

**POTANSİYELİ BİLİNEN ATOM VEYA MOLEKÜLLERİN
FAZ-GENLİK METODUNA GÖRE REZONANSLARININ HESAPLANMASI**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Emin ÇENGELCİ

**Danışman
Yrd. Doç. Dr. Rıdvan ÜNAL
Yrd. Doç. Dr. Dilek KARAGÖZ**

FİZİK ANABİLİM DALI

EYLÜL 2008

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

POTANSİYELİ BİLİNER ATOM VEYA MOLEKÜLLERİN FAZ-GENLİK METODUNA GÖRE REZONANSLARININ HESAPLANMASI

AFYON KOCATEPE ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

FİZİK

Bu çalışmada sınır ve tınlaşım durumlarının her hangi bir tek boyutlu potansiyel için hesaplanmasında faz-genlik metodunu kullandık. Bu metot Milne metodu üzerine kurulu olup, tüm tınlaşım durumlarının enerji ve sürelerinin belirlenmesinde kullanılır. Bu metodun hassasiyeti sadece hesaplamadaki nümerik hassasiyetle sınırlıdır. Bu hesaplama için daha önce Sidky ve LeRoy tarafından geliştirilmiş olan program Fortran programlama diline uyarlanarak kullanılmıştır. Kullanılan program diğer hassas nümerik programlar kadar hassas sonuç vermesiyle birlikte kullanması çok daha kolaydır. Ancak burada LeRoy tarafından geliştirilen yazılım indirgenmiş kütlesi büyük olan durumlar için sonuç vermemektedir.

2008, 55 sayfa

Anahtar Kelimeler : Fortran, Faz, Genlik, Rezonans, Milne metodu

ABSTRACT

Master's Thesis

CALCULATING REZONANSES of ATOM or MOLECULES with KNOWN POTENTIALS BY WAY of PHASE-AMPLITUDE METHOD

Emin ÇENGELCİ

**AFYON KOCATEPE UNIVERSITY
INSTITUTE OF SCIENCE
PHYSICS**

Advisor : Assistant. Prof. Dr. Dilek KARAGÖZ

In this study, we have utilized phase-amplitude method to calculate boundary and rezonance states of atoms or molecules for one dimentional potentials. This method, which is based on Milne method, is used to find all rezonance energies and widths. The accuracy of this method is only limited with the accuracy of the numerical method used for the calculation. The code developed for this purpose (in Fortran programming language) yields calculated results as accurate as other accurate numerical softwares and yet is easier to use. But the Fortran code developed by Le Roy doesn't yield correct results when the molecule has high reduced-mass.

2008, 55 pages

Key Words: Fortran, Phase, amplitude, Resonance, Milne Method

TEŞEKKÜR

Bana bu tez alıőmasında daima yardımlarını esirgemeyen danışman hocam Yrd. Do. Dr. Rıdvan ÜNAL'a ve Yrd. Do. Dr. Dilek KARAGÖZ'e sonsuz teşekkür ederim.

Ayrıca programın çözümünde teknik bilgilerini benden esirgemeyen ağabeyim Ekrem ÇENGELCİ 'ye (Microsemi Corp., Senior System Engineer) de teşekkür ederim.

Tez çalıőmam ve hayatım boyunca bana destek olan aileme çok teşekkür ederim.

Emin ÇENGELCİ

İÇİNDEKİLER

ÖZET	i
ABSTRACT	ii
TEŞEKKÜR	iii
ŞEKİLLER DİZİNİ	vi
RESİMLER DİZİNİ	vii
ÇİZELGELER DİZİNİ	viii
1. GİRİŞ	1
2. BİR BOYUTLU POTENSİYELLERİN REZONANS ENERJİ VE SÜRESİNİ HESAPLAMAK İÇİN FAZ-GENLİK METODU	2
2.1 Faz – Genlik Metodu	3
2.2 Rezonans Pozisyonları ve Sürelerinin Belirlenmesi	10
2.3 Değiştirilmiş Milne'nin Uygulanması	12
2.4 Şekil Rezonanslar ve Dönen Ön-Ayrım Seviyeleri: Atom Çarpışmaları Zaman-Gecikme Fonksiyonları, ve $H_2(X^1\Sigma_g^+)$ 'nin Yarı-Sınırlı Seviye Özellikleri	15
2.5 Rezonans Enerjilerin ve Genişliklerinin Saçılma Teorisiyle Bulunması: Zaman Gecikme Fonksiyonu	15
2.5.1 Çarpışmalı Zaman Gecikme Fonksiyonu	16
2.6 Spektroskopik Rezonans Pozisyonları ve Genişlikleri: İç Genlik Fonksiyonu	23
2.6.1 Niteliğinin Tartışılması	23
2.6.2 Yörüngesel Rezonansların Yarı-klasik Davranışı	25
2.7 Temel Durum Moleküler Hidrojen İçin Mevcut Rezonans Enerji ve Genişliklerinin Hassasiyeti	26

3. ANALİZ ve HESAPLAMALAR	29
3.1. Level Programı	29
3.2. Program Değişkenlerinin Tanımları	35
4. BULGULAR	39
4.1. Programın Çalıştırılması	39
4.1.1. Girdi (Input) Dosyası	39
4.1.2. Program Çıktısı	43
5. SONUÇLAR VE TARTIŞMA	52
KAYNAKLAR	56

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil		Sayfa No
Şekil 2.1	Ackermann ve Hogreve metodlarına göre, He_2^{2+} 'nin Nükleer arası potansiyeli.	9
Şekil 2.2	$^3He^4He^{2+}$ un, faz-genlik metoduyla bulunmuş rezonansları	11
Şekil 2.3	Tek temel durumlu H_2 potansiyel eğrisi tarafından belirlenen atom H+H çarpışmaları için çarpışmalı zaman gecikmeleri $\tau_d(E,J)$	18
Şekil 2.4	D+D çarpışmaları için çarpışmalı zaman gecikmeleri $\tau_d(E,J)$	19
Şekil 2.5	H+H çarpışmaları için, n=1 değeri ve n=4 değeri $\tau_d(E,J)$ için $\tau_d(E,J)$ fonksiyonları ile $IA^{(n)}(E,J)$ fonksiyonlarının karşılaştırması.	22
Şekil 2.6	Şekil-3'deki H+H çarpışmalarına ait $IA(E,J)$ ve $\tau_d(E,J)$ fonksiyonlarının karşılaştırılması	27
Şekil 4.1	$\nu = 13$ ve $J = 8$ olan H_2 molekülünün, çarpışmalı zaman gecikme fonksiyonu $\tau_d(E,J)$ nin çarpışma enerjisi (E) ye göre değişimi.	49
Şekil 4.2	$\nu = 13$ ve $J = 8$ olan H_2 molekülünün, çarpışmalı zaman gecikme fonksiyonu $\tau_d(E,J)$ nin çarpışma enerjisi (E) ye göre değişimi.	50
Şekil 4.3	$\nu = 14$ ve $J = 5$ olan H_2 molekülünün, çarpışmalı zaman gecikme fonksiyonu $\tau_d(E,J)$ nin çarpışma enerjisi (E) ye göre değişimi.	50
Şekil 4.4	$\nu = 14$ ve $J = 6$ olan H_2 molekülünün, çarpışmalı zaman gecikme fonksiyonu $\tau_d(E,J)$ nin çarpışma enerjisi (E) ye göre değişimi.	51

RESİMLER DİZİNİ

Resim		Sayfa No
Resim 4.1	Sabit bir faz değerine göre enerjideki kayma miktarını göstermektedir. Burada sabit faz değeri 38 dir.	43
Resim 4.2	Sabit bir faz değerine göre enerjideki kayma miktarını göstermektedir. Burada sabit faz değeri 37 dir.	44
Resim 4.3	Sabit bir faz değerine göre enerjideki kayma miktarını göstermektedir. Burada sabit faz değeri 14 dür.	45
Resim 4.4	Sabit bir faz değerine göre enerjideki kayma miktarını göstermektedir. Burada sabit faz değeri 13 dir.	46
Resim 4.5	Sabit bir faz değerine göre enerjideki kayma miktarını göstermektedir. Burada sabit faz değeri 6 dir.	47
Resim 4.6	Sabit bir faz değerine göre enerjideki kayma miktarını göstermektedir. Burada sabit faz değeri 5 dir.	48

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge		Sayfa No
Çizelge 2	Farklı kriterlere göre H_2 rezonans enerjileri ve genişliklerinin hesaplanması	24
Çizelge 5	Faz-genlik metoduna, genlik metoduna, faz-kaydırma metoduna ve WKB metoduna göre hesaplanmış ${}^3He^4He^{2+}$ için rezonans enerjileri ve süreleri.	53

ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler:

Adı Soyadı: **Emin ÇENGELCİ**
Doğum tarihi: 05/03/1979
Doğum yeri: AFYONKARAHİSAR
Milliyet: T.C.
Askerlik durumu: Tecil (Yüksek Lisanstan dolayı)
Adresi: 2. Mecidiye mah. 1. Ara Sok. No:10 Afyonkarahisar
Telefon 0-505-478 47 95 0-272-213 25 25
E-mail emincengelci@gmail.com

Eğitim:

İlkokul Sahipata İlköğretim Okulu (1986-1990)
Ortaokul Şemsettin Karahisar İlköğretim Okulu (1990-1993)
Lise Afyon Lisesi(1993-1996)
Üniversite Yıldız Teknik Üniversitesi, Bilgisayar Programcılığı (1997-1999)
Ege Üniversitesi, Fen Fakültesi, Fizik Bölümü (1999-2005)
Yüksek lisans Bitirme tezi: Kristaller ve Fiziksel Özelliklerinin İncelenmesi
Afyon Kocatepe Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Fizik ABD.
(2005-2008) (Tez aşaması)

1. GİRİŞ

Fizikte, tek boyutlu potansiyeller kuantum modelleme sistemlerinde sık kullanılırlar. Buna örnek alfa bozunumu, nano-yapılar, alan iyonlaşması, moleküler iyon ayrışımı gibi. Eğer potansiyel karmaşıksa veya indirgenmiş kütle büyükse ya da tünelleme önemliyse, bu gibi basitleştirilmiş modellerin çözümü zor olabilir. Bu yüzden, genelde yarı-klasik yaklaşımlar kullanılır. Tek boyutlu potansiyellerin enerji seviyelerinin bulunmasında, böyle bir yaklaşıklık yeterlidir, ama yarı-kararlı durumların ömrüyle ilgilenilmesi durumunda (ki bu tünelleme vasıtasıyla azalır), yarı-klasik metot fazlasıyla hata payı içerebilir. Nümerik olarak tam sonuç veren metotlar mevcuttur, ama bu metotların temelde uygulanması kolay değildir. Sebebi şu şekilde açıklanabilir; dar tınlaşımın araştırılması ve bulunması bu araştırmaların otomatik kriterlerinin tanımlanmasının da getirdiği ek bir zorlukla, uzun süre alır. Ayrıca, metotların çoğunluğu Schrödinger denkleminin doğrudan integrali üzerine dayalıdır. Dalga denkleminde çok sayıda düğüm noktası ya da yüksek potansiyel engellerden kaynaklanan kuvvetli üssel bir büyüme mevcutsa tınlaşımın bulunması nümerik olarak zordur. Yaygınca kullanılan yarı-klasik programların yerine geçebilecek kullanımı kolay ve hassas program gereksiniminden dolayı, Milne faz-genlik metodunun geliştirilmesi suretiyle yeni ve genel amaçlı bir program yapılmıştır [Emil Y. Sidky and Itzik Ben-Itzhak]. Bu çalışmada Milne faz-genlik metodu ile LeRoy Saçılma Teorisi metodu karşılaştırılmıştır.

2. BİR BOYUTLU POTANSİYELLERİN REZONANS ENERJİ VE SÜRESİNİ HESAPLAMAK İÇİN FAZ-GENLİK METODU

Yerel minimumu olan bir boyutlu potansiyellerde tınlaşımalar birçok alanlarda görülebilir. Örneğin, α sönümündeki tünelleme oranı birçok temel kuantum mekaniği derslerinde ele alınmıştır. Güçlü elektrostatik alana maruz kalan atom ve moleküllerin alan iyonlaşması bir başka örnektir. Molekül ve moleküler iyonların tünelleme sonucu azalan yarı kararlı durumları vardır.

$$\int_a^b (\sqrt{V(r) - E}) dr \quad (2.1)$$

integraldeki exponansiyel bağımlılıktan dolayı, tünelleme oranı potansiyel enerjinin hesabında çok hassastır; integralde a ve b $V(r)$ 'nin potansiyel engellerinin her iki tarafındaki klasik dönme noktalarıdır. Bu yüzden, tınlaşım sürelerinin ve frekanslarının ve ortalama yaşam süresinin ölçümü, az yada çok elektronlu sistemlerin moleküler yapılarının teorik analizlerinde uygulaması zorunlu bir testtir. Mesela Chen ve diğerlerinin tartıştığı gibi, WKB yaklaşığının bu iş için yeterince hassasiyette sonuç vermediği aşikârdır. Nümerik olarak tam sonuç veren metotlar mevcuttur; bunlardan bazıları, Babb ve Du tarafından sunulan genlik metodu, Chen (ve diğerleri) tarafından belirtilen faz kaydırma metodu, Gibson (ve diğerleri) tarafından geliştirilmiş WTK frekans teoremi üzerine kurulan bir metot gibi. Bu metotların temel zorluğu hepsinin de Schrödinger denkleminin direkt integrasyonuna dayalı olmasıdır. Son derece dar tınlaşımalarda, dalga denkleminin direkt çözümünde problem vardır; şöyle ki, bu durumda tınlaşımaya yeterince yakın olan enerjilerin bulunmasında iterasyona dayalı “vurma” (shooting) metodu kullanılır ki dalga fonksiyonunda kuvvetli bir ayrılma olmasın. Böylece, dar tınlaşımaların genlik, faz kaydırma ya da WTK metotlarıyla analiz edilmesi çok zaman alıcı bir işlemdir. Sonuç olarak, birçok durumda yarı klasik yaklaşım kullanılmıştır. Çoğunlukla, yarı kararlı potansiyel enerji eğrileriyle ve süreleriyle sınırlı titreşim durumlarının analizi için Le Roy tarafından geliştirilmiş bilgisayar programı kullanıldı. Eğer mümkün olan durumların tahmini isteniyorsa, bu program yeterlidir, eğer potansiyel enerji eğrilerinin hassasiyetinin anlaşılması ya da sönüme giden durumların belirlenmesi için sönüm oranı ölçümü kullanılmak isteniyorsa, daha yüksek hassasiyette hesaplama gereklidir.

Bu tezde, herhangi tek boyutlu potansiyelerde tınlışmaların ve sürelerinin bulunması için faz-genlik metodunu kullandık. Faz-genlik metodu dalga denkleminin her hangi bir enerji seviyesinde hassas çözümünü sağlar ve tınlışmaların bulunmasında basit bir yol önerir. Örnek olarak He_2^{2+} 'nin yarı kararlı elektronik temel durumu sunuldu; bunun temel nedeni diğer titreşim tınlışmaların hesapları bu moleküler iyon için mevcuttur. Ayrıca, moleküler iyonlar büyük indirgenmiş kütlelere sahip olduğundan, yarı kararlı durumlar çok uzun sürebilir ki bu durum tınlışım bulma programı için güzel bir testtir.

2.1. Faz – Genlik Metodu

Schrödinger denkleminin çözümündeki faz-genlik metotları dalga denkleminin temel osilasyonlu yapısının avantajını kullanır. Milne metodu yarı klasik WKB teorisiyle olan ilişkisinden dolayı özellikle ilginçtir. Schrödinger denklemi değişken dalga numarası cinsinden yazılırsa,

$$\frac{d^2\psi}{dr^2} + k^2(r)\psi = 0 \quad (2.2)$$

$$k^2(r) = 2 \cdot \mu \cdot [E - V(r)] \quad (2.3)$$

Milne yaklaşımı dalga fonksiyonunu değişken genliğin değişken faz'ın sinüsüyle çarpımıyla değiştirir.

$$\psi(r) = \sqrt{2 \cdot \mu / \pi \cdot \alpha(r)} \cdot \sin(\phi(r)) \quad (2.4)$$

burada μ tek parçalı sistemler için atom yapılarının kütlesi yada çift yapıli sistemlerde indirgenmiş kütlelerdir, E ise a.u cinsinden toplam enerji, $V(r)$ ise potansiyel enerjidir. α ve ϕ reel sayılardır ve α her zaman pozitifdir. ψ 'nin denklem (2.2) ve denklem (2.3)'de yerine konmasıyla α ve ϕ 'nin denklemleri aşağıdaki gibi bulunur.

$$\frac{d^2\alpha}{dr^2} + k^2(r) \cdot \alpha = \frac{1}{\alpha^3} \quad (2.5)$$

$$\frac{d\phi}{dr} = \frac{1}{\alpha^2} \quad (2.6)$$

Denklem (2.5) ve (2.6)'nın nümerik çözümlerde denklem (2.2) ve (2.3)'e olan avantajı şudur: α ve ϕ değişkenleri birçok dalga boyunu içine alan bölgeler boyunca tek yönlü değişir (yani inişli-çıkışlı değişim göstermez). Genlik α ve faz ϕ 'nin düzgünlüğünü (ani değişimler içermediğini) anlamak için, (2.5) ve (2.6)'deki integraller potansiyelin yerel minimumu r_o da başlamalıdır ve ilk değerler WKB yaklaşıklığıyla hesaplanmalıdır.

$$\phi(r_o) = 0 \quad (2.7)$$

$$\alpha(r_o) = \sqrt{1/d\phi/dr} \Big|_{r=r_o} = [k(r_o)]^{-1/2} \quad (2.8)$$

$$\alpha'(r_o) = d(k(r)^{-1/2})/dr \Big|_{r=r_o} \quad (2.9)$$

İlk koşul rastgeledir, çünkü faz eğrisine eklenen herhangi bir sabit sayı geçerli bir çözüm üretir. Denklemler (2.5) ve (2.6) yaklaşıklık yapılmadan çözüldüğü için, (2.8) ve (2.9)'deki ilk koşullar WKB teorisine göre bulunmalarına rağmen nümerik olarak tam çözüm sağlarlar. α ve ϕ 'nin düzgünlüğünü koruduğu bölge (domen) sadece $V(r)$ 'daki en yakın potansiyel engele kadar uzanır; örneğin H.J. Korsch and H. Laurent'in çift kuyu örneğine bakılabilir: bu örnekte ilk kuyuda α ve ϕ düzgün bir değişiklik göstermelerine karşılık, ikinci kuyuda osilasyonlu bir grafik çizmişlerdir. Böylece, F. Robicheaux ve S.Y. Lee and J.C. Light'da verilen yaklaşım adapte edilmiş olunuyor: bu makaleler $V(r)$ 'in domenini değişik bölgelere ayırmış ve tüm r için bir dalga fonksiyonu elde etmek için cebirsel olarak eşleştirilmişlerdir. Bir diğer önemli nokta da şudur:

Denklem (2.6) ile beraber denklem (2.4)'deki katsayı dalga fonksiyonunun enerji normalizasyonunu gerçekleştirmektedir. Faz-genlik metodundaki normalizasyon tartışması için U. Fano and A.R.P. Rau makalesine bakınız.

