/2} \tag{2.3.9}$$

$R+\delta R$ de birinci mertebe enerji özdeğerleri olur. Bu noktada seviyelerin dejenere olabilmesi ($E_1 = E_2$) için

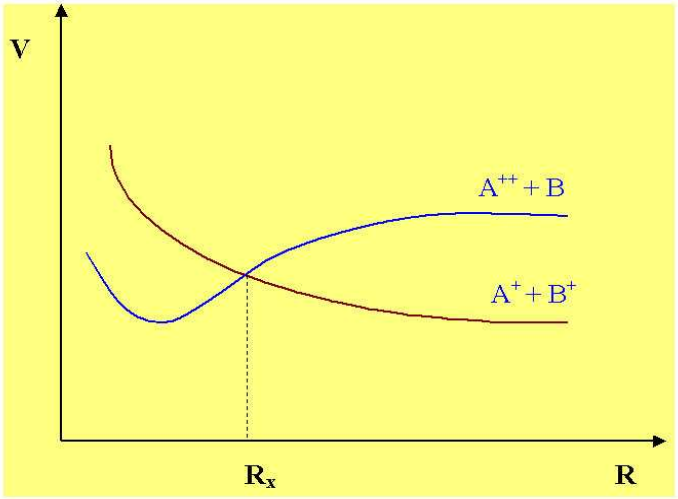
$$[1/4(E_1 - E_2 + V_{11} - V_{22})^2 + |V_{12}|^2]^{1/2} = 0 \tag{2.3.10}$$

olmalıdır. Bu ifade de iki kare toplamının kare kökü olduğundan dejenerasyon şartının sağlanması için hem $(E_1 - E_2 + V_{11} - V_{22})$ hem de V_{12} sıfıra eşit olmalıdır. Bununla birlikte sadece tek bir keyfi parametremiz, δR bulunmaktadır. İki denklem de tamamen bağımsız değişkenler içerdiğinden genellikle sadece bu parametreyi değiştirerek ikisinin de gerçeklenmesini sağlamak mümkün değildir. Bunun tek yolu, kesişmekten kaçınılan nokta civarında köşegen dışında kalan matris elemanı V_{12} yi sıfır almaktır. Bu ancak ψ_1 ve ψ_2 farklı simetrilerde olursa gerçeklenir.

2.4 Born-Oppenheimer Yaklaşımının Yıkılması ve Diyabatik Eğriler

Şekil 2.3' de ani değişimin olması durumunu incelemeye geçelim. Bu ani değişme aynı zamanda, adyabatik yaklaşımla hesaplanan dalga fonksiyonlarının davranışını da yansıtır. Yavaş çarpışmalarda bile çoğu kez çarpışma sistemi kesişmekten kaçınılan noktada yani yasaklı geçişle diğer seviyeye geçer. Çünkü dalga fonksiyonu böylece daha az karakter değiştirir. Bağıl hız arttıkça geçişin olasılığı da artar. Eğer enerji eğrilerinin birbirine en yakın oldukları noktada geçişlerine izin veriliyorsa kesişmeme kuralı yıkılır ve artık seviyeler Schrödinger denkleminin çözümü olmaz. Bununla birlikte çarpışma fenomenini incelerken bu diyabatik seviyeler daha kullanışlıdır.

İki adyabatik seviye neredeyse dejenere hale geldiğinde artık BO ve adyabatik yaklaşımlar geçerli olmaz. Çekirdek-elektron etkileşmesini ifade eden C_{ij} çiftlenim terimi önem kazanır. Böyle seviyelerin dejenerasyonunun önem taşıdığı sistemlerden biri de yük transferi reaksiyonudur.



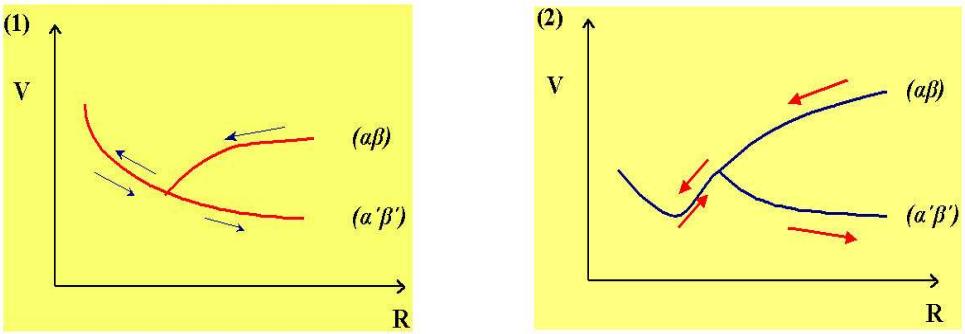
Şekil 2.3: R_x çekirdekler arası mesafesinde iki potansiyel enerji eğrisinin kesişmesi.

Bunu, $A^{2+} + B$ şeklindeki iyon ve atomun çarpıştığı bir sistemi ele alarak açıklayabiliriz. Toplam +2 yükü bulunuyor. Bazı adyabatik potansiyellerin $[A^+ + B^+]$ şeklinde , bazılarının $[A^{2+} + B]$ şeklinde elektronik dağılımı olur. $[A^+ + B^+]$ potansiyelleri Coulomb itmesi yüzünden tamamen itici özellik taşır. $[A^{2+} + B^+]$ dağılımları, çok küçük çekirdekler arası mesafedeki itici duvar ve indüklenen yüklerden kaynaklanabilecek küçük itici potansiyel duvarları haricinde düzgün (flat) olacaktır. A^{2+} ve B çarpışması başlangıçta daha yüksek, düz potansiyeli izler. Uygun yerleştirilmiş itici $[A^+ + B^+]$ potansiyeli üstünde nötral $[A^{2+} + B]$ potansiyeli olan sistemler için R azalırken (çekirdekler birbirine yaklaşırken) öyle bir R_o noktası olacaktır ki bu değerde iki potansiyel aynı enerji değerine ulaşır. Ve R_o noktasında sistemin enerjisinin $[A^+ + B^+]$ ya çok yakın olduğu bir noktada kesişir. Sistem yanındaki potansiyele "sıçrar" ve çarpışmayı bu elektronik konfigürasyonda bitirir. Böylece bir elektronun B den A ya etkin transferi gerçekleşir. Bu şekilde potansiyellerin R_o noktasındaki davranışı ve reaksiyonun sonuçlanacağı biçimler belli ağırlıklarla gerçekleşir. Bu ağırlıklar genellikle Landau-Zener olasılık fonksiyonu kullanarak hesaplanır.

2.5 Potansiyellerin Davranışları ve İzleyecekleri Yollar

Çarpışma olayı sonunda hedeften koparılan elektron, gelen iyonun çeşitli enerji seviyelerine yakalanabilir. Yakalanmanın olduğu seviyeleri ve son durum yük dağılımını belirtmek üzere kanal ifadesini kullanacağız. Giriş kanalındaki iyonu $A^{++} \rightarrow \alpha$ ve atomu $B \rightarrow \beta$ ile son durumdaki iyonu $A^+ \rightarrow \alpha'$ ve atomu $B^+ \rightarrow \beta'$ ile temsil edelim. Şekil 2.4 (1) ve (2) de görüleceği gibi reaksiyon sırasında elektron, aynı çıkış kanalıyla sonuçlanan iki farklı yol izleyebilir.

Çarpışma süreci boyunca, biri çekirdekler birbirine yaklaşırken, diğeri çekirdekler birbirinden ayrılırken olmak üzere kesişme noktasından iki kez geçilir. Tüm çarpışma boyunca yük transferi bakımından sistemde net bir yük değişimi



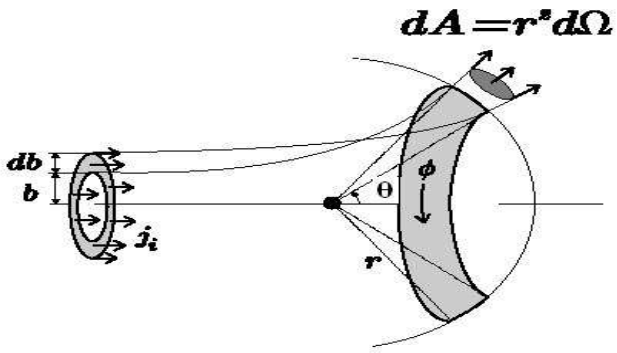
Şekil 2.4: $\alpha\beta \rightarrow \alpha'\beta'$ geçişi olurken potansiyelin izleyebileceği yollar.

olacaktır. Geçişlerden biri, bir adyabatik eğriden diğerine diyabatik geçiş diğeri de adyabatik geçiş olacaktır. Dolayısıyla bir elektronun transferi için net olasılık, adyabatik ve diyabatik geçiş olasılıklarının 2 ile çarpılması şeklinde hesaplanır. Herbir yolu 'klasik yörünge' olarak düşünebiliriz. Herbir yola karşılık, toplam tesir kesitine katkı yapan bir klasik diferansiyel tesir kesit karşılık gelir. Amacımız, çarpışmaya katılan taneciklerin verilen bir başlangıç ve son durum kombinasyonu için saçılma açılarını ve tesir kesitlerini hesaplamaktır. Tesir kesiti kavramı genel anlamda bir saçılma olayı sonucunda doğrultusunu değiştiren taneciklerin belli bir katı açı içinde saçılma olasılığını verirken, çarpışma sistemleri için düşünüldüğünde seviyelere yakalanma olasılığının bir ölçütüdür.

2.6 Klasik Saçılma Teorisi ve Tesir Kesiti

Parçacıkların merkezcil kuvvet alanları tarafından saçılması klasik mekanikle incelenebilir. Ancak atomik boyuttaki sistemler söz konusu olunca parçacıkların hareketlerini tanımlarken bazı düzeltmeler yapılması gerekir. Çünkü böyle sistemlerde kuantum etkileri oldukça fazladır ve klasik yaklaşım fiziksel olarak tam da geçerli olmaz. Bununla beraber problemin çözümü için klasik öngörüler

daima iyi bir yaklaşıklık olarak süregelmiştir. Çok yüklü iyon-atom çarpışmalarının incelenmesi ve tek elektron yakalanmasının modellenmesinde yarı klasik teorinin kullanılmasını inceliyoruz. Bu nedenle öncelikle klasik teorisiye göre merkezcil potansiyelden saçılmada taneciklerin tesir kesiti için kullanılan ifadeye kısaca yer verelim.



Şekil 2.5: Klasik saçılma.

Birim zamanda, gelme doğrultusuna dik olan birim yüzeyden geçen tanecik sayısı N olsun. Bu taneciklerin kütleleri ve enerjileri birbirine eşit ve üniform yapıda oldukları kabul edilir. Gelen demet, hedefteki kuvvet merkezine yaklaştıkça yörüngesi düz bir çizgi olmaktan sapar. Ω doğrultusundaki

$$d\Omega = 2\pi \sin\theta d\theta \tag{2.6.1}$$

katı açısı içerisinde saçılma olur. θ açısıyla gerçekleşen bu saçılma için tesir kesitinin anlamı, σ (Ω) = (Birim zamanda dΩ içinde saçılan tanecik sayısı) /(Birim zamanda birim yüzeye gelen tanecik sayısı) olur. Tesir kesiti alan boyutundadır. Parçacıkların izleyecekleri yörünge ve saçılma miktarı, sahip oldukları enerji ve açısal momentumları ile hesaplanır. Açısal momentum geleneksel olarak,

$$l = mv_o b = b\sqrt{2mE} \tag{2.6.2}$$

ile verilir. Buradaki b terimi çarpışma parametresidir ve gelenin hız vektörü ile saçıcı hedef arasındaki dik uzaklığı temsil eder. Açıkça, gelen taneciğin hedefe en fazla yaklaşabileceği mesafedir.

