

T.C.
MARMARA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**ATOMİK HEDEFLERDEN YÜKSEK-MERTEBELİ HARMONİK
ÜRETİMDE VERİM ARTTIRILMASI: İKİ RENK SÜRÜMÜ,
GÜRÜLTÜ ve UYARILMA ETKİLERİ, KARBOKSİL ASİT
DİMERLERİNİN AYRIŞMA REAKSİYON DİNAMİKLERİ**

İlhan YAVUZ

DOKTORA TEZİ
FİZİK ANABİLİM DALI
FİZİK PROGRAMI

DANIŞMAN
Prof. Dr. Zikri ALTUN

İSTANBUL 2012

T.C.
MARMARA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**ATOMİK HEDEFLERDEN YÜKSEK-MERTEBELİ HARMONİK
ÜRETİMDE VERİM ARTTIRILMASI: İKİ RENK SÜRÜMÜ,
GÜRÜLTÜ ve UYARILMA ETKİLERİ, KARBOKSİL ASİT
DİMERLERİNİN AYRIŞMA REAKSİYON DİNAMİKLERİ**

İlhan YAVUZ
(141201420060036)

DOKTORA TEZİ
FİZİK ANABİLİM DALI
FİZİK PROGRAMI

DANIŞMAN
Prof. Dr. Zikri ALTUN

İSTANBUL 2012

TEŞEKKÜR

Doktora eğitimim boyunca ilminden faydalandığım, yanında çalışmaktan onur ve gurur duyduğum ve ayrıca tecrübelerinden yararlanırken göstermiş olduğu hoşgörü ve sabırdan dolayı değerli hocam Prof. Dr. Zikri ALTUN'a; bu tezin büyük bir kısmının oluşturulmasındaki cesaret verici yaklaşımlarından, gösterdikleri özveriden ve yardımlarından dolayı Dr. Türker TOPÇU ve Prof. Dr. Carl TRINDLE'a; tezin bir çok aşamasında yanımda olan ve ailemden biriymiş gibi desteklerini esirgemeyen Muhammet Arucu, Dr. Erdi A. Bleda, Vedat Karakaş ve Yrd. Doç. Dr. Ayşe YUMAK'a; Benim her zaman yanımda olan, benden maddi ve manevi yardımlarını esirgemeyen anne ve babama sonsuz minnet ve şükranlarımı sunarım. Doktora eğitimim süresince yetişmemde emeği geçen bütün hocalarıma şükranlarımı arz ederim.

Son olarak, doktora eğitimim süresince hep arkamda olan, büyük sabır ve özveri gösteren ve sonsuz desteğini hiç bir zaman esirgemeyen sevgili eşim Güher YAVUZ'a teşekkür ederim.

Oğlum Uğur'a...

Haziran, 2012

İlhan YAVUZ

İÇİNDEKİLER

	SAYFA
TEŞEKKÜR	I
İÇİNDEKİLER	II
ÖZET	IV
ABSTRACT	VI
YENİLİK BEYANI.....	VIII
SEMBOLLER	X
KISALTMALAR	XIII
ŞEKİLLER	XV
TABLolar	XXI
I. GİRİŞ ve AMAÇ	1
I. 1. 1. Tek Foton İyonlaşması	2
I. 1. 2. Çok Fotonlu İyonlaşma (MPI)	3
I. 1. 3. Eşik Üstü İyonlaşma (ATI)	4
I. 1. 4. Tünel İyonlaşması (TI)	5
I. 2. YARI-KLASİK HHG MODELİ	7
I. 3. KARBOKSİLİK ASİT DİMERLERİ ve AYRIŞMA DİNAMİKLERİ	12
II. TEORİ.....	14
II. 1. GÜÇLÜ LAZER ALANLARI İLE ETKİLEŞEN ATOMLAR.....	14
II. 1. 1. Cayley-Cranck-Nicholson (CCN) Yöntemi.....	16
II. 1. 2. Peaceman-Rachford (PR) Yöntemi	19
II. 2. YOĞUNLUK FONKSİYONELİ TEORİSİ (DFT)	28
II. 2. 1. Yoğunluk Fonksiyonu Kavramı.....	29
II. 2. 2. Hohenberg-Kohn Teoremi	32
II. 2. 3. Kohn-Sham Teorisi.....	35
II. 3. <i>ab initio</i> MOLEKÜLER DİNAMİK (AIMD) YÖNTEMLERİ	42

II. 3. 1. Ehrenfest Moleküler Dinamik.....	47
II. 3. 2. Born-Oppenheimer Moleküler Dinamiği (BOMD).....	48
II. 3. 3. Car-Parrinello Moleküler Dinamiği (CPMD).....	50
II. 3. 4. Düzlem Dalga Taban Kümeleri	53
II. 3. 5. Hedeflenmiş Car-Parrinello Moleküler Dinamiği (T-CPMD).....	55
III. SONUÇLAR ve DEĞERLENDİRME	58
III. 1. YÜKSEK HARMONİK ÜRETİMDE VERİM ARTIŞI	58
III. 2. İKİ-RENK SÜRÜMÜ ve UYARILMA ETKİLERİ ile HHG	
VERİMİNİN ARTTIRILMASI.....	62
III. 2. 1. Yöntem	64
III. 2. 2. Sonuçlar.....	66
III. 3 GÜRÜLTÜ ETKİSİ ile HHG VERİMİNİN ARTTIRILMASI.....	75
III. 3. 1. Teori: Tek-Boyutta Gürültü Katkılı Lazer-Atom Etkileşmesi	77
III. 3. 2. Gürültünün iyonlaşma ve HHG verimi üzerindeki etkisi.....	83
III. 3. 3. Gürültü varlığında Otto Saniyeli Atma üretimi.....	100
III. 4. KARBOKSİLİK ASİT DİMERLERİNİN AYRIŞMA	
DİNAMİKLERİ	105
III. 4. 1. Kısmi Ayrışma Kanalları	110
III. 4. 1. 1. II->III Geçişİ	111
III. 4. 1. 2. II->V Geçişİ.....	119
KAYNAKLAR.....	125
EKLER.....	134
ÖZGEÇMİŞ.....	141

ÖZET

ATOMİK HEDEFLERDEN YÜKSEK-MERTEBELİ HARMONİK ÜRETİMDE VERİM ARTTIRILMASI: İKİ RENK SÜRÜMÜ, GÜRÜLTÜ ve UYARILMA ETKİLERİ, KARBOKSİL ASİT DİMERLERİNİN AYRIŞMA REAKSİYON DİNAMİKLERİ

Tezin ilk kısmında, temel lazer alanına ilave renk eklenmesinin yüksek-mertebeli harmonik verimin nasıl etkileneceği araştırılmış ve verim artışı için ilave edilen renkte olması gerekli karakteristik parametreler belirlenmiştir. Lazer alanı ile etkileşen atom veya iyonundan, yüksek-mertebeli harmonik üretimin kaynağı olarak bakılabilecek elektronun hangi süreçlerle iyonlaştığı detaylı şekilde araştırılmış ve tünelleme yolu ile iyonlaşmanın baskın olması için gerekli karakteristik parametreler belirlenmiştir. İkinci bir renk ilavesi ile HHG veriminin nasıl artırılacağı incelenmiş ve ikinci rengin rezonans frekansına yakın frekanslarda olmasının HHG veriminde gözlenebilir artışlara neden olduğu belirlenmiştir. Gürültü katkısının HHG sürecini nasıl etkilediği incelenmiş ve HHG veriminde dramatik sayılabacak artışlar elde edebilmek için gürültü genliği seçimine yönelik kriterler oluşturulmuştur. Hem ilave renk hem de gürültü katkılı lazer alanları ile hareketlendirilen iyonlaşmış elektronun dinamiği zamana bağlı lineer-olmayan Schrödinger Dalga denklemi ile modellenmiştir. Zamana-bağlı Schrödinger Dalga denkleminin çözümleri lazer alanı için seçilen farklı iki taşıyıcı-zarf-fazı (CEP) için yapılmıştır. Hesaplamalarımız gürültü katkılı lazer alanında elde edilen HHG veriminin saf lazer alanından elde edilen HHG verimi ile kıyaslandığında 45 kat daha yüksek olduğunu göstermiştir. HHG spektrumunun cut-off civarında uygun spektral pencere fonksiyonu yardımıyla seçilen harmoniklerden otto-saniyeli atma üretilmiştir. Bu üretim hem saf lazer alanında, hem de gürültü katkılı lazer alanında yapılmıştır. Gürültü katkısının şiddeti 10^4 mertebesi gibi çok büyük bir oranda arttırdığı gözlenmiştir.

Tezin ikinci kısmında ise, formik asit dimerlerinin yapıları ve ayrışım dinamikleri hem DFT ve Kompozit gibi *ab initio* kuantum kimyası yöntemlerle hem

de hedeflenmiş Car-Parinello Moleküler dinamik yöntemler çerçevesinde araştırılmıştır. Kararlı siklik simetriye sahip formik asit dimerinde iki güçlü hidrojen bağı mevcuttur. Deneysel çalışmalar, bu bağlardan birinin kırılması ile farklı geometrik yapılarda yeni izomerler oluşabileceğini ima etmektedir. Ancak, gerçek yapılara yönelik her hangi bir bilgi verilememektedir. Tezimizde bu izomerlerden 9 tanesi enerjetik bakımdan araştırılmış ve ikisinin ölçülebilir ömürlü olabilecekleri doğrultusunda bulgular elde edilmiştir. Ayrıca *ab initio* simülasyon sonuçları ile moleküler dinamik sonuçlarının uyumlu olduğu da belirlenmiştir.

Haziran, 2012

İlhan YAVUZ

ABSTRACT

HIGH-ORDER HARMONIC GENERATION FROM ATOMIC GAS TARGETS: TWO-COLOR, NOISE and EXCITATION EFFECTS, DISSOCIATION REACTION DYNAMICS of CARBOXYLIC ACID DIMERS

In the first part of the thesis, we investigated the effect of the second color, combined with the fundamental laser field, on the high-order harmonic generation (HHG) yield and determined the characteristic parameters of the second color needed to enhance HHG yield. We deeply studied the possible ionization dynamics of the electron along with the interaction of the laser field with atom or ion, which is the source for the generation of high-order harmonics, and determined the characteristic parameters needed to drive ionization via tunneling process. The enhancement in the HHG yield, resulting from two-color driving, is studied and determined that if the second color is selected near the resonance frequency, an observable increase HHG yield can be obtained. The effect of noise addition on the HHG process is examined and the conditions needed for a near-dramatic enhancement in the HHG yield is created. The driven electron dynamics either from two-color or noise addition is modeled by time-dependent non-linear Schrödinger equation. The solutions of the time-dependent Schrödinger equation is performed for two different carrier-envelope-phase (CEP) values. Our calculations showed that the HHG yield, obtained from the combination of laser field and noise, can be enhanced by a factor of 45 comparing with the laser field alone. Using a spectral window function that embraces the cut-off region of the HHG spectrum, an isolated attosecond pulse is generated. This calculation is performed for both pure laser field and combined laser-noise field. We observed that the intensity of the generated pulse is increased on the order of 10^4 with the addition of noise to the laser field.

In the second part of the thesis, the structures and the dissociation dynamics of formic acid dimers is investigated using both *ab initio* methods, such as, DFT and

compose methods and Targeted Car-Parinello Molecular Dynamics simulations. There are two strong hydrogen bonds in the most stable formic acid dimer, which has the cyclic symmetry. Experimental studies have implied that, different and less stable intermediate structures could be formed by breaking one of the hydrogen bonds. However, no clear information could be offered on their actual forms. In this thesis 9 of these possible isomers are investigated energetically and determined that two of these intermediate forms are accessible. Furthermore, the agreement between the *ab initio* methods and molecular dynamics simulations are put forth.

June, 2012

Ilhan YAVUZ

YENİLİK BEYANI

ATOMİK HEDEFLERDEN YÜKSEK-MERTEBELİ HARMONİK ÜRETİMDE VERİM ARTTIRILMASI: İKİ RENK SÜRÜMÜ, GÜRÜLTÜ ve UYARILMA ETKİLERİ, KARBOKSİL ASİT DİMERLERİNİN AYRIŞMA REAKSİYON DİNAMİKLERİ

Yüksek mertebeli harmonik üretimi temel ve pratik değeri bakımından gittikçe artan oranda araştırma konusu olmaya devam etmektedir. Biz bu tezimizde yüksek şiddete sahip gürültü katkılı femtosaniyeli lazer alanı ile etkileştirilen farklı türden atom ve iyonlardan oluşan gazlardan elde edilen yüksek mertebeli harmonik üretim sürecini inceledik. Temel lazer alanına farklı şiddet ve frekansta ikinci bir rengin eklenmesinden elde edilebilecek yüksek-mertebeli harmonik verimin nasıl etkilendiği sistematik bir şekilde farklı türden gazlar için araştırılmış ve, verim artışı için, ilave renkte olması gerekli karakteristik özellikler net bir şekilde ortaya konmuştur. Harmonik verimin lazer alanına ilave edilen gürültü katkı oranına göre değişimi sistematik olarak ilk defa bu tezde incelenmiştir. Yapılan simülasyonlar, gürültü katkısı ile iyonlaşma sürecinin büyük oranda kolaylaştığını ve harmonik verimin dramatik bir şekilde arttığını net bir şekilde ortaya koymaktadır. Gürültü etkisinin dalga paketinin zamanla değişip gelişmesi üzerindeki etkisi ilk defa bu tezde sistematik olarak karşılaştırılmalı bir şekilde incelenmiş ve stokastik rezonans olayının dalga paketi ve bağlı enerji seviyeleri üzerindeki etkileri net bir şekilde gözlenmiştir. Tezimizin diğer önemli bir katkısı da papyon şeklinde nano yapılar civarında plazmon alan etkisi ile yüksek mertebeli harmonik üretimin verimindeki değişimin gözlenmesi ve ottosaniyeli atma üretimi ile ilgilidir. Yaptığımız simülasyon sonuçlarının analizlerinden plazmondon kaynaklanan dinamik alanın adeta gürültü etkisi gibi iyonlaşma sürecini kolaylaştırarak verimi çok büyük oranda arttırdığını belirledik.

Tezimizde yapılan oldukça yeni bir çalışma da hedeflenmiş Car-Parrinello moleküler dinamik yöntemi ile formik asit dimerlerinin ayrışma süreçlerinde oluşan

ölçülebilir ömre sahip ara ürünlerin neler olabileceğinin ve en kararlı yapıdan bu ara yapılara dönüşümü sağlayan dinamik süreçlerin belirlenmesidir. Simülasyonlarımız, en kararlı siklik simetriye sahip formik asit dimerinin ayrışım sürecinde, detayları tezin ilgili bölümünde verilen, ölçülebilir ömre sahip iki farklı türün oluştuğunu çok açık bir şekilde ortaya koymuştur. Kısa ömürlü bu kararlı hallerin varlığı serbest enerji profillerinden de açıkça gözlenmektedir.

Haziran, 2012

Prof. Dr. Zikri ALTUN

İlhan YAVUZ

SEMBOL LİSTESİ

q	: Harmonik Mertebe
E_{maks}	: Elektronun maksimum kinetik enerjisi
I_p	: İyonlaşma Potansiyeli
U_p	: Ponderomotif Potansiyel
E_0	: Lazer elektrik alan genliği
I	: Lazer alan şiddeti
E_{kin}	: Elektronun kinetik enerjisi
n	: Foton sayısı
γ	: Keldsyh parametresi
$\psi(\vec{r}, t)$	: Aktif elektronun zamana-bağlı hal fonksiyonu
$P(\omega)$	: Işıma gücü
$d(t)$	: Zamana-bağlı dipol
$a(t)$	: Zamana-bağlı dipol ivmelenmesi
$\hat{H}(\vec{r}, t)$	: Zamana-bağlı toplam Hamiltoniyen
$\hat{U}(t', t)$	: Zaman gelişim işlemcisi
$\hat{T}$	: Zaman sıralama işlemcisi
δt	: Zaman adımı
δr	: Radyal grid aralığı
δx	: Tek boyutta grid aralığı
$W(\vec{r}, t)$	: Zamana-bağlı etkileşme potansiyeli
S	: Klasik Aksiyon
δ	: Varyasyon
$\hat{L}$	: Yörünge açısal momentum işlemcisi
l	: Yörünge açısal momentum kuantum sayısı

m_l	: Manyetik kuantum sayısı
$Y_l^{m_l}(\theta, \phi)$	: Küresel Harmonikler
L	: Maksimum açısal momentum kuantum sayısı
$R_{ij}(t)$	: Kesikli halde, zamana-bağılı radyal hal fonksiyonu
$\rho(\vec{r})$	: Elektron yoğunluk fonksiyonu
$\vec{R}_I$	: Çekirdek konumu
$E[\rho]$	: Kohn-Sham yaklaşımında toplam enerji fonksiyoneli
$T[\rho]$	: Kinetik enerji fonksiyoneli
$V_{ext}[\rho]$	: Harici potansiyel fonksiyoneli
$V_{ee}[\rho]$	: Elektron-elektron etkileşmesine ait fonksiyonel
$V_{ee}^{klas.-olm.}[\rho]$	: Klasik karşılığı olmayan, e-e etkileşmesine ait fonksiyonel
$\phi_i(\vec{r})$	: Kohn-Sham yaklaşımında tek-elektron orbitalleri
Ψ_{SD}	: Slater Determinantı
$E_{xc}[\rho]$	: Değiş-tokuş, korelasyon fonksiyoneli
S_{ij}	: Örtüşüm matrisi
F_{ij}	: Fock matrisi
Φ_{BO}	: Born-Oppenheimer yaklaşımında zamana-bağılı hal fonksiyonu
$\hat{H}_e$	: Toplam elektronik Hamiltoniyen
Ψ_0	: Taban hale atı toplam hal fonksiyonu
$\vec{F}_R$	: Hellmann-Feynman kuvvetleri
Λ_{ij}	: Lagrange çarpanları
$\mathcal{L}$	: Lagrangiyen
μ	: Hayali kütle
$\vec{G}$	: Ters örgü vektörü
E_{cut}	: cut-off kinetik enerjisi
Ω	: Molekülün yerleştirildiği kutunun hacmi
N_{PW}	: Maksimum düzlem-dalga terimi sayısı
$D(\vec{x})$	: Kısıtlanmış mesafe

ΔF	: Serbest enerji değişimi
$M(x)$	: Maske fonksiyonu
$f(t)$	: Zamana-bağlı zarf fonksiyonu
T	: Lazer atmasının periyodu
$N(t)$	: Gürültü alanı
$P(t)$	: Zamana-bağlı iyonlaşma ihtimali
P_C	: Yakınsamış iyonlaşma ihtimali
ϕ_{CEP}	: Taşıyıcı zarf fazı
κ	: Gürültü genliği
κ / E_0	: Gürültü-lazer genlik oranı
η	: Güçlendirme �arpanı

KISALTMALAR

AIMD	: <i>ab initio</i> Moleküler Dinamik (<i>ab initio</i> Molecular Dynamics)
ATI	: Eşit Üstü İyonlaşma (Above Threshold Ionization)
B3LYP	: 3 Parametrelili Becke88 değiş-tokuşlu, LYP ve VWN korelasyonlu melez DFT fonksiyoneli
BLYP	: Becke88 değiş-tokuşlu, LYP ve VWN korelasyonlu saf DFT fonksiyoneli
BOMD	: Born-Oppenheimer Moleküler Dinamiği (Born-Oppenheimer Molecular Dynamics)
CBS-QB3	: Kompozit Tamamlanmış Taban Kümesi yöntemi (Composite Complete Basis Set Method)
CCN	: Cayley-Crank-Nicholson
CCSD	: Coupled-Cluster Singles and Doubles
CEP	: Taşıyıcı Zarf Fazı (Carrier Envelope Phase)
CPMD	: Car-Parrinello Moleküler Dinamiği (Car-Parrinello Molecular Dynamics)
DFT	: Yoğunluk Fonksiyoneli Teorisi (Density Functional Theory)
FAD	: Formik Asit Dimeri (Formic Acid Dimer)
FAD	: Formik Asit Monomeri (Formic Acid Monomer)
FF	: Kuvvet Alanları (Force Fields)
FTIR	: Fourier Dönüşümlü Kızıl Ötesi (Fourier Transformed Infrared)
G2	: Gaussian-2
HF	: Hartree-Fock
HHG	: Yüksek-mertebeli Harmonik Üretim (High-order Harmonic Generation)
HK	: Hohenberg-Kohn
IVR	: Moleküller arası titreşimsel gevşeme (Intramolecular Vibrational Relaxation)
KS	: Kohn-Sham
LDA	: Yerel Yoğunluk Yaklaşımı (Local Density Approximation)

MD	: Moleküler Dinamik (Molecular Dynamics)
MEP	: Minimum Enerji Yolu (Minimum Energy Path)
MP2	: 2. Mertebe Møller-Plesset Yöntemi (2nd –order Møller Plesset)
MPI	: Çok fotonlu İyonlaşma (Multi-photon Ionization)
PBE	: Perdew, Burke ve Ernzerhof gradyant düzeltmeli korelasyon fonksiyoneli (Gradient-corrected correlation functional of Perdew, Burke and Ernzerhof)
PR	: Peaceman-Rachford
PW	: Düzlem Dalga (Plane Wave)
Ry	: Rydberg enerji birimi
SAE	: Tek-aktif elektron yaklaşımı (Single-active electron approximation)
SCF	: Öz-uyumlu alanlar (Self-Consistent Fields)
SR	: Stokastik Rezonans (Stochastic Resonance)
T-CPMD	: Hedeflenmiş Car-Parrinello Moleküler Dinamiği (Targeted Car-Parrinello Molecular Dynamics)
TDSCF	: Zamana-bağlı öz-uyumlu alanlar (Time-Dependent Self-Consistent Fields)
TDSE	: Zamana-bağlı Schrödinger Dalga Denklemleri (Time-Dependent Schrödinger Wave Equation)
TF	: Thomas-Fermi
TFD	: Thomas-Fermi-Dirac
TI	: Tünel İyonlaşma (Tunnel Ionization)
TMD	: Hedeflenmiş Moleküler Dinamik (Targeted Molecular Dynamics)
TS	: Geçiş Noktası (Transition State)
TSM	: Üç-adım Modeli (Three-step Model)
ZPE	: Sıfır-noktası Enerjisi (Zero-point energy)

ŞEKİLLER

SAYFA NO

Şekil I. 1:	Karakteristik Yüksek-Mertebeli Harmonik Spektrum.....	2
Şekil I. 2:	Tek-foton iyonlaşma süreci.....	3
Şekil I. 3:	Çok-fotonlu iyonlaşma süreci.....	3
Şekil I. 4:	Eşik-üstü iyonlaşma süreci.....	5
Şekil I. 5:	Tünelleme ile iyonlaşma sürecinin şematik gösterimi.....	6
Şekil I. 6:	HHG sürecine ait üç-basamaklı yarı-klasik modelin şematik gösterim.....	8
Şekil I. 7:	Farklı iyonlaşma anlarına karşılık elektronun takip edeceği klasik yörüngeler. Katı-çizgi ile temsil edilen eğri, yeniden birleşme esnasında elde edilen maksimum kinetik enerjiye ait yörüngedir. Üst panel ise lazer alanının zamanla değişimini göstermektedir.....	10
Şekil I. 8:	Pendoromotif potansiyele (U_p) normalize edilmiş, yeniden birleşen elektronun kinetik enerjisinin ωt cinsinden değişim eğrisinin grafiği. Bu eğrinin maksimum noktası 3.17'ye karşı gelir.....	11
Şekil I. 9:	Gaz fazında en kararlı (global) formik asit dimerinin geometrik yapısı.....	12
Şekil II. 1:	DFT yaklaşımının şematik gösterimi.....	33
Şekil II. 2:	HK ve KS yaklaşımlarının şematik gösterimleri.....	36
Şekil II. 3:	DFT yöntemi ile çok-elektronlu sistemin fiziksel özelliklerinin hesaplandığı öz-uyumlu alan algoritması.....	41
Şekil II. 4:	Trans Formik asit monomerinin toplam elektronik enerjisinin cutoff parametresi ve kutu boyutlarına göre 3D grafiği. Toplam elektronik enerjinin kutunun	

	boyutlarından hemen hemen bağımsız olduğu açıkça görülmemektedir.....	54
Şekil III. 1:	HHG spektrumunun veriminin artırılması veya cutoff uzatımı...	59
Şekil III. 2:	HHG sürecine ait üç-basamaklı yarı-klasik modelin şematik gösterim.....	60
Şekil III. 3:	ω frekanslı temel lazer alanının 2ω frekanslı ikinci harmoniği ile üst üste binmesinin sonucunda oluşan atmada esas piki ile buna bitişik yan pikleri arasındaki kontrastın ciddi manada arttığı açıkça görülmektedir. Pik şiddetinin artışına paralel olarak iyonlaşma oranı artmakta ve bu da verimi doğrudan etkilemektedir.....	61
Şekil III. 4:	İki-renkli lazer alanı ile etkileşen Hidrojenin % iyonlaşma ihtimalinin zamanla değişimi. Siyah-çizgi yalnızca tek-renk (temel alan) kullanılan durumdur. Kesikli ve noktalı çizgiler ise, temel alana ikinci bir zayıf-şiddetli renk (veya alan) eklenerek elde edilmiştir. Temel alanın dalga boyu 850nm, ikinci rengin dalga boyu ise temel alanın 7inci harmoniğidir (~ 121 nm).....	67
Şekil III. 5:	İki-renkli lazer alanı ile etkileşen Hidrojenin % iyonlaşma ihtimalinin zamanla değişimi. Siyah-çizgi yalnızca tek-renk (temel alan) kullanılan durumdur. Kesikli ve noktalı çizgiler ise, temel alana ikinci bir zayıf-şiddetli renk (veya alan) eklenerek elde edilmiştir. Temel alanın dalga boyu 850nm, ikinci rengin dalga boyu ise temel alanın 7inci harmoniğidir (~ 121 nm).....	68
Şekil III. 6:	İki-renkli lazer alanının harmonik bileşeninin frekansına bağlı olarak Hidrojen atomunun iyonlaşma ihtimalinin değişimi. Düşey ok, $1s \rightarrow 2p$ uyarılması için gerekli frekansı göstermektedir.....	69
Şekil III. 7:	İki-renkli lazer alanı ile etkileşen Hidrojen atomundan elde edilen HHG spektrumu. Siyah-çizgi yalnızca tek-renk (temel alan) kullanılan durumdur. Gri çizgi ise, temel alana ikinci bir renk eklenerek elde edilmiştir. Temel alanın şiddeti	

	$I_0=3 \times 10^{13} \text{ W/cm}^2$ ve frekansı $\omega_0=0.0536$ a.b. (veya $\lambda=850\text{nm}$), ikinci rengin şiddeti $I_2=2 \times 10^{12} \text{ W/cm}^2$ ve frekansı temel alanın 7 katıdır ($\omega_1=0.375$).....	69
Şekil III. 8:	İki-renk sürümü ile tünel iyonlaşma oranının arttırılması süreci. Burada, ikinci renk rezonans geçişlere neden olarak tünelleme ile iyonlaşmayı kolaylaştırmaktadır.....	70
Şekil. III. 9:	İki-renkli lazer alanı ile etkileşen Helyum atomundan elde edilen HHG spektrumu. Siyah-çizgi yalnızca tek-renk (temel alan) kullanılan durumdur. Gri çizgi ise, temel alana şiddeti, ikinci bir renk eklenerek elde edilmiştir. Temel alanın şiddeti $I_0=3 \times 10^{13} \text{ W/cm}^2$ ve frekansı $\omega_0=0.057$ au (veya $\lambda=800\text{nm}$), ikinci rengin şiddeti $I_2=2 \times 10^{12} \text{ W/cm}^2$ ve frekansı temel alanın 13 katıdır ($\omega_1=0.741$ au).....	72
Şekil III. 10:	Şiddetleri aynı ancak harmonik bileşenlerinin frekansları farklı olan iki-renkli lazer alanı ile etkileşen Helyum atomundan elde edilen HHG spektrumu. Siyah-çizgi harmonik bileşen frekansı $7\omega_0$, gri-çizgi $13\omega_0$. Temel alanın şiddeti $I_0=10^{14} \text{ W/cm}^2$ ve frekansı $\omega_0=0.057$ au (dalga boyu $\lambda=800\text{nm}$).....	73
Şekil III. 11:	İki-renkli lazer alanı ile etkileşen Hidrojen atomundan elde edilen HHG spektrumu. Siyah-çizgi yalnızca tek-renk kullanılan durumdur. Gri çizgi ise, temel alana ikinci bir renk eklenerek elde edilmiştir. Temel alanın şiddeti $I_0=3 \times 10^{13} \text{ W/cm}^2$ ve frekansı $\omega_0=0.0536$ a.b. (veya $\lambda=780\text{nm}$), ikinci rengin şiddeti $I_2=2 \times 10^{12} \text{ W/cm}^2$ ve frekansı $\omega_1=\omega_0/2$ (veya $\lambda=1560\text{nm}$).....	74
Şekil III. 12:	Çeşitli CEP değerlerine göre lazer alanının zaman profilinin değişim grafikleri.....	79
Şekil III. 13:	$M(x)$ maske fonksiyonunun x 'e bağlı değişim grafiği. x_0 maskenin devreye girdiği mesafeyi temsil etmektedir.....	81
Şekil III. 14:	4-çevrim, 800 nm dalga boyu, $1.0 \times 10^{15} \text{ W/cm}^2$ şiddetine ve $\phi = 0$ CEP'e sahip bir lazer alanı ile etkileşen He^+ iyonunun zamana-bağlı iyonlaşma ihtimalinin değişimi.	

Lazer alanı ve gürültü 4 çevrim zamanı sonunda kapatılmaktadır. Katı çizgi yalnız lazer alanının kullanıldığı durumu, kesikli çizgi yalnız lazer alanı ve yalnız gürültü etkilerinin kullanıldığı durumların her zaman adımı için basit toplamını ve noktalı çizgi gürültünün lazer alanına dahil edilmesi ile elde edilen sonuçları göstermektedir. Gürültünün varolduğu sonuçlar 100 farklı realizasyonun ortalamasından elde edilmiştir..... 85

Şekil III. 15: Sabit lazer şiddeti altında He^+ iyonunun yakınsamış iyonlaşma ihtimalinin gürültü genliğine bağlılığı. Lazer alanına ait parametreler Şek. 10 ile aynıdır. Yatay eksen lazer alanı genliğine (0.169 a.b.) ölçeklendirilmiş ve iyonlaşma ihtimallerinin 100 farklı realizasyon üzerinden ortalamaları alınmıştır. Grafik üzerindeki veri noktaları (a) lazer alanı ve gürültünün aynı anda sürülmesi (açık daireli kesikli (siyah) eğri), (b) yalnız gürültü uygulanması (açık kareli katı (yeşil) eğri), ve (c) herbir gürültü genliği için yalnız lazer ve yalnız gürültü uygulanması (açık üçgenli kesikli (mavi) eğri) durumlarına ait yakınsamış iyonlaşma ihtimallerini göstermektedir. $\kappa = 0$ olması durumunda iyonlaşma ihtimalinin 9.0×10^{-9} olduğuna dikkat ediniz. İç-grafik ise, gürültü-lazer oranının fonksiyonu olarak iyonlaşma ihtimalindeki net artışı göstermektedir.....87

Şekil III. 16. Parametreleri Şek. 11’de verilen lazer alanı ile He^+ iyonlarının etkileşmesinden elde edilen HHG spektrumu. Siyah çizgi yalnızca lazer alanı kullanılması ile elde edilen HHG spektrumunu, kırmızı ve yeşil çizgiler ise iki farklı genliğe sahip gürültü ile lazer alanının birleştirilmesinden elde edilen harici alan ile elde edilen HHG spektrumunu göstermektedir. Gürültünün yokluğunda elde edilen iyonlaşma ihtimali ile gürültü katkılı lazer alanından elde edilen iyonlaşma ihtimali karşılaştırıldığında, $\kappa / E_0 = 0.097$ olduğu

	durum için iyonlaşma ihtimalinde $\sim 9 \times 10^4$ kadarlık bir artışa $\kappa / E_0 = 0.194$ durum için ise $\sim 7 \times 10^5$ kadarlık bir artış olduğu görülür.....	90
Şekil III. 17:	Deneysel HHG süreci.....	95
Şekil III. 18:	10^{15} W / cm^2 şiddetli lazer alan için κ / E_0 oranının fonksiyonu olarak integre edilmiş HHG veriminin değişim grafiği. Kullanılan lazer parametreleri Şek. 11 ile aynıdır. Grafik üzerindeki bütün noktalar 100 defa tekrarlanmış realizasyonlar üzerinden ortalamadır. $I(L)$ yalnızca lazer alanından elde edilen HHG verimini, $I(N)$ yalnızca gürültü etkisi ile elde edilen HHG verimini ve $I(L+N)$ gürültü katkılanmış lazer alanından elde edilen integre edilmiş HHG verimini temsil etmektedir. Grafik üzerindeki küçük pencere (II.9) denklemi kullanılarak elde edilen arttırma çarpanının κ / E_0 oranının fonksiyonu olarak değişimini göstermektedir.....	97
Şekil III. 19:	He^+ iyonunun yalnızca lazer alanı ve (siyah eğriler) gürültü katkılanmış lazer alanı ile (gri eğriler) etkileşmesi sonucu oluşan uzaysal olasılık dağılımlarının zamanla değişimi. Lazer alanı için kullanılan parametreler Şek. 11 ile aynıdır.....	98
Şekil III. 20:	Gürültü katkısız lazer alanı ile He^+ iyonunun etkileşmesinden elde HHG spektrumunun 135 ve 155 arasındaki harmoniklerin üstüste bindirilmesinden elde edilen ottosaniyeli atma üretimi. . Lazer alanı için kullanılan parametreler Şek. 11 ile aynıdır.....	101
Şekil III. 21:	İyonlaşma ve yeniden-birleşme zamanlarının fonksiyonu olarak, yarı-klasik modelin önerdiği şekilde, serbest elektronun lazer alanı ile etkileşmesi ile elde edilen toplam enerji. Yatay kesikli çizgiler ottosaniye üretimi için kullanılan spektral filtreleme aralığını göstermektedir.....	103
Şekil. III. 22:	Gürültü katkılı lazer alanından elde edilen HHG spektrumun 135 ve 155. harmoniklerinin üstüste bindirilmesinden elde edilen	

	ottosaniyeli atma üretimi. Küçük pencere yalnızca gürültü alanı kullanıldığı zaman elde edilen spektrumu göstermektedir.....	104
Şekil III. 23:	Gaz fazında oluşabilecek FAD yapılarından en kararlı olan II numaralı yapı.....	105
Şekil III. 24:	En kararlı FA Dimeri (II) ve formik asit buharının kızılötesi ışımaya maruz kalması ile ortaya çıkması muhtemel ara formlar.....	107
Şekil III. 25:	II->III Geçiş i için giren, geçiş noktası ve ürün yapıları.....	111
Şekil III. 26:	Dihedral açısını 40 ⁰ 'de sınırlandırdığımızda kısıtlanmış kuvvetin zamanla değişim grafiği.....	112
Şekil III. 27:	Dihedral açısını 40 ⁰ 'de sınırlandırdığımızda -O-H...O= bağ uzunluklarının zamanla değişim grafiği.....	114
Şekil III. 28:	Zaman ortalamalı kısıtlanmış kuvvetin II->III reaksiyonunu sürükleyecek şekilde değişiminin grafiği.....	114
Şekil III. 29:	300K'de II->III reaksiyonunun Serbest Enerji profili.....	117
Şekil III. 30:	II->III reaksiyonunu gerçekleştirirken ortalama O-O uzunluklarının değişimi.....	118
Şekil III. 31:	II->V reaksiyonunun farklı iki sıcaklık için elde edilen Serbest Enerji profili.....	121
Şekil III. 32:	V numaralı acyclic formik asit dimerindeki hidrojen bağ uzunluğunun iki farklı sıcaklık değeri için zamanla değişimi.....	122
Şekil III. 33:	100K'de II->V reaksiyonunun Serbest Enerji profili.....	123

TABLÖLAR

SAYFA NO

Tablo III. 1:	Seçilen bazı harmonikler için farklı CEP fazları ve κ/E_0 oranlarına karşılık net artış çarpanları. κ gürültü genliğini ve E_0 lazer alanının pik genliğini göstermektedir.....	94
Tablo III. 2:	Farklı CEP fazları ve κ/E_0 oranları için tümlşik HHG verimindeki net güçlendirme çarpanı η 'nın değışimi. κ gürültü genliğini, E_0 ise lazer alanının genliğini göstermektedir. Lazer alanı için kullanılan parametreler Şekil III. 14. ile aynıdır	98
Tablo III. 3:	Formik Asit dimerlerinin farklı yöntemlerle elde edilmiş oluşum enerjileri (kkal/mol).....	109
Tablo III. 4:	II numaralı formik asitin dimerleşme enerjisi (kkal/mol).....	110
Tablo III. 5:	TMD yöntemi ile elde edilen sonuçların statik hesaplamalar ile karşılaştırılması. kkal/mol enerji biriminde verilen ΔF serbest enerjileri $T=300^0K$ için elde edilmiştir.....	119
Tablo. III. 6:	(a)-(h) II numaralı cyclic-FAD yapısında V numaralı acyclic-FAD yapısına giden reaksiyon adımları.....	120
Tablo. III. 7:	TMD yöntemi ile elde edilen sonuçların statik hesaplamalar ile karşılaştırılması. kkal/mol enerji biriminde verilen ΔF serbest enerjileri 100^0K için elde edilmiştir.....	124

BÖLÜM I

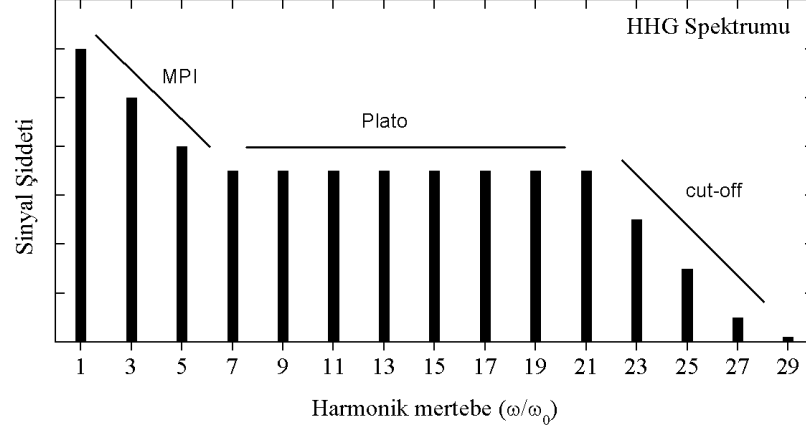
GİRİŞ ve AMAÇ

Lazer teknolojisindeki gelişmeler birkaç çevrimli optik alanların kontrollü kullanımlarını sağlayarak izole edilmiş ottosaniye zaman süreli (10^{-18} s) aşırı morötesi (XUV) atma üretiminin yolunu açmıştır [1]. Yüksek-mertebeli harmonik üretim tekniği ile üretilen bu tür atmalar atom, molekül, nano yapılar ve katılardaki elektronik süreçlerin gerçek zamanlı izlenmelerine ve kontrol edilmelerine olanak sağlamıştır [2-6]. Dalgaboyları 10 - 120 nm arasında değişen ottosaniye zaman süreli atma üreten XUV kaynakları oldukça yaygın bir şekilde pek çok araştırma laboratuvarının mikron-altı boyutlardaki yapıların ve bu yapıların zemin oluşturduğu elektronik süreçlerin incelenmesinde kullanılan en temel enstrümanları arasında yer almaktadır. Yüksek-mertebeli harmonik üretim tekniğinin uygulanmasında kolayca iyonlaşabilen gaz fazında atom ve moleküllerden ibaret bir ortam ve bu ortamla etkileştirilen yüksek şiddetli, iyi tanımlı optik özelliklere sahip, lazer alanı ile etkileştirilmesi kritik öneme sahiptir.

Gaz fazındaki atom ve moleküllerin ω_0 frekanslı, şiddetli bir lazer atması ile lineer olmayan tarzda etkileşmeleri bu atom ve moleküllerin çevrelerine ω_0 frekansının tek katlarına eşit frekansa sahip ışıma yapmalarına neden olmaktadır. ω_0 frekansının katları şeklinde gaz atom veya moleküllerinden çevreye yayılan bu ışımalara yüksek mertebeli harmonikler adı verilir. Her hangi bir harmoniğin frekansı $q\omega_0$ ($q = 1, 3, 5, \dots$) şeklindedir ve q sayısı harmoniklik mertebesi olarak adlandırılır.

Şekil I. 1 tipik yüksek-mertebeli harmonik spektrum olarak görülebilir. Bu şeklin esas itibarı ile üç karakteristik bölgeden oluştuğu hemen görülebilir: MPI olarak etiketlenmiş ilk kısım ağırlıklı olarak çok-fotonlu iyonlaşma süreci ile izah edilebilecek spektrum bölgesidir. Plato olarak etiketlenmiş ikinci kısım ise ağırlıklı olarak tünelleme süreci ile izah edilebilecek sabit şiddeti harmoniklerden

oluşmaktadır. Cut-off bölgesini ise plato bölgesini takiben artan mertebeye karşı şiddeti sıfıra doğru hızla azalan harmonikler oluşturmaktadır.



Şekil I. 1: Karakteristik Yüksek-Mertebeli Harmonik Spektrum.

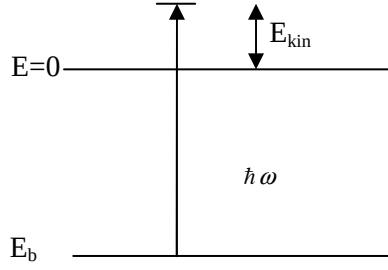
Plato bölgesinin üst sınırını oluşturan harmoniğin enerjisinin

$$E_{maks} = I_p + \alpha U_p \quad (I.1)$$

şeklinde verilebileceği gösterilebilir [7, 8, 9]. Burada I_p atom veya molekülün iyonlaşma enerjisini, U_p pondoromotif potansiyeli ve α ise tek atom temelli kuantum mekanik hesaplamalardan 3.17 olarak elde edilmiş bir parametredir [7, 8]. Harmonik spektrumun oluşumuna katkı yapan farklı iyonlaşma süreçlerini kısaca özetleyelim:

I. 1. Tek Foton İyonlaşması

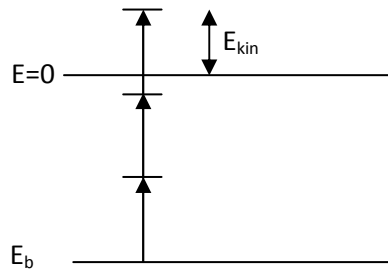
Tek fotonlu iyonlaşma süreci aşağıdaki şekilde şematik olarak gösterilmiştir. Bu süreçte atom etkileştiği lazer alanından tek bir foton soğurarak iyonlaşmaktadır. $\hbar\omega$ soğurulan fotonun enerjisi ve I_p de iyonlaşma potansiyeli ise, süreç sonunda iyonlaşan elektron $E_{kin} = \hbar\omega - I_p$ büyüklüğünde bir kinetik enerji kazanır.



Şekil I. 2: Tek-foton iyonlaşma süreci.

I. 1. 2. Çok Fotonlu İyonlaşma (MPI)

Atom, bireysel foton enerjileri iyonlaşma potansiyelinden daha küçük ışıma alanı ile etkileşerek de iyonlaşabilir. Bu tür bir iyonlaşma için atomun düşük frekanslı ışıma alanından birden fazla foton soğurması gerekmektedir. Eğer atom ω frekanslı ışıma alanından n tane foton soğurarak iyonlaşırsa iyonlaşan elektron süreç sonunda $E_{kin} = n\hbar\omega - I_p$ büyüklüğünde bir kinetik enerji kazanır. Burada n 'in çok fotonlu süreçle iyonlaşma için gerekli minimum sayıdaki foton sayısı olduğunu vurgulamalıyız. Aşağıdaki şekil atom, iyon veya molekülün 3 foton soğurarak iyonlaşma sürecini şematik olarak temsil etmektedir. Burada E_b iyonlaşan sistemin iyonlaşmadan önceki bağlı kuantum halini temsil etmektedir.



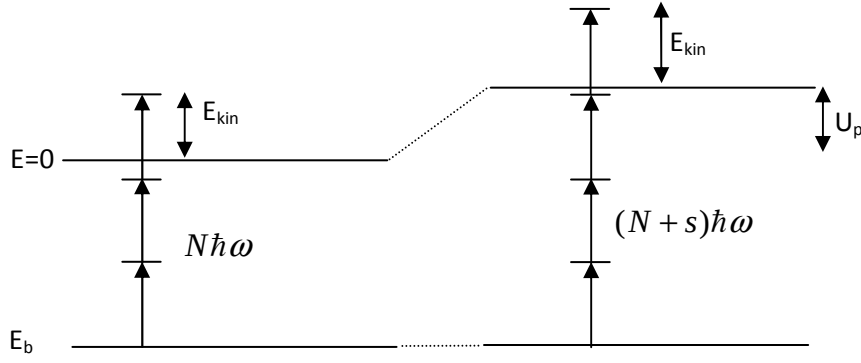
Şekil I. 3: Çok-fotonlu iyonlaşma süreci.

I. 1. 3. Eşik Üstü İyonlaşma (ATI)

Lazer alanının artan şiddetine paralel olarak iyonlaşma süreci çeşitlenmekte ve eşik-üstü iyonlaşma adı verilen yeni bir iyonlaşma süreci etkin hale gelmektedir. Bu süreçte atom, iyonlaşmak için gerekli minimum sayıdaki fotondan daha fazla foton soğurarak, iyonlaşmaktadır. Eğer n ile atomun iyonlaşması için gerekli minimum sayıdaki, s ile de fazladan soğrulan fotonların sayısı temsil edilirse, süreç sonunda iyonlaşan elektron

$$E_{kin} = (n+s)\hbar\omega - (I_p + U_p) \quad (I.2)$$

ile verilen kinetik enerji kazanacaktır. Lazer alanı etkileştiği atomik enerji seviyelerinde, Stark etkisi olarak bilinen, yarılmalara neden olacaktır. Lazer alanının artan şiddetine bağlı olarak iyonlaşma eşiğine yakın enerji seviyelerindeki kaymalar daha büyük hızla artmaktadır [10]. Şekil I. 4.'de bu durum resmedilmiştir. Bu tür kaymalar yaklaşık olarak iyonlaşma potansiyelini U_p kadar arttırmaktadır. U_p enerjisinin lazer alanı ile etkileşen serbest bir elektronun çevrim ortalama kinetik enerjiye eşit olduğunu hatırlatalım. Eğer iyonlaşma eşiğindeki $\sim U_p$ büyüklüğündeki kaymanın yeterli büyüklükte olması halinde foto-elektron spektrumunun ilk rezonansın eşik altına kaymasına neden olabilir. Bazı durumlarda sürekli haldeki elektron foton soğurduğu lazer alanı ile uzun süreli etkileşmekte ve hal değiştirmeden iyonlaşma eşiğindeki kaymayı önleyecek ilave kinetik kazanmakta ve fotoelektron spektrumundaki rezonans kaymalarının engellemektedir. Foto-elektron spektrumundaki rezonans konumlarının birbirinden $\hbar\omega$ kadar fark eden konumlara yerleşik olacakları da aşıkardır.



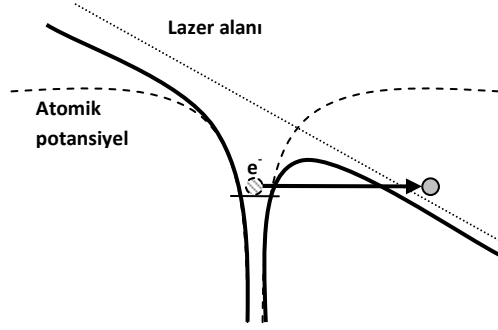
Şekil I. 4: Eşik-üstü iyonlaşma süreci.

I. 1. 4. Tünel İyonlaşması (TI)

Yüksek şiddetli lazer alanları ile etkileşen atom ve moleküllerde hem tünelleme hem de çok-foton soğurma süreçleri ile iyonlaşma meydana gelmektedir. Atom ve moleküllerde iyonlaşmanın önündeki en büyük engel Coulomb etkileşmesidir. Lazer alanının etkisi ile bu engel baskılanmakta ve şekilde görüldüğü gibi tünellenebilir bir profil kazanmaktadır. Baskılanma lazer alanının tek bir çevrimine karşı gelen zaman aralığında olduğundan tünelleme lazer alan frekansının tersinden daha küçük bir zaman aralığında olmaktadır. Dolayısıyla tünelleme ile iyonlaşma süreci için en uygun lazer alanı düşük frekanslı ve yüksek şiddetli lazer alanları olacağını söyleyebiliriz. Ancak, verilen yüksek şiddetli bir lazer alanı için ne tür iyonlaşma sürecinin daha etkin olacağını belirlemek için Keldysh [11] tarafından oldukça sade sayılabilecek bir kural getirilmiştir. Bu kural, atom birim sisteminde ($m = e = \hbar = 1$)

$$\gamma = \sqrt{\frac{I_p}{2U_p}} \quad (\text{I.3})$$

ifadesi ile tanımlı ve Keldysh parametresi olarak isimlendirilen γ parametresinin alacağı değerlere bağlıdır. Bu ifadede I_p hedef atom veya molekülün iyonlaşma potansiyelini, $U_p = E_0^2 / 4\omega_0^2$ ise tamamı ile lazer alanının şiddet ve frekansına bağlı bir büyüklüktür.



Şekil I. 5: Tünelleme ile iyonlaşma sürecinin şematik gösterimi

Keldysh yapmış olduğu detaylı araştırma ve uygulamalar sonucunda aynı şiddetli lazer alanının $\gamma \gg 1$ olması halinde daha yüksek frekanslı ve dolayısıyla çok-fotonlu iyonlaşma ihtimalini arttırdığını, $\gamma \ll 1$ olması halinde ise lazer alanının daha düşük frekanslı ve durumda da tünelleme süreci ile iyonlaşma ihtimalini arttırdığını belirlemiştir. Sonuç olarak (I.3) ifadesinin γ için $\gamma \gg 1$ değerlerini oluşturması halinde iyonlaşmanın baskın olarak çok-fotonlu bir süreçle, $\gamma \ll 1$ değerlerini oluşturması halinde de iyonlaşmanın baskın olarak tünelleme süreci ile gerçekleştiği söylenebilir.

Lazer alanı ile etkileşen atomların harmonik frekanslardaki yayma gücü zamana bağlı toplam indirgenmiş dipol momentin Fourier Dönüşümünün mutlak karesi ile orantılıdır. $\psi(\vec{r}, t)$ hal fonksiyonu ile temsil edilen bir atomik sistemin zamana bağlı indirgenmiş dipol momentinin beklenen değeri uzunluk ayarında

$$\langle d(t) \rangle = \langle \psi(r, t) | \vec{r} \cdot \hat{\epsilon} | \psi(r, t) \rangle \quad (I.4)$$

şeklinde yazılabilir. Burada, $\hat{\epsilon}$ lazer alanının polarizasyon vektörüdür. (I.4) denklemindeki beklenen değerin uzay integralinin alınabilmesi için $\psi(\vec{r}, t)$ hal fonksiyonunun bilinmesi gereklidir. Bu hal fonksiyonu lazer alanı ile etkileşen atomun uzay ve zamana bağlı hal fonksiyonudur. Çok elektronlu atomlar için hal fonksiyonlarının elde edilmesi oldukça çaba isteyen sayısal yöntemlerin uygulanması ile mümkündür. Atomların lazer alanları ile etkileşmeleri Hamiltoniyenlerine zamana bağlı bir etkileşme teriminin eklenmesine neden

olmaktadır ve bu terim dolayısıyla ilgili Schrödinger dalga denkleminin sayısal çözümleri de daha karmaşık hale gelmektedir. Bu gelişme raporumuzun temel amaçlarından biri lazer alanı ile etkileşen bir atomun hal fonksiyonunun sayısal yöntemlerle nasıl hesaplanacağına yönelik teorik detayları vermektir. Hal fonksiyonu bulunduğundan denklem (I.4) ile verilen dipol momentini hesaplanır ve elde edilen sonuç

$$P(\omega) \propto \left| \int dt e^{-i\omega t} \langle \psi(\vec{r}, t) | \vec{r} \cdot \hat{\mathcal{E}} | \psi(\vec{r}, t) \rangle \right|^2 \quad (\text{I.5})$$

şeklinde Fourier dönüşümü ile yayma gücüne dönüştürülür. Yayma gücünü ivme ayarında da hesaplayarak sayısal yöntemlerle elde edilen atomik hal fonksiyonu $\psi(\vec{r}, t)$ 'nin doğruluğu ile ilgili ipuçları elde etmek mümkündür.

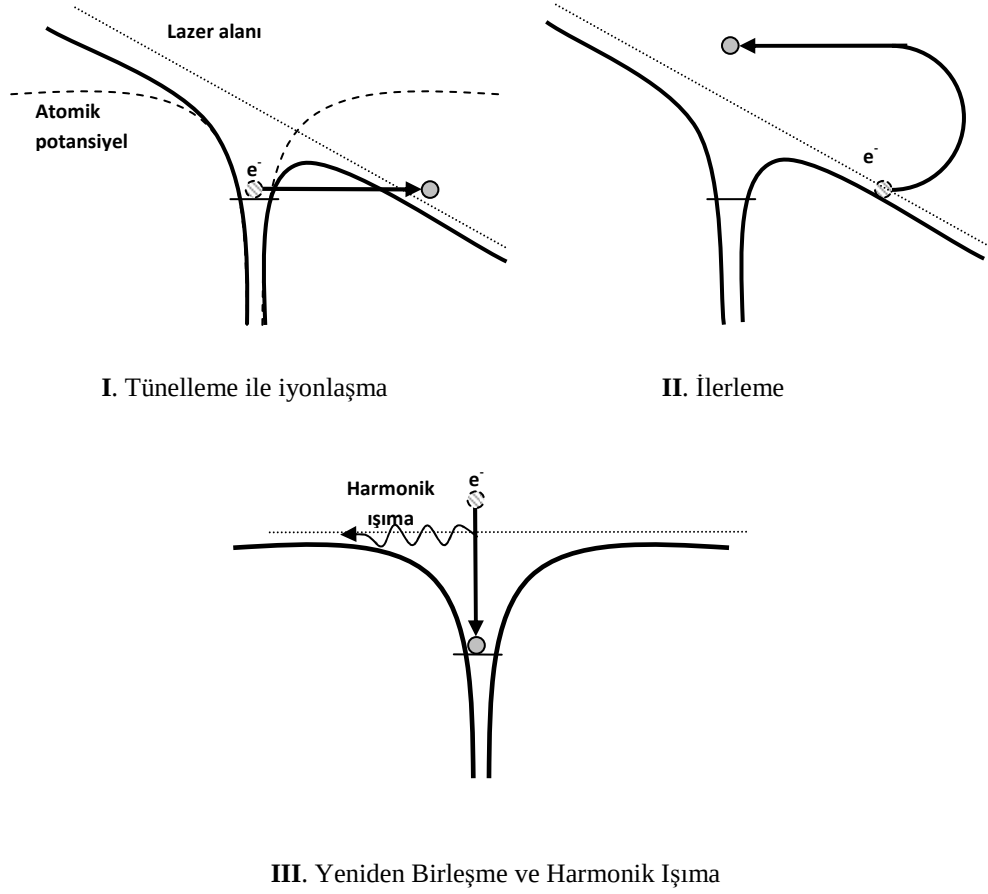
I. 2. YARI-KLASİK HHG MODELİ

HHG sürecine temelde nasıl işlediğine dair ilk ciddi çalışma, P. Corkum tarafından 1993 yılında “*simple man’s theory*” ya da “*üç-adım modeli (three-step model)*” denilen yarı-klasik bir model ile verilmiştir [7]. Bu modele göre, HHG süreci üç adımda gerçekleşmektedir:

- 1) İyonlaşma (Ionization)
- 2) İlerleme (Propagation)
- 3) Yeniden Birleşme (Recombination)

Üç-adım modelinin ilk basamağını, hedef atom veya molekülde aktif elektron olarak isimlendirilen, bağlı bir elektronun sıfır kinetik enerji ile sürekli hale geçişi (iyonlaşması) oluşturmaktadır. İkinci basamağını, serbest haldeki elektronun lazer alanı içerisindeki sürüklenme hareketi oluşturmaktadır. Bu hareketin ilk kısmını bir yönde ikinci kısmını ise bunun tamamen tersi yönde bir ilerleme hareketi gibi düşünebiliriz. Hareketin ilk kısmında serbest elektron ait olduğu atom ve molekülden uzaklaşmaktadır. İkinci kısmında ise, elektrik alanın yön değiştirmesine paralel olarak, yön değiştirip terk ettiği ve iyon halinde bıraktığı atom ve moleküle doğru sürüklenmektedir. Eğer bu sürüklenme hareketi sonucunda terk ettiği iyonla yeniden birleşirse lazer alanı içerisindeki sürüklenme hareketi esnasında kazandığı

kinetik enerji ile atomun bağlanma enerjisinin toplamına eşit enerjili foton yayılmasına neden olmaktadır. Birleşme ve foton yayma süreci yarı-klasik üç adım modelinin son basamağını oluşturmaktadır. Yayınlanan fotonlar yüksek-mertebeli harmonik fotonlar olarak isimlendirilir ve süreç bütünü ile yüksek-mertebeli harmonik üretim süreci olarak isimlendirilir. Üç-adım modelinin şematik temsili Şekil I. 6.'da gösterilmiştir.



Şekil I. 6: HHG sürecine ait üç-basamaklı yarı-klasik modelin şematik gösterim.

