**T.C.**
**SELÇUK ÜNİVERSİTESİ**
**FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

# ATOMİK SİSTEMLERDE EN ZAYIF BAĞLI ELEKTRON POTANSİYEL MODEL TEORİ KULLANILARAK BAZI PARAMETRELERİN BELİRLENMESİ

**Murat YILDIZ**

**DOKTORA TEZİ**

**FİZİK ANABİLİM DALI**

**KONYA, 2009**

# ÖZET

## DOKTORA TEZİ

## ATOMİK SİSTEMLERDE EN ZAYIF BAĞLI ELEKTRON POTANSİYEL MODEL TEORİ KULLANILARAK BAZI PARAMETRELERİN BELİRLENMESİ

**Murat YILDIZ**

**Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü**

**Fizik Anabilim Dalı**

**Danışman : Prof. Dr. Hamdi Şükür KILIÇ**

**2009, 107 Sayfa**

**Jüri : Prof. Dr. Hamdi Şükür KILIÇ**

**Prof. Dr. Hüseyin YÜKSEL**

**Prof. Dr. Ülfet ATAV**

**Prof. Dr. Mevlüt DOĞAN**

**Yrd. Doç. Dr. Gültekin ÇELİK**

Bu çalışmada Karbon ve Lityum benzeri bazı uyarılmış seviye serilerinin iyonlaşma potansiyelleri, nötr Galyum atomunun yüksek uyarılmış Rydberg seviyelerinin hayat süreleri ve Magnezyum atomuna ait bazı uyarılmış seviyelerin geçiş olasılıkları en zayıf bağlı elektron potansiyel model teorisi (WBEPMT) kullanılarak hesaplanmıştır. Karbon ve Lityum atomuna ait bazı uyarılmış seviye serilerinin iyonlaşma potansiyelleri izo-spektrum seviye serileri tanımı kullanılarak çalışılmıştır. Galyum atomunun yüksek uyarılmış Rydberg seviyelerinin hayat süreleri Martin ifadelerinden yararlanılarak belirlenmiştir. Magnezyum atomuna ait seviyelerin geçiş olasılıkları, seviyelere ait yarıçapların beklenen değerleri Nonrelativistic Hartree-Fock (NRHF) yöntemi ve enerji değerleri ise literatürde verilen deneysel datalardan elde edilerek en zayıf bağlı elektron potansiyel model teori kullanılarak hesaplanmıştır. Elde edilen sonuçlar literatürde bulunan deneysel ve teorik değerler ile karşılaştırılmıştır.

**Anahtar Kelimeler:** En Zayıf Bağlı Elektron potansiyel Model Teorisi, İyonlaşma Potansiyeli, Hayat Süresi, Geçiş Olasılıkları

## ABSTRACT

**Ph. D. Thesis**

# THE DETERMINATION OF SOME PARAMETERS ON THE ATOMIC SYSTEMS USING THE WEAKEST BOUND ELECTRON POTENTİAL MODEL THEORY

**Murat YILDIZ**

**Selçuk University**
**Graduate School of Natural and Applied Sciences**
**Department of Physics**

**Supervisor: Prof. Dr. Hamdi Şükür KILIÇ**

**2009, 107 pages**

**Jury: Prof. Dr. Hamdi Şükür KILIÇ**
**Prof. Dr. Hüseyin YÜKSEL**
**Prof. Dr. Ülfet ATAV**
**Prof. Dr. Mevlüt DOĞAN**
**Asst. Prof. Dr. Gültekin ÇELİK**

In this study, ionization potentials of some excited states in Carbon-like and Lithium-like sequence, radiative lifetimes of high excited Rydberg states in neutral Gallium and the transition probabilities of some excited states in atomic Magnesium have been calculated using the weakest bound electron potential model theory (WBEPMT). Ionization potentials of some excited states iso-spectrum series in Carbon-like and Lithium-like sequence are performed a concept of iso-spectrum-level series. Radiative lifetimes of high excited Rydberg states in neutral Gallium were determined using Martin's expressions. The transition probabilities of some excited states in atomic Magnesium have been calculated using the weakest bound electron potential model theory in which numerical non-relativistic Hartree-Fock wave functions for expectation values of radii and the necessary energy values have been taken from experimental energy data in the literature. The results obtained have been compared to experimental and theoretical values given in the literature.



**Key Words:** The Weakest Bound Electron Potential Model Theory, Ionization Potential, Lifetime, Transition Probabilities

## ÖNSÖZ

Bu çalışmada Lityum ve Karbon benzeri izo-spektrum seviye serilerinin bazı uyarılmış durumlarının iyonlaşma potansiyelleri, Nötr Galyum atomunun yüksek uyarılmış Rydberg seviyelerin yaşam süreleri ve Magnezyum atomunun bazı uyarılmış seviyelerinin geçiş olasılıkları en zayıf bağlı elektron potansiyel model teori kullanılarak hesaplanmıştır. Bu çalışma göstermektedir ki, en zayıf bağlı elektron potansiyel model teori, literatürde bilinen çok karmaşık yöntemlerle elde edilen sonuçlar kadar doğru sonuçlar verebilmektedir. Deneysel çalışmalarla üretilen ve karşılaştırma materyali sınırlı olan diğer spektroskopik veriler bu yöntemle kolaylıkla elde edilerek karşılaştırma olanağı sağlanabilecektir.

Çalışmam süresince bilimsel rehberliği, maddi manevi desteklerinden dolayı saygıdeğer hocam **Prof. Dr. Hamdi Şükür KILIÇ** 'a sonsuz teşekkürlerimi arz ederim.

Bu tezin başlangıcından sonuna kadar bilgilerini, tecrübelerini, dostluğunu benden esirgemeyen **Yrd. Doç. Dr. Gültekin ÇELİK'** e teşekkürü bir borç bilirim.

Öğrenimim boyunca kendilerine ait olan zamanı bana feda ettikleri için eşim **Özlem**'e ve oğullarım **Yavuz Selim** ve **Ahmet Tarık**' a sonsuz teşekkürler.

Yrd. Doç. Dr. Mehmet ERDOĞAN, Arş. Gör. Şule ATEŞ ve isimlerini burada sayamadığım tüm sevgili arkadaşlarıma, çalışmalarım boyunca verdikleri maddi ve manevi yardımlarından dolayı teşekkürlerimi sunarım.

# İÇİNDEKİLER

**ÖZET**……...…….....iii
**ABSTRACT**…… ……iv
**ÖNSÖZ**…… ……....v
**İÇİNDEKİLER**…… ……..vi
**ŞEKİLLER DİZİNİ**…..……...…… ……..……..viii
**ÇİZELGELER DİZİNİ**…….....…… ……...…..ix

**1 GİRİŞ** .....1

**2 ATOMLARIN ELEKTRONİK YAPISI** .....5
2.1 Tek Elektronlu Atom..... …….....5
2.1.1 Tek elektronlu atomda açısal momentum.…… …….....7
2.1.2 Tek elektronlu atomda enerji.....12
2.1.3 Tek elektronlu atomda ışımalı geçiş .....13
2.2 Çok Elektronlu Atomlar .....14
2.2.1 Çiftlenmiş dalga fonksiyonları .....15
2.2.2 Çiftlenim şemaları .....16
2.2.3 Merkezcil alan modeli.....19
2.2.4 Çok elektronlu atomlarda taban enerji durumu.....19
2.2.5 Elektronik yapı hesapları için yaklaşım yöntemleri .....21

**3 EN ZAYIF BAĞLI ELEKTRON POTANSİYEL MODEL TEORİ** .....26
3.1 Potansiyelin Analitik Olarak Türetilmesi .....33

**4 SPEKTROSKOPİK PARAMETRELERİN HESAPLANMASI**.....38
4.1. İyonlaşma Potansiyeli Hesaplamaları.....38
4.1.1 Konfigürasyon ve bir elektronun bağlanma enerjisi .....38
4.1.2 Çarpım fonksiyonları .....39
4.1.3 Determinant fonksiyonlar .....40

4.1.4 Bir elektron ve toplam atom bağlanma enerjileri .....44
4.1.5 Kinetik enerji.....45
4.1.6 Elektron-çekirdek enerjisi .....46
4.1.7 Elektron-elektron Coulomb enerjisi .....46
4.1.8 İyonlaşma enerjisi.....49
4.1.9 Bir elektronun bağlanma enerjisi ve iyonlaşma enerjisi .....50
4.1.10 Uyarılmış seviyelerin iyonlaşma potansiyellerinin hesaplanması ...53
4.1.11 İzo-spektrum seviye serileri .....53
4.1.12 Relativistik katkılar.....58
4.2 Yüksek Rydberg Seviyelerinin Hayat Sürelerinin Hesaplanması.....60
4.2.1 Rydberg atomları.... .....60
4.2.2 Işımalı geçişler.....62
4.2.3 Hayat süresi ve enerji belirsizliği .....67
4.2.4 Elektrik dipol geçişleri.....68
4.2.5 Elektrik dipol geçişleri için seçim kuralları .....69
4.2.6 Hayat süresi.....72
4.2.7 Hayat Süresinin Hesaplanması.....74
4.3 Geçiş Olasılıkları.....77

**5 ARAŞTIRMA SONUÇLARI**.....81
5.1 İyonlaşma Potansiyeli Hesaplamaları.....81
5.2 Hayat Süresinin Hesaplanması.....88
5.2 Geçiş Olasılıklarının Hesaplanması .....95

**6 TARTIŞMA**.....98

**KAYNAKLAR**.....101

# ŞEKİLLER DİZİNİ

ŞEKİL 2.1. Tek elektronlu atomun, a) laboratuar, b) kütle merkezinin durgun kaldığı gözlem sisteminde gösterilmesi.....5

ŞEKİL 2.2. a) İki elektron arasındaki LS çiftlenimin şematik gösterimi b) İki elektron arasındaki *jj* çiftlenimi. *jj* çiftleniminde L ve S açısal momentumları tanımlı bile değildir .....18

ŞEKİL 3.1. En zayıf bağlı elektronun N adet alt sistemdeki rolü ve dinamik iyonlaşma olayı.....28

ŞEKİL 4.1. Nötr ve bir kez iyonlaşmış karbon atomunun şematik enerji diyagramı 51

ŞEKİL 4.2. Uyarılmış bir E durumundan E' durumuna geçiş.....67

ŞEKİL 4.3. n durumundan n-1' durumlarına geçişler .....72

ŞEKİL 4.4. $d_{nm}$ ' in yönlenmesi ve vektörlerin polarizasyonu .....73

# ÇİZELGELER DİZİNİ

ÇİZELGE 4.1. Lityum benzeri izo-spektrum seviye serileri için iyonlaşma potansiyellerinin hesaplanmasında kullanılan parametreler .....57
ÇİZELGE 4.2. Karbon benzeri izo-spektrum seviye serileri için iyonlaşma potansiyellerinin hesaplanmasında kullanılan parametreler .....58
ÇİZELGE 4.3. Lityum benzeri izo-spektrum seviye serileri için iyonlaşma potansiyellerinin hesaplanmasında relativistik katkılar için kullanılan parametreler .....59
ÇİZELGE 4.4. Rydberg atomlarının bazı özellikleri.....61
ÇİZELGE 4.5. Nötr Galyum atomu için spektral sabitler.....76
ÇİZELGE 4.6. Nötr Galyum atomu için hayat süresi parametreleri .....77
ÇİZELGE 5.1. a) Lityum benzeri izo-spektrum seviye serileri için hesaplanan relativistik olmayan iyonlaşma potansiyellerinin deneysel verilerle karşılaştırılması (eV).....83
b) Lityum benzeri izo-spektrum seviye serileri için hesaplanan relativistik olmayan iyonlaşma potansiyellerinin deneysel verilerle karşılaştırılması (eV).....84
ÇİZELGE 5.2.a) Lityum benzeri izo-spektrum seviye serileri için (relativistik katkılar dahil) bulunan iyonlaşma potansiyellerinin deneysel verilerle karşılaştırılması (eV).....85
b) Lityum benzeri izo-spektrum seviye serileri için (relativistik katkılar dahil) bulunan iyonlaşma potansiyellerinin deneysel verilerle karşılaştırılması (eV).....86
ÇİZELGE 5.3 a)Karbon benzeri izo-spektrum seviye serileri için bulunan iyonlaşma potansiyellerinin deneysel verilerle karşılaştırılması (eV).....87
b)Karbon benzeri izo-spektrum seviye serileri için bulunan iyonlaşma potansiyellerinin deneysel verilerle karşılaştırılması (eV) .....87

ÇİZELGE 5.4. Nötr Galyum atomunda $4s^2$ ns $^2S_{1/2}$ (n≥7) uyarılmış seviyelerin hayat süreleri sonuçlarının deneysel ve teorik sonuçlarla karşılaştırılması.....90
ÇİZELGE 5.5. Nötr Galyum atomunda $4s^2$ np $^2P^0_{1/2}$ (n≥5) uyarılmış seviyelerin hayat süreleri sonuçlarının deneysel ve teorik sonuçlarla karşılaştırılması.....91
ÇİZELGE 5.6. Nötr Galyum atomunda $4s^2$ np $^2P^0_{3/2}$ (n≥6) uyarılmış seviyelerin hayat süreleri sonuçlarının deneysel ve teorik sonuçlarla karşılaştırılması.....92
ÇİZELGE 5.7. Nötr Galyum atomunda $4s^2$ nd $^2D^0_{3/2}$ (n≥6) uyarılmış seviyelerin hayat süreleri sonuçlarının deneysel ve teorik sonuçlarla karşılaştırılması.....93
ÇİZELGE 5.8. Nötr Galyum atomunda $4s^2$ nd $^2D^0_{5/2}$ (n≥6) uyarılmış seviyelerin hayat süreleri sonuçlarının deneysel ve teorik sonuçlarla karşılaştırılması.....94
ÇİZELGE 5.9. Magnezyumunun bazı uyarılmış seviyeleri arasındaki elektrik dipol geçiş olasılıkları ($sn^{-1}$).....97
GRAFİK 4.1. Karbon benzeri izo-spektrum seviye serileri için birinci derece iyonlaşma potansiyeli farklarının çekirdek yüküne göre değişimi..56
GRAFİK 4.2. Lityum benzeri izo-spektrum seviye serileri için birinci derece iyonlaşma potansiyeli farklarının çekirdek yüküne göre değişimi .57

# 1. GİRİŞ

Evreni tanımlamak için atomların davranışları en ince ayrıntılarına kadar araştırılması gerekir. Bu araştırmalar atom fiziğinde; teorik, deneysel ve yarı deneysel bir çok yöntemle çalışılmaktadır. Bu çalışmalarda atomların fiziksel ve kimyasal özelliklerinin ayrıntılı olarak belirlenebilmesi için bazı atomik parametrelerin belirlenmesi ve tanımlanması gerekmektedir. Bu parametreler; enerji, geçiş olasılığı, osilatör şiddeti, iyonlaşma potansiyeli ve uyarılmış seviyelerin hayat süresi olarak sıralanabilir. Bu spektroskopik parametreler; astronomi çalışmalarında, astrofizikte, lazer sistemlerinin geliştirilmesinde, lazerle yapılan atomik incelemelerdeki izotop ayrıştırma işleminde, plazma diagnostiklerinin incelenmesinde, termonükleer ve nükleer etkileşimlerin tanımlanmasında, iyon-atom çarpışmaları ve gaz boşalmalarının anlaşılmasında, fotoemisyon ve fotoabsorbsiyon çalışmalarında, güneşten gelen soğurma spektrumlarının yorumlanmasında önemli bir rol oynamaktadır.

Çok elektronlu atomlarda elektron-elektron etkileşmelerinden dolayı fiziksel parametrelerin duyarlı hassasiyette belirlenmesi kolay değildir. Bu nedenle çok elektronlu sistemlere yaklaşımlar yapılması zorunlu hale gelmektedir. Yapılan her yaklaşım farklı bir çözüm yöntemi olarak literatürde kullanılmaktadır. Bu yaklaşım yöntemlerine örnek olarak, Relativistik Kuantum Kusur Orbital Teorisi (RQDO) (Lavin ve Ark. 1993), Konfigürasyon Etkileşmesi Yöntemi (Hibbert 1975), Sayısal Coulomb Yaklaşımı (NCA) (Lindgard ve Nielsen 1977), Single Konfigürasyonel Hartree-Fock Yöntemi (SCHF) (Weiss 1967), Çoklu Konfigürasyon Etkileşme Teorisi (Migdalek ve Banasinska 1988, Quinet ve Biemont 1993, Weiss 1995), R-Matrix Yöntemi (Burke 1974), Kuantum Kusur Orbital Yöntemi (Virumbrales ve ark. 1994), Multikonfigürasyonel Hartree-Fock Yöntemi (MCHF) (Fischer 1975, Ynnerman ve Fischer 1995), Kuantum Kusur Yöntemi (Bates ve Damgaard 1949, Martin ve ark. 1991, 1991, Kostelecky ve Nieto 1985) ve En Zayıf Bağlı Elektron Potansiyel Model Teorisi (WBEPMT) (Zheng ve ark. 2004-b) verilebilir.

En zayıf bağlı elektron potansiyel model teorisi (WBEPMT) yarı deneysel bir yöntemdir ve yaklaşım sistematiği olarak; dinamik ardışık iyonlaşma, kuantum mekaniğinde sıfır enerji seçimi ve sistemdeki elektronları, sisteme en zayıf bağlı elektron ve en zayıf bağlı olmayan elektron ayrımı düşüncesi üzerine kurulmuştur (Zheng 2004-b). Böylelikle çok elektron problemi tek elektron problemine benzetilerek daha kolay çözülebilmektedir. Hesaplama sürecinde en zayıf bağlı elektronun enerji denklemi ve radyal beklenen değer ifadesi deneysel ve teorik verilerden belirlenebilmektedir (Desclaux 1969, Lindgard ve Nielsen 1975, 1977, Kundu ve Mukherje 1984, Theodosiou 1984, Viswanath ve Sen 1989, King 1991). Bu yöntem kullanılarak uyarılmış ve yüksek uyarılmış seviyelere ait spektroskopik parametreler diğer yöntemlerde karşılaşılan karmaşıklıklara girilmeden kolayca belirlenebilmektedir (Zheng ve ark. 2002-a-d,2003).

En zayıf bağlı elektron potansiyel model teori, alkali metal atomlarında, ağır metal atomlarında, diğer çok elektronlu atomik ve iyonik sistemlerde iyonlaşma potansiyeli, osilatör şiddeti, geçiş olasılığı ve uyarılmış seviyelerin yaşam süreleri gibi spektroskopik parametrelerin belirlenmesinde yaygın olarak kullanılmaktadır (Zheng ve ark. 1999, 2000-a-f). Özellikle uyarılmış ve yüksek uyarılmış durumları bilinen teorik yöntemlerle tasvir etmek kolay değildir. Bu durumları tasvir etmek için çok sayıda konfigürasyon ve orbital baz fonksiyonu göz önüne alınmalıdır. En zayıf bağlı elektron potansiyel model teori özellikle yüksek uyarılmış seviyeleri tanımlamak için avantajlıdır (Zheng 2004-a).

Yapılan tez çalışmasının ikinci bölümünde atomların elektronik yapısı, üçüncü bölümde en zayıf bağlı elektron potansiyel model teorisi (WBEPMT), dördüncü bölümde araştırmanın amacını oluşturan iyonlaşma potansiyeli, hayat süresi ve geçiş olasılıkları parametreleri ile ilgili hesaplama sürecinin teorik bilgileri, beşinci bölümde bu tez çalışmasında elde edilen sonuçların verilmesi ve altıncı bölümde ise elde edilen sonuçların literatür ile karşılaştırılıp tartışılması verilmektedir.

2. bölümde tek ve çok elektronlu atomlarda; açısal momentumların özellikleri ve komütasyon bağıntıları, enerji ve $n$, $l$, $m_l$ kuantum sayıları arasındaki bağıntılar, merkezcil alan modeli ve çiftlenimler üzerinde durulmuş ve yaklaşım yöntemleri üzerine literatür bilgisi verilmiştir.

3. bölümde, en zayıf bağlı elektron potansiyel model teorisinin ana hatları, kullanılan parametrelerin fiziksel anlamları açıklandıktan sonra deneysel enerji değerlerinin ve radyal fonksiyonun teorik yaklaşım yöntemlerinden elde edilerek bu çalışmada yapılan iyonlaşma potansiyeli, uyarılmış seviyelerin hayat süresi, geçiş olasılığı parametrelerinin hesaplanması sürecindeki temel bilgiler verilmiştir.

4. bölüm bu çalışmanın en önemli kısmından birini oluşturmaktadır. Spektroskopik parametrelerin hesaplanması başlığı altında iyonlaşma potansiyeli, uyarılmış seviyelerin hayat sürelerinin hesaplanması ve geçiş olasılıklarının tayini olmak üzere üç ana başlık adı altında toplanmıştır. İyonlaşma potansiyeli hesaplama işleminde temel enerji bilgileri verilerek en zayıf bağlı elektron potansiyel model teorisi yaklaşımı altında izo-spektrum seviye serisi kavramı kullanılarak önce relativistik olmayan iyonlaşma potansiyelleri hesaplanmıştır. Daha sonra deneysel enerji değeri relativistik olmayan iyonlaşma potansiyeli, Breit-Pauli yaklaşımının kullanılması ile relativistik katkılarda bulunmuştur. Bu çalışmada göz önüne alınan Karbon ve Lityum benzeri izo-spektrum seviye serileri için bazı uyarılmış seviyelerin iyonlaşma potansiyelleri hesaplanmış ve elde edilen sonuçlar literatüre kazandırılmıştır (Çelik ve ark. 2006,2007). Daha sonra nötr Galyum atomunun bazı uyarılmış Rydberg seviyelerinin yaşam süreleri hesaplanmıştır. Bilindiği üzere bir atomun elektronu yüksek baş kuantum sayılı bir seviyeye uyarıldığı zaman bu atom Rydberg atomu olarak adlandırılır. Yüksek Rydberg durumlarının hayat sürelerinin belirlenmesi modern deneysel düzeneklerle bile zordur. Bu nedenle literatürde sınırlı sayıda data bulunması yapılan bu çalışmanın öneminin bir göstergesidir. Bu çalışmadan elde edilen nötr Galyum için Rydberg seviyelerinin yaşam süreleri hesaplamalarının sonuçları da literatüre kazandırılmıştır (Yıldız ve ark. 2009). Son olarak on iki elektrona sahip Magnezyum atomunun bazı uyarılmış seviyeleri arasında hem multiplet hem de ince yapı seviyeleri arasındaki elektrik dipol geçiş olasılıkları hesaplanmıştır. Hem fiziğin hem de astrofiziğin bir çok alanında iyonlaşma potansiyelleri, uyarılmış seviyelerin yaşam süreleri ve geçiş olasılıkları gibi temel spektroskopik parametrelerin doğru olarak belirlenmesi oldukça önemlidir. Ayrıca bu parametreler oldukça duyarlı olarak hesaplanabildiği için kullanılan teorik sürecin doğruluğunu da göstermektedir.