θ ile $\theta + d\theta$ arasında $d\Omega$ katı açısı içine saçılan parçacık sayısı, b ile $b + db$ aralığındaki çarpışma parametresiyle gelen tanecik sayısına eşit olmalıdır:

$$2\pi N b|db| = 2\pi\sigma(\theta)N \sin\theta|d\theta| \tag{2.6.3}$$

Bu bağıntıdan yararlanarak diferansiyel tesir kesitinin θ saçılma açısına bağlılığını buluruz (Goldstein, 1980)

$$\frac{d\sigma(\theta)}{d\Omega} = \frac{b}{\sin\theta}\left|\frac{db}{d\theta}\right| \qquad . \tag{2.6.4}$$

Toplam tesir kesit ifadesi;

$$\sigma_T = \int \sigma(\theta)d\Omega = \int \frac{d\sigma}{d\Omega}d\Omega = 2\pi\int_0^\pi \frac{d\sigma}{d\Omega}\sin\theta d\theta \tag{2.6.5}$$

biçiminde, diferansiyel tesir kesitinin katı açı üzerinden integrali alınarak bulunur.

2.7 Yarı Klasik Tesir Kesiti Formülü

Klasik teoride tesir kesiti için bağıntıları hatırlatmanın ardından şimdi düşük enerjili çarpışma sistemleri için kullanılan yarı klasik formülü incelemeye geçebiliriz. Elastik saçılma durumu için bir ifade türetilebilir (Ford ve Wheeler, 1959). Türetim, saçılma genliği $f(\theta)$ için bilinen kısmi dalga açılımı ile başlar:

$$f(\theta) = \frac{1}{2ik}\sum_{l=0}^{\infty}(2l+1)(e^{i\delta_l} - 1)\mathbf{P_l}(\cos\theta) \tag{2.7.1}$$

ve başarılı yaklaşımlar yapılmıştır. Faz kaymaları WKB (Wentzel-Kramers-Brillouin) yaklaşımında kullanılan faz kaymaları ile değiştirilmiştir. Çok fazla sayıda (100-1000) kısmi dalga söz konusu olduğu için toplama yerine l üzerinden

integral alınabilir. En önemlisi l nin büyük kabul edilmesidir, Legendre polinomları büyük l için geçerli ifadelerle yer değiştirir. Sonuçta elde edilen integraller durgun faz metoduyla alınarak denklem şu hale gelir:

$$f_{yk}(\theta) = \sum_j \left(\frac{d\sigma(\theta)^j}{d\Omega}\right)^{1/2} \exp(iA^{(j)} - i\gamma^{(j)}) \tag{2.7.2}$$

Burada $d\sigma(\theta)^{(j)}/d\Omega$, θ saçılma açısıyla sonuçlanan j inci klasik yörüngeye ilişkin klasik diferansiyel tesir kesitidir. $A^{(j)}$, bu yörünge boyunca klasik aksiyondur. $\gamma^{(j)}$ ise küçük bir ilave faz faktörüdür.

Böylece elastik saçılmada yarı klasik tesir kesiti için şu ifadeyi elde ederiz:

$$\left(\frac{d\sigma(\theta)}{d\Omega}\right)^{el}_{yk} = |f_{yk}(\theta)|^2 = \left|\sum_j \left(\frac{d\sigma(\theta)^(j)}{d\Omega}\right)^{1/2} \exp(iA^{(j)} - i\gamma^{(j)})\right|^2 \tag{2.7.3}$$

Bunu inelastik çarpışmalara genelleştirirsek,

$$\alpha\beta \to \alpha'\beta'$$

reaksiyonu olurken $\mathbf{P}^{(\mathbf{j})}_{\alpha\beta\alpha'\beta'}$ geçiş olasılığı olmak üzere

$$\left(\frac{d\sigma(\theta)}{d\Omega}\right)^{\alpha\beta\to\alpha'\beta'}_{yk} = \left|\sum_j \left(P^{(j)}_{\alpha\beta\alpha'\beta'}\frac{d\sigma(\theta)^{(j)}}{d\Omega}\right)^{1/2} \exp(iA^{(j)} - i\gamma^{(j)})\right|^2 \tag{2.7.4}$$

Tek bir kesişmenin ve iki farklı path olan durumlar için yarı klasik diferansiyel tesir kesiti ifadesi;

$$\begin{aligned}\left(\tfrac{d\sigma(\theta)}{d\Omega}\right)^{\alpha\beta\to\alpha'\beta'}_{yk} &= P^{(1)}_{\alpha\beta\alpha'\beta'}\tfrac{d\sigma(\theta)^{(1)}}{d\Omega} + P^{(2)}_{\alpha\beta\alpha'\beta'}\tfrac{d\sigma(\theta)^{(2)}}{d\Omega} \\ &+ 2\left(P^{(1)}_{\alpha\beta\alpha'\beta'}\tfrac{d\sigma(\theta)^{(1)}}{d\Omega}P^{(2)}_{\alpha\beta\alpha'\beta'}\tfrac{d\sigma(\theta)^{(2)}}{d\Omega}\right)^{1/2}\cos\Phi\end{aligned} \tag{2.7.5}$$

$$\left(\frac{d\sigma(\theta)}{d\Omega}\right)^{\alpha\beta\to\alpha'\beta'}_{yk} \approx P^{(1)}_{\alpha\beta\alpha'\beta'}\frac{d\sigma(\theta)^{(1)}}{d\Omega} + P^{(2)}_{\alpha\beta\alpha'\beta'}\frac{d\sigma(\theta)^{(2)}}{d\Omega} \tag{2.7.6}$$

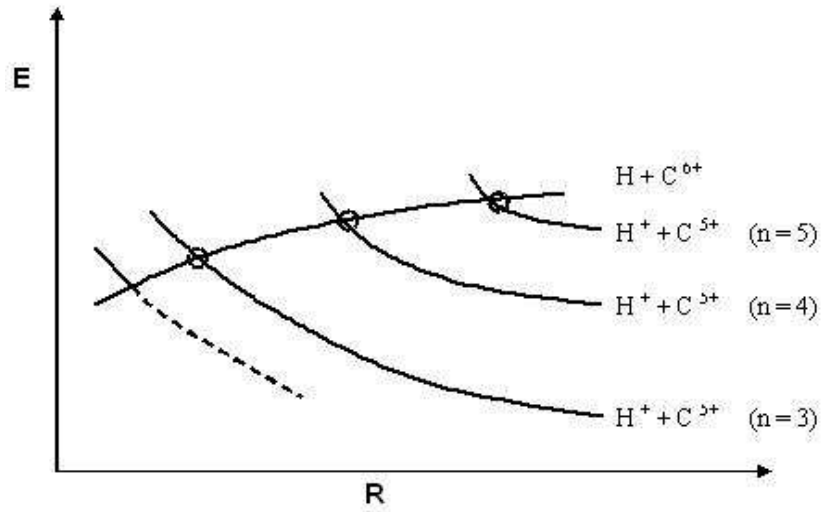
Burada $\Phi = A^{(1)} - A^{(2)} - \gamma^{(1)} + \gamma^{(2)}$ dır. Son terim, iki yörüngeden, izlenebilecek iki yoldan kaynaklanan olasılık genlikleri arasındaki girişimi temsil etmektedir. Bu tip etkiler deneylerde çözümlenebilmesine rağmen faz çok hızlı değiştiğinden bu terimi sıfır kabul etmek ilk yaklaşım için yeterli olacaktır.

2.8 Çok Kanallı Sistemlere Genelleştirme

Tek bir kesişmenin olduğu, iki kanallı sistem için yazılan etkin kesit ifadesi olan (2.7.6) denklemini çok kanallı sistemlere genelleyerek kullanabiliriz:

$$\left(\frac{d\sigma(\theta)}{d\Omega}\right)_{sc}^{\alpha\beta\to\alpha'\beta'} \approx \sum_j P_{\alpha\beta\alpha'\beta'}^{(j)} \frac{d\sigma(\theta)^{(j)}}{d\Omega} \tag{2.8.1}$$

Görüleceği gibi yarı klasik tesir kesiti, belli bir seviyeye geçiş için klasik tesir



Şekil 2.6: C^{+6} ile H(1s) ve $H^+ - C^{+5}(n)$ üç farklı seviyesi arasındaki etkileşme potansiyellerinin temsili gösterimi.

kesiti ile o seviyeye geçişin $P^{(j)}$ olasılığı çarpımıyla verilir. Yük transferi sürecini tanımlayabilmek için bu diyabatik geçiş olasılıklarını belirlemek durumundayız.

Şekil 2.6' da H (1s) atomu ile C^{+6} iyonunun çarpışması reaksiyonunda, elektronun yakalanabileceği üç farklı seviye için potansiyel eğrilerinin şekillenimi temsili olarak çizilmiştir. Burada N=4 tane enerji seviyesi ve N-1=3 tane kesişme yer almaktadır.

Toplam tesir kesit ifadesi,

$$\sigma_T = 2\pi \int_0^\infty P^{(j)}(E,b) b db \tag{2.8.2}$$

biçiminde tüm çarpışma parametreleri üzerinden integral alınarak hesaplanır.

BÖLÜM ÜÇ
TEORİK MODELLER

3.1 Geçiş Olasılıkları İçin Landau-Zener Modeli

Landau-Zener (LZ) modeli, genellikle iki seviyeli bir sistemin zaman içindeki evrimini tanımlamak ve bir seviyeden diğerine geçiş olasılığını belirlemek üzere kullanılan bir yaklaşımdır. Bir kuantum mekaniksel sistemin iki enerji özdeğeri zamana bağlı bir dış kuvvet tarafından biraraya geldiğinde, özdeğerlere ait seviyeler arasında geçişler olur. Seviyeler arası geçişin ve kesişmenin söz konusu olduğu durumlarda diyabatik geçişler, kuantum sistemlerinin dinamik evrimlerine farklı bakış açılarında önemli rol oynayan temel süreçlerdir. Bu duruma en uygun bir örnek de yük transferiyle sonuçlanan inelastik atomik çarpışmalardır. Herbir yük durumuyla ilgili olan potansiyel eğrilerinin kesişmeden kaçındığı nokta civarında BO yaklaşımı yıkılır ve burada saçılma kanallarının gerçekleşme olasılıklarının hesaplanmasında diyabatik geçişler önemi taşır. Kesişen çok sayıdaki eğriler tesir kesitinin hesaplanmasında belli bazı kabuller yapmamızı sağlar. Landau-Zener geçiş olasılığını kullanmak bir yöntemdir. Bu modelde transferin, iki diyabatik potansiyel enerji eğrisinin kesişme noktasında yer aldığı farzedilir. Çok sayıda kesişmenin olduğu sistemlerde, her bir kesişme iki seviyeli sistem problemi ayrı ayrı çözümlenerek tanımlanır. 1932' de Landau-Zener formülünün ortaya konmasından (Landau, 1932, Zener, 1932) itibaren teorik yaklaşımlara sürekli olarak yenileri eklenmekte ve iyileştirmeler getirilmektedir.

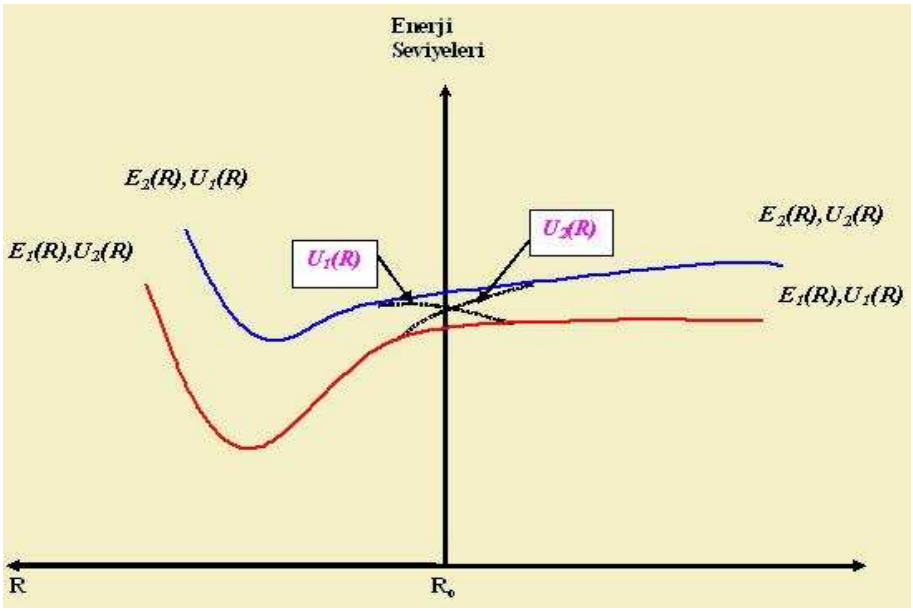
Çok yüklü bir iyonla nötral atom arasındaki tek elektron değiş tokuşu problemini, çekirdek hareketini yöneten diyabatik potansiyel eğrilerini kullanarak incelemek uygun olur. Şimdi artık çarpışma sisteminin elektronlarıyla ilgileneceğiz. Daha önce de belirtildiği gibi yük değiş tokuşu, moleküler elektronik seviyeler arasındaki belli olasılıklarla gerçekleşen transferlerle incelenir. Bu olasılıklar,

genellikle seviyelerin doğasına ve çekirdeklerin birbirine göre hızına bağlıdır. Olasılıkları hesaplama işlemi esas olarak sistemin dalga fonksiyonunun zamanla değişimini bulmaktır. Bu durumda da hesaplarda bazı yaklaşımlar kullanmak gerekir. Landau-Zener metoduyla olasılıkların hesabı oldukça başarılıdır ve deney sonuçlarıyla uyumlu olmaktadır.