Klasik mekanik yasalardan hareketle lazer alanı etkisi altında hareket eden serbest bir elektronun dinamiğini inceleyelim. x-doğrultusunda lineer polarize titreşimli bir elektrik alan ile etkileşen bir elektronun hareket denklemi (atom birim sisteminde)

$$\ddot{x}(t) + E_0 \cos(\omega_0 t) = 0 \quad (I.6)$$

şeklinde olacaktır. Burada E_0 ve ω_0 , sırasıyla lazer alanının titreşim genliğini ve frekansını temsil etmektedir. Buradaki elektronun tünelleme süreci ile iyonlaşıp sıfır kinetik enerji ile serbest hale gelmiş elektron olduğunu hatırlatalım. Eğer elektron $t = t_i$ anında $x=0$ konumunda sürekli hale getirildiği kabul edilirse (I.6) denkleminin çözümü için

$$x(t_i) = 0 \quad \text{ve} \quad \dot{x}(t_i) = 0 \quad (\text{I.7})$$

başlangıç koşullarını kullanabiliriz. Böylece (I.6) denkleminin anlık hız ve konum için çözümleri

$$\dot{x}(t) = -\frac{E_0}{\omega_0} [\sin(\omega_0 t) - \sin(\omega_0 t_i)] \quad (\text{I.8})$$

$$x(t) = \frac{E_0}{\omega_0^2} [\cos(\omega_0 t) - \cos(\omega_0 t_i) + (\omega_0 t - \omega_0 t_i) \sin(\omega_0 t_i)] \quad (\text{I.9})$$

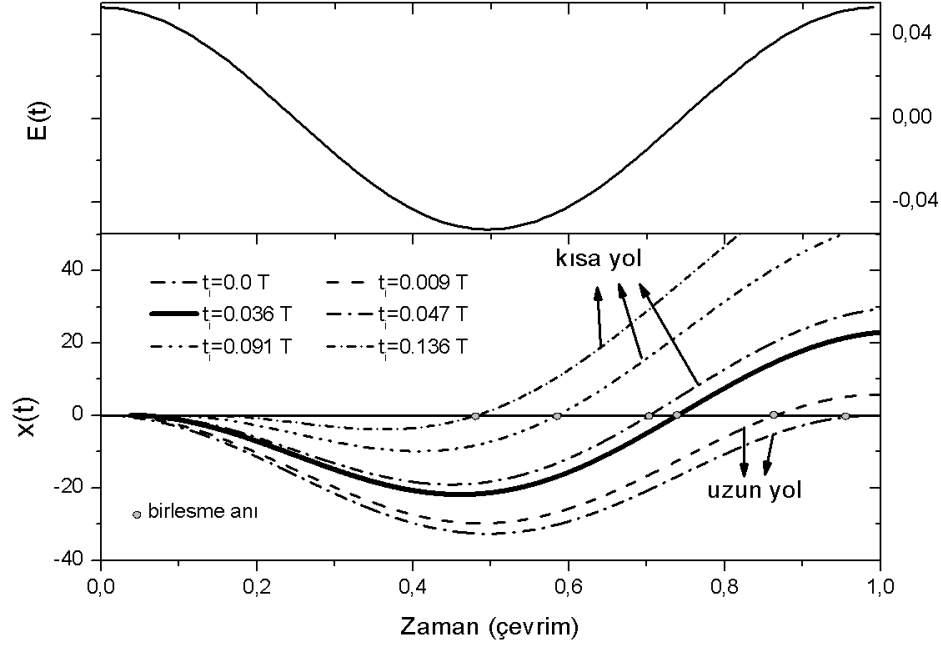
şeklinde kolaylıkla elde edilebilir. Elektronun kinetik enerjisi için $E_k = \dot{x}^2 / 2$ klasik ifadesinin geçerli olduğu kabul edilirse,

$$E_k(t) = 2U_p [\sin(\omega_0 t) - \sin(\omega_0 t_i)]^2 \quad (\text{I.10})$$

bulunur. Verilen t_i iyonlaşma zamanlarına karşılık $x(t_r)=0$ denklemini sağlayan $t = t_r$ değerleri uygun sayısal yöntemlerle bulunabilir. t_r değerleri lazer alanında gezinen elektronun ana iyonla birleşme zamanlarını temsil etmektedir. Şekil I. 7.'de verilen yörünge grafikleri bu şekilde elde edilen ve lazer alanının periyodu içinde kalan t_r değerleri için çizilmiştir.

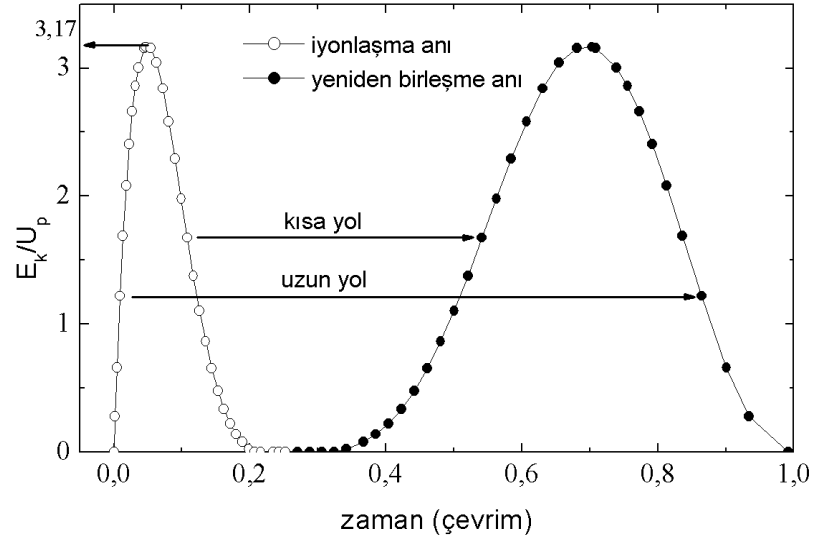
Şekil I. 7.'de t_i iyonlaşma zamanı için alınan farklı değerlere karşı elektronun lazer alanındaki hareket yörüngeleri çizilmiştir. Bu yörüngelerin $x(t)=0$ eksenini kestiği noktalara karşı gelen t değerleri, ilgili yörünge üzerinde hareket eden elektronun, ana iyonla birleşme zamanına karşı gelmektedir. Şekil I. 7.'de kalın siyah çizgi ile çizilmiş yörünge (I.10) denklemi ile tanımlı kinetik enerjiyi maksimum yapan t_i değerine karşı gelmektedir. Bu eğrinin üstünde kalan yörüngelerin elektronu daha "kısa" zamanda ana iyonu ile birleştirdiğini, altında kalan eğrilerin daha "uzun"

zaman aldığı açıktır. Şekil I. 7.'nin üst panelinde yörüngelerin oluşturulmasında kullanılan lazer alanının bir çevrimlik zaman profili gösterilmiştir.



Şekil I. 7: Farklı iyonlaşma anlarına karşılık elektronun takip edeceği klasik yörüngeler. Katı çizgi ile temsil edilen eğri, yeniden birleşme esnasında elde edilen maksimum kinetik enerjiye ait yörüngedir. Üst panel ise lazer alanının zamanla değişimini göstermektedir.

Diğer taraftan (I.9) denklemini sıfır yapan (t_i, t_r) iyonlaşma ve birleşme zamanlarının fonksiyonu olarak $E_k(t)|_{t=t_r}$ değerleri hesaplanarak Şekil I. 8'deki grafik oluşturulabilir. Bu grafiğin içi-boş dairelerden oluşan kısmına ait zaman eksenini t_i değerleri oluşturmakta, dolu dairelerden oluşan kısmına ait zaman eksenini t_r değerleri oluşturmaktadır. Şekil I. 7'den maksimum t_i değerinin minimum t_r değerinden daha küçük olduğu gözükmemektedir. Elektronun lazer alanı içerisindeki gezintisi esnasında kazanabileceği maksimum kinetik enerjinin $E_k^{\max} = 3.17U_p$ şeklinde verilebileceği gösterilebilir [7, 8]. Şekil I. 8'deki eğrinin maksimum noktalarının da bu değere karşı geldiği görülmektedir.



Şekil I. 8: Pendromotif potansiyele (U_p) normalize edilmiş, yeniden birleşen elektronun kinetik enerjisinin ωt cinsinden değişim eğrisinin grafiği. Bu eğrinin maksimum noktası 3.17'ye karşı gelir.

Şekil I. 8. farklı kinetik enerjilere sahip kuantum yolları ile yüksek-mertebeli harmoniklerin üretilebileceğini çok net bir şekilde ortaya koymaktadır. Üretilen harmoniklerin frekansı takip edilen kuantum yolunun elektrona kazandırdığı kinetik enerjiye bağlı olarak

$$\omega = I_p + E_k(t_r) \quad (\text{I.11})$$

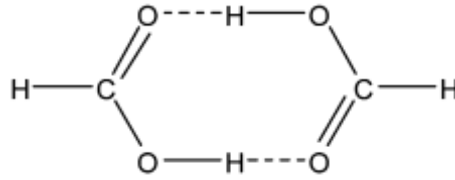
şeklinde verilir. Dolayısıyla, yüksek-mertebeli harmonik üretim süreci ile elde edilen fotonun frekansı için

$$\omega_{\max} = I_p + 3.17U_p \quad (\text{I.12})$$

yazılabilir. Bu frekanstan daha büyük harmonikler üretilemeyeceği için (I.12) denklemi evrensel “cut-off yasası” olarak isimlendirilir. Bu formülün denklem (I.1)'den de beklendiğini vurgulamalıyız.

I.3. Karboksilik Asit Dimerleri ve Ayrışma Dinamikleri

DNA, RNA, protein gibi büyük ölçekli moleküllerin yapısı, konformasyonel geçişleri ve reaksiyon dinamiklerinin anlaşılmasında karboksilik asitlerin karakterizasyonu temel öneme sahiptir ve bu sebeple birçok deneysel ve teorik çalışmaya konu edilmiştir [12-19]. Karboksilik asitler gaz fazında birbirlerine güçlü hidrojen bağları ile bağlanmış kümeler şeklinde bulunurlar. Formik asit ise karboksilik asit grubuna ait en basit yapıya sahip moleküldür ve gaz fazında büyük oranda halka şeklinde (*cyclic*) dimerik yapılarda bulunur ve bunun sonucunda, simetrik çift-hidrojen bağına sahiptir [18]. Bu durum Şekil I. 9.'da resmedilmektedir.



Şekil I. 9: Gaz fazında en kararlı (global) formik asit dimerinin geometrik yapısı.

Cyclic formik asit dimerinin geometrik yapısı, spektrumu ve enerjetikleri ile ilgili birçok hesapsal ve spektroskopik çalışma yapılmıştır [12-19]. Bu çalışmaların büyük bir çoğunluğu proton değiş-tokuşu (veya proton transferi) [15] ve tünelleme [12, 15] süreçleri üzerinedir. Bunun sebebi formik asit dimerlerinin, amino asitler gibi, büyük ölçekli biyolojik moleküllerdeki multi-proton değiş-tokuş süreçleri için bir prototip olmasıdır.

2000’li yılların başına kadar formik asit dimerlerinde gerçekleşen proton transferi ve formik asit dimerlerinin oluşumu veya ayrışma süreçlerinin tek-boyutlu süreçler oldukları düşünülmektedir [13]. Ancak, son yıllarda elde edilen bulgular [13, 14, 16-19], formik asitlerin *aşamalı* bir mekanizma ile Şekil I. 9.’da şematik olarak gösterilen en kararlı formu oluşturduğunu veya monomerlerine ayrıştığını göstermiştir. Gatenberg et. al [13] formik asit monomerlerini Argon matrisi içinde izole ettikten sonra, ortam sıcaklığını 7K’dan 40K’e kademeli olarak yükselterek formik asit monomerlerinin bir ara form (buna “acyclic form” denmektedir) oluşturacak şekilde dimerleştiklerini ve daha sonra da, sıcaklığı 40K’nin üzerine çıkararak bu ara formun Şekil I. 9.’da gösterilen en kararlı forma dönüştüğünü

deneysel olarak gözlemlemişlerdir. Bu ara formun en önemli özelliği tek-hidrojen bağına sahip bir sistem olmasıdır [13, 17]. Shipman et. al [16] yoğun formik asit buharını, O-H titreşimleri tarafından soğrulabilen, ultrakısa süreli (~100fs) kızılötesi ışıma maruz bırakarak, formik asit dimerlerinin moleküller-arası titreşimsel gevşeme süreci ile ayrışma kanallarını deneysel olarak incelemişlerdir. Yaptıkları çalışmalar sonucunda en kararlı formik asit dimerinin tam olarak monomerlerine ayrışmadan önce, 20ps'lik bir süre içerisinde, kısmi olarak ayrıştıklarına, diğer bir deyişle, en kararlı yapının dışında kısa ömürlü, bir “ara” form oluştuğuna dair bulgular elde etmişlerdir. Ancak, ayrışma sürecinin nasıl işlediğine veya oluşan ara formun yapısına dair net bir bilgi mevcut değildir [16]. Daha önce yaptığımız *statik* hesaplamalarla [17] bu soruya yanıt verebilecek öneriler sunduk, ancak, tam bir açıklama foton soğurup enerjik hale gelmiş dimerlerin dinamik reaksiyon süreçlerinin detaylı incelenmeleri ile mümkündür.

Karboksilik asit gibi nispeten büyük ve birçok serbestlik derecesine sahip sistemlerin ayrışma dinamiklerini Car-Parrinello Moleküler Dinamik (CPMD) metodu [20] ile etkin bir şekilde inceleyebilmekteyiz. Çok atomlu büyük sistemlerin moleküler dinamik simülasyonları için geliştirilmiş Kuvvet Alanları (Force Fields, FF) yöntemi yaygın olarak kullanılmaktadır, ancak bu yöntem kimyasal reaksiyonların modellenmesi ve tartışılmasında yetersiz kalmaktadır. Bu nedenle tezimizde, kısmi-ayrışma reaksiyonunu tetikleyecek şekilde belirli hareket modlarının dışındaki modların kısıtlandığı bütünüyle kuantum mekaniksel bir moleküler dinamik yöntemi önermekteyiz. Bu yaklaşım Markwick et. al [21] tarafından önerilen ve Hedeflenmiş Moleküler Dinamik (Targeted Molecular Dynamics, TMD) olarak bilinmektedir. Hedeflenmiş Moleküler Dinamik, belirli bir sıcaklıkta, bir referans geometrisinden başlayarak, bir sistemi bilinen bir hedef geometriye konformasyonel değişimle sürüklenme yöntemi olarak tanımlanır. TMD yönteminde, başlangıç ve hedef ürün arasında kurulan ve kısıtlanmış “hedef uzaklık (target distance)” adı verilen bir reaksiyon koordinatı ortaya atılmaktadır. Bu kısıtlanmış hedef uzaklık kademeli olarak azaltılarak sistemin hedef ürüne etkin bir şekilde ulaşması sağlanmaktadır. TMD süreci boyunca sistem, minimum enerji yolunu (MEP) takip etmekten ziyade, bir reaksiyon yüzeyini taramaktadır. TMD yöntemi; proteinlerde meydana gelen konformasyonel geçişler, protein katlanması, formik asit dimerlerinde proton transferi gibi pek çok probleme başarılı bir şekilde uygulanmıştır [22-25].

BÖLÜM II

TEORİ

II. 1. GÜÇLÜ LAZER ALANLARI İLE ETKİLEŞEN ATOMLAR

Kuantum mekanik sistemlerin zamanla gelişimi, zamana bağlı Schrödinger denklemi (TDSE) ile tanımlanır. $\hat{H}(\vec{r}, t)$ Hamiltonienine sahip kuantum mekanik bir sistem için TDSE atom birim sisteminde ($e=\hbar=m_e=1$)

$$i \frac{\partial}{\partial t} \psi(\vec{r}, t) = \hat{H}(\vec{r}, t) \psi(\vec{r}, t) \quad (\text{II.1})$$

şeklinde yazılabilir. Eğer kuantum mekanik sistemin $t=t_0$ anında $\psi(\vec{r}, t_0)$ şeklinde bir hal fonksiyonu ile temsil edildiği kabul edilirse denklem (II.1)'in $t \neq t_0$ için çözümü,

$$\psi(\vec{r}, t) = \hat{U}(t, t_0) \psi(\vec{r}, t_0) \quad (\text{II.2})$$

şeklinde aranabilir. Bu ifadedeki $\hat{U}(t, t_0)$ işlemcisi,

$$\hat{U}(t, t_0) = \hat{T} e^{-i \int_{t_0}^t \hat{H}(\vec{r}, t) dt} \quad (\text{II.3})$$

şeklinde tanımlı zaman gelişim işlemcisidir (time-developement operator veya time-propagator) [26]. Denklem (II.3)'teki $\hat{T}$ zaman sıralama (time-ordered) işlemcisidir. Denklem (II.3) ile tanımlanan $\hat{U}(t, t_0)$ işlemcisinin ikinci terimini açıkça yazarak pratikte nasıl kullanıldığını gösterelim:

$$\frac{(-i)^2}{2!} \hat{T} \left[\int_{t_0}^t \hat{H}(\vec{r}, t') dt' \right]^2 = \frac{(-i)^2}{2!} \hat{T} \left[\int_{t_0}^t \hat{H}(\vec{r}, t') dt' \int_{t_0}^t \hat{H}(\vec{r}, t'') dt'' \right] \quad (\text{II.4})$$

$$= \frac{(-i)^2}{2!} \int_{t_0}^t dt' \int_{t_0}^t dt'' \hat{T}(\hat{H}(\vec{r}, t') \hat{H}(\vec{r}, t''))$$

zaman sıralamalı işlemciler için

$$\hat{T}(\hat{H}(\vec{r}, t') \hat{H}(\vec{r}, t'')) = \begin{cases} \hat{H}(\vec{r}, t') \hat{H}(\vec{r}, t''), & t' \geq t'' \\ \hat{H}(\vec{r}, t'') \hat{H}(\vec{r}, t'), & t' \leq t'' \end{cases} \quad (\text{II.5})$$

eşitliği hatırlanırsa,

$$\begin{aligned} & \frac{(-i)^2}{2!} \int_{t_0}^t dt' \int_{t_0}^t dt'' \hat{T}(\hat{H}(\vec{r}, t') \hat{H}(\vec{r}, t'')) \\ &= \frac{(-i)^2}{2!} \int_{t_0}^t dt' \hat{H}(\vec{r}, t') \int_{t_0}^{t'} dt'' \hat{H}(\vec{r}, t'') + \frac{(-i)^2}{2!} \int_{t_0}^t dt'' \hat{H}(\vec{r}, t'') \int_{t_0}^{t''} dt' \hat{H}(\vec{r}, t') \\ &= 2 \frac{(-i)^2}{2!} \int_{t_0}^t dt' \int_{t_0}^{t'} dt'' \hat{H}(\vec{r}, t') \hat{H}(\vec{r}, t'') \\ &= (-i)^2 \int_{t_0}^t dt' \int_{t_0}^{t'} dt'' \hat{H}(\vec{r}, t') \hat{H}(\vec{r}, t'') \end{aligned} \quad (\text{II.6})$$

Benzer şekilde, denklem (II.3)'ün açılımındaki diğer terimlerin integralleri alınır

$$\begin{aligned} & \frac{(-i)^n}{n!} \hat{T} \left[\int_{t_0}^t H(\hat{r}, t') dt' \right]^n \\ &= (-i)^n \int_{t_0}^t dt' \int_{t_0}^{t'} dt'' \int_{t_0}^{t''} dt''' \dots \int_{t_0}^{t^{(n-1)}} dt^{(n)} H(\hat{r}, t') H(\hat{r}, t'') \dots H(\hat{r}, t^{(n)}) \end{aligned} \quad (\text{II.7})$$

genel ifadesinin yazılacağı görülebilir. Eğer zaman aralığı δt yeteri derecede küçük alınırsa $\hat{U}(t + \delta t, t)$ işlemcisi yerine δt 'nin belirli bir kuvvetine kadar doğru olabilecek yaklaşık bir ifade kullanılabilir. Her hangi bir andaki hal fonksiyonu bu yaklaşık zaman gelişim operatörünün ardışık uygulamalarından elde edilebilir. Aşağıda, zaman gelişim işlemcisinin yaklaşık ifadesini elde etmekte kullandığımız iki farklı yöntem tartışılmıştır. Bu metotlardan birincisi Cayley-Cranck-Nicholson (CCN) diğeri ise Peacemann-Rachford (PR) adları ile bilinirler [27, 28].

II. 1. 1. Cayley-Cranck-Nicholson (CCN) Yöntemi

CCN yöntemi, zaman gelişim operatörünün Padé yaklaşımı [29] olarak bilinen ve

$$e^{-i\delta t \hat{H}} = \frac{\left[1 - \frac{i\delta t}{2} \hat{H}\right]}{\left[1 + \frac{i\delta t}{2} \hat{H}\right]} \quad (\text{II.8})$$

şeklinde verilen ifadesini temel alır. Şimdi, kısaca bu yaklaşımın nasıl elde edildiğini gösterelim:

Denklem (II.1)'i tek boyutta yazıp t ile $t + \delta t$ zaman aralığında integre edelim:

$$i \int_t^{t+\delta t} \frac{\partial \psi(x, t')}{\partial t'} dt' = \int_t^{t+\delta t} \hat{H} \psi(x, t') dt' \quad (\text{II.9})$$

δt zaman aralığının $\hat{H}$ Hamiltoniyanindeki değişimin ihmal edilebileceği boyutlarda kalması halinde denklem (II.9)'un integrali

$$i [\psi(x, t + \delta t) - \psi(x, t)] \simeq \hat{H} [\psi(x, t + \delta t) + \psi(x, t)] \frac{\delta t}{2} \quad (\text{II.10})$$

şeklinde yazılabilir. Bu sonuç düzenlenir ve $\Psi(x, t + \delta t)$ için çözümlürse

$$[\psi(x, t + \delta t) - \psi(x, t)] = -\frac{i\delta t \hat{H}}{2} [\psi(x, t + \delta t) + \psi(x, t)] \quad (\text{II.11})$$

ve

$$\psi(x, t + \delta t) = \frac{\left[1 - \frac{i\delta t}{2} \hat{H}\right]}{\left[1 + \frac{i\delta t}{2} \hat{H}\right]} \psi(x, t) \quad (\text{II.12})$$

sonucu bulunur. Bu sonuç denklem (II.2) ile karşılaştırılırsa, t anındaki hal fonksiyonunu $t + \delta t$ anındaki hal fonksiyonuna dönüştüren zaman gelişim işlemcisinin

$$U(t + \delta t, t) = e^{-i\delta t \hat{H}} = \frac{\left[1 - \frac{i\delta t}{2} \hat{H}\right]}{\left[1 + \frac{i\delta t}{2} \hat{H}\right]} \quad (\text{II.13})$$

şeklinde olacağı görülür. Bu sonuç Padé yaklaşımı olarak bilinir. CCN yönteminin nasıl uygulandığını göstermek için, $V(x, t)$ şeklinde, zamana bağlı tek boyutlu bir potansiyel altında hareket eden bir parçacığın hal denkleminin çözümünü ele alacağız. Parçacığın Hamiltoniyeni, atom birim sisteminde,

$$\hat{H} = -\frac{1}{2} \frac{d^2}{dx^2} + V(x, t) \quad (\text{II.14})$$

şeklinde yazılabilir. Bu Hamiltoniyenin özdeğer denklemi

$$i \frac{\partial}{\partial t} \psi(x, t) = \left[-\frac{1}{2} \frac{d^2}{dx^2} + V(x, t) \right] \psi(x, t) \quad (\text{II.15})$$

şeklinde yazılabilir. Parçacığın hareketinin $|x| < a$ şeklinde bir aralıkta olduğu kabul edilirse, parçacığın zamana bağlı özfonksiyonları denklem (15)'in $\psi(-a, t) = \psi(a, t) = 0$ sınır koşulları altındaki çözümlerinden bulunabilir. Böylece,

$$\left[1 + \frac{i\delta t}{2} \hat{H} \right] \psi(x, t + \delta t) = \left[1 - \frac{i\delta t}{2} \hat{H} \right] \psi(x, t) \quad (\text{II.16})$$

yazılır ve $\hat{H}$ yerine denklem (II.14) ile verilen ifadesini konursa

$$\begin{aligned} & \left[1 + \frac{i\delta t}{2} \left(-\frac{1}{2} \frac{d^2}{dx^2} + V(x, t + \delta t) \right) \right] \psi(x, t + \delta t) \\ &= \left[1 - \frac{i\delta t}{2} \left(-\frac{1}{2} \frac{d^2}{dx^2} + V(x, t) \right) \right] \psi(x, t) \end{aligned} \quad (\text{II.19})$$

eşitliği yazılabilir. Bu denklemde x ve t sürekli değişkenlerdir. Eğer bu değişkenler, $j, l = 0, 1, 2, \dots$ olmak üzere, $x_j = -a + j\delta x$ ve $t_l = t_0 + l\delta t$ şeklinde kesikli değerler alacak şekilde yeniden tanımlanırsa ve (II.19) denklemindeki türevler yerine sayısal karşılıkları kullanılırsa (II.19) denklemi

$$\begin{aligned}
& -\frac{i\delta t}{4(\delta x)^2}\psi_{j+1}^{l+1} + \left(1 + \frac{i\delta t}{2}\left(\frac{1}{(\delta x)^2} + V_j^{l+1}\right)\right)\psi_j^{l+1} - \frac{i\delta t}{4(\delta x)^2}\psi_{j-1}^{l+1} \\
& = \left(1 - \frac{i\delta t}{2}\left(\frac{1}{(\delta x)^2} + V_j^l\right)\right)\psi_j^l + \frac{i\delta t}{4(\delta x)^2}\psi_{j+1}^l + \frac{i\delta t}{4(\delta x)^2}\psi_{j-1}^l
\end{aligned} \tag{II.23}$$

şeklinde kesikli bir denklem sistemine dönüşür. Bu denklem sistemini

$$B_j^l = \left(1 - \frac{i\delta t}{2}\left(\frac{1}{(\delta x)^2} + V_j^l\right)\right)\psi_j^l + \frac{i\delta t}{4(\delta x)^2}\psi_{j+1}^l + \frac{i\delta t}{4(\delta x)^2}\psi_{j-1}^l \tag{II.24}$$

ve

$$D_j^l = \left(1 + \frac{i\delta t}{2}\left(\frac{1}{(\delta x)^2} + V_j^l\right)\right), \quad G_j^l = \left(1 - \frac{i\delta t}{2}\left(\frac{1}{(\delta r)^2} + V_j^l\right)\right), \quad D_{off} = -\frac{i\delta t}{4(\delta x)^2}$$

tanımları ile

$$D_{off}\psi_{j+1}^{l+1} + D_j^{l+1}\psi_j^{l+1} + D_{off}\psi_{j-1}^{l+1} = B_j^l \tag{II.27}$$

şeklinde daha basit bir şekilde yazabiliriz. Bu denklem sisteminin her l değeri için

$$\begin{bmatrix} D_1^l & D_{off} & 0 & 0 & \cdots \\ D_{off} & D_2^l & D_{off} & 0 & \cdots \\ 0 & D_{off} & D_3^l & D_{off} & \cdots \\ 0 & 0 & D_{off} & D_4^l & \cdots \\ 0 & 0 & 0 & D_{off} & \cdots \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \psi_1^{l+1} \\ \psi_2^{l+1} \\ \psi_3^{l+1} \\ \psi_4^{l+1} \\ \psi_5^{l+1} \\ \vdots \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} B_1^l \\ B_2^l \\ B_3^l \\ B_4^l \\ B_5^l \\ \vdots \end{bmatrix} \tag{II.29}$$

şeklinde bir matris denklem sistemi oluşturacağı açıkça görülmektedir. Denklem (II.29)'daki l indeksinin zaman indeksi olduğu ve minimum değeri $l=0$ 'ın $t=t_0$ başlangıç anına karşı geldiğini hatırlatalım. Eğer sistemi $t_0=0$ başlangıç anında temsil eden hal fonksiyonu verilirse $B_1^0, B_2^0, \dots, B_n^0, \dots$ bileşenlerinin tamamı verilmiş demektir. $t_0=0$ şeklinde verilen başlangıç anındaki hal fonksiyonu, $x_j = -a + j\delta x$ ($j=0,1,2,\dots$) değerleri için, uygun bir deneme fonksiyonu ile Tekrarlamalı Relaksasyon Yöntemi [30] kullanılarak bulunabilir. Böylece $t_0=0$ başlangıç anı için elde edilen $\psi_0^0(-a,0), \psi_1^0(-a+\delta x,0), \dots, \psi_n^0(-a+n\delta x,0)$ hal fonksiyonları

kullanılarak $B_1^0, B_2^0, \dots, B_n^0, \dots$ matris elemanları hesaplanır ve (II.29) denklem sistemi çözülürse, $t = \delta t$ anındaki $\psi_0^1(-a, \delta t), \psi_1^1(-a + \delta x, \delta t), \dots, \psi_n^1(-a + n\delta x, \delta t)$ hal fonksiyonları bulunur. Elde edilen bu yeni hal fonksiyonları ile $B_1^1, B_2^1, \dots, B_n^1, \dots$ matris elemanları hesaplanır ve süreç ardışık şekilde tekrarlanırsa $\psi_0^l(-a, l\delta t), \psi_1^l(-a + \delta x, l\delta t), \dots, \psi_n^l(-a + n\delta x, l\delta t)$ uzay ve zaman bağlı hal fonksiyonlarının sayısal temsilleri bulunur. Burada özetlenen yöntem Cayley-Cranck-Nicholson (CCN) yöntemi olarak bilinir [27].

I. 1. 2. Peaceman-Rachford (PR) Yöntemi

Peaceman-Rachford Yönteminin uygulanmasında zaman gelişim operatörü temel öneme sahiptir. Hamiltoniye'nin çok boyutlu olması halinde özdeğer probleminin çözümünü kolaylaştırmak için en az biri tek boyut içerecek şekilde terimlerin toplamı şeklinde yeninden yazılabilir. Ayrıştırılmış Hamiltoniye'nin temel alınarak zaman gelişim operatörü uygulamayı kolaylaştıracak şekilde yeniden ifade edilebilir. Bunun nasıl yapılacağını göstermek için önce (II.3) ile tanımlı zaman gelişim operatörünü en basit hali ile tekrar yazalım:

$$\hat{U}(t + \delta t, \delta t) = e^{-i \int_t^{t+\delta t} \hat{H}(t') dt'} \quad (\text{II.31})$$

Buradaki integrali yamuk kuralını kullanarak

$$\int_t^{t+\delta t} \hat{H}(t) dt \approx \frac{\delta t}{2} [\hat{H}(t + \delta t) + \hat{H}(t)] \quad (\text{II.32})$$

şeklinde alabiliriz. Bu ifadedeki $\hat{H}(t + \delta t)$ terimi için Taylor açılımı kullanılırsa

$$\begin{aligned} \hat{H}(t + \delta t) &\approx \hat{H}(t) + \delta t \hat{H}'(t) \\ &= \hat{H}(t) + \delta t \left[\frac{\hat{H}(t + \delta t / 2) - \hat{H}(t)}{\delta t / 2} \right] \\ &= -\hat{H}(t) + 2\hat{H}(t + \delta t / 2) \end{aligned} \quad (\text{II.33})$$

yazılabilir. Bu sonuç denklem (II.32)'te yerine konursa zaman gelişim operatöründeki integral için

$$\int_t^{t+\delta t} \hat{H}(t) dt \simeq \delta t \hat{H}(t + \delta t / 2) \quad (\text{II.34})$$

sonucu bulunur. Bu sonuç denklem (II.31)'de yerine konursa zaman gelişim işlemcisi için

$$\hat{U}(t + \delta t, \delta t) = e^{-i\delta t \hat{H}(t + \delta t / 2)} \quad (\text{II.35})$$

eşitliği bulunur. Eğer Hamiltoniyen

$$\hat{H}(t) = \hat{H}_0(r) + \hat{H}_1(\vec{r}, t) \quad (\text{II.36})$$

şeklinde biri yalnız radyal koordinata bağlı, diğer bir deyişle tek-boyutlu, olacak şekilde ayrıştırılırsa (II.35) ifadesi

$$\hat{U}(t + \delta t, t) = e^{-i\delta t [\hat{H}_0(r) + \hat{H}_1(\vec{r}, t + \delta t / 2)]} \quad (\text{II.37})$$

şeklini alır. Bu ifade $\psi(\vec{r}, t) = \hat{U}(t, t_0) \psi(\vec{r}, t_0)$ denkleminde yerine koyarsa

$$\psi(\vec{r}, t + \delta t) = e^{-i\delta t [\hat{H}_0(r) + \hat{H}_1(\vec{r}, t + \delta t / 2)]} \psi(\vec{r}, t) \quad (\text{II.37})$$

hal fonksiyonunun zamanla gelişimi için genel bir yöntem elde edilmiş olur. Bu sonuç Ayrılmış Operatör (Split Operator) [13] yaklaşımı kullanılarak

$$\psi(t + \delta t) \simeq e^{-i\frac{\delta t}{2} \hat{H}_0} e^{-i\delta t \hat{H}_1(t + \delta t / 2)} e^{-i\frac{\delta t}{2} \hat{H}_0} \psi(t) \quad (\text{II.38})$$

şeklinde daha simetrik olarak yazılabilir. $\hat{H}_0$ ve $\hat{H}_1$ işlemcilerinin komütatif olması durumunda denklem (II.37) ile denklem (II.38) arasında her hangi bir farkın olmayacağını da hatırlatalım. Denklem (II.38)'deki zaman gelişim operatörünün $\hat{H}_1$ işlemcisine bağlı kısmı için Padé yaklaşımı ve $\hat{H}_0$ işlemcisine bağlı çarpanları için δt 'ye göre 1. mertebeden Taylor açılımı kullanılırsa denklem (II.38)

$$\psi(t + \delta t) \simeq \frac{1}{1 + i\frac{\delta t}{2} \hat{H}_0} \frac{1 - i\frac{\delta t}{2} \hat{H}_1(t + \delta t / 2)}{1 + i\frac{\delta t}{2} \hat{H}_1(t + \delta t / 2)} \left(1 - i\frac{\delta t}{2} \hat{H}_0 \right) \psi(t) \quad (\text{II.39})$$

şeklini alır. Bu ifadeyi daha kolay uygulanabilir hale getirmek için $\psi(t)$ anındaki hal fonksiyonunun $t + \delta t$ anındaki hal fonksiyonuna gelişiminin, aşağıda tanımlandığı şekilde, iki basamaklı bir süreçle olduğunu düşünebiliriz.

$$\left[1 + i \frac{\delta t}{2} \hat{H}_1(t + \delta t / 2)\right] \psi(t + \delta t / 2) = \left[1 - i \frac{\delta t}{2} \hat{H}_0\right] \psi(t) \quad (\text{II.40a})$$

$$\left[1 + i \frac{\delta t}{2} \hat{H}_0\right] \psi(t + \delta t) = \left[1 - i \frac{\delta t}{2} \hat{H}_1(t + \delta t / 2)\right] \psi(t + \delta t / 2) \quad (\text{II.40b})$$

İlk basamağın geliştirdiği $\psi(t + \delta t / 2)$ hal fonksiyonu formül olarak çekilir ve 2. basamakta yerine konur ve bu basamak $\psi(t + \delta t)$ için çözülürse, (II.39) sonucunun elde edileceği kolaylıkla görülebilir. Özetlenen bu yaklaşım literatürde Peacemann-Rachford (PR) Yöntemi olarak bilinir [28]. PR yöntemini uygulanabilmesi için $t = t_0$ başlangıç anında hal fonksiyonunun tanımlı olduğu uzayın her noktasındaki değerinin kesin bir şekilde bilinmesi gerekir. PR yönteminin pratikte nasıl uygulanacağını göstermek için

$$\hat{H} = -\frac{1}{2} \nabla^2 + W(\vec{r}, t) \quad (\text{II.41})$$

şeklinde uzay ve zamana bağlı Hamiltoniyene sahip bir sistemi göz önüne alalım. Bu Hamiltoniyen üzerine kurulu klasik aksiyon

$$S = \int_{t_1}^{t_2} dt \langle \psi(\vec{r}, t) | i \frac{\partial}{\partial t} - \hat{H} | \psi(\vec{r}, t) \rangle \quad (\text{II.42})$$

şeklinde tanımlanabilir. İntegral sınırlarını sabit tutarak aksiyonu $\psi^*(t)$ 'ye göre varyasyonu alınarak $\psi(t)$ için hareket denklemi oluşturulabilir. Bunun için

$$\frac{\delta}{\delta \psi^*} \left[\langle \psi(\vec{r}, t) | i \frac{\partial}{\partial t} - \hat{H} | \psi(\vec{r}, t) \rangle \right] = 0 \quad (\text{II.43})$$

varyasyonunun alınması yeterli olacaktır. $W(\vec{r}, t)$ potansiyelinin küresel simetriye sahip olduğunu kabul eder ve

$$\nabla^2 = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{\hat{L}^2}{2r^2}$$

eşitliğini hatırlarsak (II.43) için küresel koordinatlarda

$$\frac{\delta}{\delta \psi^*} \int r^2 dr d\Omega \left[i\psi^* \frac{\partial \psi}{\partial t} + \frac{1}{2} \psi^* \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} r^2 \frac{\partial \psi}{\partial r} - \frac{1}{2r^2} \psi^* \hat{L}^2 \psi - \psi^* W(r, t) \psi \right] = 0 \quad (\text{II.45})$$

şeklinde yazabiliriz. Diğer taraftan

$$\begin{aligned} & \int_0^\infty r^2 dr \left(\psi^* \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} r^2 \frac{\partial \psi}{\partial r} \right) \\ &= 2 \int_0^\infty r dr \left(\psi^* \frac{\partial \psi}{\partial r} \right) + \int_0^\infty r^2 dr \left(\psi^* \frac{\partial^2 \psi}{\partial r^2} \right) \\ &= 2 \int_0^\infty r dr \left(\psi^* \frac{\partial \psi}{\partial r} \right) + r^2 \psi^* \frac{\partial \psi}{\partial r} \Big|_0^\infty - \left[2 \int_0^\infty r dr \left(\psi^* \frac{\partial \psi}{\partial r} \right) + \int_0^\infty r^2 dr \left| \frac{\partial \psi}{\partial r} \right|^2 \right] \\ &= - \int_0^\infty r^2 dr \left| \frac{\partial \psi}{\partial r} \right|^2 \end{aligned}$$

eşitliği kullanılarak denklem (II.45)

$$\frac{\delta}{\delta \psi^*} \int r^2 dr d\Omega \left[i\psi^* \frac{\partial \psi}{\partial t} - \frac{1}{2} \left| \frac{\partial \psi}{\partial r} \right|^2 - \frac{1}{2r^2} \psi^* \hat{L}^2 \psi - \psi^* W(r, t) \psi \right] = 0 \quad (\text{II.46})$$

şeklinde sadeleştirilebilir. Varyasyon almadan önce $\psi(\vec{r}, t)$ çözümlerinin $Y_l^m(\theta, \phi)$ küresel harmonikler cinsinden açılım katsayıları uzay ve zamana bağlı olacak şekilde seriye açılabiliriz:

$$\psi(\vec{r}, t) = \sum_{l=0}^L \sum_{m=-l}^l U_l(r, t) Y_l^m(\theta, \phi) \quad (\text{II.47})$$

Atomun lineer polarize harici elektrik alanla etkileşmesi halinde atom+lazer alanından oluşan bileşik sistem için m kuantum sayısı korunumlu bir kuantum sayısı

olduğundan bundan sonraki hesaplamalar için (II.47) açılımındaki m kuantum sayısı üzerinden toplam ihmal edilecektir. Böylece, Dirac notasyonu ile (II.47) açılımı

$$\psi(\vec{r}, t) = \sum_{l=0}^L U_l(r, t) |l\rangle \quad (\text{II.48})$$

şeklini alır. Denklem (II.41)'deki zamana-bağlı $W(\vec{r}, t)$ potansiyelinin açık ifadesi

$$W(r, \theta, t) = V(r) + zE(t) = V(r) + r \cos \theta E(t) \quad (\text{II.49})$$

şeklindedir. Bu ifade ve $\psi(r, \theta, t)$ hal fonksiyonu için (II.48)'deki açılımı denklem (II.46)'ya taşınarak aşağıdaki integraller kolaylıkla alınabilir:

$$\begin{aligned} \int_0^\pi \psi^* (r \cos \theta) E(t) \psi d\Omega &= E(t) r \sum_l \sum_{l'} U_l^* U_{l'} \langle l' | \cos \theta | l \rangle \\ &= E(t) r \sum_l [c_l U_l^* U_{l+1} + c_{l-1} U_l^* U_{l-1}] \end{aligned} \quad (\text{II.50})$$

ve

$$\begin{aligned} \int_0^\pi \psi^* \hat{L}^2 \psi d\Omega &= \sum_l \sum_{l'} U_l^* U_{l'} \langle l' | \hat{L}^2 | l \rangle \\ &= \sum_l U_l^* U_l (l(l+1)) \end{aligned} \quad (\text{II.51})$$

Bu sonuçlar (II.46)'ya taşınmadan önce

$$\hat{\mathcal{F}} U_l \equiv \left[\frac{l(l+1)}{2r^2} + V(r) \right] U_l + rE(t) [c_l U_{l+1} + c_{l-1} U_{l-1}] \quad (\text{II.52})$$

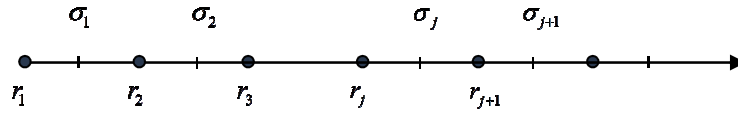
şeklinde bir F işlemcisi tanımlanabilir. Bu işlemci ile birlikte (II.48) açılımı (II.46)'ya taşınırsa,

$$\frac{\delta}{\delta U_l^*} \int r^2 dr \sum_l \left[i U_l^* \frac{\partial U_l}{\partial t} - \frac{1}{2} \left| \frac{\partial U_l}{\partial r} \right|^2 - U_l^* \hat{\mathcal{F}} U_l \right] = 0 \quad (\text{II.53})$$

ifadesi bulunmuş olur. (II.48) açılımı ile varyasyonun $\psi(\bar{r}, t)$ 'den $U_l(r, t)$ 'ye geçtiğine vurgulayalım. (II.53) denklemdeki varyasyonu almadan önce, bu ifadedeki integralleri

$$r_j = (j - 1/2) \delta r \quad j = 1, 2, \dots, N_R \quad (\text{II.47})$$

şeklinde tanımlı bir grid üzerinden kesikli hale getirebiliriz. (II.47) orta nokta kuralı olarak adlandırılır. Orta nokta kuralı kesikli integral değişkenlerini $\sigma_j = r_j + \delta r / 2$ ifadesine uygun olarak, aşağıdaki şekilde de gösterildiği gibi, r_j değerlerinden σ_j değerlerine taşımaktadır.



Bu taşınım $\sigma_j = r_{j+1/2}$ şeklinde bir indis denklemi ile temsil edilebilir. (II.53) denklemindeki ilk integralin r_j üzerinden σ_j üzerinde nasıl taşındığı aşağıda detaylandırılmıştır:

$$\begin{aligned} \sum_l \int r^2 dr \left(\frac{-1}{2} \left| \frac{\partial U_l}{\partial r} \right|^2 \right) &\approx \delta r \frac{-1}{2} \sum_{l=0}^L \sum_{j=1}^{N_R} \sigma_j^2 \left(\left| \frac{\partial U_{l,j}}{\partial r} \right|^2 \right)_{r=\sigma_j} \\ &= \delta r \left(\frac{-1}{2} \right) \sum_{l=0}^L \sum_{j=1}^{N_R} r_{j+1/2}^2 \left| \frac{U_{l,j+1} - U_{l,j}}{\delta r} \right|^2 \\ &= \delta r \frac{-1}{(2\delta r)^2} \sum_{l=0}^L \sum_{j=1}^{N_R} U_{l,j}^* [r_{j+1/2}^2 (U_{l,j+1} - U_{l,j}) + r_{j-1/2}^2 (U_{l,j} - U_{l,j-1})] \\ &= \delta r \frac{-1}{(2\delta r)^2} \sum_{l=0}^L \sum_{j=1}^{N_R} r_j^2 U_{l,j}^* \left[\frac{r_{j+1/2}^2}{r_j^2} (U_{l,j+1} - U_{l,j}) + \frac{r_{j-1/2}^2}{r_j^2} (U_{l,j} - U_{l,j-1}) \right] \end{aligned} \quad (\text{II.50})$$

Bu sonuç denklem (II.53)'e taşınırsa

$$\frac{\delta}{\delta U_{l,j}^*} \sum_{j=1}^{N_R} \sum_l U_{l,j}^* \left[i \frac{\partial U_{l,j}}{\partial t} + \frac{1}{2(\delta r)^2} \left[\frac{r_{j+1/2}^2}{r_j^2} (U_{l,j+1} - U_{l,j}) + \frac{r_{j-1/2}^2}{r_j^2} (U_{l,j} - U_{l,j-1}) \right] - \hat{\mathcal{F}} U_{l,j} \right] = 0 \quad (\text{II.51})$$

bulunur. Bu sonucun $U_{l,j}^*$ 'ye göre varyasyon alınır ve $U_{l,j} = R_{l,j} / r_j$ dönüşümü yapılırsa aşağıdaki denklem sistemi elde edilir:

$$i \frac{\partial R_{l,j}}{\partial t} = - \frac{r_j}{2(\delta r)^2} \left[\frac{r_{j+1/2}^2}{r_j^2} \left(\frac{R_{l,j+1}}{r_{j+1}} - \frac{R_{l,j}}{r_j} \right) + \frac{r_{j-1/2}^2}{r_j^2} \left(\frac{R_{l,j}}{r_j} - \frac{R_{l,j-1}}{r_{j-1}} \right) \right] + \hat{\mathcal{F}} R_{l,j} \quad (\text{II.52})$$

$r_j = (j - 1/2) \delta r$ ızgara noktaları yerlerine konarak (II.52)'yi basitleştirmek için aşağıdaki eşitlikler elde edilebilir:

$$\frac{r_{j+1/2}^2}{r_j^2} \frac{R_{l,j+1}}{r_{j+1}} = \frac{j^2}{(j^2 - 1/4)} \frac{R_{l,j+1}}{r_j}, \quad \frac{r_{j-1/2}^2}{r_j^2} \frac{R_{l,j-1}}{r_{j-1}} = \frac{(j-1)^2}{((j-1)^2 - 1/4)} \frac{R_{l,j-1}}{r_j}$$

ve

$$\frac{(r_{j+1/2}^2 + r_{j-1/2}^2)}{2r_j^2} \frac{R_{l,j}}{r_j} = \frac{j^2 - j + 1/2}{j^2 - j + 1/4} \frac{R_{l,j}}{r_j}$$

Bu eşitliklere ilave

$$\alpha_j = \frac{j^2}{(j^2 - 1/4)}, \quad \beta_j = \frac{j^2 - j + 1/2}{j^2 - j + 1/4}$$

tanımları yapılırsa denklem (II.52) için daha simetrik ve sade görünümlü aşağıdaki ifade bulunabilir:

$$i \frac{\partial R_{l,j}(t)}{\partial t} = - \frac{1}{2\delta r^2} [\alpha_j R_{l,j+1}(t) + \alpha_{j-1} R_{l,j-1}(t) - 2\beta_j R_{l,j}(t)] + \left[V(r) + \frac{l(l+1)}{2r_j^2} \right] R_{l,j}(t) + r_j E(t) [c_l R_{l+1,j}(t) + c_{l-1} R_{l-1,j}(t)] \quad (\text{II.51})$$

Bu ifadeye, zamana bağlı ışıma alanı ile etkileşen bir atomun kuantum mekanik hal fonksiyonunun zamanla değişimini yansıtan varyasyonel hareket denklemi olarak bakabiliriz. Bu hareket denkleminin

$$[\hat{H}_0 R]_{lj} = -\frac{1}{2\delta r^2} [\alpha_j R_{l,j+1} - 2\beta_j R_{l,j} + \alpha_{j-1} R_{l,j-1}] + \left[V_j + \frac{l(l+1)}{2r_j^2} \right] R_{l,j} \quad (\text{II.56})$$

$$[\hat{H}_I R(t)]_{lj} = r_j E(t) [c_l R_{l+1,j} + c_{l-1} R_{l-1,j}]$$

tanımları ile

$$i \frac{\partial R_{lj}(t)}{\partial t} = [\hat{H}_0 R(t)]_{lj} + [\hat{H}_I R(t)]_{lj} \quad (\text{II.58})$$

daha sade ve alışıktığımız formda yazılabilir. Burada $\hat{H}_0$ harici ışıma alanı ile etkileşmeden önceki atomik Hamiltoniyendir, $\hat{H}_I(t)$ terimi ise harici ışıma alanının atom üzerindeki etkisini temsil etmektedir. Denklem (II.58)'in sayısal çözümlerini $\hat{H}_0$ ve $\hat{H}_I(t)$ terimleri temel alınarak Ayrılmış İşlemci yöntemi ve Pade yaklaşımı ile bulabiliriz. Bunun için (II.39) 'daki $\hat{H}_I(t)$ 'in $\hat{H}_I(t)$ ile yer değiştirmesi yeterli olacaktır. Böylece (II.58)'in zamana bağlı çözümlerini oluşturabilecek zaman gelişim işlemcisi

$$\hat{U}(t + \delta t, t) \simeq \frac{1}{1 + i \frac{\delta t}{2} \hat{H}_0} \frac{1 - i \frac{\delta t}{2} \hat{H}_I(t)}{1 + i \frac{\delta t}{2} \hat{H}_I(t)} \left(1 - i \frac{\delta t}{2} \hat{H}_0 \right) \quad (\text{II.59})$$

şeklini alacaktır. Dolayısıyla, denklem (II.58)'in verilen bir t anındaki $R_{lj}(t)$ çözümünün $t + \delta t$ anına taşınmasını

$$R_{lj}(t + \delta t) = \hat{U}(t + \delta t, t) R_{lj}(t) \quad (\text{II.60})$$

şeklinde ifade edebiliriz. Bu denklemi pratik bakımdan daha kolay uygulanabilir bir şekle getirmek için aşağıdaki işlemcileri tanımlayabiliriz:

$$\begin{aligned}\hat{L}_0^\pm &= 1 \pm i \frac{\delta t}{2} \hat{H}_0 \\ \hat{L}_I^\pm(t) &= 1 \pm i \frac{\delta t}{2} \hat{H}_I(t)\end{aligned}\quad (\text{II.61})$$

Bu tanımlarla Denklem (II.60)

$$R_{ij}(t + \delta t) = \frac{1}{\hat{L}_0^+ \hat{L}_I^+(t)} \hat{L}_0^- R_{ij}(t) \quad (\text{II.62})$$

şeklini alır. Bu denklemin sayısal çözümleri $R_{ij}(t + \delta t / 2)$ şeklinde bir ara çözüm kullanılarak daha kolay şekilde yapılabilir. Bu ara çözümle (II.62) denklemi

$$\hat{L}_I^+(t) R_{ij}(t + \delta t / 2) = \hat{L}_0^- R_{ij}(t) \quad (\text{II.63a})$$

$$L_0^+(t) R_{ij}(t + \delta t) = L_I^-(t) R_{ij}(t + \delta t / 2) \quad (\text{II.63b})$$

şeklinde kuplajlı bir denklem sistemine dönüşür. Denklem (II.62)'nin bu şekilde kuplajlı bir denklem sistemine dönüştürülmesi literatürde Peaceman-Rachford (PR) yöntemi olarak bilinir [28]. Bu denklem sisteminin sağ tarafındaki terimler aşağıda detaylandırılmıştır:

$$L_0^-(t) R_{ij}(t) = \left[1 - i \frac{\delta t}{2} \hat{H}_0 \right] R_{ij}(t) = R_{ij}(t) - i \frac{\delta t}{2} \hat{H}_0 R_{ij}(t) \quad (\text{II.64a})$$

$$\begin{aligned}L_I^-(t) R_{ij}(t + \delta t / 2) &= \left[1 - i \frac{\delta t}{2} \hat{H}_I \right] R_{ij}(t + \delta t / 2) \\ &= R_{ij}(t + \delta t / 2) - i \frac{\delta t}{2} \hat{H}_I R_{ij}(t + \delta t / 2)\end{aligned}\quad (\text{II.64b})$$

(II.63a) ve (II.63b) ile verilen denklemlerde $\hat{H}_0$ ve $\hat{H}_I(t)$ işlemcilerinin zamana bağlı radyal çözümler üzerindeki etkileri Denklem (II.56) ile tanımlanmıştır. Bu etkileri (II.63a) ve (II.63b) denklemlerine yansıtmadan önce basitleştirici bazı yeni tanımlar yapabiliriz:

$$\begin{aligned}d_j^\pm &= \pm i \frac{\delta t}{2} \left[-\frac{1}{2\delta r^2} \right] \alpha_j \\ T_{ij}^\pm &= 1 \pm i \frac{\delta t}{2} \left[\frac{\beta_j}{\delta r^2} + \left(V_j + \frac{l(l+1)}{2r_j^2} \right) \right]\end{aligned}\quad (\text{II.71})$$

ve

$$e_{lj}^{\pm}(t) = \pm i \frac{\delta t}{2} r_j E(t) c_l \quad (\text{II.72})$$

Eğer $\hat{H}_0$ ve $\hat{H}_I(t)$ işlemcilerinin etkileri bu tanımlarla (II.63a) ve (II.63b) denklemlerine yansıtılırsa sayısal programları kolaylaştıran

$$L_0^{\pm} R_{lj}(t) = d_j^{\pm} R_{lj+1}(t) + d_{j-1}^{\pm} R_{lj-1}(t) + T_{lj}^{\pm}(t) R_{lj}(t)$$

$$L_I^{\pm} R_{lj}(t) = e_l^{\pm} R_{l+1j}(t) + R_{lj}(t) + e_{l-1}^{\pm} R_{l-1j}(t)$$

denklem sistemi elde edilir. Bu denklemlerin sayısal çözümleri için tarafımızdan geliştirilen algoritmalar C/C++ programlama dili ile uygulanabilir programa dönüştürülmüş ve sonuçlar A sınıfı iki yayın yapılmıştır. Bu program uzun soluklu araştırmalara temel oluşturacak şekilde geliştirilmiştir.

II. 2. YOĞUNLUK FONKSİYONELİ TEORİSİ (DFT)

Yoğunluk fonksiyonel teorisinde (DFT) 1990lı yıllarda kaydedilen gelişmeler kuantum kimyasında adeta yeni bir sayfa açmıştır. Özellikle organometalik moleküllerin, clusterların ve büyük ölçekli organik moleküllerin elektronik, manyetik ve yapısal özelliklerine yönelik simülasyonlarda DFT gittikçe artan oranda ağırlık kazanmaktadır. Literatürde B3LYP yöntemi çerçevesinde yapılmış ve enerji, yapısal özellikler ve titreşim frekansları için elde edilmiş sonuçları ölçümle kıyaslanabilir ölçekte çok sayıda DFT simülasyonu mevcuttur [31]. Bu yöntemin MP2 [32] kalitesinde ve bazı durumlarda daha ileri düzeyde sonuçlar ürettiğini de belirtmeliyiz [33]. DFT metodu temeli itibarıyla, elektron yoğunluk dağılımının elektron ve çekirdeklerden ibaret sistemin taban durumunu tam olarak tanımladığı iddiasına dayanmaktadır. Buradan hareketle DFT yönteminin çok daha karmaşık yapıda olan çok cisim hal fonksiyonu yerine çok daha basit yapıda elektron yoğunluğundan hareketle çok cisim problemine yaklaşmamızı sağladığını söyleyebiliriz. Hohenberg-Kohn (HK) teoremi bu iddianın DFT'ye tam bir temel oluşturmasını sağlamaktadır [34]. Bu teorem bir elektron gazına uygulanmış harici potansiyelin elektron yoğunluğu tarafından tam ve ünik bir şekilde belirlenebileceğini ifade etmektedir [34]. Bir molekülde elektronlar

hem kendi aralarında hem de sabit konumlu çekirdeklerle etkileşmektedirler. Burada harici alandan kasıt molekülde çekirdekler tarafından üretilen ve elektronların içinde hareket ettiği alandır. Dolayısıyla, çekirdekler tarafından uygulanan alana elektronik hareket için harici alan gibi bakabiliriz ve bu alanın sistemin Hamiltoniyenini tanımladığını ifade etmeliyiz. Eğer elektron yoğunluk dağılımı, $\rho(\vec{r})$, harici alanı tam olarak belirleyebiliyorsa, bu Hamiltoniyenin özfonksiyonu olan çok-cisim hal fonksiyonu ve özdeğeri olan toplam enerjisi de yoğunluk dağılımının ünik fonksiyoneli olmalıdır.

Atom ve moleküller için düzgün dağılımlı etkileşimsiz elektron gaz yaklaşımı iyi bir yaklaşım değildir. Her şeyden önce bu model çerçevesinde hesaplanan toplam enerjiler gerçek değerlerinden %15 -%50 arasında değişen oranlarda sapmaktadır. Bundan daha ciddi problem TF ve TFD fonksiyonellerine göre moleküllerde bağ olmamalıdır. Bu, gerçeğin tamamen tersi bir durumdur. Kinetik ve değiş tokuş enerji fonksiyonellerine elektron yoğunluk dağılımına ve türevine bağlı terimler eklenip uygun Taylor açılımıyla TF ve TFD fonksiyonellerinin bağ tahmini yapabilecek hale getirilmiştir [31]. Ancak bu doğrultudaki yoğun çabalarla DFT metodunun dalga mekaniği ile kıyaslanabilir sonuçlar üretilmesi mümkün olmamıştır.