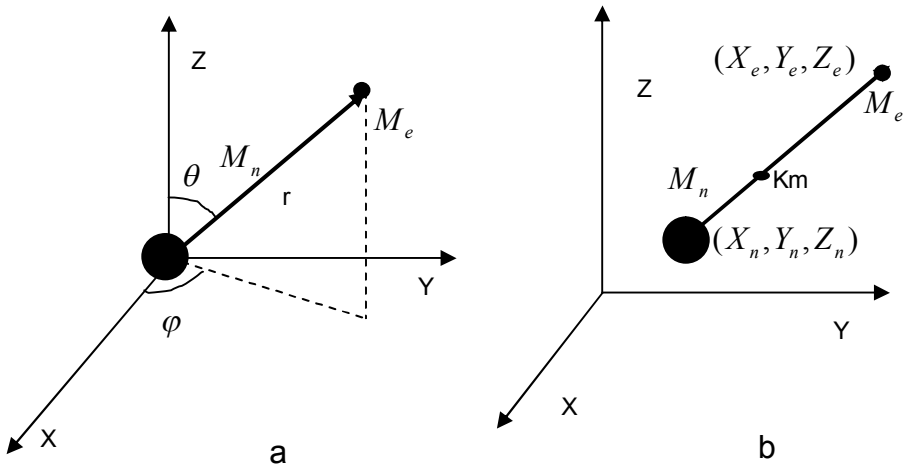
5. bölümde bu araştırmada çalışılan; iyonlaşma potansiyeli, uyarılmış seviyelerin hayat süresi ve geçiş olasılığı parametrelerinin sonuçları verilmektedir.

6. bölüm de ise elde edilen sonuçların literatürdeki deneysel ve teorik verilerle karşılaştırılması ve bu çalışmada kullanılan yöntemin tartışılması yapılmıştır.

# 2. ATOMLARIN ELEKTRONİK YAPISI

## 2.1 Tek Elektronlu Atom

Tek elektronlu atom, aralarında Coulomb türünde elektriksel etkileşme olan noktasal iki parçacıklı bir kuantum sistemi olarak ele alınabilir. Noktasal varsayılan parçacıklardan biri; yükü +Ze, kütlesi $M_n$ olan çekirdek ve diğeri de yükü e, kütlesi $M_e$ olan elektrondur. Bu iki noktasal yük arasındaki uzaklık r ise söz konusu sistem, Şekil 2.1' de görüldüğü gibi iki koordinat sisteminde tasvir edilebilir.




Şekil 2.1: Tek elektronlu atomun, a) laboratuar, b) kütle merkezinin durgun kaldığı gözlem sisteminde gösterilmesi

Böyle bir sistemin dinamik davranışı, merkezsel potansiyel enerjiye sahip bir kuantum sisteminin üç boyutlu uzayda gerçekleştirdiği dönme hareketine ilişkin davranış ile aynıdır.

Tek elektronlu atom ile kütlesi $\mu$ olan ve merkezsel bir potansiyel etkisinde kalan bir kuantum parçacığı arasındaki benzerlikten ötürü, tek elektronlu atomu niteleyen Schrödinger denklemi,

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu r^2}\left[\frac{\partial}{\partial r}r^2\frac{\partial}{\partial r}+\left(\frac{1}{\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta\frac{\partial}{\partial\theta}\right)+\frac{1}{\sin\theta^2}\frac{\partial^2}{\partial\phi^2}\right)\right]\psi(r,\theta,\varphi)+$$

$$V(r)\psi(r,\theta,\varphi)=E\psi(r,\theta,\varphi) \tag{2.1}$$

biçiminde bir denklem olacaktır ve burada $r,\theta,\varphi$ kutupsal koordinatlardır. Bağıntıdaki $\mu$, tek elektronlu atomun indirgenmiş kütlesidir. Ayrıca atomun çekirdeği Şekil 2.1.a' da koordinat sisteminin başlangıç noktası olarak seçildi. Bu seçim $M_n >> M_e$ olması durumunda geçerlidir ve tek elektronlu atomlara verilecek en basit örnek hidrojen atomu için uygun bir seçimdir. Bu durumda indirgenmiş kütle yaklaşık olarak elektronun kütlesine eşittir.

Denklem 2.1' in tam olarak belirlenmesi için $V(r)$ ile gösterilen potansiyel enerjinin tanımlanması gerekir. Tek elektronlu atomdaki potansiyel enerji, çekirdek ile elektron arasındaki Coulomb etkileşmesinden kaynaklanır. Şekil 2.1.b' deki gibi bir sistem için bu potansiyel merkezsel bir kuvvetten doğar dolayısıyla $V(r)$ potansiyel enerjisi,

$$V(r)=-k\frac{Ze^2}{r} \tag{2.2}$$

biçiminde tanımlanabilir. Buna göre tek elektronlu atomu niteleyen Schrödinger denklemi,

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu r^2}\left[\frac{\partial}{\partial r}r^2\frac{\partial}{\partial r}+\left(\frac{1}{\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta\frac{\partial}{\partial\theta}\right)+\frac{1}{\sin\theta^2}\frac{\partial^2}{\partial\phi^2}\right)\right]\psi(r,\theta,\varphi)+$$

$$-k\frac{Ze^2}{r}\psi(r,\theta,\varphi)=E\psi(r,\theta,\varphi) \tag{2.3}$$

biçimini alır. Yukarıdaki denklemde $\psi(r,\theta,\varphi)$ dalga fonksiyonu $r,\theta,\varphi$ değişkenlerine ayrılarak,

$$\psi(r,\theta,\varphi) = R(r).\Theta(\theta).\Phi(\varphi) \tag{2.4}$$

şeklinde verilir. $\Theta(\theta)$ ve $\Phi(\varphi)$ ' nin uygun çözümleri yapılarak,

$$Y_{lm}(\theta,\varphi) = \theta_{lm}(\theta)e^{im\varphi} \tag{2.5}$$

biçimindeki küresel harmonikler çıkarılabilir. Bu küresel harmoniklerin sağladığı özdeğer denklemleri ise,

$$\begin{aligned} &-\hbar^2\left(\frac{1}{\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta\frac{\partial}{\partial\theta}\right)+\frac{1}{\sin\theta^2}\frac{\partial^2}{\partial\phi^2}\right)Y_{lm}(\theta,\varphi) = \hbar^2 l(l+1)Y_{lm}(\theta,\varphi), \\ &-i\hbar\frac{\partial}{\partial\varphi}Y_{lm}(\theta,\varphi) = \hbar m_l Y_{lm}(\theta,\varphi) \end{aligned} \tag{2.6}$$

olarak verilebilir. Schrödinger denkleminin $r$ değişkenine bağlı kesimi ise,

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu r^2}\frac{d}{dr}r^2\frac{d}{dr}\right]R(r)+\left[-\frac{\hbar^2}{2\mu r^2}l(l+1)-k\frac{Ze^2}{r}\right]R(r) = ER(r) \tag{2.7}$$

biçiminde diferansiyel bir denklemdir. Görüldüğü gibi (2.6) ve (2.7) denklemleri sırasıyla açısal momentum ve enerji ile ilgili bilgileri içermektedir. Denklem (2.6)' yı analiz etmek için tek elektronlu atomun açısal momentumu incelenmelidir (Apaydın 2004).

### 2.1.1 Tek elektronlu atomda açısal momentum

Özdeğer denklemi olan denklem (2.6), kuantum sisteminin sırasıyla, açısal momentumun büyüklüğünün karesiyle onun z doğrultusundaki bileşenini belirlerler.

Buna göre tek elektronlu atomun açısal momentumunun büyüklüğü ile ilgili işlemci $\hat{L}$ ve z doğrultusundaki bileşenini veren işlemci ise $\hat{L}_z$,

$$\hat{L}^2 = -\hbar^2\left(\frac{1}{sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(sin\theta\frac{\partial}{\partial\theta}\right)+\frac{1}{sin\theta^2}\frac{\partial^2}{\partial\varphi^2}\right)$$

$$\hat{L}_z = -i\hbar\frac{\partial}{\partial\varphi} \tag{2.8}$$

$$\hat{L}^2 Y_{lm_l}(\theta,\varphi) = \hbar^2 l(l+1)Y_{lm_l}(\theta,\varphi) \tag{2.9}$$

$$\hat{L}_z Y_{lm_l}(\theta,\varphi) = \hbar m_l Y_{lm_l}(\theta,\varphi) \tag{2.10}$$

özdeğer denklemleri yazılır. Tek elektronlu atomun açısal momentumunun büyüklüğü ve z doğrultusundaki bileşeni sırasıyla,

$$L = \hbar\sqrt{l(l+1)}.....(l = 0,1,2..)$$

$$L_z = \hbar m_l.....(m_l = 0,\pm1,\pm2,\pm3...) \tag{2.11}$$

ifadeleri ile verilmektedir. $l$ ve $m_l$ tam sayılar biçiminde olduğu için tek elektronlu atomun açısal momentumu kuantumludur. $l$ sayısına tek elektronlu atomun yörüngesel hareketine ilişkin açısal momentum kuantum sayısı adı verilir. $m_l$ sayısı ise manyetik kuantum sayısı olarak adlandırılır. $m$ kuantum sayısı, $-l$ 'den $+l$ 'ye kadar $(2l+1)$ tane değer alır. (2.9) ve (2.10) denklemleri, tek elektronlu atomda $\hat{L}^2$ ve $\hat{L}_z$ işlemcilerinin uyuşabilen işlemciler olduğunu gösterir ve

$$\left[\hat{L}^2,\hat{L}_z\right] = 0 \tag{2.12}$$

şeklinde ifade edilir. Bu demektir ki, tek elektronlu atomda açısal momentumun büyüklüğünün karesi ile z doğrultusundaki bileşeni aynı anda gözlenebilen

niceliklerdir. Yani bu gözlenebilen nicelikler belirsizlik içermezler. Aynı anda gözlenebilen nicelikleri özdeğer kabul eden ortak özfonksiyonlar vardır. Bu özfonksiyonlar $Y_{lm_l}(\theta,\varphi)$ küresel harmoniklerdir (Apaydın 2004).

Bu sonuca göre, tek elektronlu atomda, açısal momentumun diğer iki bileşeni $\hat{L}_x$ ve $\hat{L}_y$ aynı anda belirlenemezler. Buradan anlaşılıyor ki, $\hat{L}_x$ , $\hat{L}_y$ ve $\hat{L}_z$ bileşen işlemcileri uyuşmayan işlemcilerdir. Burada uyuşmayan işlemcileri göstermek için,

$$\begin{aligned}\hat{L}_x &= i\hbar(\sin\phi\frac{\partial}{\partial\theta}+\cot\theta\cos\phi\frac{\partial}{\partial\phi})\\ \hat{L}_y &= i\hbar(-\cos\phi\frac{\partial}{\partial\theta}+\cot\theta\sin\phi\frac{\partial}{\partial\phi})\\ \hat{L}_z &= -i\hbar\frac{\partial}{\partial\phi}\end{aligned} \tag{2.13}$$

olduğu hatırlanarak,

$$\begin{aligned}r^2 &= (x^2+y^2+z^2)\\ \cos\theta &= \frac{z}{(x^2+y^2+z^2)^{1/2}}\\ \tan\varphi &= \frac{y}{x}\end{aligned} \tag{2.14}$$

dik koordinat sisteminde daha kolay gösterim için,

$$\left[\hat{L}_x,\hat{L}_y\right] = L_xL_y - L_yL_x$$

$$= -h^2(y\frac{\partial}{\partial z}-z\frac{\partial}{\partial y})(z\frac{\partial}{\partial x}-x\frac{\partial}{\partial z})$$

$$+h^2(z\frac{\partial}{\partial x}-x\frac{\partial}{\partial z})(y\frac{\partial}{\partial z}-z\frac{\partial}{\partial y})$$

$$= -h^2 ( y\frac{\partial}{\partial x} + yz\frac{\partial^2}{\partial z \partial x} - yx\frac{\partial^2}{\partial z^2} - z^2\frac{\partial^2}{\partial y \partial x} + zx\frac{\partial^2}{\partial y \partial z} )$$

$$+ h^2 ( zy\frac{\partial^2}{\partial x \partial z} - z^2\frac{\partial^2}{\partial x \partial y} - xy\frac{\partial^2}{\partial z^2} + x\frac{\partial}{\partial y} + xz\frac{\partial^2}{\partial z \partial y} ) \qquad (2.15)$$

$$= h^2 ( x\frac{\partial}{\partial y} - y\frac{\partial}{\partial x} )$$

$$= i\hbar \hat{L}_z$$

olduğu görülür. Buradan,

$$\left[\hat{L}_x, \hat{L}_y\right] = i\hbar\hat{L}_z$$

$$\left[\hat{L}_y, \hat{L}_z\right] = i\hbar\hat{L}_x \qquad (2.16)$$

$$\left[\hat{L}_z, \hat{L}_x\right] = i\hbar\hat{L}_y$$

bağıntıları yazılabilmektedir. Buradan tek elektronlu atomların, açısal momentum $l$ ve $m_l$ gibi iki ayrı kuantum sayısı ile belirlenebildiği görülmektedir. $l$ kuantum sayısının her değerine karşılık $m_l$ kuantum sayısı $(2l+1)$ tane değer aldığı için açısal momentum uzayda belli bir yönelim göstermez. Örneğin $l$=1 ise, $m_l$ manyetik kuantum sayısı $0, \pm 1$ olmak üzere üç ayrı değer alır. Bu nedenle (2.11) denklemine göre, büyüklüğü $\hbar\sqrt{2}$ olan yörüngesel açısal momentum, kuantumlanma doğrultusundaki bileşeni $0, -\hbar, \hbar$ olacak biçimde üç ayrı yönelimde olabilir. Öte yandan (2.12) komütasyon bağıntısı göz önüne alındığında, tek elektronlu atomda açısal momentumun kuantumlanma doğrultusunu alamayacağını görürüz. Eğer öyle olsaydı, açısal momentumun x ve y bileşenlerinin büyüklükleri sıfır olurdu. Yani bu bileşenlerde z bileşenleri gibi, belirsizlik içermezlerdi. Böyle bir sonuç (2.16) denklemine uygun düşmez.

$\vec{L}$ açısal momentumun serbest uzayda belli bir yönelimi yoktur. Bu vektör kuantumlanma ekseni çevresinde bir koni üzerinde yayılır. Bu durum spin açısal momentumu içinde geçerlidir. Yörüngesel açısal momentum $l$, $m_l$ spin açısal momentum da $s$, $m_s$ gibi iki ayrı kuantum sayısı ile belirlenebilir. O halde tek elektronlu atomda yörüngesel ve spin açısal momentum vektörleri birbirinden bağımsızdır. $l$, $m_l$, $s$, $m_s$ sayıları iyi kuantum sayıları olarak bilinir. Ancak tek elektronlu atomda elektronun bulunduğu yerde, yönelimi açısal momentum vektörüne bağlı iç manyetik alan adı verilen bir alan oluşur. Bu iç alan ile elektronun spin manyetik momenti arasındaki etkileşmeden ötürü bir moment doğar. Larmor dönüş hareketinde olduğu gibi bu moment, $\vec{L}$ ve $\vec{S}$ vektörleri arasında her birinin kendi konileri üzerinde yayılmaları yerine $\vec{L}$ ve $\vec{S}$ ' nin toplamı olan başka bir vektör çevresinde dönüş hareketini yapmalarını sağlayan bir bağlaşım oluşturur. Bu durumda serbest uzaydaki bir atomun $\vec{L}$ ve $\vec{S}$ vektörleri yerine onların toplamı olan $\vec{J}$ vektörü z ekseni çevresinde bir dönüş hareketi yapar. Bu vektöre tek elektronlu atomun toplam açısal momentum vektörü adı verilir. O halde toplam açısal momentum kuantum kuramına uygun bir açısal momentum ise,

$$\hat{J} = \hat{L} + \hat{S} \qquad J = \hbar\sqrt{j(j+1)} \qquad J_z = \hbar m_j \tag{2.17}$$

olarak verilir. Buradaki $j$ tek elektronlu atomun toplam açısal momentum kuantum sayısı ve $m_j$ ' de toplam manyetik kuantum sayısını gösterir. Ayrıca,

$$\begin{aligned} J_x J_y - J_y J_x &= i\hbar J_z \\ J_y J_z - J_z J_y &= i\hbar J_x \\ J_z J_x - J_x J_z &= i\hbar J_y \end{aligned} \tag{2.18}$$

toplam açısal momentumun komütasyon bağıntılarını sağladığı (2.18) denkleminden görülebilir.

### 2.1.2 Tek elektronlu atomda enerji

(2.7) diferansiyel denkleminin r'ye göre çözümü yapıldığı zaman özfonksiyonların $n$ ve $l$ ye bağlı olduğu görülebilir. Bu özfonksiyonlar için enerji özdeğeri,

$$E_{nl} = -\frac{kZ^2}{m_e}\frac{E_0}{n^2} \tag{2.19}$$

bağıntısıyla verilir. Eşitlikten görülüyor ki, tek elektronlu atomun enerji özdeğerleri yalnızca $n$ kuantum sayısına bağlıdır. Başka bir deyişle enerji özdeğerleri, özfonksiyonların aksine $l$ kuantum sayısına bağlı değildir.

Son olarak tek elektronlu atomu niteleyen (2.1) denkleminin çözümü olan dalga fonksiyonu küresel harmoniklerle, $r$' ye bağlı çözümler ile fonksiyonları tek başlık altında birleştirerek,

$$\psi_{nlm} = R_{nl}\theta_{lm}e^{im\varphi} \tag{2.20}$$

ifadesi yazılabilir. Tek elektronlu atomun yalnızca $n$ baş kuantum sayısına bağlı olan enerji özdeğerlerine karşı gelen özfonksiyonlar $n$, $l$, $m$ kuantum sayılarıyla belirlenir. Burada,

$$n = 1,2,3,4...$$

$$l = 0,1,2...,(n-1) \tag{2.21}$$

$$m = 0,\pm1,\pm2...,\pm l$$

değerlerini alırlar. Buna göre, $n$ baş kuantum sayısının herhangi bir değeri için elde edilen $E_{nl}$ enerji özdeğerine birden fazla enerji özfonksiyonu karşılık gelir. Yalnızca $n$=1 değeri için $l$, $m$ değerlerinin sıfır olduğu görülebilir ve bu enerji özdeğerine tek bir özfonksiyon karşılık gelir ki, bu yüzden bu duruma taban enerji durumu

denilir. $n$ baş kuantum sayısının 1' den büyük olduğu durumlar için enerjinin çakışıklığı ortaya çıkar. Yani $n$=3 için tek bir enerji özdeğeri olmasına karşın 9 ayrı özfonksiyon olacaktır. Bu durum 3. enerji düzeyi için 9-katlı çakışıklık ortaya çıkaracaktır.

### 2.1.3 Tek elektronlu atomda ışımalı geçiş

Tek elektronlu atomda $n$, $l$, $m_l$ kuantum sayılarının oluşturduğu bir kuantum durumundan $n'$, $l'$, $m_l'$ kuantum sayılarının oluşturduğu başka bir kuantum durumuna geçiş olasılığı, zamana bağlı dalga fonksiyonlarına bakılarak araştırılabilir.

$$\psi_{nlm}(r,\theta,\varphi,t) = \psi_{nlm} e^{-iE_n t/\hbar} \tag{2.22}$$

Tek elektronlu atomda $r$' nin beklenen değerine bakıldığı zaman, sonucun zamandan bağımsız olduğu bilinmektedir ve bunun yanında olasılık yoğunluğunun da zamandan bağımsız oluşu da görülebilir. Bu duruma kararlı kuantum durumu, enerji durumuna ise kararlı enerji durumu adı verilir. Kararlı enerji durumlarından herhangi bir ışıma olayı gözlenmez. Işıma olayının gözlenmesi için atomun başka bir enerji düzeyine uyarılması gerekir.

Atomun taban enerji durumunu niteleyen kararlı dalga fonksiyonu $\psi_{nlm}$ ve uyarılmış enerji durumunu niteleyen dalga fonksiyonu $\psi_{n'l'm'}$ olsun. Bu iki dalga fonksiyonu,

$$\psi = c_1\psi_{nlm} + c_2\psi_{n'l'm'} \tag{2.23}$$

biçiminde birleşerek toplam dalga fonksiyonunu oluşturur. Buradaki $c_1$ ve $c_2$ katsayıları $\psi$ dalga fonksiyonunun belirlenmesini sağlar. Dalga fonksiyonu bağıntısından elektronun konumunun beklenen değerinin belirlenmesi sağlanabilir. Elektronun konumunun beklenen değerinin bulunması ile elektrik dipol momenti belirlenebilir. Kararlı durumdan uyarılmış hale geçen bir atomun elektrik dipol

momentinin değerinin belirlenmesi aşağıdaki elektrik dipol geçiş ya da ışımalı geçiş kurallarını verir,

$$\begin{matrix} \Delta m_l = 0,\pm 1 \\ \\ \Delta l = \pm 1 \end{matrix} \quad , \tag{2.24}$$

Farklı enerji düzeyleri arasında ışımalı geçişlerin yada elektrik dipol momenti geçişlerinin oluşabilmesi için (2.24) denklemindeki şartların sağlanması gerektiği açıkça gözlenmektedir.

## 2.2 Çok Elektronlu Atomlar

Çok elektronlu atom $+Ze$ yüklü çekirdek ile her birinin yükü $-e$ olan $Z$ tane elektronun oluşturduğu bir kuantum sistemidir. Böyle bir atomda elektronların her biri $+Ze$ yüklü çekirdek ile Coulomb çekim etkileşmesi ve geri kalan $(Z-1)$ tane elektron ile de Coulomb itme kuvvetine karşı gelen elektron-elektron etkileşmesi içine girer. Bu iki temel etkileşmeden başka aşağıdaki etkileşmelerde önemlidir.

1) Elektronların yörüngesel açısal momentumlarının kendi aralarında çiftlenimine neden olan etkileşme. Bu etkileşme çok elektronlu atomda, toplam açısal momentum olarak ortaya çıkar.

2) Elektronların spin açısal momentumlarının yine kendi aralarında çiftlenim oluşturan etkileşmenin sonucu, toplam spin açısal momentum kavramına neden olur.

3) Elektronların yörünge açısal momentumları ile spin açısal momentumları arasında çiftlenim oluşturan etki sonucu, spin-yörünge etkileşimi ve bundan dolayı da çok elektronlu atomda ince yapı yarılmaları meydana gelir.

4) Atom üzerinde uygulanan dış manyetik alan ile atomun manyetik momenti arasındaki etkileşme Zeeman etkisi olarak anılan yarılmalara neden olur.

5) Elektronların spin açısal momentumları ile çekirdek spin açısal momentumları arasındaki çiftlenim sonucu çok elektronlu atomda aşırı ince yapı etkisi meydana gelir.

6) Elektronların yörüngesel açısal momentumları ile çekirdek spin açısal momentumları arasındaki çiftlenim.

Birbirinden farklı çok sayıdaki bu etkileşmeler tümüyle göz önünde tutulduğunda, çok elektronlu atomu, tek elektronlu atom gibi incelemenin çok zor olduğunun farkına varılır. Ancak bu etkileşimlerin büyüklükleri birbirinden çok farklıdır. Bundan dolayı, bu etkileşimler şiddeti en büyükten en küçüğe doğru olacak şekilde hesaplamalara dahil edilir. Bu hesaplamaların yapılması çok zor olduğundan bazı yaklaşım yöntemleri kullanılır. Bu yaklaşım yöntemlerinin yukarıda anlatılan altı ayrı madde de etkinliği farklı farklıdır. Örneğin; çok elektronlu bir atomu, tek elektronlu bir atoma benzeterek Schrödinger denklemini çözmek imkansızdır. Çünkü çok elektronlu atomda elektron-elektron etkileşiminden kaynaklan merkezsel olmayan bir potansiyel meydana gelmektedir. Bu nedenle çok elektronlu atomları Schrödinger denklemi ile çözmek için potansiyeli merkezcil potansiyel olarak görebilecek yaklaşımların yapılması gerekecektir. Bu model "Merkezcil Alan Modeli" olarak adlandırılır. Anlaşılıyor ki, çok elektronlu atomun incelenmesi tek elektronlu atom kadar kolay değildir. Bu sebeple yaklaşık yöntemlerin kullanılmasına ihtiyaç vardır.