Milne faz-genlik metodu çoğunlukla sınırlı durumların bulunması için kullanıldı. Faz ve genlik fonksiyonları herhangi bir enerji için kolayca bulunabilir ve sınırlı durum için gerekli şart şu şekildedir.

$$\phi(r_f) - \phi(r_i) = n \cdot \pi \quad (2.10)$$

Burada r_i ve r_f noktaları klasik izinli bölgenin her iki tarafındaki klasik yasaklı bölgenin epeyce içine doğru seçilmiştir. Denklem (2.10)'un geçerliliği şu sebeptendir ki sınırlı bir durum için dalga fonksiyonu r_i ve r_f 'de sıfır olmamalıdır ve Milne metodunda dalga fonksiyonunun sıfır olması için tek şart ϕ 'nin π 'nin tam katı olmasıyla mümkündür (çünkü $\alpha > 0$). Dalga fonksiyonunun klasik yasaklı bölgelerde bulunmasının istendiği durumlarda, Milne metodunun eksikliği ortaya çıkar. $k^2 < 0$ olması durumunda, genlik α eksponansiyel olarak artar. Dolayısıyla, tünellemenin önemli olduğu problemlerin çözümünde faz-genlik metodunu uygulamak Schrödinger denkleminin direkt olarak integralini almaktan daha avantajlı değildir.

Düzeltilmelerle beraber, Milne faz-genlik metodu pozitif ve negatif k^2 bölge uygulamaları için adapte edilebilir; böylece metot tüm tek-boyutlu problemler için uygulanabilir. Dalga denklemini faz ve genliğin logaritması cinsinden yazarak, klasik yasak bölgelerdeki diverjans'tan kaynaklanan zorluklar kaldırılabilir. Dalga denklemini şu şekilde yazarak,

$$\psi = \sqrt{2 \cdot \mu / \pi} \exp(\gamma(r)) \cdot \sin(\phi(r)) \quad (2.11)$$

faz-genlik denklemleri şu şekle gelir.

$$\frac{d^2\gamma}{dr^2} + \left(\frac{d\gamma}{dr}\right)^2 - \left(\frac{d\phi}{dr}\right)^2 + k^2(r) = 0 \quad (2.12)$$

$$\frac{d\phi}{dr} = \exp(-2 \cdot \gamma) \quad (2.13)$$

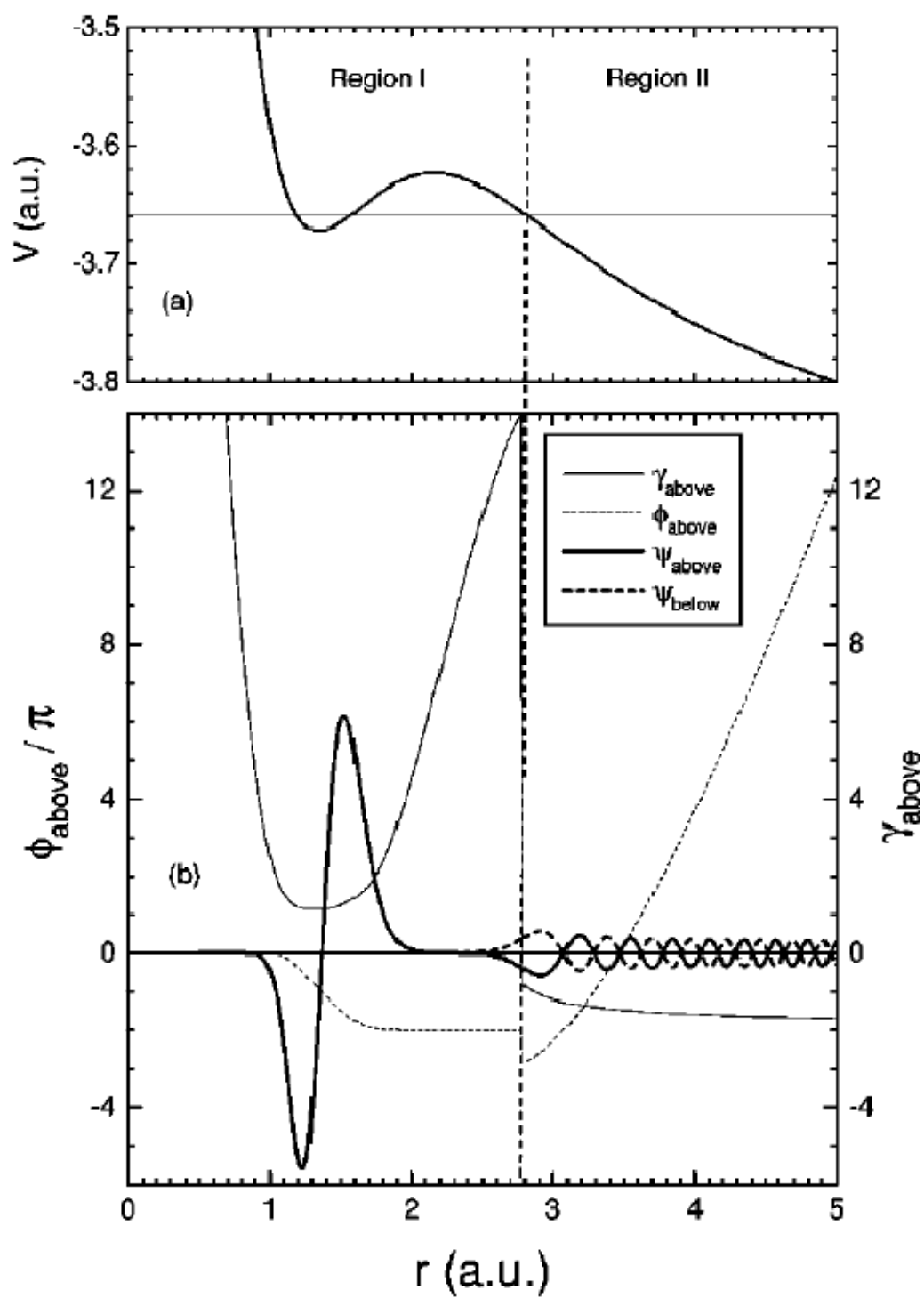
(2.12) ve (2.13) denklemleri yeni değil. Dalganın analiz edildiği birçok yerde bu denklemler geçer, H. Goldstein makalesine bakınız. Burada yeni olan Şey, F. Robicheaux – H.J. Korsch and H. Laurent makaleleri yardımıyla pratik sayısal (nümerik) bir araç haline getirilen faz-genlik metodunu potansiyel engeli etkili bir Şekilde özebilecek Şekle getirmiş olmaktadır.

Schrödinger denklemlerinin özümü, F. Robicheaux – S.Y. Lee and J.C. Light makalelerindeki gibidir ki burada çözümün istendiği bölge bir “klasik izin verilen bölge” içeren parçalara bölünmüştür. Sadece iki integral bölgesinden oluŐan genel bir örnek Şekil 2.1.(a)’da verilmiştir. γ ’nın $r = 0$ ve 2.7 a.u. civarındaki değerine dikkat; standart Milne yaklaŐımında $\alpha = \exp(\gamma)$ ifadesi klasik yasaklı bölgelerde hızla çok yüksek değerlere çıkar. Negatif kinetik enerji bölgeleri için değiştirilmiş Milne yaklaşımı logaritma-türev metoduna benzerdir ki burada $y = \psi' / \psi$ fonksiyonu çözülür. Klasik yasaklı bölgelerde Milne fazı sabittir, yani $y = \gamma'$. Kinetik enerjinin pozitif olduğu durumlarda logaritma-türev metodu kullanılmaz. Şekil 2.1.(b)’de γ ve ϕ fonksiyonları $r > 2.7$ için ani değişiklik göstermezken dalga denkleminin y ’sinin logaritma-türevi dalga fonksiyonu ψ ’nin düğümlerinde ayrılma gösterir.

γ ve ϕ ’deki süreksizlik r ’nin iki parçasındaki y ve ϕ ’nin başlangıç Őartlarının farklılıklarından kaynaklanır: bölge I’deki integrasyon $r \sim 1.4$ a.u. daki WKB değerlerinde baŐlarken, bölge II’deki integrasyon $r = 5$ a.u.’daki WKB değerlerinden baŐlamıştır. Çözümlerin eŐleŐtirilmesi bölge I’deki faz değerinden (ki $\psi(0) = 0$ Őartından dolayı sabittir ve $\phi(0) = 0$) ve bölge II’deki genlik’ten yararlanılarak yapılmıştır (bölge II’deki genlik deęiŐtirilemez çünkü dıŐa ait çözüm enerjinin normalize edilmiş Őekliyle kalmalıdır) Bu, iki parametrenin deęiŐtirilebilmesini ve böylece dalga fonksiyonu ve

türevini bölge I'den II'ye geçişte sürekli olmasını mümkün kılar: γ 'ya bölge I'de eklenen bir sabit ve ϕ 'ye bölge II'de eklenen bir başka sabit. Şunu belirtmek lazım ki sadece bir klasik dönüş noktasında eşleştirmek gerekir, çünkü γ ve ϕ iç klasik dönüş noktasından geçerken sonludur ve ani değişiklik göstermez.

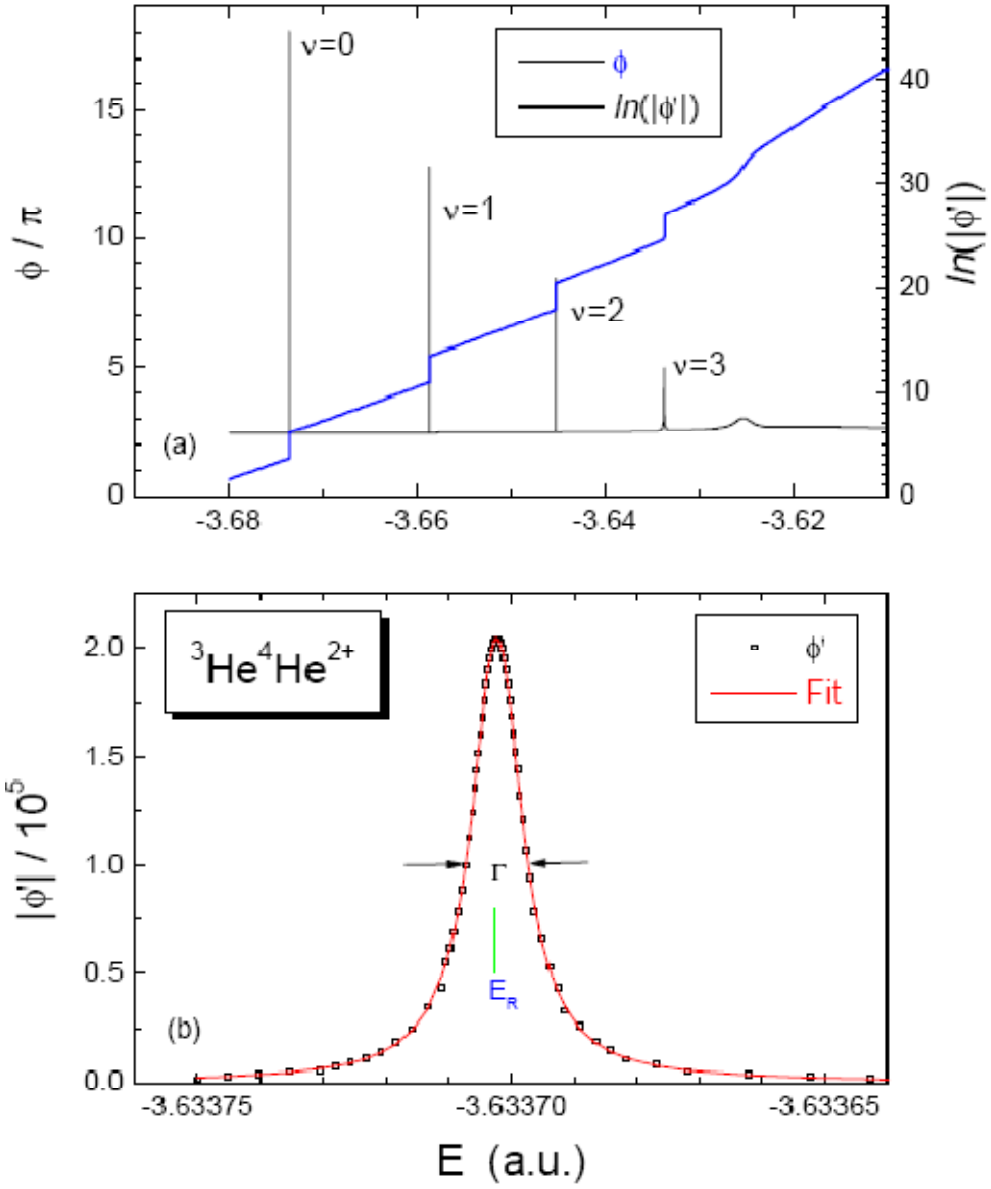
Şekil 2.1.(a) Ackermann ve Hogueve metotlarına göre, He_2^{2+} 'nin Nükleer arası potansiyeli. ${}^3He^4He^{2+}$ 'ye karşılık gelen indirgenmiş kütle $\mu=3134,3$ a.u. alınmıştır. Düz yatay çizgi $\nu=1$ titreşim durumunun enerjisini gösterir. Dikey kesikli çizgi integrasyon bölgeleri arasındaki sınırı işaretler. **(b)** $E=-3,658\ 682\ 802$ a.u. değerindeki dalga fonksiyonu ψ_{above} (kalın sürekli çizgi), genlik γ_{above} 'in logaritması (ince kesiksiz çizgi), faz ϕ_{above} (ince kesikli çizgi). ψ_{above} 'in enerjisi, $E_{\nu=1}=-3,658\ 682\ 802\ 611\ 823$ a.u. değerindeki tınlaşım'ın biraz üzerinde seçilmiştir. $E=-3,658\ 682\ 803\ 223\ 646$ a.u. deki dalga fonksiyonu ψ_{below} , $E_{\nu=1}$ 'den aynı uzaklıkta ama aşağıda seçilmiştir (kalın kesikli çizgi). Dalga fonksiyonunun normalizasyonu, faz ve genliğin logaritması ile aynı şekil üzerinde çizilebilecek şekilde seçilmiştir.



2.2. Rezonans Pozisyonları ve Sürelerinin Belirlenmesi

Değiştirilmiş Milne metodu tınlaşımın bulunması için çok uygun bir metottur. Hareketsiz durumda, bir tınlaşım (rezonans) klasik sınırlı bölgenin sınır durumlarının civarında oluşur. Enerji tınlaşımının altından üstüne geçerken, potansiyel engeldeki dalga fonksiyonunda ani değişiklikler olur (tınlaşımın altında, engeldeki dalga fonksiyonu hiperbolik kosinüs fonksiyonuna benzer ve tınlaşımı geçerken engelde ani bir hiperbolik sinüs fonksiyonuna geçiş olur). Şekil 2.1.(b)'de, Şekil 2.1.(a)'daki potansiyelin $v=1$ tınlaşımının her iki tarafındaki dalga fonksiyonları gösterilmiştir. Görülüyor ki dalga fonksiyonu ψ_{above} , ψ_{below} 'dan π kadar kaymıştır. Dalga fonksiyonundaki ani değişim Milne'nin enerji üzerine olan faz bağımlılığında da gözükmektedir.

Tınlaşım konumları Z. Chen, I. Ben-Itzhak makalesinde sunulan faz-kaydırma metodu gibi bulunur. Önce sınırlı bölgenin engelinin diğer tarafında r_{out} noktası seçilir, ve Milne fazının enerjiye göre eğrisi çizilir. Enerjinin tınlaşım bölgesinden geçmesi Milne fazında π kadar ani değişimlere sebep olur. Bu durum Korsch ve Laurent'in sunduğu çift-kuyu probleminde görülmüştür. Şekil 2.2.(a)'da $r_{out} = 5$ ve enerjinin $-3,68$ a.u.



Şekil 2.2.(a) ${}^3\text{He}{}^4\text{He}^{2+}$ un, faz-genlik metoduyla bulunmuş tınlaşmaları. **Üst şekil:** Enerjinin fonksiyonu olarak, faz ve türevlerinin doğal logaritmaları. Tınlaşmalar, fazlarda π 'nin kaymasıyla ilişkilendirilmiş ve türevlerinin doğal logaritmasında ise tepe değerleriyle ilişkilendirilmiştir. **(b) Alt şekil:** $v=3$ için, ϕ' in tepe değerinin şekli. Lorentzian + sabiti tepe değerlerinin üzerine uygun bir şekilde oturuyor.

ile -3,60 a.u. aralığına karşılık gelen Milne fazı gösterilmiştir. π miktarındaki ani kaymalar tınlaşmaları göstermektedir. Şekil 2.2.(b)'de $\nu=3$ tınlaşımı için gösterilen Milne fazının enerjiye göre türevi, $\partial\phi(r_{out}, E)/\partial E$, standart “Breit-Wigner artı sabit” formuna uymaktadır.

$$\frac{\partial\phi(r_{out}, E)}{\partial E} = \frac{\Gamma/2}{(E - E_R)^2 + (\Gamma/2)^2} + C \quad (2.14)$$

Γ ve E_R sırasıyla tınlaşım süresi ve enerjisidir, ve C geri plan faz'ının türevidir. $\phi(r_{out}, E)$ ve $\partial\phi(r_{out}, E)/\partial E$ zaten nümerik olarak hesaplanmıştır, böylece değiştirilmiş Milne metoduna göre tınlaşım bulunması otomatikleştirmeye çok uygundur.

2.3. Değiştirilmiş Milne'nin Uygulanması

Yukarıdaki anlatılan prensiplere binaen, bir-boyutlu Schrödinger denklemini her potansiyel için çözen, verilen bir enerji aralığında sınır durumlarını ve tınlaşmaları bulan bir bilgisayar programı geliştirildi. Programa girilmesi gereken parametreler şunlardır: indirgenmiş kütle μ , dalga fonksiyonu istenen değerdeki enerji E_{wave} , tınlaşımın ve sınırlı durumların arandığı aralığı gösteren minimum ve maksimum enerji sınırları E_{min} and E_{max} , merkezkaç potansiyelinin gerekmesi durumunda açıl momentum kuantum numarası “ l ” (eğer merkezkaç engeli istenmiyorsa, “ l ” değeri 0 olarak alınır), ve potansiyelleri tarif eden r_i ve V_i değerleri. Bu parametrelerin girilmesiyle, program otomatik olarak tınlaşım enerjilerini ve sürelerini, sınırlı durum enerjilerini aşağıda açıklanan prosedüre göre hesaplar.

