



**Theoretical Description of Many-  
Electron Processes in  
Photoionization  
(Fotoiyonizasyonda Çok Elektronlu  
Süreçlerin Teorik Olarak İncelenmesi)**

**Program Kodu: 2504**

**Proje No: 113F377**

Proje Yürütücüsü:  
**Doç. Dr. Hande Toffoli**

Araştırmacı(lar):

Prof. Dr. Piero Decleva (İtalyan tarafı)

Danışman(lar):

Dr. Daniele Toffoli (yurt dışı danışman)

Bursiyer(ler): ---

HAZİRAN 2016  
ANKARA



## 1. ÖNSÖZ

Bu projede, fotoiyonlaşma süreçleri ile ilgili aimetri parametresi ve saçılma kesit alanı gibi önemli özelliklerin, coupled cluster (CC) yaklaşımı çerçevesinde, küçük ve orta ölçekli sistemlere uygulanması için genel bir algoritma geliştirilmiştir. Teorik altyapı hazırlanmış, kod geliştirilmiş, paralelleştirilmiş ve pek çok sisteme uygulanmıştır. Sonuçlar hem deneysel hem de önceki teorik sonuçlarla uygun olduğu için tatmin edicidir. Geliştirilen metod, TDDFT (zamana bağlı yük yoğunluğu fonksiyoneli teorisi) metodunun kullanılamayacağı büyüklükteki sistemlere uygulanacak bir alternatif olabilir. Bu proje 113F377 koduyla TÜBİTAK tarafından desteklenmiştir.

## 2. İÇİNDEKİLE

1. ÖNSÖZ.....	2
Y2. İÇİNDEKİLER.....	3
3. ŞEKİL LİSTESİ.....	4
4. ÖZET.....	5
5. ABSTRACT.....	6
6. GİRİŞ.....	7
7. LİTERATÜR ÖZETİ.....	8
8. YÖNTEM.....	9
9. BULGULAR.....	13
9.1 He, Ne ve Ar'un valans fotoiyonlaşması.....	13
9.2 H <sub>2</sub> , H <sub>2</sub> O ve etilenin valans fotoiyonlaşması.....	16
10. SONUÇ ve TARTIŞMA.....	20
11. KAYNAKLAR.....	20

### 3. ŞEKİL LİSTESİ

Şekil 1: He(a) ve Ne(b) için saçılma kesitleri. Sonuçlar deney [Samson v.d. (1994), Chan v.d. (1992), Samson v.d. (1992), Samson ve Stolte (2002)] ve teorik [Hochstul ve Bonitz(2012)] verileri ile karşılaştırılmıştır..... 14

Şekil 2: Ar atomunun  $2p^{-1}$  için asimetri parametresi (üstteki şekil) ve  $2s^{-1}$  için fotoiyonlaşma kesiti. Sonuçlar deneysel verilerle [Dehmer (1978), Schartner (1990)] karşılaştırılmıştır..... 15

Şekil 3:  $H_2$ 'nin kesit alanı (üst şekil) ve  $1\sigma_g^{-1}$  iyonlaşması için asimetri parametresi (alt şekil). Sonuçlar literatürle karşılaştırılmıştır [Samson ve Haddad (1994), Zimmermann v.d. (2015)]..... 17

Şekil 4:  $H_2O$ 'nun kısmi kesit alanı (sol) asimetri parametresi (sağ). Yukarıdan aşağıya olmak üzere hesaplanan geçişler şöyledir:  $1b_1^{-1}$ (üst),  $3a_1^{-1}$ (orta) ve  $1b_2^{-1}$ (alt). Sonuçlar deneysel verilerle [Banna v.d. (1986), Tan v.d. (1978), Truesdale (1982)] karşılaştırılmıştır..... 18

Şekil 5: Eten için 5 kanallı ve 2 kanallı (sağ) kısmi kesit alanı (sol) ve asimetri parametresi. Üstte  $1b_{3u}^{-1}$  ve altta da  $1b_{3g}^{-1}$  iyonlaşmaları için sonuçlar görülmektedir. Sonuçlar deneysel verilerle karşılaştırılmıştır [Ibuki v.d. (1989), Mehaffy v.d. (1982), Grimm v.d. (1991)]..... 19

## 4. ÖZET

Bu raporda, projemizin konusu olan fotoiyonlaşma süreçlerinde çeşitli önemli özelliklerin hesaplanması için gerekli olan ve sürekli spektrumda tanımlanmış bir enerjiye denk gelen saçılma dalga fonksiyonlarının inşa edilmesi için geliştirilen çok-kanallı, *least-squares* metodu ayrıntılarıyla anlatılmaktadır. Bu algoritmanın detaylı bir şekilde test edilmesini sağlamak için bir close-coupling (CC) implementasyonu yapılmış ve MPI kullanılarak paralelleştirilmiştir. Metodda hedef durumlar *configuration interaction singles* (CIS) yaklaşımı kullanarak tanımlanmıştır. Metod, başlangıç olarak, ortonormal bir orbital setine ihtiyaç duymaktadır. Bu orbitaller MOLPRO gibi birçok yaygın kuantum kimyası paketinden elde edilebilir. Başlangıç orbitallerinin elde edilmesini takiben, tek merkezli açılım (OCE) baz fonksiyonları kullanılarak süreç sonucunda serbest kalan fotoelektronun dalga fonksiyonunun açılımı yapılır. Bizim çalışmamızda kullanılan baz fonksiyonları radyal B-spline'lar ile simetri-adapte açılmal fonksiyonların çarpımıdır. Bu yaklaşımın doğruluğunu test edebilmek için He, Ne, Ar, He, H<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O ve etilen gibi küçük ve orta ölçekli sistemlerde fotoiyonlaşma kesit alanı ve küresel simetri olmadığı durumlarda asimetri parametresi hesaplanmıştır. Sonuçlar hem deneysel hem de daha önce yapılmış zamana bağlı yük yoğunluğu fonksiyoneli (TDDFT) hesaplarıyla çok iyi bir uyum içindedir. Metodumuzun test ve paralelleştirme işlemleri devam etmektedir. Bundan sonra atılacak adım, daha da büyük sistemlerin incelenebilmesi için gerekli olan merkez-dışı (OCE ötesi) iki-elektron integrallerinin hesaplanmasıdır. Bunun yapılabilmesi için ise algoritmanın yeni baştan düşünülmesi gerekmektedir.



## 5. ABSTRACT

In this report, we describe in detail a multichannel least squares approach which is used to efficiently obtain the full set of linearly independent scattering states at each prefixed energy of the continuum spectrum. To test the algorithm in a concrete setup, we report a parallel implementation of the close-coupling method in which the final states are treated within the configuration interaction singles (CIS) approximation. The method requires as input a set of orthonormal orbitals, obtained from any quantum chemistry package. A one-center expansion (OCE) basis set consisting of products of radial B-splines and symmetry adapted angular functions is then used to expand the photoelectron wave function. To assess the quality of the CIS approximation we compute total cross sections and angular asymmetry parameters for the photoionization of a selection of closed-shell atoms (He, Ne, and Ar),  $H_2$ ,  $H_2O$ , and ethylene. Results are compared with the experimental data and with theoretical predictions obtained with time-dependent density functional theory (TDDFT). It is seen that generally the photoionization observables obtained at the CIS level compare well with TDDFT predictions.

## 6. GİRİŞ

Proje konumuz fotoiyonlaşma sürecinin teorik yöntemlerle incelenmesidir. Önceki yıllarda, projeyi öneren ekip tarafından, çok-merkezli, B-spline bazı kullanılarak geliştirilen atomik orbitallerin lineer kombinasyonu (LCAO) kodu kullanılarak orta ve büyük ölçekli moleküllerde iyonlaşma kesit alanı hesapları başarıyla yapılmıştır. Bu seviyedeki teoride her ne kadar tek elektronlu iyonlaşma süreçleri yüksek hassaslıkta hesaplanabilse de, daha karmaşık çok parçacıklı süreçlerin hesabında güçlükler çıkmaktadır. Bu süreçler içinde, Auger gibi çok elektronlu uyarılma ve bozulma (excitation/decay), uydu durumları ve elektron durumlarının dışsal bir elektrik alanla eşleşmeleri (coupling) yer almaktadır. Bu projede, bahsi geçen karmaşık problemleri ele alabilmek için, B-spline bazı açılımı ve Galerkin yaklaşımı kullanılarak atom ve moleküllerin sürekli durumları (continuum states) close-coupling (CC) ile tanımlanmıştır. Daha sonra bu açılımların kullanıldığı Hamilton ve örtüşme (overlap) matris elemanları tamamen baştan tanımlanmış ve bir algoritmaya yerleştirilmeye hazır hale getirilmiştir. Bu ilk aşamada, Hamilton matris elemanlarının tanımlanmasında gerekli olan iki elektronlu integraller, tek merkezli bir yaklaşımla elde edilmiştir. Tek merkezli integralleri ile küçük ve orta ölçekli sistemlerde (He, Ne, Ar, H<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, etilen) son derece başarılı sonuçlar vermişlerdir. Geliştirdiğimiz Fortran kodunun orta ölçekli sistemlere uygulanabilmesi için MPI (Message Passing Interface) kullanılarak paralelleştirilmesi tamamlanmıştır. Ayrıca daha da büyük sistemlerin de çalıştırılması için gerekli olan çok merkezli (ya da merkez dışı) iki elektron integrallerinin algoritmamıza eklenmesi için çalışmalara başlanmış ve ilerleme kaydedilmiştir. Proje tamamlandıktan sonra İtalyan partnerlerle bu çalışmalar devam edecektir.