### 2.2.1 Çiftlenmiş dalga fonksiyonları

$$\psi_{j_1 j_2 m_1 m_2} \equiv \psi_{j_1 m_1} . \psi_{j_2 m_2} \tag{2.25}$$

(2.25) dalga fonksiyonları çiftlenmemiş fonksiyonlar olarak bilinirken, $\vec{J}_1$ ve $\vec{J}_2$ açısal momentum vektörleriyle $\vec{J}$'yi oluşturmak için çiftlenim durumlarını,

$$\psi_{j_1 j_2 j m} \tag{2.26}$$

gösteren fonksiyonları çiftlenmiş fonksiyonlar olarak tanımlanırlar. Bu fonksiyonlarının her ikisi de aynı kuantum uzayında ortonormal fonksiyonların tam bir setini oluşturduğundan ve Denklem (2.26) ile verilen fonksiyonların her biri Denklem (2.25) fonksiyonlarının lineer bir kombinasyonu şeklinde yazılabileceğinden (Cowan 1981),

$$\psi_{j_1 j_2 jm} = \sum_{m_1=-j_1}^{j_1} \sum_{m_2=-j_2}^{j_2} C(j_1 j_2 m_1 m_2; jm)\, \psi_{j_1 m_1} \psi_{j_2 m_2} \tag{2.27}$$

ifadesi yazılabilir. Yukarıdaki toplam $m_1 + m_2 = m$ terimlerini içerir. Bunun için her C katsayısı $\delta_{m_2, m-m_1}$ şeklinde bir çarpan içererek Denklem (2.27),

$$\psi_{j_1 j_2 jm} = \sum_{m_1} C(j_1 j_2 m_1, m - m_1; jm) \psi_{j_1 m_1} \psi_{j_2, m-m_1} \tag{2.28}$$

şeklinde daha basit olarak yazılabilir. Buradaki katsayılar Clebsch-Gordan katsayıları olarak adlandırılırlar.

Çiftlenmiş dalga fonksiyonlarına fiziksel olarak değinilmesinin sebebi genellikle $\vec{J}_1$ ve $\vec{J}_2$ açısal momentumlu iki alt sistem arasındaki bir takım etkileşmelerin varlığıdır. Denklem (2.28) ile verilen çiftlenmiş dalga fonksiyonu bu fiziksel durumu J ve m kuantum sayılarının değerlerini hesaplamak için J'nin yönelimi ve genliği sabit olduğu fakat m'ye eşit olan $m_1 + m_2$ değerlerinin tüm olası çiftleri için karma çiftlenmemiş fonksiyonlar içerdiği şeklinde yorumlar (Cowan 1981).

### 2.2.2 Çiftlenim şemaları

N elektronlu bir atomda (N>1), en az iki temel açısal momentum, N tane yörünge açısal momentum $l_i$ ve N tane spin açısal momentum $s_i$ bulunur. Bu özelliklere sahip bir sistemin toplam açısal momentumu

$$J = \sum_{i=1}^{N} (l_i + s_i) \tag{2.29}$$

şeklinde yazılabilir. Momentumların çiftlenimi birçok şekilde olabilir. Her özel seçim bir çiftlenim şeması olarak bilinir.

Genellikle atomun elektronları arasındaki en güçlü etkileşmeler elektronların karşılıklı Coulomb tepki etkileşimleridir. Bu tepkiler sadece yörünge açısal momentuma etkimektedir. Bu nedenle $\hat{L}^2$ ve $\hat{L}_z$'nin özfonksiyonlarını hesaplamak

için tüm yörünge açısal momentumlarının birlikte çiftlenimi en uygundur. Atomun toplam yörünge açısal momentumu,

$$L = \sum_i l_i \tag{2.30}$$

şeklinde yazılabilir. Bu yazıma uygun olarak tüm spinler birlikte çiftlenerek toplam spin açısal momentumu,

$$S = \sum_i s_i \tag{2.31}$$

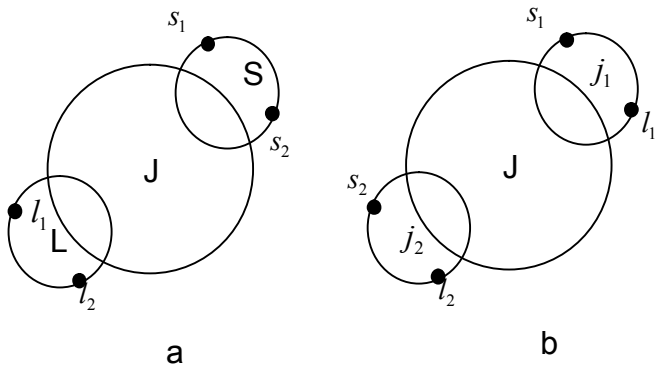
şeklinde belirtilir. Bundan sonra L ve S, $J$ ve $J_z$ özfonksiyonlarını vermek için,

$$\hat{J} = \hat{L} + \hat{S} \tag{2.32}$$

şeklinde çiftlenimi yazılabilir. (2.32) denklemindeki çiftlenim şeması LS veya Russel-Sounders çiftlenim şeması olarak bilinir. Eğer Coulomb etkileşmesinden başka diğer etkileşimler ihmal edilirse çiftlenim süreci Denklem (2.30) ve (2.31) ifadelerinde olduğu gibi işler ve kuantum durumları dalga fonksiyonları $L$, $S$, $M_L$ ve $M_S$ dört kuantum sayısına bağlı olarak tanımlanabilir. LS çiftlenim şeması fiziksel olarak en önemli çiftlenim şemalarından biridir ve genellikle bir çok atom için kullanılması uygundur (Cowan 1981).

Elektron spini ve yörünge açısal momentumunun çiftlenimi için ikinci sınırlayıcı durum, artan $Z$ çekirdek yüküyle hızlıca artar, her bir elektronun spin-yörünge çiftlenimi sebebiyle sadece ağır atomlarda oluşan $jj$ çiftlenimidir.

$jj$ çiftleniminde, tek bir elektron için $(l_i.s_i)$ spin-yörünge etkileşimi, farklı elektronlar arasındaki $(l_i.l_j)$ ve $(s_i.s_j)$ etkileşmeleriyle karşılaştırıldığında büyüktür. Bu tip çiftlenme şekil 2.2.b' de şematik olarak gösterilmiştir. Karşılaştırma amacıyla LS çiftlenimi Şekil 2.2.a' da verilmiştir.




**Şekil 2.2** a) İki elektron arasındaki LS çiftlenimin şematik gösterimi b) İki elektron arasındaki *jj* çiftlenimin şematik gösterimi.

*jj* çiftleniminde bireysel elektronların açısal momentumları,

$$l_1 + s_1 \rightarrow j_1 \qquad\qquad l_2 + s_2 \rightarrow j_2$$

ifadelerine göre çiftlenip bu bireysel toplamlar $j$ toplam açısal momentumunu verirler. Bunlar daha sonra atomun J toplam açısal momentumunu verecek şekilde vektörel olarak bir araya gelirler. Burada $J = \sum J_i$ ve $|J| = \sqrt{J(J+1)}\hbar$ dir. Bu tip bir çiftlenimde J kuantum sayısı genelleştirilmiş bir kuantum mekaniksel vektör modelinden açığa çıkar. Bir L bileşke yörünge açısal momentumu tanımlı değildir. Böylece, burada S,P,D vs gibi terim sembolleri yoktur. $j$ ferdi elektronların açısal momentum kuantum sayılarını göstermek üzere $(j_1, j_2)$ gibi terim gösterimlerini kullanmak zorunludur. Mümkün durumların ve J değerlerinin sayısının LS çiftlenimindeki ile aynı olduğu kolaylıkla gösterilebilir (Okur 2001).

### 2.2.3 Merkezcil alan modeli

Bu modelde N elektronlu bir atomik sistemdeki her i. elektronun çekirdeğin elektrostatik alanındaki diğer N-1 elektrondan bağımsız olarak hareket ettiği düşünülür. Bu alan küresel simetrik bir alandır. Bu alanda i. elektronun olasılık dağılımı tek elektron dalga fonksiyonuyla tanımlanabilmektedir.

$$\varphi_i(r_i)=\frac{1}{r_i}P_{n_i l_i}(r_i)Y_{l_i m_{li}}(\theta_i,\phi_i).\sigma_{m_{si}}(s_{i_Z}) \tag{2.33}$$

Burada $r_i$, çekirdek ve spin yönelimi s ile ilgili $(r,\theta,\phi)$ konumunu göstermektedir. Böyle bir alanda elektronun açısal momentumu bir hareket sabitidir. Denklem (2.33), tek bir elektron açısal momentum operatörleri $l_i^{\,2}$, $l_{zi}$, $s_i^{\,2}$ ve $s_{zi}$'nin $l_i(l_i+1)$, $m_{l_i}$, $s_i(s_i+1)$ ve $m_{s_i}$ özdeğerlerine ait özfonksiyonudur. Aynı $l$ değerli fakat farklı n değerli iki radyal fonksiyon ortogonaldir. Bu durum,

$$\int_0^\infty P_{nl}(r)\,P_{n'l}(r)\,dr=\delta_{nn'} \tag{2.34}$$

biçiminde yazılabilir.

### 2.2.4 Çok elektronlu atomlarda taban enerji durumu

Z elektronlu bir atomun taban enerji durumu, Z tane elektronun toplam enerjiyi minimum yapacak şekilde atom içindeki yerleşimlerine karşı gelen enerji durumuna denir. Merkezcil alan modelinde, elektronların etkilendiği elektriksel alan, ters kare yasasına uyan Coulomb alanı olmadığı için $E_{nl}$ değerleri $n$ ve $l$ kuantum sayılarına bağlıdır. Öte yandan bu enerji değerleri $m_l$ ve $m_s$ manyetik kuantum sayılarına bağlı değildir. Yani her $E_{nl}$ enerji düzeyi $2(2l+1)$ kez çakışıktır. Buradan anlaşılıyor ki, her $E_{nl}$ enerji düzeyinde $2(2l+1)$ tane durum vardır. $l$ kuantum sayısını belli bir değeri için $n$ baş kuantum sayısının değeri arttıkça enerjinin değeri

de artar. Yine $n$ baş kuantum sayısının belli bir değeri için $l$ kuantum sayısının değeri arttıkça enerjinin değeri de artar. Burada dikkat edilmesi gereken nokta $l$ kuantum sayısının büyük değerleri elektronun çekirdekten uzak olma olasılığının daha büyük olduğuna karşı gelir. Bu durumda elektron, çekirdek yükünden oldukça fazla perdelenir ki, bu da onun çekirdek ile etkileşmesinin daha zayıf olduğunu gösterir. Bu durumdaki bir elektronun gördüğü etkin çekirdek yükü, tek elektronlu atomdakine benzer. Bu durumu özetlersek,

1) maksimum $l$' ye karşılık gelen kuantum durumunun enerji değeri, tek elektronlu atomdaki kuantum durumuna yakın olur.

2) minimum $l$' ye karşılık gelen kuantum durumunun enerjisi öyle bir değer alır ki, bu kuantum durumu tek elektronlu durumdan aşağı olur.

Pauli dışarlama ilkesine göre her alt kabukta $2(2l+1)$ tane elektron bulunur. $l$' nin 1, 2, 3 değerleri için 2, 6 ve 10 adet elektron bulunabilir. Bu alt kabukların her birinde bu sayılarda daha fazla elektron bulunamaz.

Bu bilgiler ışığında taban durum enerjisi, atomlar için bulunabilir. Ek olarak iyonlaşma enerjisi de taban enerji durumundan bulunabilir. İyonlaşma enerjisi atoma bağlı bir elektronun serbest hale geçirilebilmesi için verilmesi gereken enerji olarak bilinmektedir. İyonlaşma enerjisi ile perdeleme arasında bir ilişki bulunmaktadır. Aynı alt kabuktaki elektronların uzaysal dağılımları aynı olduğu için bunlar birbirini çekirdeğin çekim etkisinden perdeleyemezler. O halde bir atomda kapalılık elektronların çekirdeğe çok sıkı bir biçimde bağlandıkları anlamına gelir. Böylece bir atomda kapalı kabuk ya da alt kabuktan sonra gelen bir elektron çekirdeğe daha zayıf bağlanmıştır. Atomlarda dolmamış bir kabukta bulunan elektrona o atomun değerlik elektronu adı verilir. Bu elektron atomlar arasındaki kimyasal olaylarda çok önemlidir (Apaydın 2004).

### 2.2.5 Elektronik yapı hesapları için yaklaşım yöntemleri

Hamiltoniyen işlemcisi, çeşitli bileşenlerin toplamı şeklinde yazılabilen atomik sistemlerde, dalga fonksiyonlarının her bileşenin fonksiyonu olan kısımların çarpımı şeklinde yazılabildiği ve Schrödinger denkleminin bileşenlere ait denklemlerin çözümlerine indirgendiği ikinci bölümün ilk kısımlarında anlatılmıştı. Bu denklemlerin çözümlerine ulaşmak için Hamiltoniyendeki bazı terimlerin ihmal edildiği görüldü. Bunun sebebi, değişken sayısını azaltarak Schrödinger denkleminin çözülmesini sağlamaktadır. Schrödinger denkleminin çözümüne ulaşmak için yaklaşık yöntemlere ihtiyaç duyulmuştur. Bu gereksinimden dolayı geliştirilen yaklaşım yöntemleri kullanılarak, Schrödinger denkleminin çözülmesi ile atomun bütün özelliklerinin belirlenilebileceği varsayıldı. Fakat en basit hidrojen atomunda bile Schrödinger denkleminden çıkan sonuçlar tam olarak açıklanamamaktadır. Bu açıklamaya en iyi örnek, Balmer serisinin en düşük enerji seviyesi spektrometre ile gözlenirse 0.3 $A^o$ aralıklı iki tane çizgiden oluştuğu görülmesidir. Yine atomların manyetik alan ile etkileşiminden kaynaklanan Zeeman olayı da sadece Schrödinger denkleminden elde edilen sonuçlarla açıklanamamaktadır. Zeeman olayları normal ve aykırı olmak üzere ikiye ayrılabilir ve bu olaylar atomda ince yapı olayı olarak açıklanabilir. Schrödinger denkleminin yetersiz kaldığı diğer bir olayda, Stern-Gerlach deneyidir. Burada ise manyetik momentumun z bileşeni, Schrödinger denkleminden gelen sonuçla uyumsuzluk göstermektedir. Bu nedenler incelendiği zaman atomların elektronik yapısının tekrar ele alınarak spin kavramı, Pauli dışarlama ilkesi, serbest parçacık yaklaşımı, perdeleme sabiti, yörüngemsi yaklaşımı gibi fenomenlerin ışığında, atomik sistemlerde elektronik yapı hesapları için yaklaşım yöntemlerine ihtiyaç duyulduğu anlaşılabilir. Bu gereksinim ile birlikte Hartree, Hartree -Fock, Yoğunluk Fonksiyonel Teorisi (YFT), Multikonfigürasyonel Hartree-Fock (MCHF), R-Matrix, Yarı deneysel yöntemler gibi elektronik yapı hesaplamaları teknikleri ortaya çıkmıştır. Bu yöntemler aşağıda kısaca ele alınacaktır.

Hartree 1928 yılında bağımsız tanecik yaklaştırmasının özelliklerini koruyan, fakat elektron itmesini de büyük ölçüde içine alan bir yöntem uygulamıştır (Hartree 1928). Hartree yaklaşımı çok elektronlu sistemin dalga fonksiyonunu, tek elektron

dalga fonksiyonlarının çarpımı şeklinde yazmaya dayanır. Hartree, Schrödinger denkleminin çözümünü zorlaştıran, elektronların Coulomb itme terimlerini bir etkin potansiyel terimleri toplamı ile değiştirmiştir. Dalga fonksiyonunu tam ifadeleri bilinmeyen yörüngemsilerin çarpımı şeklinde ifade etmiş, fakat Stoner' in bulguları ile Pauli dışarılama ilkesini göz önünde bulundurarak her yörüngemsiye en fazla iki elektron yerleştirildiğini varsaymıştır (Stoner 1924). Ayrıca bu en basit dalga fonksiyonlarının yazılması için Slater determinantları kullanılmıştır (Slater 1930). Bu yönteme kurulması aşamasında bazı uyumsuzlukların çıkmasından dolayı bazı düzeltmeler yapılmış ve bu çalışmalardan sonra bu yöntem, Hartree' nin Öz Uyumlu Alan yöntemi olarak adlandırılmıştır. Bu yöntemde simetrik bir dalga fonksiyonu kullanılması, değiş tokuş ve korelasyon etkileri hesaba katılmaması gibi nedenlerle güvenilirliği tartışılır hale gelmiş fakat daha sonra Fock ve Roothaan gibi bilim adamları tarafından yeni eklemeler yapılarak sonuçların güvenilirliği artırılmıştır.

Hartree' nin Öz Uyumlu Alan yönteminde simetrik bir dalga fonksiyonu kullanıldığı için Pauli dışarlama ilkesine aykırı bir durum mevcuttur. 1930 yılında Fock ve Slater birbirlerinden bağımsız olarak Hartree yöntemine benzeyen ve antisimetrikleştirilmiş dalga fonksiyonlarının kullanıldığı bir yöntem ortaya çıkarmışlardır (Fock 1930). Bugün bu yöntem genel olarak Hartree-Fock yöntemi olarak adlandırılmakta fakat bazı kaynaklarda Hartree-Fock' un Öz Uyumlu Alan yöntemi olarak bilinmektedir. Yine bu yöntem 1950 yılında Roothaan tarafından biraz daha geliştirilmiş ve moleküllere uygulanarak Roothaan' ın Öz Uyumlu Alanı olarak adlandırılmıştır (Roothaan 1951). 2n elektronlu bir kapalı kabuk sisteminin Slater determinantı yazılabilir ve enerji değişimleri bulunabilir.

Atom sisteminin toplam enerjisini elektriksel yük yoğunluğunun fonksiyonu olarak inceleyen, Schrödinger denkleminin çözümünde kullanılan ve orijinali Thomas ve Fermi'ye ait olan Yoğunluk Fonksiyon Teorisi, ilk olarak 1960'lı yıllarda Walter Kohn ve Hohenberg tarafından geliştirildi (Hohenberg ve ark. 1964). Walter Kohn, 1964 yılında yapmış olduğu bir çalışmada, çok cisimli dalga fonksiyonunun, varyasyonel bir yaklaşıklık içerisinde, temel bir değişen olarak alınmasının, problemi oldukça güçleştirdiğini öne sürerek onun yerine, yer ve zamanın bir fonksiyonu olan elektron yoğunluğunu temel bir değişken almıştır. Daha sonraki yıl ise Kohn ve Sham bu teoriyi geliştirerek enerji fonksiyelini minimum yapan yoğunluğun

bulunabileceğini göstermişlerdir (Kohn ve ark. 1965). YFT bilinen yaklaşım yöntemleri arasında verdiği sonuçlar itibariyle başarılı olanlardan biridir.

Multikonfigürasyonel Hartree-Fock (MCHF) yöntemi korelasyon çalışmaları ve relativistik etkilerin küçük olduğu problemler için çok kullanışlıdır. Kapalı kabuğun dışında birden fazla elektrona sahip konfigürasyonlar için birçok atomik özellik Multikonfigürasyonel Hartree-Fock dalga fonksiyonları kullanılarak hesaplanabilmektedir (Fischer 1970, 1972, 1977, 1978, 1987, 1991a,b, 2000). Multikonfigürasyonel Hartree-Fock yaklaşımında dalga fonksiyonu ortonormal konfigürasyon seviye fonksiyonlarının lineer bir birleşimi olarak verilir.

R-Matrix yöntemi ilk defa 1947 yılında Wigner ve Eisenbud tarafından çekirdek reaksiyonlarının anlaşılması için geliştirildi (Burke 1974). Bu yaklaşımda konfigürasyon uzayı iç ve dış bölge olmak üzere iki kısıma ayrılarak dış elektrik alan veya bir elektronun atomu tedirgin etmesiyle ayrılan bu bölgelerde yaklaşım yapılmaktadır. Bu metot, düşük seviye ve düşük enerjiler için çok kullanışlı olup birinci grup atomlarında başarılı sonuçlar vermektedir. Ama yüksek enerjilerde ve yüksek durumlarda kullanılması uygun değildir.

Atomik sistemlerde geçiş olasılığı, osilatör şiddeti, iyonlaşma potansiyeli ve hayat süresi gibi parametrelerin hesaplanmasında bilinen enerji-seviye verilerinin kullanılmasına dayanan yarı deneysel yöntemlerden faydalanılmaktadır. Bu yarı deneysel yöntemlerden Kuantum Kusur Yöntemi, Bates ve Damgaard Yöntemi, Tam Kuantum Kusur Teorisi, Relativistik Kuantum Kusur Orbital Teorisi (RQDO) aşağıdaki paragraflarda kısaca ele alınacak ve En Zayıf Bağlı Elektron Potansiyel Model Teorisi (WBEPMT) 3. bölümde ayrıntılı olarak açıklanacaktır.

Kuantum Kusur Yöntemi, kuantum kusuru söz konusu elektrona diğer tüm elektronların etkisini göstermektedir. Dış alanların olmaması durumunda hidrojene benzeyen problem analitik olarak çözülebilmektedir. Böyle bir sistemde elektronun enerji seviyeleri ve dalga fonksiyonları tam olarak bilinir ve atomla ilgili tüm bilgilere ulaşılabilir. Bir elektrondan daha çok elektron içeren sistemlere ancak belirli yaklaşımlar yapılabilir. Böyle problemlerin çözümünde hidrojene benzeyen durumlar bir yol gösterici olarak kullanılmaktadır. Kuantum kusur teorisine standart yaklaşım genellikle ya detaylı çok parçacık hesaplamalarıyla ya da atomik enerji seviyesine

uygun çok parametreli bir etkin potansiyel kullanan hesaplamalarla başlamaktadır (Cowan 1981).

Diğer yöntem olan Bates ve Damgaard yöntemi, büyük radyal uzaklıklarda yaklaşık dalga fonksiyonlarını doğru olarak oluşturmak için aktif elektronun deneysel bağlanma enerjisini kullanmaktadır. Büyük radyal uzaklıkları vurgulayan elektrik dipol matris elemanlarının uzunluk şekli bu tipte iki dalga fonksiyonu kullanılarak hesaplanır. Böyle bir sistemde geçiş olasılıkları ilk ve son seviyelerin yanı sıra aktif elektronun açısal momentumuna da bağlıdır. Bates ve Damgaard yönteminin temel postülası Coulomb yaklaşımı olarak da bilinir. Burada hemen hemen dipol uzunluk matris elemanlarının tamamına yakını çekirdek dışındaki aktif elektrona ait dalga fonksiyonları tarafından katkılanır. Küçük yarıçaptan gelen katkılar ya ihmal edilmektedir ya da güçlü yaklaşımlara ihtiyaç duyulmaktadır (Bates ve Damgaard 1949).

Tam kuantum kusur teorisi, n kuantum sayısı ile yüzde birkaç değişen $\delta(l)$ kuantum kusuru yerine verilen bir $l$ değeri için $\delta(l)$ kuantum kusuru tam olarak tüm n'ler için sabit alınır (Kostelecky ve Nieto 1985). s-p ve p-s geçişleri en büyük kuantum kusurlarını içerdiğinden söz konusu seviyeler arasındaki geçiş olasılıkları modeli test etmek için elverişlidir. $l$'nin yüksek değerleri için özdeğerler hidrojene benzedikleri için asimptotik kuantum kusurları sıfırdır. n'nin küçük değerleri için en büyük olan kuantum kusuru $\delta(l)$'nin n ile değişiminin deneysel olarak gözlenmesi için izinli değildir. Bunun için düşük seviyeler n'nin büyük değerli olmalarından daha az doğruluktadır. Yine de verilen bir $l$ için n ile yavaş değişen kuantum kusurları $\delta_n(l)$, giriş parametrelerini sayısının büyük olmaya başlamasından ve tam ortonormallik bağıntısı bitmiş olmasına rağmen dalga fonksiyonlarını tanımlamak için kullanılabilir.