Faz-genlik metodunun esasları aşağıda açıklanmıştır. Bunun iki önemli noktası (i) (2.12) ve (2.13)'deki değiştirilmiş Milne denklemlerinin nasıl çözüleceği ve (ii) tınlaşım ve sınırlı durumların nasıl bulunacağı.

Programın ana kısmı, yukarıdaki parametreler yardımıyla değiştirilmiş Milne parametreleri olan $\gamma(r, E)$ ve $\phi(r, E)$ 'i potansiyelin belirtildiği $[r_{min}, r_{max}]$ aralığında

hesaplıyor. Potansiyel verisinin ara değerleri L.H. Andersen makalesindeki üçüncü derece spline algoritması yardımıyla merkezkaç potansiyeli $l(l+1)/(2 \cdot \mu \cdot r^2)$ 'in eklenmesinden sonra hesaplanıyor. Potansiyele binaen, değiştirilmiş Milne denkleminin integrasyonunun yapılacağı domen (bölge) farklı bölgelere bölünür. Bir önceki bölümde tartışıldığı gibi, ilk önce eşleştirilen noktalar tüm bariyerler için sağ el klasik dönüş noktasına yerleştiriliyor. İkinci olarak, eğer partikül (parçacık) maksimumu klasik izin verilen bölgedeysen, eşleştirilen noktalar potansiyel enerjinin yerel maksimumunda seçilir. J. Korsch and H. Laurent'deki çift-kuyu örneğinde görüldüğü gibi, $\gamma(r, E)$ 'in osilasyonları önlemek için ikinci bir bölmeye ihtiyaç duyulur. J. Korsch ve H. Laurent'deki örnekte, $\alpha(r, E)$ 'daki [yada $\gamma(r, E)$] osilasyonlar, kuyular arasında yerel maksimumun altında bir enerji seviyesinde olur, ama yerel maksimumun biraz üst seviyesindeki enerji seviyelerinde de osilasyonlar mevcuttur. (2.12) ve (2.13)'ün integrasyonu için gerekli olan başlama noktası r_o , her bir parça için potansiyel minimumda seçilir. $\phi(r_o, E)$ için ilk değer gelişi güzel bir şekilde sıfır alınır, ve $\gamma(r_o, E)$ ve $[\partial\gamma(r, E)/\partial r]_{r=r_o}$ 'in ilk değerleri WKB yaklaşımı ile bulunur. Yarı-klasik metodun başlangıç şartlarını sağlamasına rağmen, bulunan integrasyon değeri nümerik olarak tam sonuçtur; yarı-klasik ilk değerler osilasyonsuz genlik fonksiyonu sağlamak için gereklidir. Genlik ve faz fonksiyonlarının osilasyonsuz olması, değiştirilmiş Milne fonksiyonlarının integrasyonu için uygundur. İlk şartların WKB değerlerinden farklı olması yine aynı dalga denkleminin sonuçlanır ve tınlaşım parametrelerinin hesabını değiştirmez. (2.12) ve (2.13)'ün nümerik hesabı sabit adım büyüklüğünde Runge-Kutta algoritması ile hesaplanmıştır (W.H. Press, S.A. Teukolsky). Çözümler tüm bölgeler için eşleştirildikten sonra, faz fonksiyonu $\phi(r, E)$ 'e en soldaki r_{min} değerinin fazını sıfır yapmak için bir sabit eklenir. Bu, genelde $r = 0$ 'da bir bariyer olan küresel koordinatlardaki problemlerde kolaylık sağlar. Dalga denkleminin diğer matematiksel çözümleri faz denkleminin bir sabit eklenmesiyle bulunur.

E_{min} ve E_{max} arasındaki tüm tınlaşım sınır durumlarını bulmak için, en sağ noktadaki faz fonksiyonu $\phi(r_{max}, E)$ enerji E 'nin fonksiyonu olarak irdelenir. (r_{out} maksimum r değeri olan r_{max} olarak alınır). Tınlaşımın bulunması $\phi(r_{max}, E)$ 'nin enerji E 'nin monotonik fonksiyonu olması yardımıyla bulunur. E_{min} ve E_{max} arasındaki tüm tınlaşımın

bulunmasından emin olmak için, $\phi(r_{\max}, E)$ fonksiyonu, kesikli enerji noktaları grubu olarak hesaplanır, öyle ki yan yana olan iki noktanın faz farkları $\pi/40$ 'dan küçüktür (yani noktalar bu kritere göre seçilir), böylece π büyüklüğündeki sıçramalar yeterince çözünürlükte bulunabilir. $\phi(r_{\max}, E)$ 'i hesapladıktan sonra, fazın E'ye göre türevi $\partial\phi(r_{\max}, E)/\partial E$ hesaplanır. Fazın enerjiye göre türevindeki yerel maksimumlar tınlaşım tepeleri olmuş olur. Tınlaşım genişliği, (2.14)'deki Breit-Wigner çizgi şekli kabulü ile bulunur. Sınırlı durumları bulmak için, $\phi(r_{\max}, E)$ 'nin π 'nin n katları olduğu değerler için enerjiler bulunur, ($\phi(r_{\min}, E) \equiv 0$ olduğunu hatırla). Eğer potansiyelin klasik izinli bölgesi $[r_{\min}, r_{\max}]$ aralığı ile sınırlı ise, bu durumda $\phi(r_{\max}, E) = n \cdot \pi$ 'i sağlayan enerji değerleri sınır-durum enerjileri olarak yorumlanır.

Tınlaşımın asıl bulunması tamamen otomatik değildir, fakat faz-genlik programı verilen enerji aralığındaki tüm gerçek tınlaşımın bulunması için gerekli bilgiyi verir. Tınlaşım aramasının çıkışı şunların bulunduğu bir ön listeden oluşur: tınlaşım süreleriyle beraber tınlaşım tepeleri, enerjinin fonksiyonu olarak Milne fazı $\phi(r_{\max}, E)$, fazın enerjiye göre türevi $\partial\phi(r_{\max}, E)/\partial E$, ve ön tınlaşım listesindeki tüm enerji değerlerinde hesaplanmış dalga fonksiyonları. Ön liste için, program $\partial\phi(r_{\max}, E)/\partial E$ 'deki tüm tepeleri tınlaşım olarak kabul eder. Bununla birlikte, bir sonraki bölümde görüleceği gibi, Milne fazının enerjiye göre türevindeki tepeleri yükselten Breit-Wigner tınlaşımını yanında başka özellikler de vardır. Böylece, bir tınlaşım tepesini doğru olarak bulmak için üç kriterin sağlanması gerekir: (i) fazın türevindeki tepe Breit-Wigner formunda olması gerekir, denklem (2.14)'e bakınız (ii) faz fonksiyonunun tınlaşımın enerji aralığında π kadar sıçrama yapması gerekir, (iii) tahmin edilen tınlaşım enerjideki dalga fonksiyonu, potansiyel enerji eğrisinin klasik sınır bölgesi içinde kuvvetlice tepe yapması gerekir. Faz-genlik programı tarafından bulunan tınlaşım için bu üç şartın kontrol edilmesi, diğer metotlardaki karşılıklı tınlaşım bulunmasına nazaran daha kolaydır. Tınlaşım ve sınır durum bulunmasının nasıl yapıldığı, bir sonraki bölümde He_2^{2+} molekül iyonu üzerinde gösterilmiştir.

2.4. Şekil Rezonanslar ve Dönen Ön-Ayrım Seviyeleri: Atom Çarpışmaları Zaman-Gecikme Fonksiyonları, ve $H_2(X^1\Sigma_g^+)$ 'nin Yarı-Sınırlı Seviye Özellikleri

Uzun ömürlü yarı-sınırlı durumların ya da dönen tınlaşımın, gazların “virial” ve taşınma özellikleri ve kimyasal reaksiyon oranları üzerindeki etkileri artık çoğu kişi tarafından kabul edilmiştir. Herhangi bir çarpışan atom çiftinin bir çeşit karakteristik ömürle geçici olarak sınırlı olmasına rağmen, bu makalede şu göz önünde bulundurulan şey, etkin etkileşim potansiyelin içindeki minimum ve maksimumun aynı anda bulunmasından kaynaklanan yarı-kararlı seviyelerin sadece (ya da tamamen) kuantum oluşumudur. Bu seviyeler ayrık titreşimsel-dönen “diatom”sal seviyelere tekabül eder ki bu seviyeler bariyer tarafından tamamıyla sınırlıdır (eğer girilmesi ya da içine girilmesi imkansızsa).

Dönen (ya da “şekil”) tınlaşımın, prensip olarak moleküler ışın saçılması deneyinde gözlemlenebilir olmalarına rağmen, ışın teknolojisi henüz gerekli olan çözünürlüğü elde edecek seviyeye erişmemiştir. Diğer taraftan, “dönümsel ön ayrım seviyeleri” adı altında spektroskopcular bunları 40 yılı aşkın bir süredir çalışmaktadırlar. Bu deneylerde görülen yapı, sürekli dalga fonksiyonlarının potansiyel bariyer tarafından kuantumlanmasının ispatıdır. Bu çalışmada, her iki tip deneyde gözlemlenebilen parametreleri özellikleri araştırılmış ve küçük sistematik farklar belirtilmiştir. Ayrışımın sınırlayıcı eğrisiyle (LCD) merkezi bariyer maksimum konumu (LBM) arasındaki bağlantı araştırılmıştır.

Belli bir potansiyeldeki tınlaşım enerjileri ve genişliklerini hesaplamak için değişik bir çok prosedür verilmiştir; hızlı ve hassas yaklaşık algoritmalar verilmiştir. Tüm sonuçlar, Kolos ve Wolniewicz’de verilen “ab initio” “relativistik adiabatik” potansiyelini kullanarak, H_2 ve izotoplarının temel ($X^1\Sigma_g^+$) durumu için hesaplanması üzerinde gösterilmiştir. Küçük potansiyel düzeltmelerin etkisi de gösterilmiştir.

2.5. Rezonans Enerjilerin ve Genişliklerinin Saçılma Teorisiyle Bulunması: Zaman Gecikme Fonksiyonu

Bir tınlaşımın atomsal saçılım kesitinin enerji bağımlılığı içinde kendini belli etmesi, artan çarpışma enerjisi (E) ile açıl momentum kuantum numarası J ile kısmi dalga için

faz kaymasının ani büyümesinden kaynaklanır. Bununla birlikte, şu iyi biliniyor ki bu yapı temel faz kaymasına bağlı olarak çok değişik şekiller arz edebilir. Bu yüzden, bu gözlemlenebilir kesit yapıyı hassas tınlaşım enerjisi E ve tınlaşım genişliği Γ ile karakterize etmek zor olabilir. Diğer taraftan, bir tınlaşım her zaman uygun kısmi dalga faz kaymalarının fonksiyonuyla karakterize edilebilir. Breit-Wigner parametrelendirmesi ile izole olmuş bir tınlaşımın civarında,

$$\delta_J(E) = \beta_J(E) + \arctan[\Gamma/2 (E_r - E)] \quad (2.15)$$

Bura da $\beta_J(E)$ arka-plan faz kaymasıdır. Eğer $\beta_J(E)=0$ ise, tınlaşım genişliği Γ , kesitteki tınlaşım tepesinin (pikinin) yarı-maksimumdaki tüm-genişliğidir (FWHM). Etkin potansiyeldeki maksimumun çok altındaki enerjiler için, arka-plan fazın enerjiye olan bağımlılığı ihmal edilir seviyededir ve formül (2.16) da verilen faz kaymasının türevi $E=E_r$ 'de maksimumuna ulaşır (yani $2/\Gamma$).

$$d\delta_J(E)/dE = \Gamma/2 [(E_r - E)^2 + (\Gamma/2)^2] \quad (2.16)$$

Bununla birlikte, bariyer maksimumun civarındaki (altında yada üstünde) geniş tınlaşım için, tınlaşım enerjisinin tek bir anlamı yoktur. Burada $\beta_J(E)$ ayırık negatif bir eğime sahiptir ki “ $d\delta_J(E)/dE$ ” değerinin maksimumunu E_r değerinden daha düşük enerji seviyelerine doğru kaydırır. Sıkça kullanılan tüm faz kaymasının tınlaşım bölümü ve geri-plan katkısı (yani formül (2.15)'e fit etmek) avantajlı görünmüyor. Bu çalışmada, tınlaşım pozisyonlarını $\delta_J(E)$ 'nin büküm noktaları olarak ve tınlaşım genişliklerini formül (2.17)'deki olarak, diğer daha uygun tarifler kullanılacak.

$$\Gamma = \frac{2}{[d\delta_J(E)/dE]_{max}} \quad (2.17)$$

2.5.1. Çarpışmalı Zaman Gecikme Fonksiyonu

1960'da, Smith orijinal Eisenbud-Wigner kavramı hakkında açıklama yaptı; ki bunu yaparken çarpışmalı zaman gecikme fonksiyonu $\tau_d(E,J)$ 'yi zamandan bağımsız dalga

fonksiyonunun integrali cinsinden ifade etti. Sonra onu aşağıdaki formül vasıtasıyla faz kayması türevine bağladı.

$$\tau_d(E, J) = 2\hbar[d\delta_J(E)/dE] \quad (2.18)$$

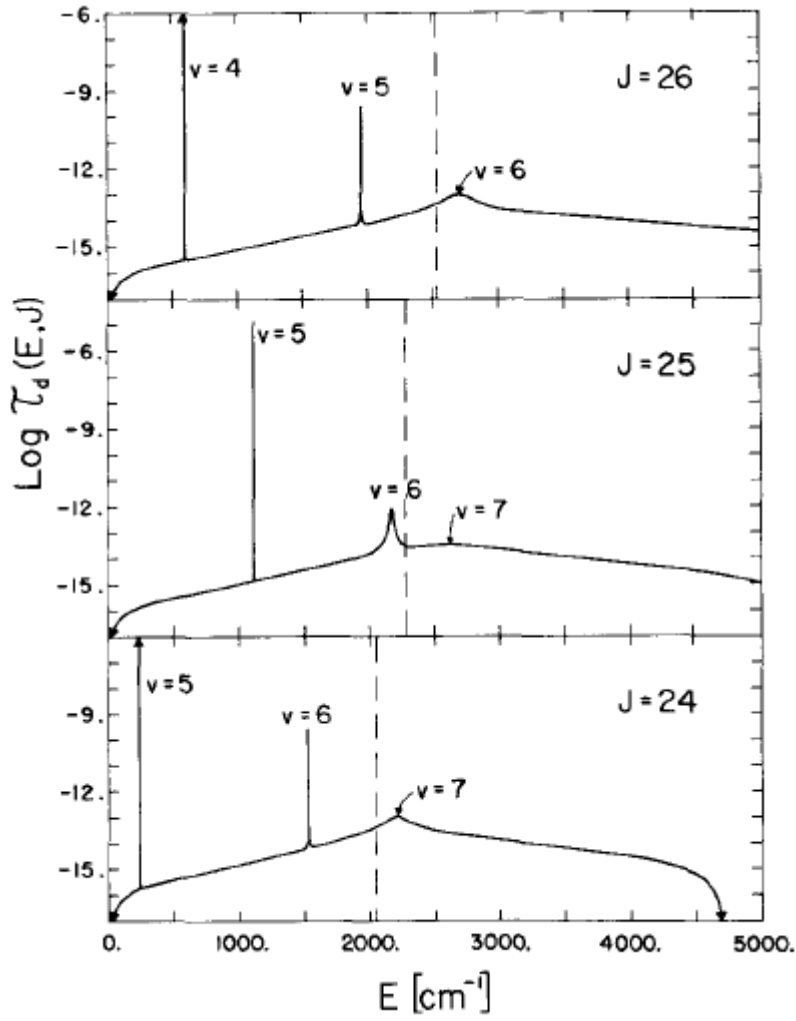
J'inci kısmi dalga için saçılma-teorisi tınlaşım enerjileri şu enerjilere tekabül eder ki bu enerjiler de maksimum $\tau_d(E, J)$ içinde oluşur ve tınlaşım genişlikleri formül (2.17)'den şu şekilde bulunur:

$$\Gamma = 4\hbar/[\tau_d(E, J)]_{max} \quad (2.19)$$

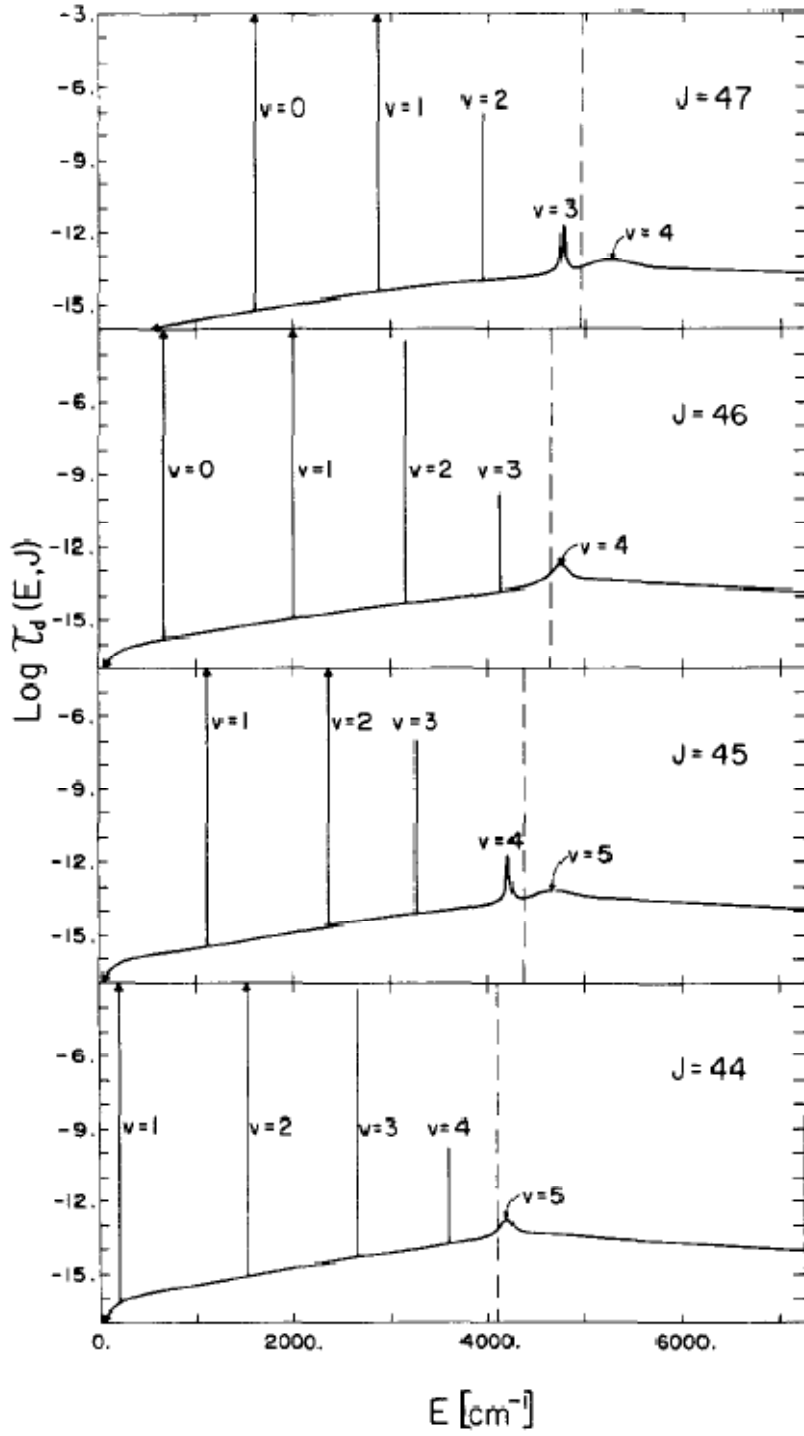
Şunu belirtmek gerekir ki formül (2.18) ve (2.19) özdeştir ve $\tau_d(E, J)$ 'in maksimum değeri, yarı-sınırlı durumun ön-ayrım ömrü olan τ değildir.

$$\tau = \frac{1}{4} [\tau_d(E, J)]_{max} = \hbar/\Gamma \quad (2.20)$$

Burada Smith'in ifadesindeki $\tau_d(E, J)$ 'in hesaplanmasında kullanılan metot makalenin sonunda verilmiştir.