II. 2. 1. Yoğunluk Fonksiyonu Kavramı

Moleküller elektronlardan ve çekirdeklerden oluşurlar. Kuantum mekaniği bu tür parçacıkları tanımlamak için geliştirilmiş bir teoridir. Molekülleri tanımlamak için çekirdekleri hareketsiz kabul eden Bohr-Oppenheimer yaklaşımı çerçevesinde uygulanan kuantum teorisi kullanılmaktadır. Bu yaklaşımın temel dayanağı çekirdeklerin elektronlara nazaran çok daha ağır olmaları ve hareketlerinin elektron hareketleri yanında çok yavaş seyredeceği kabulüne dayanır. Dolayısı ile oldukça gerçekçi bir yaklaşımdır. Bundan sonraki ifadelerin çekirdek konumları hareketsiz moleküller için verildiğini önceden belirtelim. Kuantum teorisi, uygulandığı sistemle ilgili tüm bilgileri hal fonksiyonu ile temsil etmektedir. N elektronlu bir molekül için oluşturulacak hal fonksiyonu, $\vec{q}_i = (\vec{r}_i, s_i)$, $i = 1, 2, \dots, N$ olmak üzere, $\Psi(\vec{q}_1, \vec{q}_2, \dots, \vec{q}_N)$, şeklinde bir sembolle gösterilecektir. Burada $\vec{r}_i$ i. elektronun uzay koordinatını ve s_i de spin koordinatını temsil etmektedir. Hal fonksiyonunun

$$\langle \Psi | \Psi \rangle = |\Psi|^2 = \int \dots \int \Psi^* \Psi d\vec{r}_1 ds_1 d\vec{r}_1 ds_2 \dots d\vec{r}_N ds_N \quad (\text{II.73})$$

şeklinde normalize edildiğini kabul edeceğiz. Sistemin ölçülebilir her fiziksel özelliğine karşı hermitsel bir işlemcinin olduğunu kuantum mekanik derslerinden biliyoruz. Sistem üzerinde hangi özellik için ölçüm yapılıyorsa ölçüm sonucunda o özelliği temsil eden hermitsel işlemcinin özdeğerlerinin elde edileceğini yine kuantum mekanik derslerinden biliyoruz. Diyelim moleküldeki birinci elektrona ait konum işlemcisinin $\hat{r}_1 = \vec{r}_1$ olsun. Bu işlemcinin özdeğer problemi

$$\hat{r}_1 \phi(\vec{r}_1) = r_1' \phi(\vec{r}_1) \quad (\text{II.74})$$

şeklinde ifade edilebilir. Ölçüm yapıldıktan sonra sonuç olarak $\vec{r}_1'$ değeri bulunmuşsa, kuantum mekaniğine göre, sistem ölçüm sonucunda r_1' 'e bağlı bir halde bulunur. Dolayısı $\phi(\vec{r}_1) = \delta(\vec{r}_1 - \vec{r}_1')$ olacaktır. Elektronların ayırt edilemez parçacıklar olduğunu hatırlarsak, N elektrondan herhangi birinin herhangi bir $\vec{r}$ konumunda bulunma olasılığı için

$$\begin{aligned} \rho(\vec{r}) &= N \left| \int \dots \int \Psi^*(\vec{r}_1, s_1, \dots, \vec{r}_N, s_N) \delta(\vec{r}_1 - \vec{r}) d\vec{r}_1 ds_1 \dots d\vec{r}_N ds_N \right|^2 \\ &= N \int \dots \int \left| \Psi(\vec{r}, s_1, \dots, \vec{r}_N ds_N) \right|^2 ds_1 \dots d\vec{r}_N ds_N \end{aligned} \quad (\text{II.75})$$

yazılabilir. Elektronun $\vec{r}$ konumunda bulunma olasılığı için elde edilen bu olasılık yoğunluğu çoğu zaman elektron yoğunluğu olarak adlandırılır. i . elektronun momentum işlemcisinin atom birim sisteminde $\hat{p}_i = -\frac{\nabla_i^2}{2}$ şeklinde yazılacağı hatırlanırsa N elektronlu bir molekülün kinetik enerji işlemcisinin beklenen değeri için

$$T = -\Psi \left| \sum_{k=1}^N \frac{\nabla_k^2}{2} \right| \Psi = -\int \dots \int \Psi^* \left(\sum_{k=1}^N \frac{\nabla_k^2}{2} \right) \Psi d\vec{r}_1 ds_1 \dots d\vec{r}_N ds_N \quad (\text{II.76})$$

yazılır. Bu tür beklenen değerler çoğu kez molekülün kararlı taban hali için söz konusu olacağından şimdi kısaca kararlı taban hal fonksiyonunun nasıl oluşturulabileceğini gözden geçirelim. Z_l yüküne sahip l . çekirdeğin sabit konum vektörü $\vec{R}_l$ ile temsil edilirse, $N_{çek}$ çekirdekli ve N elektronlu bir molekülün rölativistik olmayan hamiltonyeni

$$\hat{H} = -\sum_{k=1}^N \frac{\nabla_k^2}{2} - \sum_{l=1}^{N_{\text{çek}}} \frac{Z_l}{|\vec{r}_k - \vec{R}_l|} + \sum_{k=1}^N \sum_{l=k+1}^N \frac{1}{|\vec{r}_k - \vec{r}_l|} \quad (\text{II.77})$$

şeklinde yazılabilir. Bu hamiltonyenin ikinci terimi sabit konumlu çekirdeklerin elektronlara uyguladıkları çekim kuvvetinden son terimi ise elektronların kendi aralarındaki itme kuvvetlerinden kaynaklanmaktadır. Böylece molekülün kararlı taban haline ait hal fonksiyonu

$$\hat{H}\Psi_i = E_i\Psi_i \quad (\text{II.78})$$

şeklinde ifade edilen zamandan bağımsız Schrödinger dalga denklemin çözümlerinden elde edilebilir. Bu özdeğer denkleminde taban haline ait kararlı hal fonksiyonunu, Ψ_0 'yu elde edebilmek için varyasyon prensibinden yararlanılmaktadır. Bu prensibe göre seçilecek herhangi bir deme hal fonksiyonu, E_0 enerjisi Ψ_0 'a ait enerji olmak üzere

$$\hat{E}[\tilde{\Psi}] = \tilde{\Psi}|\hat{H}|\tilde{\Psi} \geq E_0 \quad (\text{II.79})$$

eşitsizliğini sağlamalıdır. Dolayısı ile kararlı taban haline ait E_0 enerjisi $\langle \tilde{\Psi}|\hat{H}|\tilde{\Psi} \rangle$ beklenen değerinin deneme fonksiyonu $\tilde{\Psi}$ 'ye göre minimizasyonundan elde edilebilir. Elektronlar fermiyon türü parçacıklar olduğundan hal fonksiyonu herhangi iki elektronun yer değiştirmesi durumunda

$$\Psi(\vec{r}_1, s_1, \dots, \vec{r}_i, s_i, \dots, \vec{r}_j, s_j, \dots) = -\Psi(\vec{r}_1, s_1, \dots, \vec{r}_j, s_j, \dots, \vec{r}_i, s_i, \dots) \quad (\text{II.80})$$

şeklinde ifade edilebilecek anti simetri özelliğine sahip olmalıdır. Bu özelliğin, $\phi_1(\vec{r}_1, s_1), \phi_2(\vec{r}_2, s_2), \dots, \phi_N(\vec{r}_N, s_N)$ fonksiyonları ortonormal tek elektron orbitallerini temsil etmek üzere

$$\Psi(\vec{r}_1, s_1, \dots, \vec{r}_N, s_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \phi_1(\vec{r}_1, s_1) & \phi_2(\vec{r}_1, s_1) & \cdots & \phi_N(\vec{r}_1, s_1) \\ \phi_1(\vec{r}_2, s_2) & \phi_2(\vec{r}_2, s_2) & \cdots & \phi_N(\vec{r}_2, s_2) \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ \phi_1(\vec{r}_N, s_N) & \phi_2(\vec{r}_N, s_N) & \cdots & \phi_N(\vec{r}_N, s_N) \end{vmatrix} \quad (\text{II.81})$$

şeklinde tanımlanan Slater determinantları tarafından sağlanacağı aşikârdır. $\langle \tilde{\Psi} | \hat{H} | \tilde{\Psi} \rangle$ beklenen değerinin minimizasyonu için $\tilde{\Psi}$ deneme fonksiyonun tek bir Slater determinantı olarak seçilmesi literatürde Hartree-Fock (HF) yöntemi olarak bilinir. Hartree-Fock yöntemi ancak taban hali için üst limit kabul edilebilecek yaklaşık bir sonuç oluşturabilir. Bunun temel tek Slater determinantının molekül için seçilebilecek deneme fonksiyonlarını kısıtlamasıdır. Daha iyi sonuçlar elde etmek için deneme fonksiyonu, molekülün simetrisine uygun olarak, birden fazla Slater determinantı şeklinde seçilmelidir.

II. 2. 2. Hohenberg-Kohn Teoremi

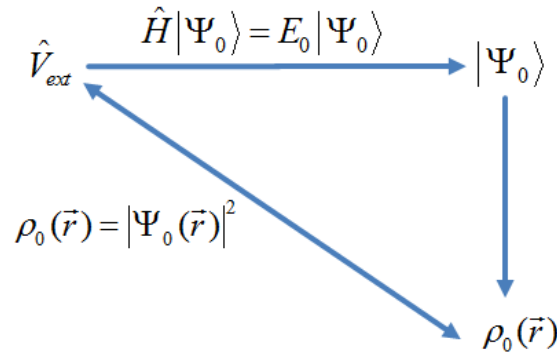
Varyasyon prensibinin Slater determinantlarının lineer karşımı şeklinde ifade edilmiş deneme hal fonksiyonları ile kullanılması taban haline ait enerjinin ve hal fonksiyonun belirlenmesi için akla uygun bir strateji gibi gelmektedir. Ancak deneme hal fonksiyonunun N elektronlu bir molekülde $3N$ uzay koordinatına bağlı bir fonksiyon olarak seçilmesi ve molekülün simetrisine bağlı olarak deneme fonksiyonundaki Slater determinant sayılarının çok büyük oranda artması bu stratejinin uygulanmasını ciddi manada zorlaştırmaktadır.

Yoğunluk fonksiyonel teorisinde hal fonksiyonu yerine elektron yoğunluğu esas alınarak bu tür zorluklar ortadan kaldırılmaya çalışılmıştır. Yoğunluk fonksiyonel teorisi için merkezi öneme sahip elektron yoğunluğunun herhangi bir $\vec{r}$ konumundaki değeri

$$\rho(\vec{r}) = \int \dots \int |\Psi(\vec{r}, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N)|^2 d\vec{r}_2 \dots d\vec{r}_N \quad (\text{II.82})$$

şeklinde tanımlanmaktadır. Bu ifadeden yalnız 3 koordinata bağlı elektron yoğunluğunun $3N$ koordinata bağlı hal fonksiyonundan çok daha basit bir yapı arz ettiği aşikârdır. Şimdi elektron yoğunluğunun molekülün kararlı taban haline ait enerji belirlemek için yeterli bir büyüklük olduğunu ispat eden Hohenberg-Kohn teoremini buraya taşıyalım. Hohenberg-Kohn teoremi iki kısımlı bir teoremdir. İlk kısmı elektron yoğunluğu ile bu yoğunluğu etkileyen harici potansiyel arasında bire bir tasvir olduğunu ifade etmektedir. Moleküller için harici potansiyel elektron yoğunluğunun

tanımlandığı hacim içerisinde atomik çekirdekler tarafından oluşturulan potansiyeldir. İlk kısmı daha açık şekilde ifade etmek gerekirse şu söylenebilir: Taban seviyesi için verilen $\rho_0(\vec{r})$ elektron yoğunluğu ilgili harici potansiyeli ünük bir şekilde belirler. Harici potansiyelin bilinmesi ile sistemin hamiltoniyeni tam olarak oluşturulabilir ve ilgili özdeğer denkleminde hal fonksiyonu ve bu hal fonksiyonunda da sistemin diğer bütün özellikleri elde edilebilir. Elektron yoğunluğu harici potansiyel, hamiltoniyen arasındaki ilişki aşağıda grafik olarak gösterilmektedir.



Şekil II. 1: DFT yaklaşımının şematik gösterimi

Taban haline ait elektron yoğunluğunun $\Psi_0[\rho]$ şeklinde sembolleştirilen taban hal fonksiyonunu belirlemesi pratikte sistemin bütün özelliklerinin ilgili hermitsel işlemcilerinin beklenen değerlerinden elde edilebileceğini söylenebilir. Dolayısı için enerji fonksiyoneli için aşağıdaki ifadeyi hemen yazabiliriz.

$$E_v[\rho] = \langle \Psi_0[\rho] | \hat{T} + \hat{V}_{ext} + \hat{V}_{ee} | \Psi_0[\rho] \rangle \quad (II.83)$$

Hohenberg-Kohn teoreminin ikinci kısmı elektron yoğunluğu için varyasyon prensibi oluşturmakta ve herhangi bir elektron yoğunluğu ρ için elde edilecek $E_n[\rho]$ enerji fonksiyoneliinden elde edilecek enerjinin

$$E_n[\rho] \geq E_0, \quad \forall \rho \quad (II.84)$$

eşitsizliğini sağlayacağını ifade etmektedir. Bu ifadedeki eşitliğin ancak ve ancak eksiksiz bilinen taban hal elektron yoğunluğu için gerçekleşeceğini de ifade etmeliyiz. Diğer bir deyişle eğer ρ_0 taban haline ait gerçek elektron yoğunluğu ise

$$E_n[\rho_0] = E_0 \quad (\text{II.85})$$

yazılır. Böylece taban haline ait toplam enerjinin $E_n[\rho]$ fonksiyonelinin ρ 'ya göre varyasyonel minimizasyonundan elde edilebileceği söylenebilir. Her ne kadar Hohenberg-Kohn teoremi $E_n[\rho]$ toplam enerji fonksiyonelinin varlığını ortaya koysa da, bu fonksiyonelin verilen bir sistem için matematik olarak nasıl şekilleneceği belirtilmemektedir. Bu fonksiyonelin matematik yapısını belirlemek için yaygın olarak kullanılan yaklaşımlardan biri, katkı türlerine göre farklı terimlerin toplamı şeklinde ifade edilmesidir. Bu terimler sırasıyla kinetik enerji fonksiyoneli, harici potansiyel enerji fonksiyoneli ve elektron-elektron itmesini temsil eden itici potansiyel enerji fonksiyoneli şeklinde isimlendirilmektedir. Bu terimlerle $E_n[\rho]$ enerji fonksiyonelinin genel matematik yapısı

$$\begin{aligned} E_v[\rho] &= T[\rho] + V_{ee}[\rho] + V_{ee}[\rho] \\ &= T[\rho] + V_{\zeta e}[\rho] + J[\rho] + V_{ee}^{\text{klasik olmayan}}[\rho] \end{aligned} \quad (\text{II.86})$$

şeklinde yazılabilir. Şimdi bu ifadede ki fonksiyonel terimleri ayrı ayrı tanımlayalım. Kinetik enerji fonksiyoneli, elektron yoğunluğu tarafından belirlenen $\Psi[\rho]$ hal fonksiyoneli olmak üzere

$$T[\rho] = -\frac{1}{2} \langle \Psi[\rho] | \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 | \Psi[\rho] \rangle \quad (\text{II.87})$$

şeklinde bir beklenen değer ifadesi ile tanımlanmaktadır. Çekirdekler ile elektronlar arasındaki çekici Coulomb etkileşmelerini temsil eden ve $V_{\zeta e}[\rho]$ ile temsil edilen harici potansiyel fonksiyoneli

$$V_{\zeta e}[\rho] = \int V_{\zeta e}(\vec{r}) \rho(\vec{r}) d\vec{r} \quad (\text{II.88})$$

şeklinde tanımlanmaktadır. Elektron-elektron itmesini temsil eden itici Coulomb potansiyel fonksiyonelinin ilk terimi

$$J[\rho] = \int \frac{\rho(\vec{r}) \rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r} d\vec{r}' \quad (\text{II.89})$$

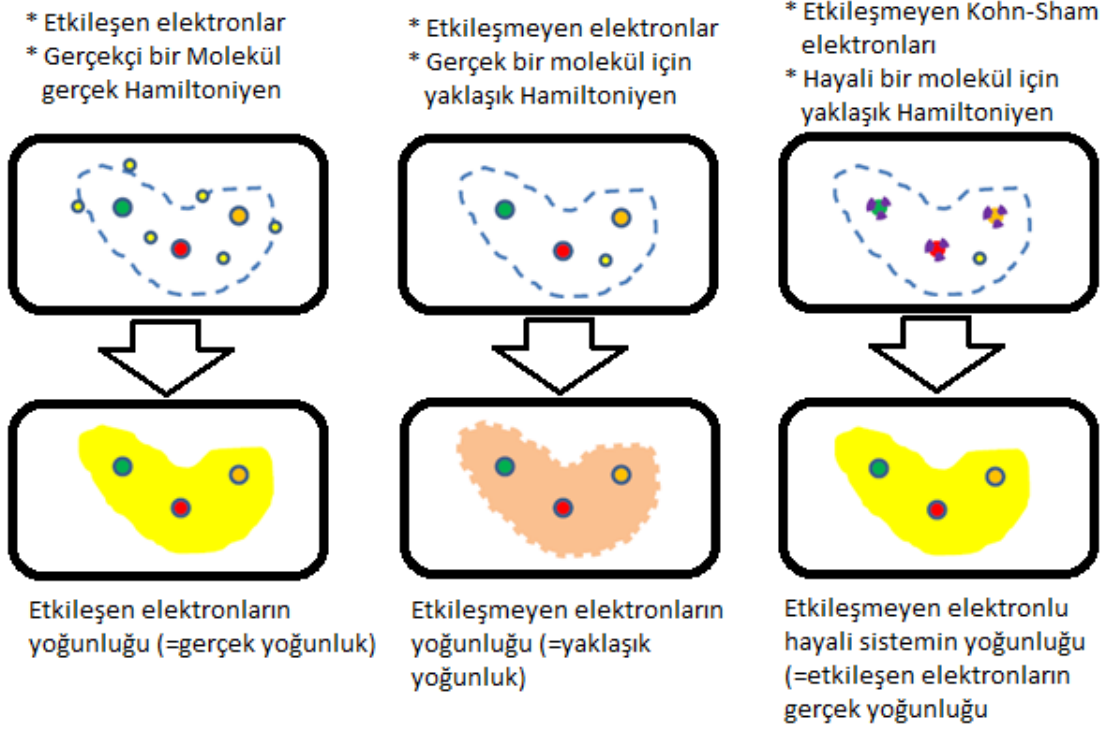
şeklinde tanımlanan klasik itici Coulomb etkileşmesidir. Bu fonksiyonelin ikinci terimi ise

$$V_{ee}^{klasik olmayan}[\rho] = \sum_{i=1}^N \sum_{j=i+1}^N \langle \Psi[\rho] | \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} | \Psi[\rho] \rangle - J[\rho] \quad (\text{II.90})$$

şeklinde tanımlanan ve klasik karşılığı olmayan itici elektron-elektron etkileşme terimidir. Ancak DFT teorisinde $V_{ee}^{klasik olmayan}[\rho]$ fonksiyoneli doğrudan hesap edilmemektedir.

II. 2. 4. Kohn-Sham Teorisi

Kinetik enerji fonksiyonelinin hesabını basitleştirmek için Kohn ve Sham, elektron yoğunluğu gerçek sistemin elektron yoğunluğu ile aynı, birbiri ile etkileşmeyen elektronlardan ibaret hayali bir sistem referans alınarak, kinetik enerji fonksiyonelinin gerçek değerinin büyük bir kısmının hesap edilebileceğini önerdiler [35]. Bu öneriyle Hohenberg-Kohn teorisinin ön gördüğü enerji fonksiyonelinin bulma problemi, elektron yoğunluğu gerçek sistemin elektron yoğunluğu ile aynı, hayali sistemi bulma problemi ile yer değiştirmektedir. Bu durum aşağıda şematik olarak temsil edilmiştir.



Şekil II. 2: HK ve KS yaklaşımlarının şematik gösterimleri

Yukardaki şeklin sağ alt kutusunda temsil edilen bu referans sisteminin harici potansiyeli o şekilde belirlenmelidir ki elektron yoğunluğu gerçek sistemin elektron yoğunluğu ile aynı olsun. Eğer bu hayali sistemin harici potansiyelinin herhangi bir $\vec{r}$ konumundaki değeri $V_s[\vec{r}]$ ile gösterilirse hamiltoniyeni için

$$\hat{H} = -\sum_{i=1}^N \frac{\nabla_i^2}{2} + V_s(\vec{r}_i) = \sum_{i=1}^N \left\{ -\frac{\nabla_i^2}{2} + V_s(\vec{r}_i) \right\} \quad (\text{II.91})$$

ifadesi yazılabilir. Burada $V_s(\vec{r}_i)$ ile hayali sistemde i . elektronun konumunda bununla etkileşmediği kabul edilen diğer elektronların oluşturduğu ortalama itici Coulomb potansiyel ile çekirdeklerin aynı konumunda oluşturduğu çekici Coulomb potansiyelinin toplamının kastedildiği anlaşılmalıdır. Elektronların fermiyon türü parçacıklar olması dolayısı ile, $\hat{H}$ nın taban haline ait hal fonksiyonunun

$$\left[-\frac{\nabla_i^2}{2} + V_s(\vec{r}) \right] \phi_i(\vec{r}) = \epsilon_i \phi_i(\vec{r}) \quad i = 1, \dots, N \quad (\text{II.92})$$

şeklinde ifade edilen tek elektron Schrödinger denkleminin en düşük enerjili N orbitalinden oluşturulabileceği aşık olmalıdır. Bu çerçevede hayali sistemin elektron yoğunluğunun

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N |\phi_i(\vec{r})|^2 \quad (\text{II.93})$$

şeklinde yazılacağı da görülmelidir. Eğer $\hat{H}$ enerji işlemcisinin taban haline ait tek bir Slater determinantı şeklinde ifade edilen hal fonksiyonu Ψ_{SD} ile gösterilirse, kinetik enerji fonksiyoneli

$$\begin{aligned} T_s[\rho] &= \langle \Psi_{SD} | \hat{T} | \Psi_{SD} \rangle \\ &= \langle \Psi_{SD} | \sum_{i=1}^N \left(-\frac{\nabla_i^2}{2} \right) | \Psi_{SD} \rangle = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \int \phi_i^*(\vec{r}) \nabla^2 \phi_i(\vec{r}) d\vec{r} \end{aligned} \quad (\text{II.94})$$

ifadesinden kolayca elde edilir. $T[\rho]$ ile kinetik enerjinin gerçek sistemdeki değeri temsil edilirse Kohn-Sham yaklaşımı bu değer $T_c[\rho] = T[\rho] - T_s[\rho]$ kadarlık kısmını ihmal etmektedir. Bu ihmal de göz önüne alarak Kohn-Sham yaklaşımı çerçevesinde gerçek sistemin taban haline ait enerji fonksiyoneli

$$E_n[\rho] = T_s[\rho] + T_c[\rho] + V_{\text{çe}}[\rho] + J[\rho] + V_{ee}^{\text{klasik olmayan}}[\rho] \quad (\text{II.95})$$

şeklinde yazabiliriz.

$$E_{xc}[\rho] = V_{ee}^{\text{klasik olmayan}}[\rho] + T_c[\rho] \quad (\text{II.96})$$

tanımıyla bu ifade

$$E_n[\rho] = T_s[\rho] + V_{\text{çe}}[\rho] + J[\rho] + E_{xc}[\rho] \quad (\text{II.97})$$

şeklini alır. $E_{xc}[\rho]$ değiş-tokuş enerji korelasyon fonksiyoneli ismi ile bilinse de Kohn-Sham yaklaşımının ihmal ettiği kinetik enerjiyi içerdiği de unutulmamalıdır. $E_{xc}[\rho]$ fonksiyonelinin açık şekli bilinmediğinden pratikte uygulanabilir yaklaşımlarla temsil edilmektedir. Bu yaklaşımların en basitlerinden biri yerel yoğunluk yaklaşımıdır (LDA). LDA yaklaşımı çerçevesinde $E_{xc}[\rho]$ fonksiyoneli üretebilmek için N

elektronun düzgün pozitif yük dağılımına sahip $V = a^3$ hacim içerisine toplam yük sıfır olacak şekilde dağılmış olduğu kabul edilir. Böyle bir sistemde $N \rightarrow \infty$ ve $V \rightarrow \infty$ limit değerleri oluşurken $\rho = \frac{N}{V}$ oranı sabit tutulursa düzgün dağılmış elektron gaz modeli elde edilmiş olur. Bu model için Monte Carlo yaklaşımı kullanılarak birim hacim başına değiş -tokuş enerji korelasyonu hesap edilmiştir. Sonuç ϵ_{xc} temsil edilirse LDA yaklaşımındaki değiş -tokuş enerji korelasyonu

$$E_{xc}^{LDA}[\rho] = \int \epsilon_{xc}^{düzgün}[\rho(\vec{r})] \rho(\vec{r}) d\vec{r} \quad (II.98)$$

şeklinde tanımlanabilir. LDA yaklaşımı, değiş-tokuş enerji korelasyon fonksiyonelinin hem elektron yoğunluğuna hem de gradyanına bağlı hale getirilerek geliştirilmiştir. Aşağıda genel ifadesi verilen bu yaklaşım genelleştirilmiş gradyant yaklaşımı (GGA) olarak bilinir.

$$E_{xc}^{GGA}[\rho, \nabla \rho] = E_{xc}^{LDA}[\rho] + \int \rho(\vec{r})^{4/3} F(\rho(\vec{r}), \nabla \rho(\vec{r})) d\vec{r} \quad (II.99)$$

Bu ifadedeki $F(\rho(\vec{r}), \nabla \rho(\vec{r}))$ geliştirme çarpanı olarak isimlendirilir. Değiş-tokuş korelasyonu belirlenirken değiş-tokuş kısmı ve korelasyon kısmı birbirinden ayrılmaktadır. Becke (B) ve Perdew ve Wang (PW) değiş-tokuş fonskiyonelleri bilenen en popüler değiş-tokuş fonskiyonelleridir. Perdew (PW) ve Lee, Yang ve Parr (LYP) korelasyon fonskiyonelleri de bilinen en popüler korelasyon fonskiyonelleridir.

GGA yaklaşımının ötesine geçen pek çok yaklaşım mevcuttur. Örneğin Meta-GGA yaklaşımı değiş-tokuş korelasyon fonksiyonelinin elektron yoğunluğuna, bu yoğunluğun gradyanına ve elektron yoğunluğunun ikinci türevi cinsinden ifade edilebilen kinetik enerji yoğunluğuna bağlı hale getirilerek uygulamada daha duyarlıklı sonuçların elde edilmesini sağlamaktadır.

Taban haline ait elektron yoğunluğu (II.95) ile verilen toplam enerji fonksiyonelinin elektron yoğunluğuna göre minimizasyonundan elde edilebilir. Bu varyasyon işlemi uygulanırken elektron yoğunluklarının sistemi doğru olarak temsil edecek şekilde oluşturulmuş antisimetrik hal fonksiyonundan elde edildiklerini garanti altına almak için, entegrallerinin sistemdeki toplam elektron sayısını verecek şekilde olduğuna ait kısıtlama koşulu mutlaka göz önünde bulundurulmalıdır. Bu kısıtlamaya ilave olarak

elektron yoğunluğunun uzayın her noktasında pozitif veya sıfır olması gerektiği de akıldan çıkarılmamalıdır. Bu düşüncelerle, aşağıdaki varyasyon ifadesi yazılabilir:

$$\frac{\delta}{\delta\rho} \left[E_n[\rho] - \mu \left(\int \rho(\vec{r}) d\vec{r} - N \right) \right] = 0 \quad (\text{II.100})$$

Buradan,

$$\frac{\delta T_s[\rho]}{\delta\rho} + V_{\text{çek}}(\vec{r}) + \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' + \frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta\rho} - \mu = 0 \quad (\text{II.101})$$

elde edilir. Bu ifadenin ilk terimi kinetik enerjinin fonksiyonel türevini temsil etmektedir ve bu terimin hesaplanması için etkileşimsiz parçacıklardan oluşturulan referans sisteme ait orbitallerin bilinmesine ihtiyaç vardır. Burada, işi kolaylaştırmak için Hohenberg-Kohn teoremi kullanılabilir. Çünkü bu teoreme göre referans sistemin elektron yoğunluğu ile gerçek sistemin elektron yoğunluğu aynıdır. Referans sistemin toplam enerji fonksiyoneli

$$E_s[\rho] = T_s[\rho] + \int \rho(\vec{r}) V_s(\vec{r}) d\vec{r} \quad (\text{II.102})$$

şeklinde iki terimli bir fonksiyoneldir. Bu fonksiyonelin (II.100) varyasyonu için geçerli aynı kısıtlama koşulları altındaki varyasyonu

$$0 = \frac{\delta}{\delta\rho} \left[E_s[\rho] - \mu \left(\int \rho(\vec{r}) d\vec{r} - N \right) \right] = \frac{\delta T_s[\rho]}{\delta\rho} + V_s(\vec{r}) - \mu \quad (\text{II.103})$$

şeklinde yazılabilir. Buradan,

$$V_s(\vec{r}) = V_{\text{çek}}(\vec{r}) + \int \frac{\rho_0(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' + \left. \frac{\partial E_{xc}[\rho]}{\partial\rho} \right|_{\rho=\rho_0} \quad (\text{II.104})$$

elde edilir. Burada $\rho_0(\vec{r}')$ referans sistemin taban haline ait elektron yoğunluğunu temsil etmektedir. Bu yoğunluk referans sistemin etkileşimsiz parçacıklarına ait Kohn-Sham denkleminin en düşük enerjili N çözümünden elde edilir.

$$\left[-\frac{\nabla^2}{2} + V_{\text{eff}}^{KS}[\rho](\vec{r}) \right] \phi_i(\vec{r}) = \epsilon_i \phi_i(\vec{r}) \quad i = 1, \dots, N \quad (\text{II.105})$$

Bu denklemdeki $V_{eff}^{KS}[\rho](\vec{r})$ etkin potansiyeli

$$V_{eff}^{KS}[\rho] = V_{çek}(\vec{r}) + \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' + \frac{\partial E_{xc}[\rho]}{\partial \rho} \quad (II.106)$$

şeklinde verildiği unutulmamalıdır. Bu etkin potansiyeldeki elektron yoğunluğunun referans sistemin etkileşimsiz parçacıklarına ait orbitallerin fonksiyonu olarak (II.93) denklemi ile tanımlandığı akılda tutulmalıdır.

(II.105) ile verilen Kohn-Sham denklemini pratikte çözmek için referans sistemin orbitalleri uygun, bilinen bir taban kümesine göre

$$\phi_i(\vec{r}) = \sum_{j=1}^N C_{ij} \chi_j(\vec{r}) \quad (II.107)$$

şeklinde seriye açılır ve Kohn-Sham denklemleri matris denklemlerine çevrilir. Moleküler hesaplamalar için en yaygın kullanılan taban kümeleri atom merkezli Slater veya Gaussian türü fonksiyonlardan oluşmaktadır. Periyodik sınır koşullarının geçerli olduğu katı halde ve yoğun fazlı maddeler söz konusu olduğunda, CPMD programında kullanıldığı gibi, taban kümesi için Plane Wave (Düzlem Dalga) türü fonksiyonlar seçilmektedir. Her durumda

$$S_{ij} = \int \chi_i^*(\vec{r}) \chi_j(\vec{r}) d\vec{r} \quad (II.108)$$

ve

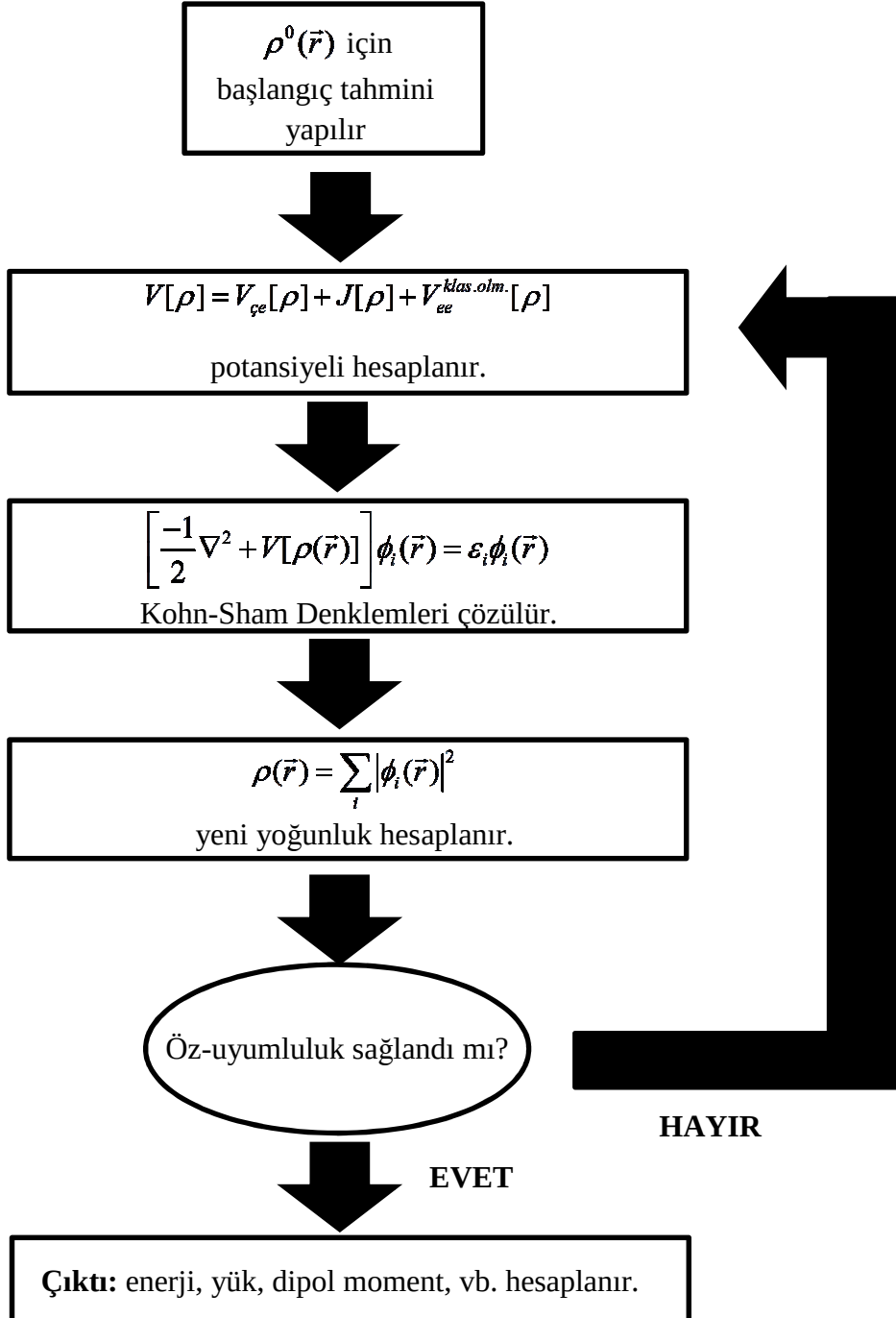
$$F_{ij} = \int \chi_i^*(\vec{r}) \left(-\frac{\nabla^2}{2} + V_{eff}^{KS}[\rho] \right) \chi_j(\vec{r}) d\vec{r} \quad (II.109)$$

tanımları ile Kohn-Sham denklemlerinin

$$FC = SC\varepsilon \quad (II.110)$$

şeklinde matris denklemine dönüşebileceği kolaylıkla gösterilebilir. Burada S_{ij} örtüşüm integrallerini, F_{ij} de Fock matrisinin elemanlarını, ε da Kohn-Sham denklemindeki orbitaller enerjilerden oluşan köşegen bir matristir. (II.107) açılımındaki atom merkezli orbitallerin, normalize olmalarına rağmen, birbirine dik olmamaları durumunda

örtüşüm integralleri, dolayısıyla S matrisi oluşmaktadır. Problemi basitleştirmek için (II.107) açılımındaki orbitalleri birbirine dik orbitallere dönüştürecek dönüşüm matrisi bulunabilir ve böylece (II.110) denklemi basitleşir ve $FC = C\varepsilon$ şeklini alır. Pratik simülasyonlarda da hareket noktasını bu denklem oluşturmaktadır.



Şekil II. 3: DFT yöntemi ile çok-elektronlu sistemin fiziksel özelliklerinin hesaplandığı öz-uyumlu alan (SCF) algoritması.

II. 3. *ab initio* MOLEKÜLER DİNAMİK (AIMD) YÖNTEMLERİ

Tezin bu kısmında verilen teorik bilgiler için “D. Marx, An Introduction to *ab initio* Molecular Dynamics, NIC Series, Vol. 31, ISBN 3-00-017350-1, pp. 195-244, 2006.” referansını kaynak olarak kullandık.

Moleküllerin çekirdeklerden ve elektronlardan oluşan parçacıklar olduğunu düşünerek, rölativistik olmayan kuantum mekanik hal fonksiyonlarını

$$\begin{aligned}\hat{H} &= -\sum_I \frac{\hbar^2}{2M_I} \nabla_I^2 - \sum_i \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 + \sum_{i<j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} - \sum_{I,i} \frac{e^2 Z_I}{|\vec{R}_I - \vec{r}_i|} + \sum_{I<J} \frac{e^2 Z_I Z_J}{|\vec{R}_I - \vec{R}_J|} \\ &= -\sum_I \frac{\hbar^2}{2M_I} \nabla_I^2 + H_e(\{\vec{r}_i\}, \{\vec{R}_I\})\end{aligned}\quad (\text{II.111})$$

olmak üzere

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Phi(\{\vec{r}_i\}, \{\vec{R}_I\}; t) = \hat{H} \Phi(\{\vec{r}_i\}, \{\vec{R}_I\}; t) \quad (\text{II.112})$$

şeklinde verilen Schrödinger dalga denkleminde elde edebiliriz. Yukarıdaki ifadelerde elektron ve çekirdek konumları sırasıyla $\vec{r}_i$ ve $\vec{R}_I$ ile temsil edilmiştir. $V_{n-e}(\{\vec{r}_i\}, \{\vec{R}_I\})$ terimi, sırasıyla elektron-elektron, elektron-çekirdek ve çekirdek-çekirdek etkileşmelerinden kaynaklanan potansiyel enerjilerin toplamını temsil etmektedir. M_I ve Z_I ile I . çekirdeğin kütlesi ve yükünü temsil etmektedirler. Yukarıdaki ifadelerde elektron kütlesi ve yükü m_e ve $-e$ ile temsil edilmiştir. Tully [36, 37] tarafından geliştirilen yöntemi kullanarak (II.112) denkleminde hareketle klasik moleküler dinamik denklemlerini oluşturabiliriz. Bunun için önce toplam hal fonksiyonunu

$$\Phi(\{\vec{r}_i\}, \{\vec{R}_I\}; t) \approx \Psi(\{\vec{r}_i\}; t) \chi(\{\vec{R}_I\}; t) \exp\left[\frac{i}{\hbar} \int_{t_0}^t dt' \tilde{E}_e(t')\right] \quad (\text{II.113})$$

şeklinde elektronik ve çekirdek katkısı olarak bakılabilecek iki kısma ayırılım ve zamanın her anı için $\langle \chi; t | \chi; t \rangle = 1$ ve $\langle \Psi; t | \Psi; t \rangle = 1$ olduklarını kabul edelim. (II.113) denklemindeki faz çarpanının

$$\tilde{E}_e = \int d\vec{r} d\vec{R} \Psi^* (\{\vec{r}_i\}; t) \chi^* (\{\vec{R}_I\}; t) \hat{H}_e \Psi (\{\vec{r}_i\}; t) \chi (\{\vec{R}_I\}; t) \quad (\text{II.114})$$

şeklinde tanımlanmasının sebebi oluşturulacak klasik moleküler dinamik denklemlerin daha basit ve anlaşılır yapıda ortaya çıkmalarını sağlamaktır. Bu ifadede $\int d\vec{r} d\vec{R}$ 'nin elektron ve çekirdek koordinatlarının tamamı üzerindendir. Moleküler hal fonksiyonu için (II.113) ile verilen ifadenin yavaş seyreden çekirdek hareketini hızlı seyreden elektronik hareketten ayıran ve

$$\Phi_{BO} (\{\vec{r}_i\}, \{\vec{R}_I\}; t) = \sum_{k=0}^{\infty} \tilde{\Psi}_k (\{\vec{r}_i\}, \{\vec{R}_I\}) \tilde{\chi}_k (\{\vec{R}_I\}; t) \quad (\text{II.115})$$

şeklinde ifade edilen Born-Openheimer kabulünden farklıdır. Denklem (II.114) ile verilen moleküler hal fonksiyonu denklem (II.113)'de yerine konursa

$$i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} = - \sum_i \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 \Psi + \left\{ \int d\vec{R} \chi^* (\{\vec{R}_I\}; t) V_{n-e} (\{\vec{r}_i\}, \{\vec{R}_I\}) \chi (\{\vec{R}_I\}; t) \right\} \Psi \quad (\text{II.116})$$

$$i\hbar \frac{\partial \chi}{\partial t} = - \sum_I \frac{\hbar^2}{2M_I} \nabla_I^2 \chi + \left\{ \int d\vec{r} \Psi (\{\vec{r}_i\}; t) \hat{H}_e (\{\vec{r}_i\}, \{\vec{R}_I\}) \Psi (\{\vec{r}_i\}; t) \right\} \chi \quad (\text{II.117})$$

denklemleri elde edilir. Bu denklemlere zamana bağlı öz uyumlu alan (TD-SCF) yaklaşımının tanımı olarak bakabiliriz. Bunda göre elektronlar ve çekirdekler zamana bağlı etkin potansiyeller altında olarak hareket ederler. (II.115) denklemindeki etkin potansiyelin çekirdek serbestlik dereceleri üzerinden ortalama, (II.115) denklemindeki etkin potansiyelinde elektronik serbestlik dereceleri üzerinden ortalama olduğu dikkat ediniz. Bu denklemlere aynı zamanda kuplajlı elektronik ve çekirdek kuantum dinamiğinin ortalama-alan tanımı olarak ta bakabiliriz.

Klasik moleküller dinamik denklemlerin türetilmesinde bundan sonraki adım çekirdeklere klasik noktasal parçacık gibi bakabilmemizi sağlayacak yaklaşımlar geliştirmektir. Bu yaklaşımların (II.115) ve (II.116) denklemleri ile tanımlanan TD-SCF çerçevesinde yapılması gereklidir. Diğer bir deyişle bütün çekirdek hareketlerini kuantum olarak tanımlayan kuantum mekanik denklemlerden hareketle klasik mekaniğin nasıl üretilebileceği ile ilgili bir yaklaşım geliştirmeliyiz. Böyle bir yaklaşım için ilk akla gelen çekirdek hareketlerini temsil eden kuantum mekanik hal fonksiyonunu

$$\chi(\{\vec{R}_I\};t) = A(\{\vec{R}_I\};t) e^{\frac{i}{\hbar}S(\{\vec{R}_I\};t)} \quad (\text{II.118})$$

şeklinde temsil etmektir. Burada $A(\{\vec{R}_I\};t)$ ile zamana bağlı genlikleri, $S(\{\vec{R}_I\};t)$ ile de zamanla değişen faz temsil edilmiştir. (II.116) denkleminin (II.115) denkleminde yerine konması ve elde edilen yeni denklemin gerçek ve sanal kısımlarının ayrı ayrı sıfıra eşitlenmesi ile

$$\frac{\partial S}{\partial t} + \sum_I \frac{1}{2M_I} (\vec{\nabla}_I S)^2 + \int d\vec{r} \Psi^* H_e \Psi = \hbar^2 \sum_I \frac{1}{2M_I} \frac{\nabla_I^2 A}{A} \quad (\text{II.119})$$

$$\frac{\partial A}{\partial t} + \sum_I \frac{1}{M_I} (\vec{\nabla}_I A)(\vec{\nabla}_I S) + \sum_I \frac{1}{2M_I} A(\nabla_I^2 S) = 0 \quad (\text{II.120})$$

denklemleri bulunabilir. Bu denklemler çekirdeklerin kuantum mekanik hareketleri için oluşturulan denklem (II.116)'nin A ve S değişkenleri cinsinden yeni bir ifadesini oluştururlar. $\hbar \rightarrow 0$ klasik limiti için (II.118) denklemi

$$\frac{\partial S}{\partial t} + \sum_I \frac{1}{2M_I} (\vec{\nabla}_I S)^2 + \int d\vec{r} \Psi^* \hat{H}_e \Psi = 0 \quad (\text{II.121})$$

şeklini alır. Bu denklem

$$\hat{H}(\{\vec{R}_I\}, \{\vec{P}_I\}) = \hat{T}(\{\vec{P}_I\}) + \hat{V}(\{\vec{R}_I\}) \quad (\text{II.122})$$

şeklindeki bir hamiltonyen için Hamilton-Jacobi formülasyonunda

$$\frac{\partial S}{\partial t} + H(\{\vec{R}_I\}, \{\vec{\nabla}_I S\}) = 0 \quad (\text{II.123})$$

şeklinde ifade edilebilen hareket denkleminde izomorfiktir.

$$\vec{P}_I \equiv \vec{\nabla}_I S \quad (\text{II.124})$$

tanımlar ve

$$\dot{\vec{P}} = -\vec{\nabla}_I V(\{\vec{R}_I\}) \quad (\text{II.125})$$

olduğunu hatırlarsak (II.120) denklemi

$$\frac{d\vec{P}_I}{dt} = -\vec{\nabla}_I \int d\vec{r} \Psi^* \hat{H}_e \Psi \quad (\text{II.126})$$

veya

$$\begin{aligned} M_I \ddot{\vec{R}}_I(t) &= -\vec{\nabla}_I \int d\vec{r} \Psi^* \hat{H}_e \Psi \\ &= -\vec{\nabla}_I V_e^E(\{\vec{R}_I(t)\}) \end{aligned} \quad (\text{II.127})$$

şeklini alır. Bu denkleme göre moleküldeki çekirdekler, elektronlar tarafından oluşturulan etkin potansiyel altında, klasik Newton hareket kanuna uyacak şekilde hareket etmektedirler. $V_e^E(\{\vec{R}_I(t)\})$ etkin potansiyeli, tanımından da görüleceği gibi, elektron hareket serbestlik dereceleri üzerinden ortalama ve yalnız zamana bağlı çekirdek konumlarının fonksiyonu olan bir potansiyeldir. Etkin potansiyelin hesabında, çekirdek konumlarının alacağı anlık değerler sabit tutularak, (II.115) denkleminin çözümlerinden oluşturulan elektronik hal fonksiyonu kullanılır. Bunun için (II.115) denklemindeki $|\chi(\{\vec{R}_I\}; t)|^2$ çekirdek yoğunluğunun $\hbar \rightarrow 0$ klasik limiti için $\prod_I \delta(\vec{R}_I - \vec{R}_I(t))$ şeklinde delta fonksiyonları ile yer değiştirmesi yeterlidir. Bu yer değiştirme (II.115) denklemine

$$\int d\vec{R} \chi^*(\{\vec{R}_I\}; t) \vec{R}_I \chi(\{\vec{R}_I\}; t) \xrightarrow{\hbar \rightarrow 0} \vec{R}_I(t) \quad (\text{II.128})$$

sonucuyla yansır. Böylece elektronik hareket için çözümü daha kolay olan

$$\begin{aligned} i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} &= -\sum_i \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 \Psi + V_{n-e}(\{\vec{r}_i\}, \{\vec{R}_I(t)\}) \Psi \\ &= \hat{H}_e(\{\vec{r}_i\}, \{\vec{R}_I(t)\}) \Psi(\{\vec{r}_i\}, \{\vec{R}_I\}; t) \end{aligned} \quad (\text{II.129})$$

zamana bağlı hal denklemi oluşur. Bu sonuç elektronik hamiltoniyeni ve hal fonksiyonunu çekirdeklerin klasik anlık konumlarının parametrik fonksiyonu haline getirmektedir. Denklem (II.73) ile verilen zaman bağlı moleküler Schrödinger

denkleminin çözümlerini denklem (II.126) ve denklem (II.128) un eş zamanlı çözümlerine indirgemiş olduk. Bu yaklaşım Ehrenfest Moleküler dinamiği olarak bilinir. Ehrenfest Moleküler dinamiğinin temelini oluşturan TDSCF yaklaşımı bir ortalama alan yaklaşımı olmasına rağmen, elektronik hal fonksiyonu Ψ 'yi

$$\Psi(\{\vec{r}_i\}, \{\vec{R}_I\}; t) = \sum_{k=0}^{\infty} c_k(t) \Psi_k(\{\vec{r}_i\}; \{\vec{R}_I\}) \quad (\text{II.130})$$

şeklinde lineer bir seriye açmak mümkündür. Burada Ψ_k taban kümesine elektronik sistemin taban ve uyarılmış hallerini temsil eden çok elektronlu hal fonksiyonları (Slater determinantları) şeklinde bakabiliriz. Diğer bir deyişle, elektronik hal fonksiyonunun yalnız taban haline ait bir hal fonksiyonu olmadığını, elektronik haller arasındaki geçişleri yansıtan bir lineer karışım olduğunu söyleyebiliriz. Böylece, $\sum_k |c_k(t)|^2 \equiv 1$ şeklinde normalize edilecek açılım katsayılarının mutlak karesine ($|c_k(t)|^2$) elektronik sistemin farklı kuantum hallerinde bulunma ihtimalleri olarak bakabiliriz. Başka bir deyişle, $c_k(t)$ katsayılarına kuantum hallerin zamanla gelişimlerini temsil eden dinamik değişkenler olduklarını söyleyebiliriz. Pratikte Ψ_k taban kümeleri, anlık çekirdek konumları sabit tutularak,

$$\hat{H}_e(\{\vec{r}_i\}; \{\vec{R}_I\}) \Psi_k(\{\vec{r}_i\}; \{\vec{R}_I\}) = E_k(\{\vec{R}_I\}) \Psi_k(\{\vec{r}_i\}; \{\vec{R}_I\}) \quad (\text{II.131})$$

şeklinde ifade edilen zamandan bağımsız Schrödinger dalga denkleminin çözümünden elde edilmektedir. Ehrenfest moleküler dinamiği uygulanırken önemli bir basitleştirme de taban hali ile en düşük enerjili uyarılmış hal arasındaki enerji farkından hareketle yapılabilir. Eğer bu fark $k_B T$ termal enerji değerinden yeteri derecede büyük ise (II.126) ifadesindeki toplam moleküler hal fonksiyonu için $\hat{H}_e(\{\vec{r}_i\}; \{\vec{R}_I\})$ hamiltoniyenine ait zamandan bağımsız Schrödinger dalga denkleminin çözümünden elde edilebilecek Ψ_0 taban hal fonksiyonunu kullanabiliriz. Bu durumda

$$V_e^E = \int d\vec{r} \Psi_0^* \hat{H}_e \Psi_0 \equiv E_0(\{\vec{R}_I\}) \quad (\text{II.132})$$

$$\hat{H}_e \Psi_0 \equiv E_0 \Psi_0 \quad (\text{II.133})$$

denklemlerinden farklı çekirdek konfigürasyonları için $E_0(\{\vec{R}_I\})$ oluşturulabilir. Bu sonuçlar analitik bir fonksiyona dönüştürülebilir. Elde edilen bu fonksiyondan $E_0(\{\vec{R}_I\})$ 'nin gradyanı bulunabilir ve bu sonuçla çekirdek hareketlerini Newton dinamiğine göre tanımlayan denklem (II.126) çözülebilir. Bu denklemin farklı başlangıç koşulları ile çözülmesine *klasik yörünge yaklaşımı* olarak bakılabilir.

II. 3. 1. Ehrenfest Moleküler Dinamik

(II.126) ve (II.128) denklemleri ile tanımlanan klasik moleküler dinamikteki boyut çıkmazını aşmak için bir diğer yol da, global potansiyel enerji yüzeyini farklı türden çok cisim katkıları şeklinde sonlandırılmış bir seriye açma veya aktif hareket serbestlik derecesi sayısını düşürme yerine, klasik çekirdek yaklaşımını doğrudan (II.126) ve (II.128) denklemleri ile tanımlanan TDSCF yaklaşımına taşımaktan geçmektedir. Bunun yapılabilmesi için öncelikle Ehrenfest kuvvetinin

$$M_I \ddot{\vec{R}}_I(t) = -\vec{\nabla}_I \int d\vec{r} \Psi^* \hat{H}_e \Psi = -\vec{\nabla}_I V_e^E \quad (\text{II.134})$$

$$i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} = \left[-\sum_i \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 + V_{n-e}(\{\vec{r}_i\}, \{\vec{R}_I(t)\}) \right] \Psi = \hat{H}_e \Psi \quad (\text{II.135})$$

şeklinde kuplajlı klasik-kuantum denklemlerin eş zamanlı sayısal çözümlerinden hesaplanması gereklidir. Burada, çekirdek hareketlerinin fonksiyonu olarak elektronik Schrödinger dalga denklemi dinamik olarak çözülmekte ve bu hareketlenmelere neden olan kuvvetlerin hesabı için potansiyel yüzeyi hesabından kaçınılmış olmaktadır. Bu kuvvetlerin, potansiyel yüzeyine ihtiyaç duyulmadan, nasıl elde edileceğini

$$\begin{aligned} F_R &= -\vec{\nabla}_I \langle \Psi | \hat{H}_e | \Psi \rangle \\ &= -\langle \Psi | \vec{\nabla}_I \hat{H}_e | \Psi \rangle - E_0 \vec{\nabla}_I \langle \Psi | \Psi \rangle \\ &= -\langle \Psi | \vec{\nabla}_I \hat{H}_e | \Psi \rangle \end{aligned} \quad (\text{II.136})$$

şeklinde ifade edilen Hellmann-Feynman teoreminden görebiliriz [38, 39]. Denklem (II.133) ve (II.134), Ehrenfest dinamiğinin dayanağını oluşturmaktadırlar. Bu denklemlerin çözümlerini basitleştirmek için elektronik hal fonksiyonunu (II.130)

denkleminin çözümlerini kullanarak (II.129) denkleminde verildiği gibi adyabatik bir taban serisine açabiliriz. Bu yapıldığında

$$\vec{d}_I^{kl}(\{\vec{R}_I(t)\}) = \int d\vec{r} \Psi_k^* \vec{\nabla}_I \Psi_l \quad (\text{II.137})$$

tanımı ile

$$M_I \ddot{\vec{R}}_I(t) = -\sum_k |c_k(t)|^2 \vec{\nabla}_I E_k - \sum_{k,l} c_k^* c_l (E_k - E_l) \vec{d}_I^{kl} \quad (\text{II.137})$$

$$i\hbar \dot{c}_k(t) = c_k(t) E_k - i\hbar \sum_{I,l} c_l(t) \dot{\vec{R}}_I \cdot \vec{d}_I^{kl} \quad (\text{II.139})$$

denklemleri elde edilir. Adyabatik-olmayan $\vec{d}_I^{kl}$ kuplaj katsayılarına farklı haller arasındaki etkileşme terimleri bakılabilir. Eğer (II.130) açılımının ilk terimi kullanılır elektronik taban hali olarak alınırsa Ehrenfest moleküler dinamiği

$$M_I \ddot{\vec{R}}_I(t) = -\vec{\nabla}_I \langle \Psi_0 | \hat{H}_e | \Psi_0 \rangle \quad (\text{II.140})$$

$$i\hbar \frac{\partial \Psi_0}{\partial t} = \hat{H}_e \Psi_0 \quad (\text{II.141})$$

denklemlerinin eş zamanlı çözümlerine indirgenmiş olur.

II. 3. 2. Born-Oppenheimer Moleküler Dinamiği (BOMD)

Ehrenfest moleküler dinamiği elektronik zamana bağlı Schrödinger hal dalga denkleminin çekirdek hareketlerinin fonksiyonu olarak çözmektedir. Elektronik Hamiltonyendeki zamana bağıllık hareketli çekirdek koordinatlarından kaynaklanmaktadır. Ehrenfest moleküler dinamiğinde zaman ölçeğini hızlı elektronik hareketlenmeler belirlediği için hareket denklemlerinin integrali için seçilmesi gereken zaman adımı da buna uygun olmalıdır. Bu durumun özellikle çok çekirdekli moleküllerin simülasyonunu pratik bakımdan çok büyük oranda zorlayacağı aşikâr olmalıdır. Ehrenfest moleküler dinamiğinin çok çekirdekli sistemler için yaygın uygulamalarının bulunamamasının temel nedeni de bu olmalıdır. Diğer taraftan Born-

Oppenheimer moleküler dinamiği, elektronik yapı problemini, simülasyon zamanının her adımının başında sabitlenmiş çekirdek konumlarını referans alarak statik bir şekilde çözmektedir. Born-Oppenheimer yaklaşımı elektronik hal fonksiyonu için zamandan bağımsız Schrödinger dalga denklemini çözmektedir. Elde edilen hal fonksiyonu kullanılarak yeni çekirdek konumlarının klasik hareket denklemine göre oluşturulması için gerekli ortalama potansiyel elde edilmektedir.

Böylece Born-Oppenheimer dinamiğinde elektron yapının zamana bağlılığı Ehrenfest moleküler dinamiğinde olduğu gibi özünde olan bir bağıllık yerine çekirdek konumlarının zamanla yer değiştirmelerinden kaynaklanan bir bağıllık şeklinde oluşmaktadır. En yalın şekli ile ifade etmek gerekirse Born-Oppenheimer moleküler dinamiği eş zamanlı şekilde

$$M_I \ddot{\vec{R}}_I(t) = -\vec{\nabla}_I \min_{\Psi_0} \left\{ \langle \Psi_0 | \hat{H}_e | \Psi_0 \rangle \right\} \quad (\text{II.142})$$

$$E_0 \Psi_0 = \hat{H}_e \Psi_0 \quad (\text{II.143})$$

denklemlerinin çözümüne indirgenmiş bir model olarak özetlenebilir. Born-Oppenheimer moleküler dinamiği ile Ehrenfest moleküler dinamiği arasındaki en derin fark çekirdek hareketlenmeleri için oluşturulan ortalama potansiyelin hesabında yatmaktadır. Born-Oppenheimer yaklaşımında $\langle \Psi_0 | \hat{H}_e | \Psi_0 \rangle$ beklenen değeri, simülasyonun her adımında minimize edildikten sonra (II.141) denkleminde kullanılmaktadır. Esasen bu denklemdeki $\min_{\Psi_0}$ gösterimi ile bu kastedilmektedir.

Ehrenfest moleküler dinamiğinde $\langle \Psi_0 | \hat{H}_e | \Psi_0 \rangle$ beklenen değerini minimum yapan hal fonksiyonun çekirdek hareket denkleminin simülasyonun başlatıldığı ilk adım için elde edilmektedir. Diğer zaman adımlarda hal fonksiyonu şekil değiştirse de elektronik hamiltoniyeinin beklenen değerini minimum yapma özelliğinin değişmediği kabul edilmektedir. Bu özelliği ile Ehrenfest yaklaşımının avantajlı duruma geçebileceği düşünülse de simülasyon zaman ölçeğinin elektronik boyutta kalması pratik uygulama açısından önemli sorun yaratmaktadır. Born-Oppenheimer moleküler dinamiğinin 1990 yılların başından itibaren güçlü bilgisayar sistemlerinin yaygın ve kolay ulaşılabilir bir şekilde kullanılabilir hale gelmeleri ile popüler olmaya başlamış ve yöntemin uygulanması için çok çeşitli algoritmalar geliştirilmiştir. Car-Parinello

moleküler dinamik yaklaşımına bu çerçevede geliştirilmiş yeni bir algoritma olarak bakabiliriz.