Relativistik Kuantum Kusur Orbital teorisi (RQDO), parametre olarak kuantum kusur içeren bir model Hamiltoniyen ile yarı relativistik ikinci mertebe Dirac benzeri denklemin analitik çözümleridir. Bu model Hamiltoniyen radyal mesafe ile perdeleme etkilerinin etkin bir varyasyonuna izin verir ve sonuç olarak radyal çözümler boşluğun kor bölgesinde hemen hemen düzgün bir şekilde davranır. Bunlar pek çok durumda geçiş integraline katkı yapan en ilgili bölgeler olarak bulunmuştur. Relativistik Kuantum Kusur Orbital teorisi basit cebir ve küçük

hesaplama zorluğu ile geçiş olasılıklarını hesaplamak için kapalı form analitik ifadeleriyle etkin bir yöntemdir. Relativistik Kuantum Kusur Orbital teorisinde kuantum kusur, dalga boyu ve frekans deneysel enerji verilerinden çıkartılabilir (Lavin ve Ark. 1993).

# 3. EN ZAYIF BAĞLI ELEKTRON POTANSİYEL MODEL TEORİ

Öz Uyumlu Alan metodu; kuantum mekaniğinin bir çok alanında geniş bir uygulama sahasına sahiptir. Bu metot, katı hal sistemlerinde, atom ve molekül uygulamalarında, kuantum kimyası hesaplamalarında güçlü bir teorik yaklaşıma sahip olmasına rağmen yüksek uyarılmış durum hesaplamalarında, yüksek iyonize olmuş atom durumlarında, bağ—bağ geçiş durumlarına getirdiği yaklaşım yönlerinden bazı zorluklar ve yetersizlikler bulundurmaktadır. Öz Uyumlu Alan metodu, N elektronlu atomda her bir elektronun diğer N-1 elektrondan doğan ortalama bir potansiyelde hareket ettiğini ve farz edilen bu ortalama potansiyelin kullanımı her bir elektronun koordinat terimlerinde ayrılabilen dalga denklemlerinin kullanılmasına izin vermesi ilkesi üzerine kurulur. En zayıf bağlı elektron potansiyel model teori yaklaşımı ise dinamik ardışık iyonlaşma, kuantum mekaniğinde sıfır enerji seçimi ve en zayıf bağlı elektron ve en zayıf bağlı olmayan elektronlar ayrımı düşüncesi üzerine temellendirilmiştir (Zheng 2004-b). Kuantum sistemleri içinde olan atomlar ve moleküller için iyonlaşma potansiyeli sisteme en zayıf bağlı elektronun, içinde bulunduğu temel seviyeden tamamen koparılması için dışarıdan verilmesi gereken minimum enerji olarak tanımlanmaktadır. Bir atom veya molekülün birbirini izleyen iyonlaşma durumları, birinci, ikinci, n. iyonlaşma potansiyelleri olarak bilinir (Thewlis 1961). Bu tanımlamalardan En zayıf bağlı elektron potansiyel model teori yaklaşımı için temel oluşturacak şu fikirler çıkartılabilir:

i) Çekirdek yükü +Ze olan ve N elektrona sahip, temel düzeyde bulunan bir A atomu (açıklamalarda kaynak olarak adlandırılacak olan A atomunun ilk durumu) N adet iyonize olma durumuna sahiptir. Yani atomdan gerekli iyonlaşma enerjisi ile koparılacak olan ilk en zayıf bağlı elektrondan başlayıp N. en zayıf elektrona kadar başlayan ardışık bir iyonlaşmaya sahiptir. Bu süreçte her bir iyonlaşmadan sonra + yüklü iyon elde edilir ve iyonları temsil olarak $A^1$, $A^2$, $A^3$ ….. $A^N$ kadar alt sistem dizaynı oluşturulabilir. Ardışık iyonlaşma işleminin her bir safhasında, alt sistemlerin hepsinden en zayıf bağlı elektronun uzaklaştırılması esastır. Buradan dinamik iyonlaşma bakış açısıyla N elektronlu A kaynak sistemi N adet alt sisteme

bölünebilir ve A kaynak sistemi N adet elektron, ardışık N adet alt sistemde en zayıf bağlı elektron rolünü oynayacaktır.

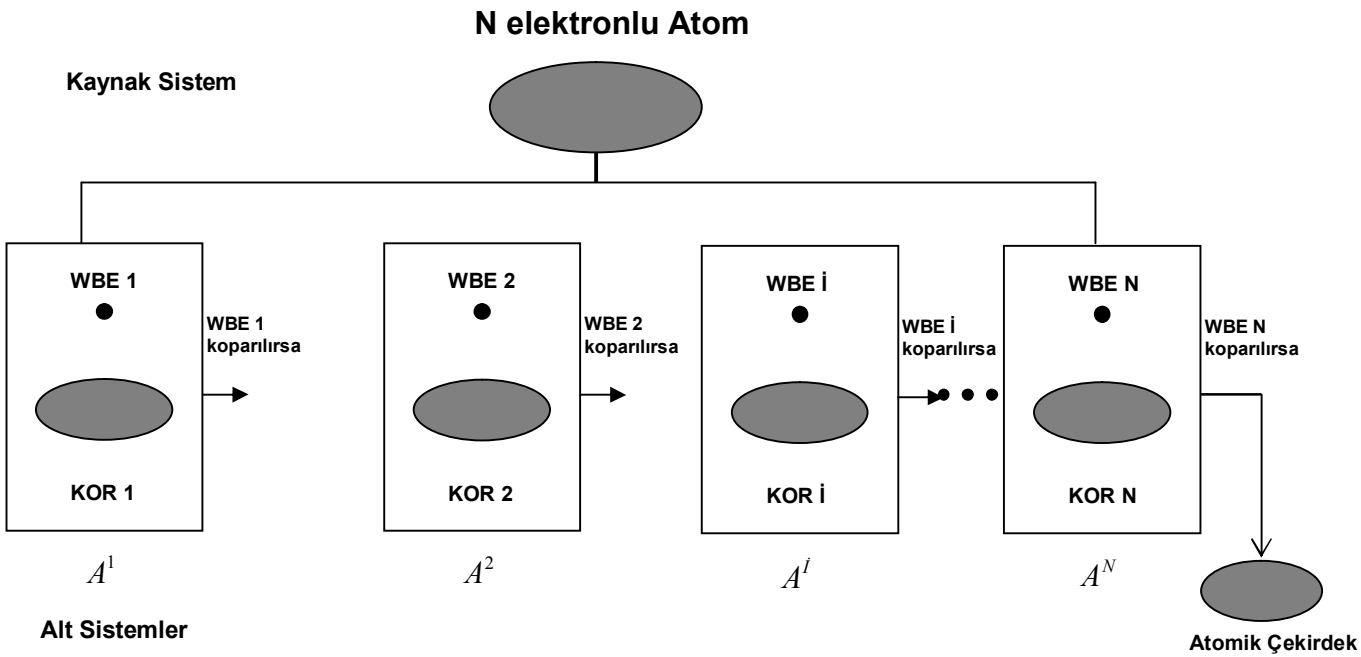
ii) Bir alt sistemde, yalnızca bir en zayıf bağlı elektron bulunmakta ve bu elektron iyonlaşma işlemi boyunca uzaklaştırılabilecektir. Diğer elektronlar ise en zayıf bağlı olmayan elektronlar (NWBE) olarak adlandırılırlar ve iyonlaşma işleminde alt sistemden uzaklaştırılmayacaktır. Bu yüzden en zayıf bağlı elektronlar (WBE), en zayıf bağlı olmayan elektronlardan (NWBE) davranış olarak farklıdır. Atomik çekirdek ve bütün en zayıf bağlı olmayan elektronlar (NWBE) bir alt sistemde kor olarak adlandırılır. $A^1$ alt sistemi, $A^2$ alt sistemi, … , $A^i$ alt sistemi, … , $A^N$ alt sistemlerinin sırasıyla WBE 1ve KOR 1, WBE 2 ve KOR 2, …, WBE i ve KOR i, … , WBE N ve KOR N adlandırılabilir. Bu açıklamalar şekil 3.1' de görülmektedir.

iii) Mümkün olan çok sayıda iyonlaşma limiti olmasına rağmen arta kalan iyonun farklı mümkün enerji durumlarına uygun olarak dinamik ardışık iyonlaşma işleminin her bir durumunda arta kalan iyon kendi temel seviyesinde bulunmalıdır.

iv)

$$E = -\sum_{i=1}^{N} I_i \tag{3.1}$$

yukarıdaki denklemde, E; temel durumdaki A kaynak sisteminin toplam elektronik enerjisi, $I_i$ ise i' inci iyonlaşma durumunun iyonlaşma enerjisidir (Cowan 1981). Dikkat edilmelidir ki, $A^N$ alt sistemi haricinde diğer alt sistemler hala birbirini etkileyen özdeş parçacıklar sistemidir. Birbirleriyle etkileşen özdeş parçacıklar sisteminin potansiyel enerjisi, her bir parçacığın ayrı ayrı potansiyel enerjilerinin toplamı olarak yazılamayacağı bilinmektedir ve her bir parçacığın durumu için yalnızca tüm sistemin durumu olarak yorumlanması mümkün değildir (Levine 1975). Bununla birlikte $A^i$ alt sisteminde i' inci en zayıf bağlı elektron (WBE) için uygun potansiyel alanı dizayn edilebilir ki, bu potansiyel içinde i' inci en zayıf bağlı elektron (WBE) yarı bağımsız parçacık gibi hareket eden ve bundan dolayı i' inci en zayıf bağlı elektronun (WBE) Hamiltoniyeni olarak $H_i$ yazılabilir ve öz fonksiyonu da $\psi_i$ olarak yazılır. $A^i$ alt sistemi için i' inci WBE' nin Hamiltoniyeni i' inci WBE ile manyetik etkileşimleri ihmal edersek i. WBE' nin relativistik Hamiltoniyeni,




**Şekil 3.1:** En zayıf bağlı elektronun N adet alt sistemdeki rolü ve dinamik iyonlaşma olayı

$$\langle \psi_i | H_i | \psi_i \rangle / \langle \psi_i \| \psi_i \rangle = \varepsilon_i$$

şeklinde yazılabilir. Bu yazılan ifade $\varepsilon_i$' yi yaklaşık olarak i' inci iyonlaşma durumunun negatif iyonlaşma değeri olarak alınabilir

$$\frac{\langle \psi_i | H_i | \psi_i \rangle}{\langle \psi_i \| \psi_i \rangle} = \varepsilon_i \approx -I_i \tag{3.2}$$

ve N adet alt sistem için aşağıdaki denklem elde edilebilir;

$$\sum_{i=1}^{N} \frac{\langle \psi_i | H_i | \psi_i \rangle}{\langle \psi_i \| \psi_i \rangle} = \sum_{i=1}^{N} \varepsilon_i \tag{3.3}$$

$$\sum_{i=1}^{N} \frac{\langle \psi_i | H_i | \psi_i \rangle}{\langle \psi_i \| \psi_i \rangle} = \sum_{i=1}^{N} \varepsilon_i \approx -\sum_{i=1}^{N} I_i \tag{3.4}$$

diğer taraftan A kaynak sistemi için,

$$\sum_{i=1}^{N} \frac{\langle \Psi | H | \Psi \rangle}{\langle \Psi | \Psi \rangle} = E \tag{3.5}$$

yazılır. Burada $H$, $\Psi$ ve $E$ sırasıyla tam toplam elektronik Hamiltoniyeni, kesin toplam dalga fonksiyonunu ve toplam elektronik enerjiyi göstermektedir. Buna ek olarak $\Psi$ dalga fonksiyonu özellik olarak A kaynak sistemindeki herhangi iki elektronun yer değişimiyle ilgili olarak antisimetriktir.

Yukarıdaki sonuçlardan,

$$\frac{\langle \Psi | H | \Psi \rangle}{\langle \Psi | \Psi \rangle} \approx \sum_{i=1}^{N} \frac{\langle \psi_i | H_i | \psi_i \rangle}{\langle \psi_i \| \psi_i \rangle} \tag{3.6}$$

ifadesi elde edilebilir. Denklen (3.6)' ya bakıldığı zaman, dinamik iyonlaşma olayı, sıfır enerji seçimi, N elektronlu kaynak sistemin N adet alt sisteme bölündüğü ve N adet alt sistem de A kaynak sistemi gibi davrandığı görülebilir. Ek olarak $\varepsilon_i$, $I_i$' ye çok yakındır neredeyse aynısıdır denilebilir.

En zayıf bağlı elektron (WBE) ve en zayıf bağlı olmayan elektronlar (NWBE) ayrımı olarak $A^i$ alt sisteminin WBE i ve KOR i' den teşekkül ettiği ve (N-i) adet en zayıf bağlı olmayan elektron (NWBE) ve +Ze yüklü çekirdeğin toplamından oluştuğu düşünülebilir. Burada dikkat edilmesi gereken nokta i'inci en zayıf bağlı elektrondur (WBE). Eğer $A^i$ alt sisteminde i' inci en zayıf bağlı elektron (WBE) ile en zayıf bağlı olmayan elektron (NWBE) arasındaki çeşitli iki elektron ve çekirdek arasındaki etkileşimleri ve i' inci en zayıf bağlı elektron (WBE) ile manyetik etkileşimleri ihmal edersek i'inci en zayıf bağlı elektron (WBE)' nun relativistik Hamiltoniyeni Dirac' ın tek elektron Hamiltoniyeni $H_D(i)$ formunda yazılabilir. Bu temel üzerinde i' inci en zayıf bağlı elektron (WBE) ile j' inci en zayıf bağlı olmayan elektron (NWBE) arasında Coulomb itmesi düşünülürse yeni bir terim olarak,

$$\sum_{j=i+1}^{N} \frac{1}{r_{ij}} \tag{3.7}$$

elde edilir. Burada $r_{ij}$ i' inci en zayıf bağlı elektron (WBE) ile j' inci en zayıf bağlı olmayan elektron (NWBE) arasındaki uzaklık olarak alınmalıdır. Son olarak i' inci en zayıf bağlı elektron (WBE) ve j' inci en zayıf bağlı olmayan elektron (NWBE) arasındaki iki elektron relativistik etkileşimleri ve (i' inci WBE spin - j' inci NWBE spin), (i' inci WBE spin-j ' inci NWBE yörünge), (i' inci WBE yörünge-j' inci NWBE spin), (i' inci WBE yörünge-j' inci NWBE yörünge) etkileşimlerinden kaynaklanan manyetik etkileşimler Breit operatörü olarak adlandırılan yeni bir terim olarak göz önüne alınır. Elektron ve çekirdek arasındaki manyetik etkileşimler ihmal edilerek $A^i$ alt sisteminde i' inci en zayıf bağlı elektronun (WBE) makul bir şekilde relativistik Hamiltoniyeni olarak atomik birimlerde gösterilebilir (Grant 1970, Kim 1967, Mann 1971-1973, King 1997).

$$H_i^R = H_D(i) + \sum_{j=i+1}^{N} \frac{1}{r_{ij}} + \sum_{j=i+1}^{N} B(i,j) \tag{3.8}$$

Burada Hamiltoniyen,

$$H_D(i) = \alpha(i).\left[cp(i) + A(r_i)\right] + c^2\beta(i) - \phi(r_i) \tag{3.9}$$

olarak yazılabilir.

Denklem (3.9)' da $\phi(r_i)$ ve $A(r_i)$ i' inci en zayıf bağlı elektron (WBE) üzerindeki skaler ve vektörel elektromanyetik potansiyel alanını işaret eder ve $\alpha(i)$, $\beta(i)$ ise Dirac matrisleridir yani, $\alpha = \begin{bmatrix} 0 & \delta^p \\ \delta^p & 0 \end{bmatrix}$ ve $\beta = \begin{bmatrix} I & 0 \\ 0 & -I \end{bmatrix}$ . Burada $I$ , 2x2 şeklinde birim matristir ve $\delta^p$ ise 2x2 şeklinde Pauli matrisleridir.

Denklem (3.8)' deki Breit operatörü iki terim toplamı olarak görülebilir örneğin manyetik etkileşme,

$$g^M(i,j) = -\frac{\alpha(i)\alpha(j)}{r_{ij}} \tag{3.10}$$

ve yavaşlama terimi,

$$g^R(i,j) = \frac{1}{2}\left[\frac{\alpha(i)\alpha(j)}{r_{ij}} - \frac{(\alpha(i).r_{ij})(\alpha(j)r_{ij})}{r_{ij}^{\ 3}}\right] \tag{3.11}$$

denklem (3.8)' de yerine koyularak denklem (3.7)' de yazılıp ve Breit etkileşimi ihmal edilerek;

$$H_i^{'} = \alpha(i).cp(i) + c^2\beta(i) + V(r_i) \tag{3.12}$$

Denklem (3.8) yukardaki şekilde yazılabilir. Burada potansiyel,

$$V(r_i) \approx -\frac{Z}{r_{ij}} + \sum_{j=i+1}^{N} \frac{1}{r_{ij}} \tag{3.13}$$

şeklinde verilir. Benzer bakış açısıyla Denklem (3.12) aşağıdaki şekilde yazılabilir (Cowan 1981),

$$H_i' = \frac{1}{2}[p(i)]^2 + V(r_i) - \frac{1}{8c^2}[p(i)]^4 + \frac{1}{2c^2}\frac{1}{r_i}\frac{dV(r_i)}{dr_i}(s_i.l_i) - \frac{1}{4c^2}\frac{dV(r_i)}{dr_i}\frac{\partial}{\partial r_i} \tag{3.14}$$

Denklem (3.14)' de birinci ve ikinci terimler $A^i$ alt sisteminde i' inci en zayıf bağlı elektronun (WBE) relativistik olmayan $H_i^0$ Hamiltoniyenidir. Üçüncü terim kütle-hız terimi $H_m$ dir. Dördüncü terim i' inci en zayıf bağlı elektronun (WBE) spin yörünge çiftlenimi $H_{so}$ dır. Son terim ise Darwin terimi $H_d$ dir. Bu yaklaşımda $\psi_i'$ büyük bileşeni Denklem (3.14)' de $H_i'$ Hamiltoniyeni ile birlikte Schrödinger denklemine uygundur:

$$H_i'\psi_i' = E_i'\psi_i' \tag{3.15}$$

Denklem (3.14)' de son üç terim ihmal edilirse i' inci en zayıf bağlı elektronun (WBE) relativistik olmayan Hamiltoniyenini,

$$H_i^0 = \frac{1}{2}[p(i)]^2 + V(r_i) \approx -\frac{1}{2}\nabla_i^2 - \frac{Z}{r_i} + \sum_{j=i+1}^{N} \frac{1}{r_{ij}} \tag{3.16}$$

verilir. i' inci en zayıf bağlı elektron (WBE) relativistik olmayan bir elektronlu Schrödinger denklemi $H_i^0$ ile ilişkili olarak;

$$H_i^0 \psi_i^0 = \varepsilon_i^0 \psi_i^0 \tag{3.17}$$

i' inci en zayıf bağlı elektron (WBE) üzerindeki gerçek potansiyele yakın analitik potansiyel seçmek çok önemlidir. Seçilen yaklaşık potansiyel gerçeğe ne kadar yakın ise hesaplama sonuçları da o kadar kesin ve kabul edilebilir sonuçlara ulaşılabilir. Bu teorik ve deneysel sonuçlarla yapılandırılabilir. Öz uyumlu alan teorisi ve yoğunluk fonksiyonel teori ile uygun bir $V(r_i)$ potansiyeli oluşturulabilir.

### 3.1 Potansiyelin Analitik Olarak Türetilmesi

Alkali metaller bir valans veya değerlik elektronu ile birlikte kapalı kabuk kordan oluştuğu bilinen bir gerçektir. Buradaki kor, nokta yük sistemine benzemekle birlikte daha karışık bir yük sistemidir. Valans elektronu üzerine korun davranışı aşağıdaki işlem ile ifade edilebilir (Sborski 1958),

$$U = -\frac{Z_{net} e^2}{r} - c_1 \frac{e^2}{r^2} \cdots$$

Burada birinci terim nokta yük alanının elektronla olan potansiyel enerjisi, ikinci terim valans elektronu ile korun polarizasyon etkisinden dolayı oluşan dipol potansiyeldir. Yalnız ilk iki terim alınırsa $U$ potansiyeli sadece polarizasyon etkisi ve kor etkisinden oluşur.

$A^i$ alt sisteminde en zayıf bağlı elektron (WBE) ile en zayıf bağlı olmayan elektronun (NWBE) ayrımıyla i' inci en zayıf bağlı elektronun (WBE) i'inci KOR ve en zayıf bağlı olmayan elektronlardan (NWBE) oluşan $V(r_i)$ yaklaşık merkezi potansiyel alanında hareket ettiği düşünülebilir. Bununla birlikte $V(r_i)$ potansiyeli hayli karışıktır. Alkali metal atomlarının merkezi alan modeline benzetilerek i. WBE üzerinde KOR' un alan etkisi düşünülebilir fakat i'inci en zayıf bağlı elektronun (WBE) diğer elektronlar arasındaki çok fazla etkileşiminden dolayı daha fazla bir etkinin göz önünde bulundurulması gerekir. Zheng bütün bu etkileşimleri göz önüne alarak potansiyelin yaklaşık bir analitik şeklini penatrasyon, polarizasyon ve kor

etkisini atomik birimlerde aşağıdaki şekilde ifade etmiştir (Zheng 1977, 1988-a-b, 2001-a),

$$V(r_i) = -\frac{Z_i'}{r_i} + \frac{\left[d_i(d_i+1) + 2d_i l_i\right]}{2r_i^2} \tag{3.18}$$

burada $Z'$ ($Z' \neq Z_{net}$), çekirdeğin yükünü belirtir, $d$ ise tam değerleri alan $n_i$ ve $l_i$'yi düzenleyerek tam sayı olmayan $n_i'$ ve $l_i'$ haline getirir. Denklem (3.17) denklem (3.18) potansiyeli kullanılarak çözülürse $\varepsilon_i$ enerji özdeğeri, $R$ radyal fonksiyonu, $\langle n_f l_f | r^k | n_i l_i \rangle$ matris elemanları ve $\langle r \rangle$ nin radyal beklenen değeri gibi önemli ifadeleri içeren bir tanım kümesine ulaşılmış olunur (Zheng 1977, 1988-a-b, 2001-b).

En zayıf bağlı elektron (WBE) için tek elektron Schrödinger denkleminin çözümü için,

$$\psi = C \exp\left(-\frac{Z'r}{n'}\right) r^{l'} L_{n'-l'-1}^{2l'+1}\left(\frac{2Z'r}{n'}\right) Y_{l,m}(\theta,\phi) \tag{3.19}$$

dalga fonksiyonu kullanılır. Denklem (3.19)' da C normalizasyon katsayısıdır ve açık olarak,

$$C = \left(\frac{2Z'}{n'}\right)^{l'+3/2} \left[\frac{2n'}{(n'-l'-1)!}\Gamma(n'-l'+1)\right]^{-1/2} \tag{3.20}$$

şeklinde yazılabilir. Denklem (20)' de $n'$ ve $l'$ ifadeleri yukarıda belirtildiği gibi $d$ ile düzenlenebilir.

$$\begin{aligned} l' &= l + d \\ n' &= n + d \end{aligned} \tag{3.21}$$

yukarıdaki potansiyelin çözümünden ulaşılan önemli bir sonuçta;

$$\varepsilon = -\frac{Z'^2}{2n'^2} \tag{3.22}$$

en zayıf bağlı elektronun enerjisi olarak verilmektedir. $Z'$ etkin çekirdek yükü ve $n'$ en zayıf bağlı elektronun kutuplanma etkisinden oluşan etkin baş kuantum sayısını göstermektedir (Zheng 1977, 1986, 1987, Zheng ve Xin 1991, Zheng ve Li 1994, Zheng ve ark. 2000-a-d, 2001-a-c).