Şekil 2.3. Tek temel durumlu H_2 potansiyel eğrisi tarafından belirlenen atom $H+H$ çarpışmaları için çarpışmalı zaman gecikmeleri $\tau_d(E, J)$ (saniye). Dikey kesikli çizgiler değişik J değerleri için bariyer maksimumlarının enerjilerini gösteriyor. Tepelerin (piklerin) “ v ” etiketleri, potansiyel maksimumlara tekabül edenden daha küçük nuveler arası (çekirdekler arası) ayrılma (boşluklar) için merkezden çıkan dalga fonksiyonlarının içindeki düğüm numaralarını gösterir.



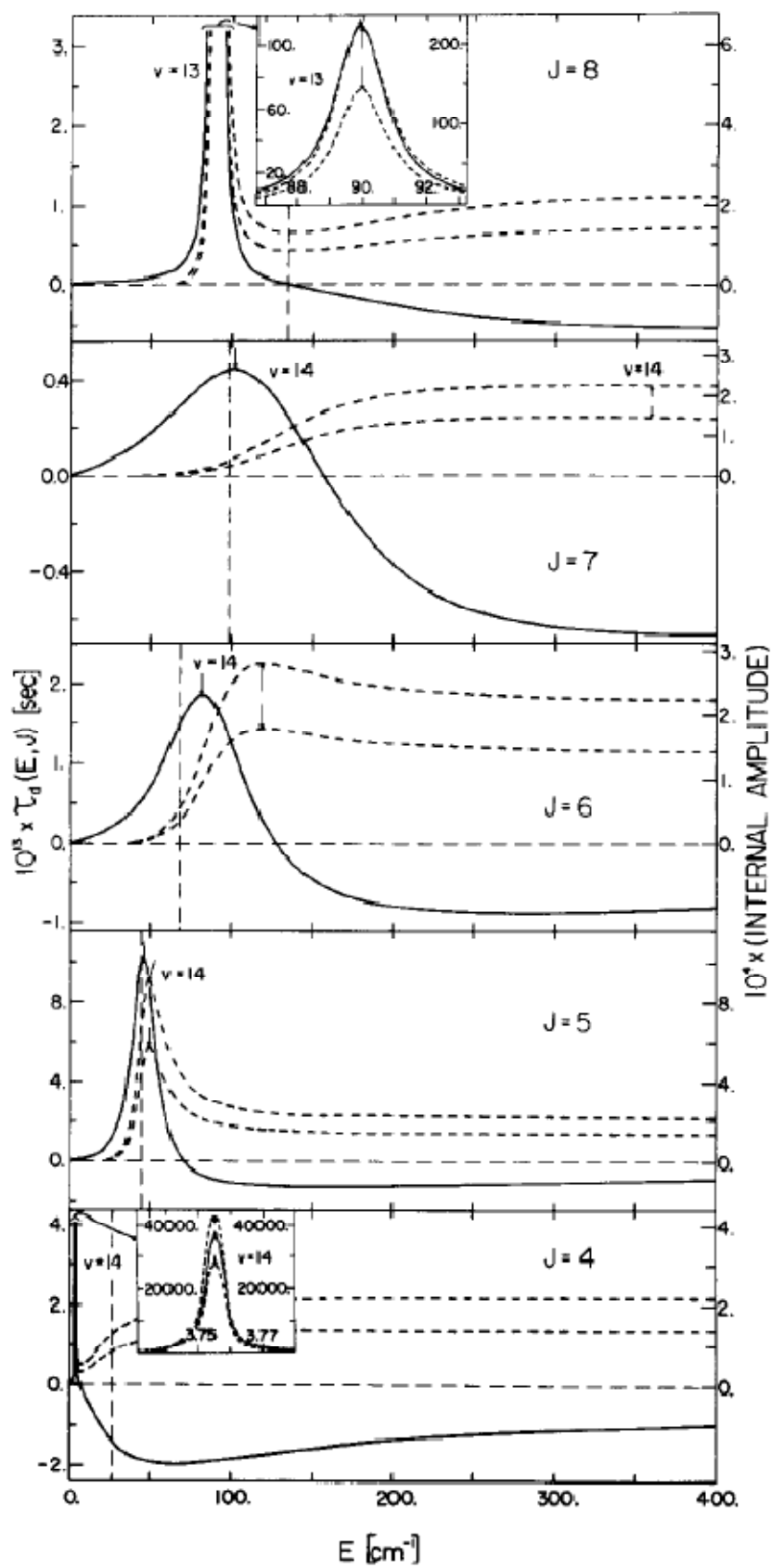
Şekil 2.4. D+D çarpışmaları için çarpışmalı zaman gecikmeleri $\tau_d(E, J)$ (saniye), (Şekil-2.3’de olduğu gibi).

Zaman gecikme fonksiyonu Şekil 2.3 ve 2.4’de, temel durumlu ($X^1\Sigma_g^+$) moleküler potansiyel tarafından belirlenen H+H ve D+D çarpışmaları ait birçok kısmi dalga için gösterilmiştir. $\tau_d(E, J)$ fonksiyonu potansiyel maksimumun hayli üstündeki enerjilerde

bir yapıya sahip değildir (bu durum, H+H, H+D, ve D+D'de her J değeri için böyledir). Yeterince yüksek enerji değerlerinde $\tau_d(E,J)$ fonksiyonu sonunda negatif oluyor (bunun sebebi, potansiyelin geriye itici çekirdeğinin etkisinin baskın hale gelmesidir); sonra fonksiyon çok geniş bir minimumun içinden geçer ve asimtotik olarak aşağıdan sıfıra yaklaşır. Bu durum, Şekil 2.5'de (kesiksiz eğriler) H+H'nin bir çok düşük kısmi dalgaları için görülmektedir. Görüldüğü gibi, $\tau_d(E,J)$ fonksiyonunda bariyer maksimumla alakalandırılabilen yerel bir yapı yoktur; tek fark edilebilir etki, tınlaşmsız arka-plan zaman gecikmesinin (Şekil 2.3 ve 2.4'e bak) eğrisinin işaretindeki (yani artı mı eksi mi) değişimdir. Bununla beraber, küçük J değerleri için bu, bariyer maksimumun altındaki enerjilerde olur (Şekil 2.5'deki J=4 eğrisine bak), ve her durumda bu genellikle en yüksek tınlaşımından dolayı yapı tarafından görülmez hal alır.

Arka-plan fazının eğriliğinin ihmal edilmediği durumlardaki bariyer maksimumunun yakınındaki geniş tınlaşım için Breit-Wigner parametrelendirmesinin (Denklem 2.15-2.17 ve 2.19'a bak) uygunluğunu araştırmak gerekir. Şu sonuca varılabilir ki $\tau_d(E,J)$ fonksiyonundaki bir tınlaşım tepe değerinin (pik değeri) yarı maksimumdaki tam genişlik (FWHM) değeri Denklem (2.19)'la verilen Γ değerine eşitti. Bu soru, belirtilen J değerlerindeki bariyer maksimumlara yakın geniş H+H tınlaşımaları için Çizelge-2'de incelenmiştir; sondan bir önceki sütun $\tau_d(E,J)$ 'in piklerinin FWHM'lerini tablo halinde gösterirken ondan bir önceki sütun Denklem (2.19)'da verilmiş tınlaşım genişliklerini listelemektedir. Sonuçlar özellikle daha dar tınlaşım için tutarlı, şöyle ki $\beta_J(E)=0$ şartıyla Denklem (2.15) in parametrelendirilmesi en azından yaklaşık 100 cm^{-1} den daha dar olan tınlaşım için yeterlidir.

Şekil 2.5. H+H çarpışmaları için, $n=1$ değeri (yukarıdaki kesikli eğriler) ve $n=4$ değeri (aşağıdaki kesikli eğriler) için $\tau_d(E,J)$ fonksiyonları (kesiksiz eğriler, soldaki y eksenini) ile $IA^{(n)}(E,J)$ fonksiyonlarının (sağdaki y eksenini) karşılaştırması.



2.6. Spektroskopik Rezonans Pozisyonları ve Genişlikleri: İç Genlik Fonksiyonu

2.6.1. Niteliğinin Tartışılması:

Yarı-sınırlı seviyeler, kendisi ile bir ayrık sınır durumu arasında geçişler için kesintisiz emilim (soğurma) ya da yayılımda (emisyonunda) bir tepe (pik) olarak spektroskopik olarak gözlemlenebilir. Geçiş olasılığı şu şekilde değişir:

$$\rho(\nu, E) \left| \int_0^\infty \psi_d(R) M_e(R) \psi_{E,J}(R) dR \right|^2 \quad (2.21)$$

burada “ ν ” yayılan/emilen ışığın frekansı,

$\psi_d(R)$ ayrık durumun merkezden çıkan dalga fonksiyonu,

$M_e(R)$ elektronik geçiş moment fonksiyonu,

$\psi_{E,J}(R)$ diatomik ayrılma limitinin üstündeki bir enerji seviyesinde, toplam yörüngesel açısal momentum kuantum numarası J ile belirlenen kesintisiz yarı-sınırlı seviyeli dalga fonksiyonu. $\rho(\nu, E)$ fonksiyonu enerji E 'deki kesintisiz seviyelerin yoğunluğunu, emilim durumunda 1 'le çarpar, ya da yayılma durumunda ν^3 ile çarpar. $h\nu \gg \Gamma$ için (genellikle böyledir), bu frekans faktörü bir tınlaşım civarındaki yoğunluk dağılımını etkilemez, bu yüzden ihmal edilebilir. Aynı zamanda, asimtotik dalga fonksiyonu normalizasyonu öyle seçilir ki durumların yoğunluğu sabittir (problemden $\rho(\nu, E)$ terimi tamamen çıkarılır). Bu normalizasyon,

$$\psi_{E,J}(R) \sim A k^{-1/2} \{ \sin(kR + \delta_J(E) - J\pi/2) \} \quad (2.22)$$

burada A bir sabit ve $k = (2\mu E / \hbar^2)^{1/2}$. Gözlemlenebilir spektroskopik yapı oluşur çünkü potansiyel bariyerin arkasındaki $\psi_{E,J}(R)$ 'in genliği bir tınlaşımın civarında keskin bir şekilde pik yapar. Aynı zamanda, iç genlikteki kuvvetli değişime rağmen, bariyerin arkasındaki dalga fonksiyonu düğümlerinin radyal (merkezden çıkan) pozisyonları tınlaşım genişlikleri boyunca çok az değişim gösterir. Böylece, Rice'in daha önceki çalışmasına binaen, bir tınlaşım civarında ve bariyerin arkasındaki kesintisiz dalga fonksiyonu, hemen hemen enerjiden bağımsız radyal bir fonksiyon ve enerjiye bağımlı genlik fonksiyonunun çarpımı cinsinde ifade edilebilir.

$$\psi_{E,J}(R) = IA(E,J) \times \phi_J(R) \quad (2.23)$$

Böylece emilim/yayılim yoğunluğundaki tınlaşım yapısı sadece IA(E,J)'ye bağlıdır; bu “iç genlik” fonksiyonu aşağıda incelenmiştir ve nasıl davrandığı $\tau_d(E,J)$ 'in davranışıyla karşılaştırılmıştır.

		$E_r [cm^{-1}]$				$\Gamma [cm^{-1}]$		
ν	J	$\tau_d(max)$	$IA(max)$	$BC(Airy)$	WKB	$2/[\pi c \tau_d(max)]^a$	$FWHM(\tau_d)$	$FWHM(IA)$
0	38	7510.0	7514.0	7508.7	87.0	80.0	92.4	98.1
0	37	6513.3	6513.5	6513.3	5.60	5.84	5.89	5.98
1	35	5549.8	5550.0	5549.7	14.9	14.1	14.4	14.3
2	33	4688.4	4689.0	4488.2	22.5	20.4	21.0	20.8
3	31	3925.0	3925.4	3924.9	26.7	23.6	24.4	25.1
4	29	3254.7	3255.4	3254.8	28.4	24.7	25.4	25.4
5	27	2673.0	2673.8	2673.4	29.3	25.1	26.0	25.8
6	25	2175.0	2176.0	2175.7	31.4	26.5	27.6	27.4
7	23	1755.3	1756.7	1756.4	36.9	30.4	31.8	31.7
8	21	1407.0	1409.4	1409.4	48.3	39.4	41.6	42.1
9	19	1121.6	1127.2	b	b	57.9	62.0	66.2
9	18	725.9	725.9	726.0	0.55	0.52	0.53	0.53
10	16	586.0	586.0	586.1	3.22	2.92	2.92	2.93
11	14	480.1	481.0	481.7	22.3	17.9	18.1	18.5
11	13	199.4	199.4	199.4	0.0053	0.0053	0.005	0.005
12	12	385.0	398.6	b	b	74.5	70.3	116. ^c
12	11	215.5	215.5	215.6	3.09	2.63	2.62	2.62
13	9	195.0	205.6	b	b	56.6	48.3	89.6 ^c
13	8	89.9	90.0	90.1	2.38	1.90	1.88	1.89
14	6	81.9	121.0	b	b	115.	91.	79. ^d
14	5	45.7	49.2	b	b	20.5	16.2	26.4
14	4	3.76	3.76	3.76	0.0085	0.0060	0.007	0.007

Çizelge 2. Farklı kıstaslara göre H₂ tınlaşım enerjileri ve genişliklerinin hesaplanması.

- Bu şuna eşdeğerdir: $2/(d\delta_J/dE)_{max}$; Denklem (2.19)'e bak.
- Sınır şartları bu seviyeyi bariyer maksimumun üzerine yerleştiriyor böylece bu yaklaşımla bu bulunamaz.
- Şekil 2.5'de görüldüğü gibi, düşük J değerindeki en yüksek tınlaşım için IA(E,J) eğrilerinin çok belirgin asimetrisinden dolayı, bu değer diğer metotlarla bulunan değerlerden çok daha büyük. Daha uygun bir tahmin,

yarı maksimumdaki yarı genişliğin iki katı alınarak elde edilebilir; bu, sütun 7'deki $\tau d(\max)$ hesaplamasından yaklaşık %20 daha küçük sonuç doğurur.

- d) Bu aslında $IA(E,J)$ eğrisinin yarı-maksimumdaki yarı genişliğinin iki katıdır, çünkü Şekil 2.5'de belirtildiği gibi, $FWHM(IA) \gg 900 \text{ cm}^{-1}$. Aynı şekilde, bu seviye için $\tau d(E)$ 'nin yarı-maksimumdaki yarı genişliğinin iki katı 13 cm^{-1} 'dir.