Proje sırasında ortaklar arasında oldukça yakın bir işbirliği izlenmiştir. İki sene içerisinde iki İtalya, iki de Türkiye ziyareti gerçekleştirilmiştir. Ziyaretler sırasında algoritmanın zorlu kısımları ile ilgili sorunlar tartışılmış ve giderilmiştir. Daha sonra iki taraf eşzamanlı olarak kod üzerinde çalışmıştır. Projenin ortasına



doğru, ilk yürütücü Dr Daniele Toffoli, Trieste Üniversitesi'nde öğretim üyeliği teklifi almış ve görevine başlamak üzere Orta Doğu Teknik Üniversitesi Kimya Bölümü'nden ayrılmıştır. Daha önce projede araştırmacı görevi gören Dr Hande Toffoli, projenin yürütücüsü olarak atanmış, Dr. Daniele Toffoli ise yurtdışı danışman statüsüne geçmiştir.

Proje sırasında bir adet kapsamlı ve ayrıntılı yayın hazırlanmıştır. Bu yayın, daha çok Dr. Piero Decleva ve Dr. Daniele Toffoli'nin üzerinde çalıştığı tek merkezli integraller kullanılarak yapılmıştır. Yayın Journal of Chemical Physics isimli dergiye gönderilmiştir. şu anda hakem yanıtları tamamlanmaktadır. Yaz döneminde makale tekrar dergiye gönderilecektir. Bunun yanısıra Dr Hande Toffoli'nin üzerinde çalıştığı çok merkezli integraller ile ilgili yayın da yaz döneminde hazırlanacaktır.

## 7. LİTERATÜR ÖZETİ

Fotoemiyon deneyleri, fotoelektron şiddetinin (intensity) açıya ve gelen fotonun enerjisine bağlı olarak ölçülmesi yöntemi kullanarak analiz edilir. Deney sonuçları, incelenen sistemlerin taban ve uyarılmış durumları hakkında ayrıntılı bilgi sağlarlar [Hüfner(2003)]. Bu sebepten dolayı, fotoelektron spektroskopisi [Reinert ve Hüfner (2005)] (PES ve XPS) ve Auger spektroskopisi [Carlson (1975)] rutin olarak kullanılan analiz yöntemleri haline gelmişlerdir. Bu yöntemlerin son derece güncel ve önemli uygulamalarından biri de femto ve attosaniye pump probe deneyleridir [Wu(2011)].

Çok elektronlu sistemlerde elektronlar arasındaki korelasyon etkileri ikiye ayrılabilir: içsel ve dinamik [Becker vd. (1990)]. İçsel korelasyon etkileri, sistemde iyonlaşma olmasa da bulunurlar. Bu korelasyon etkisinin kaynağı, iyonlaşma prosesindeki ilk ve son durumların çok-yapılı (multiconfigurational) doğlarıdır. Dinamik korelasyon ise spektrumun sürekli kısmında, configuration interaction (CI) ile tarif edilebilir. Dinamik korelasyona literatürde genellikle kanallarası eşleşme (interchannel coupling) adını alır. Bu korelasyon etkilerinin teorik olarak yeterli hassasiyet düzeyinde tanımlanabilmesi oldukça güçtür. Bunun sebebi standard kuantum kimyasal düzlem dalga yöntemlerinin, büyük sistemlerde çok büyük hesaplara sebep olması ve diğer taraftan da close-coupling (CC) metodlarının baz uzayında fazla tamamlılık (overcompleteness) problemlerinden zarar görmesidir [Brage v.d.(1992)]. Bu yüzden şimdiye kadar yapılmış çalışmaların büyük çoğunluğu, tek elektron metodları üzerine kurulmuştur.





Yıllar içerisinde değişik gruplar, çok atomlu moleküllerin sürekli durumlarının hassas bir biçimde hesaplanması için birçok yeni teknik geliştirmiştir. Bunlar arasında McKoy ve Lucchese gruplarının çok-kanallı Schwinger metodu ile gerçekleştirdiği çalışmalar [Lucchese v.d.(1986), Toffoli v.d.(2007), Toffoli ve Lucchese (2004), Stratmann ve Lucchese (1992), Stratmann v.d. (1996)], Rescigno ve McCurdy'nin elektron-molekül saçılması ve fotoiyonlaşma problemlerine getirdikleri kompleks Kohn yaklaşımı [McCurdy ve Rescigno(1989), Schneider ve Rescigno (1988), Rescigno v.d. (1995)], Moccia ve ekibinin geliştirdiği RPA (random-phase approximation) üzerine kurulu algoritma [Cacelli v.d. (1991),Montuoro ve Moccia (2003)], Martin ve ekibinin geliştirdiği B-spline üzerine kurulu algoritma [Martin (1999),Bachau v.d. (2001)] ve birçok başka yöntem yer alır.

Proje önerimizde, fotoiyonlaşma hesapları için gerekli olan sürekli durumların, close-coupling (CC) metodu ile hesaplanabilmesi için gerekli olan genelleştirilmiş bir algoritmanın teorik olarak geliştirilmesi ve Fortran kodu kullanarak bilgisayar diline dönüştürülmesi planlanmıştır. Bu hedefler başarı ile gerçekleştirilmiş, yazılan kodun hataları bulunup düzeltilmiş, çeşitli sistemlere uygulanmış ve son olarak da paralelleştirme işleminde oldukça büyük yol kat edilmiştir.

## 8. YÖNTEM

Proje önerimizde belirtildiği gibi fotoiyonlaşma problemi için seçtiğimiz yöntem close-coupling (CC) metodudur. Raporun bu bölümünde metod ve geliştirdiğimiz algoritmanın önemli noktaları özetlenecektir.

Öncelikle sürekli durumların dalga fonksiyonları, simetrisine göre kompleks küresel harmoniklerden adapte edilmiş açısız bir baz kullanılarak açılır :

$$X_{j\lambda\mu} = X_{lh\lambda\mu} = \sum_m b_{mlh\lambda\mu} Y_{lm} \quad (1)$$

Denklem 1'de  $j = lh$  'dir ve  $h$  indisi lineer olarak birbirinden bağımsız açısız fonksiyonlarını ( $X_{lh\lambda\mu}$ ) sayan bir sayaç görevi görmektedir. Burada  $l$  ve  $h$  simetri operasyonlarını belirten indislerdir. Geliştirdiğimiz algoritmada sadece Abelyen simetri gruplarına yer verilmiştir. Çalışmalarımızın ilerleyen dönemlerinde Abelyen olmayan gruplara da yer verilmesi için algortmamızda yapmamız gereken mantıksal değişikliklere yer verilecektir.



Fotoiyonlaşma sürecinin tarifi genellikle N-parçacıklı Schrödinger denkleminin çözümü olan bir bağlı durumun dalga fonksiyonu ile başlar:

$$H^N \Psi_{0\Gamma_0 M_0}^N = E_{0\Gamma_0}^N \Psi_{0\Gamma_0 M_0}^N. \quad (2)$$

Bu dalga fonksiyonu atomun saçılma öncesinde bulunduğu durumu temsil eder.