$\langle r \rangle$ nin radyal beklenen değeri için Radyal fonksiyon olarak;

$$\int_0^\infty |R(r)|^2 r^2 \, dr = 1 \tag{3.23}$$

normalizasyon şartı kullanılarak ve Laguerre polinomları integral formülünden,

$$\int_0^\infty t^\lambda e^{-t} L_m^\mu(t) L_{m'}^{\mu'}(t) dt = (-1)^{m+m'} \Gamma(\lambda+1) \times \sum_k \binom{\lambda-\mu}{m-k} \binom{\lambda-\mu'}{m'-k} \binom{\lambda+k}{k} \tag{3.24}$$

$(n_f, l_f)$ seviyesinden $(n_i, l_i)$ seviyesine geçiş için $r^k$' nın beklenen değeri ya da radyal geçiş integrali,

$$\langle n_f, l_f | r^k | n_i, l_i \rangle = \int_0^\infty r^{k+2} R_{n_f l_f}(r) \, R_{n_i l_i}(r) \, dr$$

$$= (-1)^{n_f+n_i+l_f+l_i} \left(\frac{2Z'_f}{n'_f}\right)^{l'_f} \left(\frac{2Z'_i}{n'_i}\right)^{l'_i} \times \left(\frac{Z'_f}{n'_f} - \frac{Z'_i}{n'_i}\right)^{-l'_f-l'_i-k-3} x \left[\frac{n'^4_f \Gamma(n'_f+l'_f+1)}{4Z'^3_f (n_f-l_f-1)!}\right]^{-1/2} x$$

$$\left[\frac{n'^4_i \Gamma(n'_i+l'_i+1)}{4Z'^3_i (n_i-l_i-1)!}\right]^{-1/2} \times \sum_{m_1=0}^{n_f-l_f-1} \sum_{m_2=0}^{n_i-l_i-1} \frac{(-1)^{m_2}}{m_1! m_2!} \left(\frac{Z'_f}{n'_f} - \frac{Z'_i}{n'_i}\right)^{m_1+m_2} \times \left(\frac{Z'_f}{n'_f} + \frac{Z'_i}{n'_i}\right)^{-m_1-m_2} x \tag{3.25}$$

$$\Gamma(l'_f + l'_i + m_1 + m_2 + k + 3) \times \sum_{m_3=0}^{S} \binom{l'_i - l'_f + k + m_2 + 1}{n'_f - l'_f - 1 - m_1 - m_3} \times \binom{l'_f - l'_i + k + m_1 + 1}{n'_i - l'_i - 1 - m_2 - m_3} \times$$

$$\binom{l'_i + l'_f + k + m_1 + m_2 + m_3 + 2}{m_3}$$

olarak verilir. Burada $S = \min\left\{n_f' - l_f' - 1 - m_1,\, n_i' - l_i' - 1 - m_2\right\}$ ve $k > -l_f' - l_i' - 3$ şeklinde tanımlanır. Elde edilen bu ifadede $f = i$ ve k=1 yazılarak en zayıf bağlı elektronun $\langle r \rangle$ beklenen değer ifadesi,

$$\langle r \rangle = \frac{3n'^2 - l'(l'+1)}{2Z'} \tag{3.26}$$

elde edilir. Denklem (3.22)'de elde edilen enerji ifadesi aynı zamanda iyonlaşma potansiyeline karşılık gelmektedir.

$$I = -\varepsilon = \frac{Z'^2}{2n'^2} \tag{3.27}$$

Denklem (3.27)' deki ifade dördüncü bölümde ayrıca ele alınacaktır. Burada görüldüğü gibi uygun bir potansiyel seçimi ile atomik sistemlere ait osilatör şiddetleri, geçiş olasılıkları ve yaşam süreleri gibi fiziksel özellikler hesaplanabilir. Bu parametrelerin teorik yöntemler kullanılarak doğrudan hesaplanmasında bazı zorluklarla karşılaşıldığı bilinmektedir (Zheng ve ark.1999). Bunun için en zayıf bağlı elektronun enerji denklemi,

$$I = -\varepsilon = \frac{Z'^2}{2n'^2} \tag{3.27}$$

şeklinde verilirken seviyelere ait yarıçapın beklenen değeri de,

$$\langle r \rangle = \frac{3n'^2 - l'(l'+1)}{2Z'} \tag{3.26}$$

olarak verilir. Burada I iyonlaşma enerjisi değerleri birçok deneysel veriden alınabilir. $\langle r \rangle$ beklenen değerleri de Sayısal Coulomb Yaklaşımı (NCA), Roothann-Hartree-Fock yöntemi (RHF), Multikonfigürasyonel Hartree-Fock yöntemi (MCHF), Hartree-Slater yöntemi (HS), Hartree-Kohn-Sham yöntemi (HKS) ve Zamana bağlı Hartree-Fock (TDHF) yöntemi gibi bir çok teorik yöntemle belirlenebilir (Desclaux

1969, Lindgard ve Nielsen 1975, 1977, Kundu ve Mukherje 1984, Theodosiou 1984, Viswanath ve Sen 1989, King 1991).

# 4. SPEKTROSKOPİK PARAMETRELERİN HESAPLANMASI

## 4.1. İyonlaşma Potansiyeli Hesaplamaları

### 4.1.1 Konfigürasyon ve bir elektronun bağlanma enerjisi

Küresel olarak kabul edilen bir atomun enerjisi;

$$E_{ort} = \frac{\sum_b \langle b|H|b\rangle}{temel\ fonksiyon\ sayısı} \tag{4.1}$$

olarak verilir ve burada toplam, ilgili elektrona ait tüm temel fonksiyonlar üzerindendir. Yaklaşımdaki Hamiltoniyen operatörü,

$$H = -\sum_i \nabla_i^{\,2} - \sum_i \frac{2Z}{r_i} + \sum_i \xi_i(r_i)(l_i.s_i) + \sum\sum_{i>j} \frac{2}{r_{ij}} \tag{4.2}$$

şeklinde verilir. Burada uzaklıklar Bohr birimi ve enerji birimi Rydberg olarak alınmıştır. Hamiltoniyenin ilk üç terimi tek elektron şeklindedir ve;

$$\sum_{i=1}^{N} f_i \equiv \sum_i f(r_i) \tag{4.3}$$

N elektronun hepsi $r_i$ koordinatlarında ve simetrik olarak alınmıştır. Hamiltoniyendeki son terim ise iki elektron operatörü biçimindedir,

$$\sum_{i=2}^{N}\sum_{j=1}^{i-1} g_{ij} \equiv \sum\sum_{i>j} g(r_i, r_j) \tag{4.4}$$

şeklinde yazılabilir ve koordinatların N(N-1)/2 çiftlerinin hepsinde simetriktir. Elektronların ayırt edilemezliğinden dolayı bütün önemli fiziksel operatörler yukarıdaki yazım tarzına uygun olarak simetrik olarak alınmalıdır ve ilk önce çiftlenmemiş temel fonksiyonlar için denklem (4.3) ve (4.4) genel operatörlerinin diyagonal matris elemanları hesaplanmaktadır.

### 4.1.2 Çarpım fonksiyonları

$$\psi = \varphi_1(r_1)\varphi_2(r_2)\varphi_3(r_3)...\varphi_N(r_N) \tag{4.5}$$

Denklem (4.5) ile verilen çarpım fonksiyonları, bir elektron simetrik operatörünün, diyagonal ilk matris elemanları kolaylıkla tek elektron spin orbitallerinin ortonormallik özelliği ile basitleştirilebilir,

$$\begin{aligned} \langle\psi|\sum_i f_i|\psi\rangle &= \sum\langle\varphi_1(r_1)\varphi_2(r_2)...|f_i|\varphi_1(r_1)\varphi_2(r_2)...\rangle \\ &= \sum_i\langle\varphi_i(r_i)|f_i|\varphi_i(r_i)\rangle \equiv \sum_i\langle\varphi_i|f_i|\varphi_i\rangle \equiv \sum_i\langle i|f_i|i\rangle. \end{aligned} \tag{4.6}$$

ve son iki adımda notasyon, integrasyon teriminin silinmesiyle yoğunlaştırılabilir ve $\mathrm{n}_i l_i m_{l_i} m_{s_i}$ kuantum sayıları ile $\varphi_i$ spin-orbital fonksiyonları basitleştirilerek $|i\rangle$ olarak sunulabilir. İki elektron operatörünün diyagonal matris elemanları basitleştirilerek ifade edilebilir:

$$\begin{aligned} \langle\psi|\sum\sum_{i>j} g_{ij}|\psi\rangle &= \sum\sum_{i>j}\langle\varphi_i(r_i)\varphi_j(r_j)|g_{ij}|\varphi_i(r_i)\varphi_j(r_j)\rangle \\ &= \sum\sum_{i>j}\langle ij|g\ |ij\rangle \end{aligned} \tag{4.7}$$

ve dikkat edilmelidir ki, (4.3) ve (4.4) denklemlerinde toplamlar elektron koordinatları üzerindendir.

### 4.1.3 Determinant fonksiyonlar

Determinant fonksiyonlar için matris elemanlarının basitleştirilmesi çarpım fonksiyonlarında olduğundan daha karmaşıktır. Elektron koordinatlarındaki özdeşlik sebebiyle dalga fonksiyonlarının operatörlerde olduğu gibi yansıtıldığını, $f_i$ eleman değeri $f_j$ değerinde olduğu gibi burada da aynısı olduğunu gösterilebilir ve matris elemanı;

$$\langle \psi | f_i | \psi \rangle$$

şeklinde verilir. Koordinatlar burada sadece integrasyon değişkenleri olarak görülebilir ve bu değişkenlerin isimlerinin değiştirilmesi integral değerini etkilemez. Bu yüzden $r_i$ integral değişkeninin ismini $r_j$ olarak değiştirirsek ve $r_j$ değişkeninin ismi de kendiliğinden $r_i$ olarak değişirse;

$$\langle \psi | f_i | \psi \rangle = \langle \psi' | f_j | \psi' \rangle$$

ifadesi elde edilir. Burada $\psi$ ile $\psi'$, $r_i$ ile $r_j$ değişkenlerinin isimlerinin değiştirilmesi dışında benzerdir. Fakat $\psi$ fonksiyonunun antisimetrikliği yüzünden, $\psi'$ fonksiyonu $\psi$ fonksiyonunun negatifi olacaktır. Bu bilgilerin dikkate alınmasıyla;

$$\langle \psi | f_i | \psi \rangle = \langle \psi | f_j | \psi \rangle \tag{4.8}$$

ifadesi elde edilebilir ve buradan;

$$\langle \psi | \sum_i f_i | \psi \rangle = N \langle \psi | f_1 | \psi \rangle \tag{4.8.a}$$

bulunur.

Bu sonuçları gelecek olan bölümler için basitleştirmek amacıyla; Determinant fonksiyonları, her bir terimde spin-orbitallerin tekrar düzenlenmesiyle tekrar yazılırsa

$$\psi = (N!)^{-1/2} \sum_{P} (-1)^{P} \varphi_{k_1}(r_1)\varphi_{k_2}(r_2)\ldots\varphi_{k_N}(r_N) \qquad (4.9)$$

Elde edilir. Kuantum sayıları bütün N! üzerinden toplam olarak alınabilir. (4.8.a) denkleminde yukarıdaki toplam kullanılarak;

$$\langle \psi | \sum_i f_i | \psi \rangle =$$

$$\frac{1}{(N-1)!} \sum_{P} \sum_{P'} (-1)^{P+P'} \left\langle \varphi_{k_1}(1)\varphi_{k_2}(2)\ldots \left| f_1 \right| \varphi_{k'_1}(r_1)\varphi_{k'_2}(r_2)\ldots \right\rangle$$

elde edilebilir. Özel bir $P$ permutasyonu düşünülürse, $\varphi_i$ fonksiyonun ortogonal olması özelliğinden sağdaki matris elemanları $P$ permütasyon haricinde sıfırdır ki;

$k'_n = k_n$ , n≥2

Pauli ilkesi sebebiyle, bir elektronun kuantum sayılarının kümesi $k_n$ diğer elektronların kümesinden farklıdır ve bundan dolayı öyle ki yalnızca $P'$ permutasyonu ile $P$ özdeştir biz bu bilgiden dolayı $k'_1 = k_1$ eşitliğini elde edebiliriz ve aşağıdaki şekilde;

$$\langle \psi | \sum_i f_i | \psi \rangle =$$

$$\frac{1}{(N-1)!} \sum_{P} \sum_{P'} (-1)^{2P} \left\langle \varphi_{k_1}(1)\varphi_{k_2}(2)\ldots \left| f_1 \right| \varphi_{k'_1}(r_1)\varphi_{k'_2}(r_2)\ldots \right\rangle$$

$$= \frac{1}{(N-1)!} \sum_{P} \langle k_1 | f_1 | k_1 \rangle$$

verilebilir. Şimdi $k_1$ in verilen herhangi bir değeri için, $P$ toplamında $(N-1)!$ farklı terim vardır öyle ki; her bir değer elbette $\langle k_1 | f_1 | k_1 \rangle$ değerinin aynısına sahip olacaktır. Bu nedenle;

$$\langle\psi|\sum_i f_i|\psi\rangle = \sum_{k_1}\langle k_1|f|k_1\rangle = \sum_i\langle i|f|i\rangle \tag{4.10}$$

elde edilen (4.10) denklemi çarpım fonksiyonlarının aynısıdır.

İki elektron operatörü için, her bir $g_{ij}$ terimi matris elemanlarına diğer $g_{kl}$ teriminin yaptığı gibi benzer bir katkıyı verir ve $i \leftrightarrow k$ ve $j \leftrightarrow l$ koordinat değişimini kapsayan şekilde gösterilebilir. Çift katlı toplamı i>j üzerinden N(N-1)/2 terimi kapsayacak şekilde;

$$\langle\psi|\sum\sum_{i>j} g_{ij}|\psi\rangle =$$

$$\frac{1}{2(N-2)!}\sum_P\sum_{P'}(-1)^{P+P'}\left\langle\varphi_{k_1}(1)\varphi_{k_2}(2)\ldots\left|g_{12}\right|\varphi_{k'_1}(1)\varphi_{k'_2}(2)\ldots\right\rangle.$$

gösterilebilir. Verilen $P$ permutasyonu için, yalnızca $P'$ permutasyonu sağ taraftaki matris elemanları için sıfırdan farklıdır ve bu taraf için,

$k'_n = k_n$ , n≥3.

yazılır. Burada uygun olarak iki permutasyon seçilebilir örneğin, 1) $k'_1 = k_1$ ve $k'_2 = k_2$ ($P = P'$) ile birlikte 2) $k'_1 = k_2$ ve $k'_2 = k_1$ ($P' = P \pm 1$). Böylece,

$$\langle\psi|\sum\sum_{i>j} g_{ij}|\psi\rangle =$$
$$\frac{1}{2(N-2)!}\sum_P[\langle k_1k_2|g|k_1k_2\rangle - \langle k_1k_2|g|k_2k_1\rangle]$$

yukarıdaki denklem yazılabilir ve burada kısaltılmış notasyondan vurgulanması gereken, hem bra hem de ket fonksiyonlarından anlaşılabilmekte, birinci yazılan spin-orbital $r_1$' in fonksiyonu, ikinci yazılan ise $r_2$' in fonksiyonudur. Şimdi verilen herhangi bir $k_1$ ve $k_2$ değerleri, diğer N-2 kuantum setleri $k_n$ (n>2) değerlerinin (N-

2)! farklı permutasyonu vardır. Aynı zamanda iki elektron operatörünün $g_{ij} = g_{ji}$ simetrikliğinden dolayı, $k_1$ ve $k_2$ değerlerinin iki permutasyonu vardır. Bu bilgilerle,

$$\langle j_1(1) j_2(2) | g_{12} | j_1(1) j_2(2) \rangle$$

$$= \langle j_1(1) j_2(2) | g_{21} | j_1(1) j_2(2) \rangle =$$

$$\langle j_2(1) j_1(2) | g_{12} | j_2(1) j_1(2) \rangle$$

yukarıdaki bağıntılar elde edilebilir ve benzer olarak,

$$\langle j_1 j_2 | g | j_2 j_1 \rangle = \langle j_2 j_1 | g | j_1 j_2 \rangle$$

bağıntısı yazılabilir ve buradan,

$$\langle \psi | \sum \sum_{i>j} g_{ij} | \psi \rangle = \sum \sum_{i>j} [ \langle ij | g | ij \rangle - \langle ij | g | ji \rangle$$

sonucu elde edilebilir. Bu sonuç (4.7) denklemiyle karşılaştırılırsa, her terimi çarpım fonksiyonlarını kullanarak elde edebiliriz, iki elektronun spin–orbital ket fonksiyonu değiştirilerek ek bir değişim terimi elde edilebilir. Bu değişim terimleri, kuantum mekaniksel olarak elektronların ayırt edilemezliğinin yansıması olarak antisimetrik dalga fonksiyonu kullanılması sonucu olarak elde edilmiştir. Elektronun Coulomb etkileşmesi durumları için, $g_{ij} = 2 / r_{ij}$ hem direkt hem de değişim matris elemanlarının pozitif olduğu görülecektir; bu ifadelerden sonra fiziksel yorum olarak; direkt terimler elektronların korelasyonsuz bir uzaysal dağılımı için ortak itme elektrostatik enerjisinin pozitif olduğunu, değişim terimleri ise enerjideki azalmanın paralel spinli elektronların konumsal korelasyonunu içeren sonuçtan kaynaklandığını ifade etmektedir.

### 4.1.4 Bir elektronun toplam bağlanma enerjisi

Determinant temel fonksiyonlar için yukarıdaki sonuçların yardımıyla, herhangi bir elektron konfigürasyonuna atomik durumların merkezi çekim enerjisi için bir ifade türetebiliriz.

$$\left\langle \Psi \left| \sum_i \xi_i (l_i.s_i) \right| \Psi \right\rangle = \sum_i \left\langle n_i l_i m_{l_i} m_{s_i} \left| \xi_i (l_i.s_i) \right| n_i l_i m_{l_i} m_{s_i} \right\rangle$$

Yukarıdaki denkleme dikkat edildiği zaman, matris elemanlarının hesaplanması $s_z$ 'nin mümkün değerleri üzerinden toplamı olması gerekliliği yanında, uzaysal koordinatlar üzerinden integrasyon gerektirir. Bu ifade bütün temel fonksiyonlar üzerinden ortalaması alındığı zaman, ( $n_i l_i m_{l_i}$ nin herhangi bir özel değeri için) bir elektron matris elemanları ile $m_{s_i}$ hem +1/2 hem de -1/2 eşit olarak alınacaktır. Çünkü Spin, $l$ ile birlikte skaler çarpım formunda operatör olarak görünmektedir ve $l_i m_{l_i}$ değeri matris elemanlarında benzer olduğu için, iki matris elamanları büyüklükçe eşit olacak fakat işaretleri zıt olacaktır; bundan dolayı ortalama enerjiye ($E_{av}$) spin-orbital katkısı sıfır olacaktır;

$$\begin{aligned} E_{av} &= \sum_i \left\langle i \left| -\nabla^2 \right| i \right\rangle_{av} + \sum_i \left\langle i \left| -2Z/r_1 \right| i \right\rangle_{av} \\ &+ \sum \sum_{i>j} [\left\langle ij \left| -2/r_{12} \right| ji \right\rangle_{av} - \left\langle ij \left| -2/r_{12} \right| ji \right\rangle_{av}]. \end{aligned} \tag{4.11}$$

Bu ifade düşünülen en klasik ifadedir: herhangi bir $n_i l_i$ orbitalindeki bir elektronun ortalama bağlanma enerjisidir,

$$E^i = E^i_k + E^i_n + \sum_{j \neq i} E^{ij} \tag{4.12}$$

ve tüm elektronların toplam bağlanma enerjileri konfigürasyonu aşağıda eşitlik gibi yazılabilir.

$$E_{av} = \sum_i E_k^{\,i} + \sum_i E_n^{\,i} + \sum_{i>j} \sum E^{\,ij} \tag{4.13}$$

$$= \sum_i (E_k^{\,i} + E_n^{\,i} + 1/2 \sum_{j \neq i} E^{\,ij})$$

$$= \sum_i (E^{\,i} - 1/2 \sum_{j \neq i} E^{\,ij}) \tag{4.14}$$

$$E_{av} = 1/2 \sum_i (E_k^{\,i} + E_n^{\,i} + E^i) \tag{4.15}$$

i orbitalindeki bir elektronun ortalama bağlanma enerjisi, kinetik enerjisi ve çekirdek ile etkileşiminden doğan potansiyel enerjisi ile atomdaki N-1 tane olan diğer elektronlarla olan etkileşiminden oluşan enerjisine eşittir. Bir atomun ortalama toplam bağlanma enerjisi, bütün kinetik ve elektron-çekirdek etkileşimleri ile ortalama elektron-elektron Coulomb etkileşimleri için tüm elektron çiftleri üzerinden toplamları olarak alınabilir. Burada dikkat edilmelidir ki, $E_{av}$ , $\Sigma E^i$ ye eşit değildir çünkü sonraki nicelik tüm elektronların iki katını içerir.

### 4.1.5 Kinetik enerji

Tek elektronlu atom için yazılan Schrödinger denklemi ve açısal momentum bilgilerini kullanarak aşağıdaki denklem yazılabilir.

$$-\nabla^2 \varphi = -\frac{1}{r}\frac{\partial^2 r\varphi}{\partial r^2} + \frac{1}{r^2} L^2 \varphi = -\frac{1}{r}\frac{\partial^2 r\varphi}{\partial r^2} + \frac{l(l+1)}{r^2}\varphi$$

Spin-orbital dalga fonksiyonu $\varphi$ , $L^2$ nin özfonksiyonu olmakla birlikte $l(l+1)$ değeri de özdeğeri olarak bilinmektedir. Buradan;

$$= \sum_{s_{iz}} \int_0^{\infty} \int_0^{2\pi} \int_0^{\pi} \frac{1}{r} P_i^* Y_i^* \sigma_i \left\{ \frac{1}{r} \left[ -\frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{l_i(l_i+1)}{r^2} \right] P_i Y_i \sigma_i \right\} \sin\theta d\theta d\phi r^2 dr$$

yukarıdaki denklemden spin toplamı ve açısal etkileşimler normalizasyon integrallernin basitleştirilmesiyle hemen bulunabilir. Sonuç radyal integral olup yalnızca kuantum sayıları ( $n_i l_i$ ) gerektirmektedir, ayrıca burada $m_{l_i} m_{s_i}$ üzerinden ortalama için gerekliliği yoktur. Bu durumda kinetik enerji için,

$$\mathrm{E_k}^{i} = \langle i | -\nabla^2 | i \rangle_{av} = \int_0^{\infty} P_{n_i l_i}(r) \left[ -\frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{l_i(l_i+1)}{r^2} \right] P_{n_i l_i}(r) dr. \tag{4.16}$$

yazılabilir. $P_i$ radyal fonksiyon bilinirse, bu integral kolaylıkla değerlendirilebilir.