2.6.2. Yörüngesel Rezonansların Yarı-Klasik Davranışı:

Tamamen kuantum fiziğine dayalı hesaplamalı araştırmaya başlamadan önce, yarı-klasik analize bir göz atmak faydalı olur. Yörüngesel tınlaşımın en iyi yarı-klasik davranışlarına potansiyel fonksiyonu tam dalga fonksiyonları bilinen bir basit model fonksiyonuna (ters parabol) yaklaşıklık yaparak başlanır. Sonra onlar bariyerin çok arkasındaki potansiyeller üzerine yarı-klasik dalga fonksiyonunu tanımlar.

$$\psi_{E,J}(R) = \left(\frac{IA(E,J)}{P_J(R)} \right)^{1/2} \cos \left(\int_{R_1(E)}^R P_J(y) dy - \frac{1}{4} \pi \right) \quad (2.24)$$

Burada

$$P_J(R) = \left\{ (2\mu/\hbar^2) \left[E - V(R) - \left(J + \frac{1}{2} \right)^2 / R^2 \right] \right\}^{1/2}$$

ve $R_1(E)$, enerji E değerindeki en içteki klasik dönüm noktasıdır. Sonra, asimtotik olarak büyük R değerlerinde bariyerin dışındaki çözüme Denklem (2.24)'ü bağlayabilmek için, model bariyer için tam sonuçlar kullanılır.

$$\psi_{E,J}(R) \sim [IA(E,J)/P_J(\infty)]^{1/2} \times \left\{ f(E) \sin \left[P_J(\infty)R - \left(J + \frac{1}{2} \right) \left(\frac{1}{2} \pi \right) \right] + g(E) \cos \left[P_J(\infty)R - \left(J + \frac{1}{2} \right) \left(\frac{1}{2} \pi \right) \right] \right\} \quad (2.25)$$

Burada $f(E)$ ve $g(E)$ enerjinin karmaşık fonksiyonları ve model bariyerin özellikleridir. Eğer denklem (2.25)'i denklem (2.22)'ye eşdeğer yarı-klasik forma dönüştürülürse,

$$IA(E,J) = [f^2(E) + g^2(E)]^{-1} \quad (2.26)$$

ve

$$\delta_j(E) = \arctan[g(E)/f(E)] \quad (2.27)$$

Denklem (2.27)'yi Denklem (2.18)'in içine koyarsak,

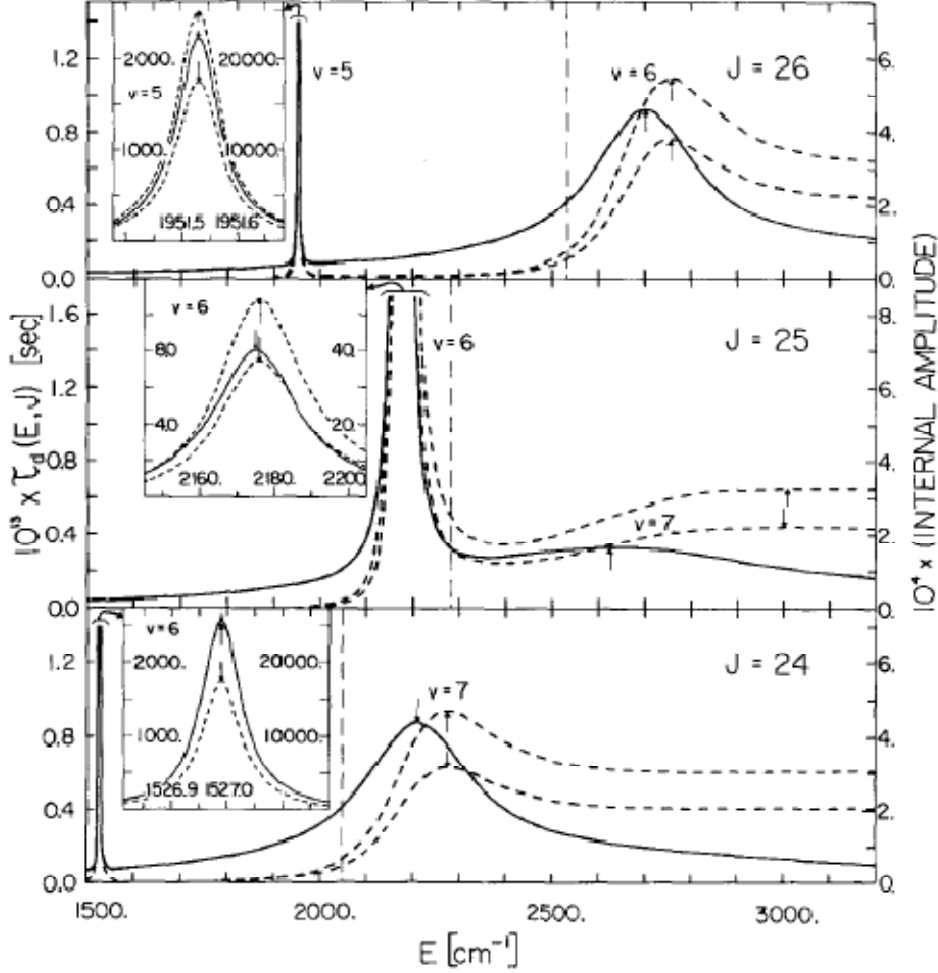
$$\tau_d(E,J) = 2\hbar[f(E)g'(E) - g(E)f'(E)] \times [f^2(E) + g^2(E)]^{-1} \quad (2.28)$$

burada üs işareti E'ye göre türevi gösterir. Denklem (2.26)'yı Denklem (2.28) ile karşılaştırılması, iç genlik fonksiyonundaki yapı ile saçılma-teorisi tınlaşım pozisyonları arasındaki daha önce fark edilen çakışmanın (rastlantının) kökünü (kaynağını) gösterir. Denklem (2.28)'deki orta terimin artık (rezidü) enerjiye olan bağlantısı, $\tau_d(E,J)$ 'nin tınlaşım piklerinin IA(E,J) fonksiyonuna göre tınlaşım piklerine göre tam çakışmamasına sebep olur, ki bu çakışmazlık (ya da kayma) bu iki denklemin maksimumlarında önemli derecede farklar oluşmasına sebep olabilir. Bu soru aşağıda, H₂ temel durumu için nümerik olarak hesaplanmış dalga fonksiyonlarının kullanımıyla incelenmiştir.

2.7. Temel Durum Moleküler Hidrojen İçin Mevcut Rezonans Enerji ve Genişliklerinin Hassasiyeti

Temel durum H₂ için Kolos-Wolniewicz (KW) potansiyeli, “stretoskopik hassasiyeti” elde edildiği ilk “ab initio” potansiyeliydi ki bu potansiyel elde deney sonucunda elde edilmiş mevcut ayırım enerjiden daha iyi sonuç verir. Bununla birlikte, titreşim seviyesindeki spektrumun analizi gösterdi ki adyabatik (ısı almaz) olmayan etkilerin dahil edilmesinden sonra bile, bu potansiyel orta derecedeki uzun menzillerde (mesafelerde) bile küçük düzeltmelere gereksinim duyuyor. Bunun göstergelerinden biri şudur ki KW potansiyeli ile bulunan $v=14, J=4$ H₂ tınlaşımı ayırım limitinin 3.8 cm^{-1} kadar üzerinde bulunurken, deney onun $0.8 (\pm 0.5) \text{ cm}^{-1}$ ile sınırlı olduğunu gösteriyor. Bu hata azımsanmayacak kadar büyük, çünkü bu gösteriyor ki bu yarı-sınırlı seviye, atomik hidrojenler için üç-molekül veren birleşim oranının hesaplanmasında kullanılmaması gerekirdi. Bundan ayrı olarak, deneysel potansiyel iyileştirmesinin ve adyabatik olmayan etkilerin atlanmasından (ihmal edilmesinden) kaynaklanan hata küçük olur. Bunların düzeltilmesi, tahmin edilen tınlaşımın 0.6

cm^{-1} kadar daha düşük enerjiye kaydırır, ama tınlaşım genişliklerini önemli ölçüde etkilemez (bu aşağıda gösterilmiştir).



Şekil 2.6. Şekil-2.5’deki H+H çarpışmalarına ait IA(E,J) ve $\tau_d(E,J)$ fonksiyonlarının karşılaştırılması.

Adyabatik olmayan etkilerin sürekli ihmal bu durumlar için oldukça önemsizdir, çünkü onların genlikleri kinetik enerjinin beklenen değerine bağlıdır ki bu kinetik enerji merkezi bariyerin üstüne yakın seviyeler için çok küçük değerdedir. Düzeltme “ Δ ” parametresi deneysel ve hesaplanan $J=0$ titreşim enerjilerini (adyabatik olmayan düzeltmeler de dahil aynı noktaya getirecek şekilde tanımlanmıştır. Bununla birlikte, referans 44’deki adyabatik olmayan düzeltmelerin hesaplamaların az bir oranda büyük olduğuna inanılıyor, öyle ki potansiyele yapılacak küçük düzeltmeler gerekli olabilir (bu “ Δ ” parametresini biraz artırarak olur, özellikle uzun mesafelerde).

Temel durum H_2 , HD ve D_2 'nin 0.05 ve 100 cm^{-1} arasında tınlaşım genişlikli tüm yarı-sınırlı seviyelerin enerjileri (R.J. LeRoy, University of Wisconsin) makalesinde verilmiştir. Bu makalede, merkezi bariyer maksimumun J 'nin fonksiyonu olarak yeri de verilmiştir. Mevcut hesaplarda kullanılan bilgisayar programlarının notlarla açıklanmış Fortran listeleri de mevcuttur.

3. ANALİZ ve HESAPLAMALAR

3.1. Level Program

Programda hesaplama yapabilmek için önce değişkenlerin ne anlama geldiğini belirtmemiz gerekiyor. Aşağıda değişkenlerin isimleri ve ne anlama geldikleri verilmiştir.

ZMU: Çarpışan parçacıkların indirgenmiş kütleleri. Sabit giriş “Bz” için ZMU değeri negatiftir ve genliği Bz değerine eşitir.

RMIN, RH: İntegrasyon RMIN değerinden başlar ve RH miktarındaki artımlarıyla gider. RMIN ve RH değerleri angstrom’dur.

TSTPH: Faz kaymalarını iterasyonla buluyor. Bunu yaparken arka arkaya 3 noktanın faz kayması farkı eğer TSTPH değerinden küçükse, çözüm bulundu diyor (yani iterasyon converge etmiş oluyor.)

TSTTD: Eğer üç ardışık noktada hesaplanan zaman gecikmelerinin göreceli farkları TSTTD’den küçükse, (LIFE > 0) radyal integrasyonun çözümü bulundu kabul ediliyor, iterasyon sona eriyor.

TSTER: Bu değişkenin birimi 1/cm. Tınlaşımlar aranırken kullanılıyor. Enerjideki gelişme (ya da düzelme) TSTER değerinden küçükse, iterasyon sona eriyor ve tınlaşım bulundu kabul ediliyor.

TITLE: özölmesi istenen programın adı. Bu isim program çıkışında başlık olarak kullanılıyor.

LNS: Hesaplanacak faz kaymalarının sayısı. Yani kaç değişik faz kaymasında hesaplatmak istiyorsak, o rakamı giriyoruz.

LVL: Eğer ($LVL > 0$) ise her bir enerji setinde, sabit bir E değeri için L değerini değiştiriyor, ya da L'yi sabit tutup E değerini değiştiriyor.

LIFE: Eğer ($LIFE > 0$)” zaman gecikmesini ve faz kaymasını hesaplıyor.

ITRY: Bu değişken iterasyon sayını belirliyor. Bu rakama kadar iterasyonu deniyor. Bu rakamı geçince bulamıyor.

Eğer ($ITRY > 0$) ise enerjiyi değiştirerek zaman gecikmesi fonksiyonunun yerel maksimumlarını iterasyonla bulurken, en fazla ITRY sayısına kadar deniyor.

IWR: Eğer ($IWR > 0$) ise fonksiyonu iterasyon sonucu bulunmuş noktasal faz kaymalarını ve zaman gecikmelerini yazdırıyor.

NTP: Bu değişken bir rakam. Eğer NTP değeri sıfırdan büyükse, NTP değerine kadar potansiyeller interpolasyonla hesaplanıyor. NTP değerinin ötesinde extrapolasyonla hesaplanıyor.

LPPOT: Eğer LPPOT değeri sıfırdan büyükse, her bir “|LPPOT|-th” noktası için potansiyelleri ve türevleri farklarla yazdırılıyor.

VLIM: Potansiyel asimtotla bağlantılı enerji. Bu enerjinin değeri programda (cm^{-1}) olarak giriliyor.

VSHIFT: Bu değer girilen ya da hesaplanan enerji değerine ekleniyor. Bunun amacı mutlak enerji değerini VLIM ile uyumlu olması için. Genellikle VSHIFT değeri T_e 'ye eşit.

NUSE: Eğer NUSE değeri sıfırdan büyükse, NUSE sayısınca polinom interpolasyon yapılıyor. NUSE değerini 6, 8 ya da 10 seçilmesi tavsiye ediliyor. Eğer ($NUSE \leq 0$) ise fonksiyonu yerel polinom yerine “kübik spline” ile interpolasyon yapıyor.

IR2: Eğer IR2 değeri sıfırdan büyükse, $YI \cdot XI^{**2}$ değeri üzerinden interpolasyon yapıyor, yoksa YI üzerinden interpolasyon yapıyor.

ILR: ILR değeri, girilen maksimum XI(i) uzaklık değerinin ötesinde extrapolasyonun nasıl yapılacağını gösteriyor.

Eğer $ILR < 0$ ise, son 3 noktayı “ $VLIM - A \cdot \exp(-b \cdot (R-R0)^{**2})$ ” formülüne göre hesaplar.

Eğer $ILR = 0$ ise, son 3 noktayı “ $VLIM - A \cdot R^{**p} \cdot \exp(-b \cdot R)$ ” formülüne göre hesaplar.

Eğer $ILR = 1$ ise, son 2 noktayı “ $VLIM - A/R^{**B}$ ” formülüne göre hesaplar.

Eğer $ILR > 1$ ise, son dönüm noktaları şöyle hesaplanıyor: ILR^{-1} terimlerinin $1/R^{**NCN}$ 'den başlayarak toplamları, VLIM'den çıkarılıyor.

Eğer $ILR 2$ ya da 3 'e eşitse, arka arkaya gelen yüksek üslü terimlerin oranı $1/R^{**2}$ 'ye eşittir.

Eğer $ILR > 3$ ise, arka arkaya gelen yüksek üslü terimlerin oranı $1/R$ 'ye eşittir.

NCN: Bu değişken, üs olarak kullanılan bir tam sayı. Uzun mesafeli potansiyel uzantıların üssü -1 'li yada (üs $-1, -2$, vs. olabilir) terimlerinin asimtotlarını tanımlamada kullanılıyor: CNN/R^{**NCN}

CNN: Eğer $CNN \neq 0$ ise ön katsayı CNN değerine sabitleniyor. Değilse, noktalardan alınıyor. CNN değeri girildiğinde, birimi şu oluyor:

$(\text{cm}^{-1}) (\text{angstrom})^{**NCN}$

RFACT: Bu değişken bir çarpan. Girilen dönüm noktalarının (XI,YI) birimlerini angstrom'a çeviriyor.

EFACT: Bu değişken RFACT değişkeni ile aynı işi yapıyor. Farkı ise angstrom birimini cm^{-1} 'e çevirmek için kullanılan bir çarpan.

(XI(I), YI(I), I= 1,NTP): Burada XI ve YI dönüm noktaları. XI(I) ve YI(I) girilirken artan şekilde girilmesi gerekiyor.

NPAR ve MPAR: Potansiyel tipini belirlemede kullanılan tam sayılar.

NVARB: Okunan (ya da girilen) potansiyel parametrelerinin sayısını gösteriyor.

IBOB: Bu parametre, atom kütlesine bağımlı Born-Oppenheimer kırılma düzeltmelerini içerip içermediğini belirlemede kullanılıyor. IBOB>0 seçeneği şu an için bu programında yoktur. Bu yüzden, her zaman IBOB=0'a eşitlenmeli.

DSCM: Girilen kuyu derinliğidir. Birimsiz bir sayı olarak giriliyor ama birimi cm^{-1} . Bu girilen sayı formülde kullanılırken DSCM ile çarpılıyor, böylece formül içinde cm^{-1} olarak kullanılmış oluyor.

REQ: Kararlılık uzaklığı. Birimsiz bir sayı olarak giriliyor. Ama birimi angstrom. Bu girilen sayı formülde kullanılırken REQ ile çarpılıyor, böylece formül içinde angstrom olarak kullanılmış oluyor.

IPOTL: Bu giriş parametresi bir tam sayı. Üretilecek olan potansiyel fonksiyonun tipini belirlemede kullanılıyor.

Eğer IPOTL = 1, L.J. (MPAR,NPAR) potansiyeli üret.

Eğer IPOTL = 2, MLJ(NPAR) potansiyeli üret

Eğer MPAR ≥ 0 ise, $z=(R-\text{Re})/(R+\text{Re})$ içindeki üs parametresi derecesi (NVARB-1) olan bir polinom. Burada NVARB katsayıları PARM(j) oluyor.

Eğer MPAR < 0 ise, z'deki üs polinomunun derecesi (NVARB - 4). Burada katsayılar PARM(i) oluyor ve (i=1, NVARB-3). Ayrıca, polinom değişken bir fonksiyon içeriyor ki bu fonksiyonun üs katsayıları ALPHA=PARM(NVARB) ve RSW=PARM(NVARB-1)'dir. Bu fonksiyonlar, ters üs potansiyel katsayısı $C_n=\text{PARM}(\text{NVARB}-2)$ 'e sınırlandırılarak tariflenmiştir.

Eğer IPOTL = 3 ise, Morse (uzatılmış) osilatörü potansiyeli üret. Bu potansiyelin beta olarak üslü bir çarpanı var. Beta, $z=(R-\text{Re})/(R+\text{Re})$ içinde derecesi (NVARB-1) olan bir

güç serisi. NVARB'nın katsayıları PARM(i) içinde veriliyor. Basit Morse potansiyeli için, NVARB 1'e eşitleniyor. Eğer MPAR= -99 olursa, Coxon'un "genel Morse osilatörü" potansiyeli üretilir ki bu potansiyelin (R-Re) içinde üslü açılımı vardır.

Eğer IPOTL = 4 ise, $z=[R^{NPAR}-Re^{NPAR}]/[a*R^{NPAR}+b*Re^{NPAR}]$ içindeki Surkus'un GPEF açılımının Seto'nun düzeltmesini kullanır. Bu formülde, $a=PARM(NVARB-1)$, ve $b=PARM(NVARB)$, ki bu formül Dunham'ı, SPF, O-T ve diğerlerini birleştirir.

$V(z)=c_0*z^2 [1+c_1*z+c_2*z^2+...]$, ki c_0 cm⁻¹ biriminde DSCM olarak okunur (yada girilir) ve ilk (NVARB-2) PARM(i)' lar c_i ($i>0$)'dır.

Durham durumunda: NPAR=1, PARM(NVARB-1)=0.0, PARM(NVARB)=1.0

SPF durumunda: NPAR=1, PARM(NVARB-1)=1.0, PARM(NVARB)=0.0

Ogilvie-Tipping (O-T) durumunda: NPAR=1,

PARM(NVARB-1)=0.5=PARM(NVARB)

Not: Surkus için NPAR < 0 durumunda: $z(NPAR,a,b)=z(|NPAR|,-b,-a)$

Bu katsayıların gerektirdiği D_e değerini oluşturup return eder.

Eğer IPOTL = 5 ise, Genel HFD(NPAR,6,8,10,12,14) potansiyelini oluşturur. PARM(1-3) parametreleri HFD sönüm fonksiyonunu tarifler. Bu sönüm fonksiyonu şudur:

$D(x)=exp[-pparm(1)*(PARM(2)/x - 1)**PARM(3)]$. Burada $x<PARM(2)$.

PARM(4), üs içindeki ikinci derece katsayısı. PARM(5), $x=R/Req$ 'in üssüdür ki ters yönlü şu terimi çarpar:

$$AREP*x**PARM(5)*exp[-beta*x-PARM(4)*x**2];$$

PARM(6-11) parametreleri indirgenmiş C_NPAR, C_6, C_8, C_10, C_12 ve C_14 parametreleridir (NPAR < 6). AREP ve beta, potansiyel minimum $x=1$ 'deyken tariflenmiştir. NVARB < 11 için, daha yüksek C_m katsayıları otomatik olarak sıfırdır ve NVARB >= 7 gerekir.

READ(5,*) NPS,L,E1,ED: E1 enerjisinden başlayıp, ED enerji artımıyla, NPS enerji değerlerinde, sabit bir L için hesaplar yapılır.