Bir giriş ve bir tek çıkış kanalının olduğu iki atomlu bir çarpışma sisteminde, elektronik Hamiltonyen $\hat{H}_{el}$ in adyabatik özdurumları olan ψ_i leri bidiğimizi düşünelim;

$$\hat{H}_{el}\psi_i(r,R) = E_i(R)\psi_i(r,R) \quad , i = 1,2 \tag{3.1.1}$$

Bu özdurumlara karşılık gelen $E_i(R)$ adyabatik enerji seviyeleri herhangi bir R çekirdekler arası uzaklığında kesişmezler. Burada R bir parametre olarak yer almaktadır. Oysa biz çarpışma sistemindeki elektronik geçişleri incelerken, yük transferinin olduğu $R = R_0$ gibi bir değerde kesişen potansiyel eğrilerinden yararlanacağız. Yani bu çekirdekler arası mesafede adyabatik seviyelerin $E_1(R_o)$ ve $E_2(R_o)$ enerjileri dejenere olur. Kesişen seviyeleri ϕ_i olarak adlandıralım.



Şekil 3.1: Potansiyel enerji eğrileri.

Bunların dalga fonksiyonları ortonormal

$$\langle \phi_i^R | \phi_j^R \rangle = \delta_{ij} \tag{3.1.2}$$

olduğundan, adyabatik seviyelerin lineer bir kombinasyonu olarak verilebilir. ϕ_i seviyeleri artık H_{el} nin özdurumları olmamakla birlikte şu şekilde yazılabilir;

$$H_{el}\phi_1^R = U_1(R)\phi_1^R + H_{12}(R)\phi_2^R \tag{3.1.3}$$

$$H_{el}\phi_2^R = H_{12}(R)\phi_1^R + U_2(R)\phi_2^R \tag{3.1.4}$$

H_{12} terimi, kesişme esnasında enerjideki dejenerasyondan kaynaklanan çiftlenim matris elemanını temsil etmektedir. Dalga fonksiyonlarının zamana bağlılığını WKB çözümleri ile verirsek,

$$\Phi_i = \phi_i^R \exp\left(-i\int^t U_i(R(t'))dt'\right) \qquad , i = 1, 2 \tag{3.1.5}$$

olur. Son durum dalga fonksiyonunu,

$$\Psi_f = C_1(t)\Phi_1 + C_2(t)\Phi_2 \tag{3.1.6}$$

biçiminde zamana bağlı olarak ifade etmiş oluruz. Bu dalga fonksiyonundaki C katsayıları bir seviyeden diğerine geçiş için olasılığı belirlemektedir. Diğer bir deyişle $C_n(t)$, n diyabatik seviyesinde bulunma olasılık genliğidir. Başlangıç koşullarını sisteme uygularsak,

$$C_1(t \to -\infty) = 1, \quad C_2(t \to -\infty) = 0 \tag{3.1.7}$$

olacaktır. Bunun anlamı ; başlangıçta sistemin tamamen ϕ_1 in temsil ettiği durumda bulunması, ϕ_2 nin belirttiği durumda elektron bulunmaması demektir. Şu olasılığı tanımlayabiliriz;

$$p = |C_1(t \to \infty)|^2 \tag{3.1.8}$$

Bu bağıntı, R_o noktasındaki kesişmenin ardından terslenme olduğunda ϕ_1 diyabatik seviyesinde kalma olasılığıdır. Olasılık korunumu kullanılarak ϕ_2 diyabatik seviyesine geçiş olasılığı

$$1 - p = |C_2(t \to \infty)|^2 \tag{3.1.9}$$

olur. Buradan anlaşılacağı üzere olasılıkları bulmak için C katsayılarını hesaplamalıyız.

Denklem (3.1.6) (3.1.5) ile birlikte (3.1.3) ve (3.1.4) te yerine yazılırsa geçiş genlikleri C_n ler için birinci mertebe çiftlenim denklemleri (Smith, 1959) elde edilir:

$$i\frac{dC_1}{dt} = H_{12}C_2 exp\left(-i\int^t (U_2 - U_1)dt'\right) \tag{3.1.10}$$

$$i\frac{dC_2}{dt} = H_{12}C_1 exp\left(-i\int^t (U_1 - U_2)dt'\right) \tag{3.1.11}$$

Bu iki denklem arasında C_2 yi yok ederek , C_1 için ikinci mertebe diferansiyel denklemi buluruz:

$$\frac{d^2C_1}{dt^2} = \left[\frac{dH_{12}/dt}{H_{12}} + i(U_1 - U_2)\right]\frac{dC_1}{dt} - H_{12}^2 C_1 \tag{3.1.12}$$

Zener tarafından çözülen (Zener, 1932) bu eşitlik bizi olasılıkları veren formülasyona ulaştırır.

3.1.1 Landau-Zener Olasılık Fonksiyonu

Landau-Zener modelinde, R_x te kesişen her bir potansiyel enerjide tek geçiş olasılığı, (kesişmenin terslenmesinin ardından sistemin bir diyabatik durumda kalma olasılığı)

$$p = e^{-\xi} \tag{3.1.13}$$

ile verilir. Burada,

$$\xi = l_{LZ}\frac{|H_{12}|}{v_R} \tag{3.1.14}$$

terimi Massey parametresi olarak adlandırılır. l_{LZ} ise Landau-Zener uzunluğudur. Bunları açıkça ifade edersek,

$$p = \exp\left(\frac{-2\pi H_{12}^2}{v_R \triangle F}\right) \tag{3.1.15}$$

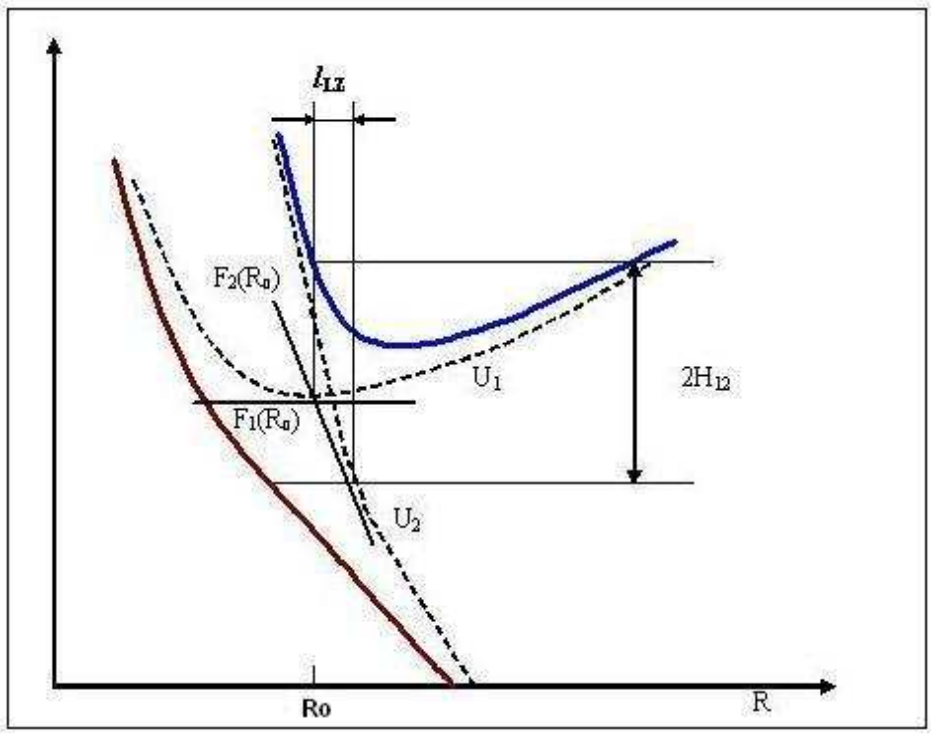
yazılır (Janev ve diğ., 1985). Bu olasılık fonksiyonu LZ olasılık fonksiyonu olarak bilinir. Çekirdek hareketini klasik olarak ele alırsak, ilgilenilen R bölgesi boyunca $dR/dt = v$ olacak şekilde sabit hızla düz bir yörüngede ilerlediğini kabul edip (Şekil 1.2), $R = b + v_o t$ ifadesinden yararlanarak, kesişme noktasındaki radyal hız ifadesi için

$$v_R = v_o \left[1 - (\frac{b}{R_x})^2\right]^{1/2} \tag{3.1.16}$$

yazabiliriz. Bu ifadede v_o çarpışmanın ilk hızı, b çarpışma parametresidir. Böylece, enerji eğrilerinin $R = R_o$ da kesiştiği bir elektronik geçiş için diyabatik bir potansiyel eğrisi üzerinde kalma olasılığı, b çarpışma parametresinin fonksiyonu olarak

$$p(b) = \exp\left(\frac{-2\pi H_{12}^2}{v_o \left(1 - (\frac{b}{R_o})^2\right)^{1/2} |\Delta F|}\right) \tag{3.1.17}$$

şeklinde yazılır. Bu ifade LZ geçiş olasılığı olarak kullanılır.



Şekil 3.2: R_o geçiş noktası civarında potansiyel eğrileri, teğetleri olan $F(R_o)$ kuvvet terimleri ve H_{12} nin şekilsel gösterimi.

Formülün ortaya çıkmasında kullanılan bir diğer yaklaşıklık şudur:

$$p = \exp\left(\frac{-2\pi H_{12}^2}{\frac{d}{dt}(U_1 - U_2)}\right)_{t=0} \tag{3.1.18}$$

U_1 ve U_2 sırasıyla giriş ve çıkış kanalı potansiyel enerjileri olmak üzere, $U_1 - U_2$ enerji farkının, R_o kesişme noktası civarında zamanla lineer olarak değiştiği

$$U_1 - U_2 \approx \alpha t \tag{3.1.19}$$

kabul edilirek ve bunun Taylor açılımında ilk terim yaklaşıklığı kullanılarak

$$\alpha = v_R \left(\frac{dU_1}{dR} - \frac{dU_2}{dR}\right)_{t=0} \tag{3.1.20}$$

yazabiliriz. Bu durumda $\triangle F$, kesişmenin olduğu R_x noktasında potansiyel enerji eğrilerinin eğimlerinin farkı olmak üzere

$$\triangle F = \left[\frac{d}{dR}(U_1 - U_2)\right]_{R=R_o} \tag{3.1.21}$$

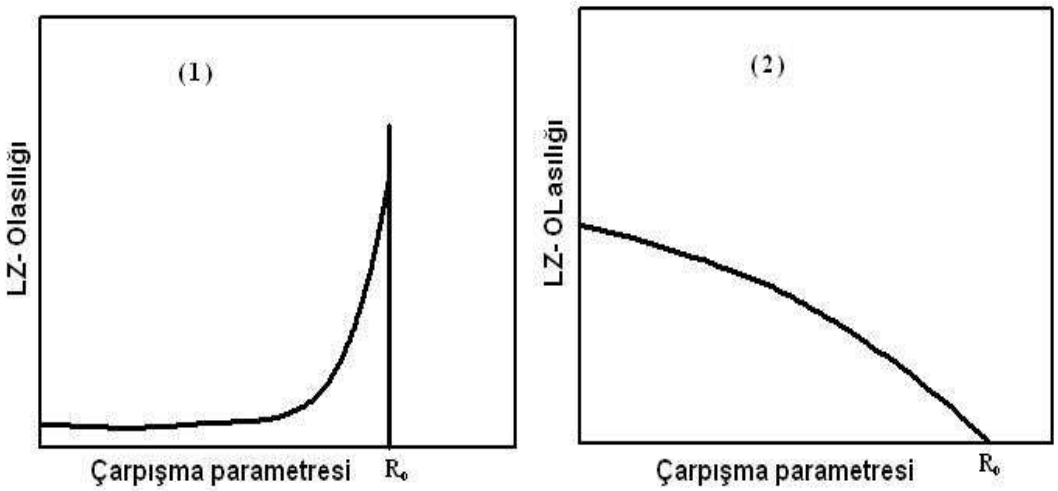
ile verilir.