### 4.1.6 Elektron-çekirdek enerjisi

Eğer uygun Hamiltoniyen operatörü yalnızca r' nin bir fonksiyonu ise spinin açısal integrasyon ve toplamı üzerinden hemen bulunabilir ve $m_{l_i} m_{s_i}$ üzerinden ortalamasına gerek yoktur ve aşağıdaki denklem elde edilebilir.

$$E_n^{\,i} = \sum_i \langle i | -2Z/r | i \rangle_{av} = \int_0^{\infty} (-2Z/r) |P_i(r)|^2 \, dr \tag{4.17}$$

### 4.1.7 Elektron-elektron Coulomb Enerjisi

Elektron-elektron etkileşiminin matris elemanlarının değerlendirilmesi uzun bir işlem olmaktadır. Bu işlem de ilk adım çok kutuplu dağılımın, $r_1$, $r_2$ ,$r_3$ üç vektörleriyle kosinüs kanununun tatbik edilmesiyle,

$$2/r_{12} = \left[ r_1^{\,2} + r_2^{\,2} - 2 r_1 r_2 \cos w \right]^{-1/2} =$$

$$(2/r_>) \left[ 1 + (r_</r_>)^2 - 2((r_</r_>)\cos w \right]^{-1/2} \tag{4.18}$$

$$= \sum_{k=0}^{\infty} \frac{2 r_<^{\,k}}{r_>^{\,k+1}} P_k(\cos w).$$

yazılabilir, burada $r_<$ ve $r_>$ sırasıyla çekirdekten elektronun $r_1$ ve $r_2$ uzaklıklarından daha büyük ve daha küçük olarak alınmıştır ayrıca w açısı iki yarıçap vektörü arasındaki açıdır. (4.18) denklemindeki son adım binominal teorem yoluyla parantez içindeki niceliğin açılmasıyla ($r_</ r_>$) 'nin kuvvetlerinde olduğu gibi toplanarak, k üslü kuvvet sabitleri Legendre polinomları olduğu gösterilerek sonuca ulaşılabilir. Küresel harmonikleri kullanarak aşağıdaki gibi açılabilir;

$$\frac{2}{r_{12}} = \sum_{k=0}^{\infty} \frac{2r_<^{\,k}}{r_>^{\,k+1}} \sum_{q=-k}^{k} (-1)^q C^{(k)}{}_{-q}(\theta_1,\phi_1) C^{(k)}{}_{q}(\theta_2,\phi_2) \tag{4.19}$$

Böylece bir ifadenin, hem açısal faktörlerden yarıçapların ayrılması etkileri hem de bireysel elektronların açısal değişkenlerinin ayrılması elde edilmesi sağlanmıştır. Burada ilk iki $\delta$ faktör spin değişkenleri üzerinden toplam yapılarak meydana getirilir ve burada,

$$\begin{aligned} R^k(ij,tu) &\equiv \int_0^\infty \int_0^\infty \frac{2r_<^{\,k}}{r_>^{\,k+1}} P_i^*(r_1) P_j^*(r_2) P_t(r_1) P_u(r_2) dr_1 dr_2 \\ &= \int_0^\infty \left( \frac{2}{r_2^{\,k+1}} \int_0^{r_2} r_1^{\,k} P_i^* P_t dr_1 + r_2^{\,k} \int_{r_2}^\infty \frac{2}{r_1^{\,k+1}} P_i^* P_t dr \right) P_j^* P_u dr_2. \end{aligned} \tag{4.20}$$

yukarıdaki denklemde alt indis olarak gösterilen i,j,t,u kısaltmaları yalnızca baş kuantum sayısı ve yörünge kuantum sayılarını belirtir ve $P_{nl}$ spin-orbital radyal faktörlerine uygun olarak ilişkilendirilebilir. Dikkat edilmelidir ki; matris elemanları aşağıdaki kural olmadıkça sıfırdır.

$$q = m_{l_t} - m_{l_i} = m_{l_j} - m_{l_u} \tag{4.21}$$

Matematiksel olarak bunun manası, q üzerinden toplamda sıfır olmayan en az bir terim vardır. (4.21) denklemi tekrar yazılırsa

$$m_{lj} + m_{l_i} = m_{l_t} + m_{l_u},$$

görülebilir ki, bu açısal momentumun korunumu kanunun yansımasıdır; iki elektron arasında ki elektrostatik etkileşme iki elektronun toplam orbital açısal momentumunu ve orbital açısal momentumun z bileşenini değiştirmez. Spin için bu durum daha ziyade kısıtlanmıştır, burada $\delta$ faktörü verilirse,

$$m_{s_i} = m_{s_t} \quad , \quad m_{s_j} = m_{s_u} \quad ; \tag{4.22}$$

(4.22) denklemi yazılabilir. Elektrostatik etkileşim kuvveti, elektronların spinleri üzerinde herhangi bir etki yapmaz, yalnızca korunumlu olan toplam açısal momentum üzerinde etkisi görülebilir ve aynı zamanda her bir elektronun üzerinde ayrı ayrı etkisi vardır. (4.11) ifadesindeki ilgili elektron matris elemanlarının ortalama enerjisi $E_{av}$ özel durumlar için yazılabilir ve direkt katkı için,

$$\langle ij|2/r_{12}|ij\rangle = \sum_{k=0}^{\infty} F^k(ij)c^k(l_i m_{l_i}, l_i m_{l_i})c^k(l_j m_{l_j}, l_j m_{l_j}), \tag{4.23}$$

(4.23) denklemi elde edilebilir ve burada,

$$F^k(ij) \equiv R^k(ij, ji) = \int_0^\infty \int_0^\infty \frac{2r_<^{\,k}}{r_>^{\,k+1}} |P_i(r_1)|^2 \left|P_j(r_2)\right|^2 dr_1 dr_2 \,; \tag{4.24}$$

yazılabilir ve değişim katkısı basitleştirilerek;

$$\langle ij|2/r_{12}|ij\rangle = \delta_{m_{s_i}} \delta_{m_{s_j}} \sum_{k=0}^{\infty} G^k(ij)(c^k(l_i m_{l_i}, l_j m_{l_j}))^2, \tag{4.25}$$

elde edilir. Burada,

$$G^k(ij) \equiv R^k(ij, ji) = \int_0^\infty \int_0^\infty \frac{2r_<^{\,k}}{r_>^{\,k+1}} P_i^*(r_1) P_j^*(r_2) P_j(r_1) P_i(r_2) dr_1 dr_2 \tag{4.26}$$

(4.26) denkleminde, $F^k$ ve $G^k$ radyal integralleri Slater integralleri olarak belirtilir (Slater, 1929). (4.24) denkleminin integrasyonu her yerde pozitif olup ve her ($r_1$ ve $r_2$) değeri k' nın büyük değerlerinden daha küçüktür ve bu işleme devam edilerek aşağıdaki sonuca ulaşılabilir

$$F^0 > F^1 > F^2 > \ldots > 0 \,. \tag{4.27}$$

(4.26) denkleminden yola çıkılarak yukarıdaki denklemdeki sonucun hemen mümkün olmamasına rağmen $G^k$ nın pozitif olduğu ispatlanabilir (Racah 1942) ve,

$$\frac{G^k}{[k]} > \frac{G^{k+1}}{[k+1]} > 0 \quad ; \tag{4.28}$$

P(r) radyal fonksiyonlarının gerçel kısmı için, değişim integralleri genellikle kısıtlanmış eşitsizliklerden daha fazla bu forma uyar, ve aşağıdaki şekilde yazılabilir.

$$G^0 > G^1 > G^2 > ... > 0\,. \tag{4.29}$$

buradan (4.23) ve (4.25) denkleminde toplam, sıfır olmayan terimlerin yalnızca küçük bir sayı olmasını gerektirir ve yalnızca gerekli radyal integralleri ,

$$F^k(ij), \qquad \mathrm{k} = 0,2,4..., \min(2l_i, 2l_j) \tag{4.30}$$

ve

$$G^k(ij), \qquad \mathrm{k} = \left|l_i - l_j\right|, \left|l_i - l_j\right| + 2, \left|l_i - l_j\right| + 4, .. l_i + l_j \tag{4.31}$$

şeklinde gösterilebilir ve dört manyetik kuantum sayısının izinli bütün değerleri üzerinden ortalama problem hala devam etmektedir ki bu; sonuca ulaşmak için ilk olarak $m_{l_i} m_{s_j}$ iki kuantum numarasının izinli çiftlerinin değerleri üzerinden toplam yapılarak ve bu çift sayıların ikiye bölünerek sonuçlandırılabilir. Eğer $(n_i l_i \neq n_j l_j)$ i, j eşit olmayan elektronlarsa, o zaman $2(l_j)$ izinli çift vardır. Özdeş elektronlar için $(n_i l_i = n_j l_j)$ , $m_{l_i} m_{s_i} = m_{lj} m_{s_j}$ durumu Pauli dışarılama ilkesinden dolayı mümkün değildir. $2(l_j)$ çiftlerinin tümü üzerinden toplam yapmamız mümkün değildir, çünkü $i = j$ direkt ve değişim katkısı $(\langle ij|2/r_{12}|ij\rangle - \langle ij|2/r_{12}|ji\rangle = 0)$ ihmal edilebilir. Özdeş elektronlar için, $4l_j + 1$ ile bölünerek (4.24) ve (4.26) denklemlerinden $G^k(ii) = F^k(ii)$ dikkat edilerek görülebilir.

### 4.1.8 İyonlaşma enerjisi

Bir atomun (veya iyonun) temel durum ile birinci iyonlaşma limiti arasındaki enerji farkı bir atomun veya iyonun iyonlaşma enerjisi olarak adlandırılır (Cowan 1981). İyonlaşma potansiyeli birimi volt ve sayısal olarak elektron-volt olarak ifade

edilir. Eğer m' inci iyonlaşma durumunun iyonlaşma enerjisi $I_m$ ise, $1 \leq m \leq Z$, bu durumda bütün olarak Z –m + 1 elektronları için gerekli olan enerji ifadesi;

$$\sum_{j=m}^{z} I_j \tag{4.32}$$

olarak verilir.

Teorik çalışmalar için sıfır enerji genellikle çekirdek ve tüm elektronların birbirinden çok uzakta oldukları varsayılarak sıfır alınabilir ve m. iyonlaşma durumunun temel durumunda bir iyonun toplam elektronik enerjisi;

$$E = - \sum_{j=m}^{z} I_j \tag{4.33}$$

olarak verilir.

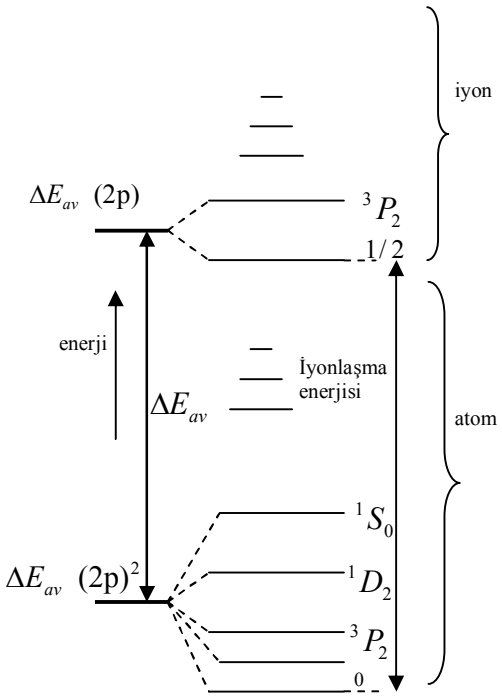
### 4.1.9 Bir elektronun bağlanma enerjisi ve iyonlaşma enerjisi

Bir elektron konfigürasyonunda elektrona ait her bir alt kabuk için Radyal fonksiyonların $P_i(r) \equiv P_{n_i l_i}(r)$ bilinmesi durumunda;

$$(n_1 l_1)^{w_1} (n_2 l_2)^{w_2} \ldots . (n_q l_q)^{w_q} \quad , \quad \sum_{i=1}^{q} w_i = N \tag{4.34}$$

ifadesi yazılabilir ve toplam ortalama enerji $E_{av}$, $(n_i l_i)^{w_i}$ alt kabuğundaki bir elektronun $E^i$ tek elektron küresel olarak bağlanma enerjisini sayısal olarak hesaplamak mümkündür. Yukarıda verilen iyonlaşma enerjisi daha açık olarak düşünülebilir. Normal olarak tanımlandığı zaman bir atomun iyonlaşma enerjisi için atomun en düşük enerji seviyesinden bir elektronun uzaklaştırılması olarak düşünülebilir, bundan sonra arta kalan sistem temel düzeyde bir iyondan oluşan atom ve serbest halde bulunan bir elektron ki bu elektronun kinetik enerjisi ve potansiyel enerjisi sıfır olarak sonsuzdadır. İyonlaşma enerjisinin genel tanımlamaya en uygun

benzerlik bir iyon veya atomun temel düzey konfigürasyonudur ve bu durumda ortalama iyonlaşma enerjisi $\Delta E_{av}$ ve genel olarak iyonlaşma enerjisi arasındaki fark şekil 4.1 de gösterilmiştir.




**Şekil 4.1:** Nötr ve bir kez iyonlaşmış karbon atomunun şematik enerji diyagramı (Cowan 1981).

Bazı durumlarda iyonlaşma $(n_i l_i)$ orbitallerinden basitçe elektron koparması olayı olarak ilişkilendirilemez. Genel olarak düşünülen iyonlaşma durumunu atomun $N$ ' inci orbitalindeki elektronun uzaklaştırılmasını düşünelim ve burada diğer $N-1$ orbitaldeki diğer elektronların kuantum sayılarındaki değişiklik olmadığını varsayalım ve (4.35) denklemi ile bu durum ifade edilirse,

$$\Delta E_{av} = (E_{av})_{ion} - (E_{av})_{atom}$$

$$= (\sum_{i=1}^{N-1} E^{i}{}_{k} + \sum_{i=1}^{N-1} E^{i}{}_{n} + \sum_{i=2}^{N-1}\sum_{j=1}^{i-1} E^{ij}{}_{n})_{ion} \qquad (4.35)$$

$$-(\sum_{i=1}^{N} E^{i}{}_{k} + \sum_{i=1}^{N} E^{i}{}_{n} + \sum_{i=2}^{N-1}\sum_{j=1}^{i-1} E^{ij}{}_{n})_{atom}$$

yazılabilir ve $N$' inci elektronun uzaklaştırılması kuantum sayılarında değiştirme olmaksızın kalan elektronik yükün tekrar dağılımında küçük bir değişim, fakat henüz $P_{n_i l_i}$ radyal dalga fonksiyonu formunda yeniden alıştırma veya yeniden yapılandırma ile sonuçlanacaktır. Bu değişimlerden dolayı $E_k{}^{i}, E_n{}^{i}, E^{ij}$ değerleri iyon için atom değerleriyle ilişkili olarak farklılaşma meydana gelecektir. Eğer bu farklılıkları ihmal etmek istersek $(E_k{}^{i})_{iyon} = (E_k{}^{i})_{atom}$ .. alınırsa o zaman yukarıdaki (4.35) denklemi daha basit olarak;

$$\Delta E_{av} = -(E^{N}{}_{k} + E^{N}{}_{n} + \sum_{j=1}^{N-1} E^{Nj})_{atom} = -(E^{N})_{atom} \qquad (4.36)$$

şeklinde yazılabilir.

Buradan küresel olarak düşünülmüş tek bir elektronun bağlanma enerjisi $E^{N}$ fiziksel bir öneme sahiptir ki; konfigürasyon ortalama enerjisinin değeri negatiftir, bu durumda N elektronun uzaklaştırılması $n,l$ kuantum sayılarının değişmesinde ve diğer N-1 elektronun orbitallerinde herhangi bir değişiklik meydana getirmez ayrıca yaklaşımda bu orbitallerin durumunda herhangi bir yük niceliği oluşturmaz. Yukarıda anlatılan tartışmada bahsedilen elektronun uzaklaştırılması sorunu birkaç defa iyonlaşmış atomlar için benzerlik göstermektedir. Aynı şekilde (4.36) denklemi daha çok alt kabuklara sınırlandırılmış bir elektronun uzaklaştırılması olarak ele alınmasında herhangi bir kısıtlamaya gidilme tarzında değildir.

Bir orbitaldeki bağlanma enerjisi, N tane elektronun bağlanma enerjisi, elektron-çekirdek enerjisi, Slater radyal integrallerinin 3-j sembol değerlerinin kullanılmasıyla $(n_i l_i)^{w_i}$ alt kabuğunda bulunan bir elektronun sayısal olarak $E^{i}$

bağlanma enerjisi hesaplanabilir ve bir atom için toplam (ortalama) enerji $E_{ort}$ hesaplanabilir.

### 4.1.10 Uyarılmış seviyelerin iyonlaşma potansiyellerinin hesaplanması

İyonlaşma potansiyelleri deneysel ve teorik çalışmaların önemli konuları arasında yer almaktadır. Birçok atom ve iyon için iyonlaşma potansiyeli deneysel yöntemlerle elde edilebilmesine rağmen teorik olarak iyonlaşma potansiyellerinin hesaplanması kolay değildir (Zheng ve ark. 2003-a). Söz konusu sistemler için doğru verilerin elde edilmesinde R-matrix yöntemi (Fernley ve ark. 1999), Multi-konfigurasyonel Hartree-Fock (MCHF) yöntemi (Tachiev ve ark. 2000), relativistik konfigürasyon etkileşmesi (CI) yöntemi (Chen ve ark. 1993), relativistik çok parçacıklı pertürbasyon teorisi (MBPT) (Dzuba ve ark.1998) ve Multi-konfigurasyonel Dirac-Fock (MCDF) yöntemleri (Parpia ve ark. 1996, Ynnerman ve ark. 1995) gibi yöntemler kullanılmaktadır. Bu teorik yaklaşımların çoğunda düşük uyarılmış seviyelerle ya da birkaç defa iyonlaşmış sistemlerle ilgilenilmektedir. Yüksek uyarılmış seviyeleri ya da yüksek iyonlaşmış seviyeleri içeren sistemler için teorik çalışmalar söz konusu durumlar için hesaplamalar çok fazla karmaşıklaştığından oldukça azdır. Ayrıca bu tür çalışmaların çoğunda iyonlaşma potansiyellerinden daha çok uyarılmış enerjilere ait veriler yer almaktadır.

### 4.1.11 İzo-spektrum seviye serileri

İzo-elektronik seri, atom ya da iyona ait serinin tüm üyelerinin aynı elektron konfigürasyonuna sahip olduğu seri olarak tanımlanmaktadır. $C, N^{+}, O^{++}, F^{+++}$..... gibi verilen atomik ve iyonik sistemlerin hepsi Karbon atomunun temel seviye konfigürasyonuna sahiptir. Bunun için izo-elektronik seriler sadece bir elektron konfigürasyonuyla ilgili bilgiler içermektedir. Atomların multiplet teorisine göre bir elektron konfigürasyonu genellikle çeşitli terimlere ve bu terimlerde çeşitli seviyelere

yarılır. Örnek olarak $1s^2 2s^2 2p^2$ şeklinde verilen Karbon atomunun temel seviyesine ait elektron konfigürasyonu $^3P$, $^1D$ ve $^1S$ terimlerine yarılırken bu terimlerde $^3P_2, ^3P_1, ^3P_0$ $^1D_2$ ve $^1S_0$ gibi seviyelere yarılmaktadır. Elektron konfigürasyonu ya da izo-elektronik seriler enerji seviyeleri ve terimleriyle ilgili bilgileri içermemesine rağmen temel seviye iyonlaşma potansiyelinin düzenliliğinin araştırılmasında kullanılmaktadır. Verilen bir izo-elektronik seri boyunca temel seviye, iyonlaşma potansiyeli çalışmalarında serinin tüm üyeleri en düşük enerji seviyelerinde bulunur. İzo-elektronik seri tanımı kullanılarak uyarılmış seviyelere ait iyonlaşma potansiyellerinin düzenliliklerinin araştırılması, izo-elektronik serilerin sadece bir elektron konfigürasyonuyla ilgili bilgiler içermesinden ve bir elektron konfigürasyonunda çeşitli seviyeler bulunduğundan kolay değildir. Bu durumda izo-elektronik seri tanımlaması oldukça kaba bir yaklaşımdır. Bu amaç doğrultusunda problemi daha uygun bir şekilde tanımlayan izo–spektrum seviye serilerini kullanmak daha uygundur. Uyarılmış seviyelerin iyonlaşma potansiyelleri bu çalışmada izo-spektrum seviye serisi tanımı kullanılarak çalışılmıştır. Uyarılmış seviyelere ait relativistik olmayan iyonlaşma potansiyelleri en zayıf bağlı elektron potansiyel model teori çatısı altında izo-spektrum seviye serisi kavramı kullanılarak elde edilecektir.

İzo-spektrum seviye serisi verilen bir izo-elektronik seride aynı seviye sembolüne sahip seviyelerin bir serisi olarak tanımlanır. Örnek olarak CI $(1s^2 2s^2 2p3s \ ^3P_2)$, NII $(1s^2 2s^2 2p3s \ ^3P_2)$, OIII $(1s^2 2s^2 2p3s \ ^3P_2)$ ve FIV $(1s^2 2s^2 2p3s \ ^3P_2)$ konfigürasyonları verilebilir. İzo-spektrum seviye serisinin tanımından anlaşılmaktadır ki verilen bir izo-spektrum seviye serisinde elektron konfigürasyonu, spektrum terimi ve spektrum enerji seviyeleri aynı olup tek değişken çekirdek yükü Z dir. Bu nedenle bir izo-spektrum seviye serisinde uyarılmış seviye iyonlaşma potansiyeli çekirdek yükünün bir fonksiyonu olarak ifade edilebilir. Bu tanımlama uyarılmış seviye iyonlaşma potansiyellerinin düzenliliklerinin araştırılmasını önemli ölçüde basitleştirmektedir.

Temel seviyeye ait iyonlaşma enerjilerinin düzenliliklerinin araştırılması atom ya da iyonun tüm elektronları başlangıç seviyesinde olduğundan ve bir izo-elektronik seride temel seviye için sadece bir enerji seviyesi bulunduğundan

kolaydır. Uyarılmış seviyelere ait seviyelerle çalışmak çok daha karmaşıktır. Atomik ya da iyonik sistemlere ait iyonlaşma potansiyelleri birçok yöntemle hesaplanabilmektedir. İyonlaşma potansiyelinin tanımından anlaşılacağı gibi verilen bir atomik ya da iyonik sistemde en zayıf bağlı elektron, iyonlaşma sürecine ilk katılacak olan elektrondur. Bu kısımlar üçüncü bölümde ayrıntılarıyla bahsedildiğinden burada ayrıca değinilmeyecektir.

Bu yöntemde sisteme en zayıf bağlı elektronun dışındaki diğer elektronların perdelemesi en zayıf bağlı elektronun nüfuz etkisinden dolayı tam değildir. Bunun için en zayıf bağlı elektron potansiyel model teorisinde potansiyel fonksiyonunun Coulomb teriminde bir etkin çekirdek yükü, $Z'$ kullanılır (Zheng ve ark. 2002-a, Zheng ve ark. 2004-b, Zheng ve ark. 2003-a)

$$Z' = \sqrt{(Z-\sigma)^2 + g(Z-Z_O)} \tag{4.37}$$

(4.37) denklemindeki parametreler izo-spektrum seviye seri tanımına uygun olarak belirlenecektir. Buna göre Denk.(4.37)' deki $Z_0$ bir izo-spektrum seviye serisinin ilk üyesinin çekirdek yükü, $\sigma$ ilk üyenin perdeleme sabiti ve g bağıl artma faktörünü göstermektedir.