II. 3. 3. Car-Parrinello Moleküler Dinamiği (CPMD)

Car Parrinello moleküler dinamik özü itibari ile Ehrenfest ve Born-Openhemier moleküler dinamiklerinin avantajlarını birleştiren bir yaklaşım olarak görülebilir. Ehrenfest moleküler dinamiğinde hareket denklemlerinin simülasyonu için seçilen zaman adımını elektronların iç dinamikleri belirlemektedir. Elektronların çekirdeklere nazaran çok daha hızlı olmaları dolayısı ile seçilecek zaman adımı elektronik hareket denklemlerinin integrallerine uygun olmalıdır. Bu durum Ehrenfest moleküler dinamiğinin pratik uygulamalarını çok pahalı hale getirmektedir. Diğer taraftan Born-Openheimer yaklaşımında elektronlar için zamana bağlı herhangi bir dinamik söz konusu değildir. Dolayısı ile Born-Openheimer hareket denklemleri yavaş çekirdek hareketlerinin tayin edeceği zaman ölçeğinde yapılabilir. Born-Openheimer yaklaşımında simülasyonun her adımı için elektronik yapı probleminin minimize edilmesi, Ehrenfest yaklaşımına kıyasla, dezavantaj gibi görünse de toplam simülasyon zamanı için Born-Openheimer yaklaşımının çok daha avantajlı olduğu söylenebilir.

Diğer taraftan, Ehrenfest moleküler dinamiğinde $\langle \Psi_0 | \hat{H}_e | \Psi_0 \rangle$ beklenen değerinin minimizasyonu, bir defa, o da çekirdek hareket denkleminin simülasyonun ilk basamağında, yapılmaktadır. Simulasyonun ilk adımı sonunda değişen çekirdek konumlarına uygun elektronik hamiltoniyen yeniden oluşturulmakta ve bu hamiltoniyene ait zaman bağlı hal denklemi çözülerek elektronik hal fonksiyonu elde edilmektedir. Ehrenfest yaklaşımı elektronik hamiltoniyenin beklenen değerinin bu yeni hal fonksiyonuna göre de minimum olduğunu kabul etmekte ayrıca zamana bağlı Schrödinger denklemini çözerken ilave herhangi bir minimizasyon işlemi yapmamaktadır. Bütün simülasyon basamakları için doğru olduğu kabul edilen bu özelliğe, Ehrenfest yaklaşımının önemli bir avantajı olarak bakılsa da, simülasyon zaman ölçeğinin kısalığı pratik uygulamaları ciddi anlamda zorlaştırmaktadır.

Car-Parrinello yaklaşımı, hızlı elektronik hareket ile yavaş çekirdek hareketleri arasındaki kuantum mekanik adyabatik zaman ölçeği ayırımından doğrudan yararlanan bir yaklaşımdır.

Bu adyabatik zaman ayrışımı dinamik sistem teorisi çerçevesinde klasik mekanik adyabatik enerji ayrışımına dönüştürülmektedir. Böyle bir dönüşümle, bir bileşeni kuantum diğer bileşeni klasik boyutlarda olan bir sistem, kuantum bileşenin özünde var olan zaman ölçeğinin kaybı pahasına, her iki bileşeni de farklı enerji ölçeklerine sahip klasik boyutlara taşınmaktadır. Car-Parrinello Moleküler Dinamiğinde de merkezi öneme sahip büyüklük $\langle \Psi_0 | \hat{H}_e | \Psi_0 \rangle$ beklenen değeridir. Bu beklenen değere $\{\vec{R}_I\}$ çekirdek koordinatlarının fonksiyonu olarak bakılabileceği gibi, aynı zamanda Ψ_0 hal fonksiyonunun veya bu hal fonksiyonunun $\Psi_0 = \frac{\det\{\phi_i\}}{\sqrt{N!}}$ şeklinde oluşturulmasında kullanılabilecek tek ϕ_i tek elektron orbitallerinin veya uygun olduğu düşünülen başka tür ortonormal fonksiyonların fonksiyoneli olarak bakılabilir. Klasik mekanikte çekirdekler üzerindeki kuvvetler Lagrangian'ın çekirdek koordinatlarına göre türevlerinden elde edilmektedir. Bu sonuç referans alınarak uygun şekilde oluşturulacak Lagrangian'nin klasik alanlar olarak bakılabilecek orbitallere göre fonksiyonel türevlerinden orbitaller üzerindeki kuvvetlerin elde edilebileceği fikri akla gelebilir. Lagrangian oluşturulurken tek elektronların ortonormalite özellikleri de göz önüne alınmalıdır. Car-Parinello uygun Lagrangian olarak

$$\mathcal{L}_{CP} = \underbrace{\sum_I \frac{1}{2} M_I \dot{R}_I^2}_{\text{kinetik enerji}} + \underbrace{\sum_i \mu \langle \psi_i | \dot{\psi}_i \rangle - \langle \Psi_0 | \hat{H}_e | \Psi_0 \rangle}_{\text{potansiyel enerji}} + \underbrace{\sum_{i,j} \Lambda_{ij} (\langle \psi_i | \psi_j \rangle - \delta_{ij})}_{\text{kısıtlama terimi}} \quad (\text{II.144})$$

ifadesini seçmişlerdir. Burada μ , orbitallere atfedilen hayali kütle, Λ_{ij} Lagrange çarpanlarını temsil etmektedir. Diğer taraftan merkezi konumda olan ve sistemin elektronik bileşenine ait $\langle \Psi_0 | \hat{H}_e | \Psi_0 \rangle$ enerjisine $\{\vec{R}_I\}$ çekirdek koordinatlarının fonksiyonu olarak bakılabileceği gibi bu büyüklüğe aynı zamanda Ψ_0 hal fonksiyonunun fonksiyoneli olarak da bakabiliriz. Dolayısı ile Ψ_0 hal fonksiyonu $\{\psi_i\}$ şeklinde ortonormal tek-parçacık orbitallerinden Slater determinantı (veya uygun lineer karışımları) şeklinde oluşturulabilir. Bu durumda $\langle \Psi_0 | \hat{H}_e | \Psi_0 \rangle$ elektronik enerjisinin, tek parçacık orbitallerinin normalizasyon ve diklik özelliklerini korunarak, tek parçacık orbitallerine göre minimizasyonu

$$\min_{\{\psi_i\}} \left\{ \langle \Psi_0 | \hat{H}_e | \Psi_0 \rangle \right\}_{\langle \psi_i | \psi_j \rangle = \delta_{ij}} \quad (\text{II.145})$$

şeklinde ifade edilebilir. Bu optimizasyon problemini

$$\mathcal{L} = -\langle \Psi_0 | \hat{H}_e | \Psi_0 \rangle + \sum_{i,j} \Lambda_{ij} (\langle \psi_i | \psi_j \rangle - \delta_{ij}) \quad (\text{II.146})$$

şeklinde bir Lagranjiyen tanımlayarak ta yapabiliriz. Burada, Λ_{ij} tek parçacık orbitallerinin diklik koşulunu Lagranjiyene taşıyan Lagrange çarpanlarıdır. δ_{ij} normalizasyon koşunu temsil etmektedir.

$$\frac{d}{dt} \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \dot{\vec{R}}_I} = \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \vec{R}_I} \quad (\text{II.147})$$

$$\frac{d}{dt} \frac{\delta \mathcal{L}}{\delta \dot{\psi}_i^*} = \frac{\delta \mathcal{L}}{\delta \psi_i^*} \quad (\text{II.148})$$

(II.146) denkleminde çekirdek hareketleri için klasik hareket denklemi

$$M_I \ddot{\vec{R}}_I(t) = -\frac{\partial}{\partial \vec{R}_I} \langle \Psi_0 | \hat{H}_e | \Psi_0 \rangle + \frac{\partial}{\partial \vec{R}_I} \left\{ \sum_{i,j} \Lambda_{ij} (\langle \psi_i | \psi_j \rangle - \delta_{ij}) \right\} \quad (\text{II.149})$$

$$M_I \ddot{\vec{R}}_I(t) = -\frac{\partial}{\partial \vec{R}_I} \langle \Psi_0 | \hat{H}_e | \Psi_0 \rangle \quad (\text{II.150})$$

şeklinde türetilir. (II.147) denklemi için

$$\mu \ddot{\psi}_i(t) = -\frac{\delta}{\delta \psi_i^*} \langle \Psi_0 | \hat{H}_e | \Psi_0 \rangle + \frac{\delta}{\delta \psi_i^*} \left\{ \sum_{i,j} \Lambda_{ij} (\langle \psi_i | \psi_j \rangle - \delta_{ij}) \right\} \quad (\text{II.151})$$

yazılabilir. Buradan

$$\mu \ddot{\psi}_i(t) = -\frac{\delta}{\delta \psi_i^*} \langle \Psi_0 | \hat{H}_e | \Psi_0 \rangle + \sum_j \Lambda_{ij} \psi_j \quad (\text{II.152})$$

buradan orbital hareketleri için denklemi elde edilir. (II.149) ve (II.151) denklemleri Car-Parrinello hareket denklemleri olarak isimlendirilir. Bu denklemler Kohn-Sham yoğunluk fonksiyoneli teorisi çerçevesinde H_e^{KS} Kohn-Sham hamiltoniyeni olmak üzere

$$M_I \ddot{\vec{R}}_I(t) = -\vec{\nabla}_I \langle \Psi_0 | \hat{H}_e^{KS} | \Psi_0 \rangle \quad (\text{II.153})$$

$$\mu\ddot{\phi}(t) = -\hat{H}_e^{KS}\phi_i + \sum_j \Lambda_{ij}\phi_j \quad (\text{II.154})$$

şekillerini alırlar [20].

II. 3. 4. Düzlem Dalga Taban Kümeleri

CPMD yöntemini tezimize konu “Karboksilik Asit Dimerlerinin Ayrışma Dinamikleri” probleminin analizine uygularken $V^{KS}(\vec{r}) = V^{KS}(\vec{r} + \vec{L})$ periyodik Kohn-Sham potansiyeline uygun olarak Ψ_0 hal fonksiyonunu oluşturan tek-elektron orbitalleri

$$\phi_i = \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \sum_{\vec{G}} C_i(\vec{k}, \vec{G}) e^{i(\vec{G}+\vec{k})\cdot\vec{r}} \quad (\text{II.155})$$

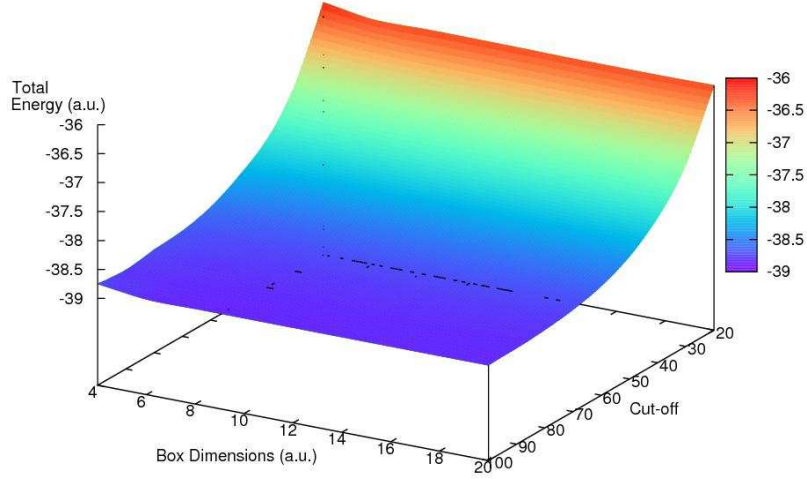
şeklinde seçilmektedir. Burada Ω , sistemin içinde bulunduğu toplam hacmi, $\vec{G}$ vektörü ise sistem hacmini belirleyen boyutların belirlediği ters-örgü vektörüdür. $V^{KS}(\vec{G})$ Kohn-Sham potansiyelinin artan $|\vec{G}|^2$ değerlerinin fonksiyonu olarak hızlı bir şekilde yakınsaması pratikte bu açılımın sonlu terimli bir açılıma dönüşmesini sağlamaktadır. Bu nedenden dolayı ϕ_i ‘nin açılımında $\vec{G}$ ters-örgü vektörü üzerinden toplam ters-örgü uzayının her bir k-noktasında

$$\frac{1}{2}|\vec{k} + \vec{G}|^2 \leq E_{cut} \quad (\text{II.156})$$

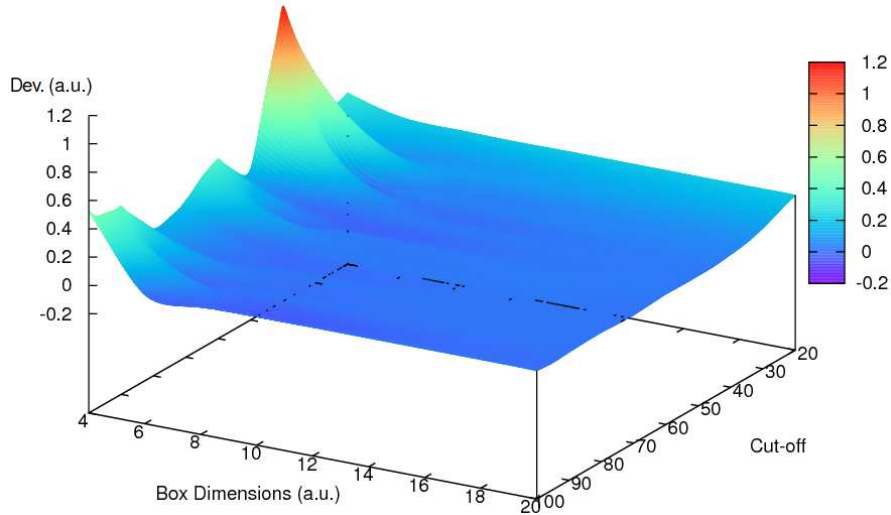
eşitsizliğini sağlayan $\vec{G}$ ters-örgü vektörleri ile sınırlandırılmaktadır. Burada E_{cut} , CPMD uygulamalarında kritik öneme sahip ve harici olarak belirlenip girdi olarak verilmesi gerekli en önemli iki parametreden biridir. E_{cut} ‘ın belirlenmesinde takip edilen en etkin yöntem deneme-yanılma yöntemidir. E_{cut} pozitif bir büyüklüktür, dolayısıyla, başlangıçta düşük bir değer seçerek artan değerlerin etkisi gözlenebilir ve buradan E_{cut} istenilen duyarlılıkla belirlenebilir. Pratik uygulamalar E_{cut} için $40 \text{ Ry} \leq E_{cut} \leq 80 \text{ Ry}$ aralığının uygun bir aralık olduğuna işaret etmektedir. E_{cut} belirlendikten sonra (II.155) denklemindeki terim sayısı

$$N_{PW} = \frac{1}{2\pi^2} \Omega E_{cut}^{3/2} \quad (\text{II.157})$$

ifadesinden kolaylıkla bulunabilir.



Şekil II. 4: Trans Formik asit monomerinin toplam elektronik enerjisinin cutoff parametresi ve kutu boyutlarına göre 3D grafiği. Toplam elektronik enerjinin kutunun boyutlarından hemen hemen bağımsız olduğu açıkça görülmektedir.



Şekil II. 5: Trans Formik asit monomerinde O-H bağ uzunluğunun cutoff parametresi ve kutu boyutlarına göre deneysel değerinden sapmasını gösteren 3D grafiği.

III. 2. 5. Hedeflenmiş Car-Parrinello Moleküler Dinamiği (T-CPMD)

Moleküler dinamik simülasyonların en yoğun kullanıldığı alanların başında moleküler sistemlerde zamana bağlı olarak meydana gelen süreçlerin analizi gelmektedir. Moleküler dinamik simülasyon, hareket denklemini simülasyonun her adımında çözmekte ve bu özelliği dolayısıyla molekülün zamanla değişen davranışını takip edebilmektedir. Moleküllerin zamana bağlı davranışlarının kuantum kuramı çerçevesinde ele alınarak analiz edilmeleri çok doğru bir yaklaşım olur. Hareketin kuantum mekanik çerçevedeki ifadesi zamana bağlı Schrödinger denklemidir. Günümüz yüksek kapasiteli süper bilgisayar sistemlerine rağmen bu denklemi makro moleküller için makul sürelerde çözmek mümkün değildir. Bu nedenlerden moleküler dinamik yaklaşımlar çok atomlu sistemlere uygulanırken en azından çekirdek hareketleri, daha kolay entegre edilebilen, klasik hareket denklemleriyle temsil edilmektedir. Peptit ve protein türü çok büyük boyutlu sistemler söz konusu olduğunda, atomlara noktasal parçacıklar gibi bakılmakta ve içyapıları tamamen ihmal edilerek klasik fizik kanunlarına göre oluşturulan potansiyellerden türetilen kuvvetler kullanılmaktadır. Bir molekülün bilinen bir geometrik yapısından gene bilinen başka bir geometrik yapısına geçişinin izlenebilmesi hem pratik bakımdan hem de bilimsel açıdan oldukça önemlidir [21-25]. Bu tür dinamik gözlemleri yapabileceğimiz moleküler dinamik süreçlerden biri de hedeflenmiş moleküler dinamik (TMD) yöntemidir [25]. Hedeflenmiş moleküler dinamikte Molekül için verilen bir yapının gene molekül için verilen başka bir yapıya dönüşmesi süreci ile ilgili gözlem, uygun reaksiyon koordinat veya koordinatlarındaki değişim izlenerek yapılmaktadır. Simülasyon için hangi reaksiyon koordinatlarının seçileceğine ve hangi tür kısıtlamaların uygulanacağına hedef yapı göz önüne alınarak karar verilmektedir. Bazı durumlarda bağ uzunluğu, bağ açıları ve dihedral açılar gibi geometrik değişkenler geometrik yapı değişimini izlemek için uygun reaksiyon koordinatı veya koordinatlarını oluşturmaktadırlar. Konformasyonel değişiminin incelenmesinde, dinamik yapının hedef olarak seçilen yapıya olan uzaklığı reaksiyon koordinatı olarak seçilebilir. Bu uzaklık hedef uzaklığı olarak adlandırılır. Dinamik yapının hedef yapıya dönüşmesini zorlamak için simülasyon esnasında hedef uzaklığı azaltılarak dinamik yapının hedef yapıya dönüşmesi sağlanabilir. Bu yaklaşım Hedeflenmiş Moleküler Dinamik (TMD) yaklaşım olarak isimlendirilir. Simülasyonun her adımı için hedef uzaklığı belirlenir ve simülasyon esnasında sabit kalması istenir. Böylece gittikçe azalan hedef uzaklıklarına karşı gelen serbest enerji değişiminden

reaksiyonu sürecinin doğru yönde ilerleyip ilerlemediğini takip edebiliriz. Hedef uzaklığına, moleküler dinamik formülasyonunda bir kısıtlama koşulu olarak bakılabilirse, simülasyon adımlarında sabit kalması sağlanabilir. Hedeflenmiş moleküler dinamik formülasyonu için seçilen hedef molekülün konfigürasyon $\vec{y} = \{\vec{y}_1^F, \vec{y}_2^F, \dots, \vec{y}_N^F\}$ şeklinde bir vektörle, konformasyonel değişime uğratılan dinamik sistemin verilen bir t anındaki konfigürasyonunu da $\vec{x}_k = \{\vec{x}_1^k, \vec{x}_2^k, \dots, \vec{x}_N^k\}$ şeklinde bir vektör ile temsil edersek hedef uzaklığı

$$D_k(\vec{x}_k) = \left| \sum_{i=1}^N (\vec{x}_i^k - \vec{y}_i^F)^2 \right|^{1/2} \quad (\text{II.158})$$

şeklinde tanımlanabilir. Burada k indeksi ile konformasyonel değişime tabi tutulan dinamik sistemin simülasyon basamağından simülasyon basamağına değişen konfigürasyonu temsil edilmektedir. $\vec{x}_k$ vektörüne dinamik sistemin atomlarına ait konum vektörü gibi bakılırsa bu sistemin lagrangian'ı

$$L = T - V = \frac{1}{2} \sum_k^N M_k \dot{\vec{x}}_k^2 - V(\vec{x}_k) \quad (\text{II.159})$$

şeklinde yazılabilir. Bu Lagrangian'e (II.158) ile tanımlanan holonomic kısıtlama koşulu λ_k belirsiz Lagrangian çarpanları yardımıyla eklenirse

$$\mathcal{L} = L - \sum_k^n \lambda_k D_k(\vec{x}_k) \quad (\text{II.160})$$

bulunur. Buradan hedefe doğru yaklaşılmaya zorlanan dinamik sistemin hareketi için

$$\frac{\partial}{\partial t} \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \dot{\vec{x}}_k} - \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \vec{x}_k} = 0 \quad (\text{II.161})$$

ifadesi kullanılarak

$$M_k \ddot{\vec{x}}_k^\alpha = - \frac{\partial V}{\partial \vec{x}_k^\alpha} + \sum_i^n \lambda_i \frac{\partial D_i}{\partial \vec{x}_k^\alpha}, \quad k = 1, \dots, N, \alpha = x, y, z \quad (\text{II.162})$$

hareket denklemleri elde edilir. Bu hareket denklemleri ard arda yaklaştırmalar yöntemi ile iteratif bir şekilde Verlet algoritması çerçevesinde çözülebilir [40]. CPMD uygulamalarında bu yaklaşıma SHAKE adıyla atıf yapılır. Eğer $\hat{H}$ hamiltonyenine sahip dinamik sistemin D_1 ile temsil edilen bir konfigürasyonundan D_2 ile temsil edilen farklı bir konfigürasyona dönüşümü esnasında etkili olan reaksiyon koordinatı η ile gösterilirse bu konformasyonel dönüşüm esnasında meydana gelen serbest enerji değişimi

$$\Delta F = F(D_2) - F(D_1) = \int_{\eta_1}^{\eta_2} d\eta \left\langle \frac{\partial H}{\partial \eta} \right\rangle_{\eta} \quad (\text{II.163})$$

şeklinde tanımlanan ve süreç esnasında yapılan tersinir işlem elde edilebilir.

BÖLÜM III

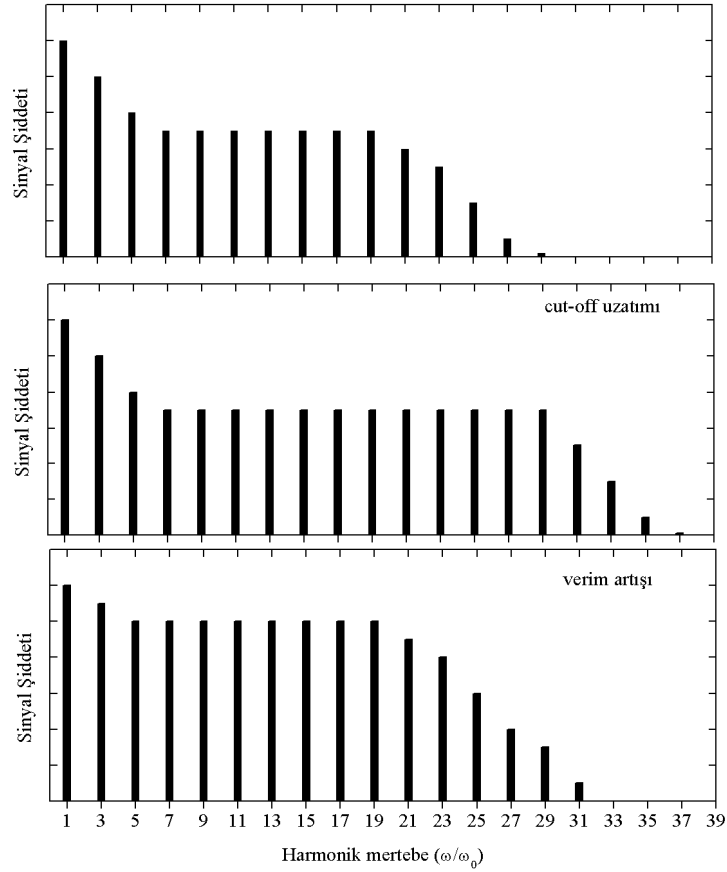
SONUÇLAR ve TARTIŞMALAR

III. 1. YÜKSEK-MERTEBELİ HARMONİK ÜRETİMDE VERİM ARTIŞI

Yüksek-mertebeli harmonik üretim (HHG) son yıllarda artan pratik ve bilimsel önemi ile yaygın bir şekilde güncel araştırma konusu olmaya devam etmektedir. HHG, frekansları Vakum Ultraviyole (dalga boyu 200 nm'den küçük ışın) ile yumuşak X-ışını (dalga boyu 0.1 - 10 nm arası ışın) arasında olabilen geniş spektrumlu, bilim ve teknolojik potansiyel uygulamaları olan ve önemi gittikçe artan otto saniye (10^{-18} s) süreli atma üretim [41] yöntemlerinin başında gelmektedir. Otto saniye süreli atmaların kullanımı ile, birkaç yıl öncesine kadar hayal edilemeyen boyutlarda, yüksek duyarlılıklı tomografik görüntüleme [42] gibi teknolojik öneme sahip uygulamalar ve atomik geçiş ve kimyasal reaksiyonlarla ilgili gerçek zamanlı gözlem yapmak [43] mümkün olmaktadır.

HHG süreci üç basamaklı yarı-klasik model çerçevesinde tanımlanabilir [44]. Bu basamakların ilkinde elektron güçlü lazer alanının etkisi ile baskılanmış atomik potansiyel engelini tünelleyerek sürekli hareket yapabileceği ortama sıfır kinetik enerji ile çıkmaktadır. Bundan sonra, sürekli ortamda lazer alanının etkisi ile oluşan hareketi tamamı ile klasik olarak modellenenebilir. Bu basamakta elektron terk ettiği iyondan önce hızlanarak uzaklaşmakta, arkasından Coulomb çekim ve lazer alanının etkisi ile terk ettiği iyonla yaklaşmaktadır. Bu basamakta elektron lazer alanı içerisindeki hareketi esnasında kinetik enerji kazanmaktadır. Terk ettiği iyonla yaklaştırılan elektron ya bu iyonla tekrar birleşir ya da saçılarak sürekli ortamdaki hareketine devam ederek iyonlaşır. Elektronun terk ettiği iyonla birleşmesi durumunda çevreye belli frekansta foton yayılır. Fotonun enerjisini elektronun sürekli ortamdaki hareketi sonucu kazanmış olduğu kinetik enerji (E_k) ile bağlandığı atomik orbitalden iyonlaşma potansiyelinin (I_p) toplamından hesaplanabilir. Elektronun terk ettiği iyonun bağlı orbitallerinden birine yakalanma süreci üç basamaklı yarı-klasik modelin son basamağını oluşturmaktadır. Elektron lazer alanı içerisinde elips şeklinde bir yörünge üzerinde titreşimli (quiver) bir

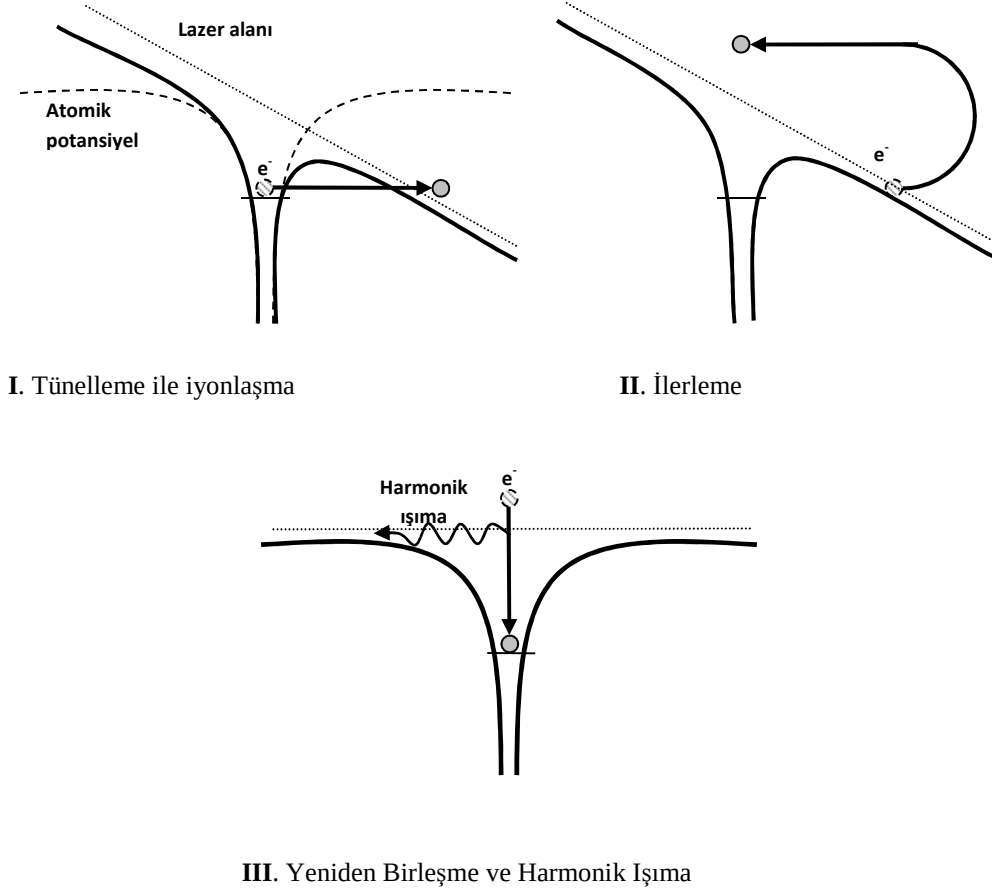
hareket yapar. Yörüngenin eliptik olmasının nedeni, zayıf ta olsa manyetik alanın elektronu doğrusal yörüngesinden saptırmasıdır. Elektrik alan tarafından elektron üzerine yapılan işin bir tam çevrim üzerinden alınan ortalama değeri ponderomotif potansiyel (U_p) olarak bilinir. Elektronun lazer alanı içerisinde kazanacağı maksimum kinetik enerjinin, E_0 ve ω_0 , sırasıyla, temel lazer alanının pik genliği ve frekansı ve $U_p = E_0^2 / 4\omega_0^2$ olmak üzere, $E_k^{\max} = 3.17U_p$ olduğu gösterilebilir [44]. Bu sonuçtan hareketle, HHG süreci ile üretilen maksimum foton enerjisinin $\omega_{maks} = I_p + 3.17U_p$ olacağı söylenebilir. Üç basamaklı klasik model çerçevesinde bu sonucun nasıl türetileceği gösterilecektir. Literatürde temel lazer alan frekansının 1-300 arasındaki tam sayılara karşı gelen katlarına sahip frekanslarda HHG fotonu üretildiği görülebilir [45].



Şekil III. 1: HHG spektrumunun veriminin arttırılması veya cut-off uzatımı.

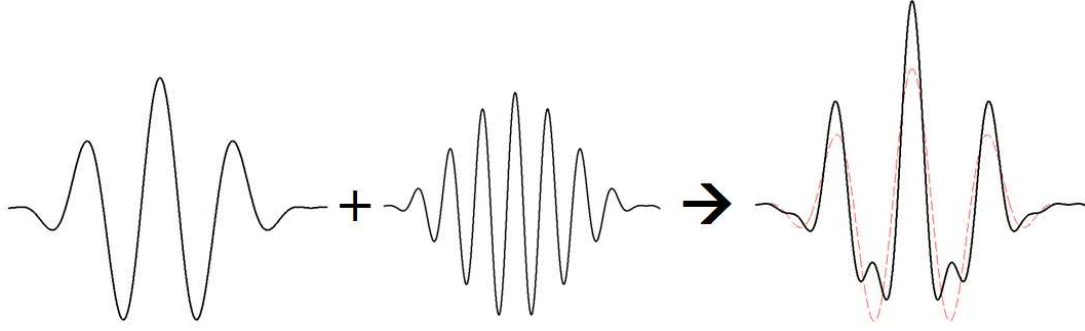
Nano boyutlarda litografi ve holografi gibi uygulamaların ihtiyaç duyduğu seviyelerde yüksek-mertebeli harmonik üretim için verim dönüşümünü arttırmaya yönelik çok

yoğun çabalar sarf edilmektedir [46]. Optimizasyon çabalarında ağırlık öncelikle, büyük bir dikkatle, sürücü lazer atması profilinin, taşıyıcı-zarf fazının (CEP) ve chirp oluşumunu etkileyen parametrelerin seçimine verilmiştir.



Şekil III. 2: HHG sürecine ait üç-basamaklı yarı-klasik modelin şematik gösterim.

Arkasından, makroskopik parametreler olarak, hedef olarak kullanılan gazın türü ve basıncının ayarlanması, işgal ettiği hacmin boyutları ve lazerin bu hacimde odak konumunun [47] belirlenmesi optimizasyon çalışmalarının diğer önemli bir basamağını oluşturmaktadır. Literatürden, farklı frekanslı (farklı renkli) lazer atmalarının Şekil III. 3'te görüldüğü gibi üst üste bindirilmesi [48, 49] veya hedef olarak farklı türden gaz karışımlarının kullanılması ile [50] HHG veriminde dramatik sayılabilecek miktarlarda artış sağlandığına gösteren örnekler mevcuttur.



Şekil III. 3: ω frekanslı temel lazer alanının 2ω frekanslı ikinci harmoniği ile üst üste binmesinin sonucunda oluşan atmada esas piki ile buna bitişik yan pikleri arasındaki kontrastın ciddi manada arttığı açıkça görülmektedir. Pik şiddetinin artışına paralel olarak iyonlaşma oranı artmakta ve bu da verimi doğrudan etkilemektedir.

Üretilen harmonikler arasında oluşabilecek en iyi faz uyumunu sağlamak için, makroskobik parametrelere optimizasyonunu ve iyonlaşma verimini arttırmak için lazer parametrelerinde yapılacak ayarlamalar minimum atomik veya iyonik taban seviyesi tüketimi ile yapılmalıdır. Üç-basamaklı HHG sürecini tetikleyen iyonlaşmanın ilk basamağını çoğunlukla tünelleme süreci oluşturmaktadır. Tünelleyen elektronların kinetik enerjileri üzerindeki sınırlamalarla terk ettikleri iyonla yeniden birleşmeleri sağlanır. Sınırlı miktardaki kinetik enerji tam iyonlaşmış ve bunun sonucu olarak ta HHG sürecine katkı yapamaz hale gelmiş atom sayısını da azaltmaktadır. Üç-basamaklı yarı-klasik modelin yüksek-mertebeli harmonik üretim sürecinin modellenmesinde oldukça başarılı olmasının temel nedeni, elektronun sıfır kinetik enerji ile sürekli ortamın belli bir konumuna tünellemesine ve arkasından lazer alanının etkisi ile önce bu konumdan uzaklaşmasına ve arkasından geriye döndürülerek, iyonlaşıp ortamdaki uzaklaşma yerine, terk ettikleri iyonla yeniden birleşmelerine imkân vermesidir.

Üç-basamaklı yarı-klasik model manyetik alan bileşeni ihmal edilebilecek boyutlarda olan lazer alan şiddetleri için deneysel gözlemlerle uyumlu sonuçlar üretmektedir. Manyetik alan bileşeninin artan ölçülerde etkili olmasına paralel olarak bu uyumluluk artan ölçülerde bozulmaktadır. Klasik simülasyonlar iyonlaşmış elektronların koparıldıkları atom ve iyonlara sürücü lazer alanının ilk birkaç çevriminde geri dönmeleri halinde tamamıyla iyonlaşıp ortamdaki uzaklaşma ihtimallerinin arttığını göstermektedir. Buradan hareketle üretilen yüksek mertebeli harmoniklerin şiddetlerini arttırmak için toplam iyonlaşma oranını arttırmanın tek başına yetmeyeceği söylenebilir.

Dolayısı ile şiddet arttırmak için yapılması gereken, iyonlaşmanın hemen arkasından hızlı bir şekilde düşük kinetik enerjiyle ana atom ve iyonla dönebilecek elektron iyonlaşma sürecini baskın hale getirmektir.

III. 2. İKİ-RENK SÜRÜMÜ ve UYARILMA ETKİLERİ ile HHG VERİMİNİN ARTTIRILMASI

Literatürde, yüksek mertebeli harmoniklerin tek renkli güçlü lazer alanlarında üretim süreci üzerine hem teorik hem deneysel çok sayıda araştırmalar yapıldığı görülmektedir [7, 8, 9, 51, 52, 53]. HHG süreci için geliştirilmiş yarı klasik üç adım modeli bu araştırma sonuçları ile büyük ölçüde doğrulanmıştır [7, 8, 9, 51, 52, 53]. HHG sürecinin matematik modeli oluşturulurken aktif elektron ile güçlü lazer alanı arasındaki etkileşme için dipol yaklaşımı oldukça yaygın olarak kullanılmaktadır [7, 8, 9]. Matematik modelin uygulanmasında ilk basamak, aktif elektronun güçlü lazer alanı içindeki hareketini temsil eden zamana bağlı Schrödinger dalga denkleminin, ana iyonun Coulomb çekim potansiyelini de hesaba katan, simülasyonu oluşturmaktadır. Matematik modelin ikinci ayağında, uzay ortalaması zamana bağlı dipol momentin uzunluk ayarındaki ivme şekli, Fourier dönüşümü yardımı ile foton yayma olasılığına dönüştürülmektedir. Foton yayma olasılığının frekansla değişimi yüksek mertebeli harmonik spektrum olarak adlandırılır. Literatürde, özetlenen bu yöntem çerçevesinde elde edilmiş harmonik spektrumlara pek çok örnek bulmak mümkündür [54, 55]. Yarı klasik üç adım modeli çerçevesinde yapılan bütün benzetimler incelendiğinde, iki temel özelliği hiç değişmeyen harmonik spektrumların elde edildiği görülmektedir. Bu özelliklerden biri, görünüm ve şiddet bakımından birbirine benzer harmoniklerin konumlandığı oldukça geniş bir frekans aralığından ibaret plato bölgesidir. Diğer özellik ise plato bölgesinin son bulduğu, lazer alanının şiddetiyle orantılı cutoff frekansıdır. Simülasyon sonuçları deneysel karşılıklarıyla kıyaslandığında harmoniklerin görünüm, şiddet, konum ve cutoff frekans değeri bakımından yüksek düzeyli bir uyum içinde oldukları gözlenmektedir [54]. Bu değerlendirmelerden yarı klasik üç adım modelinin tek renkli lazer kaynaklı HHG süreci için potansiyel bir model oluşturmada ciddi bir alternatif olduğunu sonucuna varabiliriz.

Cut-off frekansı, aktif elektronun güçlü lazer alanındaki yolculuğu esnasında kazanmış olduğu maksimum kinetik enerjisine bağlı olarak değişen bir frekanstır. Eğer E_b aktif

elektronun lazer alanıyla etkileşmeden önce ait olduğu atom veya iyondaki bağlanma enerjisini, U_p de lazer alanındaki ponderomotif enerjisini temsil ederse maksimum kinetik enerji için $E_{\max} = |E_B| + 3.17U_p$ değeri yazılabilir. Yarı klasik üç adım modelinin uygulandığı bütün örnekler maksimum kinetik enerji için bu ifadeyi doğrulamışlardır. Dolayısıyla HHG süreci için geliştirilmiş yarı klasik üç adım modelinin çok net bir cutoff kuralına sahip olduğunu söyleyebiliriz. Ancak birden fazla renge sahip lazer alanlarının üst üste bindirilmesiyle elde edilen çok renkli lazer alanlarında üretilen yüksek mertebeli harmonik spektrumun cutoff frekansı için, literatürde bazı tartışmalar olmasına karşın, henüz matematik karşılığı olan net bir kural oluşturulamamıştır. Çok renkli lazer alanlarında elde edilen HHG spektrumlarına ait plato bölgelerinin, üst üste bindirilen lazer alanlarının şiddetlerine ve göreceli fazlarına bağlı olarak, çok daha karmaşık yapıda harmoniklerden oluştuğu gözlenmektedir [56]. Literatürde, çok renkli lazer alanlarını oluşturan renklerin bir birlerine göre faz farklarını, dalgaboylarını ve şiddetlerini kontrol ederek plato bölgesindeki karmaşık yapıyı analiz etmenin mümkün olabileceği fikrinden hareketle yapılmış çok sayıda örnek çalışmalar mevcuttur [57, 58, 59]. Göreceli faz ve şiddet kontrolüyle plato bölgesindeki bazı harmonikleri güçlendirmek bazılarını da tamamen yok etmek mümkün olmaktadır. Uygun şiddet ve faz farkı seçimiyle plato bölgesindeki bütün harmoniklerin şiddetlerinin en az bir mertebe artıran çalışmalar mevcuttur [60, 61]. Buradaki kıyaslamaların tek renkli lazer alanında elde edilen şiddetlerle olduğu unutulmamalıdır. Çok renkli lazer alanlarında elde edilen harmoniklerin, tek renkli karşılıklarına göre, otto saniyeli atma üretimi için daha uygun bir kaynak oluşturduklarını da vurgulamalıyız.

Tezimizin bu kısmında klasik üç adım modelinin çok renkli lazer alanlarındaki HHG süreçlerine uygulanıp uygulanamayacağı görmek için çalışmalar yaptık. Hatırlanırsa HHG sürecinin yarı klasik üç adım modelinin ilk basamağını elektronun ana atomundan sıfır kinetik enerjiyle kopması (iyonlaşması) oluşturmaktadır. İkinci basamağı ise iyonlaşmış elektronun lazer alanı içindeki gezintisi oluşturmaktadır. Bu gezintinin matematik modeli için önce aktif elektronla çok renkli lazer alanı arasındaki etkileşmenin modellenmesi gerekmektedir. Tek renkli lazer alanlarındaki uygulamalar için bu etkileşme için dipol yaklaşımı yaygın olarak kullanılan bir yaklaşımdır. Çok renkli alanlar farklı frekanslı temel lazer alanlarının lineer toplamı şeklinde oluşturulmaktadır. Eğer aktif elektronun her bileşenle ayrı ayrı dipol yaklaşımında etkileştiği kabul edilirse çok renkli lazer alanlarının aktif elektronla etkileşmesi için de

dipol yaklaşımı kullanılabilir. Çok renkli lazer alanının periyodik yapısının bozulmaması için renklerden birinin frekansı diğerinin tam katları şeklinde olmalıdır. Bu seçim iki-renkli lazer alanını harmonik frekanslarla da uyumlu hale getirmenin yanında, göreceli faz farklarını da anlamlı hale getirmektedir. İlave rengin seçimi, iki renkli lazer alanıyla etkileştirdiğimiz H atomunun $1s \rightarrow 2p$ uyarılma enerjisini göz önüne alınarak yapılmıştır. İlave renge ait elektrik alanın şiddeti o şekilde oluşturduk ki, bu alanı oluşturan fotonların ortak enerjisi H atomunda $1s \rightarrow 2p$ uyarılmasına neden olabilecek büyüklükte olsun. Bundan amacımız temel lazer alanı için iyonlaşma süreci kolaylaştırmak ve HHG verimi ciddi şekilde arttırmaktır. Eğer, ilave renk elektronu taban seviyesinden uyarır, temel lazer alanı da uyarılmış elektronu iyonlaştırırsa, tünelleme enerjisi azalmış olacağından iyonlaşmış elektronun kinetik enerjisi artacak ve lazer alanındaki gezintisinden kazanacağı enerji ile birlikte daha yüksek enerji ile ana iyona dönüp daha şiddetli yüksek-mertebeli harmoniklerin üretilmesine kaynak oluşturacaktır. Bu beklentilerin doğru olup olmadığını ancak ya deneysel ölçümlerle ya da teorik simülasyonlardan öğrenebiliriz. Yapılan deneyler, beklentilerimizi haklı çıkaracak yönde sonuçlar üretmiştir [62]. Buradaki temel amacımız bu sonuçları simülasyonlarla teyit edip çok renkli lazer alanları ile üretilen HHG spektrumların karakterizasyonları için kalıcı teorik bilgiler oluşturmaktır. Bir diğer önemli hedef te, çok renkli lazer alanları ile üretilen HHG spektrumları için öngörülerin yapılmasını sağlayacak temel prensiplerin oluşmasına yardımcı olmaktır.

III. 2. 1. Yöntem

Hidrojen atomunun

$$E(t) = [E_0 \cos(\omega_0 t) + E_1 \cos(\omega_1 t)] \sin^2\left(\frac{\pi}{T} t\right) \quad (\text{III. 1})$$

şeklinde ifade edilen iki-renkli bir lazer atması ile etkileşmesini incelemek için

$$i \frac{\partial \psi(\vec{r}, t)}{\partial t} = \left[\frac{-1}{2} \nabla^2 - \frac{1}{r} + zE(t) \right] \psi(\vec{r}, t) \quad (\text{III.2})$$

şeklinde uzunluk ayarında ve atom birim sisteminde ifade edilen zamana-bağılı Schrödinger dalga denklemini çözdük. Denklem (III. 1)'deki iki-renkli lazer atmasını

oluşturan her iki bileşenin de lineer polarize oldukları kabul edilmiştir. Denklem (III. 1)'de anlık genliği E_0 ve frekansı ω_0 olan bileşen bundan böyle temel lazer alanı olarak, anlık genliği E_1 ve frekansı ω_1 olan bileşen de harmonik bileşen olarak anılacaktır. İki-renkli lazer atmasının zarf fonksiyonunun periyodu temel lazer alanın 8 optik çevrimine karşı gelecek şekilde, $T = 8 (2\pi / \omega_0)$, seçilmiştir. Denklem (III.2)'nin simülasyonunu “Alternating Direct Implicit (Peaceman-Rachford) [28]” yöntemi ile üç farklı durum için yaptık. Bu simülasyonların ilkinde lazer atmasını oluşturan bileşenlere ait şiddetler $I_0 = 3 \times 10^{13} \text{ W/cm}^2$ ve $I_1 = 5 \times 10^{10} \text{ W/cm}^2$ şeklinde seçilmiştir. Bu şiddetlerden ilki Denklem (III. 1)'de verilen lazer atmasının $\omega_0 = 0.0536 \text{ a.u.}$ ($\lambda_0 = 850 \text{ nm}$) frekanslı bileşeni için, ikincisi ise $\omega_1 = 7\omega_0 = 0.375 \text{ a.u.}$ frekanslı harmonik bileşeni içindir. Bu harmonik bileşene ait frekans seçimi Hidrojen atomunun $1s \rightarrow 2p$ uyarılma enerjisi göz önüne alınarak yapılmıştır. Hidrojen atomunun $1s \rightarrow 2p$ uyarılma enerjisi, atom birim sisteminde, 0.375 a.u. değerine eşittir [63]. ω_0 frekansının 7 katı frekansa sahip elektrik alanın fotonlarının bu enerjiye sahip olabileceği basit bir hesapla gösterilebilir. Bundan böyle harmonik bileşene ait $\omega_1 = 7\omega_0$ frekansı *rezonans* frekansı olarak isimlendirilecektir. Denklem (III.2)'nin simülasyonunun ikinci tekrarında harmonik bileşenin şiddeti 40 kat artırılarak $2 \times 10^{12} \text{ W/cm}^2$ değerine yükseltilmiştir. Bunu yapmaktaki amaç, rezonans frekanslı foton sayısı ile HHG verimi arasındaki ilişkiyi ortaya çıkarmaktır. Denklem (III.2)'nin üçüncü simülasyonunda harmonik bileşen için frekansı rezonans frekansından farklı bir elektrik alan kullanılmıştır. Bundan amacımız, rezonans frekanslı harmonik bileşen ile frekansı rezonans frekansından farklı harmonik bileşenin HHG verimi üzerindeki etkilerini karşılaştırmak ve kalıcı öngörü yapılabilecek çıkarımlara neden olabilecek sonuçlar elde etmektir.

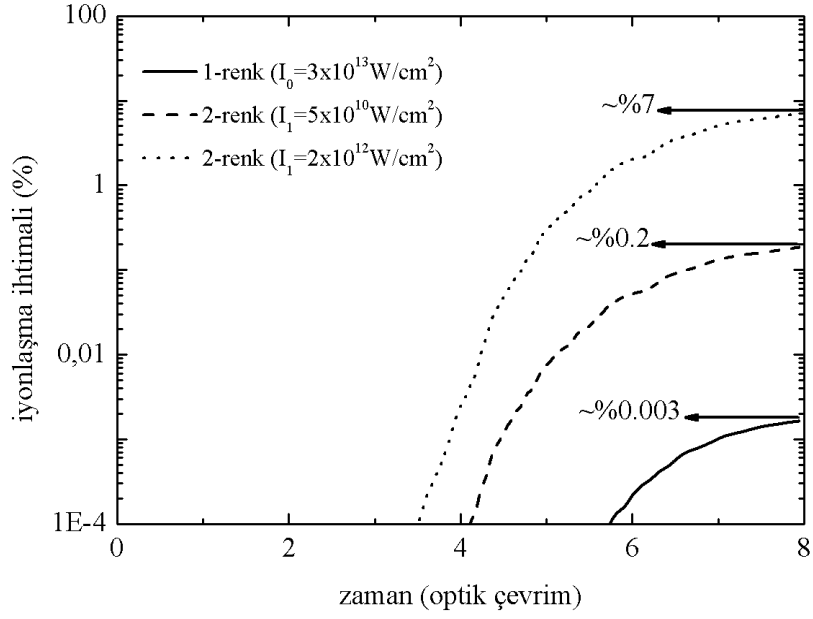
Bütün simülasyonlarda kutu genişliği $0 \leq r \leq 300 \text{ a.u.}$ aralığında ve ızgara genişliği $\delta r = 0.1 \text{ a.u.}$ seçilmiştir. Sınırdan istenmeyen genlik yansımalarını engellemek için denklem (III.2)'nin $200 \leq r \leq 300 \text{ a.u.}$ aralığındaki sayısal çözümleri her zaman adımı sonunda, $r_m = 200.0 \text{ a.u.}$ ve $r_f = 300 \text{ a.u.}$ olmak üzere,

$$M(r) = \begin{cases} 1 & 0 < r < r_m \\ \cos^{1/8} \left[\left(\frac{r - r_m}{r_f - r_m} \right) \frac{\pi}{2} \right] & r_m \leq r \leq r_f \end{cases} \quad (\text{III.3})$$

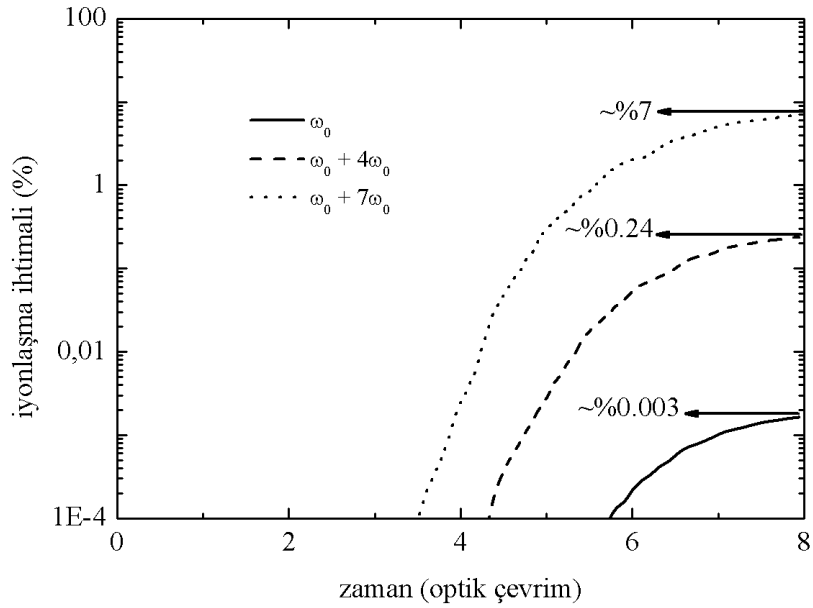
şeklinde bir perdeleme fonksiyonu ile çarpılmıştır. Dikkat edilirse, perdeleme fonksiyonunun başlangıç anındaki 1 değerinden sınırdaki 0 değerine tedrici bir şekilde değiştiği görülebilir. Zamana-bağlı hal fonksiyonunun kısmi dalga açılımında maksimum yörünge açısal momentum için $L_{\max} = 60$ alınmıştır.

II. 2. 2. Sonuçlar

Şekil III. 4. iki-renkli lazer atmasının harmonik bileşeni için seçilen farklı alternatiflere karşı gelen zamana-bağlı iyonlaşma ihtimallerini temsil etmektedir. Bu grafikteki yatay eksen etkileşme süresini, diğer bir deyişle, iki-renkli lazer atmasının zaman bölgesindeki genişliğini temsil etmektedir. Düşey eksen ise verilen bir etkileşme zamanında iyonlaşmış hidrojen atomlarının etkileşme ortamındaki toplam hidrojen atomu sayısına oranını temsil etmektedir. Tek ve çok renkli lazer alanlarında üretilen HHG spektrumlarını aynı grafikte karşılaştırmak için hesaplamalar önce denklem (III. 1)'deki tek başına temel lazer alanından oluşturulan tek-renkli lazer atması için yapıldı. Şekil III. 4'de tek-renkli lazer alanında elde edilen iyonlaşma ihtimali kalın katı siyah renkli çizgi ile temsil edilmiştir. Aynı şekilde kalın katı siyah kesikli çizgilerden oluşan eğri temel lazer alanına rezonans frekanslı ve $I_1 = 5 \times 10^{10} \text{ W/cm}^2$ şiddetinde harmonik bileşenin eklenmesi ile elde edilen iki-renkli lazer alanındaki iyonlaşma ihtimalini temsil etmektedir. Aynı şekilde katı siyah noktalardan oluşan eğri harmonik bileşenin frekansını değiştirmeden şiddetini 40 kat artırarak oluşturulan iki-renkli lazer alanındaki iyonlaşma ihtimalini temsil etmektedir. Rezonans frekanslı harmonik bileşenin eklenmesi ile iyonlaşma ihtimalinde ciddi bir artışın meydana geldiği bu şekillerden açıkça görülmektedir. Artışın öncelikle harmonik bileşenin rezonans frekanslı olmasından kaynaklandığını söyleyebiliriz. Harmonik bileşenin frekansı sabit tutularak şiddetini arttırmanın da beklenildiği gibi iyonlaşma ihtimalinde ciddi artışlara neden olduğu Şekil III. 4'den

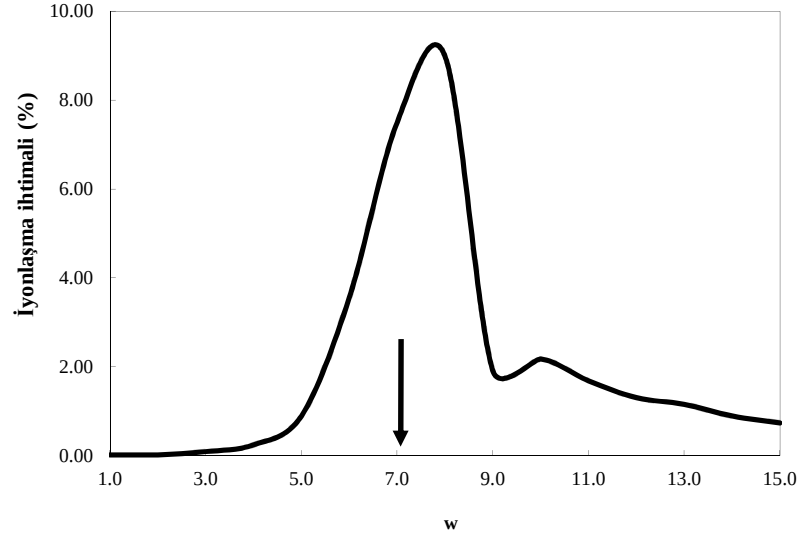


Şekil III. 4: İki-renkli lazer alanı ile etkileşen Hidrojenin % iyonlaşma ihtimalinin zamanla değişimi. Siyah-çizgi yalnızca tek-renk (temel alan) kullanılan durumdur. Kesikli ve noktali çizgiler ise, temel alana ikinci bir zayıf-şiddetli renk (veya alan) eklenerek elde edilmiştir. Temel alanın dalga boyu 850 nm, ikinci rengin dalga boyu ise temel alanın 7inci harmoniğidir (~ 121 nm).