H_{12} büyüklüğü çiftlenim matrisi elemanı olarak bilinir ve yaklaşık olarak kesişmeden kaçınılan bölgede adyabatik seviyeler arasındaki dejenere mesafenin yarısına eşittir. Üstüste binen (çiftlenen) 1 ve 2 seviyeleri arasındaki etkileşmeyi ifade eder. Yaklaşıklıkla diyoruz çünkü elekton alışverişinin olduğu bir çarpışma probleminde en temel ve en zor çalışma, uygun çiftlenim matrisi elemanını bulmaktır. Bunun için farklı yöntemler geliştirilmiş ve farklı kabuller yapılmıştır. Çiftlenim teriminin anlamına biraz açıklık getirecek olursak, H_{12} kesişmenin adyabatikliğinin bir ölçüsüdür. Yani H_{12} terimi büyüdükçe çarpışma sisteminde bir reaksiyonun gerçekleşme olasılığı azalır ve potansiyel eğrileri ayrık olarak yollarına devam ederler. H_{12} küçüldükçe diyabatik geçiş olasılığı artar. Potansiyeller arasındaki enerji farkı küçüldükçe sistem tarafından sıçrama yapma olasılığı artar.

3.1.2 LZ Formülünün v_o ve b İçin İncelenmesi

Çarpışmanın ilk hızını temsil eden v_o parametresi de oldukça önemlidir. v_o ın küçük olması demek sürecin daha adyabatik davranış göstermesi demektir. Düşük enerjili yavaş çarpışmaları incelerken bu davranış işimize yarar. Kesişmenin gerçekleştiği anı temsil eden çiftlenim elemanını seçerken yapacağımız kabuller oldukça geçerli sayılır. Landau-Zener geçişi için v_R büyüktür. Bağıl nükleer hareket hızlandıkça kesişme bölgesinde daha az vakit harcanır. Bu durumda elektronların potansiyel enerjideki değişime uyum sağlamak için daha az vakitleri vardır. Sistem kendi elektronik konfigürasyonunda kalmaya yatkındır.

Çarpışma parametresi için olasılık fonksiyonumuzu inceleyecek olursak; $b \geq R_o$ olan tüm değerler için $p = 0$ olmaktadır. Yani b nin bu değer aralığında yeni bir seviyeye yakalanma olasılığı yoktur. Oysa kesişme, bir geçişe izin verecek bölgede yer almalıdır. Bir örnek olarak aşağıdaki şekillerde çarpışma parametresinin iki ekstrem durumu için LZ olasılığının grafikleri görülmektedir.



Şekil 3.3: (1) Kesişme tipik olarak diabatiktir. Olasılık ancak kesişme noktasıyla dönme noktası yaklaşık olarak eşit olduğunda kayda değer büyüklüktedir. (2) Karşıt olarak bu şekilde tipik adyabatik davranış vardır. Küçük çarpışma parametreleri için, radyal hız büyük olacak ve seviyeler arası geçişlere yol açacaktır.

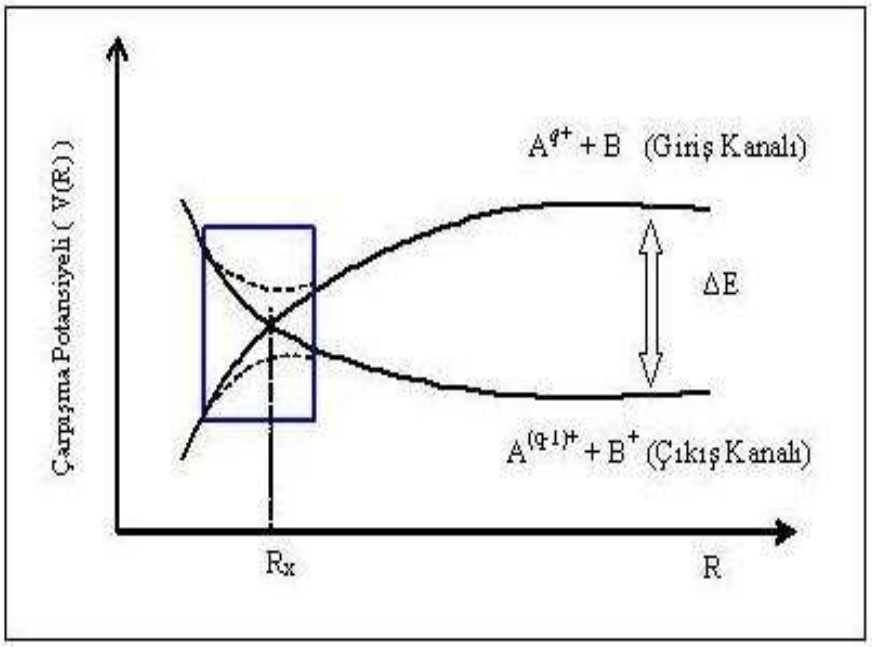
Grafiklerde parametrelerin mutlak sayısal değerler taşıması önemsenmemiştir.

3.1.3 Potansiyel Eğrilerinin Seçimi ve Özelliği

Çekirdekler arası R mesafesinin farklı değerlerinde bağlanma enerjilerini hesaplayabilmemiz için birbirinden düzgünce ayrılmış, iyi belirlenmiş ve net potansiyel enerji eğrilerine ihtiyacımız vardır. Ancak diyabatik eğriler çoğu kez tam olarak tanımlanamaz. Bunların birbirlerini nasıl kestiklerine dair uzlaşılmış bir tek tasvir yoktur. Dahası eğriler genellikle analitik ifadelere de uymazlar. Bu gibi nedenlerle bağlanma enerjisini hesaplamakta güçlüklerle karşılaşılır. Bu güçlükleri aşmak için, yavaş çarpışmalarda geçişlerin büyük R değerlerinde (çekirdekler arası mesafenin uzak olduğu yerlerde) meydana geldiği kolaylığını kullanacağız ($R \geq 3$ a.b). Aslında çekirdekler arası uzaklık arttıkça farklı seviyelere geçişe ait çiftlenim matrisi elemanları küçülür. Dolayısıyla transferin ardından son durumu belirten kanalda elektrostatik etkileşmelerin duyarlılıkla hesaplanması önem kazanır.

Giriş kanalı ile çıkış kanalının veya farklı çıkış kanalllarının kesiştiği nokta ve civarı diyabatik geçişler için önem taşır. Bu kesişme bölgelerinde elektron transferine yol açan güçlü çiftlenimler meydana gelir. Kesişmenin bu orta değer aralığı elektron yakalanma süreci için genellikle reaksiyon penceresi olarak adlandırılır. Burası tek elektron yakalanma olasılığının da en fazla olduğu bölgedir (Kimura ve diğer., 1978, Winter, 1983). Herhangi bir çarpışma sistemi için bu reaksiyon penceresinin yeri esas olarak gelen iyonun çarpma enerjisine bağlıdır. Şimdi giriş ve çıkış kanallarında potansiyelin ne özellik taşıyacağına bakalım.

Yaklaşık $R \geq 3a.b$ çekirdekler arası mesafe değerinde, çekirdek etkileşmeleri iç elektron bulutu etkisiyle perdelenir. Şekil 3.4' e baktığımızda, giriş kanalı yani $A^{+q} + B$, A^{+q} iyonu ile B nötral atomu arasındaki küçük çekici polarizasyon



Şekil 3.4: Potansiyeller

kuvveti nedeniyle hafif çekici özellik taşır. Çekirdekler arası uzaklık azaldıkça itici potansiyel özelliği kazanır. Çıkış kanalı ise tamamen itici Coulomb potansiyeli formundadır. Elektronun yakalandığı seviyeyi temsil eden bu çıkış kanalları giriş kanalları, giriş kanalıyla kesişirler. Gelen iyonun yük durumu q arttıkça bu kesişmelerin sayısı da artar. Çünkü $A^{+q} + B$ potansiyel eğrisini kesecek seviye sayısı artacak demektir. Yani yakalanma olasılığı olan bir çok seviye vardır. Giriş kanalındaki zayıf çekici kuvveti ihmal ederek, bu kanalda hiç etkileşme olmadığını kabul edebiliriz

$$U_{11} = 0 \tag{3.1.22}$$

Geçişten sonra gelenin yükü (q-1) ve nötr hedefin yükü +1 olacağından çıkış kanalındaki Coulomb etkileşme potansiyeli

$$U_{22} = \frac{(q-1)}{R} \tag{3.1.23}$$

olur. Ancak biliyoruz ki çarpışma sonunda ürünler birbirinden iyi ayrılmışsa ve etkileşmediklerinde, sistemin toplam potansiyel enerjisi çarpışmadan öncekinden

Q_f kadar azalır. Burada Q_f, elektronun çarpışmadan önceki ve sonraki f inci iyonlaşma enerjilerinin farkıdır. Yani,

$$Q_f = I(A^{(q-1)+}) - I(B^+) \tag{3.1.24}$$

dir. Bunu da dikkate alarak çıkış kanalı potansiyelini

$$U_{22} = \frac{(q-1)}{R} - Q_f \tag{3.1.25}$$

yazabiliriz. Yine, güçlü etkileşmelerin olduğu bölge çekirdekler arası mesafenin uzak olduğu kısımda yer aldığı için kesişme noktasında potansiyel enerji eğrilerinin eğimlerinin farkı için

$$\Delta F = \frac{q-1}{R_x^2} \tag{3.1.26}$$

elde ederiz. LZ geçişinde belirlenen potansiyellerin gradyanları farkı büyüktür. Potansiyeller dikleştikçe kesişme bölgesine yayılan R menzili küçülür. Bunun anlamı, çarpışma süreci boyunca potansiyeller sadece çok kısa bir zaman aralığı için dejenere olacaktır ve yine elektronların potansiyel eğrilerine adaptasyonu için az zaman vardır.

3.1.4 Kesişme Yarıçapının Hesaplanması

R_x kesişme yarıçapı, enerji kazanç terimleri cinsinden ifade edilebilir. Bu değer, yakalanmanın gerçekleştiği özel bir seviyeyi karakterize eder. R_x noktasında potansiyellerin eşit olduğu koşulunu kullanarak,

$$U_{11}(R_x) = U_{22}(R_x) \tag{3.1.27}$$

$$0 = \frac{q-1}{R} - Q_f \tag{3.1.28}$$

R_o için

$$R_o = \frac{q-1}{Q_f} \tag{3.1.29}$$

elde edilir.