Saçılma sürecinin sonundaki, iyonlaşmış son durum ise  $\Psi_{\Gamma_f M_f}^{N-1}$  durumu ile temsil edilir. Burada  $(\Gamma, M)$  indisleri durumların simetrilerini temsil etmektedir. Son durumun  $(N-1)$  parçacıklı bir Schrödinger denkleminin öz durumu olduğu varsayılmaktadır.

$$H^{N-1} \Psi_{\Gamma_f M_f}^{N-1} = E_{\Gamma_f}^{N-1} \Psi_{\Gamma_f M_f}^{N-1}. \quad (3)$$

Enerji spektrumunun sürekli kısmına denk gelen herhangi bir  $E$  enerjisi için mümkün olan hedef durumlarına açık kanallar adı verilir. Enerji korunumunda yola çıkılarak

$$\varepsilon_{\Gamma_f} = \omega - (E_{\Gamma_f}^{N-1} - E_0^N) = \omega - IP_{\Gamma_f} \quad (4)$$

bağıntısı elde edilir. Denklem 4'te  $\omega$  gelen fotonun enerjisini ve  $IP_{\Gamma_f}$  ise N-1 parçacıklı duruma referansla iyonlaşma enerjisini temsil eder. Saçılma sonucunda ulaşılamayan durumların tümüne kapalı kanallar adı verilir.

Bir sonraki adımda CC dalga fonksiyonunun oluşturulması anlatılacaktır. Herhangi bir  $E$  özenerjisine denk gelen ve  $\Gamma_f$  simetri grubuna denk gelen dalga fonksiyonu aşağıdaki şekilde bir baz açılımı ile ifade edilebilir:

$$\Phi_{\alpha\Gamma_f M_f} = \Phi_{\Gamma_f M_f} = \sum_{M_f} \Phi_{\Gamma_f M_f} \langle \Gamma_f M_f | \lambda \mu | \Gamma_f M_f \rangle \quad (5)$$

Denklem 5'teki fonksiyonlar sürekli dalga fonksiyonuna şu şekilde bağlıdır:

$$\Phi_{\Gamma_f M_f} = \Psi_{\Gamma_f M_f}^{N-1} X_{j\lambda\mu}(\theta_N, \phi_N). \quad (6)$$

Burada  $\alpha$  kompozit indisi  $|\Gamma_f j \lambda \mu\rangle$  indislerinin tamamını temsil etmektedir. Bu indis ailesi ise  $E$  enerjisine denk gelen dejenerer durumların hepsini tarif eder. Pratikte bu durumların sayısı sonludur. Sınırlayan değer ise fotoelektronun açılma momentumunun maksimum değeri olan  $l_{max}$ 'tir. Çözümler

$$\Psi_{E\alpha\Gamma_f M_f}^N = A \sum_{\alpha} \Phi_{\alpha\Gamma_f M_f} R_{E\alpha\alpha\Gamma_f} + \sum_K \Phi_{K\Gamma_f M_f}^N C_{EK\alpha\Gamma_f} \quad (7)$$

ya da

$$\Psi_{E\alpha\Gamma_f}^N = A \sum_{\Gamma_f \lambda} (\Psi_{\Gamma_f}^{N-1} \varphi_{E\Gamma_f \lambda \alpha \Gamma_f})_{\Gamma_f} + \sum_K \Phi_{K\Gamma_f}^N C_{EK\alpha\Gamma_f} \quad (8)$$

şeklinde yazılabilir. Burada iki toplam görülmektedir. Bunlardan ilki hedef durumlarla eşleşmiş sürekli durumlar, diğeri ise N elektronlu bağlı durumlar üzerindedir. Kanal fonksiyonlarının en önemli özelliklerinden bir tanesi,



asimptotik davranışlarıdır. Nümerik hesaplarda durağan dalga ya da K-matrisi kenar koşullarını kullanmak pratik açıdan daha elverişlidir. Asimptotik davranış

$$P_{E\alpha\alpha'\Gamma_f}(r) \rightarrow f_{l_j}(k_I r)\delta_{\alpha\alpha'} + g_{l_j}(k_I r)K_{\alpha\alpha'}^{\Gamma_f} \quad (9)$$

şeklinde yazılabilir. Burada radyal fonksiyonlar

$$P_{E\alpha\alpha'\Gamma_f}(r) \rightarrow f_{l_j}(k_I r)\delta_{\alpha\alpha'} + g_{l_j}(k_I r)K_{\alpha\alpha'}^{\Gamma_f} \quad (10)$$

şeklinde tanımlanır.

Denklem 10'da  $l_j$ ,  $X_{j\lambda}$ 'ya göre tanımlanmıştır,  $kl=k_{I\Gamma}$  hedef duruma göre tanımlanmış, fotoelektron momentumudur,  $f_i, g_i$  ise asimptotik problemin düzenli

ve düzensiz çözümleridir.  $K_{\alpha\alpha'}^{\Gamma_f}$  ise boyutu kanal fonksiyonu sayısına eşit olan K matrisini temsil etmektedir. Matris reel ve simetrik olup, ayrıca  $\Gamma_f$  üzerinde blok-köşegenseldir. Pratik hesaplarda fotoelektron dalga fonksiyonunun radyal kısmı, B-spline fonksiyonları cinsinden açılır. B-spline fonksiyonları asimptotik bölgenin başlangıcına denk gelecek kadar büyük bir menzilde tanımlanırlar. K-matris kenar koşulları, problemin asimptotik davranışına fit edilerek kolaylıkla empoze edilirler. Daha sonra kanal fonksiyonları ayrı bir lineer kombinasyonla

$$|\Psi_{E\alpha'}^{N-}| = \sum_{\beta} \Psi_{E\beta}^N (1 + iK)_{\beta\alpha'}^{-1} \quad (11)$$

şeklinde elde edilirler. Bir kez bu fonksiyonlar elde edildikten sonra kesit alanı, fotoelektron şiddetinin açılmal dağılımı ve faz kaymaları gibi saçılma problemlerinin önemli parametreleri kolaylıkla elde edilebilir.

Yukarıda özetlenen teorik metodun Fortran kodu olarak yazılabilmesi için ilave birtakım sadeleştirmeler yapılması gerekmiştir. Öncelikle, birbirine ortonormal olan, dolu, bir atomik ya da moleküler orbital serisinin var olduğu varsayılır.

Projemizde kullandığımız CIS yaklaşımında ilk durum,  $\Psi_{0\Gamma_0}^N \equiv \Phi_0$ ,  $N$  parçacıklı bir Slater determinantı (ya da açık kabuklu sistemler için uygun bir simetri-adapte

konfigürasyon); hedef durum olan  $\Psi_{I\Gamma}^{N-1}$  ise  $N-1$  parçacıklı bir Slater determinantıdır. Burada dikkat edilmesi gereken nokta  $\Phi_0$ 'da kullanılan orbitaller normal, nötr sistem için olandan ziyade iyon için optimize edilmiş orbitaller olmasıdır. Aksi halde fotoiyonlaşma süreci sırasında meydana gelen orbital gevşemesi (orbital relaxation) etkilerini doğru tanımlamak zor olabilir.

Kullanılan B-spline baz fonksiyonları

$$\xi_{ij\lambda\mu} = \frac{1}{r} B_i(r) X_{j\lambda\mu}(\theta, \varphi) \quad (12)$$

şeklinde tanımlanabilir. Bu şekilde tanımlanan baz fonksiyonları  $N$  ve  $N-1$  parçacıkları simetri açısından eşleştirmede kullanılır. Bu şekilde singlet ile eşleşmiş  $N$  parçacıklı baz fonksiyonları kısaca  $|\Phi_i^\mu\rangle$  şeklinde gösterilebilir. Burada  $i=1/\Lambda_i$  indisi, belli bir simetriye sahip, dolu uzaysal orbital gruplarını tanımlar. Bu noktadan sonra  $\mu=ij$  ve  $\nu=i'j'$  kısaltmaları, B-spline ve açılal fonksiyonların çarpımlarının yazımında kullanılacaktır. O halde bundan sonra yapılması gereken aşağıdaki gibi bir delik ve bir parçacık (1h-1p) uyarılmasına sahip konfigürasyonlar oluşturmak

$$\Phi_i^\mu = a_\mu^\dagger a_i \Phi_0 \quad (13)$$

ve bunlardan meydana gelen örtüşme (S) ve Hamilton (H) matrislerini yazmaktır. Bu hesabın ayrıntıları daha önceki raporlarda verildiği için burada sadece sonuçlardan bahsedilecektir. Örtüşme matrisi için aşağıdaki ifadeler bulunmuştur.

$$\begin{aligned} \langle \Phi_0 | \Phi_i^\mu \rangle &= \sqrt{2} S_{i\mu}, \\ \langle \Phi_i^\mu | \Phi_j^\nu \rangle &= \delta_{ij} (S_{\mu\nu} - \sum_k S_{\mu k} S_{k\nu}) + 2 S_{\mu i} S_{j\nu} \end{aligned} \quad (14)$$