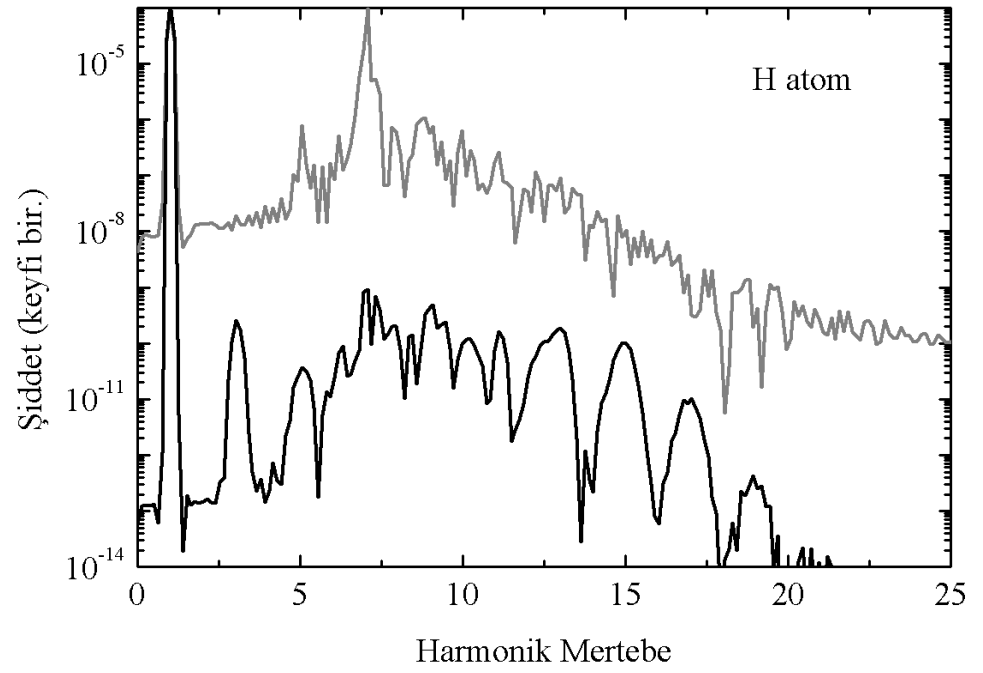


Şekil III. 5: İki-renkli lazer alanı ile etkileşen Hidrojenin % iyonlaşma ihtimalinin zamanla değişimi. Siyah-çizgi yalnızca tek-renk (temel alan) kullanılan durumdur. Kesikli ve noktali çizgiler ise, temel alana ikinci bir zayıf-şiddetli renk (veya alan) eklenerek elde edilmiştir. Temel alanın dalga boyu 850 nm, ikinci rengin dalga boyu ise temel alanın 7inci harmoniğidir (~ 121 nm).

görülmektedir. Şekil III. 5. rezonans ve rezonans-olmayan frekanslara sahip harmonik bileşenlerden oluşturulmuş iki-renkli alanda elde edilen zamana bağlı iyonlaşma ihtimalleri tek başına temel lazer alanında elde edilen iyonlaşma ihtimali ile karşılaştırılmıştır. Harmonik bileşenin her iki durumda da şiddetinin aynı değerde tutulduğunu belirtmeliyiz. Bundan amacımız, iyonlaşma oranının harmonik bileşenin frekansına, özellikle de rezonans frekansına, bağlılığını ortaya koymaktır. Şekil III. 5'den de görüleceği gibi rezonans frekanslı harmonik bileşenin iyonlaşma oranında meydana getirdiği artış rezonans-olmayan frekansta harmonik bileşene göre 30 kat daha fazla olmaktadır. Rezonans-olmayan harmonik bileşenin iyonlaşma ihtimalinde meydana getirdiği artışın tamamı ile tünelleme sürecini kolaylaştırma yönündeki katkısından kaynaklandığı söylenebilir. Diğer taraftan, rezonans frekanslı harmonik bileşen Coulomb potansiyelini baskılayanın yanında etkileştiği atomu uyarma özelliğine sahiptir. Bu özellik aktif elektronun tünelleme süresini kısaltarak iyonlaşma ihtimalinde ciddi artışlara neden olmaktadır. Bu durum Şekil III. 18.'den de açıkça görülmektedir. Şekil III. 19. iki-renkli lazer alanının harmonik bileşeninin özellikleri ile iyonlaşma ihtimali arasındaki ilişkiyi ortaya koymaktadır. Şekilden de görüldüğü gibi harmonik bileşenin frekansı artarak belirli bir değere ulaştıktan sonra, iyonlaşma ihtimali ani sayılabilecek bir şekilde artarak maksimumdan geçmektedir. Bu artışı şu şekilde izah edebiliriz: harmonik bileşenin frekansının artması bu bileşeni oluşturan fotonların enerjilerinin artması ile eş anlamlıdır. Frekansı temel lazer alan frekansının $(6-9)\omega_0$ katı frekanslı fotonların hidrojen atomunda $1s \rightarrow np$ uyarılmalarına neden olabilecekleri basit bir hesapla bulunabilir. Bu tür bağlı uyarılmalar, iki renkli lazer alanı ile baskılanmış potansiyelden elektronların tünelleme sürecini büyük ölçüde kolaylaştıracaktır. Buna Şekil III. 19.'da görülen iyonlaşma ihtimalindeki artışın arkasında yatan temel etken olarak bakabiliriz. Yaptığımız analizlerden uyarılmış elektronların hemen hemen tamamının sürekli ortama geçiş yapabileceklerini belirledik. Klasik üç-adım modeli [7] çerçevesinde tünelleme süreci HHG üretiminin ilk basamağını oluşturduğundan tünelleme ihtimalindeki artış otomatikman HHG verimini arttıracak ve dolayısıyla daha şiddetli ottosaniyeli atma üretimi mümkün olacaktır. Şekil III. 6'da verilen iyonlaşma ihtimali $10\omega_0$ civarında da düşük şiddetli de olsa bir maksimumdan geçmektedir. Harmonik bileşenin frekansının artması bu alanı daha enerjik fotonlardan ibaret bir alan haline getirmektedir. Enerjisi artan fotonlar önce hidrojen atomunu taban halinden uyarılmış hallerine uyarmakta, arkasından



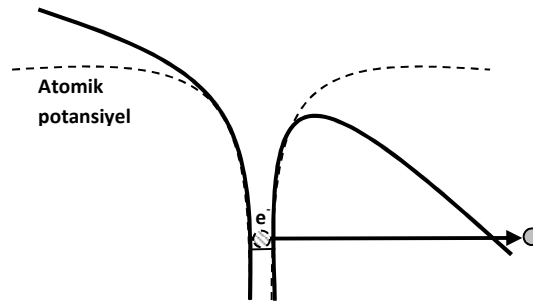
Şekil III. 6: İki-renkli lazer alanının harmonik bileşeninin frekansına bağlı olarak Hidrojen atomunun iyonlaşma ihtimalinin değişimi. Düşey ok, $1s \rightarrow 2p$ uyarılması için gerekli frekansı göstermektedir.



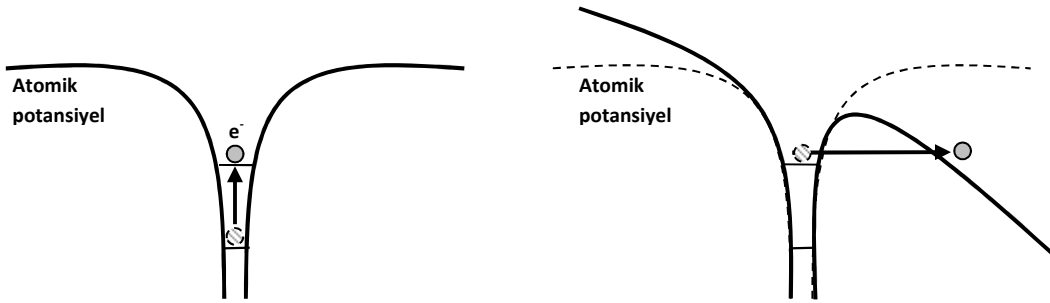
Şekil III. 7: İki-renkli lazer alanı ile etkileşen Hidrojen atomundan elde edilen HHG spektrumu. Siyah-çizgi yalnızca tek-renk (temel alan) kullanılan durumdur. Gri çizgi ise, temel alana ikinci bir renk eklenerek elde edilmiştir. Temel alanın şiddeti $I_0 = 3 \times 10^{13} \text{ W/cm}^2$ ve frekansı $\omega_0 = 0.0536 \text{ a.b.}$ (veya $\lambda = 850 \text{ nm}$), ikinci rengin şiddeti $I_2 = 2 \times 10^{12} \text{ W/cm}^2$ ve frekansı temel alanın 7 katıdır ($\omega_1 = 0.375 \text{ a.b.}$).

doğrudan iyonlaşmasına neden olmaktadır. Şekil III. 6'daki ikinci ve daha zayıf maksimumun oluşmasından bu süreç sorumludur.

Şekil III. 7'deki sürekli gri renkli eğri hidrojen atomunun iki-renkli lazer alanı ile etkileştirilmesi sonucu elde edilen HHG spektrumunu temsil etmektedir. Aynı grafikte, karşılaştırma maksadıyla, hidrojen atomunun iki-renkli lazer alanının yalnız temel bileşeniyle etkileştirilmesi sonucu elde edilen HHG spektrumu da kalın sürekli siyah çizgi ile temsil edilmiştir. Tek-renkli temel lazer alanında elde edilen HHG



I. Tek-renkli lazer alanı ile tünel iyonlaşma süreci



II. İki-renkli lazer alanı ile kademeli tünel iyonlaşma

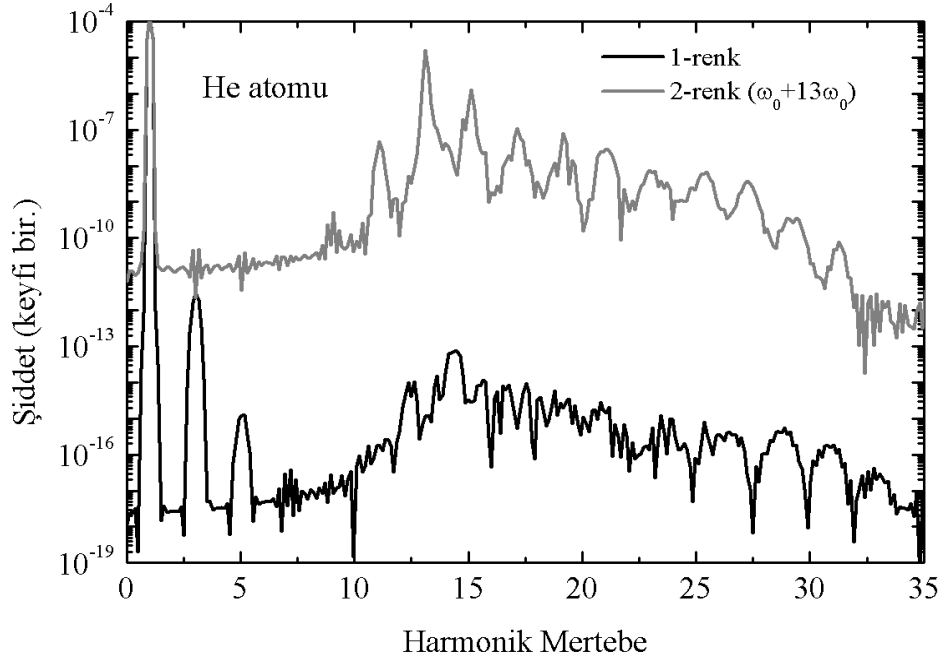
Şekil III. 8: İki-renk sürümü ile tünel iyonlaşma oranının arttırılması süreci. Burada, ikinci renk rezonans geçişlere neden olarak tünelleme ile iyonlaşmayı kolaylaştırmaktadır.

spektrumu ilk bakışta 15. Harmonik civarında hemen fark edilebilecek bir cut-off sergilerken iki renkli lazer alanında elde edilen HHG spektrumunda böyle bir özellik göze çarpmamaktadır. İki-renkli lazer alanında elde edilen HHG spektrumunu oluşturan

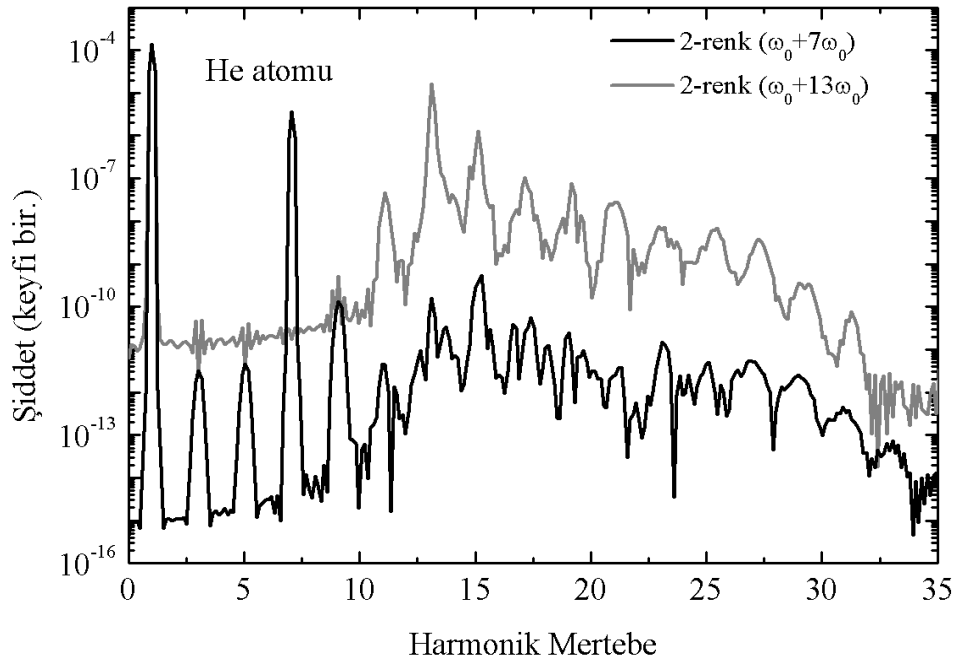
harmoniklerin daha geniş bir frekans aralığına yayılmalarına karşılık şiddetlerinin artan mertebeleri ile hızlı şekilde azaldığı gene şekilden açıkça görülmektedir.

Klasik üç-adım modelinin öngördüğü ve hemen hemen eşit şiddetli harmoniklerden oluşan belirgin bir plato bölgesinin olmaması ottosaniyeli atma üretimi için seçilecek harmonik aralığı zorlaştırmaktadır.

Daha yüksek mertebeli cut-off'a sahip HHG spektrumları oluşturmak için iyonlaşma enerjisi daha yüksek atomlar veya iyonlar kullanılmalıdır. Cut-off'un belirlenmesinde atomla etkileştirilen lazer alanından kaynaklanan ponderomotif enerji de kritik öneme sahiptir. Elektron lazer alanı içerisinde hem alan yönünde hem de alana zıt yönde titreşimli sürüklenme hareketi yapmaktadır. Ponderomotif enerji bu hareketin enerjisidir. Otto saniyeli atma üretimi için HHG spektrumunun plato bölgesinden faz uyumuna sahip harmonikler seçilir. Harmonik mertebenin artmasıyla harmonik görünümeler daha düzenli hale gelmekte ve Cut-off civarında bir birinden ayırt edilebilir konumlarda periyodik bir görünüm sergilemektedirler. Bu durum Şekil III. 7'den de net bir şekilde görülmektedir. Harmonik bileşenin cut-off enerjisine katkısının temel bileşenin katkısına oranı $\sim 4 \times 10^{-3}$ 'dür. Bu katkı temel bileşene ait harmonik mertebeyi değiştirmemektedir. Her ne kadar harmonik bileşenin eklenmesi ile mertebe değişikliği olmasa da harmoniklerin şiddetinde $\sim 10^3$ mertebesinde bir artış olduğu Şekil III. 7.'den de net bir şekilde görülmektedir. Bu tür şiddet artışları ile XUV (Extreme Ultraviolet – Aşırı Morötesi) bölgesinde daha enerjik ottosaniyeli atma üretimi mümkün olmaktadır. Eğer ikinci rengi harmonik bileşen olarak değil de daha uzun dalga boylu seçmiş olsaydık iki-renkli HHG spektrumunun platosu genişler ve cut-off'u daha yüksek mertebede oluşurdu [7]. Ottosaniyeli atmaların zaman profilleri plato bölgesinin özellikle cut-off civarında konumlanmış düzgün görünümlü harmoniklerin ters Fourier dönüşümlerinden elde edilmektedir. Dolayısıyla, cut-off'un genişlemesi ottosaniyeli atma üretimi için seçilebilecek harmoniklerin frekans aralığını genişletirken, bu harmoniklerden elde edilecek ottosaniyeli atmaların zaman aralığını daraltmaktadır [4]. Ottosaniye zaman ölçeği atom ve moleküllerdeki elektron hareketleri için doğal bir zaman ölçeği oluştururken, femtosaniye atmaları atom ve molekül hareketlerinin gözlenmesinde kullanılmaktadır. Ottosaniyeli atmaların atom ve moleküllerdeki elektronik süreçlerin izlenmesinde kullanımları yakın bir gelecekte rutin bir masa-üstü deneyine dönüşürse hiç şaşırmayız.



Şekil. III. 9: İki-renkli lazer alanı ile etkileşen Helyum atomundan elde edilen HHG spektrumu. Siyah-çizgi yalnızca tek-renk (temel alan) kullanılan durumdur. Gri çizgi ise, temel alana şiddeti, ikinci bir renk eklenerek elde edilmiştir. Temel alanın şiddeti $I_0 = 3 \times 10^{13} \text{ W/cm}^2$ ve frekansı $\omega_0 = 0.057 \text{ a.b.}$ (veya $\lambda = 800 \text{ nm}$), ikinci rengin şiddeti $I_2 = 2 \times 10^{12} \text{ W/cm}^2$ ve frekansı temel alanın 13 katıdır ($\omega_1 = 0.741 \text{ a.b.}$).



Şekil III. 10: Şiddetleri aynı ancak harmonik bileşenlerinin frekansları farklı olan iki-renkli lazer alanı ile etkileşen Helyum atomundan elde edilen HHG spektrumu. Siyah-çizgi harmonik bileşen frekansı $7\omega_0$, gri-çizgi $13\omega_0$. Temel alanın şiddeti $I_0 = 10^{14} \text{ W/cm}^2$ ve frekansı $\omega_0 = 0.057 \text{ a.b.}$ (dalga boyu $\lambda = 800 \text{ nm}$).

He atomunun iki-renkli lazer alanında oluşturulan HHG spektrumu Şekil III. 9'da görülmektedir. Bu spektrumun oluşturulmasında, aktif elektronu temsil eden zamana bağlı hal fonksiyonları

$$i \frac{\partial \psi(\vec{r}, t)}{\partial t} = \left[\frac{-1}{2} \nabla^2 + V_{eff}(r) + zE(t) \right] \psi(\vec{r}, t) \quad (III.4)$$

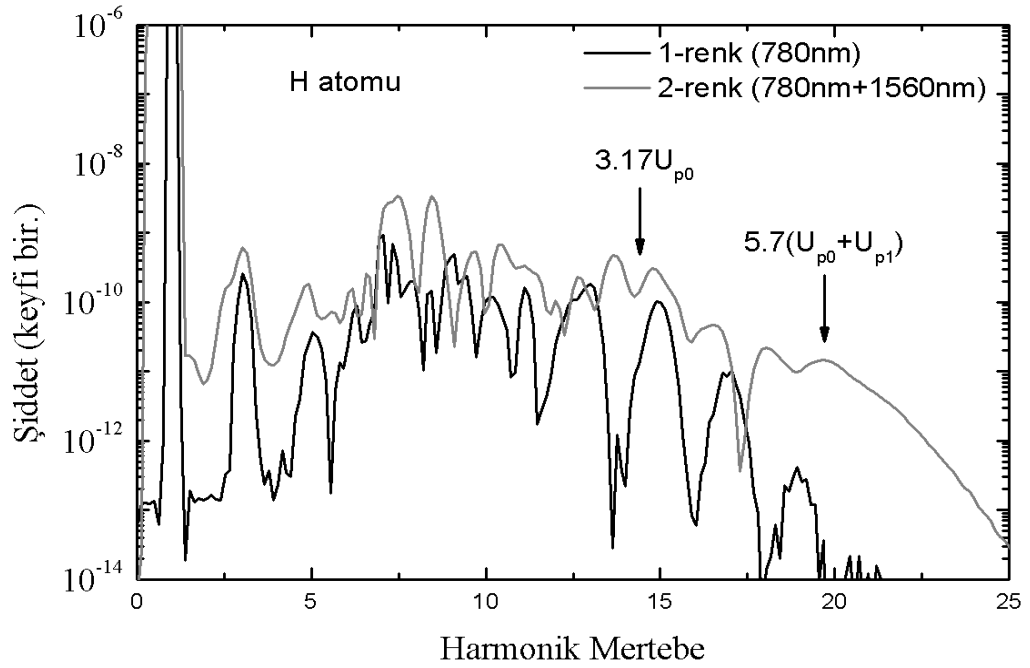
şeklinde ifade edilen zamana-bağılı Schrödinger dalga denkleminde elde edilmiştir. Bu çözümler yapılırken aktif elektronun çekirdek ve diğer elektronla Coulomb etkileşmesi

$$V_{eff}(r) = \frac{-1}{r} (1 + e^{-2.083r}) \quad (III.5)$$

etkin potansiyeli ile temsil edilmiştir [64]. Elektronlar başlangıçta birbirlerine ters spin yönelimli olduklarından elektronlar arasındaki değiş-tokuş etkileşmesi yoktur. Kullanılan lazer alanının manyetik bileşeni ihmal edilecek boyutlarda kaldığından aktif elektronun spin-yöneliminde herhangi bir değişiklik olmayacağı kabul edildiğinden, aktif elektron için bu etkin potansiyelin oldukça gerçekçi bir potansiyel olduğu belirlenmiştir [64].

(III.4) denklemindeki elektrik alanın frekansı $\omega_0 = 0.0584$ a.b. ($\lambda = 780$ nm), maksimum şiddeti $I_0 = 10^{14}$ W/cm² olan ve zamanla değişimi, $E_0 = \sqrt{I_0 / 3.51 \times 10^{16} \text{ W / cm}^2}$, olmak üzere $E(t) = E_0 \cos(\omega_0 t) \sin^2(\pi t / T)$ şeklinde seçilmiştir. Şekil III. 9'daki kalın siyah çizgi ile çizilmiş HHG spektrumu burada tanımı verilen temel lazer alanı ile helyum atomunun etkileştirilmesinden elde edilmiştir. Temel lazer alanına frekansı $\omega_1 = 13\omega_0$ ve maksimum şiddeti $I_1 = 2 \times 10^{12}$ W/cm² olan ikinci bir rengin eklenmesi ile elde edilen HHG spektrumu Şekil III. 9'da kalın gri çizgi ile gösterilmiştir. Şekil III. 9'daki HHG spektrumları karşılaştırıldığında plato bölgeleri ve cut-off konumlarının hemen hemen aynı kaldıkları ancak iki renkli lazer alan kaynaklı harmoniklerin şiddetlerinde $\sim 10^7$ gibi dramatik sayılabilecek çok büyük bir artışın meydana geldiği görülmektedir. Bu artışın ikinci rengin frekansına bağlı olarak değişimini incelemek için ikinci renk için $\omega_1 = 7\omega_0$ gibi daha düşük frekanslı hesap yaptık. İkinci rengin farklı frekanslarına karşı gelen

HHG spektrumlarını Şekil III. 10'da karşılaştırdık. Bu şekillerin pratik bakından benzer görünümlü olmalarına karşılık harmoniklerine ait şiddetler arasındaki oranın $\sim 10^3$ mertebesinde kalmaktadır. İkinci renk için $\omega_1 = 13\omega_0$ frekansının seçilmesi Helyum atomunda doğrudan $1s^2 \rightarrow 1s2p$ uyarılmalarına neden olabilecek fotonlardan ibaret bir alan oluşturmaktadır. Dolayısıyla, ikinci renk Helyum atomunun iyonlaşmasını büyük ölçüde kolaylaştırmakta ve iyonlaşma ihtimalini ciddi şekilde arttırmaktadır. Bu tür bir ikinci rengin eklenmesi, Şekil III. 9'da açıkça görülen dramatik şiddet artışının arkasında yatan temel nedendir.



Şekil III. 11: İki-renkli lazer alanı ile etkileşen Hidrojen atomundan elde edilen HHG spektrumu. Siyah çizgi yalnızca tek-renk kullanılan durumdur. Gri çizgi ise, temel alana ikinci bir renk eklenerek elde edilmiştir. Temel alanın şiddeti $I_0 = 3 \times 10^{13} \text{ W/cm}^2$ ve frekansı $\omega_0 = 0.0536 \text{ a.b.}$ (veya $\lambda = 780 \text{ nm}$), ikinci rengin şiddeti $I_2 = 2 \times 10^{12} \text{ W/cm}^2$ ve frekansı $\omega_1 = \omega_0/2$ (veya $\lambda = 1560 \text{ nm}$).

III. 3. GÜRÜLTÜ ETKİSİ ile HHG VERİMİNİN ARTTIRILMASI

İyonlaşma oranını, sezgisel olarak hemen öngörülmesine de arttırmanın bir yolu rastgele rezonans süreci olarak adlandırılan bir süreçle yapılabilir [65]. Stokastik rezonans, zayıf bir lazer alanının şiddeti, belirli bir aralıkta, rastgele bir şekilde değişen bir alanla üst üste bindirilmesinden elde edilen periyodik alan tarafından etkilenen fiziksel bir sistemde sinyal-gürültü oranıyla varlığını hissettirir. Gürültü artışına bağlı olarak bu oran zayıflamakta ve stokastik rezonans süreci de buna bağlı olarak zayıflamaktadır. Stokastik rezonans olayının arkasındaki dinamik süreç gürültü alanının rezonans olmayan haller arasında zahiri geçişlere neden olmasıdır. Bu tür zahiri geçişler lazer alanının etkisini arttırarak iyonlaşma sürecine yardımcı olmaktadır. Stokastik rezonans olayının zaman bölgesi tanımlı fiziksel bir sistemin özünde oluşabilecek zaman ölçeklerinin kıyaslanması ile yapılabilir [65]. Bizim problemimiz için bu zaman ölçekleri sürücü lazer alanının periyodu ile stokastik gürültü alanının, sürücü lazer alan periyodu süresi içerisinde, sebep olabileceği zahiri geçişler arasındaki zaman farkıdır. Bu iki zaman ölçeğinin eşleşmesine stokastik rezonans (SR) koşulu olarak bakılabilir ve bu durum çeşitli fiziksel sistemlerde gözlenmiştir [65, 66]. Örneğin, klasik ve kuantum mekanik simülasyonlar gürültü katkılı mikrodalga alanı ile etkileşen Rydberg atomlarının kaotik uyarılma ve iyonlaşma oranlarında ciddi artışların meydana geldiğini göstermiştir [66]. Bu tür rezonans etkileri atomik iyonlaşma ve moleküler ayrışma süreçlerinde çok net şekilde ortaya çıkmaktadır. Stokastik rezonansın Hidrojen atomunun foto-iyonlaşma oranı üzerine etkisi Singh *et. al* [67, 68] tarafından incelenmiştir. Bu araştırmalar sonucunda Gaussian türü gürültü katkılanmış femtosaniyeli kızıl ötesi (MIR) frekanslı ışınım alanı ile etkileştirilen hidrojen atomunun toplam iyonlaşma oranında ~30 kat net artış elde edilmiştir. Diğer taraftan benzer bir sonuç ta aynı grubun HF (Hidrojen Floride) molekülünün ayrışma ihtimali üzerine yaptıkları araştırmalardan elde edilmiştir [69]. Bu sonuçlardan stokastik rezonans olayının atomik fotoiyonlaşma ve iki atomlu moleküllerin ayrışma oranları üzerindeki yükseltici etkisi net bir şekilde ortaya çıkmış olsa da, böyle bir etkinin gürültü katkılı lazer alanı kullanılarak üretilebilecek yüksek-mertebeli harmoniklerin şiddetlerine yansıyor yansımayacağı, yansısı da ne tür bir süreçle yansıtacağı açık değildir. Bu sorgulamanın temel nedeni her iyonlaşmanın HHG sürecine katkı yapmamasından kaynaklanmaktadır. Diğer bir ifade ile, gürültü katkısıyla iyonlaşma oranı artsa da,

iyonlaşan elektronların saçılıp etkileşme ortamlarından uzaklaşma ihtimalleri dolayısıyla, aynı oranda HHG üretimine katkı yapmayabilir.

Deneyisel açıdan, Gaussian profilinde beyaz gürültü kullanma yerine belli bir aralıkta kaotik dağılım gösteren gürültü kullanmak daha avantajlıdır. Singh *et. al* [67] tarafından yapılan çalışmalarda geniş bir aralıkta frekans dağılımına sahip rastgele fazlı ışınların üst üste bindirilmesi ile bu tür kaotik dağılımın elde edileceği gösterilmiştir. Kaotik gürültü kullanmadaki zorluğun temel kaynağı HHG üretimi için oldukça yüksek şiddete sahip lazer alanlarının kullanılmasında yatmaktadır. Bildiğimiz kadarıyla deneyisel olarak bu şiddetlerde bir gürültü bugüne kadar üretilmemiştir. Böyle bir gürültüyü tek başına üretme yerine lazer alanı ile birlikte üretmenin mümkün olabileceğini ön görmekteyiz. Bu öngörümüzün temel dayanağı güçlü lazer atmalarının makroskopik ortamda, özellikle optik fiberlerde, yayılırken hem uzaysal hem de zamansal karakteristiklerinde kontrollü değişikliklerin yapılabilmesidir. Özel amaçlar için bu tür değişikliklerin başarı ile yapıldığını gösteren örnekler literatürde mevcuttur [70, 71, 72]. Bu tür manipülasyonlar genellikle uzay-zaman karakteristikleri kullanım maksadına uygun şekilde tasarlanmış ışık atmaları kullanılarak yapılmaktadır. Diğer bir değişle optik mühendisliğinden geçirilmiş ışık atmaları kullanılarak yapılmaktadır. Bu bilgilerden hareketle güçlü bir lazer atmasının, kristal yapısında kaymalar, boşluklar, ortalıkta dolaşan atomları olan kristal yapısına sahip olacak şekilde tasarlanmış fiber optik kablo içerisinde yayılmasını sağlayarak, uzay ve zaman karakteristiklerinde gürültü etkisi ile oluşabilecek değişimlerin olabileceğini düşünmekteyiz. Bu düşüncemiz orijinal olup ilk kez bu çalışmada dile getirilmiştir. Böyle bir ortamda yayılan lazer atmasının rastgele dağılım oluşturacak şekilde tasarlanmış kusurlu atom konumlarından saçılması sonucu uzay ve zaman karakteristiklerinde bu tür değişikliklerin olabileceğini düşünmekteyiz. Eğer bu pratikte yapılabilirse HHG veya benzer başka uygulamalar için lazer ve gürültü alanlarının ayrı ayrı üretilme gereğini tamamen ortadan kaldıracak ve bu tür yerleşik ve teknolojik açıdan oldukça pahalı yaklaşımları kullanım dışı bırakacaktır. Kasıtlı olarak kusurlu konumlara yerleştirilmiş atomlardan saçılma sonucu oluşacak ve gürültü olarak bakılacak dalgalar şiddet dağılımları açısından ortamda yayılması için hazırlanan temel dalga atması ile kıyaslanabilecek büyüklüklerde olacaktır.

Bu çalışmadaki temel amacımız, He^+ iyonlarından oluşan gaz kullanılarak, stokastik iyonlaşma sürecinin [67] HHG verimini önemli ölçüde artırdığını göstermektedir. Bu

çalışmamızda toplam iyonlaşma ihtimalinin gürültü genliği ve taşıyıcı-zarf-fazına (CEP) bağlılığın ortaya çıkarılmasına özel bir önem verilecektir. Bir diğer temel hedef de gürültü genliği ve CEP'in yüksek-mertebeli harmonik üretim verimini nasıl etkilediklerini ortaya çıkarmaktır. Belirli bir frekans aralığındaki yüksek-mertebeli harmonikleri entegre ederek dar bir zaman aralığına yayılmış ottosaniyeli atma üretiminin etkin şekilde nasıl yapılabilceğinin araştırılması da bu çalışmalarımızın bir başka cephesini oluşturmaktadır.

Bu amaçların gerçekleştirilmesi için önce uygun kuramsal yöntem araştırılmış ve Bölüm 2'de detaylı şekilde tartışılmıştır. Aynı bölümde Stokastik elektrik alanının nasıl üretilceği, zamana-bağlı iyonlaşma ihtimalinin, yüksek-mertebeli harmonik verimin, artış oranının ve güç spektrumunun nasıl hesaplanacakları da detaylandırılmıştır. İyonlaşmış elektronun lazer ve Coulomb çekim alanı içerisindeki hal fonksiyonu için oluşturulan Schrödinger Dalga Denkleminin sayısal çözüm yöntemi Bölüm 3'te ayrıntılı olarak tartışılmıştır.

III. 3. 1. Teori: Tek-Boyutta Gürültü Katkılı Lazer-Atom Etkileşmesi

Doğrusal kutuplanmış güçlü lazer alanı ile bir atom arasındaki etkileşme tek-boyutlu zamana bağlı Schrödinger teorisi (TDSE) kullanılarak, tek-aktif elektron (SAE) yaklaşımı çerçevesinde modellenenebilir. Coulomb etkileşme potansiyeline gürültü eklenerek Hamiltoniyene stokastik karakter kazandırılabilir. Bu çalışmamıza konu tek elektronlu He^+ iyonu ile gürültü katkılı lazer alanının etkileşmesi konu edildiğinden, Hamiltoniyen tek-boyutlu Kartezyen koordinatla uzunluk ayarı çerçevesinde

$$i \frac{\partial \psi(x,t)}{\partial t} = \left[-\frac{1}{2} \frac{\partial^2}{\partial x^2} - \frac{2}{\sqrt{x^2 + a}} - xE(t) \right] \psi(x,t) \quad (\text{III.6})$$

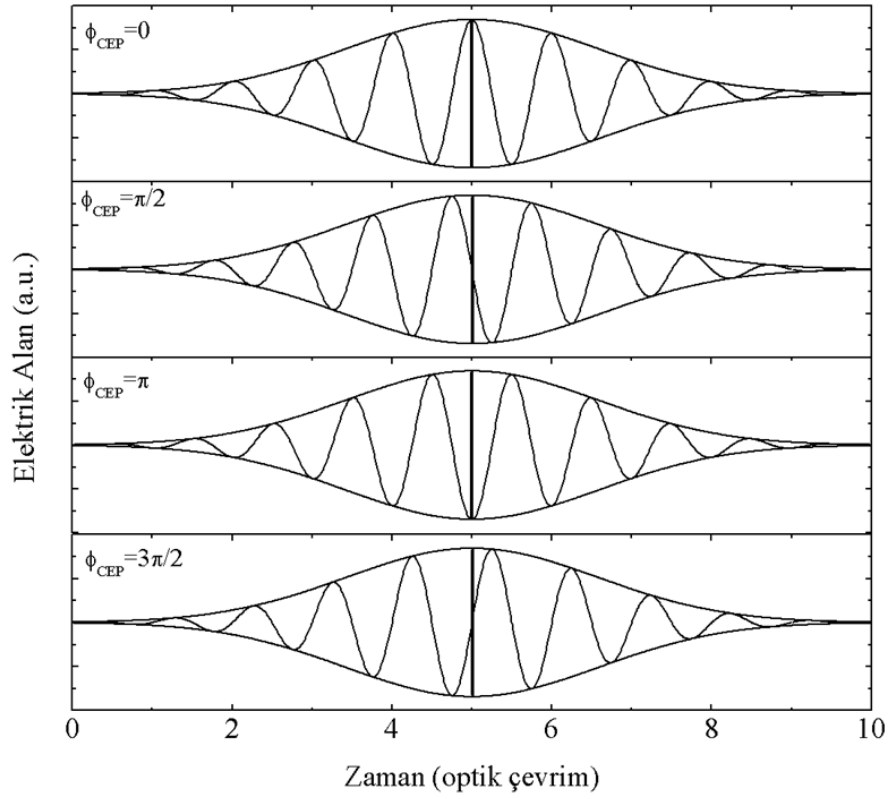
şeklinde modellenenebilir. Bu denklemin sağ tarafındaki ilk terim kinetik enerji terimi, ikinci terim de çekirdek ile aktif elektron arasındaki etkileşmeyi temsil eden model potansiyeldir [72]. Model Coulomb potansiyelindeki a parametresi He^+ iyonunun taban seviyesine ait enerji özdeğerini -2.0 a.u. yapacak şekilde seçilmiştir. Deneme sayısal simülasyonları sonunda a parametresi için 0.5 a.u. alındığında He^+ iyonunun taban seviyesine ait enerji özdeğerinin -1.999967 a.u. olduğu görülmüştür. Bu değer, gerçek taban enerji özdeğerine 10^{-5} mertebesinde yakın olduğu görülmüş ve HHG probleminin

çözümü için yapılan diğer bütün simülasyonlarda kullanılmıştır. Aksi söylenmedikçe, tüm denklem ve büyüklüklerin atom birim sisteminde ifade edildikleri anlaşılmalıdır. Denklem (III.6)'de $E(t)$ ile temsil edilen stokastik alan aşağıdaki açık şekle sahiptir:

$$E(t) = E_0 f(t) \sin(\omega_0 t + \phi) + N(t) \quad (\text{III.7})$$

Burada E_0 ve ω_0 , sırasıyla, lazer alanının genliğini ve açısal frekansını, ϕ de taşıyıcı-zarf-fazını (CEP) temsil etmektedir. CEP, özellikle çevrim sayısı düşük lazer atmalarının kullanılması halinde, yüksek-mertebeli harmonik güç spektrumunun spektral profilini etkileyen önemli parametrelerden biri olması dolayısıyla detaylı olarak tanımlanmıştır:

Optik bir atmadaki elektrik alanın zamana bağlılığı *taşıyıcı* olarak isimlendirilen ve hızlı sinüzoidal titreşim yapabilen bir fonksiyonla daha yavaş değişim gösteren bir zarf fonksiyonunun çarpımı şeklinde tanımlanabilir. Atma bir ortamda yayıldığı zaman, ortamın lineer özellikli olup olmadığına da bağlı olarak, taşıyıcı dalga ile zarf dalgası arasındaki göreceli mesafe kromatik dispersiyon neticesinde değişmektedir. Bu değişim taşıyıcı dalganın faz hızı ile zarf dalgasının grup hızı arasında fark oluşmasına neden olmaktadır. CEP bu tür göreceli konum değişikliğinin açığa çevrilmiş ifadesidir. Şekil III. 12.'de, taşıyıcı dalganın zarf dalgasına göre üç farklı CEP için anlık durumunu göstermektedir.



Şekil III. 12: Çeşitli CEP değerlerine göre lazer alanının zaman profilinin değişim grafikleri.

Denklem (II.2)'deki zarf fonksiyonu zaman profili $f(t)$ için aşağıdaki sinüs-kareli ifade kabul edilmiştir:

$$f(t) = \begin{cases} 0 & t < 0 \\ \sin^2\left(\frac{\pi t}{T_p}\right) & 0 \leq t \leq T_p \\ 0 & t > T_p \end{cases} \quad (\text{III.8})$$

Burada T_p , atma süresidir. Bu çalışmada 800 nm ($\omega_0 = 0.057$ a.b. açısal frekanslı) temel dalgaboylu lazer alanı taşıyıcı dalga olarak kullanılmıştır. Zarf fonksiyonunun genişliği böyle bir taşıyıcı alanın 4-çevrimini kapsayacak seçilmiştir. Temel taşıyıcı alanın her çevrimi $T = 2\pi / \omega_0 = 2.7$ fs süreli periyoda sahiptir. Buradan, 4-çevrim genişlikli atmanın periyodu için 10.8 fs olduğu sonucu çıkmaktadır. Temel taşıyıcı alanın maksimum genliği belirlendikten sonra Keldysh parametresi kullanılarak bu alanla etkileştirilen He^+ iyonunun iyonlaşmasının nasıl bir süreçle oluşacağı ile ilgili öngörude bulunabiliriz. $I = 10^{15} \text{ W/cm}^2$ pik şiddetindeki ve yukarıda belirtilen özelliklere sahip bir

temel taşıyıcı alan için Keldysh parametresinin $\gamma < 1$ olacağı kolaylıkla gösterilebilir. Keldysh parametresi γ 'nın bu değeri, iyonlaşmanın böyle bir lazer alanında baskın olarak tünelleme süreci ile başlayacağını öngörmektedir.

Denklem (II.2)'de gürültü alanı $N(t)$ ile temsil edilmiştir. Bütün simülasyonlarımızda κ etkin genlikli, $\langle N(t)N(t') \rangle = 2\kappa^2 \delta(t-t')$ istatistik özellikli ve sıfır ortalamalı düzgün genlik dağılımına sahip, $\langle N(t) \rangle = 0$, beyaz gürültü alanı kullanılmıştır. Fiziksel büyüklüklerin ortalamalarının yeterli sayıda stokastik sonuçlar üzerinden alınabilmesi için simülasyonlar 100 kez tekrarlanmıştır. Denklem (III.6)'in uzaya bağlı sayısal çözümü 16384 farklı zaman adımında yapılmıştır. Her simülasyondan sonra ortalama değeri bulunacak büyüklükler için gerekli uzay entegralleri alınarak sonuçlar zaman indeksli dizilerde tutulmuştur. Simülasyonlar rastgele sayı üretici için farklı başlangıç tohumları kullanılarak 100 kez tekrar edilmiştir. Dolayısıyla, uzay ve zamana bağlı büyüklüklerin zaman ortalamaları her adım için 100 farklı simülasyon sonucu üzerinden alınmış ortalamalardır.

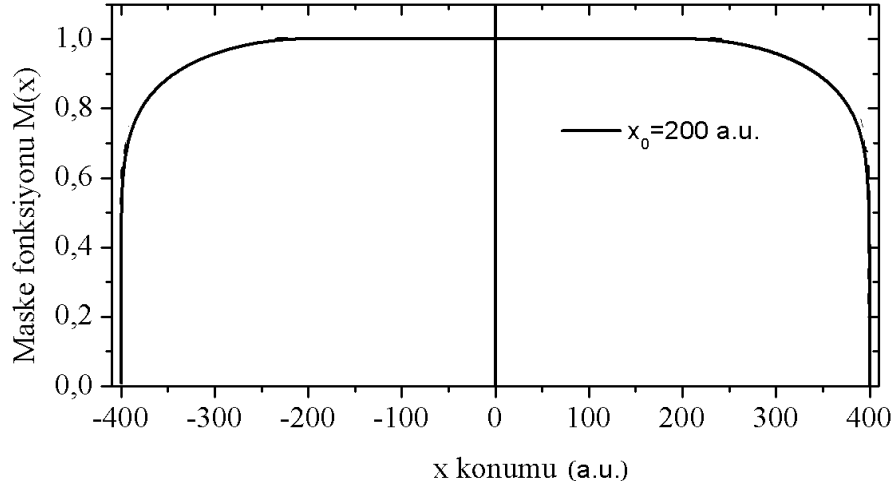
Denklem (1)'in hem $t = 0$ hem de $t > 0$ zamanları için uzay simülasyonları başlangıç ve bitiş koordinatları $x_i = -400 \text{ a.b.}$ ve $x_f = +400 \text{ a.b.}$ olan tek boyutlu bir kutu içerisinde yapılmıştır. Izgara (grid) genişliği 0.2 a.b. değerine sabitlenmiştir. Zamana bağlı simülasyonlarda zamana bağlı potansiyelin sinüzoidal karakterinin etkin bir şekilde temsili için zaman aralıkları temel lazer alanının bir tam çevrim genişliğinin 4096 'ya bölümünden elde edilmiştir.

Sınırların sonlu olması dolayısıyla, dalga paketi bu sınırlara büyük oranda azalmış genlikle ulaşsa bile, tam sıfır olmadığı için, istenmeyen genlik yansımaları olacaktır. Oysa, kutu sınırları He^+ iyonlarından kopan elektronların tamamen iyonlaşma eşiklerine karşı gelen sınırlar olarak kabul edilmiştir. Dolayısıyla, bu sınırlarda dalga paketinin genliği tam anlamıyla sıfır olmalıdır. Bunu sağlamak için (III.6) denkleminin zamana-bağılı çözümleri her zaman adımı sonunda uygun bir maske fonksiyonu ile çarpılmıştır.

Bu çalışma için seçilen maske fonksiyonu

$$M(x) = \begin{cases} 1 & |x| < x_c \\ \cos^{1/8} \left(\frac{x_c - |x|}{x_c - x_f} \frac{\pi}{2} \right) & |x| \geq x_c \end{cases} \quad (\text{III.9})$$

şeklinde ve $x_f = 400 \text{ a.b.}$, $x_c = 200 \text{ a.b.}$ değerleri tanımlanmıştır.



Şekil III. 13: $M(x)$ maske fonksiyonunun x 'e bağlı değişim grafiği. x_0 maskenin devreye girdiği mesafeyi temsil etmektedir.

Denklem (II.6)'in her zaman adımı sonundaki çözümleri

$$P(t) = 1 - \int_{x_i}^{x_f} |\psi(x, t)|^2 dx \quad (\text{III.10})$$

ifadesinde zamana-bağlı iyonlaşma ihtimalini hesaplamak için kullanılabilir. Toplam iyonlaşma ihtimalinin zamanla değişiminin yakınsayıp yakınsamadığını görmek için He^+ iyonunu $t=0$ anında temsil eden dalga paketinin, gürültü katkılı lazer alanı ile etkileşme süresinden, çok daha uzun bir süre ortamda yayılması sağlanmıştır.

Yüksek-mertebeli harmonik spektrum, elektronların terk ettikleri iyonla yeniden birleşirken çevreye yayılan ışımadır. Harici ışıma alanlarıyla etkileşen atom ve iyonların ışıma güçleri foton-yayma ihtimallerinden hesaplanabilir. Gürültü katkılı lazer alanı ile aktif elektron arasında etkileşme dipol etkileşmesi olarak alınırsa, foton-yayma ihtimali bu etkileşmenin ivme formunun Fourier dönüşümünden elde edilebilir. Dipol yaklaşımında gürültü katkılı alanla aktif-elektron arasındaki etkileşmenin ivme şeklinin zamana-bağlı beklenen değeri

$$a(t) = -\langle \psi(x, t) | [\hat{H}, [\hat{H}, x]] | \psi(x, t) \rangle \quad (\text{III.11})$$

ifadesinden hesaplanabilir. Denklem (III.11)'de elde edilen sonuçların etkileşme süresi üzerinden alınan Fourier Dönüşümleri kullanılarak, güç spektrumu

$$|a(\omega)|^2 = \left| \int a(t) e^{-i\omega t} dt \right|^2 \quad (\text{III.12})$$

ifadesinden elde edilebilir.

Gürültü genliğinin güç spektrumu üzerindeki etkisini belirlemek için $|a(\omega)|^2$ ifadesinin gürültü genliğine bağlı olarak değişimi detaylı olarak gözlemlenmiştir. Bu gözlem hem bireysel harmonikler için hem de $|a(\omega)|^2$ ifadesini birbirine komşu, belirli sayıda harmonikler üzerinden entegre edilerek yapılmıştır. Kullanılan atmanın düşük çevrimli bir atma olması dolayısıyla, farklı frekanslarda üretilen harmonik profiller arasındaki etkileşmeler artmakta ve bunu sonucu olarak temiz profilli bireysel harmonik ayrımı yapmak güçleşmektedir. Dolayısıyla, pratik uygulamaları da göz önüne alarak gürültü etkisi ile harmonik şiddetlerde meydana gelecek verimin analizi için

$$I = \frac{1}{3c^3} \int_{\omega_i}^{\omega_f} |a(\omega)|^2 d\omega \quad (\text{III.13})$$

ifadesi kullanıldı [73]. Bundan böyle, I büyüklüğü *entegre edilmiş HHG verimi* olarak adlandırılacaktır.

Gürültünün HHG üretiminde ne kadar etkili olduğunu ölçmek için

$$\eta = \frac{I(L+N)}{I(L)+I(N)} - 1 \quad (\text{III.14})$$

ile tanımladığımız ve kazanç çarpanı olarak isimlendireceğimiz, η parametresi kullanılabilir. Burada, $I(L)$ ve $I(L+N)$, sırasıyla, gürültüsüz ve gürültü katkılı etkileşim alanları için hesaplanmış entegre edilmiş HHG verimleridir. $I(N)$ ise, etkileşme alanı olarak yalnız gürültünün alınması ile elde edilmiş entegre edilmiş HHG verimidir. Yukarıda verilen formül, Singh et. al [65] tarafından atomik iyonlaşma süreci üzerinde gürültü etkisini gözlemlemek için geliştirilen formül temel alınarak yazılmıştır. Temel yapı itibari ile aynı bu iki formül uygulamalarda farklılaşmaktadır. Biz bu çalışmamızda Singh et al. [65] tarafından kullanılan iyonlaşma ihtimalleri yerine karşı gelen ve ω_i ile ω_f frekans aralığında elde edilen entegre edilmiş HHG verimleri kullandık. Denklem

(III.14)'den $I(L) \ll I(N)$ veya $I(L) \gg I(N)$ koşulu gerçekleştiğinden kazanç çarpanının sıfıra gittiği açıkça görülmektedir. Diğer bir deyişle, bu sonuçlardan, lazer alanının veya gürültü alanının büyük ölçüde baskın olması durumunda kazanç çarpanı sıfıra gideceği söylenebilir ki bunlar da beklenen bir limit durumlarıdır. η için verilen denklem (III.14) bireysel harmoniklerdeki şiddet artışının ölçüsü olarak ta kullanılabilir. Biz bu çalışmamızda bu formülü hem entegre edilmiş HHG kullanılarak, hem de bireysel harmonikleri pik şiddetlerini kullanarak harmonik şiddetlerde meydana artışların bir ölçüsü olarak kullandık.

III. 3. 2. Gürültünün iyonlaşma ve HHG verimi üzerindeki etkisi

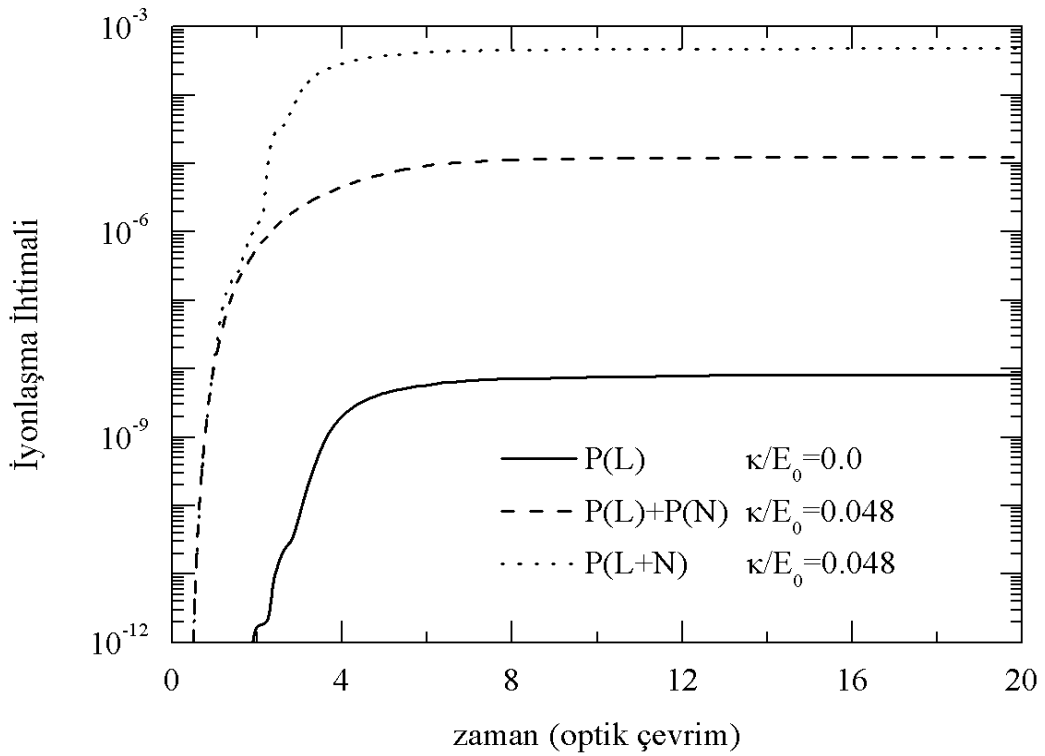
Önce, CEP fazı sıfır olan, yani, $\phi_{\text{CEP}}=0$ değerli lazer alanı ile etkileşen He^+ iyonları için elde edilen simülasyon sonuçlarını tartışacağız. Bu sonuçları elde etmek için kullanılan harici etkileşme alanı her biri 800 nm dalga boylu 4-temel çevrimden oluşan saf bir lazer atmasıdır. Temel lazer alanının şiddeti için 10^{15} W / cm^2 değeri alınmıştır. Simülasyonların ilk adımında, harici etkileşmenin olmadığı durumlarda kararlı olduğu kabul edilen He^+ iyonunun taban seviyesi için zamandan-bağımsız hal fonksiyonu elde edilmiştir. Simülasyonların ikinci adımında, lazer alanının He^+ iyonu ile etkileşmeye başladığı anda He^+ iyonunun taban seviyesinde olduğunu kabul edilerek, denklem (III.6)'dan zamana-bağlı hal fonksiyonu elde edilmiştir. Her zaman adımı sonunda elde edilen hal fonksiyonları denklem (III.10)'te kullanılarak, zamana-bağlı iyonlaşma ihtimali hesaplanmıştır. Etkileşme alanı olarak, burada yapıldığı gibi, yalnız lazer alanının olması durumu için hesaplanan zamana-bağlı iyonlaşma ihtimali bundan sonraki tartışmalar için $P(L)$ ile gösterilecektir. $P(L)$ ihtimalinin zamanla değişimi Şekil III. 14.'de siyah-katı çizgi ile temsil edilmiştir. 800 nm dalga boylu bir temel optik çevriminin periyodunun 2.7 fs olduğu kolaylıkla gösterilebilir. Simülasyonlarda kullanılan lazer atması 4 optik çevrimden oluştuğu için, lazer atmasının He^+ iyonu ile etkileşme süresi 10.8 fs olacaktır. Bu bilgilerden hareketle, Şekil III. 14.'deki zaman eksenini için verilen değerler kolaylıkla gerçek zaman değerlerine çevrilebilir. Şekil III. 14.'deki $P(L)$ eğrisine dikkatli bakıldığında, zaman-bağlı iyonlaşmanın değişimi için, beklenen bir değişim gösterdiği hemen göze çarpacaktır. $P(L)$ etkileşme süresi içerisinde hızlı şekilde artmakta ve hemen arkasından $\sim 10^{-8}$

gibi oldukça küçük sabit bir değerde doyuma ulaşmaktadır. Böyle düşük bir iyonlaşma ihtimali ile üretilecek yüksek-mertebeli harmoniklerin de zayıf şiddette olacakları öngörülebilir. Literatürde bu tür zayıf şiddetli yüksek-mertebeli harmoniklerin güçlendirilmesi için, Bölüm II.'nin Giriş kısmında tartıştığımız gibi, birden fazla frekanslı lazer alan kullanımı gibi yöntemler denenmiş ancak gürültü katkısı ile stokastik hale getirilen lazer alanlarının HHG süreci üzerindeki etkisi bu çalışmadan önce araştırılmamıştır. Detaylı literatür taramamız sonucunda çalışmamızın, bu konudaki ilk çalışma olduğunu vurgulayarak ifade edebiliriz.

Gürültü katkılı lazer alanı için hesap edilen iyonlaşma ihtimali Şekil III. 14.'de ... eğrisi ile temsil edilmektedir. Bu hesaplar için gürültü genliği için simülasyonun her zaman adımında seçilen rastgele bir sayıya bağlı olarak farklı bir değer kullanıldığı anlaşılmaktadır. Rastgele sayılar o şekilde üretilmiştir ki ortalama gürültü genliği temel alanının genliğinin %5'ini geçmesin. Böylece, temel lazer alanının zamana bağlı etkileşme potansiyelinde ki baskın etkisi korunmuş olmaktadır. Simülasyonlar için kullanılan anlık gürültü genlikleri o şekilde seçilmiştir ki, ortalama gürültü genliğinin temel lazer alan maksimum genliğine oranı $\kappa/E_0=0.048$ olsun. Bundan κ/E_0 *gürültü-lazer genlik oranı* olarak isimlendirilecektir. Gürültü katkılı lazer alanı ile etkileşen He^+ iyonunun iyonlaşma ihtimali Şekil-1'de $P(L+N)$ şeklinden etiketlenmiştir. Stokastik rezonans oluşumunun iyonlaşma genliği üzerindeki etkisini görmek için harici etkileşme alanı olarak yalnız gürültünün alındığı simülasyonlar yapılmıştır. $P(N)$ ile temsil edilen bu simülasyon sonuçları $P(L)$ sonuçlarına eklenerek elde edilen sonuçlar Şekil III. 14.'de, $P(L)+P(N)$ şeklinde etiketlenen - - - eğrisi ile temsil edilmiştir. Şekilden $P(L)+P(N)$ eğrisinin, 4 temel optik çevrimlik etkileşme süresinin arkasından $\sim 3 \times 10^{-5}$ değerinde doyuma ulaştığı görülmektedir. Bu değer harici etkileşme alanı olarak tek başına 4 temel optik çevrimden oluşan lazer atmasının kullanılması durumuna karşı gelen iyonlaşma oranının doyuma ulaştığı değerden neredeyse bin kat daha büyük olduğu Şekil III. 14'den de kolaylıkla görülebilir.

Gürültü alanının doğrudan lazer alanına eklenmesinin iyonlaşma ihtimali, $P(L+N)$, üzerindeki dramatik etkisi de Şekil III. 14.'den çok net şekilde görülmektedir. $P(L+N)$ iyonlaşma oranının hızlı bir şekilde etkileşme süresinin arkasından $\sim 4 \times 10^{-4}$ değerinde doyuma ulaşmaktadır. Bu değer $P(L)$ iyonlaşma ihtimali ile kıyaslandığında neredeyse 10000 kat daha büyük olduğu Şekil III. 14.'den kolaylıkla görülebilir. $P(L)$ 'ye kıyasla $P(L+N)$ iyonlaşma ihtimalindeki dramatik artışı etkileşme süresi boyunca oluşabilecek

stokastik rezonanslarla izah edilebilir. Şekil III. 14.'den de görülebileceği gibi ne lazer ne de gürültü tek başlarına böyle bir artışın kaynağı olarak görülemezler. Tek başına gürültünün iyonlaşma ihtimali üzerindeki etkisi $P(L)+P(N)$ eğrisinin $P(L)$ eğrisi ile karşılaştırılmasında görülebilir. Bu yapıldığında gürültünün tek başına iyonlaşma ihtimali üzerinde önemli bir etkiye sahip olduğu görülse de, $P(L+N)$ 'deki dramatik artış tek başına gürültü etkisine bağlanamaz. Singh et. al [65] gürültü etkisinin fotoiyonlaşma süreci üzerindeki etkisini araştırmış ve eş zamanlı olarak lazer ve gürültü alanlarının kullanılması durumunda non-rezonans uyarılmaların fotoiyonlaşma ihtimalinin artmasında önemli rol oynadıklarını belirlemişlerdir. Diğer bir deyişle gürültü atomun non-rezonans halleri arasında sanal geçişlere neden olmakta ve bunun sonucunda iyonlaşma süreci kolaylaştırmaktadır.