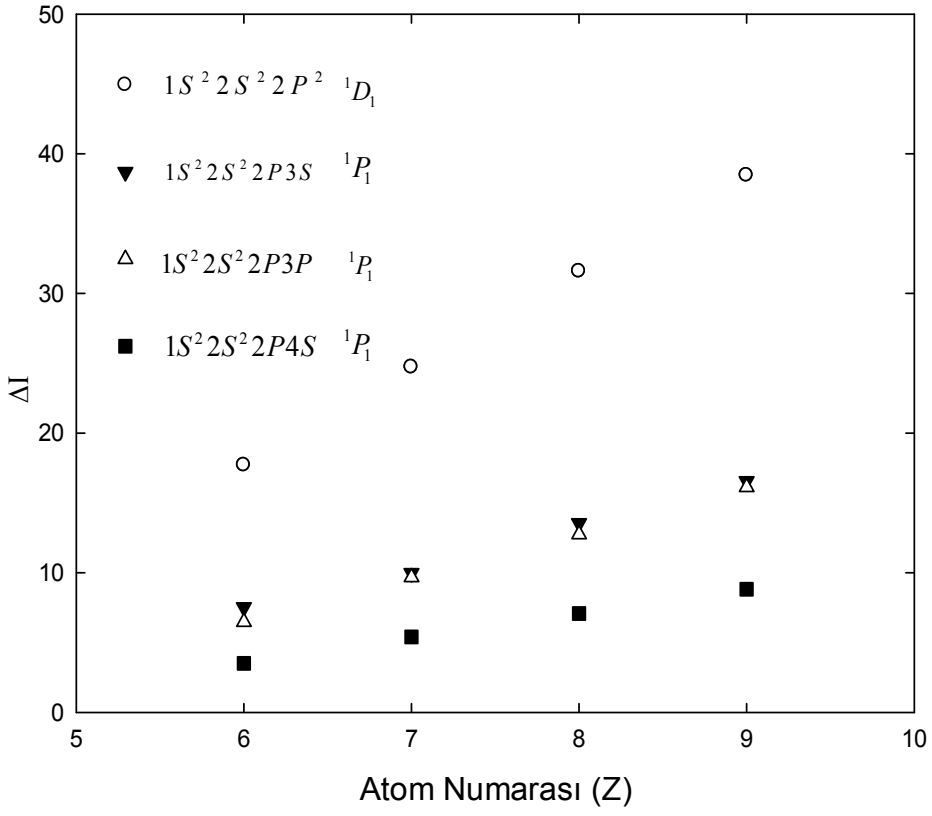
Bir atomun ya da iyonun relativistik olmayan iyonlaşma potansiyeli,

$$I = \frac{Z'^2}{2n'^2} \qquad I = \frac{(Z-\sigma)^2 + g(Z-Z_0)}{2n'^2} \tag{4.38}$$

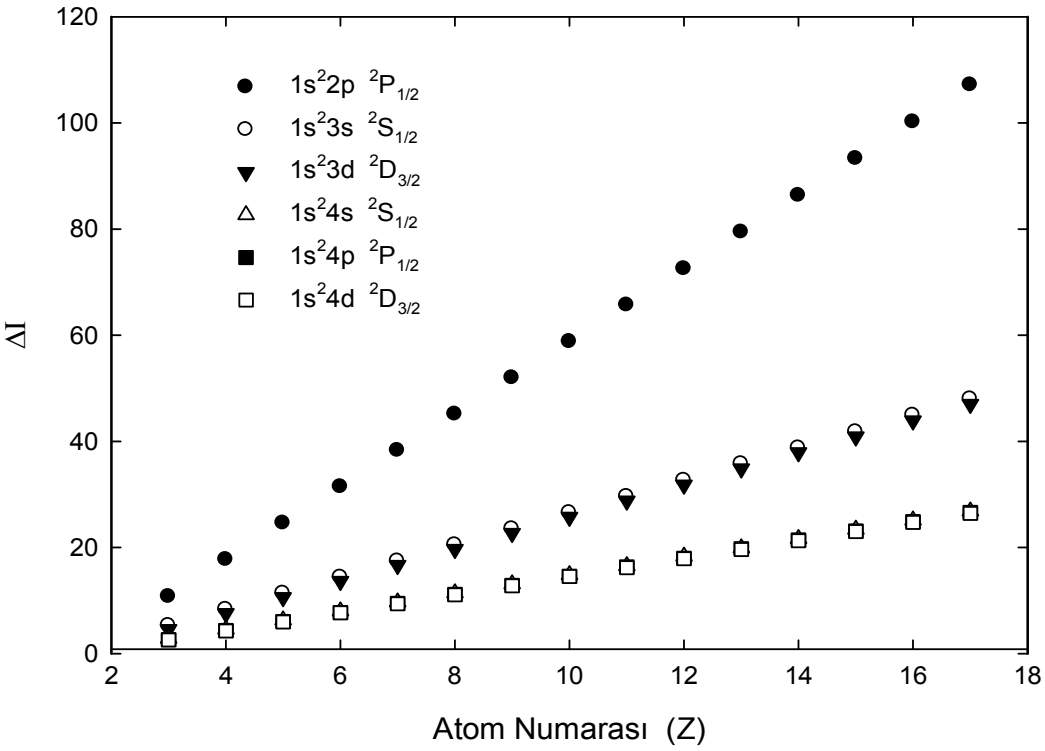
olarak verilir (Zheng ve ark. 2002-a, Zheng ve ark. 2004-c, Zheng ve ark. 2003-a). Daha öncede bahsedildiği gibi bir izo-spektrum seviye serisinde iyonlaşma potansiyeli çekirdek yüküne bağlıdır. Denklem (4.38)' deki $n'$ parametresini belirlemek için uyarılmış seviyelerin iyonlaşma potansiyellerinin ilk farkları göz önüne alınır. Eğer bir izo-spektrum seviye serisi boyunca çekirdek yükü Z ile

deneysel iyonlaşma enerjilerinin ilk farklarının $\Delta I_{\exp} = I_{\exp}(Z+1) - I_{\exp}(Z)$ grafiği çizilecek olursa, Lityum ve Karbon benzeri sistemlerin bazı uyarılmış seviyelerine ait çizimler Grafik 4.1-2' deki gibi olur.

Bu grafiklerden etkin baş kuantum sayısı $n^*$'nün bir izo-spektrum seviye serisi boyunca yaklaşık olarak sabit olduğu ve grafiklerin eğiminden elde edilebileceği açıkça görülmektedir. Bu grafiklerden faydalanarak ilk uyarılmış seviyelere ait parametreler belirlenerek Çizelge 4.1-2' de verilmektedir.




**Grafik 4.2 :** Karbon benzeri izo-spektrum seviye serileri için birinci derece iyonlaşma potansiyeli farklarının çekirdek yüküne göre değişimi




**Grafik 4.2** : Lityum benzeri izo-spektrum seviye serileri için birinci derece iyonlaşma potansiyeli farklarının çekirdek yüküne göre değişimi

**Çizelge 4.1**: Lityum benzeri izo-spektrum seviye serileri için iyonlaşma potansiyellerinin hesaplanmasında kullanılan parametreler

| Parametreler | $1s^2 2p$ $^2P_{1/2}$ | $1s^2 3s$ $^2S_{1/2}$ | $1s^2 3d$ $^2D_{3/2}$ | $1s^2 4s$ $^2S_{1/2}$ | $1s^2 4p$ $^2P_{1/2}$ | $1s^2 4d$ $^2D_{3/2}$ |
|---|---|---|---|---|---|---|
| σ | 1.984143 | 1.847497 | 1.999878 | 1.890647 | 1.990623 | 2.000057 |
| n' | 1.990163 | 2.991678 | 2.998572 | 3.991272 | 3.990919 | 3.997676 |
| g | 0.108353 | 0.162396 | 0.001887 | 0.122831 | 0.055399 | 0.000603 |

**Çizelge 4.2**: Karbon benzeri izo-spektrum seviye serileri için iyonlaşma potansiyellerinin hesaplanmasında kullanılan parametreler

| Parametreler | $1s^2 2s^2 2p^2$ $^1D_1$ | $1s^2 2s^2 2p\ 3s$ $^1P_1$ | $1s^2 2s^2 2p$ 3p $^1P_1$ | $1s^2 2s^2 2p$ 4s $^1P_1$ |
|---|---|---|---|---|
| σ | 4,296640 | 4,644415 | 4,633837 | 4,665278 |
| n' | 1.986918 | 2,995027 | 3,053373 | 3,957266 |
| g | 0,732200 | 0,893993 | 0,7011881 | 0,378770 |

.

### 4.1.12 Relativistik katkılar

Relativistik katkılar genellikle Breit-Pauli yaklaşımı ve Dirac denkleminden hesaplanabilmektedir. Dirac denklemi karışık ve kompleks sistemlerde yetersiz olduğundan dolayı daha az kullanılır. Bu yüzden bu çalışmada Breit-Pauli yaklaşımı kullanılmıştır. Breit Pauli yaklaşımında relativistik etki; kütle-hız terimi, Darwin terimi, spin-spin terimi, spin-orbital terimi, orbital-orbital ve spin-diğer orbital terimi olarak altı terimi çekirdek yükünün dördüncü kuvvetine kadar yaklaşık bir karşılama olarak yorumlanabilir (Safronova ve ark. 1994).

$I(Z) = I_{nr}(Z) + I_r(Z)$ ifadesine göre uyarılmış seviyelerin iyonlaşma potansiyeli $I(Z)$, relativistik olmayan bölüm $I_{nr}(Z)$ ve relativistik bölüm $I_r(Z)$'nin toplamı olarak yorumlanabilir, $I_r(Z)$ relativistik katkı olarak Z çekirdek yükünün değişmez bir fonksiyonudur ve verilen bir izo-spektrum seviye serisi boyunca çekirdek yüküne bağlı olarak dördüncü derece bir polinom olarak ifade edilebilir.

$$I_r = \sum_{i=0}^{4} a_i Z^i \tag{4.39}$$

Relativistik olmayan iyonlaşma potansiyeli en zayıf bağlı potansiyelden hesaplanarak deneysel iyonlaşma potansiyeli değeriyle relativistik bölümün $a_i$ parametreleri kolaylıkla sağlanabilir. Burada $I$ değerleri için NİST' deki deneysel veriler kullanılacaktır (Ralchenko 2008). Böylece izo-spektrum bir seri için iyonlaşma potansiyeli aşağıdaki denklemle hesaplanabilir.

$$I = \frac{(Z-\sigma)^2 + g(Z-Z_0)}{2n'^2} + \sum_{i=0}^{4} a_i Z^i . \qquad (4.40)$$

Yukarıdaki denklemlerden lityum serisi için elde edilen parametreler Çizelge 4.3' de gösterilmektedir.

**Çizelge 4.3**: Lityum benzeri izo-spektrum seviye serileri için iyonlaşma potansiyellerinin hesaplanmasında relativistik katkılar için kullanılan parametreler

| Parametreler | $1s^2 2p$ $^2P_{1/2}$ | $1s^2 3s$ $^2S_{1/2}$ | $1s^2 3d$ $^2D_{3/2}$ | $1s^2 4s$ $^2S_{1/2}$ | $1s^2 4p$ $^2P_{1/2}$ | $1s^2 4d$ $^2D_{3/2}$ |
|---|---|---|---|---|---|---|
| $a_0$ | 1.55965 | -0.225537 | 0.03933 | 0.1302626 | 0.09484 | -0.004741 |
| $a_1$ | -1.0400877 | 0.14802 | -0.032264 | -0.86905856 | -0.063476 | 0.0025421 |
| $a_2$ | 0.2264395 | -0.03128835 | 0.009515 | 0.0190275 | 0.013970 | -0.000320 |
| $a_3$ | -0.0192899 | 0.00252444 | -0.001214 | -0.00166 | -0.001229 | -0.0000051 |
| $a_4$ | 0.00053679 | -0.000062898 | 0.000056833 | 0.000050174 | 0.0000375170 | 0.00000152 |

## 4.2 Yüksek Rydberg Seviyelerinin Hayat Sürelerinin Hesaplanması

### 4.2.1 Rydberg atomları

Bir atomun elektronu yüksek baş kuantum sayılı bir seviyeye uyarıldığı zaman bu atom Rydberg atomu olarak adlandırılır. Yüksek olarak uyarılan bu atom çekirdekten çok uzaklarda büyük bir zaman geçirir. Sonuç olarak yüksek durumlara uyarılan elektron üzerindeki kuvvet, uyarılmamış elektronlar ve çekirdekten kaynaklanan Coulomb alanından dolayıdır. Rydberg elektronlarının davranışları bir çok yönden de Hidrojen atomunda uyarılan elektronun durumuna çok benzer. Temel düzeyde bulunan ve çeşitli değişen özelliklere sahip olan Periyodik Tablo' daki atomlar olmasına rağmen bu özellik bütün Rydberg atomlarının davranışlarını genel bir duruma sınıflandırmış olur.

Bu özelliğin verdiği sebepten dolayı bu atomların genel bir atomik sistem konumuna gelmesi sağlanır. Bununla birlikte Rydberg atomlarının bilimsel anlamda çalışmak için birçok ilginç özellikleri vardır. Bu özelliklerinin bazılarının karakterize edilmesi için etkin baş kuantum sayısı kullanılmalıdır. $n^*=n-\delta_l$, burada n baş kuantum sayısı ve $\delta_l$ ise kuantum kusur sayısı olarak alınacaktır. Genelde $\delta_l$ baş kuantum sayısına ve yörünge açısal kuantum sayısına bağlıdır. Bununla birlikte Rydberg sistemlerinin çoğunluğu için kuantum kusuru baş kuantum sayısından çok yörünge açısal kuantum sayısına bağlıdır. Etkin baş kuantum sayısını kullanarak Rydberg atomlarının özelliklerini içine alan bir genelleme yapılabilir. Bu özelliklerden bazıları Çizelge 4.4' de listelenmiştir (Gallagher 1994, Stebbings ve ark. 1983, Kleppner 1986). Dış elektronların radyal hareket büyüklüğü skalası $(n^*)^2$ ile ilişkilidir. Elektronların zayıf olan bağlanma enerjisi skalası $(n^*)^{-2}$ olarak verilmektedir. Bağlanma enerjisi çok küçük olduğundan elektron neredeyse serbest gibi kabul edilebilir ve bundan dolayı kolaylıkla bu elektronlar elektrik alan ve manyetik alan ile pertürbe edilebilir. Rydberg atomları zayıf elektrik alan ile etkilendiği zaman doğrusal Stark etkisi daha baskındır ve bu etki aralığı $(n^*)^2$ ile verilebilir. Eğer daha büyük bir elektrik alan uygulanırsa doğru akım iyonlaşma alanı

meydana gelebilir. Elektrik alanın, $n^*$ Rydberg durumları alanı iyonize edecek büyüklük ölçüsü $(n^*)^{-4}$ olarak kabul edilebilir. $n^*$ ile $n^*+1$ Rydberg durumları arasındaki geçiş frekansı skala olarak $(n^*)^{-2}$ verilmektedir. Son olarak Rydberg durumlarının ışımalı hayat süresi ise büyüklük olarak $(n^*)^3$ mertebesinde verilmekle birlikte yüksek yörünge açısal kuantum sayısı ile $(n^*)^5$ mertebesinde bir büyüklükle ölçeklendirilebilir.

**Çizelge 4.4** Rydberg atomlarının bazı özellikleri

| Özellik | Skala | Değer (n~30) | Birim |
|---|---|---|---|
| **Yarıçap** | $(n^*)^2$ | $10^3$ | $\overset{0}{A}$ |
| **Bağlanma En.** | $(n^*)^{-2}$ | $10^{-2}$ | eV |
| **Lineer Stark et.** | $(n^*)^2$ | $10^3$ | MHz |
| **İyonizasyon Alanı** | $(n^*)^{-4}$ | $10^3$ | V/m |
| **Geçiş Frekansı** $\Delta n^* = 1$ | $(n^*)^{-3}$ | $10^{11}$ | Hz |
| **Hayat Süresi** | Küçük l $(n^*)^3$ | $10^{-5}$ | Saniye |
| | Büyük l $(n^*)^5$ | $10^{-2}$ | Saniye |

Ayrıca bu özelliklerin çok önemli bir sonucu olarak Rydberg durumları ile dipol moment arasında skala $(n^*)^2$ mertebesinde olması büyük bir öneme sahiptir. Komşu Rydberg durumları arasındaki enerji farkı çok küçüktür. Bu durumların dalga fonksiyonu uzay genelinde birbirine çok benzerdir. Sonuç olarak dipol matris elemanı bu iki durumun üst üste binmesini gerektireceğinden dalga fonksiyonunun büyüklüğü ile skala çok büyük olacaktır. Bu kadar büyük dipol moment, Rydberg atomlarının düşük frekans alanlarında daha kolay etkilenebilir olmasına sebep olmaktadır. Örneğin siyah cisim ışımasının oda sıcaklığında temel düzeyde bulunan

atom üzerinde ihmal edilebilir etkisi Rydberg atomlarının enerjilerini değiştirebilir ve bunun yanında Rydberg durumlarının fotoiyonlaşmanın genişlemesine hatta geçişlere neden olabilir (Gallagher 1979, Spencer 1982). Rydberg atomlarında icra edilen araştırma sahası çok geniştir ve Rydberg durumlarının spektroskopik çalışma sahası madde ışık etkileşiminin test edilmesi için bir temel oluşturmaktadır.

Rydberg durumundaki bir elektron ile güçlü optiksel bir alan etkileşim içerisinde olduğu zaman, bu durumunun iyonlaşması kor yakınında etkili olarak meydana gelir. Bu durum enerji ve momentum korunum kanununun test edilmesiyle kontrol edilebilir (Eberly ve ark. 1991).

Yüksek uyarılmış Rydberg atomlarının fiziksel özelliklerinden olan enerji seviye yapıları Rydberg durumlarının birçok laboratuar ve teorik çalışmaları 1970' lerin sonlarından itibaren ivme kazanmıştır (Feneuille ve ark. 1981, Gallas ve ark. 1985, Gallagher 1988). Bununla birlikte bu çalışmaların pek çoğu alkali metal ve toprak alkali metaller olarak sınırlandırılmışlardır. Bunun yanında, büyük orbital açısal momentumu ile birlikte yüksek uyarılmış durumları üzerine yapılan araştırmalar bu tür sistemlerin elektronik yapılarının karmaşıklığından dolayı literatürde az sayıda çalışmalar bulunmaktadır.

### 4.2.2 Işımalı geçişler

Atomların uyarılmış hallerinin esas karakteristiklerinden biri de, uyarılmış hallerin yaşam süresidir. Doğal olarak, uyarılmış hallerin yaşam süresi, bu hallere karşılık gelen enerji seviyelerinden diğer enerji seviyelerine geçişlerin olasılığı ile tayin olunur. Fakat kendiliğinden geçişlerin olasılığı diğer geçişlerin olasılığından çok büyük olduğundan, verilen seviyelerin yaşam süresinin bu seviyeden olan kendiliğinden geçişlerin olasılığı ile tayin olunması hesaplanabilir.

Verilen uyarılmış haldeki atomların, hangisinin bu hale ne zaman uyarılmasına bağlı olmaksızın, hepsinin kendiliğinden yayınlanma olasılığı aynıdır. Buna göre, uyarılmış haldeki atomların bu halde bulunma süresi birbirinden farklıdır. Bu nedenle verilen herhangi bir uyarılmış halin süresi denildiğinde, atomların bu kuantum halinde ortalama bulunma süresi söz konusu olur (Kuli-Zade 1995).

$E_j$ enerjili uyarılmış bir j seviyesindeki atom daha düşük $E_i$ enerjili bir i seviyesine, enerjisi

$$h\nu_{ij} = E_j - E_i \tag{4.41}$$

olan bir foton yayarak kendiliğinden ışımalı bir geçiş yapabilir. Bu geçişe karşılık gelen dalga sayısı,

$$\bar{\nu}_{ji} = \sigma_{ji} = 1/\lambda_{ji} = (E_j - E_i)/hc \;\; cm^{-1} \tag{4.42}$$

ile verilir. Birim zaman başına geçiş olasılığı $a_{ji}$ ile gösterilir. Toplam açısal momentumu $J_i$ olan bir atomda $M_i$ manyetik kuantum sayısının $2J_i + 1$ tane olası değerine karşılık $E_i$ enerjisinin

$$g_i = 2J_i + 1 \tag{4.43}$$

tane dejenere kuantum durumu vardır. Einstein kendiliğinden yayma geçiş olasılığı oranı özel bir j durumunda i enerjili her $g_i$ durumuna geçiş yapan bir atomun birim zaman başına toplam olasılığı olarak tanımlanır (Einstein 1917).

$$A_{ji} = \sum_{M_i} a_{ji} \tag{4.44}$$

Buradaki $A_{ji}$, niceliği $M_j$'den bağımsızdır. Bu durum fiziksel olarak geçiş olasılığının koordinat eksenlerinin yöneliminin keyfi seçimine bağlı olmadığını göstermektedir.

j durumunda t zamanında $N_j(t)$ atom varsa j seviyesinden tüm i durumlarına kendiliğinden geçişler için $N_j$'nin değişim hızı,

$$\frac{d N_j(t)}{dt} = - A_{ji} N_j(t) \tag{4.45}$$

olarak ifade edilir. Normal uyarma şartları altında j seviyesine ait her durumda atomların sayısı aynıdır ve bu yüzden spektrum çizgisinin şiddeti (birim zamanda yayılan enerji)

$$I(t) = h c \sigma_{ji} g_j A_{ji} N_j(t) \tag{4.46}$$

olarak verilir. Burada,

$$g_j A_{ji} = g_j \sum_{M_i} a_{ji} = \sum_{M_j} \sum_{M_i} a_{ji} \tag{4.47}$$

niceliği kendiliğinden yayma geçiş olasılığı olarak ifade edilir.

Tüm olası kendiliğinden geçişler için $N_j$'nin toplam değişim oranı

$$\frac{dN_j(t)}{dt} = - N_j(t) \sum_i A_{ji} \tag{4.48}$$

olarak verilir. İfadedeki toplam, atomun sahip olduğu $E_j$'den daha düşük enerjili tüm durumlar üzerindendir. Eğer diğer uyarılmalar ya da geri uyarılma söz konusu değil ise,

$$N_j(t) = N_j(0) e^{-t/\tau_j} \tag{4.49}$$

yazılır. Burada

$$\tau_j = \left( \sum_i A_{ji} \right)^{-1} \tag{4.50}$$

şeklinde olup j seviyeli her durumda atomun uyarılmış seviyesinin doğal yaşam süresidir. Eğer bu yaşam süresi sonsuz değilse belirsizlik prensibi yardımıyla j seviyesinin sonlu bir genişliği bulunabilir ve $\sigma_{ji}$ niceliği spektrum çizgisinin merkezcil dalga sayısını göstermektedir.

Geçişler her zaman kendiliğinden olmayabilir. Bir radyasyonla geçiş olma ihtimali vardır. Bu radyasyon alanı izotropik ve kutuplanmamış olarak göz önüne alınır ve $\partial\sigma$ dalga sayısı bölgesinde birim hacimde $\rho(\sigma)\,\partial\sigma$ enerjisine sahip olduğu düşünülür.

Eğer $\rho(\sigma)$ spektrum çizgisinin profili üzerinden sabit ise bir i durumunda atomlar tarafından soğurma için,

$$\frac{\partial N_i(t)}{\partial t} = \beta_{ij}\, N_i(t)\, \rho(\sigma_{ji}) \tag{4.51}$$

ve j durumu da etkilemeli uyarma ile i seviyesine ışımalı geçiş için

$$\frac{\partial N_j(t)}{\partial t} = \beta_{ji}\, N_j(t)\, \rho(\sigma_{ji}) \tag{4.52}$$

olarak verilir. Burada radyasyon alanı ve atomların T sıcaklığında termodinamik dengede olduğu göz önüne alınır.