3.1.5 H_{12} Çiftlenim Elemanının Uygun Formu

Çiftlenim elemanı için yarı deneysel bir ifade olarak

$$H_{12}^{OS} = 9,13q^{-1/2}\exp[-1,324\alpha R_o q^{-1/2}] \tag{3.1.30}$$

eşitliğini kullanabiliriz. Bu ifade, elektronlarını tamamen kaybetmiş iyonlarla hidrojen atomu çarpışma sistemleri için yapılan pek çok deney sonucunda ortaya konmuştur (Olson ve Salop, 1976). Buradaki q, gelen iyonun yük durumunu temsil etmektedir. α parametresi,

$$\alpha = (2I_t(a.b.))^{1/2} \tag{3.1.31}$$

biçimindedir ve eşitliğin Hidrojen dışındaki diğer hedefler için de kullanılabilir olması amacıyla yer almaktadır. Hidrojen için $\alpha = 1$ olmaktadır. I_t hedefin iyonlaşma potansiyelidir. Elektronlarını kısmen kaybetmiş iyonlarla nötr hedef atomların çarpışmaları için Taulbjerg çiftlenim elemanına Γ fonksiyonları cinsinden bir düzeltme faktörü önermiştir (Taulbjerg, 1986).

$$f_{nl} = (-1)^{n+l-1}(2l+1)^{1/2}\Gamma(n)[\Gamma(n+l+1)\Gamma(n-1)]^{-1/2} \tag{3.1.32}$$

formundaki düzeltme terimi, transfer edilen elektronun yakalandığı seviyenin n ve l kuantum sayılarına bağlıdır. Düzeltme terimiyle birlikte yeni uygun çiftlenim elemanı

$$H_{12} = f_{nl}H_{12}^{OS} = 9,13q^{-1/2}\exp\left[-1,324R_o(\frac{2I_t}{q})^{-1/2}\right] \tag{3.1.33}$$

halinde kullanılır.

3.1.6 Olasılık Formülünün Kullanımı

p , R_o kesişme (geçiş) noktasında terslenmenin ardından Φ_1 diyabatik seviyesinde kalma olasılığıdır. $1-p$ adyabatik geçişin meydana geldiği ve reaksiyonun izlediği potansiyel enerji eğrisini değiştirdiği olasılıktır. Tek kesişmenin

ve bir tek açık final kanalın olduğu çarpışma sisteminin izleyeceği iki farklı yolun mümkün olduğunu ve herbir durumda kesişmenin iki kez hesaba katıldığını biliyoruz. Potansiyel eğrilerinin izledikleri her iki yol da bir seviye değiştiren, bir de seviye değiştirmeyen kesişme içerir. Reaksiyonun herbir yolu izleme olasılığı eşit olduğundan

$$P_{12}^{(1)} = P_{12}^{(2)} = p_2(1-p_2) \tag{3.1.34}$$

yazılır. Şu halde herbir şekillenimin olasılığı

$$P_{12}^{(n)} = p(1-p) \tag{3.1.35}$$

olur. Ve ϕ_1 den ϕ_2 ye geçişin toplam olasılığı,

$$P_{12}^{T} = P_{12}^{(1)} + P_{12}^{(2)} = 2p(1-p) \tag{3.1.36}$$

şeklindedir.

3.1.7 LZ Modelin Çok Kanallı Sistemlere Genelleştirilmesi

İki seviye ve tek kesişme için yazdığımız Landau-Zener formülü çok kanallı bir sisteme genelleştirilebilir. Bunu yaparken, geçiş bölgelerinin birbirinden iyi ayrılması gerekiyor ve çekirdekler arası eksenin dönme etkisi ihmal ediliyor. Ve kesişmelerin sadece gelen iyonun özel seviyelerine ait olan giriş ve çıkış kanalları arasında gözlenmesi gerekiyor.

Yarı klasik tesir kesiti formülünü kullanabilmemiz için herbir mümkün yolun olasılığı için ifadelere ihtiyacımız var. $n.$ çıkış kanalına yakalanma için toplam P_n olasılığı, giriş kanalından $n.$ kanala geçişin olması için gerekli olası yörüngeler üzerinden toplama yapılarak hesaplanır (Salop ve Olson, 1976) :

$$\begin{aligned} P_{i\to n} &= (p_1p_2...p_n)(1-p_n)\{1+(p_{n+1}p_{n+2}...p_N)^2+(1-p_{n+1})^2+ \\ &+ [p_{n+1}(1-p_{n+2})]^2+[p_{n+1}p_{n+2}(1-p_{n+3})]^2+ \\ &+ ...+[p_{n+1}p_{n+2}...p_{N-1}(1-p_N)]^2\} \end{aligned} \tag{3.1.37}$$

yazılır. p_n, n. kesişmede diyabatik geçiş olasılığıdır ve özel bir kanala götüren farklı yollar arasında girişim olmadığı farzedilir.

Özel bir n seviyesine yakalanma için σ_n toplam tesir kesiti

$$\sigma_n = 2\pi \int_0^{R_x} P_n b db \tag{3.1.38}$$

şeklindedir.

3.2 Diğer Modeller

LZ modelinin nicel geçerliliği oldukça kısıtlıdır. Üç parçacık sistemlerine ve endotermik süreçlere uygulanamamaktadır. Spektroskopik teknikler kullanılarak deneyle bulunan tesir kesitlerinin enerjiye bağlılığı, LZ modelinin öngörüleriyle uyuşmamaktadır. Basitleştirilmiş atom-atom modelinde, sistemin izotropik, durgun iki-cisim potansiyeline sahip olduğu farzedilir. Titreşim ve dönme serbestlik dereceleri ihmal edilir. Üç atomlu sistemleri hesaplamak çok daha zordur, çünkü tüm enerji yüzeylerinin bilinmesini gerektirir. Dahası, kesişme bölgesinde sadece iki geçişin olduğu iki atom sisteminden farklı olarak kesişme bölgesinde çok sayıda geçiş yüzünden durum karışıktır. Bu gibi sebeplerle çok atomlu çarpışma sistemlerinin incelenmesinde Landau-Zener modeli yetersiz kalır. LZ formülünü türetmek için çok fazla yaklaşıklık kabul edildiğinden, modelin uygulanabilirlik limitlerini gözönünde bulundurmak ve ne zaman geçersiz olacağını bilmek önemlidir. Model sadece küçük enerji aralıkları olan adyabatik potansiyeller arasındaki geçişler için uygundur ve sadece küçük bir R menzilini kapsar. Kesişme bölgesi daraldıkça çekirdeğin sabit, klasik bir yörünge izlediği kabulü ve de seviyeler arası etkileşmeyi ifade eden potansiyelin geçiş boyunca sabit kaldığı düşüncesi doğru olur. Astrofiziksel olarak önem taşıyan pek çok çarpışma süreci bu kriterlere ne yazık ki uymaz. O yüzden bu olasılıkları hesaplamak için farklı yöntemler geliştirilmiştir.

Yük transferi reaksiyonlarını incelerken kullanılan pek çok değişik yaklaşım vardır. Bunlardan bazıları; yakın çiftlenim metotlarından AOCC (Atomic Orbital Close-Coupling) ve MOCC (Molecular Orbital Close Coupling), OBM (Over Barrier Method) ve EOBM (Extended Over Barrier Method) , CTMCM (Classical Trajectory Monte Carlo Method) olarak sıralanabilir (Olson ve Salop, 1977). Klasik yörüngede Monte Carlo hesaplamaları ve bağımsız-elektron (IPM) modeli yüksek enerjideki teorik çalışmalardır. UDWA (Unitarized Distorted Wave Approximation) ile Suzuki düşük enerjiye geçiş yapmaya çalışmıştır (Suzuki ve diğer., 1984) ancak hesaplamalar deney sonuçlarıyla iyi örtüşmemektedir.

Adı geçen yöntemlerin bir kısmı tamamen kuantum mekaniksel olmakla birlikte biz yine yarı klasik formülasyonda dalga fonksiyonunun seçilen uygun fonksiyonlar cinsinden yazıldığı formülasyonları inceleyeceğiz.

BÖLÜM DÖRT
MOLEKÜLER ORBİTAL FORMÜLASYONDA YARI KLASİK ÇARPIŞMA PARAMETRESİ METODU

4.1 Giriş

Düşük ve orta enerji aralığında gerçekleşen, çok sayıda etkileşimli kanalın yer aldığı inelastik iyon-atom çarpışmaları incelenirken; atomik orbital (AO) ya da moleküler orbital (MO) açılımına dayalı yakın çiftlenim (close-coupling) metotları en çok kullanılan teorik çalışmalardır. Moleküler orbitallerin yakın çiftlenimi (MOCC) yönteminin öne sürüldüğü ilk çalışma 1933 tarihlidir (Massey ve Smith, 1933). Teorik yöntem temel olarak iki adımdan oluşmaktadır: (1) Çarpışma sisteminin elektronik yapı hesabı ve quasi-moleküle ait çiftlenimlerin hesaplanması, (2) yük transferi tesir kesitini veren uygun saçılma denklemlerinin çözülmesi (Cooper ve diğer., 2002). Yakın çiftlenim açılımları yük değiş tokuşu, uyarılma ya da iyonlaşma süreçlerine neden olan tüm güçlü çiftlenimleri açıkça hesaba kattığı için yavaş çarpışma sistemlerine iyi uyarlanabilmektedir. Bu metotlar, elektronun ayrı ayrı seviyelere yakalanma olasılıklarını hesaplamanın ötesinde, oluşan moleküler sistemin yapısını açıklamaya yöneliktir (Fritsch ve Lin, 1983, Harel ve Salin, 1988, Kimura, 1986). LZ modelinde ve diferansiyel tesir kesitlerinin hesaplandığı diğer çalışmalarda yalnızca çarpışma olayının öncesine ve sonrasına bakılır. Buradan yola çıkarak tek elektronun yakalandığı seviyeler belirlenir (Kimura, 1984). Moleküler orbital formülasyonun özelliği ise, çarpışma esnasında neler olup bitiğini incelemeye yönelmesi ve o andaki molekül yapısına

belirli tanımlamalar getirmesidir. Yarı klasik yaklaşımı bu tip formülasyonlarda kullanırken temel ilke şudur: t anındaki bir moleküler elektronik seviyenin zamanla değişimi, seviyeyi temsil eden dalga fonksiyonu bir $\phi(\vec{r},t)$ özfonksiyonu seti cinsinden yazılarak ifade edilir.

$$\Psi(\vec{r};t) = \sum_i a_i(t)\phi_i((\vec{r},R);t) \tag{4.1.1}$$

Saçılmada doğru sınır koşullarının sağlanması için, elektronun ötelenme hareketini tanımlayan, elektron ötelenme faktörü (ETF- Electron Translation Factor) denen bir faktörün (4.1.1) denklemindeki herbir orbitale eklenmesi gerekmektedir (Riera ve Salin, 1976, Thorson ve Delos, 1978, Delos ve Thorson, 1979). Yavaş çarpışmalarda ETF oldukça önemlidir. Çünkü elektronik geçişlerden sorumlu olan diyabatik çiftlenim operatörüne düzeltmeler getiren terim bu ETF lerdir. Yöntemin farklılığı ve can alıcı noktası bu fonksiyonun fiziksel sistemi en iyi biçimde anlatacak şekilde belirlenerek kullanılmasıdır.

Atomik seviye açılımında her bir baz orbitali hareketli çekirdeklerden sadece birine eşlik eder ve onunla birlikte ötelenir. Elektronlar daima ya gelen tanecikle ya da hedef tanecikle birlikte hareket ederler. Bu nedenle bu orbital için uygun ETF kolayca tanımlanır. Herhangi bir belirsizlik olmadan, uygun biçimde seçilerek kullanılabilir. Ancak böyle "tek merkezli" ETF ler iki merkezli karakter taşıyan moleküler seviyeler için ve özellikle g ya da u simetrisi olan moleküler seviyeli H_2^+ gibi simetrik sistemler için uygun değildir (Thorson ve diğerleri, 1981). MO temsilinde ise elektronlar hedef ve gelen tarafından ortaklaşıldığı için ETF nin bu moleküler karakterinin hesaba katılması gerekir. Moleküler ETF nin seçiminde bilinen kesin bir fizik ilkesi yoktur. Bu nedenle moleküler yapıyı tasvir edecek doğru ETF yi bulmak kolay bir işlem değildir.

(4.1.1) denklemini zamana bağlı Schrödinger denkleminde yerine yazarsak seri katsayıları olan $a(t)$ lere göre birinci mertebe çiftlenim denklemlerini elde ederiz

(Kimura ve diğer., 1989). Bu denklemlerin tam çözümlerini ya da yaklaşık olarak analitik çözümlerini elde etmek üzere numerik yöntemler kullanmamız gerekir.