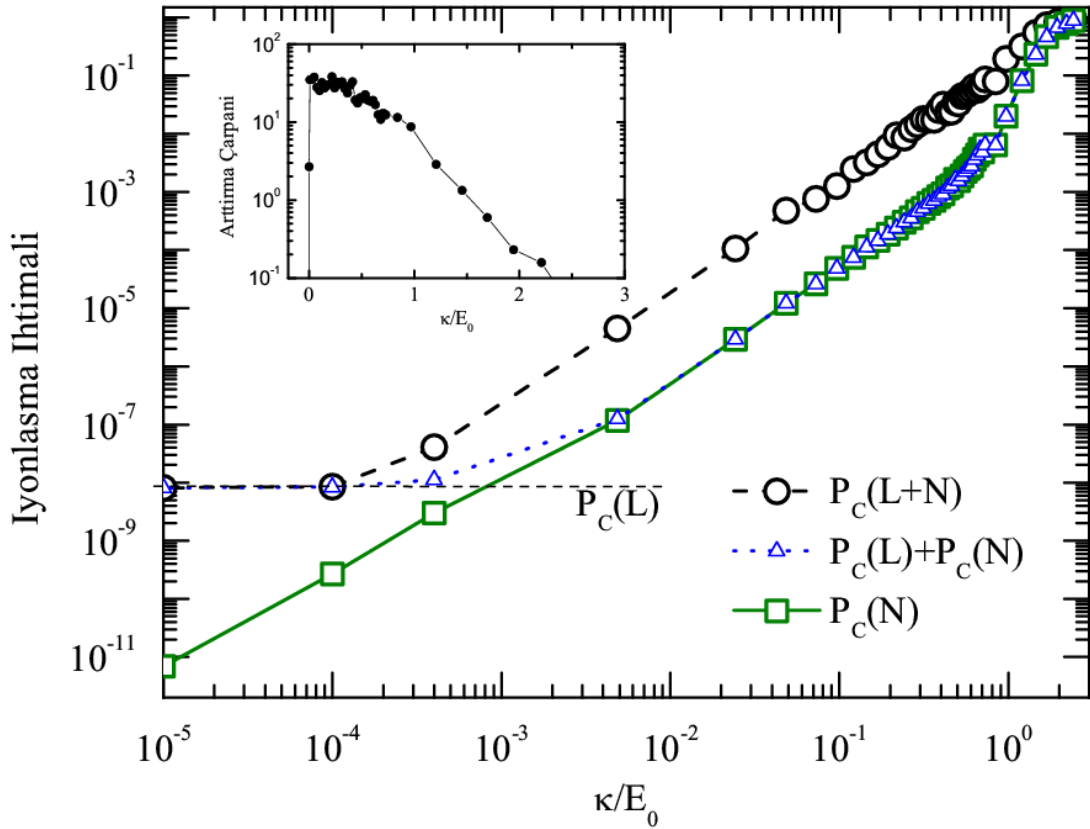
Şekil III. 14: 4-çevrim, 800 nm dalgaboyu, 1.0×10^{15} W/cm² şiddetine ve $\phi = 0$ CEP'e sahip bir lazer alanı ile etkileşen He⁺ iyonunun zamana-bağlı iyonlaşma ihtimalinin değişimi. Lazer alanı ve gürültü 4 çevrim zamanı sonunda kapatılmaktadır. Katı çizgi yalnız lazer alanının kullanıldığı durumu, kesikli çizgi yalnız lazer alanı ve yalnız gürültü etkilerinin kullanıldığı durumların her zaman adımı için basit toplamını ve noktalı çizgi gürültünün lazer alanına dahil edilmesi ile elde edilen sonuçları göstermektedir. Gürültünün varolduğu sonuçlar 100 farklı realizasyonun ortalamasından elde edilmiştir.

Gürültü katkılı lazer alanı ile etkileşen atoma bir bütün olarak tek bir sistem gibi bakarsak bu sistemin kendine has iki farklı zaman ölçeği olduğunu görebiliriz. Bu zaman ölçeklerinden birincisi lazer alanın periyodudur. Sistemdeki diğer zaman ölçeğini atomun stokastik alanla etkileşmesi belirlemektedir. Gürültü alanının kendisine has herhangi bir zaman ölçeği olmadığını kesin bir şekilde belirttikten sonra sistemdeki ikinci zaman ölçeğinin böyle bir alan etkisiyle nasıl ortaya çıktığını açıklayalım. Bunun için iki özdeş atomun, etkin şiddetleri $\kappa_1 \leq \kappa_2$ olan iki farklı gürültü alanı ile etkileştiklerini kabul edelim. Atomik bağlı haller arasında sanal geçişlere neden olabilecek en düşük şiddetteki etkin gürültü genliğini temsil etsin. Gürültü alanının etkisi ile atomik elektronlar üzerinde rastgele impulsif kuvvetler oluşur. Bu kuvvetlerin etkisi ile elektronlar sistemin sanal seviyeleri arasında geçiş yapabilirler. Hatta stokastik alanın etkin şiddetinin yeterli olması halinde iyonlaşma bile gerçekleşebilir. Stokastik alan şiddetine bağlı olarak hem sanal geçişlerin hem de iyonlaşma süreçlerinin artacağı aşîkârdır. Eğer zaman birimi olarak lazer alanının periyodunu alır ve bu zaman aralığında gürültünün neden olduğu ortalama sanal geçiş sayısı ölçülürse, lazer periyodu başına gürültüden kaynaklanan geçiş sayısı için ortalama frekans elde edilmiş olur. Lazer alanının frekansı ile bu ortalama frekansın büyüklük bakımından birbirine eşit olması stokastik rezonans koşulunu oluşturur.

Gürültü etkisinin iyonlaşma genliğini önemli ölçülerde artırdığını daha önce ifade etmiştik ve bu durum Şekil III. 14.'den net bir şekilde gözükmektedir. Şekil III. 14.'de gürültü katkılı lazer alanı için elde edilen sonuç $P(L+N)$ ile temsil edilmiştir. Farklı etkin gürültü genlikleri ile $P(L+N)$ hesapları tekrar edilmiş ve iyonlaşma ihtimalindeki maksimum artışın stokastik alanın etkin genliği ile temel lazer alanının maksimum genliği arasındaki oranın $\kappa/E_0 = 0.048$ olması halinde ortaya çıktığı bulunmuştur. İyonlaşma ihtimalindeki artışın lazer atmasının her çevriminde meydana geldiği Şekil III. 14.'den de açıkça görülmektedir. Buradan hareketle, stokastik rezonans koşulunun atomla etkileşen lazer atmasının her çevriminde sağlandığını söyleyebiliriz. $P(L+N)$ ve $P(L)+P(N)$ iyonlaşma ihtimallerinin etkileşme süresinin ilk yarısının büyük bir kısmında birbiri çakışan değerlerde olmalarına karşın, etkileşme süresinin ikinci yarısında $P(L+N)$ ihtimalinin baskın karakteri Şekil III. 14.'den açıkça görülmektedir. $P(L+N)$ ihtimalindeki hızlı artışı bu artışın başladığı andan itibaren sürücü lazer alanının yeterli şiddete ulaşp, süreç dinamiğine ikinci bir zaman ölçeği getirmesi ile izah edebiliriz. Bu zaman ölçeği lazer alanı ile baskılanmış Coulomb potansiyelinin desteklediği He^+

iyonuna ait sanal haller arasında gürültü etkisi ile meydana gelen geçişler arasındaki ortalama zaman farkıdır. Sürücü lazer alanının periyodunun tamamı ile non-rezonans haller arasındaki sanal geçişlere karşı gelen ortalama zamana eşit olması halinde stokastik rezonans koşulunun da sağlanmış olacağı görülmelidir. İşte Şekil III. 14.'de $P(L+N)$ ihtimalindeki dramatik artışın temel nedeni de budur.

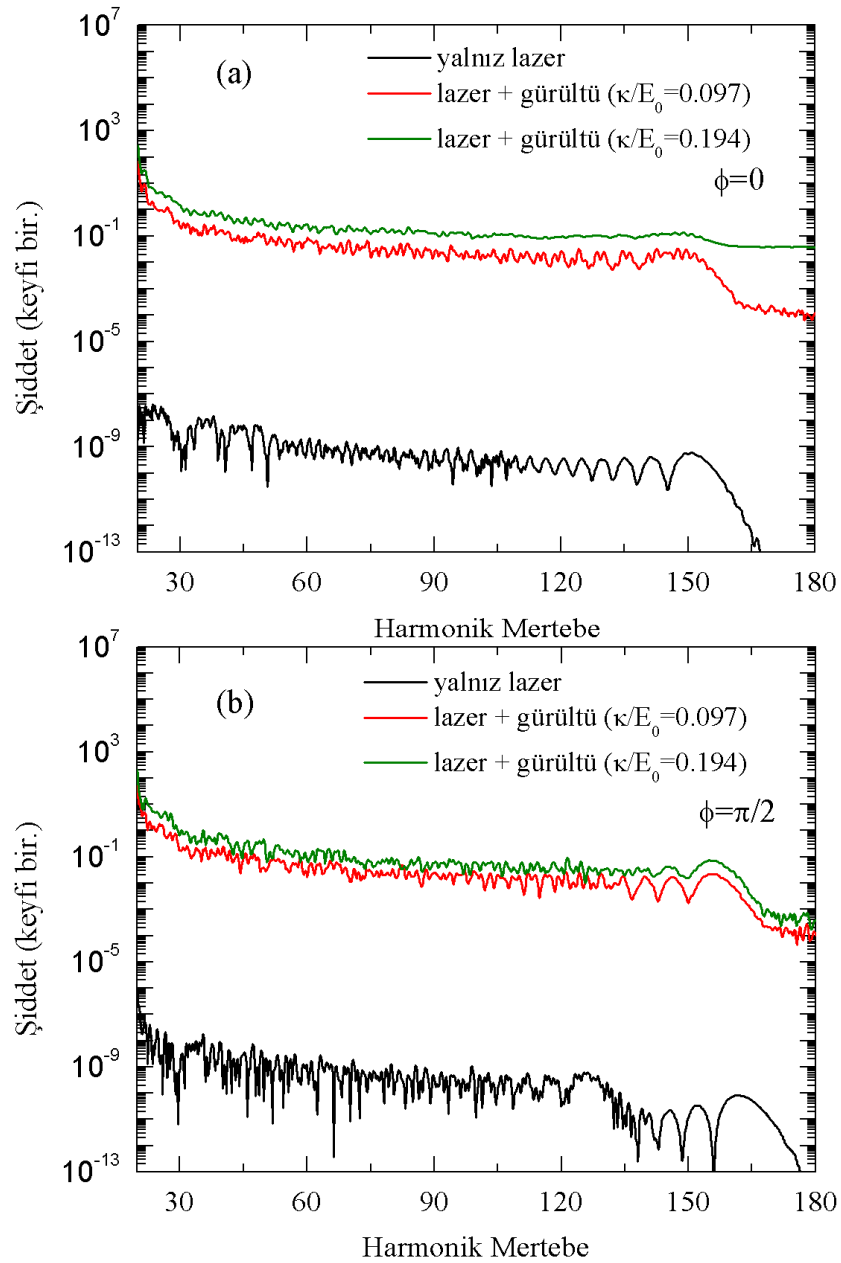
Harici alanlarla He^+ iyonunun doğrudan etkileşme süresi tamamlandıktan sonra iyonlaşma ihtimalinin κ/E_0 oranının fonksiyonu olarak yakınsadığı değerler Şekil III. 15.'de gösterilmiştir. Şekil III. 14.'deki iyonlaşma ihtimalinin özel bir $\kappa/E_0 = 0.048$ oranı için elde edildiğini daha önce belirtmiştik. Şekilden bu özel oran için yakınsamış



Şekil III. 15: Sabit lazer şiddeti altında He^+ iyonunun yakınsamış iyonlaşma ihtimalinin gürültü genliğine bağlılığı. Lazer alanına ait parametreler Şekil III. 14. ile aynıdır. Yatay eksen lazer alanı genliğine (0.169 a.b.) ölçeklendirilmiş ve iyonlaşma ihtimallerinin 100 farklı realizasyon üzerinden ortalamaları alınmıştır. Grafik üzerindeki veri noktaları (a) lazer alanı ve gürültünün aynı anda sürülmesi (açık daireli kesikli (siyah) eğri), (b) yalnız gürültü uygulanması (açık kareli katı (yeşil) eğri), ve (c) herbir gürültü genliği için yalnız lazer ve yalnız gürültü uygulanması (açık üçgenli kesikli (mavi) eğri) durumlarına ait yakınsamış iyonlaşma ihtimallerini göstermektedir. $\kappa = 0$ olması durumunda iyonlaşma ihtimalinin 9.0×10^{-9} olduğuna dikkat ediniz. İç-grafik ise, gürültü-lazer genlik oranının fonksiyonu olarak iyonlaşma ihtimalindeki net artışı göstermektedir.

iyonlaşma ihtimalinin doğrudan etkileşme süresi üzerinden 16 optik çevrimlik bir süre geçtikten sonra oluştuğu görülmektedir. Dolayısıyla Şekil III. 15.'de yatay eksenini oluşturan belirli κ/E_0 değerlerine karşı gelen iyonlaşma ihtimalleri de 20 optik çevrimlik bir zaman aralığı sonundaki simülasyon değerlerini temsil etmektedir. Simülasyon süresi harici alanlarla doğrudan etkileşme süresi tamamlandıktan sonra Doğrudan etkileşme süresi tamamlandıktan sonra, simülasyonların uzun bir süre daha devam ettirilmesinin nedeni durulma etkilerinin tam bir şekilde oluşmalarını sağlamaktır. Hesaplamalar önce lazer alanını tek başına harici etkileşme alanı olarak alınıp yapılmıştır. Bu simülasyondan elde edilen sonuç Şekil III. 15.'de $P_C(L)$ ile etiketlenmiş yatay noktalı-çizgi ile temsil edilmiştir. Farklı etkin genlikli gürültü alanlarının tek başına harici etkileşme alanı olarak kullanıldığı simülasyonlardan elde edilen sonuçlar Şekil III. 15.'de $P_C(N)$ ile temsil edilmiştir. Farklı genlikli stokastik alanların temel lazer alanı ile üst üste bindirilmesi sonucu oluşan harici alanlarla etkileştirilen He^+ iyonları için elde edilen yakınsamış iyonlaşma ihtimalleri Şek 2.'de $P_C(L+N)$ ile temsil edilmiştir. Temel lazer alanı ve stokastik alanlar için ayrı ayrı oluşturulan sonuçların toplamaları Şek 2'de $P_C(L)+P_C(N)$ ile temsil edilmiştir. $P_C(L)+P_C(N)$ iyonlaşma ihtimali $P_C(L+N)$ iyonlaşma ihtimali ile karşılaştırıldığında, iyonlaşma ihtimalinde $\kappa/E_0 = 0.001$ değerinden başlayarak $\kappa/E_0 \sim 1$ değerine doğru artan κ/E_0 değerleri için oldukça dramatik sayılabilecek artışların meydana geldiği açıkça gözükmemektedir. $0.001 < \kappa/E_0 < 1$ aralığında artan gürültü etkisine karşılık temel lazer atması ortak alanın baskın unsurunu oluşturmakta ve gürültü etkisi ile oluşan stokastik rezonans süreçlerinin iyonlaşma sürecini ciddi oranda kolaylaştırarak iyonlaşma ihtimalini arttırmaktadır. Bu da Şekil III. 15.'deki $P_C(L+N)$ 'deki dramatik artıştan anlaşılmaktadır. $\kappa/E_0 > 1$ için gürültü iyonlaşma sürecinde baskın olmakta ve beklendiği gibi adeta lazer alanının etkisi ortadan kaybolmaktadır. Diğer taraftan, etkin gürültü genliğinin azalması ile azalan κ/E_0 'ın fonksiyonu olarak iyonlaşma ihtimalinin tek başına lazer alanı için oluşan ihtimaline yakınsadığı da Şekil III. 15.'den görülmektedir. Bu beklenen limit durumunun $P_C(L)+P_C(N)$ ve $P_C(L+N)$ sonuçları için oluştuğu gene Şekil III. 15.'den açıkça görülmektedir. Stokastik alanın veya lazer alanının baskın etkileşme alanı olarak ortaya çıktıkları durumlarda stokastik rezonans koşullarının oluşamayacağı da aşık olmalıdır. Dolayısıyla, bu limit durumlarında iyonlaşma tamamı ile baskın olan alanın etkisi ile oluşmaktadır. Diğer bir deyişle, bu

limit durumların her birinde iyonlaşma ihtimali için $P_C(L+N)/[P_C(L)+P_C(N)]-1$ şeklinde tanımlanan kazanç çarpanı sıfır olmaktadır. Şekil III. 15.'den, $\kappa/E_0 \rightarrow 0$ limit değerine yaklaşırken gürültüden kaynaklanan iyonlaşma ihtimalinin hızlı şekilde azaldığı ve tek başına lazer alanından kaynaklanan iyonlaşma ihtimalinin limit değer olarak ortaya çıktığı görülmektedir. Diğer taraftan, $\kappa/E_0 > 1$ değerleri için gürültü katkılı lazer alanının neden olduğu iyonlaşma ihtimalinin artarak tek başına gürültüden kaynaklanan iyonlaşma ihtimaline yaklaştığı da gene Şekil III. 15.'den açıkça görülmektedir. Şekil III. 15.'in sol-üst köşesindeki küçük pencere içerisinde gösterilen grafik κ/E_0 oranının fonksiyonu olarak kazanç çarpanı değişimini temsil etmektedir. Bu şekilden kazanç çarpanı κ/E_0 oranının fonksiyonu olarak, önce bu oranın sıfıra çok değerleri için hızlı bir şekilde yükseldiği ve arkasından oldukça geniş sayılabilecek bir maksimumdan sonra tekrar hızlı sayılabilecek bir şekilde azalıp sıfıra gitmektedir. Hesaplamalarımızdan $\kappa/E_0 \approx 2.2$ oranı için kazanç çarpanı sıfıra çok çok yakın bir değere gittiği görülmüştür. Etkin gürültü genliğinin artması ile He^+ iyonunun sanal hallerine uyarılma frekansı sürücü lazer alanının frekansına kıyasla artmakta ve $\kappa/E_0 \approx 2.2$ limit değerine ulaşıldığında da iyonlaşma süreci tamamen stokastik alanının kontrolüne girmektedir. Böylece, süreç tamamen stokastik alanın kontrolünde olduğu için güçlendirmenin de söz konusu olamayacağı da aşikâr olmalıdır. Şekil III. 15.'deki küçük pencere bütün bu değerlendirmelerin görsel temsilini oluşturmaktadır. Şekil III. 15.'e ait değerlendirmeyi tamamlamadan şunu da açıkça belirtsek iyi olur: Kazanç çarpanı optimum değerleri, Şekil III. 15.'den de görülebileceği gibi, etkin gürültü genliğinin sürücü lazer alanının şiddetinin 1/10 katı değeri civarındaki değerlere karşı gelmektedir. Böylece, He^+ iyonu ile etkileştirilen lazer atmasına hangi oranda gürültü katkısı yapılırsa iyonlaşma ihtimalinde optimum bir artışın nasıl elde edilebileceğine yönelik orijinal bir sonuç elde etmiş olmaktayız. Diğer taraftan $0.01 < \kappa/E_0 < 0.5$ değer aralığı için de kazanç çarpanında hatırı sayılır artışların olacağı da Şekil III. 15.'den görülmektedir. Stokastik alanın kazanç çarpanında arttırıcı etki yapabilmesi için sürücü lazer alan periyodu ile bu periyod başına stokastik alanın neden olacağı ardışık iki sanal geçiş arasındaki zaman aralığının birbirine eşit veya çok yakın değerlerde olması gerektiğini daha önce belirtmiştik. Buradan hareketle iyonlaşma dinamiğine özgü farklı iki zaman ölçeğinin $0.01 < \kappa/E_0 < 0.5$ aralığının belirlediği harici alanlar için birbirine eşit veya çok yakın değerler aldığını söyleyebiliriz.



Şekil III. 16. Parametreleri Şekil III. 14.'de verilen lazer alanı ile He^+ iyonlarının etkileşmesinden elde edilen HHG spektrumu. Siyah çizgi yalnızca lazer alanı kullanılması ile elde edilen HHG spektrumunu, kırmızı ve yeşil çizgiler ise iki farklı genliğe sahip gürültü ile lazer alanının birleştirilmesinden elde edilen harici alan ile elde edilen HHG spektrumunu göstermektedir. Gürültünün yokluğunda elde edilen iyonlaşma ihtimali ile gürültü katkılı lazer alanından elde edilen iyonlaşma ihtimali karşılaştırıldığında, $\kappa/E_0 = 0.097$ olduğu durum için iyonlaşma ihtimalinde $\sim 9 \times 10^4$ kadarlık bir artışa $\kappa/E_0 = 0.194$ durum için ise $\sim 7 \times 10^5$ kadarlık bir artış olduğu görülür.

He^+ iyonunu tek başına lazer alanı ile etkileşmesine karşı gelen harmonik spektrum Şekil III. 16. (a) ve 3 (b)'de siyah kalın çizgilerle temsil edilmiştir. Şekil III. 16. (a)'daki sonuçlar CEP fazı $\phi=0$, Şekil III. 16. (b)'daki sonuçlar da CEP fazı

$\phi=\pi/2$ alınarak elde edilmiştir. Diğer bir deyişle Şekil III. 16. (a) ve Şekil III. 16. (b)'deki sonuçlar arasındaki tek fark CEP fazlarıdır. He^+ iyonunun gürültü katkılı lazer alanı ile etkileşmesine karşı gelen sonuçlar da aynı şekiller de kırmızı ve yeşil renkli eğrilerle temsil edilmişlerdir. Şekil III. 16. (a)'daki eğriler $\phi=0$ ve Şekil III. 16. (b)'deki eğriler de $\phi=\pi/2$ CEP fazlarına karşı gelmektedirler. Gürültü-lazer genlik oranının harmoniklerin şiddetleri üzerindeki etkilerini görselleştirmek için hesaplamalar şekillerden de görüleceği gibi farklı iki oran için tekrar edilmiştir. HHG sürecinin ilk basamağını elektronun harici alan etkisiyle deforme olmuş Coulomb potansiyelini tünelleme sürecinin oluşturduğunu daha önce belirtmiştik. İkinci basamağı ise sıfır kinetik enerji ile sürekli ortama geçiş yapmış elektronun harici alan tarafından sürüklenmesi oluşturmaktadır. Elektron HHG sürecinin ikinci basamağında harici alan etkisi ile başlangıç konumundan önce uzaklaşan daha sonra bu konuma yaklaşan adeta kapalı bir yörünge üzerinde hareket ettirilmektedir. Bu yörüngenin uzunluğunu harici alan ile serbest hale getirilmiş elektronun nasıl etkileştiği belirlemektedir. Serbest elektronla harici alanın hangi optik çevriminin hangi zamanında etkileşmeye başladıkları elektronun sürekli ortamda takip ettiği kuantum yörünge uzunluklarını da belirlemektedir. Lazer alanının şiddeti yeteri derecede büyüklüğe ulaştığında elektron tünelleyebilir. Yüksek şiddette lazer alanları için bu tünelleme elektrik alan titreşimlerinin maksimum ve minimum değerleri ulaşmadan önce olabilir. Bu durumda elektronun terk ettiği iyonla birleşmeden önce lazer alanı içerisinde kat edeceği yol uzunluğu farklı olacaktır. Tünellemenin elektrik alanın her hangi bir optik çevriminin maksimum değerine ulaşmadan önce olması halinde elektron daha uzun yol kat ettikten sonra ana iyonları ile birleşirler. Kuantum yörüngeler ister kısa ister uzun olsunlar, aktif elektronun iyonlaşma zamanına bağlı olarak, HHG sürecine katkı yaparlar. Bu şekilde üretilen yüksek-mertebeli harmoniklerden oluşan spektrumlar Şekil III. 16.'da gösterilmişlerdir. Bu spektrumların hepsi temel yapı itibarı ile aynı özelliği taşımaktadır. Şöyle ki: spektrumlar hemen hemen sabit şiddette oldukça uzun sayılabilecek bir plato çizdikten sonra oldukça dar bir aralıkta azalarak daha düşük bir değerde doyuma ulaşmaktadırlar. Ancak detaylarına baktığımızda önemli farklılıkların olduğunu görebiliriz. Her şeyden önce CEP fazına bağlı olarak üretilen harmoniklerin cut-off frekansı civarındaki profilleri belirgin bir şekilde farklılaşmaktadır. Diğer önemli bir fark ta, CEP fazına bağlı olarak, harmonik spektrumların plato bölgelerinde gösterdikleri oldukça karmaşık sayılabilecek girişim yapılarıdır. CEP fazının artması ile

girişimin daha karmaşık hale geldiği Şekillerden kolaylıkla görülebilir. Harmonikler, spektrumlarda, temel lazer alan frekansının ardışık tek katı değerlerinde yerleşik piklerden oluşma yerine genlikleri iç içe girmiş karmaşık görünümlü bir diziliş sergilemektedirler. Elektronlar ana iyonları ile enerji bakımından farklı dejenere kuantum yolları takip ederek birleşirler. Dejenere kuantum yolları aynı HHG fotonunu üretir. Dejenere kuantum yollarının birbirinden farkı bu yollara karşı gelen dipol momentlerinin etkin fazlarına yansır. Her bir yüksek-mertebeli harmoniğin üretimine çok farklı dejenere kuantum yolu katkı yapmaktadır. Güç spektrumunun üretiminde zamana-bağlı dipol momentleri üzerinden önce zaman integrali alınmakta ve daha sonra güç spektrumu için mutlak değerlerin kareleri oluşturulmaktadır. Düzensiz fazlı dipollerin mutlak-kareleri yerine doğrudan genliklerinin toplanması güç spektrumunda görülen karmaşık girişimin asıl nedeni olarak görülebilir. Şekil III. 16. (a) ve (b) gürültü katkılı lazer alanında hesaplanan yüksek-mertebeli harmonik spektrumun şiddetinde, saf lazer alanında hesaplanan yüksek-mertebeli harmonik spektrumun şiddetine kıyasla, oldukça dramatik sayılabilecek artış olduğunu çok net bir şekilde göstermektedir. Harmoniklerin spektral profilleri kıyaslandıklarında gürültü katkılı lazer alanında oluşan harmoniklerin saf lazer alanında olanlara nazaran çok daha düzgün bir görünüm arz ettikleri de, her iki CEP fazı için, Şekil III. 16. (a) ve (b)'den net bir şekilde görülmektedir. Gürültü katkılı lazer alanında HHG spektrumu şu şekilde oluşturulmaktadır: Simülasyonlar farklı zamanlarda tekrar edilmektedir. Gürültü katkılı lazer alanı ile He^+ iyonlarının etkileşme süreleri aynı olsa da stokastik alanın oluşumuna temel teşkil eden rastgele sayıların üretiminde kullanılan tohum simülasyondan simülasyona değiştiği için her simülasyon az farkla da olsa yeni bir HHG spektrumu üretmektedir. Şekil III. 16. (a) ve (b)'deki grafikler gürültü katkılı lazer alanında 100 farklı realizasyon için elde edilen HHG spektrumlarının stokastik ortalamalarını temsil etmektedir. Bu yaklaşım her iki CEP fazı için de oldukça düzgün spektral profilli güç spektrumlarının oluşmasının temel nedenidir. Şekil III. 16. (a)'daki kırmızı renkli eğri ile temsil edilen HHG spektrumunun oluşmasında etkin gürültü genliğinin temel lazer alanının maksimum genliğine oran $\kappa/E_0=0.097$ alınmıştır. Bu oran için toplam iyonlaşma ihtimalinin $\sim 10^{-3}$ olduğunu Şekil III. 15.'den kolaylıkla görebiliriz. Şekil III. 16. (a)'daki yeşil renkli eğri ile temsil edilen HHG spektrumunun hesabında $\kappa/E_0=0.194$ oranı kullanılmıştır. Bu orana karşı gelen toplam iyonlaşma ihtimali daha büyük bir değerde olduğu Şekil III. 15.'den görülebilir. Ancak net kazanç söz konusu

olduğunda her iki gürültü-lazer oranı için bir birine yakın değerler oluşmaktadır. Bu durum Şekil III. 16.(a) ve (b)'deki kırmızı ve yeşil eğrilerin bir birine benzer değişim göstermelerinin nedeni olarak görülebilir. Şekil III. 16. (a) ve (b)'de kalın siyah çizgilerle temsil edilen HHG spektrumları tek başına lazer alanının harici etkileşme alanı alınması ile yapılan simülasyonlardan elde edilmiştir. Siyah çizgilerle temsil edilen spektrumlar kırmızı ve yeşil çizgilerle temsil edilen spektrumlarla karşılaştırıldığında neredeyse 8 mertebelik bir şiddet kazancının olduğu net bir şekilde görülebilir. Aynı yaklaşımlarda elde edilen toplam iyonlaşma ihtimalleri karşılaştırıldığında artışın hemen hemen 10^5 kat artışın olduğu görülebilir. Bu sonuçlar iyonlaşma ihtimalindeki artışın harmonik şiddetlere lineer olarak yansımayaacağı hususundaki şüphelerimizi teyit etmiştir. Diğer bir deyişle, harmonik şiddetlerdeki artışın boyutları indirgenmiş stokastik rezonans süreçleri ile meydana getirilen iyonlaşma ihtimalindeki artış oranlarına bakarak doğrudan kestirilemez.

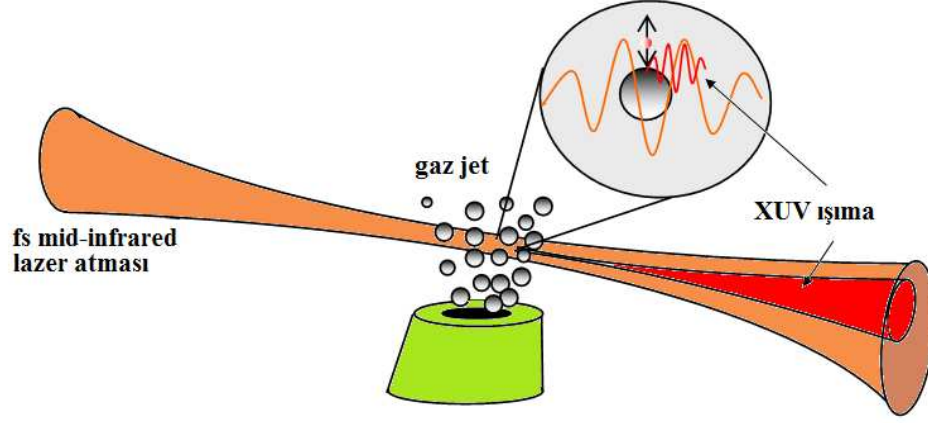
Şekil III. 16.'daki harmonik spektrumlar karşılaştırıldığında CEP fazına bağlı en belirgin farkların cut-off civarında olduğu görülebilir. Şekil III. 16. (a) ve (b)'de CEP fazları $\phi=0$ ve $\phi=\pi/2$ şeklinde açıkça yazıldığı için hangi sonucun hangi faza ait olduğu net bir şekilde görülebilir. Aralarındaki temel fark $\phi=\pi/2$ CEP fazlı temel lazer atmasındaki maksimum genlik sayısıdır. Şekil III. 16.'dan da görüleceği gibi $\phi=\pi/2$ CEP fazlı temel lazer atması genlikleri eşit iki maksimumdan geçerken, $\phi=0$ CEP fazlı temel lazer atması tek maksimumdan geçmektedir. Dolayısıyla, $\phi=\pi/2$ CEP fazlı temel lazer atmasına karşı gelen HHG spektrumunda iki cut-off oluşurken diğerinde tek cut-off oluşmaktadır. Aynı zarf fonksiyonu altında temel lazer alanının optik çevrim sayısı arttıkça CEP fazının etkisi önemsiz hale gelmektedir [65]. Sürücü lazer alanı için seçilen CEP fazından bağımsız olarak gürültü katkısının stokastik ortalama HHG şiddetini dramatik bir şekilde arttırdığı Şekil III. 16. (a) ve (b)'den açıkça görülmektedir. E_0 ile temsil edilen lazer alanının maksimum genliği sabit tutularak bu alana eklenen farklı gürültü genlikleri için HHG spektrumundan 5 farklı harmonik seçilerek net kazanç çarpanının gürültü genliğine bağlılığı detaylı şekilde araştırdık. Sonuçlar iki farklı CEP fazı için Tablo III. 1'de listelenmiştir. Bu tablodan da görülebileceği gibi, $\phi=0$ ve $\phi=\pi/2$ değerlerine karşı gelen net kazanç çarpanları verilen harmonikler için tedrici şekilde artan gürültü-lazer oranının fonksiyonu olarak arttığı gözlenmektedir. $\kappa/E_0=0.313$ oranı için her iki CEP fazına karşı gelen net kazanç çarpanlarının,

özellikle düşük mertebeli harmonikler için, değer itibarı ile büyük ölçüde birbirlerine yaklaştıkları da tablodan görülmektedir.

Tablo III. 1: Seçilen bazı harmonikler için farklı CEP fazları ve κ/E_0 oranlarına karşılık net artış çarpanları. κ gürültü genliğini ve E_0 lazer alanının pik genliğini göstermektedir.

q	$\phi=0$ κ/E_0				$\phi=\pi/2$ κ/E_0			
	0.005	0.097	0.194	0.313	0.005	0.097	0.194	0.313
135	8	43	37	35	13	36	38	27
137	7	21	71	45	2	7	32	30
139	10	20	26	47	30	42	27	35
145	11	67	84	75	9	51	34	45
149	12	84	99	60	1	20	55	24

Şekil III. 16.'nın dikkat çeken diğer bir özelliği de gürültü katkılı lazer alanında elde edilen HHG spektrumunun, tek başına lazer alanında elde edilen HHG spektrumundan çok daha düzgün görünümlü spektral profil çizmiş olmasıdır. Tek başına lazer alanında elde edilen HHG spektrumu tek bir simülasyonun sonucu iken, gürültü katkılı lazer alanında elde edilen HHG spektrumu 100 farklı realizasyonun stokastik ortalamasıdır. Stokastik ortalama bireysel harmoniklerde görülen profil düzensizliklerinin adeta törpülenerek daha düzgün profillerin oluşmasına neden olmaktadır. Benzer törpülenmeler mikroskobik ortamlarda yayılan yüksek-mertebeli harmonik profillerinde de gözlenmektedir [74]. Mikroskobik ortamda üretilen yüksek mertebeli harmonikler yayılma esnasında filtrelenip temizlenerek düzgün profilli bireysel tek veya çift mertebeli harmoniklerin oluşturduğu adeta deneysel bir spektruma dönüşmektedir. Burada yayılmadan oluşan yüksek mertebeli harmoniklerin oluştuğu ortamda yayılması kastedilmektedir.

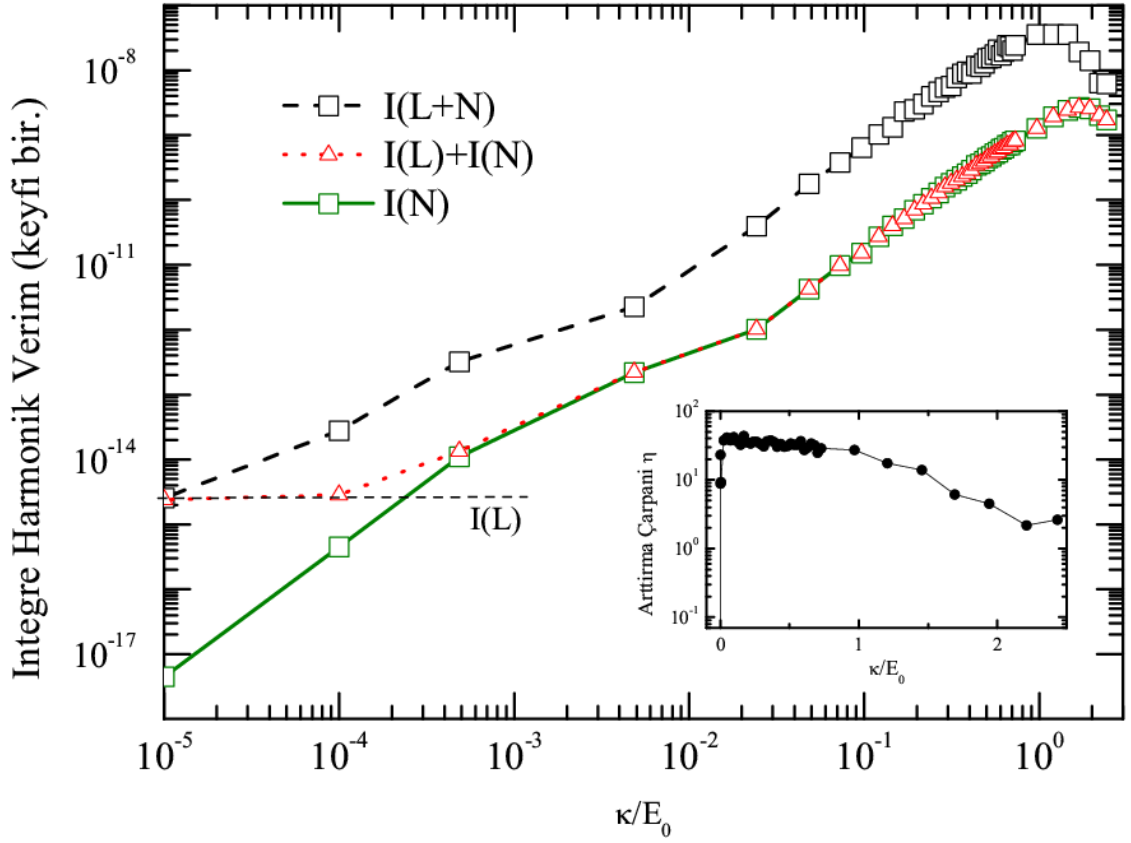


Şekil III. 17: Deneysel HHG süreci

Deneysel olarak yüksek mertebeli harmonik üretimi için Şekil III. 17.'de görüldüğü gibi harici lazer alanı basınçlı bir tüpten fışkırtılan gaz ile etkileştirilir. Gaz fışkiyesi içerisinde ilerleyen lazer atması etkileştiği bireysel atomları yüksek mertebeli harmonik kaynağına dönüştürebilir. Farklı atomlardan üretilen yüksek mertebeli harmonik alanlar aynı ortamda yayılırken üst üste binerler. Hem bireysel harmonik alanlar hem de süper pozisyonları o ortam için geçerli Maxwell denklemlerini sağlayarak yayılırlar. Harmonik alanların üst üste bindirilmiş halinin Maxwell denklemlerini sağlaması için bu denklemlerdeki kaynak terimi bireysel harmonik alanların üretilmesine neden olan dipol momentlerin toplamı şeklindedir. Gaz fışkiyesi içerisinde bireysel atomlardan kaynaklanan ve belirli bir şiddet aralığında üretilen harmonik alanların üst üste bindirilmiş hallerinin Maxwell denklemlerini sağlaması istemek ile bu harmonik alanların topluluk ortalamasının alınmasını istemek aynı seviyede yaklaşımlar olarak görülebilir. Üretilen harmonik alanların şiddetlerinin belirli bir aralıkta olmasının temel nedeni kullanılan lazer atmasının uzayda ve zamanda yerleşik bir profile sahip olmasıdır. Aynı etkin şiddet aralığına sahip farklı realizasyonlar üzerinden alınan stokastik ortalamaların bireysel harmonik profilleri üzerindeki düzenleyici etkisi Şekil III. 16.'de görülmektedir. Yukarıdaki tartışmalardan, üretilen yüksek mertebeli harmoniklerin makroskopik bir ortamda yayılmalarıyla Şekil III. 16.'da gördüğümüz düzletme etkisinin aynısının ortaya çıkaracak bir özelliğin kazanılacağını bekleyebiliriz.

Tümleşik HHG verimi Şekil III. 15. için kullanılan aynı gürültü-lazer oranının fonksiyonu olarak, Denklem (III.13) kullanılarak üç farklı hal için hesaplanmıştır. Bu

hesaplamalarda entegrallerin alt ve üst sınırları için sırasıyla $\omega_i=120\omega_0$ ve $\omega_f=170\omega_0$ değerleri seçilmiştir. Cut-off bölgesinin bu değerlerin arasında kaldığı Şekil III. 16.'dan hemen görülebilir. Tümüleşik HHG verimi için elde edilen sonuçlar Şekil III. 18.'de resmedilmiştir. Şekil III. 18.'de nokta-nokta çizilmiş yatay eksene paralel sonlandırılmış I(L) etiketli düz çizgi tek başına lazer alanından kaynaklanan tümleşik HHG verimini temsil etmektedir. I(L)+I(N) etiketli kırmızı renkli noktalardan oluşan ve üzerinde açık üçgen şeklinde semboller bulunan eğri lazer ve gürültü alanları için ayrı ayrı hesaplanan tümleşik HHG verimlerinin basit toplamını temsil etmektedir. I(L+N) etiketli katı siyah çizgi ile temsil edilen tümleşik HHG verimi lazer ve gürültü alanlarının He^+ iyonları ile eş zamanlı etkileştirilmesi sonucunda elde edilmiştir. Şekil III. 18.'in sağ alt köşesine ilave bir pencere açılarak çizilen eğri ise gürültü etkisiyle tümleşik HHG verimi için denklem (III.14)'den elde edilen net kazanç η 'yı temsil etmektedir. Şekil III. 18.'e bakıldığında I(L)+I(N) ve I(L+N) etiketli tümleşik verimlerin tedrici şekilde artarak, etkin gürültü genliğinin sürücü lazer alanının maksimum genliğine eşit olduğu noktada maksimum oldukları ve bu noktadan sonra azalmaya başladıkları görülebilir. Diğer bir deyişle HHG sürecinde stokastik etkilerin dominant olmaya başlamasıyla tümleşik HHG verimi de azalmaya başlamaktadır. Bu davranış, Şekil III. 18'in sağ alt köşesinde açılmış ilave pencere içerisine çizilmiş net kazanç eğrisine de yansımaktadır. Burada net kazançtan kasıt, gürültü ilavesi ile frekansları entegral sınırları arasında kalan yüksek-mertebeli harmoniklerin topluca şiddetlerinde meydana gelen net artıştır. Şekildeki pencere incelendiğinde stokastik alanın baskın olmaya başlaması ile net kazancında azalmaya başladığı görülmektedir. Diğer taraftan, sürücü temel lazer alanına az miktarda stokastik karakterin kazandırılması net kazançta çok ciddi artışlara neden olduğu Şekil III. 18.'deki pencereden hemen görülebilir. Bu konuda yapmış olduğumuz detaylı araştırmalardan $5 \times 10^{-4} < \kappa / E_0 < 1$ aralığındaki gürültü-lazer oranları için net kazançta hatırı sayılır artışların olacağını çok net şekilde ortaya koymuştur. Bu sonucun literatüre bu çalışma ile kazandırıldığını da belirtmeliyiz [75].



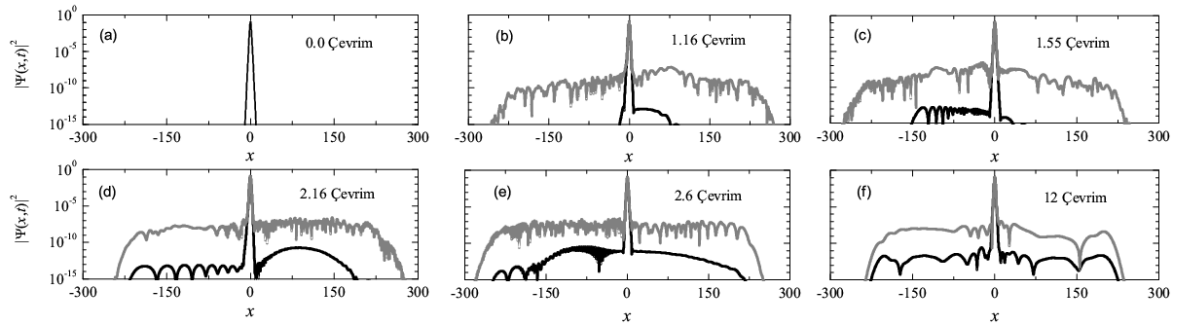
Şekil III. 18. 10^{15} W/cm^2 şiddetli lazer alan için κ/E_0 oranının fonksiyonu olarak integre edilmiş HHG veriminin değişim grafiği. Kullanılan lazer parametreleri Şekil III. 14. ile aynıdır. Grafik üzerindeki bütün noktalar 100 defa tekrarlanmış realizasyonlar üzerinden ortalamadır. $I(L)$ yalnızca lazer alanından elde edilen HHG verimini, $I(N)$ yalnızca gürültü etkisi ile elde edilen HHG verimini ve $I(L+N)$ gürültü katkılanmış lazer alanından elde edilen integre edilmiş HHG verimini temsil etmektedir. Grafik üzerindeki küçük pencere (III.14) denklemi kullanılarak elde edilen artırma çarpanının κ/E_0 oranının fonksiyonu olarak değişimini göstermektedir.

Şekil III. 18.'in sağ alt köşesinde açılmış pencerede resmedilen net kazanç eğrisi monoton olmayan rezonans benzeri bir görünüm sergilemektedir. Bu görünüm, gürültünün iyonlaşma sürecinde oynadığı yapıcı rolden kaynaklanan stokastik rezonans olayı ile açıklanabilir. Buna benzer bir davranış, Singh et al. [65] tarafından hidrojen atomunun gürültü katkılı lazer alan etkisi altındaki foto iyonlaşma ihtimaline ait net kazanç eğrisinde görülmüştür. Şekil III. 18'in sağ alt köşesine yerleştirilmiş pencerede görülen net kazanç gerçekten ilginç bir davranış sergilemektedir. Net kazanç eğrisi, çok düşük sayılabilecek bir gürültü ilavesiyle hızlı şekilde maksimum değerine yükselmekte arkasından oldukça geniş sayılabilecek bir gürültü-lazer oran aralığı için bu maksimum

değeri muhafaza etmiştir. Buradan, HHG veriminde artış elde etmek için kullanılabilecek gürültü-lazer oran seçiminin oldukça geniş sayılabilecek bir aralıktan yapılabileceği sonucuna varabiliriz. Sürücü lazer alanın genliği sabit tutularak değişen etkin gürültü genliklerinin fonksiyonu olarak net kazanç çarpanlarında meydana gelen değişimler farklı iki CEP değeri için Tablo III. 2’de listelenmişlerdir. Bu tablodan $\phi = 0$ CEP değeri için elde edilen kazanç çarpanlarının $\phi = \pi / 2$ CEP değeri için elde edilen kazanç çarpanlarına oranının artan κ/E_0 oranı için artmakta ve bu oranın yaklaşık 1/3 değerine ulaşmasıyla da birim değeri aldığı görülmektedir.

Tablo III. 2: Farklı CEP fazları ve κ/E_0 oranları için tümleşik HHG verimindeki net güçlendirme çarpanı η ‘nın değişimi. κ gürültü genliğini, E_0 ise lazer alanının genliğini göstermektedir. Lazer alanı için kullanılan parametreler Şekil III. 14. ile aynıdır.

$\phi=0$					$\phi=\pi/2$				
κ/E_0	0.005	0.097	0.194	0.313	0.005	0.097	0.194	0.313	
	8	42	35	31	5	25	30	30	



Şekil III. 19: He^+ iyonunun yalnızca lazer alanı (siyah eğriler) ve gürültü katkılanmış lazer alanı ile (gri eğriler) etkileşmesi sonucu oluşan uzaysal olasılık dağılımlarının zamanla değişimi. Lazer alanı için kullanılan parametreler Şekil III. 14 ile aynıdır.

HHG üretim sürecinde aktif rol oynayan elektrona ait hal fonksiyonlarının temsil ettikleri olasılık yoğunluklarının farklı etkileşme zamanlarındaki anlık konum dağılımları Şekil III. 19.’da resmedilmiştir. Harici etkileşme alanı olarak önce tek başına lazer alanı arkasından gürültü-katkılı alınıp hesaplar tekrar edilmiştir. Gürültü-

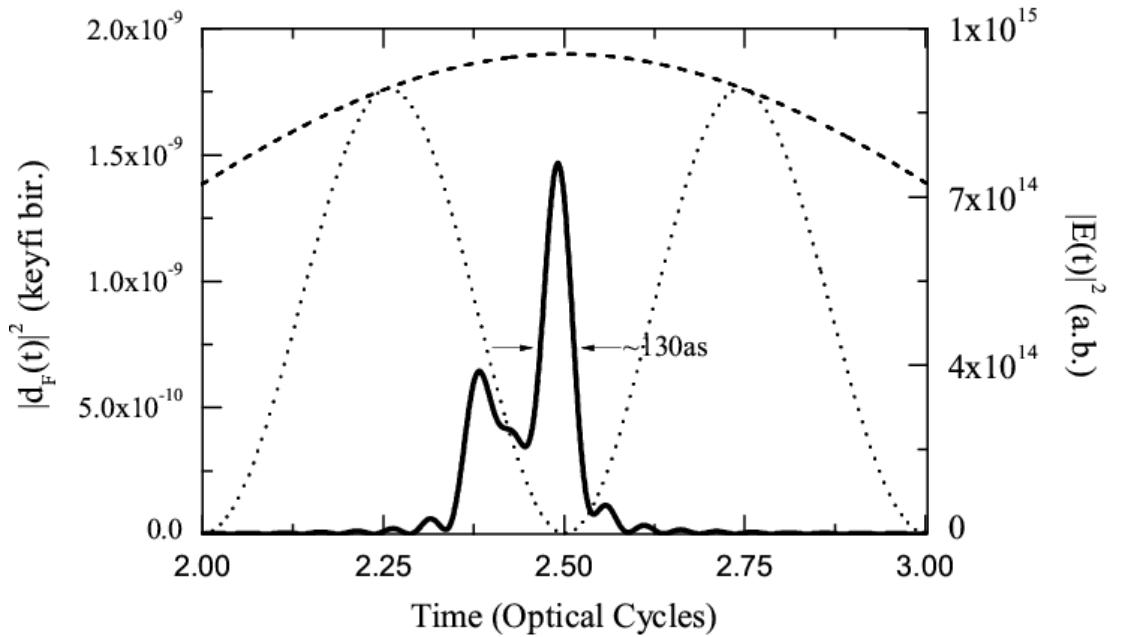
katkılı lazer alının oluşturulmasında gürültü-lazer oranı için $\kappa/E_0 = 0.048$ değeri seçilmiştir. Bu değerin Şekil III. 14.'deki sonuçların oluşmasında kullanılan değer olduğunu hatırlatalım. Elektron ile etkileştirilen harici alanın tek başına lazer alanı olması durumuna karşı uzay ve zamana bağlı olasılık yoğunlukları Şekil III. 19.'da siyah çizgilerle çizilmiştir. Gürültü-katkılı lazer alanı için elde edilen uzay ve zamana bağlı olasılık yoğunlukları Şekil III. 19'da gri çizgilerle resmedilmiştir. Şekil III. 19'un farklı pencerelerde resmedilen olasılık yoğunluk fonksiyonları farklı etkileşme zamanlarında, adeta fotoğrafı çekilmiş, elektronun anlık konum dağılımlarını temsil etmektedirler. Şekil III. 19. (a) çerçevesi $t=0$ anındaki, diğer bir deyişle, aktif elektronun tam etkileşmeye başlayacağı andaki konum olasılık dağılımını temsil etmektedir. Şekil III. 19. (b) çerçevesi elektronun harici alanlarla etkileşmeye başladıktan $\sim 3.1\text{fs}$ sonraki olasılık konum dağılımlarını temsil etmektedir. Bu zaman süresi içerisinde elektronla etkileşen lazer atmasının orijinal konumuna göre 1.16 çevrimlik ilerleme kaydettiğini de belirtelim. Şekil III. 19. (b)'ye dikkatli bakılırsa harici alanın tek başına lazer alanı olması durumuna karşı gelen olasılık dağılımın tek yönde bir yayılma gösterdiği görülebilir. Bu sonucu şu şekilde yorumlayabiliriz: lazer alanı elektronla etkileşmeye başladıktan sonra geçen $\sim 3.1\text{fs}$ 'lik süre içerisinde anlık genliğinin işaretini değiştirmeden elektronu tek yönde sürüklemektedir. Diğer taraftan, Şekil III. 19. (b)'de gürültü katkılı lazer alanına karşı gelen konum olasılık dağılımı adeta elektronun zaman içerisinde bulunabileceği bütün konumlara hemen hemen simetrik olarak dağılmış bir görünüm arz etmektedir. Ancak, şekle dikkatli bakılırsa olasılık yoğunluk fonksiyonunun $t=0$ anındaki konumun sağ tarafında, az da olsa, daha büyük olduğu görülebilir. Bunu şu şekilde izah edebiliriz: Gürültü eklenmesi ile harici alan stokastik bir alan olmuştur. Dolayısıyla, her hangi bir zaman aralığındaki anlık işaretinin tek taraflı olması diye bir şey söz konusu olamaz. Diğer bir deyişle, böyle bir alanla etkileşen elektron her iki yöne de hareket kabiliyetine sahip olacaktır. Bu durumu Şekil III. 19. (b) çok net bir şekilde ortaya koymuştur. Olasılık dağılımının sağ tarafındaki kısmi asimetri sürücü temel lazer alanının bu zaman zarfındaki yönlü etkisinden kaynaklanmaktadır ve bu da beklenmelidir. Etkileşme zamanının fonksiyonu olarak sürücü temel lazer alanının genliğindeki anlık işaret değişiminin olasılık dağılımına nasıl yansıdığı Şekil III. 19. (c)'de çok net bir şekilde görülmektedir. Etkileşme zamanın çevrim cinsinden ifadesi 4 çevrimdir. Şekil III. 19. (f) etkileşme zamanı üzerinden etkileşme zamanının 3 katı bir süre geçtikten sonraki elektronun konum olasılık dağılımını göstermektedir. Şekil III. 19. (d), (e) sonuçları elektronun konum olasılık

dağılımlarındaki dinamiği görselleştirmek için çizilmişlerdir. Şekil III. 19. (f)'nin elde edilmesinde kullanılan uzay ve zamana bağlı hal fonksiyonu, HHG sürecine katkısı olmayan bütün atomik süreçlere ait olasılık akılarından arındırılmış bir hal fonksiyonu olduğu anlaşılmalıdır. Şekil III. 14.'deki iyonlaşma ihtimalleri de bu hal fonksiyonlarından elde edilmiştir. Stokastik harici alanda yayılan hal fonksiyonun anlık genliği ile tek başına lazer alanında yayılan hal fonksiyonun anlık genlikleri karşılaştırıldığında çok ciddi farkların olduğu Şekil III. 19. deki çerçevelerden hemen görülmektedir. Bu fark büyük oranda gürültü etkisiyle oluşabilen stokastik rezonansların iyonlaşma ihtimallerini artırıcı yönde bozulmalarından kaynaklanmaktadır. Stokastik alanda hesaplanan olasılık yoğunluğu fonksiyonu da düzensiz yerel maksimum ve minimumları olan bir görüntü sergilemektedir. Bu düzensiz yapıyı, elektronun rezonans olmayan haller arasında iyonlaşma ihtimalini artıracak geçişler yapmasına bağlayabiliriz.

III. 3. 3. Gürültü varlığında Otto Saniyeli Atma üretimi

Lazer atmasını oluşturan temel optik çevrimlerin sayısı azaldıkça atomla etkileşme zamanı da azalmaktadır. Etkileşme zamanı kısaldıkça, üretilen yüksek mertebeli harmonik şiddetlerinin maksimum oldukları frekans değerleri maviye kaymakta ve bireysel harmonik profiller arasındaki örtüşümler artırmaktadır. Bu süreç plato bölgesindeki harmoniklerin çözünürlüklerini zorlaştırmaktadır. Diğer bir değişle hangi harmoniğin hangi mertebeye ait olduğunu söylemek zorlaşmaktadır. Her harmonik aktif bir elektronun çok sayıda dejenere kuantum yörüngesi ile ana iyonuna dönmesi sonucunda oluşmaktadır. Dejenere kuantum yolları arasındaki girişim süreci, çoğu zaman, ilgili harmonik profilin yapısında yarılmalara neden olmakta ve karmaşık bir spektral dağılım içindeki analizini sora sokmaktadır. Hele buna birde maviye kaymadan kaynaklanan ve farklı harmoniklere ait profillerin üst üste binmesine neden olan örtüşümler eklenince spektral profilin bireysel harmonikler şeklinde etiketlenmesi imkansız hale gelmektedir. Diğer taraftan, düşük sayıda temel optik çevrime sahip lazer atmalarıyla üretilen yüksek mertebeli harmoniklerin çok çok kısa aralıklı (ultra - short) atto saniyeli atma ve atma treni üretimi için en iyi yöntem olduğu ifade edilmektedir [76]. Harmonik spektrumun bireysel harmonik profillerin kesin bir şekilde etiketlenmesine imkan vermediği durumlarda otto saniyeli atma üretmenin en iyi yolu,

lazer ile dar zaman aralıklı atma üretimi için kullanılan mode-locking yöntemine analoji yapılarak, atto saniyeli atma üretimi için, güç spektrumunun plato bölgesinde belirli bir frekans aralığında yayılmış yüksek mertebeli harmonikleri topluca kullanmaktır. Yakın zamanda Zhang et al [49] tarafından yapılan çalışmalar iki rek lazer kullanarak yerleşik profile sahip izole otto saniyeli atma üretimi için oldukça verimli sayılabilecek bir yöntem ortaya koymuşlardır. Zhang et al [49] He^+ iyonunu iki renkli lazer alanıyla etkileştirmiş ve elde ettikleri güç spektrumunun plato bölgesinde mertebeleri 265 ile 325 arasında kalan harmonikleri üst üste bindirmek suretiyle ~ 39 as süreli enerji ölçeğinde 93 eV genişlikli ve yerleşik izole sahip bir otto saniyeli atma elde etmişlerdir. Aynı hesaplamaları tek frekanslı lazer alanı ile etkileştirdikleri He^+ iyonu için hesaplamışlar ve iki-renkli lazer alanında hesapladıkları ottosaniyeli atmanın 1000 kat daha şiddetli olduğunu belirlemişlerdir.



Şekil III. 20: Gürültü katkısız lazer alanı ile He^+ iyonunun etkileşmesinden elde HHG spektrumunun 135 ve 155 arasındaki harmoniklerin üstüste bindirilmesinden elde edilen ottosaniyeli atma üretimi. . Lazer alanı için kullanılan parametreler Şekil III. 14 ile aynıdır.