Burada  $S_{i\mu} = \langle \varphi_i | \xi_\mu \rangle$  ve  $S_{\mu\nu} = \langle \xi_\mu | \xi_\nu \rangle$  şeklinde tanımlanır. Hamilton matrisi için ise

$$\begin{aligned} \langle \Phi_0 | H | \Phi_i^\mu \rangle &= \sqrt{2} [E_0 S_{i\mu} + F_{i\mu} - \sum_k F_{ik} S_{k\mu}], \\ \langle \Phi_i^\mu | H | \Phi_j^\nu \rangle &= (\delta_{ij} E_0 - F_{ij}) [S_{\mu\nu} - \sum_k S_{\mu k} S_{k\nu}] + \delta_{ij} [F_{\mu\nu} - \sum_l F_{\mu l} S_{l\nu} - \sum_k S_{\mu k} F_{k\nu}] \\ &+ \sum_{kl} S_{\mu k} F_{kl} S_{l\nu} + 2 \langle \mu j | i\nu \rangle - \langle \mu j | \nu i \rangle - \sum_l (2 \langle \mu j | il \rangle - \langle \mu j | li \rangle) S_{l\nu} \\ &- \sum_k S_{\mu k} (2 \langle k j | i\nu \rangle - \langle k j | \nu i \rangle) + \sum_{kl} S_{\mu k} (2 \langle k j | il \rangle - \langle k j | li \rangle) S_{l\nu} \\ &+ 2 S_{\mu i} (F_{j\nu} - \sum_k F_{jk} S_{k\nu}) + 2 S_{j\nu} (F_{\mu i} - \sum_k F_{ki} S_{\mu k}) + 2 S_{\mu i} S_{j\nu} E_0. \end{aligned} \quad (15)$$

ifadeleri bulunmuştur.  $E_0$  ile temsil edilen referans enerjisi, kapalı kabuk bir sistem için

$$E_0 = \langle \Phi_0 | H | \Phi_0 \rangle = \sum_{i=1}^N (\hbar_{ii} + F_{ii}) \quad (16)$$

şeklinde verilir. Burada  $F$  yaygınca kullanılan Fock operatörüdür. Denklem 15'teki  $k$  ve  $l$  indisleri, referans durumundaki dolu moleküler orbitallerin sayacı görevini görürler. Yine Denklem 15'teki iki parçacıklı integraller



$$\langle \mu j | i \nu \rangle = \int \int \xi_{\mu}^*(\mathbf{r}_1) \varphi_j^*(\mathbf{r}_2) \frac{1}{r_{12}} \varphi_i(\mathbf{r}_1) \xi_{\nu}(\mathbf{r}_2) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \quad (17)$$

şekline dönüştürülebilirler.  $\{\varphi_{k\lambda\mu}\}$  moleküler orbitallerinin Fock operatörlerinin özfonksiyonu olduğu özel durumda ise Hamilton denklemleri aşağıdaki basitleşmiş hali alırlar:

$$\begin{aligned} \langle \Phi_0 | H | \Phi_i^{\mu} \rangle &= \sqrt{2}[(E_0 - \varepsilon_i)S_{i\mu} + F_{i\mu}], \\ \langle \Phi_i^{\mu} | H | \Phi_j^{\nu} \rangle &= \delta_{ij}(E_0 - \varepsilon_i)[S_{\mu\nu} - \sum_k S_{\mu k} S_{k\nu}] + \delta_{ij}[F_{\mu\nu} - \sum_l \varepsilon_l S_{\mu l} S_{l\nu}] \\ &+ 2S_{\mu i} S_{j\nu} E_0 + 2\langle \mu j | i \nu \rangle - \langle \mu j | \nu i \rangle - \sum_l (2\langle \mu j | i l \rangle - \langle \mu j | l i \rangle) S_{l\nu} \\ &- \sum_k S_{\mu k} (2\langle k j | i \nu \rangle - \langle k j | \nu i \rangle) + \sum_{kl} S_{\mu k} (2\langle k j | i l \rangle - \langle k j | l i \rangle) S_{l\nu}. \end{aligned} \quad (18)$$

Geliştirilen algoritmanın ve kodun en önemli kısmı yukarıda verilen örtüşme ve Hamilton matris elemanlarının hesaplanmasıdır. Bunun yapılması için Hartree-Fock denklemlerinin taban durumu çözümlerinin, yukarıda tanımlanan tek-merkezli açılım baz fonksiyonlarının (OCE) üzerine izdüşümü hesaplanır. Bu işlem bize direkt olarak  $S_{\mu k}$  ifadelerini sağlar.  $S_{\mu\nu}$  ise bait bir radyal integrasyon metodu ile hesaplanır. Atomik orbitaller kendi yazdığımız bir HF kodu ile, moleküler orbitaller ise MOLPRO programı kullanılarak elde edilmiştir. Yukarıdaki denklemlerin doğruluğu sayısal hassasiyete kadar inilerek kontrol edilmiştir.

Daha sonra direkt olarak deneysel verilerle karşılaştırılabilecek sonuçların eldesi için verilen bir  $E$  enerji değeri için yeterli sayıda saçılma durumu elde edilmiş ve son olarak da dipol matris elemanı

$$D_{E\alpha\gamma} = \langle \Psi_{E\alpha}^N | D_{\gamma} | \Phi_0 \rangle \quad (19)$$

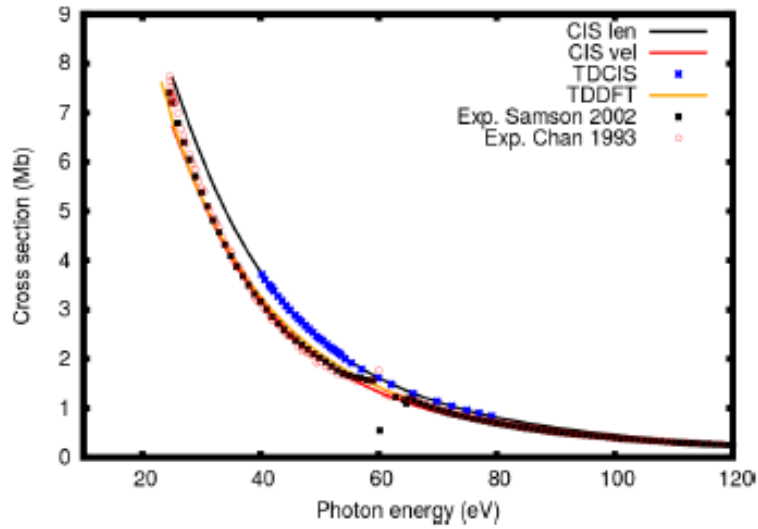
ifadesi kullanılarak hesaplanmıştır. Problemin seri bir Fortran koduna dönüştürülmesinden sonra 128 çekirdeğe kadar çıkabilen paralel bir versiyonu da yazılmıştır. Paralleleştirme işlemi halen devam etmektedir.

## 9. BULGULAR

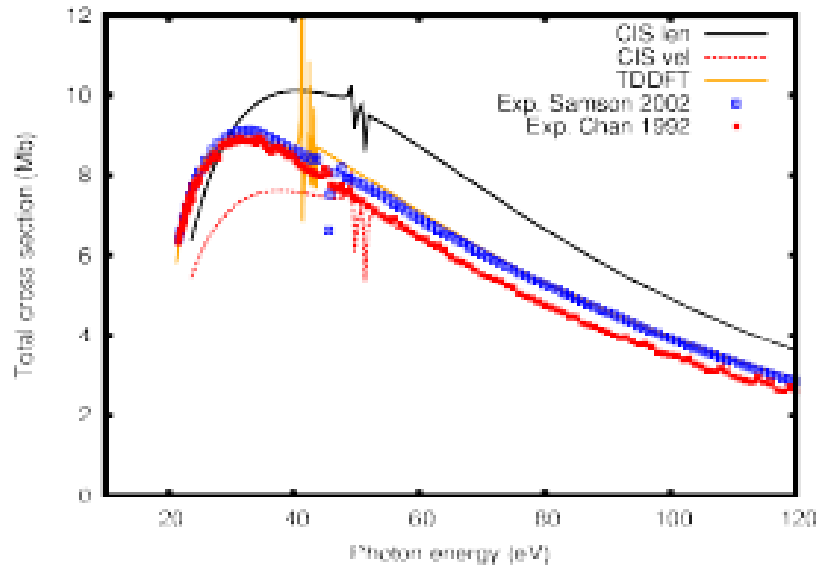
Projemizin amacı daha çok algoritma ve kod geliştirme olduğu için elde edilen sonuçlar, algoritmamızın test edilmesine yöneliktir. Yukarıda ayrıntıları anlatılan algoritma, mümkün olduğu kadar çok ve özellikleri birbirinden farklı olan sistem için test edilmiştir. Burada elde ettiğimiz olumlu sonuçlardan örnekler verilmiştir. Sonuçlarımızın tamamı, bu rapora eklediğimiz makale taslağında görülebilir.