Not: Eğer tınlaşımlar bulunuyorsa ($ITRY > 0$), NPS değeri program tarafından değerlendirmeye alınmaz.

READ(5,*) NPS,L1,LD,E: L1'den başlayıp, LD artımlarıyla, NPS kısmi dalga değerlerinde (L), sabit bir E için hesaplar yapılır.

READ(5,*) NTP, LPPOT, VLIM, VSHIFT: Eğer $NTP > 0$ ise potansiyeli interpolasyon ve extrapolasyonla belirler. Extrapolasyonla belirleme, okunan NTP değerlerinin ötesinde yapılıyor ve bunun için GENINT subroutine kullanılıyor.

Eğer $NTP \leq 0$ ise POTGEN içinde tamamen analitik bir potansiyel üretilir.

Eğer $LPPOT > 0$ ise, her bir " $|LPPOT|$ -th " noktasında potansiyeli ve "farkının türevini" yazdırır. Eğer $LPPOT < 0$ ise, potansiyeli her bir " $|LPPOT|$ -th " noktasında kanal-8'e sıkıştırılmış şekilde yazdırır. VLIM (birimi cm^{-1} 'dir), potansiyel asimtot ile alakalı enerjidir.

VSHIFT (birimi cm^{-1}) değeri girilen yada üretilen potansiyele eklenir. Bunun amacı, potansiyelin mutlak değerini VLIM ile uygun hale getirmektir ($VSHIFT=Te$)

$IBOB > 0$ durumunda, atom kütesine bağımlı Born-Openheimer kırılma düzeltme fonksiyonunu, dönmeyen ve merkezkaç potansiyellerine ekleniyor.

3.2. Program Değişkenlerinin Tanımları

L.J.(M,N) Model Potential: Locate orbiting resonances [JCP 77, 3527 (1982)]

Dosyanın adını yazıp “Enter” tuşuna bastığımızda aşağıdaki ekran çıktısını elde ederiz.

```
Regular Gaussian points and weights for regular 4-point Gaussian quadratures
-0.8611363115940526 0.3478548451374539 -0.3399810435848563 0.6521451548625461

Points and effective weights for 4-point phase shift correction quadratures.
0.069431844202973772.1573632779511910 0.3300094782075719 5.9881331024552349
0.6699905217924281 1.4528037569598902 0.9305681557970262 0.4016998626336912
```

Daha sonra TITLE değişkeninin değeri girilir ki bu değişken program çıkışında başlık olarak kullanılıyordu. “Enter” tuşuna bastığımızda aşağıdaki ekran çıktısını elde ederiz.

```
*****
Read-in model problem  BZ = 1.250000000    implies effective reduced mass
ZMU = 21.07203635    (u)

Integrate from RMIN= 0.5000 to RMAX= 80.50 with step RH= 0.00200(Angst)

Radial integration stops when: Time Delay at three successive nodes
                                agree within (relative values) TSTTD= 1.0D-05

Resonance energy search for max {Smith Collisional Time-Delay}
                                has convergence criterion: 5.0D-05(cm-1)

-----
Absolute energy at asymptote: Y(lim)= 0.0000(cm-1)
To make input potential consistent with Y(lim) add Y(shift)= 0.0000

Lennard-Jones(12, 6) potential with De= 100.000(cm-1) Re = 1.122462(A)
-----
```

Daha sonra ZMU, RMIN, RH, TSTPH, TSTTD, TSTER değişkenlerinin değerlerini sırasıyla aralarında bir boşluk bırakarak giriyoruz.

ZMU indirgenmiş kütle olup değeri sabit giriş olduğu için negatif girilmektedir. Daha sonra bu program içinde pozitifte dönüştürülmektedir. Bizim örneğimizde ZMU değeri -1.25d0 olarak girilmektedir.

RMIN değeri integralin başlama noktasıdır. RH ise başlangıç noktasından itibaren artım miktarını belirlemekte idi. RMIN değeri 0.50d0 ve RH değeri ise 0.002d0 olarak girilmektedir.

TSTPH değerini 1.d-6 olarak girmektediriz. Arka arkaya üç faz kaymasının farkı girdiğimiz bu değerden küçük ise çözümü bulmuş oluyor.

TSTTD değerini 1.D-5 olarak giriyoruz. İntegrasyonun çözümü bulunurken üç ardışık noktada hesaplanan zaman gecikmesi girdiğimiz bu değerden küçükse çözümü elde etmiş oluyoruz.

TSTER değerini 5.D-5 olarak giriyoruz. Tınlama bulunurken enerjideki düzelme girdiğimiz bu değerden küçük ise, iterasyon sona eriyor ve çözüm bulunmuş oluyor.

Yukarıdaki bu değişkenlerin değerleri girildikten sonra “Enter” tuşuna basılarak aşağıdaki beş tane değişkenin değerini sırasıyla aralarında bir boşluk bırakarak giriyoruz.

LNS değişkeni hesaplanacak faz kaymalarının sayısını belirlemektedir. Örneğimizde bu değer 4 olarak girilmektedir.

LVL değeri 0 (sıfır) olarak girilmektedir

LIFE değişkeni bir nevi mantıksal değişkendir. Yani zaman gecikmeleri ve faz kaymalarını hesaplatmak istiyorsak $LIFE > 0$, hesaplatmak istemiyorsak $LIFE \leq 0$ olarak giriş yaparız. Örneğimizde bu değer 1 olarak girilmektedir.

ITRY değerini 15 olarak girmektediriz. Bu rakama kadar iterasyon denenmekte, bu değeri geçince bulamamaktadır.

IWR değişkeni de bir nevi mantıksal değişken olup, programı girilen değere göre dallandırmaktadır. İterasyon sonucu bulunmuş faz kaymalarını ve zaman gecikmelerini yazdırmak istiyorsak $IWR > 0$, yazdırmak istemiyorsak $IWR \leq 0$ olmalıdır. Örneğimizde bu değer 0 (sıfır) olarak girilmiştir.

Bu değerleri de girdikten sonra “Enter” tuşuna basarak aşığıdaki değerleri sırası ile giriyoruz.

NTP değerini 0 (sıfır) olarak giriyoruz.

LPPOT değeri de bir nevi mantıksal değişken olup, “|LPPOT|-th” noktası için potansiyelleri ve türevleri farklarla yazdırılıp yazdırılmayacağını belirliyor. Örneğimizde bu değer 0 (sıfır) olarak girilmiştir.

VLIM değeri 0.D0 olarak girilmektedir.

VSHIFT değeri de 0.D0 olarak girilmektedir.

(0.D0 şeklinde bir giriş sıfır değerini kastetmektedir. Böyle girilmesinin nedeni ise o değişkenin REAL tipte olmasındandır).

Bu değişkenleri de girdikten sonra Enter tuşuna basıyoruz ve aşığıdaki yedi tane değeri sırası ile giriyoruz.

IPOTL değişkeni de bir mantıksal değişken olup girilen tamsayı değerine göre potansiyel fonksiyonun tipini belirliyor. Bizim örneğimizde bu değer 1 olarak girilerek MPAR ve NPAR potansiyelleri üretilmektedir.

NPAR değişkeni 6 olarak girilmektedir.

MPAR değişkeni 12 olarak girilmektedir.

NVARB değişkeninin değerini 0 (sıfır) olarak girmektediriz. Çünkü dışarıdan bir potansiyel parametresi girilmemektedir.

IBOB değişkeni -1 olarak girmektediriz. Bu değer sıfır veya sıfırdan küçük olarak girilmelidir.

DSCM değişkeni potansiyel kuyu derinliğini belirlemekte olup örneğimizde bu değer 100.0D0 olarak girilmektedir.

REQ değişkeni 1.122462048D0 olarak girmektediriz.

Yukarıdaki değişkenleri girdikten sonra "Enter" tuşuna basarız. Artık buradan sonra sırasıyla gireceğimiz her dört değişken tınlaşım noktalarını hesaplamaktadır. E1 enerjisinden başlayıp, ED enerji artımıyla, NT enerji değerlerinde, sabit bir L için hesap yapılması için aşağıdaki gibi bir girdi yapılır.

4. BULGULAR

4.1. Programın Çalıştırılması

4.1.1. Girdi (Input) Dosyası

1. Girdi: NT değeri 1 olarak, L değeri 16 olarak, E1 değeri 71.2 olarak, ED değeri de 0.04 olarak girilip “Enter” tuşuna basılır. Ekran çıktısı aşağıdaki gibi olur.

```
At L= 16 attempt up to ITRY= 15 times to converge on a resonance
      starting from E= 71.200000 with increment 4.00D-02 (cm-1)

Resonance at E(v= 0, L= 16)= 71.2334 (cm-1) converged after 5 tries to
      to FWHM= 1.59940D+01 (cm-1) & TAU= 3.31928D-13 (s)
-----
```

2. Girdi: NT değeri 1 olarak, L değeri 17 olarak, E1 değeri 86. olarak, ED değeri de 0.05 olarak girilip “Enter” tuşuna basılır. Ekran çıktısı aşağıdaki gibi olur.

```
At L= 17 attempt up to ITRY= 15 times to converge on a resonance
      starting from E= 86.000000 with increment 5.00D-02 (cm-1)

Resonance at E(v= 0, L= 17)= 85.8684 (cm-1) converged after 9 tries to
      to FWHM= 2.37775D+01 (cm-1) & TAU= 2.23272D-13 (s)
-----
```

3. Girdi : NT değeri 1 olarak, L değeri 22 olarak, E1 değeri 173. olarak, ED değeri de 0.2 olarak girilip “Enter” tuşuna basılır. Ekran çıktısı aşağıdaki gibi olur.

```
At L= 22 attempt up to ITRY= 15 times to converge on a resonance
      starting from E= 173.000000 with increment 2.00D-01 (cm-1)
```

Resonance at $E(v= 0, L= 22)= 173.1273$ (cm-1) converged after 10 tries to
to $FWHM= 8.66104D+01$ (cm-1) & $TAU= 6.12956D-14$ (s)

4. Girdi: NT değeri 1 olarak, L değeri 23 olarak, E1 değeri 193. olarak, ED değeri de 0.5 olarak girilip “Enter” tuşuna basılır. Ekran çıktısı aşağıdaki gibi olur.

At $L= 23$ attempt up to $ITRY= 15$ times to converge on a resonance
starting from $E= 193.000000$ with increment $5.00D-01$ (cm-1)

*** CAUTION *** After 15 tries not fully converged on resonance $v= 0$ $L= 23$

Resonance at $E(v= 0, L= 23)= 193.4083$ (cm-1) converged after 15 tries to
to $FWHM= 1.04463D+02$ (cm-1) & $TAU= 5.08202D-14$ (s)

H2 temel durumu için tınlaşım noktalarının bulunması [cf. JCP 54, 5114 (1971)]

Aşağıdaki değişkenlerin değerleri aralarında bir boşluk bırakılacak şekilde sıra ile girilir:

ZMU, RMIN, RH, TSTPH, TSTTD, TSTER

0.50363823344d0 0.10d0 0.001d0 1.d-5 1.D-5 1.D-4

LNS, LVL, LIFE, ITRY, IWR

7 0 1 15 -1

NTP, LPPOT, VLIM, VSHIFT

169 0 0.D0 0.D0

NUSE, IR2, ILR, NCN, CNN

10 1 2 6 0.D0

RFACT, EFACT

0.529177249D0 219474.63068D0

NTP değeri 169 olarak girildiği için bu değere kadar olan potansiyeller interpolasyonla hesaplanıyordu. Bu nedenle aşağıdaki 169 değer aralarında bir boşluk bırakılarak programa girilir.

0.200	3.1984327326	0.250	2.2410141526	0.300	1.6195676668
0.350	1.1900011219	0.400	0.8800051754	0.450	0.6492736100
0.500	0.4735606433	0.550	0.3374144815	0.600	0.2305321284
0.700	0.0781088168	0.800	-0.0199498885	0.825	-0.0385220451
0.850	-0.0551929074	0.875	-0.0701511719	0.900	-0.0835637219
0.925	-0.0955785805	0.950	-0.1063274713	0.975	-0.1159278669
1.000	-0.1244848167	1.025	-0.1320924936	1.050	-0.1388354880
1.075	-0.1447899422	1.100	-0.1500245482	1.125	-0.1546013933
1.150	-0.1585767015	1.175	-0.1620014603	1.200	-0.1649219936
1.225	-0.1673804601	1.250	-0.1694152741	1.275	-0.1710614830
1.300	-0.1723511200	1.325	-0.1733134983	1.350	-0.1739754736
1.375	-0.1743616803	1.400	-0.1744947192	1.425	-0.1743953980
1.450	-0.1740828303	1.475	-0.1735746376	1.500	-0.1728870781
1.525	-0.1720351461	1.550	-0.1710326879	1.575	-0.1698925088
1.600	-0.1686264512	1.625	-0.1672454842	1.650	-0.1657597728
1.675	-0.1641787368	1.700	-0.1625111180	1.725	-0.1607650361
1.750	-0.1589480326	1.775	-0.1570671164	1.800	-0.1551288058
1.825	-0.1531391650	1.850	-0.1511038513	1.875	-0.1490281261
1.900	-0.1469168942	1.925	-0.1447747296	1.950	-0.1426058947
1.975	-0.1404143678	2.000	-0.1382038624	2.025	-0.1359778447
2.050	-0.1337395576	2.075	-0.1314920275	2.100	-0.1292380819
2.125	-0.1269803673	2.150	-0.1247213458	2.175	-0.1224633226
2.200	-0.1202084529	2.225	-0.1179587460	2.250	-0.1157160966
2.275	-0.1134822692	2.300	-0.1112589131	2.325	-0.1090475738
2.350	-0.1068496821	2.375	-0.1046665778	2.400	-0.1024995116

2.425 -0.1003496468 2.450 -0.0982180742 2.475 -0.0961058066
2.500 -0.0940137860 2.525 -0.0919428884 2.550 -0.0898939251
2.575 -0.0878676482 2.600 -0.0858647535 2.625 -0.0838858825
2.650 -0.0819316282 2.675 -0.0800025333 2.700 -0.0780990944
2.725 -0.0762217659 2.750 -0.0743709540 2.775 -0.0725470270
2.800 -0.0707503151 2.825 -0.0689811102 2.850 -0.0672396747
2.875 -0.0655262351 2.900 -0.0638409857 2.925 -0.0621840919
2.950 -0.0605556852 2.975 -0.0589558698 3.000 -0.0573847224
3.025 -0.0558422922 3.050 -0.0543286041 3.075 -0.0528436571
3.100 -0.0513874264 3.125 -0.0499598640 3.150 -0.0485608995
3.175 -0.0471904411 3.200 -0.0458483766 3.225 -0.0445345738
3.250 -0.0432488815 3.275 -0.0419911297 3.300 -0.0407611305
3.325 -0.0395586788 3.350 -0.0383835535 3.375 -0.0372355175
3.400 -0.0361143192 3.425 -0.0350196931 3.450 -0.0339513598
3.475 -0.0329090264 3.500 -0.0318923877 3.525 -0.0309011274
3.550 -0.0299349174 3.575 -0.0289934200 3.600 -0.0280762887
3.625 -0.0271831552 3.650 -0.0263136691 3.675 -0.0254674592
3.700 -0.0246441469 3.725 -0.0238433482 3.750 -0.0230646726
3.775 -0.0223077257 3.800 -0.0215721093 3.900 -0.0188348919
4.000 -0.0164064508 4.100 -0.0142606049 4.200 -0.0123715159
4.300 -0.0107141626 4.400 -0.0092646639 4.500 -0.0080005498
4.600 -0.0069009224 4.700 -0.0059465713 4.800 -0.0051199708
4.900 -0.0044053509 5.000 -0.0037885193 5.100 -0.0032567495
5.200 -0.0027988675 5.300 -0.0024050012 5.400 -0.0020664895
5.500 -0.0017757617 5.600 -0.0015262428 5.700 -0.0013121782
5.800 -0.0011285936 5.900 -0.0009711874 6.000 -0.0008362454
6.200 -0.0006213968 6.400 -0.0004634396 6.600 -0.0003471769
6.800 -0.0002614394 7.000 -0.0001980484 8.000 -0.0000556442
9.000 -0.0000197924 10.000 -0.0000087579 11.000 -0.0000045067
12.000 -0.0000025465 13.000 -0.0000015262 14.000 -0.0000009601
15.000 -0.0000006253 16.000 -0.0000004196 17.000 -0.0000002888
18.000 -0.0000002033

4.1.2. Program Çıktısı

1. NT, L, E1, ED değerleri aralarında bir boşluk bırakılacak şekilde aşağıdaki gibi girilir.

1 38 7450. 20.

Bu değerler girildikten sonra aşağıdaki ekran çıktısını elde ederiz.

```
Komut İstemi - TDLYH2DEN
1.925000 -0.14477473 3.350000 -0.03838355
1.950000 -0.14260590 3.375000 -0.03723552
-----
Extrapolate to X.le. 0.1323 with
Y= 103170.622 + 3.373473D+06 * exp(-1.633444D+01*R)
Extrapolate to X.GE. 8.9960 using
Y= 0.0000 - I 3.108628D+04/X**6 +2.030726D+05/X**8 I
-----
1 38 7450. 20.

At L= 38 attempt up to ITRY= 15 times to converge on a resonance
starting from E= 7450.000000 with increment 2.00D+01 (cm-1)

Phase Sh [L= 38, E= 7450.0001]= 2.84119466 X(Node 8)= 4.780 Cor= 3.39D-03
Time Delay = 1.0761401D-13(sec) FWHM= 1.97329D+02(cm-1) CORR/STD= 7.7D-02

Phase Sh [L= 38, E= 7470.0001]= 3.08967838 X(Node 8)= 4.754 Cor= 3.49D-03
Time Delay = 1.6046314D-13(sec) FWHM= 1.32338D+02(cm-1) CORR/STD= 5.2D-02

Phase Sh [L= 38, E= 7490.0001]= 3.45701863 X(Node 6)= 4.204 Cor= 7.03D-03
Time Delay = 2.3181629D-13(sec) FWHM= 9.16042D+01(cm-1) CORR/STD= 3.9D-02

Phase Sh [L= 38, E= 7510.0001]= 3.93717502 X(Node 7)= 4.420 Cor= 5.26D-03
Time Delay = 2.6250343D-13(sec) FWHM= 8.08955D+01(cm-1) CORR/STD= 3.2D-02

Phase Sh [L= 38, E= 7530.0001]= 4.39053307 X(Node 8)= 4.632 Cor= 4.02D-03
Time Delay = 2.0889831D-13(sec) FWHM= 1.01654D+02(cm-1) CORR/STD= 3.9D-02

Phase Sh [L= 38, E= 7507.2811]= 3.86976147 X(Node 7)= 4.426 Cor= 5.22D-03
Time Delay = 2.6385851D-13(sec) FWHM= 8.04801D+01(cm-1) CORR/STD= 3.2D-02

Phase Sh [L= 38, E= 7506.5221]= 3.85090109 X(Node 7)= 4.428 Cor= 5.20D-03
Time Delay = 2.6389222D-13(sec) FWHM= 8.04698D+01(cm-1) CORR/STD= 3.2D-02

Phase Sh [L= 38, E= 7506.7311]= 3.85610499 X(Node 7)= 4.428 Cor= 5.21D-03
Time Delay = 2.6389804D-13(sec) FWHM= 8.04680D+01(cm-1) CORR/STD= 3.2D-02

Phase Sh [L= 38, E= 7506.7331]= 3.85613217 X(Node 7)= 4.428 Cor= 5.21D-03
Time Delay = 2.6389804D-13(sec) FWHM= 8.04680D+01(cm-1) CORR/STD= 3.2D-02

Phase Sh [L= 38, E= 7506.7331]= 3.85613627 X(Node 7)= 4.428 Cor= 5.21D-03
Time Delay = 2.6389804D-13(sec) FWHM= 8.04680D+01(cm-1) CORR/STD= 3.2D-02

Phase Sh [L= 38, E= 7506.7331]= 3.85613178 X(Node 7)= 4.428 Cor= 5.21D-03
Time Delay = 2.6389804D-13(sec) FWHM= 8.04680D+01(cm-1) CORR/STD= 3.2D-02

Resonance at E(v= 0, L= 38)= 7506.7326 (cm-1) converged after 11 tries to
to FWHM= 8.04680D+01 (cm-1) & TAU= 6.59745D-14 (s)
-----
```

Resim 4.1: Sabit bir faz değerine göre enerjideki kayma miktarını göstermektedir. Burada sabit faz değeri 38 dir.