Yakın çiftlenim metotları kullanılırken ilk ve en önemli soru, denklemdeki baz setlerinin en uygun biçimde nasıl seçileceğidir. Hesaplamada en az sayıda baz setini kullanarak çarpışma dinamiğini doğru biçimde temsil edebilmek hedeflenmektedir. Orta ve uzak çekirdekler arası mesafe için (ya da büyük çarpışma parametreli ayrık çarpışmalar için), çarpışma taneciklerinin elektron dağılımını tanımlayacak bir grup iki merkezli atomik orbital seti kullanılabilir. Çekirdekler arası uzaklığın küçük olduğu (küçük çarpışma parametresi) yakın çarpışmalarda bir grup adyabatik moleküler orbital seti seçmek daha uygun olur (Kimura ve Thorson, 1981). Gelen iyon hızının elektronun yörünge hızından büyük olduğu, $v/v_{el} >> 1$, yüksek-orta enejili çarpışmalarda atomik baz setleri kullanarak çiftlenim seviyeleri yaklaşıklıkla hesaplanabilirken, $v/v_{el} << 1$ olan orta-düşük enerjilerde moleküler seviye açılımları kullanışlıdır. Bu tip yakın çarpışmalarda MO metot daha iyi sonuç verir.

Bunların yanında her iki yakın çiftlenim yönteminin birlikte kullanıldığı AO-MO eşleşmesi (matching) çalışmaları vardır (Kimura ve Lin, 1987) . Bu tür hesaplarda saçılan dalga fonksiyonu, çekirdekler uzaktayken AO bazları cinsinden açılır, çekirdekler birbirine yakınken ETF siz MO lar cinsinden yazılır. Bu dalga fonksiyonları gelen ve giden kısımlarda iki kez karşılaşır, eşleşir.

Özellikle, hedefteki bağlı elektronunun hareketi çarpışma taneciklerinin bağıl hareketine kıyasla daha hızlıysa moleküler orbital formülasyonu kullanmak uygundur. Bu durum etkileşen parçacıklara quasi-moleküler yaklaşımı kolaylaştırır. Yarı klasik çarpışma parametresi formülasyonunda MO metodu kullanırken,

- İki çarpışma taneciğinin çekirdeklerinin hareketini temsil eden uygun bir

klasik yörünge seçilir.

- Bağlı elektronun hareketi kuantum mekaniksel olarak düzenlenir.
- Bağlı elektronun, hedef atom ya da molekülden gelen iyona ötelenmesi uygun bir ETF kullanılarak ifade edilir.

Düşük enerji moleküler orbital çiftlenimleri yöntemi de uygulamada kendi içinde çeşitlilik göstermektedir. Örnek verecek olursak; Opradolece' nin ETF siz MO hesapları (Opradolce ve diğer., 1986), Stich' in zamana bağlı Hartree-Fock hesapları (Stich ve diğer., 1985), Errea' nın CTF (Common Translation Factor) kullanılarak yaptığı üç seviyeli MO hesabı (Errea ve diğer., 1986) bulunmaktadır. ETF nin kullanılmadığı çalışmalar da olabilir. Ancak bu tip bir faktörün ihmal edilmesi (PSS-Perturbed Stationary State çalışmalarında olduğu gibi) uzun menzilde sahte çiftlenimler yaratarak yanlış fiziksel öngörülere yol açabilir.

Modelde, hedefte bağlı tek bir aktif elektron olduğu kabul edilir. Diğer elektronların hedef çekirdeğe sıkıca bağlı olduğu düşünülür ve bu yapı kor olarak ele alınır. Biri gelen iyon, diğeri hedefin koru olmak üzere, aktif elektronun iki merkezli hareketi söz konusudur. Bu elektron, iki çekirdeğin birleşik etki alanında hareket eder. Oluşan geçiş molekülünün reaksiyon süresince gözlenen ve elektronun bulunduğu seviyeleri temsil eden farklı çıkış kanalları vardır. Böylece aktif elektronun gelen iyon ve hedef kor ile etkileşmesini tanımlamak üzere uygun pseudo-potansiyeller seçebiliriz. Bu düşünüşün geçerli olması, kor elektronları ile aktif elektronun hedef çekirdeğe bağlanma enerjileri arasında büyük bir fark olmasına bağlıdır.

Yakın çiftlenim metotlarında yaşanan problem, ilgilenilen enerjiye kadar tüm kanallar hesaplara dahil edilmedikçe sahte etkilerin elde edilmesidir. Bu hesaplar elektronun çarpma enerjisi ya da hedefin uyarılma derecesi arttıkça zorlaşır.

4.2 Moleküler Seviyelerin Belirlenmesi

İlk iş olarak çarpışma sırasında şekillenecek moleküle ait moleküler adyabatik enerji seviyeleri ve bunların öz değerleri belirlenir. Bunun için kullanılan yöntemler çeşitlilik göstermektedir. Önemli olan moleküldeki etkileşimlere uygun bir Hamiltonyen tanımlamak ve uygun ϕ dalga fonksiyonları kullanmaktır.

Hamiltonyen Terimleri: Hamiltonyende tanecikler arası etkileşmeleri ifade eden sanki (pseudo) potansiyeller kullanılabilir, ya da model potansiyeller seçilebilir, veya ab initio yöntemle oluşturulabilirler. Açıkçası önemli olan model hamiltonyeni bir yolla belirlemektir. Ve buradan zamandan bağsız Schrödinger denkleminin çözümleri ile enerji seviyeleri bulunur.

Çarpışma sisteminin tümü için Schrödinger denklemini çözmek üzere, iki çekirdeğin zamanla değişen kuvvet alanındaki elektronun potansiyelini kor elektronlarının etkileşmelerini de içeren analitik bir pseudopotansiyelle tanımlayarak sistemi indirgeyebiliriz. BO yaklaşıklığıyla sanki potansiyel oluşturarak,

$$\left[\frac{1}{2}\nabla^2_{r_T} + V_p(r_p) + V_T(r_T) + V_{ct}(r_p, R) + V_{pT}(R) - E_i(R)\right] \times \Phi_i^{BO}(r_T, R) = 0 \tag{4.2.1}$$

yazabiliriz (Kumar ve Saha, 1999). r_p ve r_T aktif elektronun sırasıyla gelen iyona ve hedef kora göre konum vektörleridir. Burada, $V_p(r_p)$, bağlı elektronun gelen tanecikle doğrudan etkileşmesini ifade eden terimdir ve açıkça şu biçimde seçilerek kullanılması uygundur,

$$V_p(r_p) = \sum_{l,m} V_{pl}(r_p)|Y_{lm}\rangle\langle Y_{lm}| \tag{4.2.2}$$

V_{pl}, Gaussian tip $l-$ ye bağlı pseudo potansiyeli temsil etmektedir. Z_p hedefin çekirdek yükü ve α_{pd} ile α_{pq} sırasıyla dipol ve quadrupol polarizasyonları olmak

üzere V_{pl} için

$$V_{pl} = A_{pl}exp(-B_{pl}r_p^2) - \frac{\alpha_{pd}}{2(r_p^2+d_p^2)^2} - \frac{\alpha_{pq}}{2(r_p^2+d_p^2)^3} - \frac{Z_p}{r_p} \tag{4.2.3}$$

yazılır. Denklem (4.2.1) de $V_T(r_T)$ ile gösterilen, elektron-hedef etkileşmesinde ise Hellman tipi pseudopotansiyel kullanılarak (Gargaud ve McCarroll, 1985),

$$V_T(r_T) = -\frac{1}{r_T}[A + \exp(-Br_T)] \tag{4.2.4}$$

yazılabilmektedir. Çekirdekler arası itici potansiyel (kor-kor etkileşme potansiyeli) V_{pT} ile verilir. Son olarak ta V_{ct} biçimindeki terim üç cisim etkileşmesi problemindeki kesişme terimidir. Quasi molekülün potansiyel enerji yüzeylerinin asimptotik davranışlarını doğru bulmak için gereklidir.

Bunun dışında çarpışma sisteminin tanecikleri arasındaki etkin bağlanmayı daha basit potansiyeller kullanarak ab initio yolla da elde etmek mümkündür. Mesela $Li^{3+} - He$ çarpışmasında gelen Li^{3+} iyonunu 3 yüklü çıplak çekirdek, He^{2+} iyonunu 2 yüklü çıplak çekirdek olarak ele alalım (Saha ve diğer, 2001). Bu sistem için Schrödinger denklemi

$$\left[\frac{1}{2}\nabla_{r_T}^2 + V_p(r_p) + V_T(r_T) + V_{pT}(R) - E_i(R)\right] \times \Phi_i^{BO}(r_T, R) = 0 \tag{4.2.5}$$

yazılır. Burada aktif elektronun gelen iyonla doğrudan etkileşimini ifade eden $V_p(r_p)$ ve hedefle etkileşmesini ifade eden $V_T(r_T)$ potansiyellerinin basitçe Coulomb formda olduğu kabul edilir. Her iki kor da çıplak (elektronsuz) çekirdek olduğundan birbirlerinin ya da aktif elektronun varlığından polarize olmaları sorunu yoktur. Böylece, gelen iyonun hedef kor ya da bağlı elektron yüzünden kutuplanmasından kaynaklanan üç cisim etkileşme terimi (cross term) dahil etmek gerekliliği ortadan kalkar. Kor-kor etkileşmesi V_{pT} şu elektrostatik terimle kolayca ifade edilebilir:

$$V_{pT}(R) = \frac{Z_p Z_T}{R} \tag{4.2.6}$$

Dalga Fonksiyonlarının Seçimi: Kullanılacak dalga fonksiyonlarının seçimi yine araştırmacıya ve seçilen çarpışma sistemine bakışa kalmıştır. Bunlar

genellikle BO adyabatik moleküler dalga fonksiyonlarıdır. Yarı klasik çarpışma parametresi metodunda R ye parametrik olarak bağlıdırlar. Bunlar,

$$H_{el}(\vec{r},\vec{R})\phi_n(\vec{r},\vec{R}) = \epsilon_n\phi_n(\vec{r},\vec{R}) \tag{4.2.7}$$

in çözümleridir. Quasi-moleküldeki bağlı elektronun dalga fonksiyonu, moleküler orbitallerin lineer kombinasyonu olarak yazılabilir:

$$\Phi_i^{BO}(r_T,R) = \sum_l a_l\chi_l^{STO} + \sum_m b_m\chi_m^{STO} \tag{4.2.8}$$

Born-Oppenheimer dalga fonksiyonları oluşturulurken Slater tipi orbitallerin geniş bir baz seti kullanılır. Bu baz setleri Gaussian tipte ya da tamamen hidrojenik biçimde de seçilebilir. Baz setlerinin katsayıları, yukarıdaki dalga fonksiyonu kullanılarak varyasyon metoduyla hesaplanan $E_i(R)$ etkileşme enerjileri minimize edilerek bulunur.

Kullanılacak Hamiltonyen ve birincil BO dalga fonksiyonları belirlendikten sonra varyasyon yöntemiyle ya da CI (Configuration Interaction) metotla moleküler enerji seviyeleri bulunur.

4.3 Zamanla Değişimi İfade Eden Dalga Fonksiyonunun Oluşturulması

Bir sonraki aşamada zamana bağlı dalga fonksiyonu, BO dalga fonksiyonlarına ETF ilave edilerek oluşturulur. Toplam elektronik dalga fonksiyonu böylece, bir ETF ilavesiyle, BO dalga fonksiyonları cinsinden yazılabilir:

$$\Psi(r_T,t) = \sum_i a_i(t)\Phi_i^{BO}(r_T,R)F_i(r_T,R) \tag{4.3.1}$$

Buradaki F_i terimi moleküler ETF dir. Açık ifadesi

$$F_i = exp\left[\frac{i}{2}f_i(r_T,R)r_T.v\right] \tag{4.3.2}$$

biçiminde yazılır. Elektronun transport hızı olan $f_n(\vec{r},\vec{R})\vec{v}$ onun molekül içindeki konumuna bağlıdır.

$$v = \frac{dR}{dt} \tag{4.3.3}$$

iki ağır parçacığın (gelen ve hedef kor) bağıl hızıdır. Hızı korele eden, bağlı moleküler durum dalga fonksiyonları olan ϕ_i lerin karakterine bağlı olan bir anahtarlama fonksiyonudur. Bu $f_i(r_T, R)$ anahtarlama fonksiyonu (switcing function) sisteme bağlı olarak, moleküler yapıya çok-merkezli görünüm katar. Burada elektron ötelenmesi faktöründe iki merkezli moleküler karakteri ifade etmektedir.