## 9.1 He, Ne ve Ar'un valans fotoiyonlaşması

Bu sistemler için B-spline bazında 10. mertebeye çıkılmıştır. Mertebesi 10 olan baz, 20 atomik birime (a.b.) kadar uzanan (He için 10) ve adım uzunluğu 0.2 a.b.olan radyal ağda (grid) bulunan düğümler üzerinde tanımlanmıştır. Baz fonksiyonlarının iç bölgelerdeki katlılık sayıları (multiplicity) 1 olup sınırlarda ise bazın mertebesine eşittir. CIS toplam saçılma kesitinin hesabında dipol operatörünün uzunluk (CIS-len) ve hız (CIS-vel) formları ile hesaplar yapılmıştır. Sonuçlar deneysel ve teorik diğer sonuçlarla (zamana bağlı CIS ---TDCIS [Hochstul ve Bonitz(2012)] ve zamana bağlı yük yoğunluğu fonksiyoneli ---TDDFT [van Leeuwen ve R.; Baerends(1994)]) karşılaştırılmıştır. Karşılaştırmalı figürler Şekil 1 ve Şekil 2'de görülmektedir.

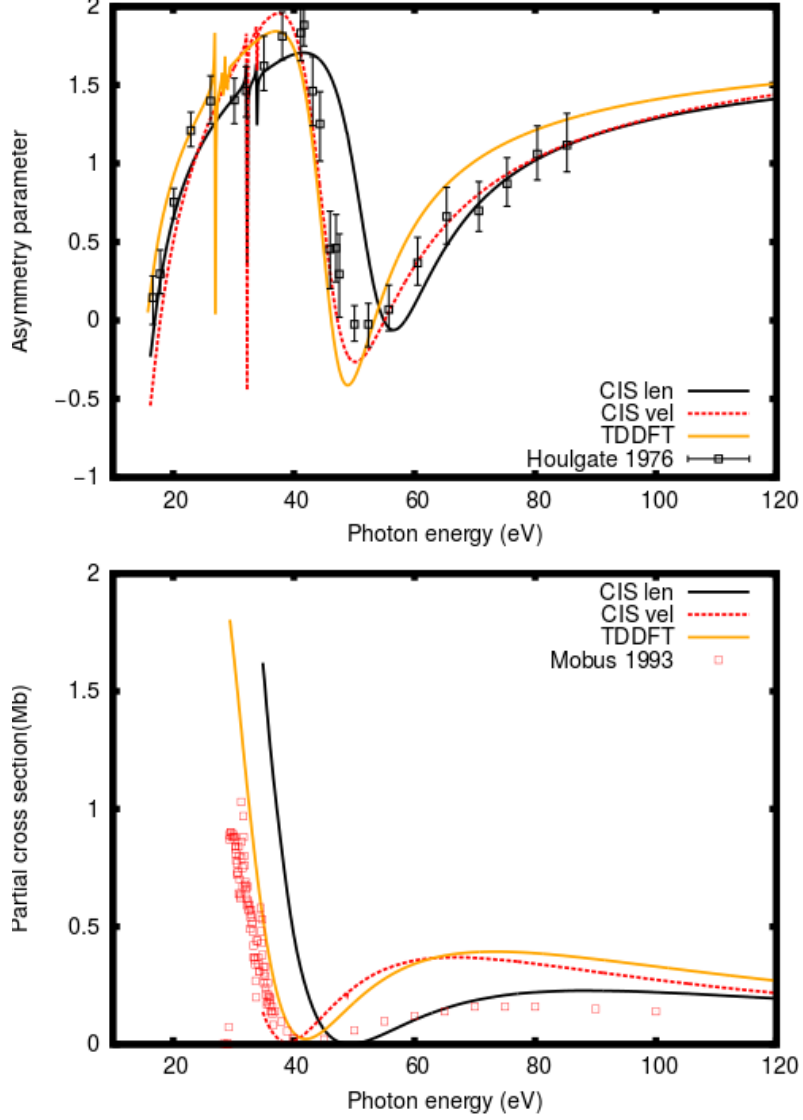


(a)



(b)

Şekil 1: He(a) ve Ne(b) için saçılma kesitleri. Sonuçlar deney [Samson v.d. (1994),Chan v.d. (1992), Samson v.d. (1992), Samson ve Stolte (2002)] ve teorik [Hochstul ve Bonitz(2012)] verileri ile karşılaştırılmıştır.



Şekil 2: Ar atomunun  $2p^{-1}$  için asimetri parametresi (üstteki şekil) ve  $2s^{-1}$  için fotoiyonlaşma kesiti. Sonuçlar deneysel verilerle [Dehmer (1978),Schartner (1990)] karşılaştırılmıştır.

Şekil 1'de görüldüğü gibi TDCIS (ki bu hesaplar da uzunluk ayarında yapılmıştır) hesapları CIS-len hesaplarıyla birebir örtüşmektedir. Bu sonuç, algoritmamızın doğru bir şekilde çalıştığını göstermektedir. Bunun yanısıra, CIS-len hesapları deneysel değerlerin biraz üzerinde kalsa da CIS-vel değerleri bu değerlerle mükemmel uyum içindedir. Uyum özellikle yüksek enerjilerde çok daha iyidir. Deneysel sonuçlarda, 60 eV civarında görülen ani düşüş, iki-elektronlu süreçlerin aktivasyonu ile ilgilidir. Bu tür etkiler ne bizim çalışmamızda ne de TDCIS ve TDDFT çalışmalarında ele alınmamıştır.



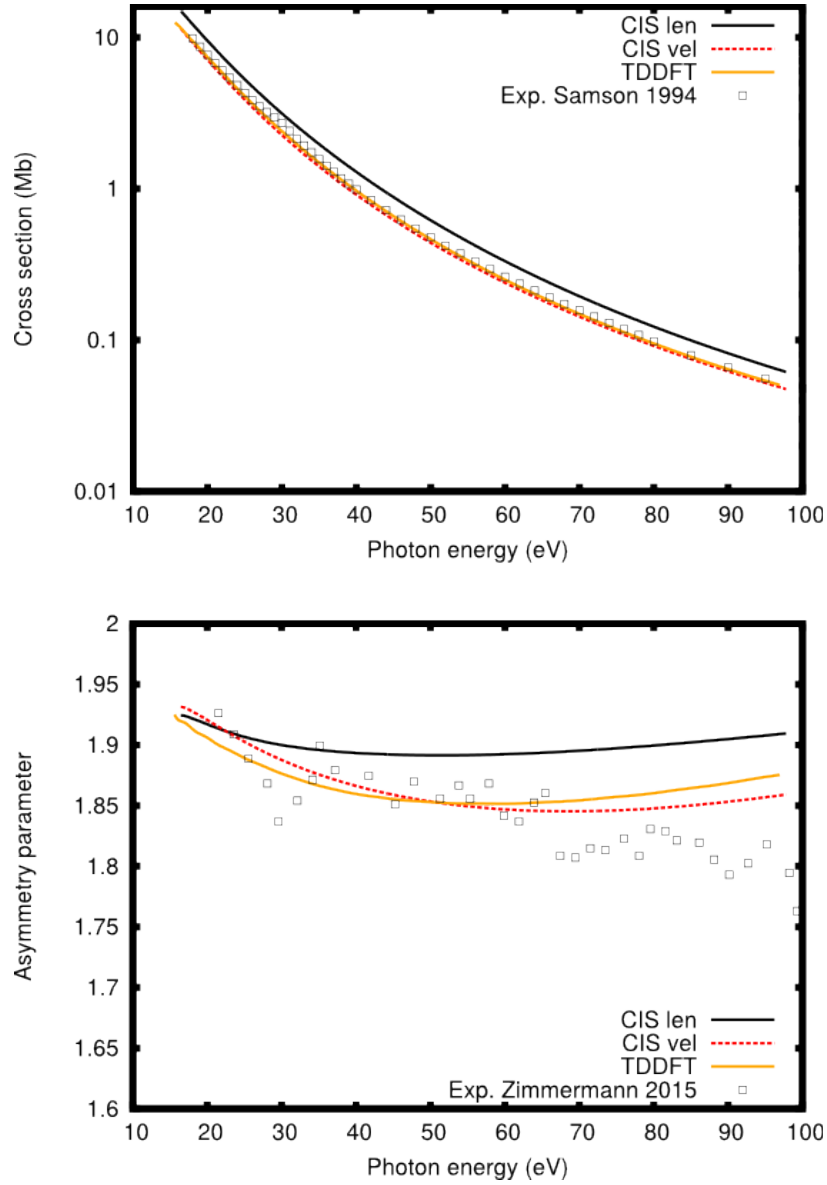
He sonuçları (Şekil 1) genel olarak deneysel sonuçlarla gayet iyi bir uyum içindedir. Özellikle CIS-len hesapları daha eski olan He sonuçlarıyla daha uyumludur. Bir kez daha uyum yüksek enerjilerde daha iyidir.