2. NT, L, E1, ED değerleri aralarında bir boşluk bırakılacak şekilde aşağıdaki gibi girilir.

1 37 6510. -1.

Bu değerler girildikten sonra aşağıdaki ekran çıktısını elde ederiz.

```

C:\> Komut İstemi - TDLYH2DEN
1 37 6510. -1.

At L= 37 attempt up to ITRY= 15 times to converge on a resonance
starting from E= 6510.000000 with increment -1.000+00 <cm-1>

Phase Sh [L= 37, E= 6510.0001]= 2.91582063 X(Node 8)= 5.022 Cor= 2.78D-03
Time Delay = 3.3144805D-12(sec) FWHM= 6.40684D+00(cm-1) CORR/STD= 2.8D-03

Phase Sh [L= 37, E= 6509.0001]= 2.63643394 X(Node 8)= 5.046 Cor= 2.71D-03
Time Delay = 2.5879319D-12(sec) FWHM= 8.20553D+00(cm-1) CORR/STD= 3.6D-03

Phase Sh [L= 37, E= 6511.0001]= 3.24590853 X(Node 8)= 4.994 Cor= 2.87D-03
Time Delay = 3.5752182D-12(sec) FWHM= 5.93960D+00(cm-1) CORR/STD= 2.6D-03

Phase Sh [L= 37, E= 6512.0001]= 3.56580822 X(Node 8)= 4.966 Cor= 2.96D-03
Time Delay = 3.1199925D-12(sec) FWHM= 6.80622D+00(cm-1) CORR/STD= 3.0D-03

Phase Sh [L= 37, E= 6510.8641]= 3.20010305 X(Node 8)= 4.998 Cor= 2.86D-03
Time Delay = 3.5841719D-12(sec) FWHM= 5.92476D+00(cm-1) CORR/STD= 2.6D-03

Phase Sh [L= 37, E= 6510.8451]= 3.19359269 X(Node 8)= 4.998 Cor= 2.85D-03
Time Delay = 3.5842389D-12(sec) FWHM= 5.92465D+00(cm-1) CORR/STD= 2.6D-03

Phase Sh [L= 37, E= 6510.8501]= 3.19539069 X(Node 8)= 4.998 Cor= 2.86D-03
Time Delay = 3.5842504D-12(sec) FWHM= 5.92463D+00(cm-1) CORR/STD= 2.6D-03

Resonance at E(v= 0, L= 37)= 6510.8502 <cm-1> converged after 7 tries to
to FWHM= 5.92463D+00 <cm-1> & TAU= 8.96063D-13 <s>
-----
```

Resim 4.2: Sabit bir faz değerine göre enerjideki kayma miktarını göstermektedir. Burada sabit faz değeri 37 dir.

3. NT, L, E1, ED değerleri aralarında bir boşluk bırakılacak şekilde aşağıdaki gibi girilir.

1 14 470. 5.

Bu değerler girildikten sonra aşağıdaki ekran çıktıısını elde ederiz.

```
Komut İstemi - TDLYH2DEN
1 14 470. 5.

At L= 14 attempt up to ITRY= 15 times to converge on a resonance
starting from E= 470.000000 with increment 5.00D+00 (cm-1)

Phase Sh [L= 14, E= 470.0001]= 35.65613432 X(Node 17)= 9.836 Cor= 2.99D-04
Time Delay = 8.5707662D-13(sec) FWHM= 2.47765D+01(cm-1) CORR/STD= 3.6D-02

Phase Sh [L= 14, E= 475.0001]= 36.15779231 X(Node 17)= 9.639 Cor= 3.31D-04
Time Delay = 1.2204030D-12(sec) FWHM= 1.74003D+01(cm-1) CORR/STD= 2.6D-02

Phase Sh [L= 14, E= 480.0001]= 36.70378354 X(Node 17)= 9.431 Cor= 3.69D-04
Time Delay = 9.9953460D-13(sec) FWHM= 2.12452D+01(cm-1) CORR/STD= 3.2D-02

Phase Sh [L= 14, E= 475.6101]= 36.22818881 X(Node 17)= 9.612 Cor= 3.35D-04
Time Delay = 1.2297708D-12(sec) FWHM= 1.72677D+01(cm-1) CORR/STD= 2.6D-02

Phase Sh [L= 14, E= 475.8711]= 36.25851191 X(Node 17)= 9.601 Cor= 3.37D-04
Time Delay = 1.2301665D-12(sec) FWHM= 1.72622D+01(cm-1) CORR/STD= 2.6D-02

Phase Sh [L= 14, E= 475.7881]= 36.24885774 X(Node 17)= 9.604 Cor= 3.37D-04
Time Delay = 1.2302790D-12(sec) FWHM= 1.72606D+01(cm-1) CORR/STD= 2.6D-02

Phase Sh [L= 14, E= 475.7881]= 36.24880817 X(Node 17)= 9.604 Cor= 3.37D-04
Time Delay = 1.2302790D-12(sec) FWHM= 1.72606D+01(cm-1) CORR/STD= 2.6D-02

Resonance at E(v= 11, L= 14)= 475.7876 (cm-1) converged after 7 tries to
to FWHM= 1.72606D+01 (cm-1) & TAU= 3.07570D-13 (s)
```

Resim 4.3: Sabit bir faz değerine göre enerjideki kayma miktarını göstermektedir. Burada sabit faz değeri 14 dir.

4. NT, L, E1, ED değerleri aralarında bir boşluk bırakılacak şekilde aşağıdaki gibi girilir.

1 13 195.25 0.01

Bu değerler girildikten sonra aşağıdaki ekran çıktısını elde ederiz.

```
C:\ Komut İstemi - TDLYH2DEN
1 13 195.25 0.01

At L= 13 attempt up to ITRY= 15 times to converge on a resonance
starting from E= 195.250000 with increment 1.00D-02 (cm-1)

Phase Sh [L= 13, E= 195.2501]= 35.48337394 X(Node 16)= 13.393 Cor= 9.79D-05
Time Delay = 3.2385021D-09(sec) FWHM= 6.55715D-03(cm-1) CORR/STD= 2.2D-05

Phase Sh [L= 13, E= 195.2601]= 37.49192009 X(Node 16)= 12.471 Cor= 1.42D-04
Time Delay = 2.8556109D-10(sec) FWHM= 7.43636D-02(cm-1) CORR/STD= 3.0D-04

Phase Sh [L= 13, E= 195.2401]= 34.75617500 X(Node 15)= 12.284 Cor= 1.54D-04
Time Delay = 1.5384345D-10(sec) FWHM= 1.38032D-01(cm-1) CORR/STD= 5.7D-04

Phase Sh [L= 13, E= 195.2501]= 35.51753650 X(Node 16)= 13.378 Cor= 9.85D-05
Time Delay = 3.4130867D-09(sec) FWHM= 6.22174D-03(cm-1) CORR/STD= 2.1D-05

Phase Sh [L= 13, E= 195.2541]= 37.07492042 X(Node 16)= 12.664 Cor= 1.31D-04
Time Delay = 1.9449740D-09(sec) FWHM= 1.09181D-02(cm-1) CORR/STD= 4.2D-05

Phase Sh [L= 13, E= 195.2521]= 36.24842140 X(Node 16)= 13.044 Cor= 1.12D-04
Time Delay = 5.2444439D-09(sec) FWHM= 4.04911D-03(cm-1) CORR/STD= 1.5D-05

Phase Sh [L= 13, E= 195.2531]= 36.72035693 X(Node 16)= 12.827 Cor= 1.23D-04
Time Delay = 3.7746156D-09(sec) FWHM= 5.62583D-03(cm-1) CORR/STD= 2.1D-05

Phase Sh [L= 13, E= 195.2521]= 36.13841809 X(Node 16)= 13.094 Cor= 1.10D-04
Time Delay = 5.2883247D-09(sec) FWHM= 4.01552D-03(cm-1) CORR/STD= 1.4D-05

Resonance at E(v= 11, L= 13)= 195.2516 (cm-1) converged after 8 tries to
to FWHM= 4.01552D-03 (cm-1) & TAU= 1.32208D-09 (s)
```

Resim 4.4: Sabit bir faz değerine göre enerjideki kayma miktarını göstermektedir. Burada sabit faz değeri 13 dir.

5. NT, L, E1, ED değerleri aralarında bir boşluk bırakılacak şekilde aşağıdaki gibi girilir.

1 6 81. 10.

Bu değerler girildikten sonra aşağıdaki ekran çıktısını elde ederiz.

```
Komut İstemi - TDLYH2DEN
1 6 81. 10.

At L= 6 attempt up to ITRY= 15 times to converge on a resonance
starting from E= 81.000000 with increment 1.00D+01 (cm-1)

Phase Sh [L= 6, E= 81.0001]= 44.56075854 X(Node 21)= 19.374 Cor= 2.25D-05
Time Delay = 2.2124093D-13(sec) FWHM= 9.59829D+01(cm-1) CORR/STD= 3.5D-01

Phase Sh [L= 6, E= 91.0001]= 44.76182493 X(Node 22)= 20.100 Cor= 1.76D-05
Time Delay = 1.9675783D-13(sec) FWHM= 1.07926D+02(cm-1) CORR/STD= 3.3D-01

Phase Sh [L= 6, E= 71.0001]= 44.36272361 X(Node 21)= 20.832 Cor= 1.67D-05
Time Delay = 1.9152403D-13(sec) FWHM= 1.10876D+02(cm-1) CORR/STD= 4.7D-01

Phase Sh [L= 6, E= 81.4831]= 44.57082231 X(Node 21)= 19.310 Cor= 2.28D-05
Time Delay = 2.2135873D-13(sec) FWHM= 9.59318D+01(cm-1) CORR/STD= 3.5D-01

Phase Sh [L= 6, E= 81.6731]= 44.57477977 X(Node 21)= 19.285 Cor= 2.30D-05
Time Delay = 2.2136698D-13(sec) FWHM= 9.59283D+01(cm-1) CORR/STD= 3.5D-01

Phase Sh [L= 6, E= 81.6511]= 44.57432144 X(Node 21)= 19.288 Cor= 2.29D-05
Time Delay = 2.2136713D-13(sec) FWHM= 9.59282D+01(cm-1) CORR/STD= 3.5D-01

Phase Sh [L= 6, E= 81.6511]= 44.57431835 X(Node 21)= 19.288 Cor= 2.29D-05
Time Delay = 2.2136713D-13(sec) FWHM= 9.59282D+01(cm-1) CORR/STD= 3.5D-01

Phase Sh [L= 6, E= 81.6511]= 44.57432062 X(Node 21)= 19.288 Cor= 2.29D-05
Time Delay = 2.2136713D-13(sec) FWHM= 9.59282D+01(cm-1) CORR/STD= 3.5D-01

Resonance at E(v= 14, L= 6)= 81.6506 (cm-1) converged after 8 tries to
to FWHM= 9.59282D+01 (cm-1) & TAU= 5.53418D-14 (s)
```

Resim 4.5: Sabit bir faz değerine göre enerjideki kayma miktarını göstermektedir. Burada sabit faz değeri 6 dır.

6. NT, L, E1, ED değerleri aralarında bir boşluk bırakılacak şekilde aşağıdaki gibi girilir.

1 5 44. 4.

Bu değerler girildikten sonra aşağıdaki ekran çıktısını elde ederiz.

```
Komut İstemi - TDLYH2DEN
1 5 44. 4.

At L= 5 attempt up to ITRY= 15 times to converge on a resonance
starting from E= 44.000000 with increment 4.00D+00 (cm-1)

Phase Sh [L= 5, E= 44.0001]= 45.08781307 X(Node 20)= 21.801 Cor= 1.69D-05
Time Delay = 1.2794812D-12(sec) FWHM= 1.65968D+01(cm-1) CORR/STD= 1.0D-01

Phase Sh [L= 5, E= 48.0001]= 45.52239407 X(Node 20)= 20.501 Cor= 2.20D-05
Time Delay = 9.5279683D-13(sec) FWHM= 2.22874D+01(cm-1) CORR/STD= 1.3D-01

Phase Sh [L= 5, E= 40.0001]= 44.64145456 X(Node 20)= 23.284 Cor= 1.27D-05
Time Delay = 1.0040064D-12(sec) FWHM= 2.11506D+01(cm-1) CORR/STD= 1.4D-01

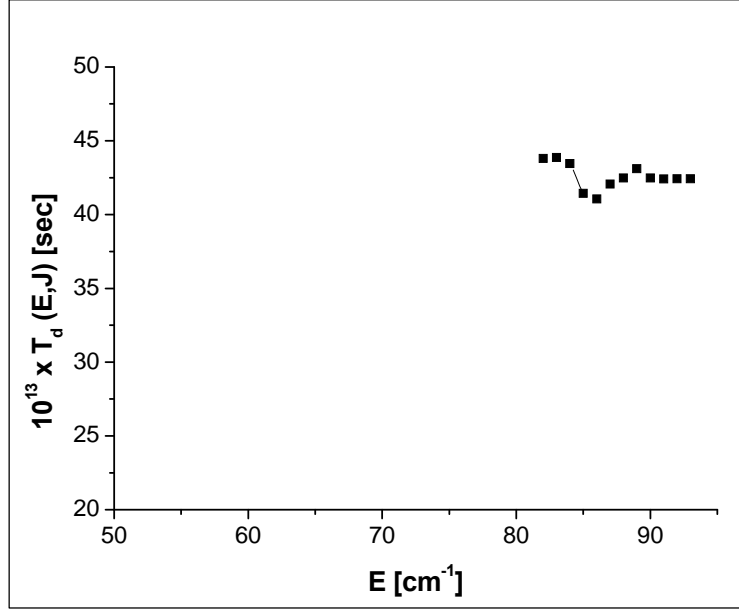
Phase Sh [L= 5, E= 43.8301]= 45.06730745 X(Node 20)= 21.862 Cor= 1.67D-05
Time Delay = 1.2804221D-12(sec) FWHM= 1.65846D+01(cm-1) CORR/STD= 1.0D-01

Phase Sh [L= 5, E= 43.7731]= 45.06039399 X(Node 20)= 21.882 Cor= 1.66D-05
Time Delay = 1.2804254D-12(sec) FWHM= 1.65846D+01(cm-1) CORR/STD= 1.0D-01

Phase Sh [L= 5, E= 43.8001]= 45.06370500 X(Node 20)= 21.873 Cor= 1.67D-05
Time Delay = 1.2804435D-12(sec) FWHM= 1.65844D+01(cm-1) CORR/STD= 1.0D-01

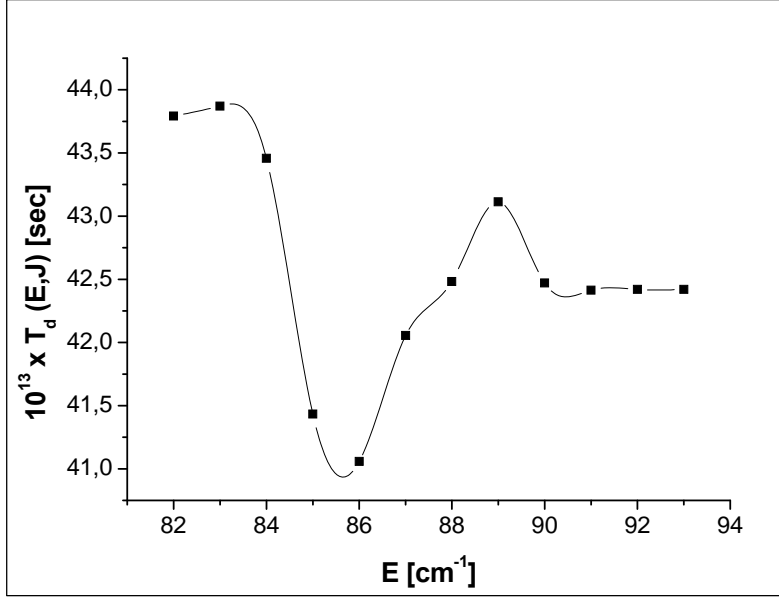
Resonance at E(v= 14, L= 5)= 43.8000 (cm-1) converged after 6 tries to
to FWHM= 1.65844D+01 (cm-1) & TAU= 3.20111D-13 (s)
```

Resim 4.6: Sabit bir faz değerine göre enerjideki kayma miktarını göstermektedir. Burada sabit faz değeri 5 dir.