Biz bu çalışmamızda otto saniyeli düzgün ve yerleşik profile sahip tek bir atma üretmek için Şekil III. 16. (a) ve (b) de gösterilen yüksek mertebeli harmonik spektrumların plato bölgelerinde mertebeleri 135 ile 155 arasında olan harmonikleri

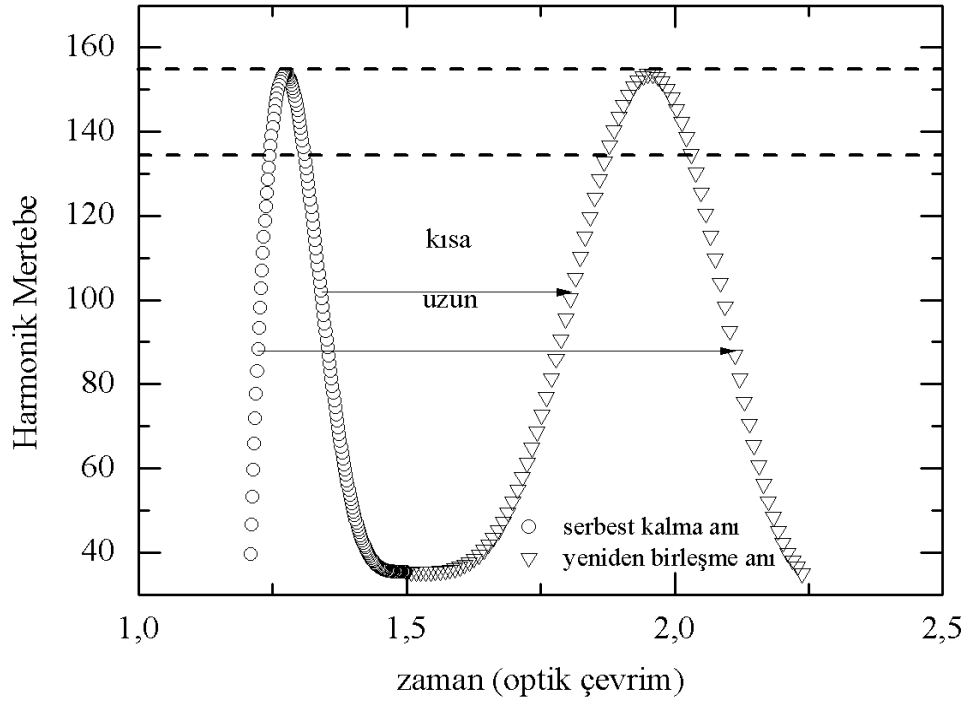
kullandık. Otto saniyeli atma üretimi tek başına lazer alanı için ve gürültü katkılı lazer alanı için ayrı ayrı tekrar edilmiştir. Her iki simülasyonda da otto saniyeli atmanın şiddeti

$$|d_F(t)|^2 = \left| \int a(\omega) F(\omega - q\omega_0) e^{i\omega t} d\omega \right|^2$$

İfadesinden hesaplanmıştır. Burada $a(\omega)$ harici alan ile aktif elektron arasındaki dipol etkileşmesinin ivme şeklinin Fourier dönüşümünü, sürücü temel lazer alanının açışal frekansı q_m keyfi olarak seçilebilecek bir harmonik mertebe olmak üzere, $F(\omega - q\omega_0)$ frekansları $(q - q_m)\omega_0 \leq \omega \leq (q + q_m)\omega_0$ harmonikleri aynı fazda kilitleyen bir spektral pencere fonksiyonudur. Spektral pencere fonksiyonu için literatürde yaygın olarak kullanılan matematik ifade

$$F(\omega) = \begin{cases} 1 & -q_m\omega_0 \leq \omega \leq q_m\omega_0 \\ 0 & \text{diğ. yer.} \end{cases}$$

şeklinde tanımlanmaktadır. Simülasyonlarda CEP fazı $\phi = 0$, $q_m = 10$ ve $q = 145$ değerleri kullanılmıştır. CEP fazının $\phi = 0$ şeklinde alınması He^+ iyonu ile etkileşen lazer atmasını zarf fonksiyonu altında şiddetleri birbirine eşit çift maksimumlu bir lazer atmasına dönüştürmektedir. HHG sürecinde aktif elektron için kısa kuantum yollu birleşme süreçleri tercih edilmektedir [77]. Lazer atmasının tek maksimum yerine iki maksimumlu olması, enerji bakımından dejenere, kısa yollu birleşme süreçlerini arttırmakta ve bireysel harmoniklerin daha belirgin ve düzgün profillerle oluşmasını sağlamaktadır.

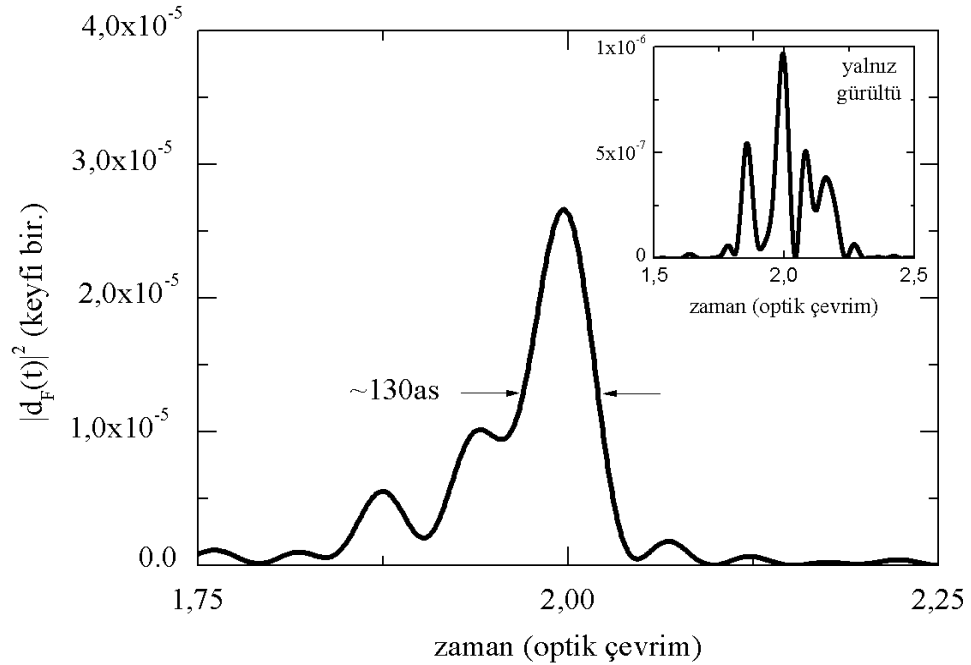


Şekil III. 21: İyonlaşma ve yeniden-birleşme zamanlarının fonksiyonu olarak, yarı-klasik modelin önerdiği şekilde, serbest elektronun lazer alanı ile etkileşmesi ile elde edilen toplam enerji. Yatay kesikli çizgiler ottosaniye üretimi için kullanılan spektral filtreleme aralığını göstermektedir.

Şekil III. 20.'de siyah noktalardan ibaret eğri eşit şiddete sahip iki güçlü anlık maksimumu ile ilerleyen temel sürücü lazer alanının zaman profilini temsil etmektedir. Denklem (III.13)'deki entegral güç spektrumunun mertebeleri 135 ile 155 arasında olan harmonikler üzerinden alınmıştır. Bu şekilde üretilen otto saniyeli atmanın zaman profili, Şekil III. 20.'de kalın siyah çizgi ile temsil edilmiştir. Otto saniyeli atmaya ait zaman profilinin tek bir maksimum yerine çift maksimumlu olmasının nedeni kullanılan temel sürücü lazer alanının iki maksimumlu olmasından kaynaklanmaktadır. Burada gösterilmese de temel sürücü lazer alanı $CEP = \pi/2$ alınarak hesaplamalar tekrar edilmiş ve oluşan otto saniyeli atmanın tek bir maksimum etrafında oluştuğu gözlenmiştir. Yarı klasik kuantum yörünge analizlerinden [77] Şekil III. 20.'deki otto saniyelik atmaya ait ilk maksimumun tamamı ile kısa kuantum yollu, daha yüksek şiddetli ikinci maksimum ise tamamıyla uzun kuantum yollu birleşme süreçleri sonundaki yaymalardan kaynaklandığı belirlenmiştir. Şekil III. 20. temel sürücü lazer alanı zaman profili referans alınarak işaretlenmiş kuantum yollarının başlangıç (birth) ve bitiş (termination) konumlarının nasıl oluşabileceklerini sembolik olarak göstermektedir. Bu sembolik gösterimi dayandırdığımız matematik detay [77] nolu

referansta verilmiştir. Şekil III. 20.'de de etiklendiği gibi otto saniyeli atmanın bireysel maksimumlarına ait ortalama genişlik yaklaşık olarak 130 saniye olarak bulunmuştur. Otto saniyeli atmanın çok belirgin iki maksimumun sağ ve sol tarafında gözüken uydu şeklindeki küçük maksimumların oluşmasındaki temel neden kısa ve uzun yollu kuantum birleşme süreçlerine karakterize eden dipol genlikleri arasındaki girişimlerdir.

Gürültü katkılı lazer alanının etkisi altında oluşturulan güç spektrumunun mertebeleri 135 ile 155 arasında olan harmonikler kullanılarak elde edilen otto saniyeli atma Şekil III. 22.'de resmedilmiştir. Tek başına gürültü alan etkisi altında aynı pencere fonksiyonu kullanılarak üretilen otto saniyeli atma aynı şeklin sağ üst köşesinde açılmış pencerede gösterilmektedir. Şekil III. 22.'deki sonuçlar karşılaştırıldığında otto saniyeli atma üretimi için gürültünün nedenli belirgin bir etkiye sahip olduğu hemen görülebilir. Şekil III. 22.'deki sonuçlarla Şekil III. 20.'deki sonuç karşılaştırıldığında gürültü etkisinin otto saniyeli atmanın oluşumuna katkı yapan kısa ve uzun menzilli kuantum yollarından kaynaklanan ışıma şiddetlerini 4 merteye birden artırdığı görülmektedir. Bu dramatik kabul edilebilecek boyutlarda bir artıştır.

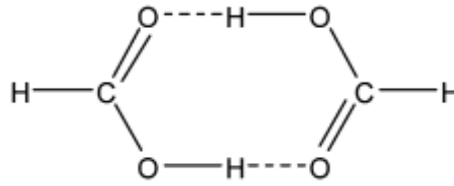


Şekil. III. 22: Gürültü katkılı lazer alanından elde edilen HHG spektrumun 135 ve 155. harmoniklerinin üstüste bindirilmesinden elde edilen ottosaniyeli atma üretimi. Küçük pencere yalnızca gürültü alanı kullanıldığı zaman elde edilen spektrumu göstermektedir.

Çalışmamızın temel amacını da gürültü etkisi ile otto saniyeli atma üretiminde böyle bir artışın oluşturulup oluşturulamayacağını araştırılması idi. Hesaplamalarımız böyle bir artışın olacağını net bir şekilde ortaya koymuştur. Şekil III. 22.'deki otto saniyeli atma profiline ait son bir gözlemde şudur. Her ne kadar çift anlık eşit şiddetli temel lazer atması kullanılarak HHG sürecinde tercih edilen kısa yollu kuantum birleşmelerinin sayısını artırılması istenmiş ise de Şekil III. 20. ve 22'de uzun kuantum yollu aymalara ait otto saniyeli atma daha şiddetli bir maksimumla şekillenmiştir. Bunun temel nedeni gürültü katkısı ile oluşan stokastik rezonansların uzun kuantum yollu birleşme süreçlerindeki baskın etkisidir.

III. 4. KARBOKSİLİK ASİT DİMERLERİNİN AYRIŞMA DİNAMİKLERİ

Tezin bundan sonraki kısmı tamamı ile karboksilik asit dimerlerinin ayrışma dinamikleri üzerine yaptığımız çalışmalardan elde ettiğimiz sonuçlara dayanmaktadır. Formik asit molekülleri gaz fazında küme oluştururlar. C_{2h} simetrisine sahip ve yapısal formülü



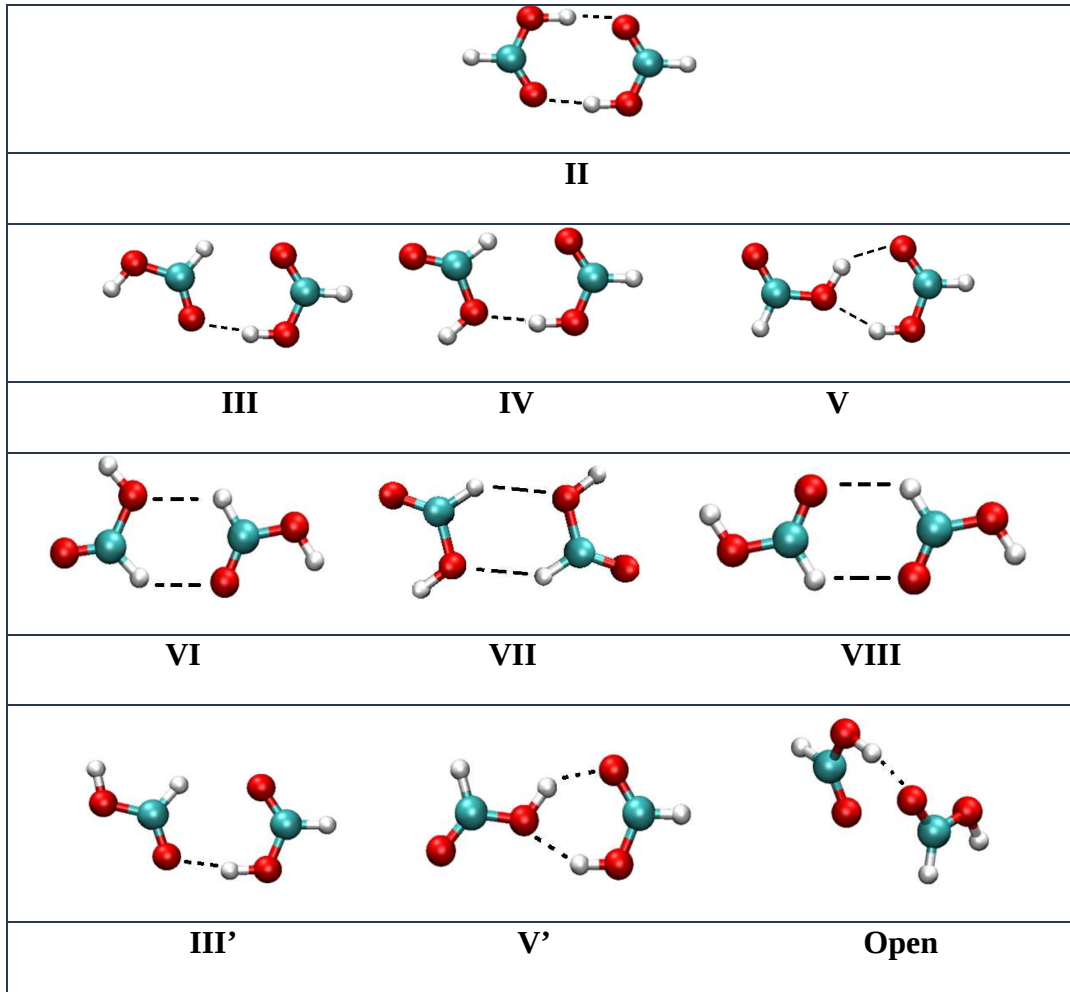
Şekil III. 23: Gaz fazında oluşabilecek FAD yapılarından en kararlı olan II numaralı yapı.

şeklinde ifade edilen formik asit dimerinin yapısal özellikleri ve oluşum reaksiyon dinamikleri hem deneysel spektroskopik yöntemlerle, hem de farklı kuantum kimyasal modeller çerçevesinde yapılan simülasyonlarla çok detaylı şekilde araştırılmıştır [78, 13-19]. Bu çalışmalar, kararlı yapıda formik asit dimerinin oluşmasında proton değiş-tokuşunun ve tünelleme olayının önemini ortaya koymuştur.

Shipman ve arkadaşları [79] formik asit buharının kızılötesi dalgalara olan tepkisini araştırmış ve O-H bağının uzamasına neden olan ve geniş bir aralıkta soğrulan fotonların frekanslarını elde etmişlerdir. Frekansların kalibrasyonu düşük frekanslı titreşim modlar için anharmonik düzeltmeler göz önüne alınarak yapılmıştır. FTIR deneyleri ile molekül içinde meydana gelebilecek tersinmez titreşimli yerel durulumalar

da (IVR) sıcaklığa bağı olarak detaylı şekilde incelenmiştir. O-H gerilme bölgesi 100 fs gibi çok kısa etki süreli lazer atmasıyla etkileştirilen formik asit buharının oda sıcaklığına yakın sıcaklıklardaki titreşimsel durulma süreci üzerine Shipman ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmalar, H-bağının 20ps gibi karakteristik bir zaman içerisinde koptuğunu belirlemiştir. H-bağının kırılması ortamda formik asit buharı içerisinde ölçülebilir oranda C_{2h} simetrisine sahip en kararlı türlerin dışında başka türlerin olabileceğini de ima etmektedir. Formik asit buharı için Shipman ve arkadaşları tarafından elde edilen FTIR spektrumunda gözlenen ve dalga sayısı 3230 cm^{-1} olan geniş ve düşük şiddetli profil incelenerek bu pikin H-bağının kırılmasıyla oluşan farklı bir türe ait olabileceği sonucuna varılmış ve bu türe “asiklik” dimer adı verilmiştir. Yapılan analizlerden aynı spektrumda C_{2h} simetrisine sahip ve “siklik” dimer olarak isimlendirilen türün O-H gerilmesine karşı gelen 3107 cm^{-1} konumuna yerleşik pik ile karşılaştırma sonucunda asiklik dimerdeki O-H bağının çok zayıf bir bağ olduğu sonucuna varılmıştır. Bu zayıf profilin, 100 ps ile 200 ps arasında bir zaman aralığında değişikliğe uğrayarak kaybolduğu belirlenmiştir. Diğer bir deyişle, 20 ps’lik sürede oluşan asiklik tür oldukça uzun sayılabilecek ömürden sonra bozulmaktadır. Shipman ve arkadaşları, başlangıçta çarpışmalı soğutma süreçlerinin asiklik dimerin uzun ömürlü olmasına neden olabileceklerini düşünmüşler ancak daha sonra serbest O-H bağındaki gerilmelerin bu şekilde izah edilemeyeceği sonucuna varılarak bu düşünceden vazgeçmişlerdir. Bunun yerine asiklik dimerinin 100 ps ile 200 ps arasında bir zaman süresi içerisinde monomerlerine ayrışarak yok olduğuna karar verilmiştir. Ancak, asiklik formik asit dimerlerinin nasıl bir reaksiyon kanalı ile monomerlerine ayrışarak disosiye olması hususu Shipman ve arkadaşları tarafından bir soru işareti olarak bırakılmıştır.

Bu çalışmamızın ana hedefi, formik asit asiklik dimerlerinin oluşum süreçlerini, bu süreçler için gerekli enerjileri, ayrışma reaksiyon kanallarını ve etkin reaksiyon koordinatlarını belirlemektir. Şekil III. 24.’de gaz fazında kararlı siklik C_{2h} simetrisine sahip formik asit dimerinden oluşabilecek farklı türleri gösterilmektedir.



Şekil III. 24: En kararlı FAD (II) ve formik asit buharının kızılötesi ısımaya maruz kalması ile ortaya çıkması muhtemel ara formlar [78]. Turkuaz: karbon, kırmızı: oksijen ve beyaz: hidrojen atomlarıdır.

Şekil III. 24.'den de görüleceği gibi bu türlerin her birinin, birbirlerine hidrojen bağı ile bağlı, farklı iki formik asit monomerinden oluşmaktadırlar. Hem bu türler için hem de monomerleri için üç farklı kuantum kimyasal yöntemle optimum geometrilerine karşı gelen toplam enerjileri hesaplandı. Önce CPMD'nin [80] uygulamalarından biri olan BLYP/PW70Ry yöntemi ile geometri optimizasyonları yapıldı. Bu yöntemin saf yoğunluk fonksiyonel kuramı (DFT) çerçevesinde geliştirilmiş bir yöntem olduğunu belirtelim. Arkasından, GAUSSIAN09 [81] programının uygulamaları arasında olan B3LYP/aug-cc-pVTZ [82] ve CBS-QB3 [83, 84] metotları kullanılarak bu optimizasyonlar tekrar edildi. Bu simülasyonlardan Şekil III. 24'deki FAD'lar için hem de monomerleri için optimum geometrilerine karşı gelen toplam enerjiler alınarak

$$\Delta E_{Hbag.} = E_{FAD} - (F_{FAM_1} + F_{FAM_2}) \quad (III.15)$$

formülünden oluşum enerjileri hesaplandı. Enerjilerin tamamına ilgili sıfır-noktası enerjisinin (ZPE) ilave edildiğini de belirtelim. Burada, E_{FAD} ilgili formik asit dimerinin toplam enerjisi, E_{FAM_1} ve E_{FAM_2} de bu dimeri oluşturan monomerlerin toplam enerjisidir. Şekil III. 24. formik asit dimerleri monomerler arasında tesis eden hidrojen bağları ile oluşmaktadırlar. Dolayısıyla, (III.15) ifadesinden elde edilen sonuçlara, esas itibarı ile dimerleri oluşturan hidrojen bağlarının gücü olarak bakılabilir. (III.15) ifadesinden elde edilen oluşum enerjileri Tablo III. 3.'de listelenmiştir. Bu tablodan da görülebileceği gibi en güçlü hidrojen bağı ile bağlı FAD dimeri olarak Şekil III. 24'de yapısal formülü II ile işaretlenmiş siklik dimer gözükmemektedir. Arkasından kararlılık açısından III ve V no'lu asiklik dimerlerin geldiği tablodan kolaylıkla görülebilir. En zayıf asiklik dimer olarak ta yapısal formülü VII ile işaretlenmiş dimer gözükmemektedir. Bu bulguların kullanılan bütün kimyasal yöntemlerle teyit edildiği gene Tablo III. 3'den net bir şekilde görülmektedir. Bu sonuçlarla türlerin yapısal formülleri karşılaştırıldığında, en güçlü hidrojen bağının molekülün geri kalan kısmına biri çift bağla diğeri tek bağla bağlı iki oksijen arasında lineer bir yapıda oluştuğu görülebilir. -OH grubunun yer değiştirmesi ile oluşan ve yapısal formülü III ile etiketlenmiş asiklik dimeri de molekülün geri kalan kısmına biri çift bağla diğeri tek bağla bağlı iki oksijen arasında lineer bir yapıda oluşan hidrojen bağı ile oluşmaktadır. Bu bağın da güçlü bir bağ olduğu kullanılan bütün kimyasal yöntemlerde sistematik bir şekilde ortaya çıktığı gene Tablo III. 3'den görülebilir. Her ikisi de molekülün geri kalan kısmına tek bağla bağlı iki oksijen arasında lineer bir yapıda oluşan hidrojen bağlarının daha zayıf olduğu Tablo III. 3.'de yapısal formülü IV olarak işaretlenmiş dimer ile yapısal formülü III olarak işaretlenmiş dimer için elde edilen sonuçlar karşılaştırılarak görülebilir. Yapısal formülü V olarak işaretlenmiş asiklik dimerdeki hidrojen bağları da iki oksijen arasında oluşmasına karşılık bu dimerin oluşum enerjisinin düşük olmasının nedeni bu bağların lineer yapıda oluşmamlarından kaynaklanmaktadır. Karbon ve oksijen arasında oluşan hidrojen bağlarının daha zayıf oldukları kullanılan bütün kimyasal yöntemlerde sistematik bir şekilde ortaya çıkmaktadır. Bu zayıflık bağın bükülmesi ile daha da arttığı Tablo III. 3'deki sonuçlarla Şekil III. 24'deki yapısal formüller karşılaştırılarak görülebilir.

Tablo III. 3: Formik Asit dimerlerinin farklı yöntemlerle elde edilmiş oluşum enerjileri (kkal/mol).

FAD	BLYP/ pw(70 Ryd)	PBE/ pw(25 Ryd)^a	B3LYP/ aug-cc-pVTZ	MP2/ 6-311++G**^b	CBS-QB3
II	13.44	16.52	13.91	13.60	14.46
III	7.35	8.51	7.41	7.82	8.73
IV	3.90	4.80	4.40	5.40	5.56
V	5.68	6.72	5.90	6.31	6.92
VI	1.85	0.91	-	2.61	3.02
VII	0.45	-	-	1.91	2.06
VIII	2.21	1.79	2.20	3.20	3.99
III'	4.35	-	-	-	5.42
V'	3.77	-	-	-	4.95
Open	1.62	-	-	-	3.25

^a Rodziewicz et. al. J. Phys. Chem. A 2009. 113. 6266–6274, ^b Qian. W. and Krimm. S. J. Phys. Chem. A 2001. 105. 5046.

Formik asit dimerlerinin oluşum enerjilerine yönelik deneysel çalışmalar, bu moleküllerin hidrojen bağının merkezi rol oynadığı pek çok büyük ölçekli molekül için prototip oluşturabilme potansiyellerine rağmen, yok denecek kadar azdır. Yoğun literatür taraması sonucunda yalnız Şekil III. 24.'deki II numaralı FAD'ın oluşum enerjisi için deneysel sonuç elde edebildik. Bu deneysel sonuç Tablo III. 4.'de kendi sonuçlarımız ve literatüre yansıyan diğer kuantum kimyasal simülasyon sonuçları ile karşılaştırılmıştır. Tablodan da görülebileceği gibi CBS-QB3 [83, 84] yöntemi deneye en yakın sonucu elde ettiğimiz yöntem olarak ortaya çıkmaktadır. CBS-QB3 yönteminin bu denli iyi sonuç vermesinin başta gelen nedeni çok katmanlı bir yaklaşım çerçevesinde özellikle yüksek duyarlıklı enerji hesaplamaları için geliştirilmiş olmasıdır. CBS-QB3 sonucunun oldukça iddialı bir yöntem olan CCSD(T)/aug-cc-pVTZ [81] yönteminde daha olmasına da şaşırmadığımızı belirtelim. Ancak, spektroskopik özellikler söz konusu olduğunda CCSD(T)/aug-cc-pVTZ yönteminin CBS-QB3'den daha iyi sonuçlar verdiği de vurgulanmalıdır [83, 84]. CPMD programının bir uygulaması olan BLYP/PWE_{cut} ile Rodziewicz et. al. [85] tarafından yapılan simülasyonlardan elde edilen sonuç Tablo III. 4. 'ün üçüncü satırında listelenmiştir. Bu sonuç Tablo III. 4.'ün son satırında verilen deneysel ölçümle kıyaslandığında diğer *ab initio* yöntemlerden daha kötü olduğu görülebilir. Bu çalışmamızın nedenlerinden biri de CPMD gibi güncel ve iddialı bir modelden nasıl daha iyi sonuçlar elde edilebileceği hususudur. Yaptığımız detaylı analizlerden Rodziewicz et. al. [85] tarafından yapılan

simülasyonlarda molekülün yerleştirildiği kutu boyutu uygun olmakla birlikte molekülün sahip olabileceği maksimum kinetik enerji değerinin olması gerekenden daha düşük alındığını belirledik. Bu enerji E_{cut} olarak isimlendirilir. Rodziewicz et. al. [85] E_{cut} 'ı 25 Ry olarak almışlardır. Kutu boyutlarını değiştirmeden E_{cut} 'ı üç katına çıkarıp II numaralı tür için CPMD simülasyonları tekrarlandı ve Tablo III. 4'ün ilk satırındaki sonucu elde edildi. E_{cut} 'ın artırılması ile CPMD sonucu ile deneysel sonuç birbirine daha fazla yaklaşmış oldu. E_{cut} 'ı 4 katına çıkararak yaptığımız CPMD simülasyonlarından elde ettiğimiz sonuç 13.90 kkal/mol olarak elde edildi. E_{cut} 'ı arttırarak CPMD çerçevesinde uygulanabilen BLYP/PW70Ry yönteminden daha iyi sonuç elde edilebileceğini düşünmemize karşılık, simülasyon süresinin çok uzaması dolayısıyla $E_{\text{cut}}=70$ Ry ile yetindik.

Tablo III. 4: II numaralı formik asitin dimerleşme enerjisi (kkal/mol).

Metod	$ E $	$ E_{\text{den.}} - E_{\text{teo.}} $
BLYP/PW70Ry ^a	13.44	0.96
BLYP/PW100Ry ^a	13.90	0.50
B3LYP/aug-cc-pVTZ ^a	13.91	0.49
PBE/PW25Ry [85]	16.52	2.12
MP2/6-311++G** [86]	13.60	0.80
MP2/aug-cc-pV5Z [87]	13.93	0.47
G2	14.20	0.20
CBS-QB3 ^a	14.46	0.06
MP2/D95++(d,p) [78]	12.74	1.66
CCSD(T)/aug-cc-pVTZ [88]	14.79	0.39
<i>Deneysel</i>	14.40	

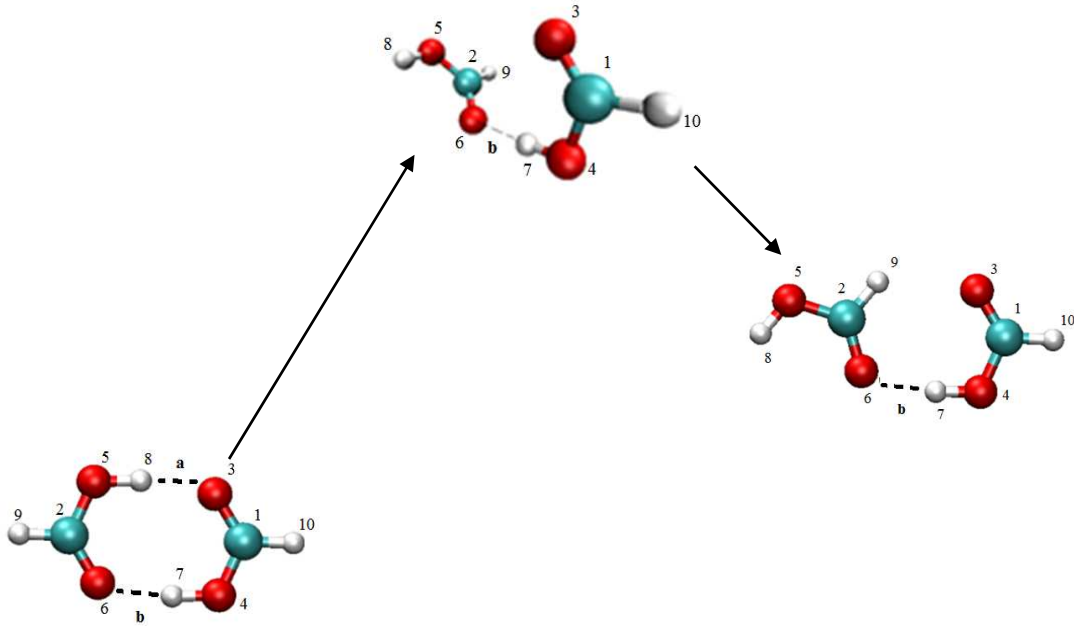
^a Tezde elde edilen sonuçlar.

III. 4. 1. Kısmi Ayrışma Kanalları

Şekil III. 24'deki formik asit dimerlerinin en kararlısı II olarak etiketlenmiş *siklik* yapıdaki formik asit dimeridir. III numaralı *asiklik* dimer II numaralı kararlı yapıdaki *siklik* dimerden oluşturulabilir. Eğer II numaralı yapıdaki a etiketlenmiş hidrojen bağı kırılır ve arkasından f1 monomeri, bu monomer üzerindeki C=O bağı etrafında 180⁰ döndürülürse III numaralı *asiklik* dimer elde edilmiş olur. Aşağıda bu dönüşümün Hedeflenmiş Car-Parrinello Moleküler Dinamik (T-CPMD) simülasyonu detaylandırılmıştır.

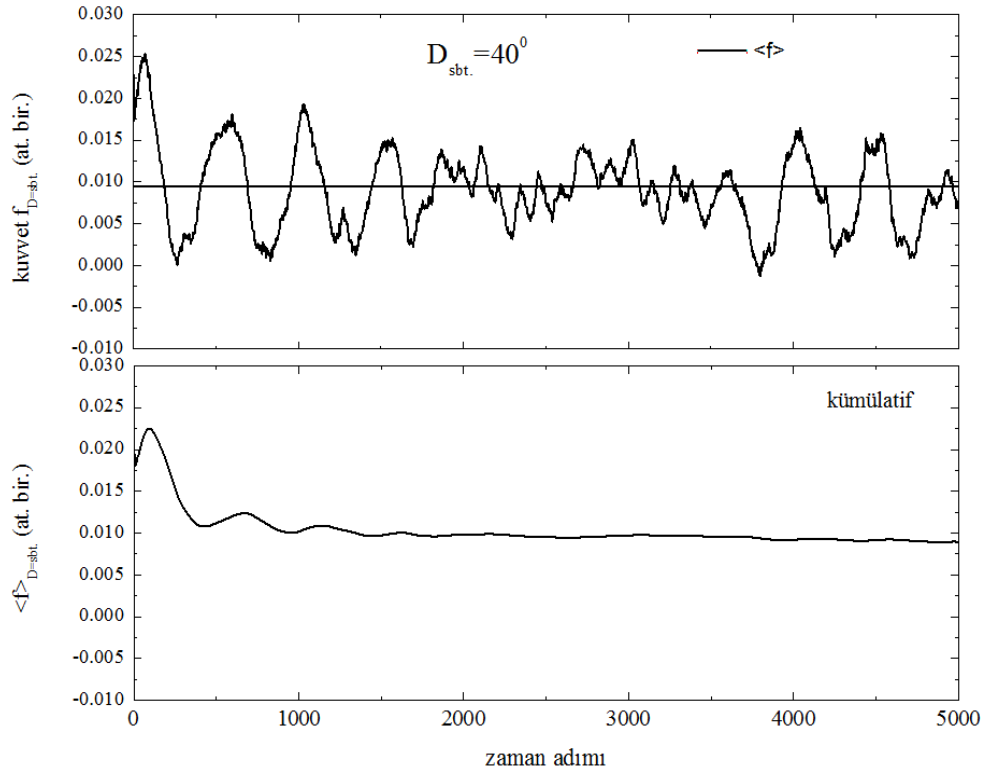
III. 4. 1. 1. II->III Geçişi

II numaralı siklik dimerin III numaralı asiklik dimere dönüşüm süreci şematik olarak Şekil III. 25’de resmedilmiştir. Bu sürecin T-CPMD simülasyonunda reaksiyon koordinatı olarak O4-O6-C2 atomları ile O6-C2-O5 atomlarının bulunduğu düzlemler arasındaki dihedral açısı seçilmiştir. T-CPMD simülasyonunda reaksiyon koordinatı için başlangıç değeri olarak 2.0^0 alınmıştır. Bu dihedral açı kararlı yapıdaki O4-O6-C2 atomlarının bulunduğu düzlem ile O6-C2-O5 atomlarının bulunduğu düzlemler arasındaki açıdır. Simülasyonun hedeflediği III numaralı asiklik dimerinde bu açı 177^0 ’dir. Reaksiyon süreci dihedral açının bu iki limit değeri arasında 18 farklı değeri için yapılan T-CPMD simülasyonları ile takip edilmiştir.



Şekil III. 25: II->III geçişi için giren, geçiş noktası ve ürün yapıları. Turkuaz: karbon, kırmızı: oksijen ve beyaz: hidrojen atomlarıdır.

Reaksiyonun serbest enerji profilinin düzgün bir şekilde oluşması her kısıtlanmış T-CPMD simülasyonu adımıyla oluşan zaman ortalamalı kısıtlanmış kuvvetin düzgün bir limit değerine yaklaşıp yaklaşmadığına kritik olarak bağlıdır. Çünkü serbest enerji profili bu ortalama kuvvetin reaksiyon koordinatının değişimi üzerinden integrale bağlıdır. T-CPMD simülasyon adımlarında değeri sabit tutulan (kısıtlanan) reaksiyon koordinatına karşı gelen zaman ortalamalı kısıtlanmış kuvvetlerin simülasyonun her adımı sonunda gözlenmeleri bu bakımdan çok çok önemli olmaktadır. Dolayısıyla, örnek olması bakımından tezimize reaksiyon koordinatı olarak seçilen dihedral açının 40^0 'lık sabit değerine karşı gelen anlık ve zaman ortalamalı kısıtlanmış kuvvetin zamanla değişimi Şekil III. 26'da resmedilmiştir.

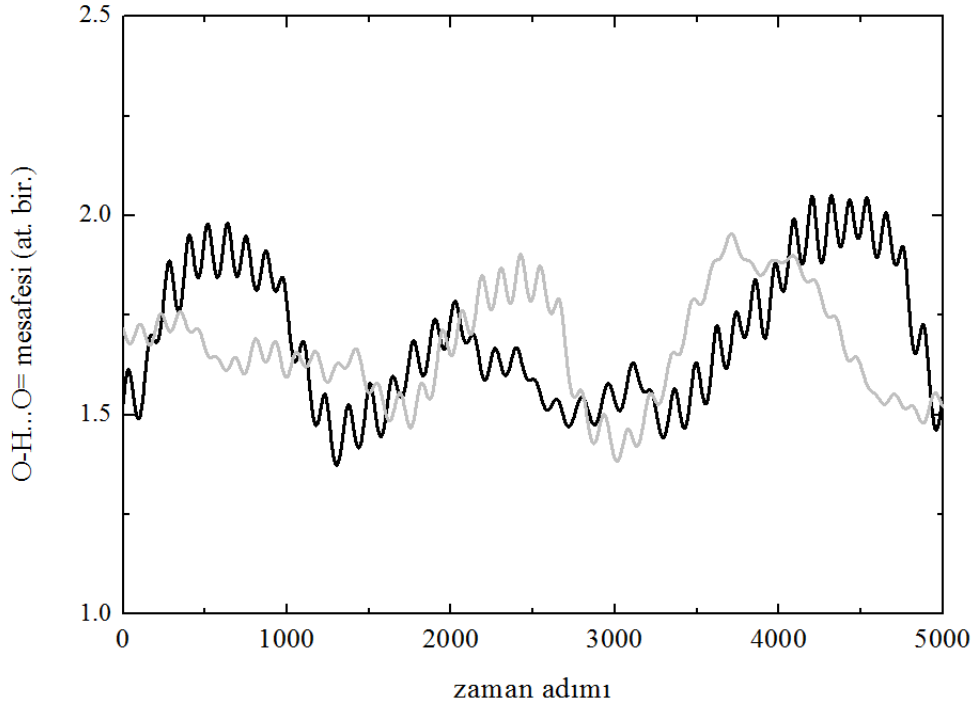


Şekil III. 26: Dihedral açısını 40^0 'de sınırlandırdığımızda kısıtlanmış kuvvetin zamanla değişim grafiği.

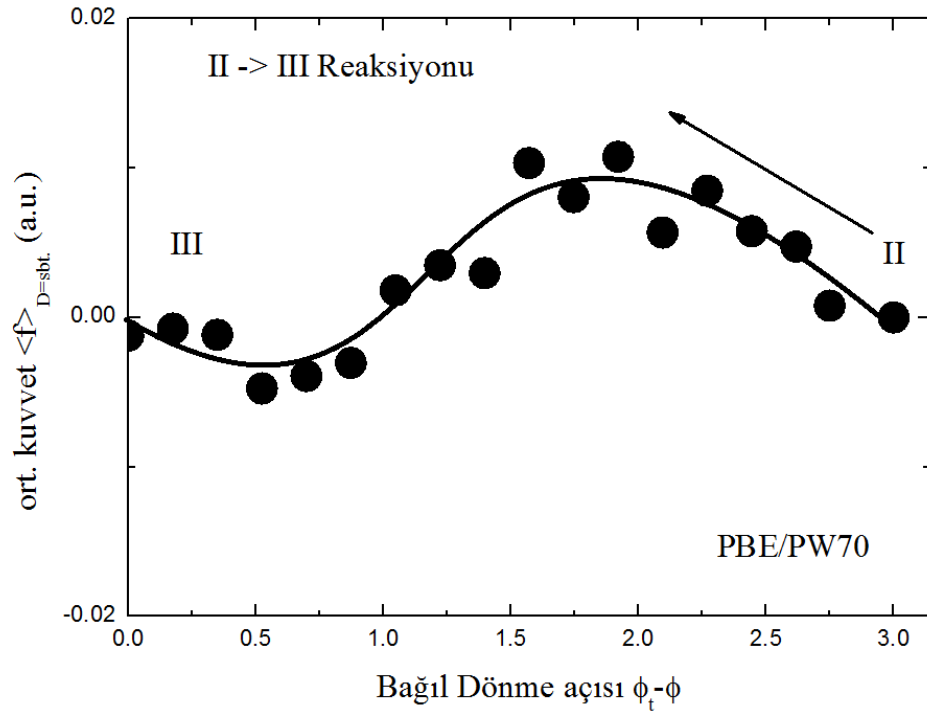
Şekil III. 26 (a) kısıtlanmış kuvvetin simülasyon süresi esnasındaki anlık değerlerini temsil etmektedir. Reaksiyon adımıyla molekülün hareketi üzerinde etkili olan bu anlık kısıtlanmış kuvvet değerlerinin 0.0025 ile 0.025 arasında oldukça ciddi dalgalanmalar

gösterdiği aşıkardır. Buna karşılık Şekil III. 26 (b) ile temsil edilen zaman ortalamalı kısıtlanmış kuvvetin çok düzgün bir şekilde limit değeri yakınsadığı bu şekilden açıkça görölmektedir. Bu durum diğer bütün simölasyon adımları için de gözlenmiştir. Zaman ortalamalı kısıtlanmış kuvvetlerin yakınsadıkları limit değeri civarındaki dalgalanmaları serbest enerji profilinin oluşmasındaki hataların da bir ölçüsü olarak alınabilir. Şekil III. 26 (b)'den de göröleceğı gibi bu limit değeri son derece düzgün bir şekilde oluşmaktadır.

Şekil III. 27'de 40^0 'lik dihedral açı için yapılan simölasyon esnasında Şekil III. 25'deki II numaralı türdeki **a** ve **b** ile etiketlenmiş hidrojen bağlarının zamanlar nasıl değıştiğı gösterilmektedir. Gri renkli eğri **b** hidrojen bağını, siyah renkli eğri de reaksiyonun tamamında gittikçe zayıflayarak kırılan **a** hidrojen bağını temsil etmektedir. Bu eğriler $H...O=C-O$ dihedral açısının 40^0 ile sınırlandırılması durumunda molekülde meydana gelen durulmaların anlık bağ uzunluklarına yansımalarını temsil etmektedir. Siyah çizgi ile temsil edilen dalgalanmalar simölasyonun daha önceki adımlarında gerilerek kısmen zayıflaması sağlanmış a bağındaki dalgalanmaları temsil etmektedir. Bağın zayıflamış olması dalgalanmaların şiddetindeki artıştan da anlaşılabilir. Diğer simölasyon adımları için yapılan benzer analizlerden II ile etiketlenmiş kararlı dimerin III ile etiketlenmiş dimere dönüşme sürecinin *tek-adımlı (concerted)* bir yapıda olduğunu belirledik. Ancak, kararlı formik asit dimerinin ayrışma sürecinin Şekil III. 24'deki ara yapılardan geçerek oluşması dolayısıyla *basamaklı (stepwise)* bir süreç olduğunu da hatırlatalım.



Şekil III. 27: Dihedral açısını 40^0 'de sınırlandırdığımızda $\text{O-H}\dots\text{O=}$ bağ uzunluklarının zamanla değişim grafiği.



Şekil III. 28: Zaman ortalamalı kısıtlanmış kuvvetin II->III reaksiyonunu sürükleyecek şekilde değişiminin grafiği.

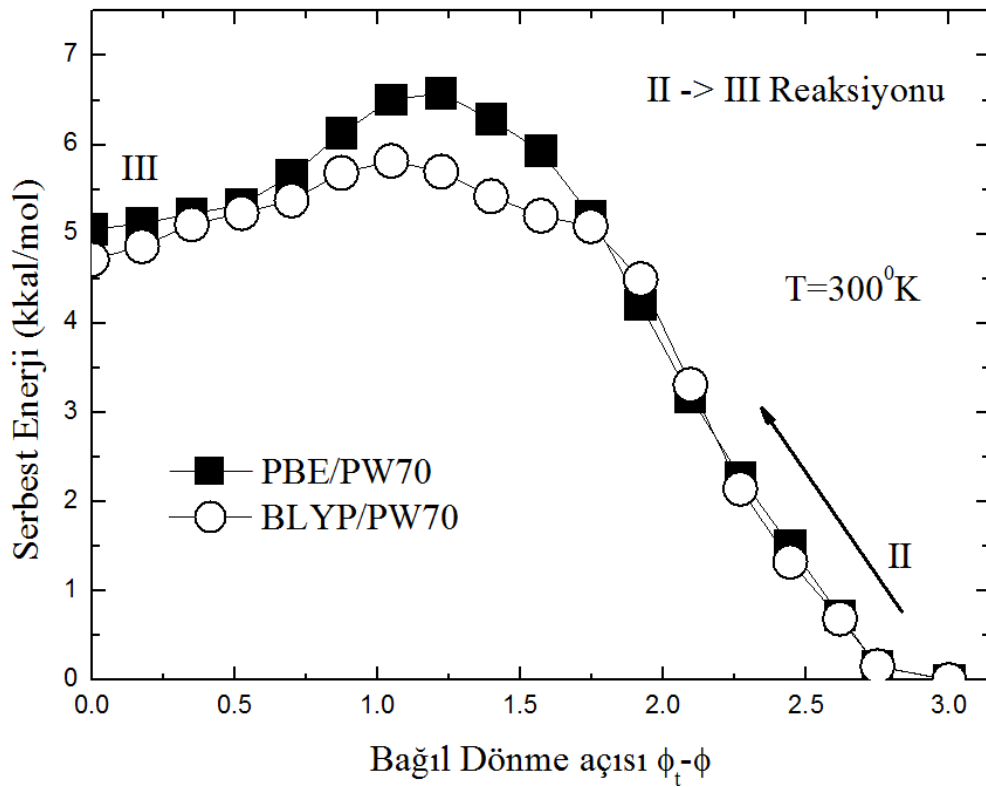
Şekil III. 28.'de her simülasyon adımının arkasından hesaplanan zaman ortalamalı kısıtlanmış kuvvet gösterilmektedir. Simülasyon 18 farklı dihedral açısı için tekrarlanmıştır. Şekil III. 28'de yatay eksen reaksiyon koordinatı olarak kullanılan dihedral açının göreceli değerlerini temsil etmektedir. Bağlı dönme açıları III ile etiketlenmiş *asiklik* yapıdaki hedef referans alınarak hesaplanmıştır. Hem başlangıç hem de hedef geometrisi kararlı yapılara karşı geldiğinden ortalama kısıtlanmış kuvvet sıfır olmalıdır. Bu durum şekilden de net bir şekilde görülmektedir. Burada söz konusu olan kuvvet başlangıç geometrisini hedef geometriye yaklaştırırken hedef uzaklığı olarak seçilen reaksiyon koordinatı üzerindeki kısıtlamalardan kaynaklanmaktadır. Bu kısıtlamalar reaksiyon koordinatı olarak seçilen dihedral açının simülasyon adımının başlatılması için seçilen değerinin bütün simülasyon adımı boyunca sabit kaynaklanmaktadır. Her simülasyon adımında başlangıç geometrisi hedef geometriye biraz daha yaklaşıırken reaksiyon koordinatının sabit bir değerde tutulmasına tepki olarak Şekil III. 26 (a)'daki gibi kuvvetler ortaya çıkmaktadır. Bu kuvvetlerin her simülasyon adımı sonunda zaman ortalamaları kullanılarak Şekil III. 28'deki grafik elde edilmiştir. Hedef geometri kısa ömürlü de olsa ulaşılmak istenen kararlı geometri olması dolayısıyla bu dihedral açısı üzerindeki ortalama kuvvetin sıfır veya sıfıra çok çok yakın olması beklenmelidir. Çünkü bu geometride molekülün durulduğu kabul edilmektedir. Başlangıç geometrisi çok daha kararlı bir yapı olduğundan aynı atomların tanımladığı düzlemler arasındaki dihedral açısına bağlı potansiyelin de minimum da olacağı aşıkardır. Dolayısıyla, bu potansiyelden kaynaklı ortalama kuvvet de sıfır olacaktır. İşte T-CPMD süreci böyle bir geometriden hareketle başlatılmıştır. Şekil III. 28'de **II** ile işaretlenmiş içi dolu küçük katı küre başlangıç geometrisinde reaksiyon koordinatı olarak seçilen dihedral açısı üzerindeki ortalama kuvveti temsil etmektedir. Dihedral açısı hedef yapıdaki değerine doğru tedrici şekilde değiştirilerek simülasyonlar tekrarlandığında Şekil III. 28'den de görüleceği gibi ortalama kuvvet artmakta sonra azalarak hedef yapıdaki değerine ulaşmaktadır. Ortalama kuvvetin artması başlangıç geometrisi olarak kullanılan kararlı yapıdaki dihedral açının değişimine karşı, beklenmesi gerekli, şaşırtıcı olmayan, ciddi bir tepkinin ortaya çıktığını göstermektedir. Süreç geçiş noktasına (TS) doğru yaklaştırıldığında ortalama kuvvette ciddi bir zayıflamanın meydana geldiği şekilden de görülmektedir. Şekil III. 28'de geçiş noktası TS olarak etiketlenmiş katı küre ile temsil edilmektedir. Geçiş noktasının grafikte tam sıfır konumunda olmamasının nedeni, simülasyon sürecinin sonlu reaksiyon koordinat değerleri ile ilerletilmesinden kaynaklanmaktadır. Yatay eksenden geçiş noktasında

dihedral açının değerini düşey ekseninde de bu süreç basamağında oluşan zaman ortalamalı kısıtlama kuvveti görülebilir. Süreç geçiş noktasına getirilinceye kadar ortalama kuvvet, önce artan sonra azalan bir profil çizse de, hep pozitif değerler almaktadır. Geçiş noktasından sonra ortalama kuvvetin, önce azalan sonra artan, negatif değerler aldığı Şekil III. 28'den açıkça görülmektedir. Bu gözlemleri şu şekilde yorumlayabiliriz: Reaksiyon geçiş noktasına gelinceye kadar kısıtlanmış kuvvet tarafından zorlanarak kararlı yapıdan uzaklaşan yönde sürüklenmekte, geçiş noktasından sonra ise adeta reaksiyon koordinatın hedefteki konumuna doğru kendiliğinden sürüklenme eğilimine girmekte ve kısıtlama kuvveti bu eğilime ters yönde tepki oluşturmaktadır. Bu değerlendirmelerle, ortalama kısıtlama kuvvet değişiminin reaksiyon üzerindeki kritik önemi ortaya koymaya çalıştık.

Ortalama kuvvetin potansiyelini, ortalama kuvvetin reaksiyon koordinatının değişim aralığı üzerinden integralinden bulabiliriz. Böyle bir integralin anlık sonuçlarının çok dalgalanmalı olacağı anlık ortalama kuvvetin Şekil III. 25'deki grafiğinden de anlaşılmalıdır. Bunun için zaman ortalamalı kısıtlanmış kuvvetin reaksiyon koordinatının değişim aralığı üzerinden integrali (II.163) formülü kullanılarak hesaplanırsa, T-CPMD çerçevesinde serbest enerji olarak adlandırılan ortalama kuvvet potansiyeli bulunabilir. Bu integralde kullanılan ortalama kuvvetlere, zaman ortalamalı olmaları dolayısıyla, adeta topluluk ortalamalı kuvvetler gibi de bakabiliriz.

Serbest enerjiye, reaksiyon koordinatının fonksiyonu olarak değişimi, reaksiyon esnasında kısıtlanmış kuvvetlerinin sisteme kazandırdığı enerjinin bir ölçüsü olarak bakılabilir. Dolayısıyla, bu tür değişim grafiklerinin zaman ortalamalı kısıtlanmış kuvvetin reaksiyon koordinat değişimine bağlı değişimi ile uyumlu olması beklenir. Buna da simülasyon güvenilirliğinin bir diğer kriteri olarak bakılabilir. Şekil III. 29., (II.163) formülünden elde edilen kümülatif serbest enerji profili gösterilmektedir. Bu grafikte yatay eksen reaksiyon koordinatının aldığı değerleri temsil etmektedir. Serbest enerji hedef uzaklığına bağlı olarak sistemde biriken veya kaybolan bir enerjidir. Bu enerji hesaplanırken (II.163) formülünün alt sınırı hiç değişmemekte, üst sınırı ise her simülasyon adımının başında başlangıç geometrisini hedef geometriye yaklaştıran yeni bir değer almaktadır. Grafikteki yatay eksen simülasyon adımlarının başında hedef uzaklığın almış olduğu yeni değerleri temsil etmektedir. Sistemde serbest enerjinin en fazla birikeceği hedef uzaklığının geçiş noktasına karşı gelen hedef uzaklığı olacağını sağduyudan hareketle bekleyebiliriz. Şekil III. 29'deki serbest enerji profilleri de bunu

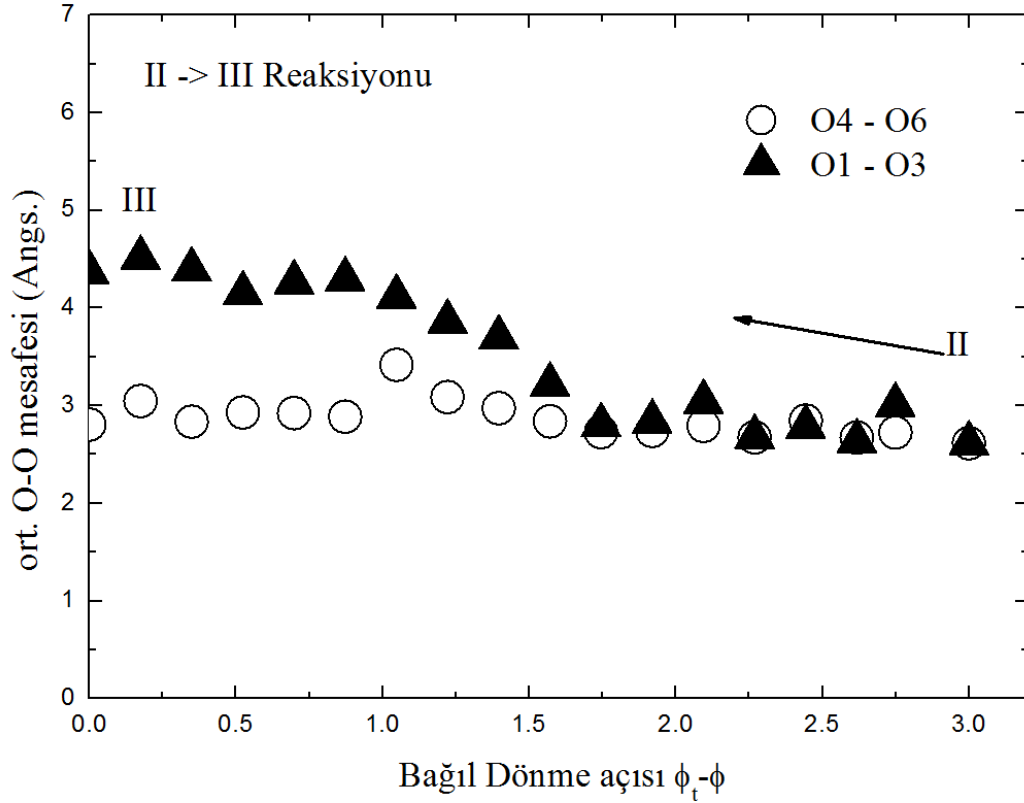
aynen teyit etmektedirler. Farklı iki kuantum kimyasal yaklaşım çerçevesinde yapılan hesaplamaların her ikisinin de bu beklentiyi haklı çıkardığı Şekil III. 29'dan açıkça görülmektedir. Profilin tek maksimumlu olması II->III dönüşümünün tek-adımlı olduğuna da işaret etmektedir. Bu profil, reaksiyon geçiş noktasına doğru ilerlerken =O...H-O bağında artarak oluşan gerilme ve bükülmelere paralel sistemde biriken enerjiyi ve bu enerjinin geçiş noktasından sonraki değişimini çok net bir şekilde yansıtmaktadır.



Şekil III. 29: 300K'de II->III reaksiyonunun Serbest Enerji profili.

Reaksiyon koordinatı olarak seçilen dihedral açıdaki değişime bağlı olarak kırılması istenen hidrojen bağı Şekil III. 25 a ile, değişikliğe uğraması istenmeyen hidrojen bağı da b ile etiketlenmiştir. Şekil III. 30'da, bu hidrojen bağlarına komşu oksijen atomları arasındaki lineer uzaklıkları reaksiyon koordinatının fonksiyonu olarak değişimleri resmedilmişlerdir. Bu şekilde ▲ ile temsil edilen değişim reaksiyon süreci esnasında kırılan hidrojen bağına komşu oksijenler arasındaki mesafenin değişimi temsil

etmektedir. $\circ$ ile temsil edilen eğri ise, süreç sonunda başlangıç konumunu muhafaza etmesi istenen O-O arasındaki mesafeyi temsil etmektedir. İki eğri karşılaştırıldığında göze çarpan ilk fark süreç başlangıcında ve sonunda bu mesafenin aldığı değerlerdir. Birinde ciddi bir değişiklik olurken ilk konumunu aynen muhafaza etmektedir. Diğer önemli ve dikkate değer bir husus da, süreç sonunda başlangıç konumunu muhafaza etmesi istenen O-O mesafesinin geçiş noktası civarında ciddi bir tedirgiye maruz kaldığının gözlenmesidir. Grafiğe bakılırsa bu O-O mesafesinde geçiş noktası civarında kayda değer artışların meydana geldiği hemen görülebilir. Ancak, bu tedirgi bu bağ kırılcak boyutlara ulaşmadığından geçiş noktasından sonra bağ durularak ilk konumuna yeniden dönüşmektedir.



Şekil III. 30: II->III reaksiyonunu gerçekleştirirken ortalama O-O uzunluklarının değişimi.

Tablo III. 5.'de II->III değişimini karakterize eden ve farklı kuantum kimyasal yöntemlerle hesap edilen serbest enerji farkları listelenmiştir. ΔF_L ile etiketlenmiş satır II->III değişiminin tamamı üzerinden (II.163) integralinden elde edilen sonuçları temsil etmektedir. PBE/PW25Ry yönteminin çok farklı sonuç vermesinin nedeni kullanılan T-CPMD yaklaşımında seçilen E_{cut} değeridir. ΔF_B ile etiketlenmiş satırdaki değerlere, II-

>III dönüşüm süreci için, farklı kuantum kimyasal yöntemlerden elde edilmiş aktivasyon enerjisi gibi bakılabilir. ΔF_T ile etiketlenmiş satırdaki değerlere de, III->II dönüşüm süreci için, farklı kuantum kimyasal yöntemlerden elde edilmiş aktivasyon enerjisi gibi bakılabilir. Her ne kadar B3LYP/aug-cc-pVTZ sonuçları optimize geometrilerden elde edilmiş olsa da T-CPMD sonuçlarımıza yakın değerler üretmesine hesaplamalarımızın doğrulukları açısından bir kıstas olarak bakabiliriz. T-CPMD hesaplamalarında kırılması istenen hidrojen bağının dışındaki tüm bağlar başlangıçtaki uzunluklarını korurken, GAUSSIAN09 çerçevesinde aynı başlangıç ve hedef geometrisi için yapılan B3LYP/aug-cc-pVTZ optimizasyon hesaplamalarında bu uzunluklar kısmen de olsa değişmektedir. Bu değişikliklere T-CPMD sonuçları ile G09 [81] sonuçları arasındaki farkların arkasındaki temel neden olarak bakılabilir.