Şekil 2'de görülen Ar asimetri parametresi ve kesit alanı, deneysel verilerin Cooper minimumu (kesit alanda 50 eV civarında görülen düşüş) gibi genel özelliklerini iyi bir şekilde temsil etmektedir. Ayrıca CIS-vel değerleri asimetri parametresi ile örtüşmektedir. Fotoiyonlaşma kesit alanında ise düşük enerjilerde iyi bir uyum görülürken yüksek enerjilerde CIS-vel değerleri biraz yüksek kalmaktadır. Bu enerjilerde CIS-len daha iyi bir uyum göstermektedir.

## **9.2 H<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O ve etilenin valans fotoiyonlaşması**

H<sub>2</sub>, geliştirmiş olduğumuz bu metodoloji için çok iyi bir test durumu teşkil etmektedir. Moleküler potansiyelin küresel simetriye sahip olmaması farklı açısız momentum kanallarının eşleşmesine sebep olur. H<sub>2</sub> için B-spline bazında 10. mertebeye çıkılmıştır. Baz, 15 atomik birime (a.b.) kadar uzanan ve adım uzunluğu 0.25 a.b.olan radyal ağda (grid) bulunan düğümler üzerinde tanımlanmıştır. Maksimum  $l$  değeri 10 olarak alınmıştır. Sonuçlar Şekil 3'te görülebilir.

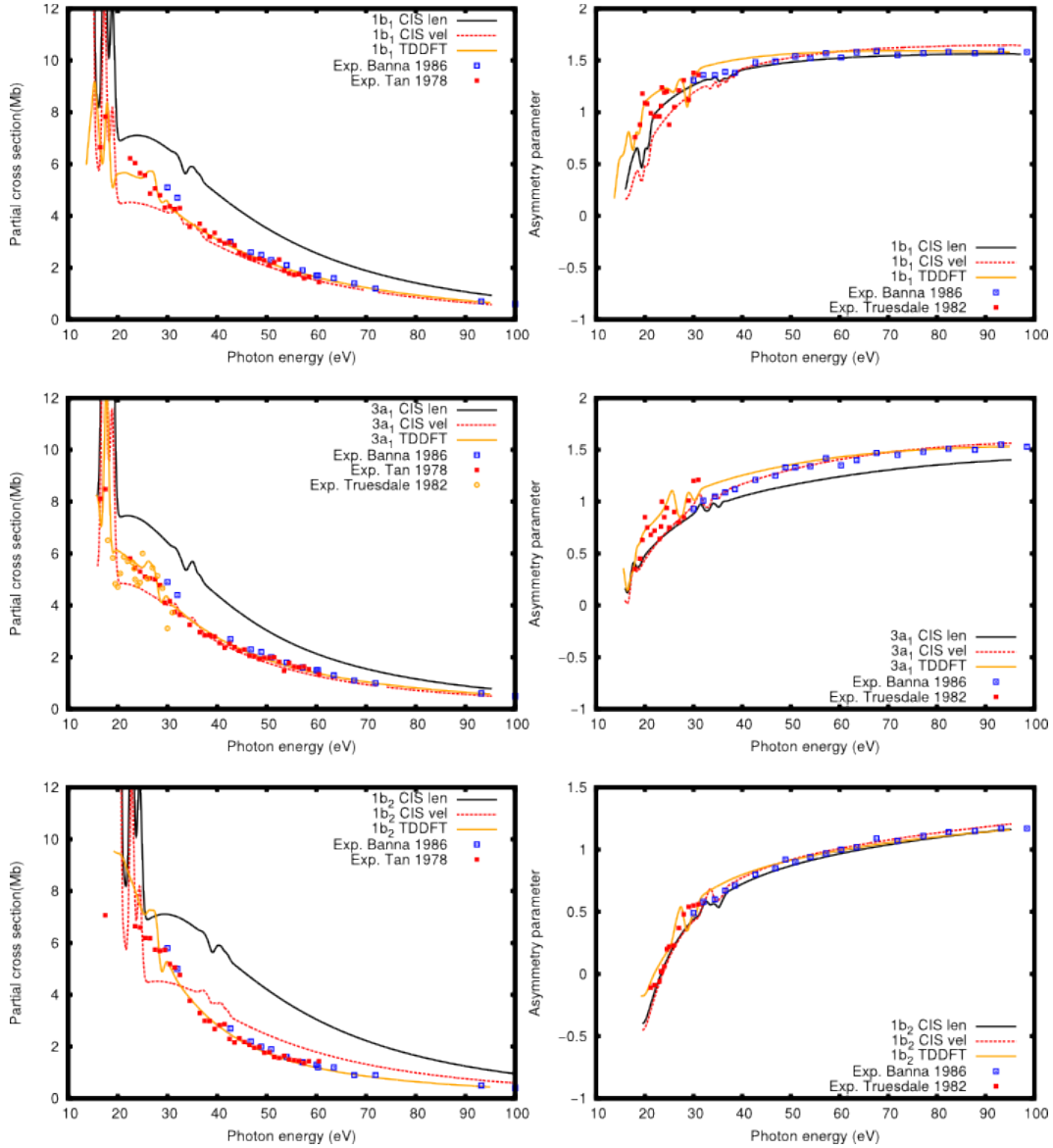




**Şekil 3: H<sub>2</sub>'nin kesit alanı (üst şekil) ve 1σ<sub>g</sub><sup>-1</sup> iyonlaşması için asimetri parametresi (alt şekil). Sonuçlar literatürle karşılaştırılmıştır [Samson ve Haddad (1994), Zimmermann v.d. (2015)].**

Şekil 3'te görülen H<sub>2</sub> CIS-vel kesit alan değerleri deney ile mükemmel uyum içindedir. Asimetri değerleri ise düşük enerjilerde daha uyumlu olup, yüksek enerjilerde yukarıda kalmaktadır. Ancak bu sorun TDDFT hesaplarında da mevcuttur.

H<sub>2</sub>O molekülünde sürekli kısmi dalgaların eşleşmesinin yanısıra, potansiyelin küresel olmamasından ileri gelen kanallararası eşleşme de görülmektedir. H<sub>2</sub>O için yapılan hesaplarda B-spline bazında 10. mertebeye çıkılmıştır. Baz, 20 atomik birime (a.b.) kadar uzanan ve adım uzunluğu 0.2 a.b.olan radyal ağda (grid) bulunan düğümler üzerinde tanımlanmıştır. Maksimum / değeri 6 olarak alınmıştır. Sonuçlar Şekil 4'te görülebilir.