4.4 Anahtarlama Fonksiyonu Kullanılarak Uygun Elelektron Ötelenme Faktörünün Oluşturulması

Elektronik baz fonksiyonlarına, çekirdek hareketi nedeniyle elektronik koordinatlar için seçilen bir orijine göre elektronların ötelenmesini tanımlayacak bir faktör ilave edilmelidir. Bu faktör, saçılmanın sınır koşullarını gözönüne alarak sistemin dalga fonksiyonunu değişmez kılacak şekilde seçilmelidir (Bates ve McCarroll, 1962, Schneiderman ve Russek, 1969, Thorson ve Delos, 1978). ETF, seviyeler arası elektron geçişinden sorumlu olan diyabatik çiftlenimlere uygun düzeltmeler getirir. Çiftlenimler hesaplanırken referans orijininin seçimi önemli olduğu için, bu faktörün ihmal edilmesi yanlış hesaplamalara ve fiziksel olmayan sonuçlara yol açabilir.

Atomik orbitaller gibi tek çekirdek merkezli baz fonksiyonları için uygun ETF ler tektir ve basitçe tanımlanmıştır (Delos ve Thorson, 1979, Bates ve McCarroll, 1958). Moleküler baz fonksiyonları kullanıldığında ise elektronun her iki çekirdeğe de kısmen eşlik ettiği düşünüldüğünde seçilecek ETF iki merkezli karakter taşımalıdır.

Asimetrik sistemler için her bir moleküler seviye asimptotik durumlarda tek atomik seviye ile ilişikleneceğinden tek merkezli atomik ETF kullanmak yeterlidir. Ancak yine sonlu uzaklık (çekirdekler arası mesafe) taki molekül yapısı için uygun değillerdir. H^{2+} gibi simetrik sistemler için için durum biraz daha karışıktır, çünkü moleküler seviyeler g ve u simetrisine sahiptir ve atomik seviyelerle tek merkezli biçimde birebir örtüşmezler.

Anahtarlama fonksiyonu yöntemiyle, moleküler seviyelere uygun iki merkezli karakterde ETF' ler tanımlanır. Anahtarlama fonksiyonu, elektronun lokal davranışının bir fonksiyonu şeklinde kullanılarak elektron ötelenmesi ifade edilir. Diğer bir deyişle anahtarlama fonksiyonu, elektronun çarpışma taneciklerinin çekirdeklerine bağlanma derecesine göre etki edecek bir lokal referans orijini işlevi görür. Anahtarlama fonksiyonları yaklaşık olarak şu basit formda seçilebilir (Thorson ve diğerleri, 1981):

$$f = \tanh b\eta \tag{4.4.1}$$

Bu ifadede η prolate küresel koordinatların açı değişkenidir $(-1 \leq \eta \leq 1)$.

$$\eta = \frac{r_A - r_B}{R} \tag{4.4.2}$$

r_A ve r_B elektronun sırasıyla gelen ve hedef çekirdeğe uzaklığıdır. Verilen birleşik atom durumu için açısal momentum kuantum sayıları l ve m olmak üzere karakteristik b_{lm} parametresi

$$b = \beta R \tag{4.4.3}$$

şeklindedir. Her bir bağlı durum için $\beta(R)$ ve $\eta(R)$' nın spesifik değerleri vardır. ψ_μ moleküler orbitallerini ϕ_n atomik orbitallerinin lineer kombinasyonu olarak yazabileceğimizi (LCAO-MO) farzedelim:

$$\psi_\mu = \sum_n U_{n\mu}\phi_n \tag{4.4.4}$$

Moleküler seviyeler bazlı çarpışmanın fiziksel tasviri, düşük enerji limitinde atomik seviye bazıyla belirlenen ile aynı olacaktır. Böylece ψ_μ seviyesi için f_μ gibi bir

anahtarlama fonksiyonu tanımlanır:

$$f_\mu \psi_\mu = \sum_n U_{n\mu} f_n \phi_n \tag{4.4.5}$$

Eğer ϕ_n, A çekirdeğinde merkezlendiyse $f_n = -1$; B çekirdeğinde merkezlendiyse $f_n = +1$ olacak şekildedir. Bu anahtarlama fonksiyonu elektronun herbir çekirdeğe lokal bağlanma derecesini yansıtır. Fonksiyon, herbir moleküler seviye için farklı olacaktır. Örnek verecek olursak H_2^+ nın $1s\sigma_g$ seviyesi için

$$\psi_{1s\sigma_g} = C(e^{-\beta r_A} + e^{-\beta r_B}) \tag{4.4.6}$$

yazarsak ve (4.4.5) denklemi yoluyla,

$$f_{1s\sigma_g} = tanh\beta R\eta \tag{4.4.7}$$

yı verir.

4.5 Çiftlenim Denklemlerinin Elde Edilmesi

ETF modifiyeli toplam dalga fonksiyonu (4.3.1) denklemini, zamana bağlı Schrödinger denkleminde

$$i\frac{\partial}{\partial t}\Psi = H_{el}\Psi \tag{4.5.1}$$

yerine yazarak, soldan $\Phi_i^{*BO}(r_T, R)F_i^*(r_T, R)$ ile çarpıp tüm elektonik koordinatlar üzerinden integre edersek, $a_n(t)$ genlikleri için bir grup çiftlenim denklemi elde ederiz. Düşük enerjili çarpışma sistemlerinde ETF yi hızın kuvvetleri cinsinden seriye açarken, v nin sadece birinci mertebe terimlerini kullanmak, $\vec{v}^2$ ye kadar olan terimleri almak, yani ilk terim yaklaşıklığı yeterlidir (Kumar ve Saha, 1998). İvmedeki terimler de ihmal edilmektedir. Sonuç olarak yakın çiftlenim denklemleri şu şekilde olur:

$$i\dot{a}_n = \sum_{k\neq n} \vec{v}.(\vec{P} + \vec{A})_{kn} a_k + \epsilon_n a_n \tag{4.5.2}$$

ϵ_n, n inci seviyenin adyabatik potansiyel enerjisi olmak üzere ; P diyabatik çiftlenim matrisi ve A diyabatik çiftlenim matrisine ETF fonksiyonunun getirdiği düzeltme terimidir. PSS teorisindeki diyabatik çiftlenim matrisi olan P burada düzeltilmiş çiftlenim olan P+A ile yerdeğiştirmektedir. ETF düzeltmesi A yı tanımlamaktadır. Çiftlenim terimleri iki kısma ayrılır:

$$\mathbf{v}.(\mathbf{P}+\mathbf{A}) = \dot{\mathbf{R}}(\mathbf{P}+\mathbf{A})^{\mathbf{R}} + \dot{\theta}(\mathbf{P}+\mathbf{A})^{\theta} \tag{4.5.3}$$

Terimler sırasıyla radyal ve açısal (rotasyonel) çiftlenimleri ifade etmektedir. Bunların açık ifadeleri şu biçimdedir:

$$P^R_{kn} = \langle k|i\hbar\frac{\partial}{\partial R}|n\rangle \tag{4.5.4}$$

$$A^R_{kn} = (\epsilon_k - \epsilon_n)\langle k|\frac{1}{2}f_i z|n\rangle \tag{4.5.5}$$

$$P^{\theta}_{kn} = \langle k|i\hat{L_y}|n\rangle \tag{4.5.6}$$

$$A^{\theta}_{kn} = (\epsilon_k - \epsilon_n)\langle k|\frac{1}{2}f_i x|n\rangle \tag{4.5.7}$$

z ve x, $\vec{R}$ vektörünün sırasıyla paralel ve dik bileşenleridir. Çarpışma parametresi formülasyonunda radyal ($\dot{R}$) ve açısal ($\dot{\theta}$) hızlar şu şekilde ifade edilebilir:

$$\dot{R} = v_{el}z/R \qquad ve \qquad \dot{\theta} = bv_{rel}/R^2 \tag{4.5.8}$$

(4.5.4) i elde etmek üzere Hellmann - Feynman bağıntısı kullanılarak şöyle yazılabilir (Kimura ve Thorson, 1981):

$$i\hbar\langle k|\frac{\partial}{\partial R}|n\rangle = i\hbar(\epsilon_n - \epsilon_k)^{-1}\langle k|\frac{\partial H_{el}}{\partial R}|n\rangle \tag{4.5.9}$$

4.6 Elektron Yakalanma Tesir Kesitlerinin Hesaplanması

Elde edilen çiftlenim denklemleri,

$$a_k(-\infty) = \delta_{nk} \tag{4.6.1}$$

koşulu ile, katkı yapan her bir çarpışma parametresi için numerik olarak çözülür. Çiftlenim denklemlerinin çözümü olan genlikleri kullanarak tesir kesiti hesabı yapılır. Hesaplanan a genliklerinin karesi alınarak geçiş olasılığı, çarpışma enerjisinin ve çarpışma parametresinin fonksiyonu olarak hesaplanır. n başlangıç durumundan, k durumuna elektronik geçişin olasılığı:

$$P_k(E,b) = |a_k(+\infty, b)|^2 \tag{4.6.2}$$

şeklinde verilir. Özel bir seviyeye geçiş için tesir kesit

$$\sigma_k(E) = 2\pi \int_0^\infty b.P_k(E,b)db \tag{4.6.3}$$

olur. Tesir kesit, çarpışma parametreleri üzerinden integral alınarak bulunur. Sonraki adımda; herhangi bir çarpışma enerjisinde yük transferi süreci için toplam tesir kesiti elde etmek üzere kısmi tesir kesitler toplanır.

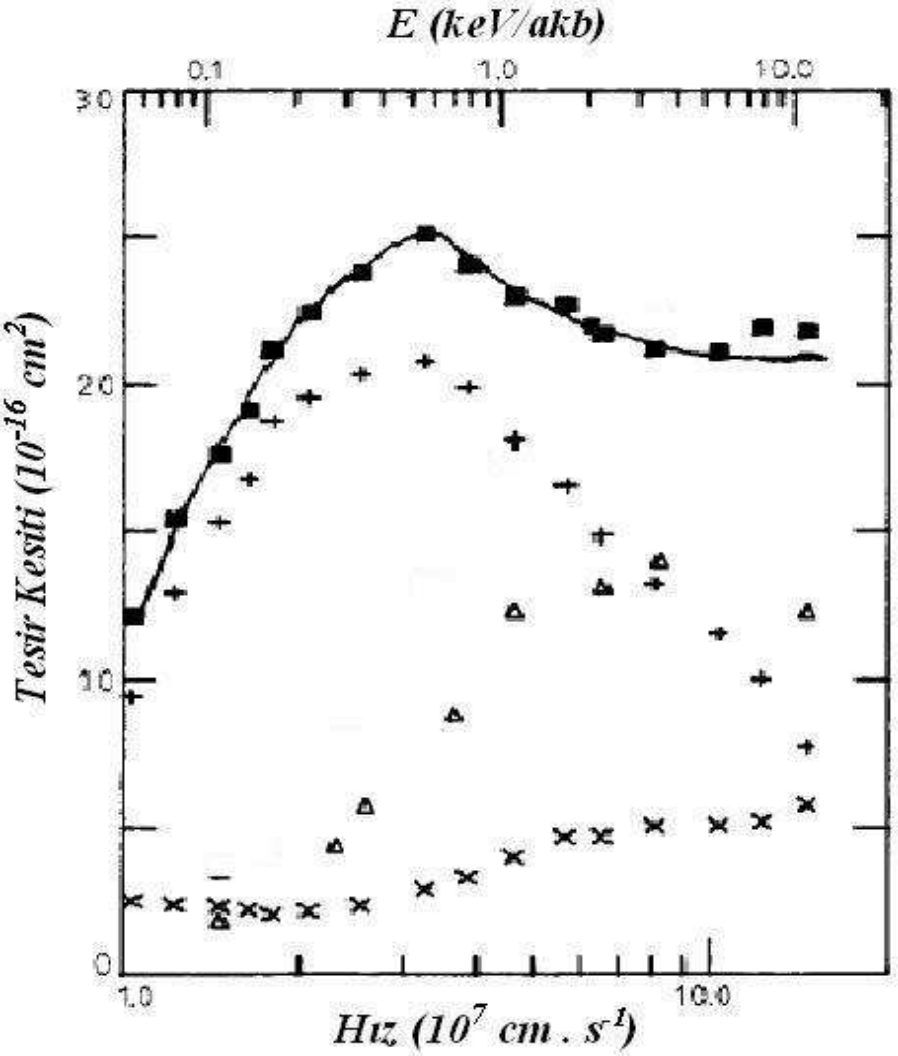
BÖLÜM BEŞ
SONUÇ

Düşük enerjili iyon-atom çarpışmalarında yük transferi olayı incelenirken Landau-Zener modeli ve MO formülasyonda yarı klasik çarpışma parametresi yöntemlerinin nasıl kullanıldığını incedik.