Tablo III. 5: TMD yöntemi ile elde edilen sonuçların statik hesaplamalar ile karşılaştırılması. kcal/mol enerji biriminde verilen ΔF serbest enerjileri $T=300^0\text{K}$ için elde edilmiştir.

II-> III	PBE/ pw(70 Ry)	BLYP/ pw(70 Ry)	PBE/ pw(25 Ry) ^a	B3LYP/ aug-cc-pVTZ
ΔF_L	5.05	4.56	2.35	5.29
ΔF_B	6.58	5.54	5.97	6.95
ΔF_T	1.52	1.10	3.70	1.69

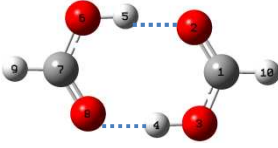
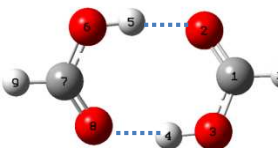
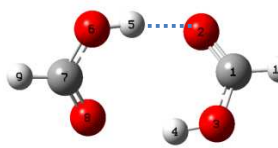
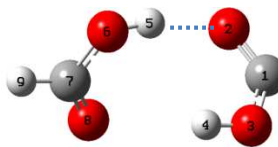
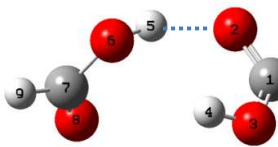
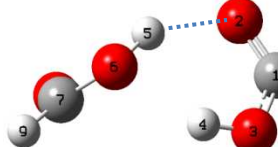
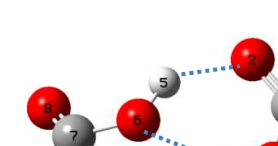
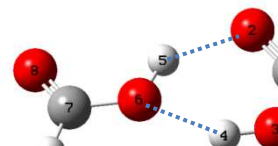
^a [85] nolu referans.

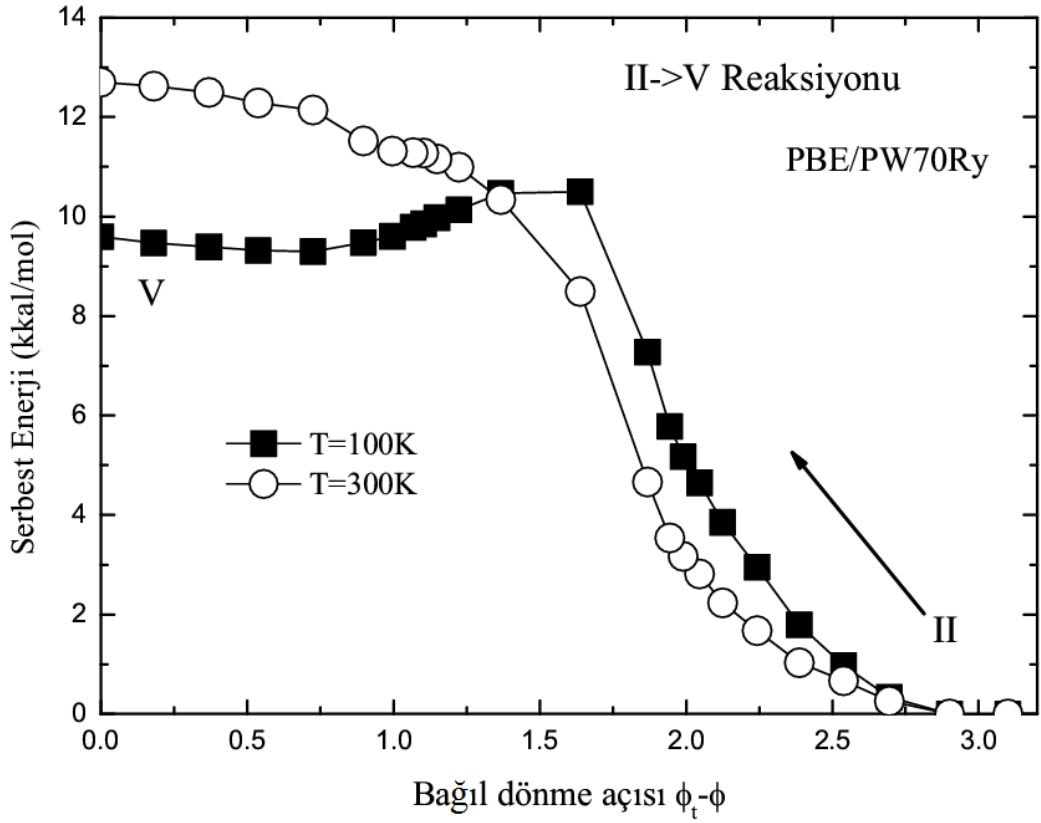
III. 4. 1. 2. II->V Geçiş

Kısmi ayrışma kanalını detaylı olarak incelediğimiz bir diğer dönüşüm süreci de II->V dönüşüm sürecidir. Burada kısmi ayrışmadan kastımız süreç esnasında II etiketli kararlı dimerdeki hidrojen bağlarından yalnızca birinin kopması ile hedef ürünün oluşmasıdır. II->V dönüşüm süreci T-CPMD çerçevesinde modellenirken harici kısıtlama koşulu olarak Tablo III. 6'da II etiketli yapıdaki 7-6-2-1 numaralı atomların üzerlerinde bulundukları düzlemler arasında oluşan dihedral açı kullanılmıştır. Bu dihedral açının II->V dönüşüm sürecindeki başlangıç değeri -179.88^0 'dir. Hedef dimerdeki değeri ise 0.22^0 'dir. Simülasyon süreçleri, her adımında bir önceki adımda

kullanılan dihedral açıya 7.5^0 eklenerek tekrarlanmıştır. Tablo III. 6'da, II etiketli kararlı yapının V etiketli kararlı yapıya dönüşüm süreci esnasında oluşabilecek farklı geometrileri temsil etmektedir. Burada, bizim ana hedefimiz T-CPMD yöntemi çerçevesinde II numaralı kararlı yapının V numaralı kararlı yapıya tek bir hidrojen bağını koparak dönüştüren reaksiyon sürecini modellemek ve sonuçlardan böyle bir reaksiyonun hangi koşullarda olabileceğine yönelik çıkarımlar elde etmektir.

Tablo. III. 6: (1)-(8): II numaralı siklik-FAD yapısında V numaralı asiklik-FAD yapısına giden reaksiyon adımları. 1-2-7-6 arasında. Gri: karbon, kırmızı: oksijen ve beyaz: hidrojen atomlarıdır.

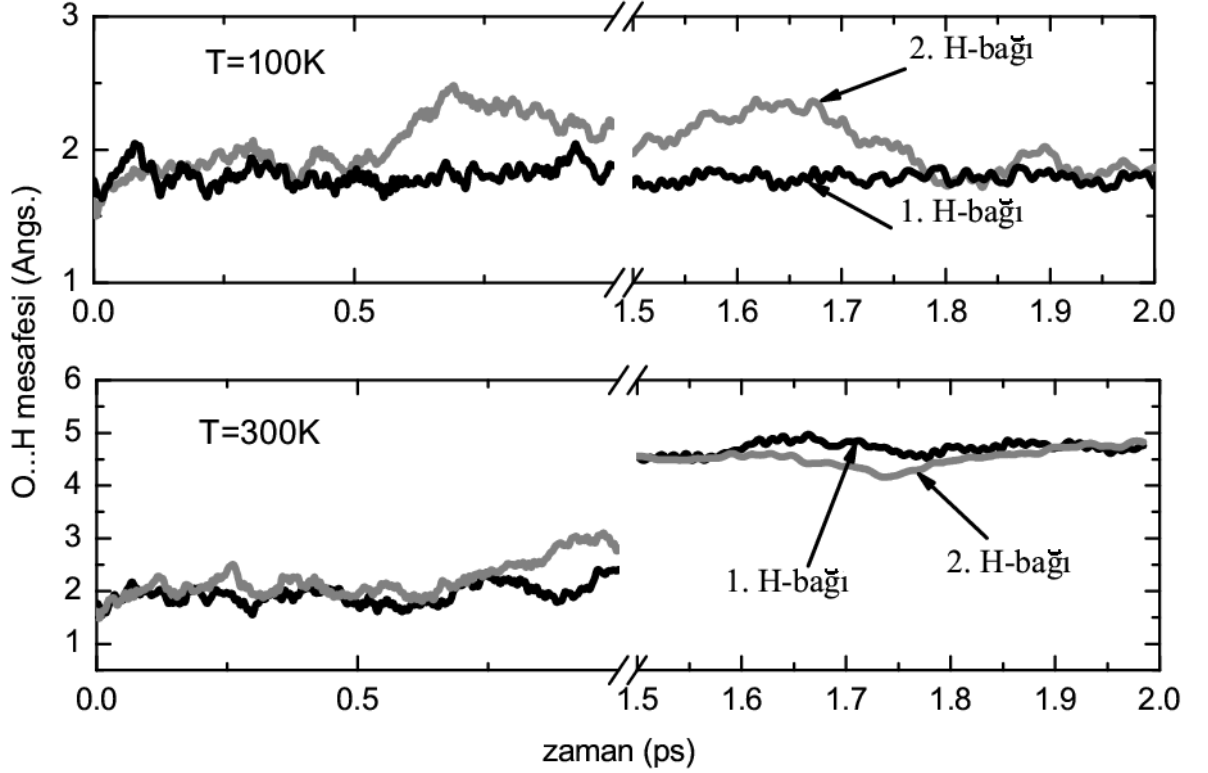
		
1	2	3
		
4	5	6
		
7	8	



Şekil III. 31: II->V reaksiyonunun farklı iki sıcaklık için elde edilen Serbest Enerji profili.

Simülasyonlar önce T=300K’de tekrarlanmıştır. Elde edilen serbest enerji profili Şekil III. 31’de içi boş çemberler (○) ile temsil edilmiştir. Şekil III. 31’deki yatay eksen reaksiyon koordinatı olarak kullanılan dihedral açının, hedef ürünündeki değeri referans alınarak elde edilen bağıl değerleri temsil etmektedir. Grafikten, II->V dönüşüm süreci esnasında serbest enerjide meydana gelen değişimin, reaksiyon koordinatının bütün değerleri için artan bir profil çizdiği görülebilir. Serbest enerji profilinde belirgin bir geçiş noktasının olmaması dolayısıyla, T=300K’de II numaralı kararlı yapıdan hareketle V nolu, kısa ömürlü de olsa, kararlı dimerin oluşturulamayacağı sonucuna varılmıştır. Sistemdeki ısı enerjisinin azalmasına paralel olarak II->V dönüşümünün olup olmayacağını görmek için simülasyonlar T=100K için tekrar edildi. T=100K sıcaklığında yapılan T-CPMD simülasyonlarından elde edilen serbest enerji profili Şekil III. 31’de içi dolu siyah karelerle (■) ile temsil edilmiştir. Bu serbest enerji profilinin grafiğinde çok net bir geçiş noktasının varlığı görülmektedir. Bu da II nolu kararlı yapıdan V nolu kararlı yapının elde edilebileceği sonucunu ima etmektedir. V nolu yapı incelendiğinde yeniden 5 nolu hidrojen ile 2 nolu oksijen arasındaki hidrojen bağının

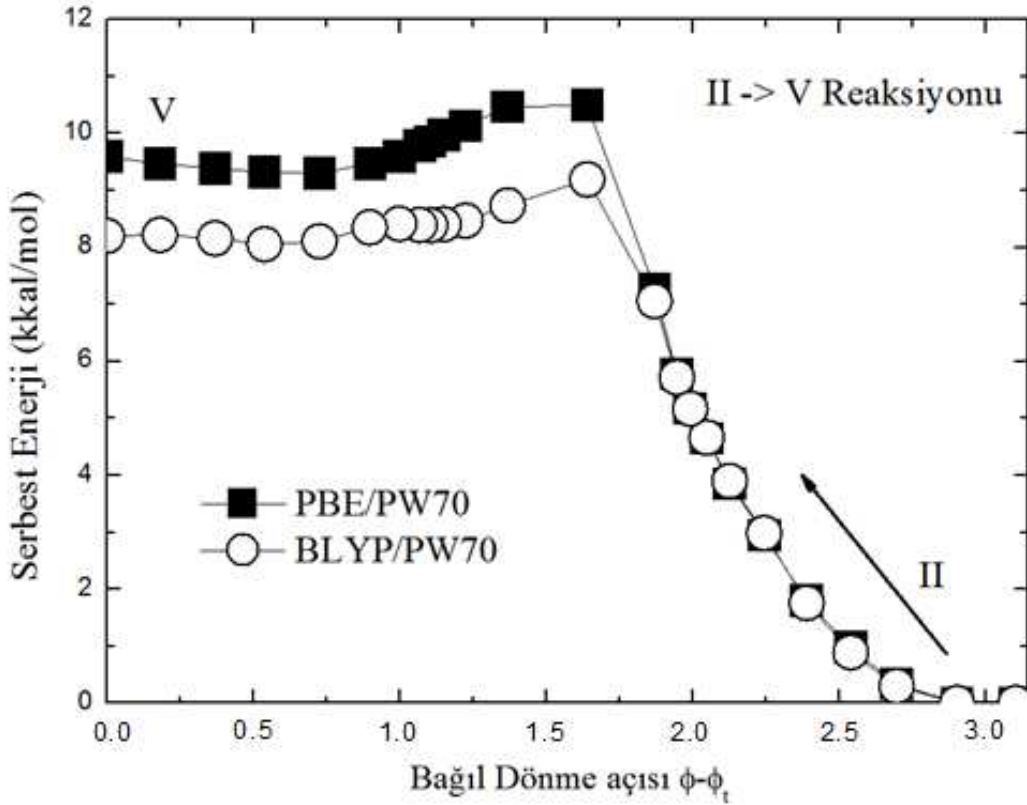
ilave strese rağmen II'deki durumunu kısmen koruduğu görülebilir. Diğer tarafan, II nolu kararlı yapıda 4 nolu hidrojen ile 8 nolu oksijen arasında bulunan hidrojen bağının süreç esnasında tamamen koptuğu ancak 4 nolu hidrojen ile 6 nolu oksijen arasında yeni bir hidrojen bağının oluştuğu görülebilir.



Şekil III. 32: V numaralı asiklik formik asit dimerindeki hidrojen bağ uzunluğunun iki farklı sıcaklık değeri için zamanla değişimi.

Bu çıkarımı desteklemek için $T=100K$ ve $T=300K$ sıcaklıkları için V nolu kararlı formik asit dimerini kısıtlanmamış CPMD simülasyonlarına 2 ps süre ile tabi tuttuk. V nolu formik asit dimerinin $T=300K$ 'de yapılan ve zamana bağlı CPMD simülasyonları sonucunda her iki hidrojen bağının kırıldığını ve molekülün monomerlerine ayrıştığını belirledik. Bu durum Şekil III. 32 (b)'de V nolu dimerdeki hidrojen bağlarının simülasyon zamanına bağlı değişim eğrilerinden net bir şekilde görülmektedir. Diğer taraftan benzer analizler sonucunda, $T=100K$ için yapıldığında V numaralı kararlı yapının 2 ps süreli kısıtlanmamış CPMD simülasyonları sonunda kararlı yapısını koruduğunu belirledik. Bu sonucun, Şekil III. 24'de V nolu dimerdeki hidrojen bağlarının simülasyon zamanına bağlı değişim eğrileri ile uyumlu olduğu aşikardır.

Şekil III. 33’de farklı iki kuantum kimyasal yaklaşım çerçevesinde $T=100K$ sıcaklığından II->V geçişi için yapılan serbest enerji hesaplamaları görülmektedir. Profilin tek maksimumlu olması II->V dönüşümünün tek-adımlı olduğuna da işaret etmektedir. Şekilden de görüleceği gibi, genel karakteristikleri aynı olmakla beraber BLYP fonksiyoneliinden elde edilen serbest enerji bariyeri PBE’ye göre ~ 2 kkal/mol daha düşüktür. Ancak her iki yöntemde de, serbest enerji profili dihedral açısının 3.14 rad değerinden itibaren geçiş noktasına kadar hızlı bir şekilde artmakta, geçiş noktasından sonra da V numaralı hedef yapıya ulaşmaktadır. Bağlı dihedral açısının 0 olduğu bölgede belirli bir minimumun oluşması, V numaralı yapının $T=100K$ ’de kısmen de olsa kararlı olduğunu göstermektedir.



Şekil III. 33: 100K’de II->V reaksiyonunun Serbest Enerji profili.

Tablo III. 7.’de II->V değişimini karakterize eden ve $T=100K$ sıcaklığında, farklı kuantum kimyasal yöntemlerle hesap edilen serbest enerji farkları listelenmiştir. ΔF_L ile etiketlenmiş satır II->V değişiminin tamamı üzerinden (II.163) integralinden elde edilen sonuçları temsil etmektedir. PBE/PW25Ry yönteminde kullanılan E_{cut} değeri düşük olduğu halde, PW70Ry taban kümesi kullanarak elde ettiğimiz sonuçlara yakın

sonuçlar vermektedir. ΔF_B ile etiketlenmiş satırdaki değerlere, II->V dönüşüm süreci için, farklı kuantum kimyasal yöntemlerden elde edilmiş aktivasyon enerjisi gibi bakılabilir. ΔF_T ile etiketlenmiş satırdaki değerlere de, II->V dönüşüm süreci için, farklı kuantum kimyasal yöntemlerden elde edilmiş aktivasyon enerjisi gibi bakılabilir. Dikkat edilmesi gereken bir diğer husus ta, II->V geçişinin serbest enerji bariyerinin II->III geçişine ait enerji bariyerinden sistematik olarak düşük olduğudur. Yaptığımız hesaplamalardan bu farkın ~3 kkal/mol kadar olduğunu gördük. Dolayısıyla, ayrışmadan önce II->III geçişinin gerçekleşme olasılığı II->V geçişinin gerçekleşme olasılığından fazladır (olasılığın $e^{-\Delta E/RT}$ ile orantılı olduğunu hatırlayınız).

Tablo. III. 7: TMD yöntemi ile elde edilen sonuçların statik hesaplamalar ile karşılaştırılması. kcal/mol enerji biriminde verilen ΔH serbest enerjileri 100⁰K için elde edilmiştir.

II-> V	PBE/ pw(70 Ryd)	BLYP/ pw(70 Ryd)	PBE/ pw(25 Ryd) ^a	BLYP/ aug-cc-pVTZ
ΔF_L	8.96	7.81	8.13	7.83
ΔF_B	10.17	8.90	9.80	8.84
ΔF_T	0.87	0.84	1.67	1.01

^a [85] nolu referans

KAYNAKLAR

- [1] M. Hentschel; R. Kienberger; Ch. Spielmann; G. A. Reider; N. Milosevic; T. Brabec; P. B. Corkum; U. Heinzmann; M. Drescher; F. Krausz: “Attosecond Metrology”, *Nature*, 414 **(2001)** 509: E. Constant; V. D. Taranukhin; A. Stolow; P. B. Corkum: “Methods for the measurement of the duration of high-harmonic pulses”, *Phys. Rev. A*, 56 (1997) 3870–3878.
- [2] C. Altucci; T. Starczewski; E. Mevel: “Influence of atomic density in high-order harmonic generation”, *J. Opt. Soc. Am. B*, 13 **(1996)** 148-156.
- [3] P. Antoine; A. LHuillier; M. Lewenstein M: “Theory of high-order harmonic generation by an elliptically polarized laser field”, *Phys. Rev. A*, 53 **(1996)** 1725-1745.
- [4] P. Antoine; A. L`Huillier; M. Lewenstein: “Attosecond pulse trains using high-order harmonics”, *Phys. Rev. Lett.*, 77 **(1996)** 1234-1237.
- [5] C. P. J. Barty; G. Korn; F. Raksi: “Regenerative pulse shaping and amplification of ultrabroadband optical pulses”, *Opt. Lett.*, 21 **(1996)** 219-221.
- [6] W. Becker; A. Lohr; M. Kleber: “Light at the end of the tunnel; 2-Step and 3-step models in intense Laser-Atom Physics”, *Quant. Semiclass. Opt.*, 7 **(1995)** 423-448.
- [7] P. Corkum: “Plasma Perspective on Strong field Multiphoton Ionization”, *Phys. Rev. Lett.*, 1993 **(1994)** 71-74.
- [8] J. L. Krause; K. J. Schafer; K. C. Kulander; “High Harmonic Generation from Atoms and Ions in the high intensity regime”, *Phys. Rev. Lett.*, 68 **(1992)** 3535-3538.
- [9] M. Lewenstein; P. Balcou; M. Y. Ivanov; A. L`Huillier; P. B. Corkum: “Theory of High Harmonic Generation by low-frequency Laser Fields”, *Phys. Rev. A*, 49 **(1994)** 2117-2132.

- [10] P. Kruit; J. Kimman; H. G. Muller; M. J. Vanderwielen: "Electron-Spectra from Multiphoton Ionization of Xenon at 1064; 532 and 355nm.", *Phys. Rev. A*, 28 (1983) 248-255.
- [11] L. V. Keldysh: "Ionization in field of a strong electromagnetic wave" *Sov. Phys.-JETP*, 20 (1965) 1037.
- [12] S. Hayashi; J. Umemura; S. Kato; K. Morokuma: "ab initio molecular orbital study on Formic Acid Dimer", *J. Phys. Chem.*, 88 (1984) 1330.
- [13] M. Gantenberg; M. Halupka; W. Sander: ".....", *Chem. Eur. J.*, 6 (2000) 1865.
- [14] J. Chocholousova; J. Vacek; P. Hobza: "Potential energy and free energy surfaces of the formic acid dimer: Correlated ab initio calculations and molecular dynamics simulations", *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 4 (2002) 2119-2122; N. R. Brikmann; G. S. Tschumper; G. Yan; H. F. Schaefer III: "An Alternative Mechanism for the Dimerization of Formic Acid", *J. Phys. Chem. A*, 107 (2003) 10208-10216.
- [15] D. Luckhaus: "Concerted hydrogen exchange tunneling in formic acid dimer", *J. Phys. Chem. A*, 110 (2006) 3151.
- [16] S. T. Shipman; P. C. Douglass; H. S. Yoo; C. E. Hinkle; E. L. Mierzejewski; B. H. Pate: "Vibrational dynamics of carboxylic acid dimers in gas and dilute solution", *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 9 (2007) 4572.
- [17] I. Yavuz; C. Trindle: "Structure, Binding Energies, and IR-Spectral Fingerprinting of Formic Acid Dimers", *J. Chem. Theo. Comput.*, 4 (2008) 533541.
- [18] R. M. Balabin: "Polar (Acyclic) Isomer of Formic Acid Dimer: Gas-Phase Raman Spectroscopy Study and Thermodynamic Parameters", *J. Phys. Chem. A*, 113 (2009) 4910.
- [19] K. Marushkevich; M. Siltanen; M. Räsänen, L. Halonen; Leonid Khriachtchev: "Identification of New Dimers of Formic Acid: The Use of a Continuous-Wave Optical Parametric Oscillator in Matrix Isolation Experiments", *J. Phys. Chem. Lett.*, 2 (2011) 695 – 699.
- [20] R. Car; M. Parrinello: "Unified Approach for Molecular-Dynamics and Density-Functional Theory", *Phys. Rev. Lett.*, 55 (1985) 2471.

- [21] P. R. L. Markwick; N. L. Doltsinis; D. Marx: "Targeted Car-Parrinello molecular dynamics: Elucidating double proton transfer in formic acid dimer", *J. Chem. Phys.*, 122 **(2005)** 054112.
- [22] P. Ferrera; J. Apostolakis; A. Caflisch: "Targeted molecular dynamics simulations of protein unfolding", *J. Phys. Chem.*, 104 **(2000)** 4511-4518.
- [23] P. Ferrera; J. Apostolakis; A. Caflisch: "Computer simulations of protein folding by targeted molecular dynamics", *Proteins-Str. Func. Gen.*, 39 **(2000)** 252.
- [24] P. Kruger; S. Verheyden; P. J. Declerck; Y. Engelborghs: "Extending the capabilities of targeted molecular dynamics: Simulation of a large conformational transition in plasminogen activator inhibitor 1", *Protein Science*, 10 **(2001)** 798-808.
- [25] J. Schlitter; W. Swegat; T. Mülders: "Distance-type reaction coordinates for modelling activated processes", *J. Mol. Model.*, 7 **(2001)** 171-177.
- [26] M. Weissbluth: "Atoms and Molecules", *Academic Press*, New York **(1978)**.
- [27] J. Crank; P. Nicolson: "A practical method for numerical evaluation of solutions of partial differential equations of the heat conduction type", *Proc. Camb. Phil. Soc.*, 43 **(1947)** 50-67.
- [28] D. W. Peaceman; H. H. Rachford Jr.: "The numerical solution of parabolic and elliptic differential equations", *J. Soc. Ind. and Appl. Math.*, 3 **(1955)** 28-41.
- [29] G. A. Baker, Jr.; P. Graves-Morris: "Padé Approximants." *Cambridge University Press*, UK **(1996)**.
- [30] J. Presilla; U. Tambini: "Selective relaxation method for the solution of Schrödinger problems", *Phys. Rev. A*, 52 **(1995)** 4495.
- [31] F. Jensen: "Introduction to Computational Chemistry", *WILEY*, UK **(2006)**.
- [32] C. Møller; M. S. Plesset: "Note on an Approximation Treatment for Many-Electron Systems", *Phys. Rev.*, 46 **(1934)** 618.
- [33] D. H. Ess; K. N. Houk: "Activation Energies of Pericyclic Reactions: Performance of DFT, MP2, and CBS-QB3 Methods for the Prediction of Activation Barriers and Reaction Energetics of 1,3-Dipolar Cycloadditions, and Revised Activation Enthalpies for a Standard Set of Hydrocarbon Pericyclic Reactions", *J. Phys. Chem. A*, 109 **(2005)** 9542-9553.
- [34] P. Hohenberg; W. Kohn: "Inhomogeneous Electron Gas", *Phys. Rev. B*, 136 **(1964)** B864.

- [35] W. Kohn; L. J. Sham: "Self-Consistent equations including exchange and correlations effects", *Phys. Rev.*, 140 **(1965)** 1133.
- [36] J. C. Tully: "Molecular dynamics with electronic transitions", *J. Chem. Phys.*, 93 **(1990)** 1061-1071.
- [37] J. C. Tully; R. K. Preston: "Trajectory surface hopping approach to nonadiabatic molecular collisions: The reaction of H⁺ with D₂", *J. Chem. Phys.*, 55 **(1971)** 562-572.
- [38] H. Hellmann: "Einführung in die Quantenchemie", Franz Deuticke, Leipzig **(1937)** 285.
- [39] R. P. Feynman: "Forces in Molecules". *Phys. Rev.* 56 **(1939)** 340.
- [40] L. Verlet: "Computer "Experiments" on classical fluids. I. Thermodynamical properties of Lennard-Jones Molecules", *Phys. Rev.*, 159 **(1967)** 98-103.
- [41] M. Hentschel; R. Kienberger; Ch. Spielmann; G. A. Reider; N. Milosevic; T. Brabec; P. B. Corkum; U. Heinzmann; M. Drescher; F. Krausz: "Attosecond Metrology", *Nature*, 414 **(2001)** 509.
- [42] H. J. Wörner; J. B. Bertrand; D. V. Kartashov; P. B. Corkum; D. M. Villeneuve: "Following a chemical reaction using high-harmonic interferometry", *Nature*, 466 **(2010)** 604.
- [43] J. Itatani; J. Levesque; D. Zeidler; H. Niikura; H. Pepin; J. C. Kieffer; P. B. Corkum; D. M. Villeneuve: "Tomographic imaging of molecular orbitals", *Nature*, 432 **(2004)** 867.
- [44] P. B. Corkum: "Plasma Perspective on Strong field Multiphoton Ionization", *Phys. Rev. Lett.* 1993 **(1994)** 71-74.
- [45] J. Seres; E. Seres; A. Verhoef; G. Tempea; Ch. Streli; P. Wobrauschek; V. Yakovlev; A. Scrinzi; Ch. Spielmann; F. Krausz: "Source of coherent kiloelectronvolt X-rays", *Nature*, 433 **(2005)** 596
- [46] J. J. Carrera; S. I. Chu: "Extension of high-order harmonic generation cutoff via coherent control of intense few-cycle chirped laser pulses", *Phys. Rev. A* 75 **(2007)** 033807.
- [47] L. Roos L; M. B. Gaarde; A. L'Huillier: "Tailoring harmonic radiation to different applications using a genetic algorithm", *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.*, 34 **(2001)** 5041.

- [48] K. L. Ishikawa: “Efficient photoemission and ionization of He^+ by a combined fundamental laser and high-order harmonic pulse”, *Phys. Rev. A*, 70 (2004) 013412.
- [49] G. T. Zhang; J. Wu; C. L. Xia; X. S. Liu: “Enhanced high-order harmonics and an isolated short attosecond pulse generated by using a two-color laser and an extreme-ultraviolet attosecond pulse”, *Phys. Rev. A*, 80 (2009) 055404.
- [50] E. J. Takahashi; T. Kanai; K. L. Ishikawa; Y. Nabekawa; K. Midorikawa: “Dramatic Enhancement of High-order Harmonic Generation”, *Phys. Rev. Lett.*, 99 (2007) 053904.
- [51] M. Ferray; A. L’Huillier; X. F. Li, L. A. Lompre; G. Mainfray; C. Manus: “Multiple harmonic conversion of 1064nm radiation in rare gases”, *J. Phys. B*, 21 (1988) L31-L35.
- [52] E. Constant; D. Garzella; P. Breger; E. Mevel; C. Dorrer; C. Le Blanc; F. Salin; P. Agostini: ”Optimizing high harmonic generation in absorbing gases: model and experiment”, *Phys. Rev. Lett.*, 82 (1999) 1668-1671.
- [53] T. Brabec; F. Krausz: “Intense few-cycle laser fields: Frontiers of nonlinear optics”, *Rev. Mod. Phys.*, 72 (2000) 545.
- [54] A. L’Huillier; K. J. Schaffer; K. C. Kulander: “Theoretical aspects of intense field harmonic generation”, *J. Phys. B*, 24 (1991) 3315.
- [55] A. L’Huillier; Ph. Balcou; S. Candel; K. J. Shafer; K. C. Kulander: “Calculations of high-order harmonic processes in Xenon at 1064 nm”, *Phys. Rev. A*, 46 (1992) 2778.
- [56] C. F. D. Faria; M. Dorr; W. Becker; W. Sander: “Time-frequency analysis of two-color high-harmonic generation”, *Phys. Rev. A*, 60 (1999) 1377.
- [57] G. G. Paulus; W. Becker; H. Walther: “Classical rescattering effects in two-color above-threshold ionization”, *Phys. Rev. A*, 52 (1995) 4043.
- [58] A. Lohr; W. Becker; S. Long; J. K. McIver: Proceedings of “Super Intense Laser-Atom Physics IV”, ed. H. G. Muller ve M. V. Fedorov, Kluwer, Dordrecht, (1996).
- [59] D. B. Milosevic; B. Piraux: “High-order harmonic generation in a bichromatic elliptically polarized laser field”, *Phys. Rev. A*, 54 (1996) 1522.
- [60] H. Eichmann; A. Egbert; S. Nolte; C. Momma; B. Wellegehausen; W. Becker; S. Long; J. K. McIver: “Polarization-dependent high-order two-color mixing”, *Phys. Rev. A*, 51 (1995) R3414.

- [61] M. D. Perry; J. K. Crane: “High-order Harmonic Generation from mixed fields”, *Phys. Rev. A*, 48 (1993) R4051; S. Watanabe; K. Kondo; Y. Nabekawa; A. Sagisaka; Y. Kobayashi: “Two-Color Phase Control in Tunneling Ionization and Harmonic Generation by a Strong Laser Field and Its Third Harmonic”, *Phys. Rev. Lett.*, 73 (1994) 2692.
- [62] E. J. Takahashi; T. Kanai; K. L. Ishikawa; Y. Nabekawa; K. Midorakwa: “Dramatic enhancement of high-order harmonic generation”, *Phys. Rev. Lett.*, 99 (2007) 053904.
- [63] NIST Atomic Spectra Database Levels Form;
http://physics.nist.gov/PhysRefData/ASD/levels_form.html
- [64] K. Schiessl; E. Persson; A. Scrinzi; J. Burgdörfer: “Enhancement of high-order harmonic generation by a two-color field: Influence of propagation effects”, *Phys. Rev. A*, 74 (2006) 053412.
- [65] T. Wellens; V. Shatokhin; A. Buchleitner: “Stochastic Resonance”, *Rep. Prog. Phys.* 67 (2004) 45. [41] G. Benenti; G. Casati; D. L. Shepelyansky: “Chaotic enhancement in microwave ionization of Rydberg atoms”, *Eur. Phys. J. D*, 5 (1999) 311.
- [66] K. P. Singh; J. M. Rost: “Femtosecond photoionization of atoms under noise”, *Phys. Rev. A*, 76 (2007) 063403.
- [67] K. P. Singh; J. M. Rost: “Optimal Stochastic Enhancement of Photoionization”, *Phys. Rev. Lett.*, 98 (2007) 160201.
- [68] K. P. Singh; A. Kenfack; J. M. Rost: “Femtosecond photodissociation of molecules facilitated by noise”, *Phys. Rev. A*, 77 (2008) 022707.
- [69] A. M. Weiner: “Femtosecond pulse shaping using spatial light modulators”, *Rev. Sci. Instrum.*, 71 (2000) 1929.
- [70] L. N. Asnis; Ya V. Grachev; Yu I. Denisyuk; O. A. Smolyanskaya: “Transmission of femtosecond laser pulses through an optical fiber”, *J. Opt. Technol.*, 77 (2010) 297.
- [71] G.-Y. Liu; J.-L. Han; M. Liu; S.-Y. Teng; C.-F. Cheng: “Waveform Distortions in Femtosecond Laser Pulses Transmitting through Coated Optical Fiber Probes”, *Chin. Phys. Lett.*, 27 (2010) 067802.
- [72] J. Javanainen; J.H. Eberly; Q. Su: “Numerical simulations of multiphoton ionization and above-threshold electron spectra”, *Phys. Rev. A*, 38 (1988) 3430.

- [73] K. Schiessl; K. L. Ishikawa; E. Persson; J. Burgdorfer: “Quantum Path Interference in the Wavelength Dependence of High-Harmonic Generation”, *Phys. Rev. Lett.* 99 (2007) 253903.
- [74] P. Salieres; A. L’huillier; P. Antoine; M. Lewenstein: *Adv. At. Mol. Opt. Phys.* 41 (1999) 83.
- [75] I. Yavuz; Z. Altun; T. Topcu: “Enhancement of high-order harmonic generation in the presence of noise”, *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.*, 44 (2011) 135403.
- [76] P. Antoine; M. Gaarde; P. Salieres; B. Carre; A. L’Huillier; M. Lewenstein: Proc. 7th Int. Conf. on Multiphoton Processes, ed. P. Lambropoulos; H. Walther, (Bristol: Institute of Physics and Physical Society) 142–59.
- [77] K. L. Ishikawa: “High Harmonic Generation”, *Advances in Solid State Lasers Development and Applications* ed. M Grishin (InTech) (2010) 439–64.
- [78] L. Turi: “Ab initio molecular orbital analysis of dimers of cis-formic acid. Implications for condensed phases”, *J. Phys. Chem.*, 100 (1996) 11285.
- [79] S. T. Shipman; P. C. Douglass; H. S. Yoo; C. E. Hinkle; E. L. Mierzejewski; B. H. Pate: “Vibrational dynamics of carboxylic acid dimers in gas and dilute solution”, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 9 (2007) 4572.
- [80] CPMD programın resmi web adresi: <http://www.cpmc.org/>
- [81] Gaussian 09; Revision A.1; M. J. Frisch; G. W. Trucks; H. B. Schlegel; G. E. Scuseria; M. A. Robb; J. R. Cheeseman; G. Scalmani; V. Barone; B. Mennucci; G. A. Petersson; H. Nakatsuji; M. Caricato; X. Li; H. P. Hratchian; A. F. Izmaylov; J. Bloino; G. Zheng; J. L. Sonnenberg; M. Hada; M. Ehara; K. Toyota; R. Fukuda; J. Hasegawa; M. Ishida; T. Nakajima; Y. Honda; O. Kitao; H. Nakai; T. Vreven; J. A. Montgomery, Jr.; J. E. Peralta; F. Ogliaro; M. Bearpark; J. J. Heyd; E. Brothers; K. N. Kudin; V. N. Staroverov; R. Kobayashi; J. Normand; K. Raghavachari; A. Rendell; J. C. Burant; S. S. Iyengar; J. Tomasi; M. Cossi; N. Rega; J. M. Millam; M. Klene; J. E. Knox; J. B. Cross; V. Bakken; C. Adamo; J. Jaramillo; R. Gomperts; R. E. Stratmann; O. Yazyev; A. J. Austin; R. Cammi; C. Pomelli; J. W. Ochterski; R. L. Martin; K. Morokuma; V. G. Zakrzewski; G. A. Voth; P. Salvador; J. J. Dannenberg; S. Dapprich; A. D. Daniels; Ö. Farkas; J. B. Foresman; J. V. Ortiz; J. Cioslowski; D. J. Fox: Gaussian, Inc.: Wallingford CT, (2009).

- [82] A. D. Becke: "Density-functional thermochemistry. IV. A new dynamical correlation functional and implications for exact-exchange mixing," *J. Chem. Phys.*, 104 (1996) 1040-46.
- [83] J. A. Montgomery Jr.; M. J. Frisch; J. W. Ochterski; G. A. Petersson: "A complete basis set model chemistry. VI. Use of density functional geometries and frequencies," *J. Chem. Phys.*, 110 (1999) 2822-27.
- [84] J. A. Montgomery Jr.; M. J. Frisch; J. W. Ochterski; G. A. Petersson: "A complete basis set model chemistry. VII. Use of the minimum population localization method," *J. Chem. Phys.*, 112 (2000) 6532-42.
- [85] P. Rodziewicz; N. L. Doltsinis: "Formic Acid Dimerization: Evidence for Species Diversity from First Principles Simulations", *J. Phys. Chem. A*, 113 (2009) 6266-6274.
- [86] W. L. Qian; S. Krimm: "Spectroscopically determined molecular mechanics model for the intermolecular interactions in hydrogen-bonded formic acid dimer structures", *J. Phys. Chem. A*, 105 (2001) 5046.
- [87] S. Tsuzuki; T. Uchimaru; K. Matsumura; M. Mikami; K. Tanabe: "Effects of basis set and electron correlation on the calculated interaction energies of hydrogen bonding complexes: MP2/cc-pV5Z calculations of H(2)O-MeOH, H(2)O-Me(2)O, H(2)O-H(2)CO, MeOH-MeOH, and HCOOH-HCOOH complexes", *J. Chem. Phys.*, 110 (1999) 11906-11910.
- [88] N. R. Brikmann; G. S. Tschumper; G. Yan; H. F. Schaefer III: "An Alternative Mechanism for the Dimerization of Formic Acid", *J. Phys. Chem. A*, 107 (2003) 10208-10216.

EKLER

Ek. A: Temel Büyüklükler Tablosu

Ek. B: Atom Birim (au) Sistemi Tablosu

Ek. C: Şiddetli ve iki-renkli lazer alanı ile etkileşen Ne, Ar ve Xe atomlarının iyonlaşma ihtimalinin zamanla değişimi. Kesikli-çizgi yalnızca tek-renk kullanılan durumdur. Siyah-katı çizgi ise, temel alana ikinci bir renk ($I_2=10^{12}\text{W/cm}^2$) eklenerek elde edilmiştir. Temel alanın dalgaboyu ve şiddeti, sırasıyla, 800nm ve $I_0=5\times 10^{13}\text{W/cm}^2$ 'dir. İkinci rengin dalgaboyu ise 114nm alınmıştır.

Ek. D: İki-renkli lazer alanı ile etkileşen Ne, Ar ve Xe atomlarından elde edilen HHG sprektrumları. Siyah-çizgi yalnızca tek-renk (temel alan) kullanılan durumdur. kırmızı çizgi ise, temel alana ikinci bir renk ($I_2=10^{12}\text{W/cm}^2$) eklenerek elde edilmiştir. Temel alanın şiddeti $I_0=5\times 10^{13}\text{W/cm}^2$ 'dir.

Ek. A

Temel Büyüklükler Tablosu

Fiziksel Nicelik	Sembol	Atomik Birim	MKS
Bohr yarıçapı	a_0	1	$5.29 \times 10^{-11} \text{ m}$
Elektron yükü	e	1	$1.6 \times 10^{-19} \text{ C}$
İnd. Plank Sabiti	$\hbar$	1	$1.05 \times 10^{-34} \text{ Js}$
Işık hızı	c	137	$3 \times 10^8 \text{ m/s}$
Rydberg sabiti	R_y	0.5	13.6 eV
Elektron kütlesi	m_e	1	$9.11 \times 10^{-31} \text{ kg}$

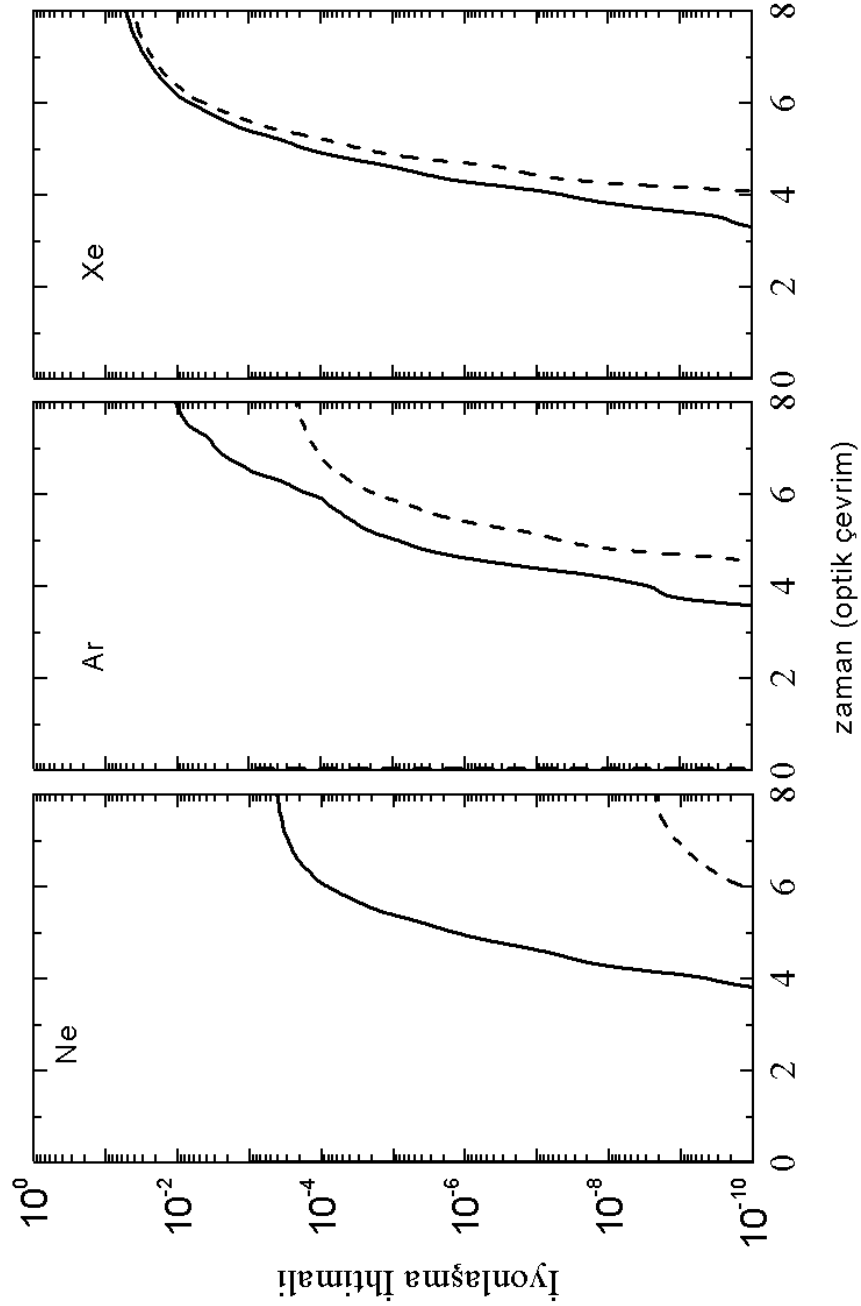
Ek. B

Atom Birim (au) Sistemi Tablosu

Fiziksel Nicelik	formül	
Uzunluk	a_0	$5.29 \times 10^{-11} \text{ m}$
Yük	e	$1.6 \times 10^{-19} \text{ C}$
Açısal Momentum	$\hbar$	$1.05 \times 10^{-34} \text{ J s}$
Enerji	e^2 / a_0	2Ry
Kütle	m_e	$9.11 \times 10^{-31} \text{ kg}$
Hız	$v_0 = \alpha c$	$2.19 \times 10^6 \text{ m/s}$
Zaman	a_0 / v_0	24.2 as
Elektrik alan genliği	$\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e}{a_0^2}$	$5.14 \times 10^9 \text{ V/cm}$
Işık şiddeti	$\frac{1}{2} \frac{1}{\mu_0 c} \left(\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e}{a_0^2} \right)^2$	$3.51 \times 10^{16} \text{ W/cm}^2$

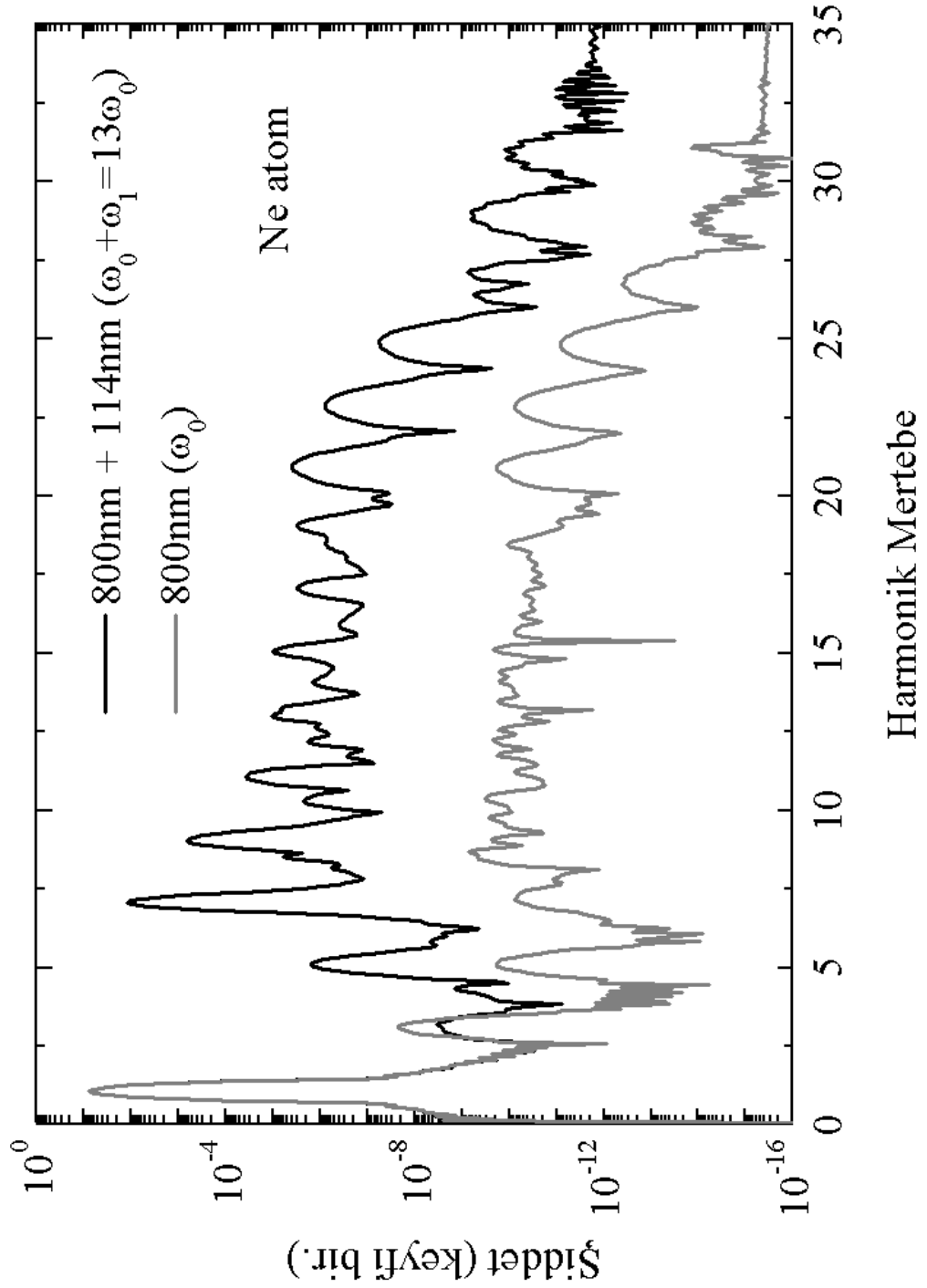
Ek. C

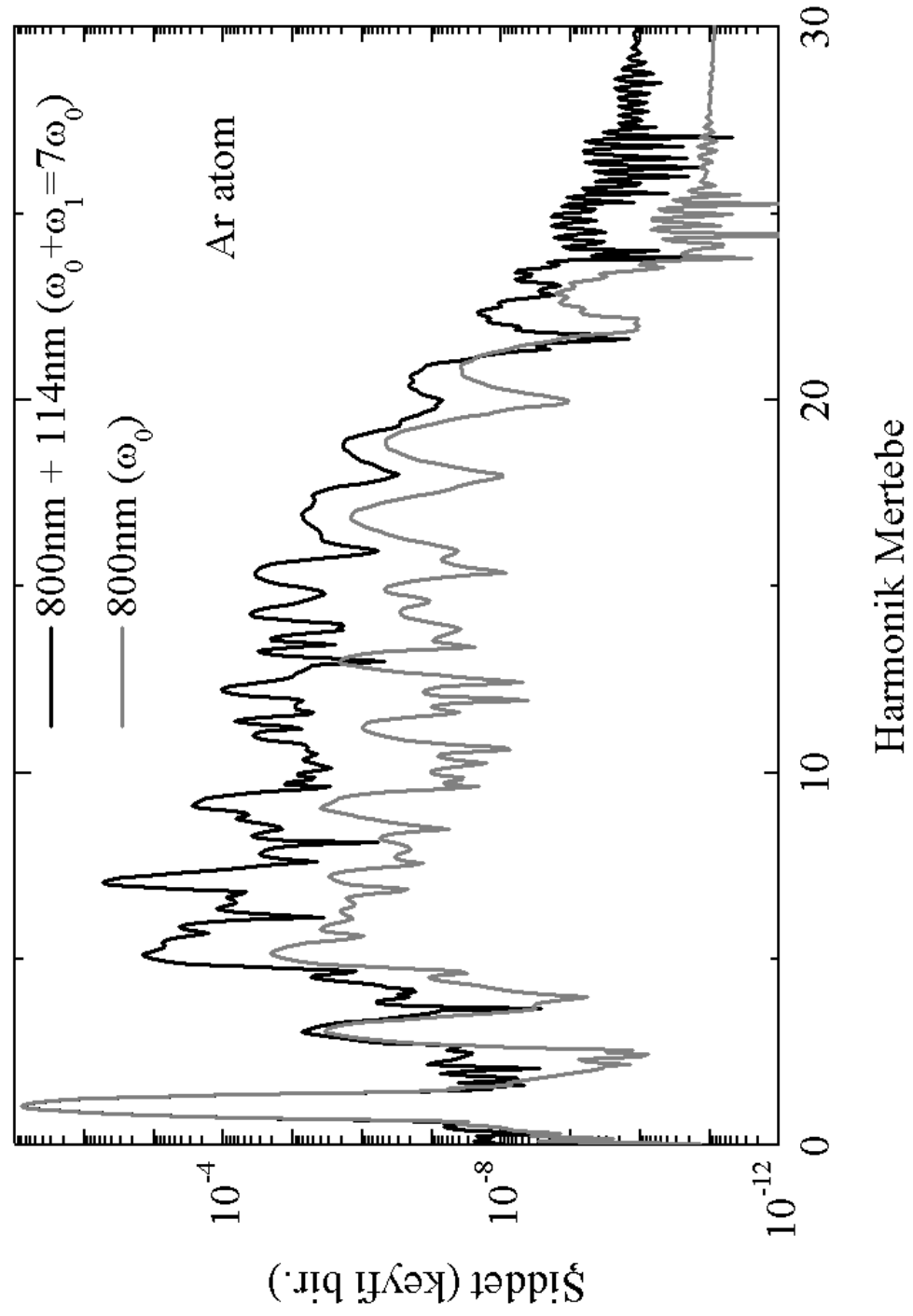
Şiddetli ve iki-renkli lazer alanı ile etkileşen Ne, Ar ve Xe atomlarının iyonlaşma ihtimalinin zamanla değişimi. Kesikli-çizgi yalnızca tek-renk kullanılan durumdur. Siyah-katı çizgi ise, temel alana ikinci bir renk ($I_2=10^{12}\text{W/cm}^2$) eklenerek elde edilmiştir. Temel alanın dalgaboyu ve şiddeti, sırasıyla, 800nm ve $I_0=5\times 10^{13}\text{W/cm}^2$ 'dir. İkinci rengin dalgaboyu ise 114nm alınmıştır.

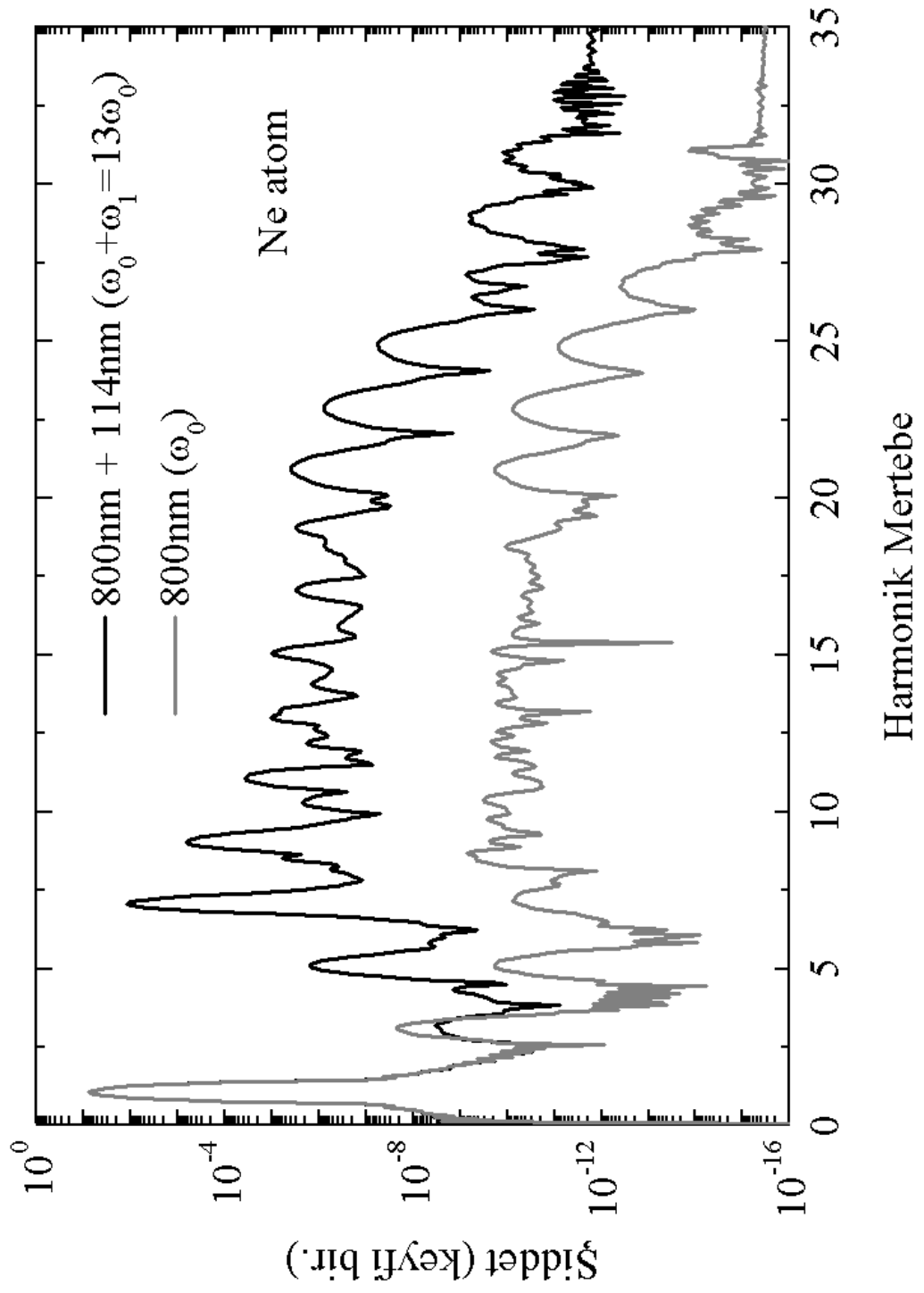


Ek. D

İki-renkli lazer alanı ile etkileşen Ne, Ar ve Xe atomlarından elde edilen HHG spektrumları. Siyah-çizgi yalnızca tek-renk (temel alan) kullanılan durumdur. kırmızı çizgi ise, temel alana ikinci bir renk ($I_2=10^{12}\text{W/cm}^2$) eklenerek elde edilmiştir. Temel alanın şiddeti $I_0=5\times 10^{13}\text{W/cm}^2$ dir.







ÖZGEÇMİŞ

05.09.1980’de Badwaldsee/Almanya’da doğdum. İlk, orta ve lise öğrenimimi İstanbul’da tamamladım. Haziran 2006 tarihinde Marmara Üniversitesi Fen-Bilimleri Enstitüsünden Fizik Bölümünden yüksek lisans derecesi ile mezun oldum. Ağustos 2007 tarihinde Marmara Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Fizik Bölümünde Araştırma Görevlisi olarak göreve başladım. Eylül 2006 tarihinde Marmara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik Doktora programına başladım. Bu süre zarfında sayın hocam Prof. Dr. Zikri ALTUN ile şu anda sunma aşamasına geldiğimiz Doktora tez çalışmamı tamamladım.

Haziran, 2012

İlhan YAVUZ