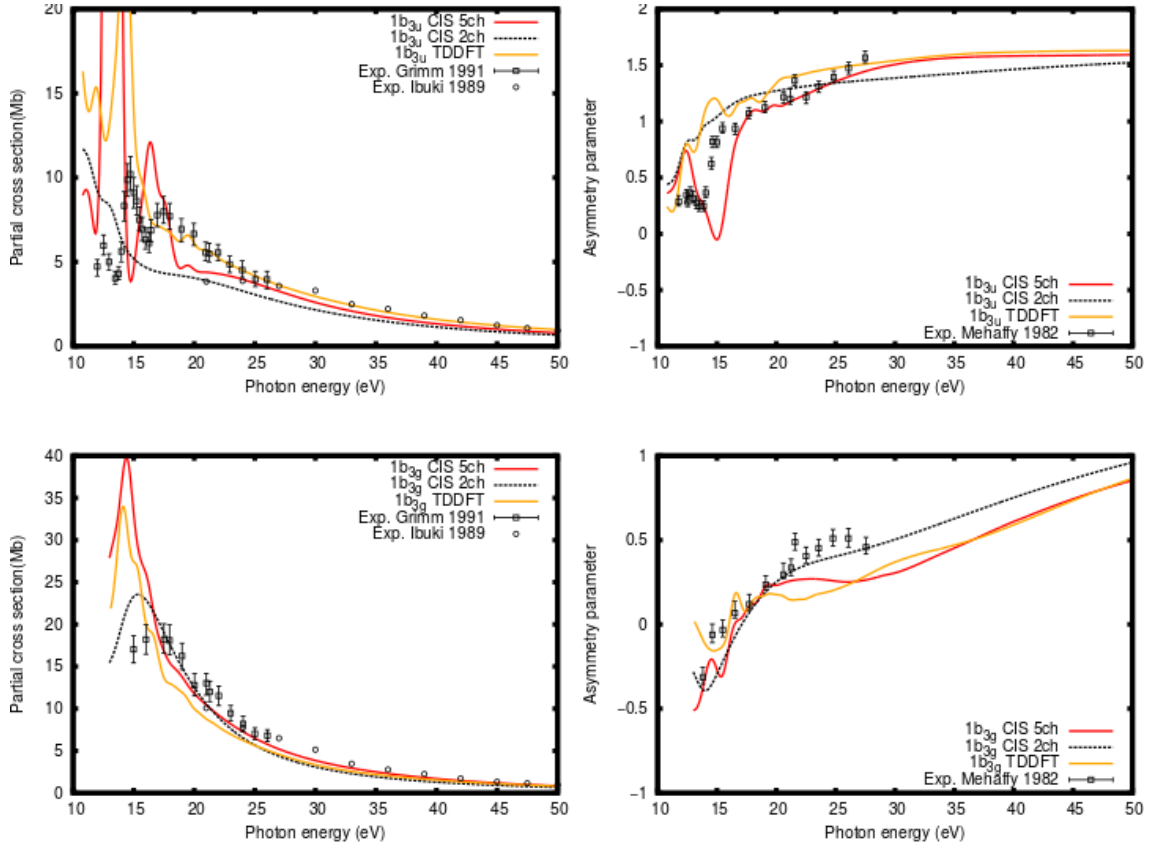
**Şekil 4:** H<sub>2</sub>O'nun kısmi kesit alanı (sol) asimetri parametresi (sağ). Yukarıdan aşağıya olmak üzere hesaplanan geçişler şöyledir: 1b<sub>1</sub><sup>-1</sup>(üst), 3a<sub>1</sub><sup>-1</sup>(orta) ve 1b<sub>2</sub><sup>-1</sup>(alt). Sonuçlar deneysel verilerle [Banna v.d. (1986), Tan v.d. (1978), Truesdale (1982)] karşılaştırılmıştır.

Şekil 4'te görülen çeşitli asimetri parametreleri ve kesit alanların deney ile uyumları oldukça iyidir. Özellikle CIS-vel yaklaşımı çok iyi sonuçlar vermektedir.

Son olarak etilen molekülü ele alınmıştır. Yukarıda verilen örneklere kıyasla etilen çok daha karmaşık bir moleküldür. Etilenin elektronik yapısı

$$KK(2a_g)^2(2b_{1u})^2(1b_{2u})^2(3a_g)^2(1b_{3g})^2(1b_{3u})^2(^1\Sigma_g^+)$$

şekindedir. Etilen için B-spline bazında 10. mertebeye çıkılmıştır. Baz, 20 atomik birime (a.b.) kadar uzanan ve adım uzunluğu 0.2 a.b.olan radyal ağda (grid) bulunan düğümler üzerinde tanımlanmıştır. Maksimum / değeri 18 olarak alınmıştır. Sonuçlar Şekil 5'te görülebilir. Tek merkezli açılımın orijinin C=C çift bağının ortasına yerleştirilmiştir.



**Şekil 5: Etilen için 5 kanallı ve 2 kanallı (sağ) kısmi kesit alanı (sol) ve asimetri parametresi. Üstte  $1b_{3u}^{-1}$  ve altta da  $1b_{3g}^{-1}$  iyonlaşmaları için sonuçlar görülmektedir. Sonuçlar deneysel verilerle karşılaştırılmıştır [Ibuki v.d. (1989), Mehafty v.d. (1982), Grimm v.d. (1991)].**

Etilen molekülü diğerlerine göre daha büyük olduğu için sürekli durumlar oluşturulurken daha dikkatli davranılmıştır. Kanallar arası eşleşmenin (coupling) etkisini adha iyi anlamak için iki çeşit hesap yapılmıştır. İlkinde iki (CIS 2ch) kanalın ( $1b_{3u}^{-1}$  ve  $1b_{3g}^{-1}$ ), ikincisinde ise beş (CIS 5ch) kanalın karışmasına izin verilmiştir. Bu kanallar, dipol operatörünün etkileşmesine izin verdiği tüm kanallara denk gelmektedir. Genel olarak CIS-vel daha iyi sonuçlar verdiği için Şekil 5'te CIS-len sonuçları gösterilmemiştir. CIS ve TDDFT sonuçlarında, eşik civarında görülen ve kaynağı öz-iyonlaşma olan kuvvetli salınımlar Gaussian fonksiyonlarıyla konvolusyon (convolution) yapılarak düzgünleştirilmiştir. Bu işlemi yapmamızın sebebi, sözü geçen salınımların deneysel verinin çözünürlüğü ile görülemez olmasıdır. Genel olarak 5 kanallı hesaplardan (çok olmasa da) iki kanallı hesaplara göre daha iyi sonuçlar alınmıştır. Ancak hem TDDFT hem de CIS sonuçları deney sonuçlarına göre birtakım farklar göstermektedir. Dolayısıyla deneysel sonuçların sağlıklı olup olmadıkları konusunda bir şüphe vardır. Sonuçların ayrıntılı tartışması eklediğimiz makale taslağında bulunabilir.

## 10. SONUÇ ve TARTIŞMA

Bu projede fotoiyonlaşmada, CC yaklaşımının küçük ve orta ölçekli sistemlere uygulanması için genel bir algoritmanın ilk kısmı tamamlanmıştır. Teorik altyapı hazırlanmış, kod geliştirilmiş, paralelleştirilmiş ve pek çok sisteme uygulanmıştır. Sonuçlar hem deneysel hem de önceki teorik sonuçlarla uygun olduğu için tatmin edicidir. Geliştirilen metod, TDDFT (zamana bağlı yük yoğunluğu fonksiyoneli teorisi) metodunun kullanılmayacağı büyüklükteki sistemlere uygulanacak bir alternatif olabilir. Sonuçların tartışması bulgular bölümünde yapılmıştır.

Bundan sonra yapılacak çalışmalarda OCE bazlarının daha büyük sistemlere uyarlanması hedef alınacaktır. Bunun yapılabilmesi için tek merkezli iki elektron integralleri yerine, merkez dışı integrallerin kullanılması gereklidir. Bunun için yeni algoritmaların geliştirme işlemine başlanmıştır.

Bundan sonra yapılacak çalışmalardan bir başkası da korelasyonun daha yüksek olduğu büyük sistemler için gerekli olan 3 parçalı yoğunluk matrislerinin elde edilmesidir.

Bu çalışmaların devam edebilmesi için yaz döneminde Dr Hande Toffoli İtalya'da partnerlerle beraber zaman geçirecektir.

## 11. KAYNAKLAR

Bachau, H.; Cormier, E.; Declewa, P.; Hansen, J. E.; Mart\_\_n, F. Applications of B-splines in atomic and molecular physics. Reports on Progress in Physics 2001, 64, 1815.

Banna, M. S.; McQuaide, B. H.; Malutzki, R.; Schmidt, V. The photoelectron spectrum of water in the 30 to 140 eV photon energy range. The Journal of Chemical Physics 1986, 84, 4739-4744.

Becker, U.; Shirley, D. A. Threshold Behaviour and Resonances in the Photoionization of Atoms and Molecules. Physica Scripta 1990, 1990, 56.

Brage, T.; Fischer, C. F.; Miecznik, G. Non-variational, spline-Galerkin calculations of resonance positions and widths, and photodetachment and photo-ionization cross sections for H - and He. Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics 1992, 25, 5289.

Cacelli, I.; Carravetta, V.; Rizzo, A.; Moccia, R. The calculation of photoionisation cross sections of simple polyatomic molecules by L2 methods. Physics Reports 1991, 205, 283-351.



Carlson, T. A. Photoelectron and Auger Spectroscopy; New York: Plenum Press, 1975.

Chan, W. F.; Cooper, G.; Brion, C. E. Absolute optical oscillator strengths for the electronic excitation of atoms at high resolution: Experimental methods and measurements for helium. *Phys. Rev. A* 1991, 44, 186-204.

Chan, W. F.; Cooper, G.; Guo, X.; Brion, C. E. Absolute optical oscillator strengths for the electronic excitation of atoms at high resolution. II. The photoabsorption of neon. *Phys. Rev. A* 1992, 45, 1420-1433.