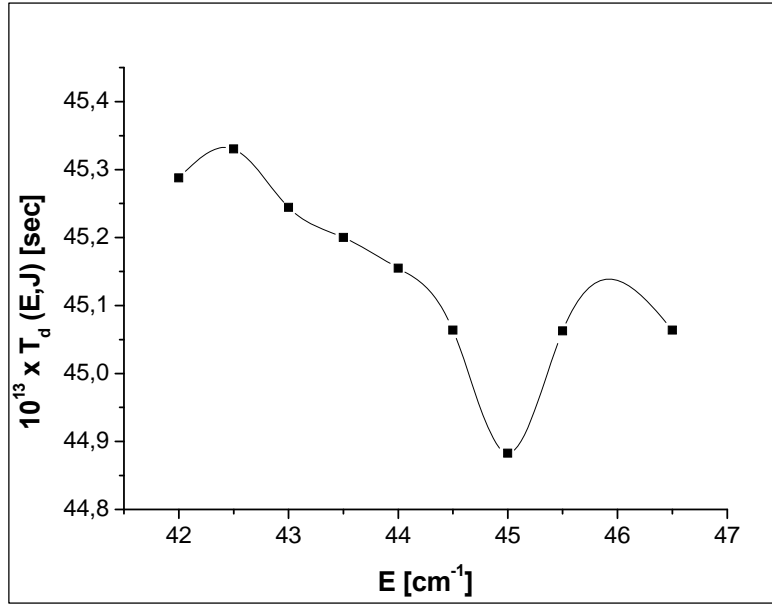


Şekil 4.1 : $\nu = 13$ ve $J = 8$ olan H_2 molekülünün, çarpışmalı zaman gecikme fonksiyonu $\tau_d(E,J)$ nin çarpışma enerjisi (E) ye göre değişimi.

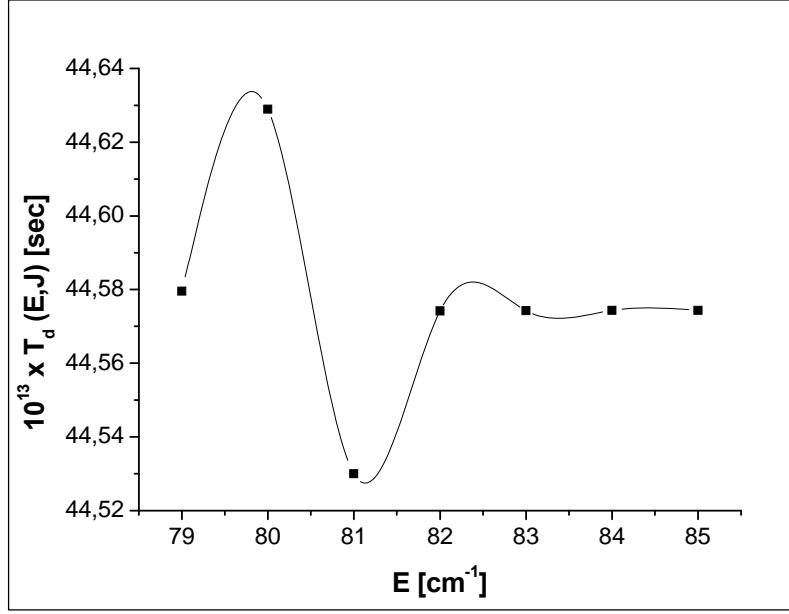
Yukarıdaki Şekil 4.1 de ölçeklendirme geniş aralıkta yapıldığından değişim tam olarak gözlenememektedir. Değişimin olduğu noktaya odaklandığımızda aşağıdaki gibi grafiği elde ederiz. Bu grafikte rezonansın, çarpışma enerjisinin 89 cm^{-1} değerinde olduğunu görmekteyiz.



Şekil 4.2 : $\nu = 13$ ve $J = 8$ olan H_2 molekülünün, çarpışmalı zaman gecikme fonksiyonu $\tau_d(E,J)$ nin çarpışma enerjisi (E) ye göre değişimi.



Şekil 4.3: $\nu = 14$ ve $J = 5$ olan H_2 molekülünün, çarpışmalı zaman gecikme fonksiyonu $\tau_d(E,J)$ nin çarpışma enerjisi (E) ye göre değişimi.



Şekil 4.4: $\nu = 14$ ve $J = 6$ olan H_2 molekülünün, çarpışmalı zaman gecikme fonksiyonu $\tau_d(E,J)$ nin çarpışma enerjisi (E) ye göre değişimi.

Şekil 4.3 ve Şekil 4.4 eğrileri de rezonans noktalarının daha iyi gözlenebilmesi için rezonans noktasına odaklanarak elde edilmiş grafiklerdir. Şekil 4.3’de rezonans noktası, çarpışma enerjisinin 46 cm^{-1} değerinde, Şekil 4.4’te ise rezonans noktası, çarpışma enerjisinin 80 cm^{-1} değerinde gerçekleştiğini görmekteyiz.

5. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

Bir boyutlu potansiyeller için tınlaşım ve sınır durumlarının bulunması çok temel bir problem olduğundan, bunun için onlarca metot geliştirilmiştir. Z. Chen, I. Ben-Itzhak makalesinde verilen faz-kaydırma metodu ilgilenilen potansiyeller için tam sürekli çözümleri hesaplar ve asimtot bölgedeki sonuçları dalga fonksiyonunun bu bölgedeki denklemiyle (analitik ifadesiyle) karşılaştırır. Potansiyel bariyerden kaynaklanan faz kayması bulunur ve faz kayması yukarıdaki Milne fonksiyonda olduğu gibi aynı yolla enerjinin fonksiyonu olarak irdelenir. Bir başka tam sonuç veren metot, J.F. Babb and M.L. Du makalesindeki genlik metodu, dalga fonksiyonunun sınır elemanının enerjinin tınlaşım boyunca tarandığında değer değiştirmesi gerçeği üzerine kurulmuştur. Bu metot enerjiye göre normalize edilmiş çözümler gerektirir, böylece klasik sınırlı bölgedeki dalga fonksiyonunun genliği diğer enerjiler için benzerdir. Enerji normalizasyonu yerel potansiyelden uzak dalga denkleminin asimtot çözümü üzerine kurulmuştur. Yenilerdeki bir başka tam sonuç veren, tınlaşım pozisyonları ve genişliklerini hesaplayan nümerik metot (G.N. Gibson, G. Dunne), WTK frekans teoremi üzerine kurulu olarak direk frekans yoğunluğunu hesaplar. Frekans yoğunluğu, sınır durumlarını sınır durum enerjilerinde δ fonksiyonu olarak gösterir ve tınlaşım da tınlaşım enerjilerinde merkezlenmiş Lorentzian dağılımı olarak gösterir. WTK yaklaşımı Schrödinger denkleminin asimtod çözümünü gerektirir ve de kare ve integrasyonu alınabilir dalga fonksiyonları elde etmek için enerji küçük kompleks eleman olarak verilir. Tek boyutlu tünelleme problemlerine en yaygın uygulanan metot yarı klasik yaklaşımdır. Tam hassas sonuç vermez ama hesaplaması kolaydır. Klasik izinli bölgede klasik momentumun integrasyonu yapılarak Bohr-Sommerfeld şartıyla tınlaşım ve sınır durum enerjileri bulunur. Bu şekilde, tınlaşım enerjisi E 'deki tınlaşım süresi (5.1)'de görüldüğü gibi tahmin edilir. Burada a ve b enerjiyi hapseden potansiyel bariyerin her iki tarafındaki klasik dönme noktalarıdır.

$$\Gamma \propto e^{-2\sqrt{2\cdot\mu}\cdot\int_a^b dr\sqrt{V(r)-E}} \quad (5.1)$$

R.J. Le Roy makalesinde tınlışım pozisyonu ve sürelerinin yarı klasik metotla hesaplanmasını sağlayan bilgisayar programı sunulmuştur. Bugüne kadar, kullanılacak metot belirlenirken hesap hassasiyeti ile hesap yöntemindeki kolaylık arasında bir seçim yapılması gerekiyordu. Ama değiştirilmiş Milne metodu hem hassas tam sonuç verir hem de hesap kolaylığı sağlar.

Çizelge 5. (a) Faz-genlik metoduna, genlik metoduna, faz-kaydırma metoduna ve WKB metoduna göre hesaplanmış ${}^3\text{He}^4\text{He}^{2+}$ için tınlışım enerjileri ve süreleri. (a) Yagisawa, Sato, and Watanabe tarafından sunulan potansiyel-enerji eğrisini ve $\mu=3134.3$ a.u. değerini kullanarak (b) $\mu=3158.2$ a.u. değeri (bu değer Chien ve diğerlerinin hesaplarında kullanılan değer aynısı) ve J. Ackermann and H. Hogreve makalesinde verilen Ackermann ve Hogreve tarafından hesaplanmış potansiyel-enerji eğrisini kullanarak. Verilen tüm değerler a.u. cinsindedir.

(a)						
ν	Bu Çalışma		Genlik Yöntemi Ref.[3]		WKB Ref.[7]	
	E	Γ	E	Γ	Γ	
0	-3,67352	$6,40 \times 10^{-20}$	-3,67352	$6,18 \times 10^{-20}$	$6,7 \times 10^{-20}$	
1	-3,65861	$2,86 \times 10^{-14}$	-3,65861	$2,88 \times 10^{-14}$	$2,8 \times 10^{-14}$	
2	-3,64514	$1,49 \times 10^{-9}$	-3,64514	$1,49 \times 10^{-9}$	$1,4 \times 10^{-9}$	
3	-3,63355	$9,22 \times 10^{-6}$	-3,63355	$9,25 \times 10^{-6}$	$9,7 \times 10^{-6}$	
(b)						
ν	Bu Çalışma		Faz-Kayma Yöntemi Ref.[11]		WKB Ref. [10]	
	E	Γ	E	Γ	E	Γ
0	-3,67354	$8,48 \times 10^{-20}$	-3,67354	$8,38 \times 10^{-20}$	-3,67351	$5,1 \times 10^{-20}$
1	-3,65868	$3,69 \times 10^{-14}$	-3,65868	$3,70 \times 10^{-14}$	-3,65860	
2	-3,64526	$1,76 \times 10^{-9}$	-3,64525	$1,75 \times 10^{-9}$	-3,64513	
3	-3,63370	$9,80 \times 10^{-6}$	-3,63370	$9,83 \times 10^{-6}$	-3,63356	

Tınlışımın bulunmasında diğer metotlara nazaran değiştirilmiş Milne metodunun üç avantajı vardır. (i) Yarı-klasik teorilerin tersine Milne metodu tam (hassas) sonuç verir.

(ii) Burada sunulan faz-genlik yaklaşımı herhangi bir enerji için dalga fonksiyonu sağlar, böylece otomatik olarak sürekli $\phi(r_{\max}, E)$ ve $\partial\phi(r_{\max}, E)/\partial E$ fonksiyonlarını enerjinin fonksiyonu olarak ifade eder. Nümerik olarak tam sonuç veren diğer metotlar dalga fonksiyonunu direk olarak çözdüğü için, dalga fonksiyonunun tınlaşım enerjilerden uzak potansiyel bariyerde ayrılma göstermesinden dolayı çözüm her enerji için mevcut değildir. Bu yüzden, tınlaşım aramasının aralığını sınırlandıracak başka bir yolun bulunması gerekir, mesela shooting (“vurma”) metodu veya eşdeğer sınır-durum probleminin köşegenleştirilmesi gibi. (iii) Faz kayması, genlik ve WTK metotlarının tersine, Milne yaklaşımı asimtot dalga fonksiyonunun analitik ifadesini gerektirmez. Böylece, Emil Y. Sidky ve Itzik Ben-Itzhak makalesinde sunulan program değiştirilmeden bir boyutlu potansiyellerin geniş bir aralığına uygulanabilir.

He^{2+} 'nin elektronik temel durumuyla sınırlı titreşim tınlaşımaları hesaplandı ki bu durum yarı kararlı bir elektronik durumdur. Milne fazının enerji bağımlılığının çalışıldığı nokta $r_{out} = 5$ a.u olarak alınmıştır, bu nokta potansiyel-enerji eğrisinin son noktasıdır. Bu hesaplama için enerji aralığı $E_{min} = -3,68$ a.u. ile $E_{max} = -3,60$ a.u. aralığıdır. Hesaplanan faz ve enerjiye göre faz türevi Şekil 2.2.(a)'da Ackermann ve Hogreve'in potansiyel-enerji eğrisini kullanarak ${}^3He^4He^{2+}$ izotopu için sıfır açısal momentum ile gösterilmiştir. Dört titreşim durumu yerel potansiyel kuyusu içinde mevcuttur ve onların enerjileri ile süreleri Çizelge 5.1 'de verilmiştir. Şekil 2.2.(a) potansiyel bariyerin yerel maksimumunun üzerinde bir enerjideki beşinci geniş tepeyi göstermektedir. Bu yansıma tınlaşımıdır ve gerçek fiziksel bir özelliktir, ama Breit-Wigner tınlaşımı için yukarıda verilen üç kriteri sağlamaz; faz fonksiyonu bu özelliğin enerji aralığı boyunca π kadar artım göstermez. Benzeri hesaplamalar Yagisawa, Sato, and Watanabe tarafından hesaplanmış potansiyel-enerji eğrisini kullanarak yapılmıştır, çünkü bu genlik metot hesaplamaları için kullanılan potansiyeldi. Diğer bir nokta, bu sisteme uygulanmış nümerik olarak tam sonuç veren tüm metotlar (faz-genlik, genlik (J.F. Babb and M.L. Du) ve faz-kayması (I. Ben-Itzhak, Z. Chen) metodları) kendi aralarında çok benzerlik göstermektedir. Enerjiler arasındaki fark 10^{-6} a.u'dan küçükken, süreler en fazla yüzde bir iki farklılık göstermektedir. Buna karşılık, WKB hesaplamaları enerji değerleri için 10^{-4} a.u kadar farklıdır ve bunun sonucu olarak enerji süreleri iki kat farklılık göstermektedir. Şu unutulmamalıdır ki genlik, faz kayması ve faz-genlik metodu

arasındaki farklılıklar nümerik hesaplama metot farklılıklarının bir sonucuymken, WKB'deki tutarsızlıklar yarı klasik yaklaşıklıktan dolayıdır.

Tınlaşım parametrelerinin r_{out} 'dan bağımsız olması kabulü kontrol edildi ve buna ek olarak $V(r_{out})$ potansiyelin sınır kısmının yerel minimumunun altında olduğu sürece, tınlaşımın konum ve süreleri r_{out} seçimine göre değişim göstermez. Eğer $V(r_{out})$ 'un potansiyel enerji eğrisinin en düşük noktasında olacak şekilde bir r_{out} seçmek mümkün değilse, bu durumlarda $V(r_{out})$ 'un üstündeki her tınlaşım yine bulunabilirken, $V(r_{out})$ 'un altındaki tınlaşım yapay (sunî) sınır durumları olarak belirlenir. Bir diğer önemli nokta da programda anlamlı rakamların kaç basamak hassasiyette seçildiği meselesidir. Bu hassasiyet Milne denklemlerinin tek bir enerjideki integrasyonunu etkilemez, ama ne kadar küçük bir tınlaşım süresinin doğru bir şekilde hesaplanabileceğini etkiler (yani hassasiyet azaldıkça, tınlaşım süresi azaldığında hata artar; ya da tınlaşım süresi azaldıkça, doğru sonuç bulmak için hassasiyeti artırmak gerekir sonucuna ulaşılr). Eğer çift hassasiyet seçilirse, Γ_{min} 'in hesaplanabileceği en küçük süre 10^{-15} a.u. ($\tau \sim 24 \times 10^{-3}$ saniye). Eğer dörtlü hassasiyet kullanılırsa, bu durumda $\Gamma_{min} \sim 10^{-30}$ a.u.'dur ($\tau \sim 7,7 \times 10^5$ yıl).

KAYNAKLAR

- B.R. Johnson, *J. Comput. Phys.* **13**, 445 (1973).
- B. Yoo and C.H. Greene, *Phys. Rev. A* **34**, 1635 (1986).
- C.A. Nicolaides, *Chem. Phys. Lett.* **161**, 547 (1989).
- Emil Y. Sidky and Itzik Ben-Itzhak, Phase-amplitude package for finding resonances and bound states of one-dimensional potentials, available from authors (Emil Y. Sidky: sidky@phys.ksu.edu and Itzik Ben-Itzhak: ibi@phys.ksu.edu).
- F. Robicheaux, U. Fano, M. Cavagnero, and D. A. Harmin, *Phys. Rev. A* **35**, 3619 (1987), and references therein.
- G.N. Gibson, G. Dunne, and K.J. Bergquist, *Phys. Rev. Lett.* **81**, 2663 (1998).
- H. Goldstein, *Classical Mechanics*, 2nd ed. (Addison-Wesley Publishing Co., Reading, MA, 1980), see derivation of the eikonal equation of geometric optics, Chap. 10, Sect. 8.
- H.J. Korsch and H. Laurent, *J. Phys. B* **14**, 4213 (1981),
- H. Yagisawa, H. Sato, and T. Watanabe, *Phys. Rev. A* **16**, 1352 (1977).
- I. Ben-Itzhak, Z. Chen, C.D. Lin, J.P. Bouhnik, I. Gertner, B. Rosner, Z. Amitay, O. Heber, and D. Zajfman (unpublished).
- J. Ackermann and H. Hogreve, *J. Phys. B* **25**, 4069 (1992).
- J.F. Babb and M.L. Du, *Chem. Phys. Lett.* **167**, 273 (1990).
- J.N.L. Connor and A.D. Smith, *Mol. Phys.* **45**, 149 (1982).
- L.H. Andersen, J.H. Posthumus, O. Vahtras, H. Agren, N. Elander, A. Nunez, A. Scrinzi, M. Natiello, and M. Larsson, *Phys. Rev. Lett.* **71**, 1812 (1993), and references therein.
- L.I. Schiff, *Quantum Mechanics*, 3rd ed. (McGraw-Hill Book Company, New York, 1968), see Sec. 34.
- R.J. Le Roy and Wing-Ki Liu, *J. Chem. Phys.* **69**, 3622 (1971).
- R.J. Le Roy, *Nat. Resource Comp. Chem. Software Cat. Vol. 1 Prog. No. KQ03 (TDELAY)* (1980).
- R.J. LeRoy, University of Wisconsin Theoretical Chemistry Institute Rept. WIS-TCI-387 (1971); *J. Chem. Phys.* **54**, 5433 (1971).

S.Y. Lee and J.C. Light, *Chem. Phys. Lett.* **25**, 435 (1974).

U. Fano and A.R.P. Rau, *Atomic Collisions and Spectra* (Academic Press, Inc., Orlando, 1986), see Sec. 5.7 for discussion on normalization and Sec. 5.10 for discussion of phaseamplitude methods.

W.E. Milne, *Phys. Rev.* **35**, 863 (1930).

W.H. Press, S.A. Teukolsky, W.T. Vetterling, and B.P. Flannery, *Numerical Recipes in FORTRAN: The Art of Scientific Computing*, 2nd ed. (Cambridge University Press, Cambridge, England, 1992).

Z. Chen, I. Ben-Itzhak, C.D. Lin, W. Koch, G. Frenking, I. Gertner, and B. Rosner, *Phys. Rev. A* **49**, 3472 (1994).