LZ modeli 1932' den bu yana kullanılmakta olan kısmen başarılı bir yöntemdir. Bunun yanında son yıllarda düşük enerji teorik çalışmalarını inceleme yöntemlerine çok sayıda yenisi eklenmiş ve var olanlar geliştirilmiştir. Çarpışmanın iç dinamiğini belirlemeye yönelik çalışmalar ağırlık kazanmıştır. Bu modellerden birisi de çok merkezli atomik/moleküler orbitallerle ağırlıklı olarak kuantum mekaniksel hesapların yapıldığı, MO formülasyonda yarı klasik çarpışma parametresi yöntemidir. Her iki modelin de avantajları ve dezavantajları bulunmaktadır.

Şekil 5.1 de $Be^{2+} + H$ çarpışma sistemi için MOCC metodu kullanılarak (Wetmore ve diğer., 1986) ve LZ yöntemiyle hesaplanmış (Bates ve Moiseiwitsch, 1954) tesir kesitleri için sonuçlar yer almaktadır. Farklı çarpışma hızlarında, Be^{+2} iyonunun *2s* ve *2p* seviyelerine tek elektron yakalaması için tesir kesitleri ve bu reaksiyon için toplam tesir kesit verileri görülmektedir. Çarpışma enerjisi, dolayısıyla çarpışma hızı arttıkça *2s* seviyesine yakalanma olasılığı azalırken, daha yüksek enerjili *p* seviyesine elektron transferi olasılığı artmaktadır. Bunun yanında aynı sistem için LZ modeliyle yapılan toplam tesir kesiti hesabı, diğer yönteme göre pik yapan değerde yaklaşık olarak %60 daha düşük olarak bulunmuştur.

LZ modelinin nicel geçerliliği oldukça kısıtlıdır. LZ formülünü türetmek için çok fazla yaklaşıklık kabul edildiğinden, modelin uygulanabilirlik limitleri dardır. Deneyle bulunan tesir kesitlerinin enerjiye bağlılığı, LZ modelinin öngörüleriyle



Şekil 5.1: Teorik olarak hesaplanan tesir kesitleri: MOCC metodu kullanılarak; ■, $Be^{2+}+H \rightarrow Be^{+}+H^{+}$; $+, Be^{2+}+H \rightarrow Be^{+}(2s)+H^{+}$; $\times, Be^{2+}+H \rightarrow Be^{+}(2p)+H^{+}$. $\triangle$; $LZ hesab$ı.

uyuşmamaktadır. Kesişme bölgesinde sadece iki geçişin olduğu iki atom sisteminden farklı olarak kesişme bölgesinde çok sayıda geçişin mümkün olduğu durumlarda yani çok atomlu çarpışma sistemlerinin incelenmesinde Landau-Zener modeli yetersiz kalır. Yavaş çarpışma anında şekillenen moleküler yapının açıklanması üzerinde fazla durulmaz. Buradaki moleküle ait elektronik seviyelerin çiftlenimini belirleyen formüller LZ modelinde yarı deneysel olarak türetilerek yaklaşıklıkla kullanılır. Bu durumda hesaplarda hata oranı yükselmektedir.

Moleküler orbital formülasyonu geliştirilmeye açık, daha kullanışlı ve deney sonuçlarıyla uyumuna bakıldığında geçerliliği daha fazla olan bir yöntemdir. Çarpışma dinamiğini açıklamakta daha başarılıdır. Ne var ki bu tip teorik çalışmalarda hem çiftlenim matrislerini elde etmek hem de çiftlenim denklemlerinin çözümü için yaklaşımlar getirmek oldukça zordur. Hesaplamalar oldukça ayrıntılı ve özenli bir çalışma gerektirir.

KAYNAKLAR

Abu-Haija, O., Kamber, E.Y. ve Ferguson, S.M. (2003). *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, 205, 634-638

Akgüngör, K., Kamber, E.Y. ve Ferguson, S.M. (1997). *Physica Scripta*, T73, 177

Akgüngör, K., Kamber, E.Y., Edens, J., Ferguson, S.M. ve Said, R. (1997). *Nucl. Instr. and Meth. B*, *98*, 204

Andersson, L.R., (1986). *Angular Scattering Effects In Charge Transfer Collisions Between Multiply Charged Ions and Atoms*. Research Institute of Physics, Stockholm. Report, RIPS 86:2

Atkins, P.W. ve Friedman, R.S. (1997). *Molecular Quantum Mechanics* (Oxford University Press, 3. Baskı)

Bates, D.R. ve Moiseiwitsch, B.L. (1954) *Proc. Phys. Soc.*, 67, 805-12

Bates, D.R ve McCarroll, R. (1958). *Proc. R. Soc. London Ser. A*, 245, 175

Bates, D.R ve McCarroll, R. (1962). *Adv. Phys.* , *11*, 39

Bransden, B.H. ve McDowell, M.H.C. (1992). *Charge Exchange and the Theory of Ion-Atom Collisions* (Oxford: Clarendon)

Cooper, D.L., Stancil, P.C., Turner, A.R, Wang, J.G, Clarke, N.J. ve Zygelman, B. (2002). *Int. J. Mol. Sci.*, *3*, 220-229

Delos, J.B ve Thorson, W.R. (1979). *J. Chem. Phys.* ,*70*, 1774

Doltsinis, N.L. ve Marks, D. (8 Mayıs 2002). *First Principles Molecular Dynamics Involving Excited States and Nonadiabatic Transitions* . Lehrstuhl für Theoretische Chemie, Ruhr-Universitat Bochum, 44780 Bochum, Germany URL: http://www.theochem.ruhr-uni-bochum.de Email: fnikos.doltsinis,dominik.marxg@theochem.ruhr-uni-bochum.de

Eichler, J., Wille, U., Fastrup, B. ve Taulbjerg, K. (1976). *Phys. Rev. A*, *14*, 707

Errea, L.F., Martin, F., Mendez, L., Riera, A. ve Yanze, M. (1986). *J. Chem. Phys.*,*84*, 5422

Errea, L.F., Harel, C., Illescas, C., Jouin, H., Mndez, L., Pons, B. ve Riera, A. (28 July 1998). *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.*, *31*, 14, 3199-3214

Ford, K.W. ve Wheeler, J.A. (1959). *Ann. Phys.*, *7*, 259

Fritsch, W. ve Lin, C.D, (1983). *Electronic and Atomic Collisions* (N. Holland Publ. Co., Amsterdam, 1983) s. 331.

Fritsch, W. ve Lin, C.D. (1991). *Phys. Reports*, *202* , 1

Gargaud, M. ve McCarroll, R. (1985). *J. Phys. B*, *18*, 463

Goldstein, H. (1980)*Classical Mechanics*(Addison-Wesley Publishing Company. 2.Baskı)

Harel, C. ve Salin, A. *Electronic and Atomic Collisions* (N. Holland Publ. Co., Amsterdam, 1988) s. 631.

Janev, R.K. ve Winter, H. (1985). *Phys. Reports*, *117*, 265

Janev, R.K., Presnyakov, L.P., Shevelko, V.P. (1985). (eds.): *Physics of Highly Charged Ions* . (Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg)

Kamber, Emanuel Y. (2000). *Collision Spectroskopy of Multiply Charged Recoil Ions in Collisions With Atomic Targets* . Shafroth, Stephan M., Austin, James C. (Eds.) . *Accelerator-Based Atomic Physics Techniques and Applications* . The University of North Carolina, Department of Physics. Chapel Hill, North Carolina. Bölüm 22.

Kimura, M., Iwai, T., Kaneko, Y.,Kobayashi, N., Matsumoto, A., Ohtani, S., Takagi, S., Tawara, H., ve Tsurubuchi, S. (1978). *J. Phys. Soc. Jpn.*, *53*, 2224

Kimura, M ve Thorson, W.R. (1981). *Phys. Rev. A* , *24*, 4

Kimura, M ve Olson, R.E. ve Pascale, J. (1982). *Phys. Rev. A* , *26*, 6, 3113-3124

Kimura, M (1984). *J. Phys. Soc. Japan* , 53, 2224

Kimura, M. , *Electronic and Atomic Collisions.*(1986). (N. Holland Publ. Co., Amsterdam) s. 431.

Kimura, M ve Lin, C.D. (1987). *Comment At. Mol. Phys.*, *20*, 35

Kimura, M., Lane, N.F. ve Lin, C.D. (Şubat 1989). *Chinese Journal of Physics*, *27*, 1 , 22-31

Kumar, A. ve Saha, B.C. (1998). *J. Phys. B*, *31*, L937

Kumar, A. ve Saha, B.C. (1998). *Phys. Rev. A*, *59*, 2, 1273-1283

Landau, L.D. (1932). *Phys. Z. Sowetunion*, *2*, 46

Massey, H.S.W ve Smith, R.A. (1933). *Proc. Roy. Soc*, A142, 142

Olson, R.E. ve Salop, A. (1976).*Phys. Rew. A*, *14*, 579

Olson, R.E. ve Salop, A. (1977).*Phys. Rew. A*, *16*, 531

Opradolce, L., Falcon, C. ve Casaubon, J.I. (1986). *J. Phys. B*, *19*, 2319

Riera, A. ve Salin, A. (1976). *J. Phys. B*, *9*, 2877

Saha, B.C, Kumar A., Kumar V. ve Verma, S.K (23 Şubat 2000). *Journal of Molecular Structure (Theochem)*, *529* , 141-148

Said, R., Kamber, E.Y., Yaltkaya, S. ve Ferguson, S.M. (1994). *J. Phys. B*, *27*, 3993

Salop, A. ve Olson, R.E. (1994).*Phys. Rew. A*, *13*, 1312

Schneiderman, S.B. ve Russek, A. (1969). *Phys. Rev.*,181, 311

Smith, K. (1969). *Scattering Theory*, ed. Barut, A.O. (Gordon ve Breach, New York), s.249

Stich, W., Ludde, H.J. ve Dreizler, L.M. (1985). *J. Phys. B*, *18*, 1195

Suzuki, H., Kajikawa, Y., Toshima, H., Ryufuku, H., Watanabe, T. (1984). *Phys. Rev. A* , *29*, 525

Taulbjerg, K. (1986). *J. Phys. B*, *9*, L369

Tennyson, J. ve Trevisan, C.S., (2002). *Contrib. Plasma Phys.* , *42*, 6-7, 573-577

Thorson, W.R. ve Delos, J.B. (1978). *Phys. Rev. A*, *18*, 117 ve 135

Thorson, W. R., Kimura. M.,Choi J. H. ve Knudson, S.K. (1981). *Phys. Rev. A*, *24*, 4, 1768-1779

Voulot, D., Gillen, D.R., Thompson, W.R., Kearns, D.M., Gilbody, H., McCullough, R.W., Errea, L.F, Macías, A., Méndez, L. ve Riera, A. (2000). *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.*, *33*, L187-L192

Voulot, D., Gillen D.R., Kearns, D.M., McCullough, R.W. ve Gilbody, H. (2001). *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.*, *34*, 1039

Wetmore, A.E, Cole, H.R. ve Olson R.E. (1986). *J. Phys. B: At. Mol. Phys.*, *19*, 1515-1525

Winter, H. (1983). *Phys. Scr. T.*, *3*, 159

Yaltkaya, S., Kamber, E.Y. ve Ferguson, S.M. (1993). *Phys. Rev. A*, *48*, 382

Zener, C. (1932). *Proc. Roy. Soc. London A*, 137, 696