Dehmer, J. ANGULAR DISTRIBUTIONS OF PHOTOELECTRONS AND NON-THERMAL PHOTOIONS FROM ATOMS AND MOLECULES. *Journal de Physique Colloques* 1978, 39, C4-42-C4-50.

Grimm, F.; Whitley, T.; Keller, P.; Taylor, J. Absolute partial photoionization cross sections of ethylene. *Chemical Physics* 1991, 154, 303-309.

Hochstuhl, D.; Bonitz, M. Time-dependent restricted-active-space configuration-interaction method for the photoionization of many-electron atoms. *Phys. Rev. A* 2012, 86, 053424.

Hüfner, S. Photoelectron Spectroscopy, Principles and Applications, 3rd edition; Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg-New York, 2003.

Ibuki, T.; Cooper, G.; Brion, C. Absolute dipole oscillator strengths for photoabsorption and the molecular and dissociative photoionization of ethylene. *Chemical Physics* 1989, 129, 295-309.

Lucchese, R. R.; Takatsuka, K.; McKoy, V. Applications of the Schwinger variational principle to electron-molecule collisions and molecular photoionization. *Physics Reports* 1986, 131, 147-221.

Martin, F. Ionization and dissociation using B-splines: photoionization of the hydrogen molecule. *Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics* 1999, 32, R197.

McCurdy, C. W.; Rescigno, T. N. Collisions of electrons with polyatomic molecules: Electron-methane scattering by the complex Kohn variational method. *Phys. Rev. A* 1989, 39, 4487-4493.

Mehaffy, D.; Keller, P. R.; Taylor, J. W.; Carlson, T. A.; Krause, M. O.; Grimm, F. A.; Jr., J. D. A. Angle-resolved photoelectron spectra of ethylene as a function of photon energy using synchrotron radiation. *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena* 1982, 26, 213-221.

Montuoro, R.; Moccia, R. Photoionization cross sections calculation with mixed fL2g basis set: STOs plus B-Splines. Results for N<sub>2</sub> and C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> by KM-RPA method. *Chemical Physics* 2003, 293, 281-308.

Reinert, F.; Hüfner, S. Photoemission spectroscopy from early days to recent applications. *New Journal of Physics* 2005, 7, 97.

Rescigno, T. N. , A. E. O., McCurdy, C. W.; Lengfield, B. H. Computational Methods for Electron- Molecule Collisions; Springer Science + Business Media, New York, 1995.

Samson, J. A. R.; He, Z. X.; Yin, L.; Haddad, G. N. Precision measurements of the absolute photoionization cross sections of He. *Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics* 1994, 27, 887.



Samson, J. A. R.; Haddad, G. N. Total photoabsorption cross sections of H<sub>2</sub> from 18 to 113 eV. *J. Opt. Soc. Am. B* 1994, 11, 277-279.

Samson, J.; Stolte, W. Precision measurements of the total photoionization cross-sections of He, Ne, Ar, Kr, and Xe. *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena* 2002, 123, 265-276.

Schartner, K. H.; Magel, B.; Mobus, B.; Schmoranzler, H.; Wildberger, M. The Ne 2s photoionization cross section between threshold and 51 eV. *Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics* 1990, 23, L527.

Schneider, B. I.; Rescigno, T. N. Complex Kohn variational method: Application to low-energy electron molecule collisions. *Phys. Rev. A* 1988, 37, 3749-3754.

Stratmann, R. E.; Lucchese, R. R. Resonances and the effects of interchannel coupling in the photoionization of CS<sub>2</sub>. *The Journal of Chemical Physics* 1992, 97, 6384-6395.

Stratmann, R. E.; Zurales, R. W.; Lucchese, R. R. Multipletspecific multichannel electron correlation effects in the photoionization of NO. *The Journal of Chemical Physics* 1996, 104, 8989-9000.

Tan, K.; Brion, C.; der Leeuw, P. V.; van der Wiel, M. Absolute oscillator strengths (1060 eV) for the photoabsorption, photoionisation and fragmentation of fH<sub>2</sub>O<sub>g</sub>. *Chemical Physics* 1978, 29, 299-309.

Toffoli, D.; Lucchese, R. R. Near threshold photoionization of the ground and first excited states of C<sub>2</sub>. *The Journal of Chemical Physics* 2004, 120, 6010-6018.

Toffoli, D.; Lucchese, R. R.; Lebeck, M.; Houver, J. C.; Dowek, D. Molecular frame and recoil frame photoelectron angular distributions from dissociative photoionization of NO<sub>2</sub>. *The Journal of Chemical Physics* 2007, 126 .

Truesdale, C. M.; Southworth, S.; Kobrin, P. H.; Lindle, D. W.; Thornton, G.; Shirley, D. A. Photoelectron angular distributions of H<sub>2</sub>O. *The Journal of Chemical Physics* 1982, 76, 860-865.

van Leeuwen, R.; Baerends, E. J. Exchange-correlation potential with correct asymptotic behavior. *Phys. Rev. A* 1994, 49, 2421-2431.

Wu, G.; Hockett, P.; Stolow, A. Time-resolved photoelectron spectroscopy: from wavepackets to observables. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2011, 13, 18447-18467.

Zimmermann, B.; McKoy, V.; Southworth, S. H.; Kanter, E. P.; Krassig, B.; Wehlitz, R. Dipole and nondipole photoionization of molecular hydrogen. *Phys. Rev. A* 2015, 91, 053410.



**TÜBİTAK**  
**PROJE ÖZET BİLGİ FORMU**

Proje Yürütücüsü:	Doç. Dr. HANDE TOFFOLİ
Proje No:	113F377
Proje Başlığı:	Fotoiyonizasyonda Çok-Elektronlu Süreçlerin Teorik Olarak İncelenmesi
Proje Türü:	Uluslararası
Proje Süresi:	24
Araştırmacılar:	
Danışmanlar:	DANIELE TOFFOLİ (Yurt Dışı)
Projenin Yürütüldüğü Kuruluş ve Adresi:	ORTA DOĞU TEKNİK Ü. FEN-EDEBİYAT F. FİZİK B.
Projenin Başlangıç ve Bitiş Tarihleri:	15/04/2014 - 15/04/2016
Onaylanan Bütçe:	5800.0
Harcanan Bütçe:	1032.0
Öz:	<p>Bu raporda, projemizin konusu olan fotoiyonlaşma süreçlerinde çeşitli önemli özelliklerin hesaplanması için gerekli olan ve sürekli spektrumda tanımlanmış bir enerjiye denk gelen saçılma dalga fonksiyonlarının inşa edilmesi için geliştirilen çok-kanallı, least-squares metodu ayrıntılarıyla anlatılmaktadır. Bu algoritmanın detaylı bir şekilde test edilmesini sağlamak için bir close-coupling (CC) implementasyonu yapılmış ve MPI kullanılarak paralelleştirilmiştir. Metotta hedef durumlar configuration interaction singles (CIS) yaklaşımı kullanarak tanımlanmıştır. Metod, başlangıç olarak, ortonormal bir orbital setine ihtiyaç duymaktadır. Bu orbitaller MOLPRO gibi birçok yaygın kuantum kimyası paketinden elde edilebilir. Başlangıç orbitallerinin elde edilmesini takiben, tek merkezli açılım (OCE) baz fonksiyonları kullanılarak süreç sonucunda serbest kalan fotoelektronun dalga fonksiyonunun açılımı yapılır. Bizim çalışmamızda kullanılan baz fonksiyonları radyal B-spline'lar ile simetri-adapte açılmal fonksiyonların çarpımıdır. Bu yaklaşımın doğruluğu test edebilmek için He, Ne, Ar, He, H<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O ve etilen gibi küçük ve orta ölçekli sistemlerde fotoiyonlaşma kesit alanı ve küresel simetri olmadığı durumlarda asimetri parametresi hesaplanmıştır. Sonuçlar hem deneysel hem de daha önce yapılmış zamana bağlı yük yoğunluğu fonksiyoneli (TDDFT) hesaplarıyla çok iyi bir uyum içindedir. Metodumuzun test ve paralelleştirme işlemleri devam etmektedir. Bundan sonra atılacak adım, daha da büyük sistemlerin incelenebilmesi için gerekli olan merkez-dışı (OCE ötesi) iki-elektron integrallerinin hesaplanmasıdır. Bunun yapılabilmesi için ise algoritmanın yeni baştan düşünülmesi gerekmektedir.</p>
Anahtar Kelimeler:	Fotiyonlaşma, close-coupling, Galaerkin yaklaşımı, asimetri parametresi, saçılma kesit alanı
Fikri Ürün Bildirim Formu Sunuldu Mu?:	Hayır