Radyasyon enerji yoğunluğu birim dalga sayısı aralığı başına Planck kanunu ile

$$\rho(\sigma) = \frac{8\pi hc\sigma^3}{e^{hc\sigma / kT} - 1} \tag{4.53}$$

olarak verilir ve farklı kuantum durumlarında atomların sayısı Maxwell-Boltzman kanunlarına göre

$$\frac{N_j}{N_i} = e^{-(E_j - E_i)/KT} = e^{-hc\sigma_{ji}/KT} \tag{4.54}$$

şeklinde yazılır. i seviyeli tüm durumlardan j seviyeli tüm durumlara radyasyon soğurulması yoluyla geçiş oranı, j seviyesinden i seviyesine kendiliğinden ve etkilemeli yayma oranlarının toplamına eşit olmalıdır, yani;

$$g_i B_{ij} N_i \rho(\sigma_{ji}) = g_j A_{ji} N_j + g_j B_{ji} N_j \sigma(\sigma_{ji}) \tag{4.55}$$

yazılabilir. Denk.(4.54) kullanılarak,

$$\rho(\sigma_{ji}) = \frac{q_j A_{ji}}{q_i B_{ij} e^{hc\sigma_{ji}/KT} - g_j B_{ji}} \tag{4.56}$$

elde edilir. Bu sonuç Denk (4.53) ile karşılaştırılarak

$$g_i B_{ij} = g_j B_{ji} \tag{4.57}$$

ve

$$g_j A_{ji} = 8\pi hc\sigma_{ji}^{\ 3} g_j B_{ji} \tag{4.58}$$

olduğu görülür. Buradaki g niceliği ilk seviyenin istatiksel ağırlığını göstermektedir. Uyarılmış durumlarda atomların dağılımı Maxwell-Boltzman kanunlarına yaklaşır. Radyasyon alanı ile atomların dengede olduğu spektroskopik kaynaklar çok azdır. Genellikle radyasyon yoğunluğu yeterince küçük olmalıdır ki uyarmalı yayma, kendiliğinden yayma ile karşılaştırıldığında önemsiz olsun. Aynı zamanda soğurmanın fark edilebilmesi için $N_i$, $N_j$'den çok büyük olabilir. Diğer taraftan lazerler de radyasyon yoğunluğu yüksek yansıtıcılı aynalarla arttırılır, fakat optiksel pompalama kullanılarak $N_j >> N_i$ durumunu sağlamak için soğurma küçük tutulur. Uyarmalı yayma bu suretle etkin çizgi daralmasına karşılık en önemli etkiyi yapmaktadır.

### 4.2.3 Hayat süresi ve enerji belirsizliği

Bir uyarılmış durumun ortalama hayat süresi (uyarılmış atom, radyoaktif çekirdek, kararsız bir temel parçacık) ile olası bir geçişte enerji farkı ΔE olan ilişki,

$$\Delta E \approx \frac{h}{\tau} \tag{4.59}$$

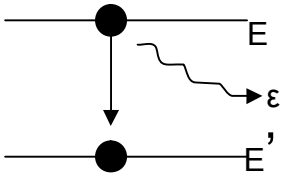
şeklinde verilir. Daha önceki bilgilerden de anlaşılacağı gibi geçiş yapan parçacığın enerji farkından $\frac{h}{\tau}$ kesinliğinde hayat süresi elde edilebilir. Bu ilişki pertürbasyon teorisinden de elde edilebilir. ε kuantum enerji emisyonu ile E enerjili durumdan E' durumu enerjisine t süre sonra geçiş yapan bir durumun geçiş olasılığı;

$$\mathrm{Sin}\left[ (\mathrm{E} - (\mathrm{E}'+\varepsilon))\frac{\mathrm{t}}{\mathrm{h}} \right] / (\mathrm{E} - (\mathrm{E}'+\varepsilon))^2 \ ;$$

ile doğru orantılıdır. t süre sonra tipik olarak enerji farkı;

$$\left| E - E' - \varepsilon \right| \approx \frac{\hbar}{t}$$

şeklinde olacaktır. Karakteristik hayat süresi ile yukarıdaki zamanı yer değiştirirsek (4.59) denklemine ulaşmış oluruz.




**Şekil 4.2:** Uyarılmış bir E durumundan E' durumuna geçiş

### 4.2.4 Elektrik dipol geçişleri

Elektrik dipol geçiş sistemin elektrik dipol momentinin zamana göre değişimi ile ilgilidir. Elektrik dipol geçişleri, manyetik dipol geçişleri, elektrik kuadrupol geçişler için, aşağıda yazılan (4.60) denklemi kullanılmaktadır (Schwabl 1995).

$$\begin{aligned}\langle n|j_k|m\rangle &= \langle n|\int dx^3(1-ik.x+\frac{1}{2}(ik.x)^2+..)j(x)|m\rangle \\ &= \langle n|j_0|m\rangle - i\langle n|\int dx^3(k.x)j(x)|m\rangle + ....\end{aligned} \tag{4.60}$$

Burada $m$ sistemin içinde bulunduğu temel durumu, $n$ ise uyarılmış durumu, $j$ akım yoğunluğu, $k$ dalga sayısıdır. (4.60) denkleminde sıfır dereceli terimi düşünelim. k=0 da akım yoğunluğu;

$$j_0 = \frac{1}{m}P \ , \tag{4.61}$$

olarak yazılabilir. Burada,

$$P = \sum_i p_i \tag{4.62}$$

$P$ toplam momentumdur. Kütle merkezi için hareket denklemi;

$$X = \sum_i x_i \tag{4.63}$$

olarak yazılabilir ve aynı zamanda;

$$\frac{1}{m}P = \frac{i}{\hbar}[H_0, X] \tag{4.64}$$

hareket denklemi ve momentum arasında (4.64) denklemindeki bağıntı yazılabilir. Bu açıklamalardan sonra (4.60) denkleminde gerekli olan matris elemanları,

$$\begin{aligned}\langle n|j_0|m\rangle &= \frac{i}{\hbar}\langle n|[H_0, X]|m\rangle \\ &= \frac{i}{\hbar}(E_n - E_m)\langle n|X|m\rangle\end{aligned} \tag{4.65}$$

yukarıdaki şekilde yazılabilir ve elde edilen (4.65) denkleminden, dipol matris elemanı da,

$$d_{nm} = \langle n|X|m\rangle \tag{4.66}$$

(4.66) denkleminde olduğu gibi tanımlanabilir. Son olarak $\lambda$ polarizasyonu ile ilgili olarak yayınlanan fotonların gücü için,

$$\frac{dP_\lambda}{d\Omega} = \frac{\omega^4 e^2}{2\pi c^3}\left|d_{nm}.\varepsilon^*_{k,\lambda}\right|. \tag{4.67}$$

(4.67) denklemi elde edilebilir.

Yayınlanma gücü denklem (4.67)' de görüldüğü gibi yayınlanan ışığın $\omega = (E_n - E_m)/\hbar$ frekansının dördüncü kuvveti ile doğru orantılıdır. Yayınlanan ışığın genliği $\varepsilon^*_{k,\lambda}$ üzerine $d_{nm}$ nin iz düşümü ile doğru orantılıdır ve aynı zamanda bu iki çarpımın karesi ile yoğunluk orantılıdır. $eX$ dipol operatörünün $ed_{nm}$ matris elamanları mümkün olan yani izinli geçişleri belirler (Schwabl 1995).

### 4.2.5 Elektrik dipol geçişleri için seçim kuralları

Bir atom herhangi bir anda tamamen bir tek enerji kuantum seviyesinde bulunmayıp geçiş halinde ve bu geçişler pertürbe olmamış seviyeler arasında düşünülmektedir. $m$ temel durum ile $n$ ise uyarılmış durum arasındaki elektrik dipol geçişleri için gerekli olan kuralları türetmek için aşağıdaki temel komütasyon bağıntıları ile başlanılabilir;

$$[L_z, Z] = 0 \quad , \quad [L_z, X \pm iY] = \pm(X \pm iY)\hbar \tag{4.68}$$

ve burada,

$$L = \sum_i (x_i \times p_i) \tag{4.69}$$

açısal momentumdur ve $X$, $Y$, $Z$ kütle merkezinin bileşenleridir. Temel durum veya son durum $l(l')$ ve $m(m')$ kuantum sayıları ile $L^2$ ve $L_z$ öz durumundadırlar. Bu halde,

$$\begin{aligned} &\langle l', m' | Z | l, m \rangle (m' - m) = 0 \\ &\langle l', m' | (X + iY) | l, m \rangle (m' - m - 1) = 0 \\ &\langle l', m' | (X - iY) | l, m \rangle (m' - m + 1) = 0 \end{aligned} \tag{4.70}$$

Eğer dipol matris elemanlarından biri sonlu ise elektrik dipol geçişleri mümkündür, (4.70) denklemlerine göre, seçim kurallarından biri ise;

$$m' = \begin{Bmatrix} m \\ m = \pm 1 \end{Bmatrix}$$

denklemine uygundur. Komütasyon bağıntısı,

$$\left[L^2, \left[L^2, X\right]\right] = 2\hbar^2 \left\{X, L^2\right\}$$

tam bir benzeşim ile,

$$\langle l', m' | X | l, m \rangle (l + l')(l + l' + 2)[(l - l')^2 - 1] = 0$$

gösterilebilir. Son olarak elde edilen seçim kuralı ise,

$$l' = l \pm 1 \tag{4.71}$$

burada $l$ ve $l'$ sayılarından her ikisi de negatif olmamakla birlikte, üçüncü faktör yok edilemez ve ikinci faktör yalnızca $l' = l = 0$ pozisyonu için yok edilebilir veya sayılabilir. Bununla birlikte bu seçim kuralı, $l' = l = 0$ ile ilgili durumlar yönden bağımsız oldukları için uygulanılamaz ve bu yüzden $X$ matris elemanları yok edilmiş olur. Formal olarak $P$ parite operatörü kullanılarak kolaylıkla bu matris elemanlarının yok edilmesi aşağıdaki şekilde,

$$\langle 0|X|0\rangle = \langle 0|PXP|0\rangle = -\langle 0|XP^2|0\rangle = -\langle 0|X|0\rangle$$

gösterilebilir ve,

$$\langle 0|X|0\rangle = 0$$

olduğu bulunur.

Yayınlanan ışığın polarizasyonunun gösterilmesi için $m$' in değişmediği durumlarda $d_{nm} \sim e_z$ olarak elde edilebilir. Örneğin geçişler için, yayımlanan ışık doğrusal olarak $k - e_z$ düzlemin de polarize edilir. $z$ düzleminde herhangi bir ışınım yoktur.

$m' = m \pm 1$ elektrik geçişleri için $X + iY$' nin matris elemanları sonludur ve (4.70) denkleminden,

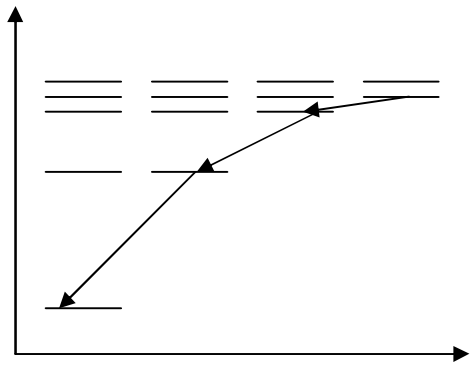
$$\langle l', m'|(X \mp iY)|l, m\rangle = 0\,,\ \langle l', m'|Y|l, m\rangle = \mp\langle l', m'|X|l, m\rangle$$

görülebilir. Üstelik $\langle l', m'|Z|l, m\rangle(m' - m) = 0$ denkleminden $Z$ bileşeni yok edilirse,

$$d \sim \begin{pmatrix} 1 \\ \mp 1 \\ 0 \end{pmatrix} \tag{4.72}$$

sonucuna ulaşabiliriz.

Bu seçim kuralları optiksel geçişlere önemli derecede kısıtlama getirmiştir. Örneğin, eğer bir hidrojen atomu büyük Rydberg kuantum sayılarında bulunan bir durumdan $l = n - 1$ durumuna uygun değilse direkt olarak temel duruma geçiş yapamaz. Ama eğer adım adım dipol geçişler basamak olarak kurallara uygun olarak yapılırsa temel seviyeye kadar inilebilir.



**Şekil 4.3:** n durumundan n-1' durumlarına geçişler

### 4.2.6 Hayat süresi

Uyarılmış bir durumun hayat süresi ve birim zamandaki geçiş olasılığının hesaplanması için gerekli yeterli temel bilgi bulunmaktadır. $d\Omega$ katı açısına birim zamanda yayımlanan bir fotonun geçiş olasılığı (Schwabl 1995),

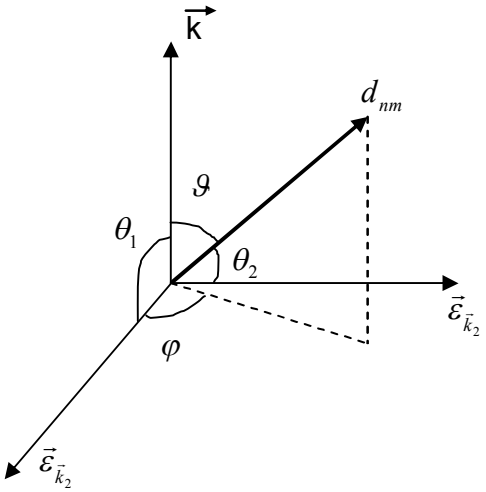
$$dw_\lambda = \sum_{k \in d\Omega} \Gamma_{m \to n,k,\lambda} \tag{4.73}$$

olarak verilir ve buradan,

$$\begin{aligned} dw_\lambda &= \frac{\omega^3 e^2}{2\pi c^3 \hbar} \left| d_{nm} . \varepsilon^*_{k,\lambda} \right| d\Omega. \\ &= \frac{\omega^3 e^2}{2\pi c^3 \hbar} \left| d_{nm} \right|^2 Cos^2 \theta_\lambda \, d\Omega. \end{aligned} \tag{4.74}$$

(4.74) denklemi elde edilir. Burada $d_{nm}$ tarafından kapatılan açı $\theta_\lambda$' dır. Şekil 4.3' ten de görüldüğü gibi $\mathrm{Cos}\theta_1 = \mathrm{Sin}\vartheta\mathrm{Cos}\varphi$ ve $\mathrm{Cos}\theta_2 = \mathrm{Sin}\vartheta\mathrm{Sin}\varphi$ olduğu görülebilir. Her yönde yayınlanan bütün fotonlar üzerinden toplam alınırsa,

$$\int d\Omega(\mathrm{Cos}^2\theta_1 + \mathrm{Cos}^2\theta_2) = \int d\Omega(\mathrm{Sin}^2\vartheta) = 2\pi\int d(\mathrm{Cos}\vartheta)\mathrm{Sin}^2\vartheta = \frac{8\pi}{3} \tag{4.75}$$




**Şekil 4.4 :** $d_{nm}$' in yönlenmesi ve vektörlerin polarizasyonu

(4.74) denkleminden birim zamanda $m$ durumundan $n$ durumuna toplam geçiş olasılığı,

$$w = \frac{4\omega^3 e^2}{3c^3\hbar}\left|d_{nm}\right|^2 \tag{4.76}$$

verilir.

Geçiş olasılığı ile hayat süresi arasındaki ilişki ise,

$$\frac{1}{\tau} = \sum_n w \tag{4.77}$$

yazılabilmektedir. Burada izinli son durumlar üzerinden toplam alındığı görülmektedir. Örneğin hidrojenin $nlm$ durumundan $n'l'm' = 1\,,\ 0\,,-1$ durumuna geçiş bir katkı olarak,

$$\sum_{m'=0\pm1} w(nlm,\ \mathrm{n'\,l'\,m'}) = \frac{4\omega^3 e^2}{3c^3\hbar} \begin{Bmatrix} \dfrac{l+1}{2l+1} \\ \dfrac{1}{2l+1} \end{Bmatrix} \left| \int_0^\infty dr r^3 R_{n'l'}(r) R_{nl}(r) \right|^2 \quad \mathrm{l'} = \begin{Bmatrix} \mathrm{l+1} \\ \mathrm{l-1} \end{Bmatrix} \text{ için}$$

şeklinde yazılabilmektedir (Schwabl 1995).

### 4.2.7 Hayat süresinin hesaplanması

Yüksek uyarılmış Rydberg seviyelerinin hayat sürelerinin belirlenmesi astrofizikte, ileri teknoloji çalışmalarında, lazer fiziğinde, fiziksel kimya ve nükleer fizik çalışmaların da oynadığı rolden dolayı çok önemlidir. Yüksek uyarılmış seviyelerin hayat sürelerinin belirlenmesi teorik yöntemlerle çok zor olmaktadır fakat bu alanda gün geçtikçe hızlı bir gelişim olduğu görülmektedir.

Yüksek Rydberg seviyelerinin hayat sürelerini belirleme konusunda deneysel çalışmalar yapılmakta fakat teorik çalışmalar yönünden eksik bulunmaktadır (Jönsson ve ark. 1983, Zaki ve ark. 1984). Son zamanlarda literatüre bakıldığı zaman yüksek Rydberg seviyelerinin hayat süreleri en zayıf bağlı elektron potansiyel model teori ile hesaplanabilmektedir (Zheng ve ark. 1988a-b, 2002-b,d,). Özellikle elde edilen sonuçların deneysel sonuçlarla uyuştuğu gözlenmiş ve bu da yöntemin geçerliliğini artırmış bulunmaktadır. Teorik çalışmalarda hayat süresi ile ilgili yapılan bir çok çalışma genellikle düşük uyarılmış seviyelerle ilgilidir. Buradaki düşük uyarılmış seviye kavramı baş kuantum sayısının aldığı değerle alakalıdır. En zayıf bağlı elektron potansiyel model teori yönteminin önemli avantajlarından birisi yüksek baş kuantum sayılarındaki değerlerinin deneysel çalışmalarla örtüşmesindendir.

Bir çok modern deneysel düzeneklerinde bile hayat süresi belirleme konusunda birçok zorluk bulunmaktadır. Ağır atomlarda ve çok elektronlu atomlarda bu zorluk hala devam etmektedir. Bu sorunlar birkaç elektronlu atomlarda kolayca

halledilebilmektedir. Ama çok elektronlu atomlarda bu sorunları çözmek için çeşitli yaklaşımlar yaparak sonuca ulaşılabilmektedir, örneğin yarı deneysel metotlardan olan Kuantum Kusur Yöntemi yüksek Rydberg seviyelerinin hayat sürelerini hesaplamada kolaylık sağlamaktadır. Yine Multi Kanal Kuantum Kusur teorisi atomlar ve iyonlar için yüksek Rydberg durumları için büyük avantajlar sağlamıştır (Lee 1976, Seaton 1955). Yine spektroskopik dataları belirlemek için şu anda kullanılmakta olan Hartree-Fock yaklaşım yöntemi, Konfigürasyon Etkileşim metodu, Multi Konfigürasyon Hartree-Fock, çok cisimli perturbasyon teorisi hayat süresini belirlemek için kullanılan yaklaşım teorileridir.

Bu bölümde hayat süresi hesaplamasında En zayıf bağlı elektron potansiyel model teorisi içinde Martin ifadelerinin uygulanması ile gerekli olan parametreler elde edilmiştir. Martin ifadeleri ilk defa sodyum atomunun spektroskopik analizi için kullanılmış olup yüksek kesinlikte sonuçlar elde edilmiştir (Martin 1980).

Hayat süresi hesaplamalarında en zayıf bağlı elektron için enerji terimi;

$$\varepsilon = -\frac{Z_{net}^{\ 2}}{2n^{*2}} \tag{4.78}$$

şeklinde verilir. Bu denklemde $n^* = n - \delta$' dir ve $n$ baş kuantum sayısı, $\delta$ ise yaklaşımda elde edilen bir sabittir. $Z_{net}$ ise iyon kor yükü olarak bilinir ve nötr atomlar için bir olarak alınmaktadır. (4.78) denklemi nötr atomlar için;

$$\varepsilon(n) = -\frac{1}{2\,(n-\delta)^2} \tag{4.79}$$

olarak düzenlenebilir. Denklemdeki $\delta$ niceliği Martin ifadelerinden yararlanılarak belirlenmektedir.

$$\delta = a + b(n-\delta_0)^{-2} + c(n-\delta_0)^{-4} + d(n-\delta_0)^{-6} + e(n-\delta_0)^{-8} \tag{4.80}$$

(4.80) denkleminde, $\delta_0$ verilen Rydberg serisinin en düşük seviyeli kuantum kusur sabiti olarak bilinmektedir. Ayrıca buradaki $a,b,c,d,e$ sabitleri deneysel verilerden yararlanılarak belirlenmektedir.

Çok elektronlu atomlar için uyarılmış seviyelerin hayat süreleri için aşağıdaki ifade kullanılmaktadır,

$$\tau = \tau_0 (n^*)^\alpha \tag{4.81}$$

$\tau_0$ ve $\alpha$ sabitleri göz önüne alınan seri ile ilgili olan parametrelerdir. En zayıf bağlı elektron potansiyel model teoriye göre (4.81) denkleminde kullanılan bu sabitler deneysel olarak verilen enerji ve hayat sürelerinden tespit edilmektedir. Deneysel datalardan elde edilen bu parametreler nötr Galyum atomları için Çizelge 4.5 ve 4.6' da verilmiştir.

**Çizelge 4.5**: Nötr Galyum atomu için spektral sabitler

| seriler | a | b | c | d | e | $\delta_0$ |
|---|---|---|---|---|---|---|
| $4s^2\ ns\ ^2S_{1/2}$ (n≥7) | 2.75309 | 6.70038 | -328.8181 | 6812.009 | -49791.45 | 2.8026804 |
| $4s^2\ np\ ^2P^0_{1/2}$ (n≥5) | 2.26856 | 4.12798 | -103.6777 | 1053.8857 | -3592.08 | 2.3256794 |
| $4s^2\ np\ ^2P^0_{3/2}$ (n≥6) | 2.12244 | 18.8217 | -752.8694 | 12578.377 | -73587.37 | 2.2893749 |
| $4s^2\ nd\ ^2D^0_{3/2}$ (n≥6) | 1.12970 | 14.7326 | -830.4935 | 20096.877 | -175367.05 | 1.2248194 |
| $4s^2\ nd\ ^2D^0_{5/2}$ (n≥6) | 1.16642 | 8.98233 | -523.2097 | 12995.021 | -115674.76 | 1.2221729 |

**Çizelge 4.6**: Nötr Galyum atomu için hayat süresi parametreleri

| Seriler | $\tau_0$ | $\alpha$ |
|---|---|---|
| $4s^2\ ns\ ^2S_{1/2}$ (n≥7) | 1.031116130 | 2.647711554 |
| $4s^2\ np\ ^2P^0_{1/2}$ (n≥5) | 2.769519725 | 3.126649554 |
| $4s^2\ np\ ^2P^0_{3/2}$ (n≥6) | 2.648067267 | 3.151399018 |
| $4s^2\ nd\ ^2D^0_{3/2}$ (n≥6) | 0.2218400714 | 3.716096661 |
| $4s^2\ nd\ ^2D^0_{5/2}$ (n≥6) | 0.2207353275 | 3.717972243 |

## 4.3 Geçiş Olasılıkları

Einstein'e göre atomların radyasyon soğurması ve yayınlaması ani süreçler olup birbirinden bağımsız olarak meydana gelirler. Atomların radyasyon soğurması ve yayınlaması süreçlerinin esas karakteristiklerini bu süreçlere karşılık gelen geçişlerin olasılığı belirlemektedir. Bir atomun temel ya da uyarılmış seviyedeki enerji değeri bilinirse, atoma ait birçok fiziksel özellik hesaplanabilir. Astrofizik, plazma fiziği, termonükleer fisyon araştırmaları, laserlerle izotop ayırma ve laser sistemlerinin geliştirilmesi gibi çalışmalar atomik spektroskopide oldukça yoğun çalışılan ilgi alanları oluşturmaktadır. Temel atomik verilerin kullanıldığı bu alanlarda atomların geçiş olasılıkları ve yaşam süreleri gibi fiziksel özelliklerinin doğru olarak belirlenmesi önemlidir. Ayrıca bu özellikler oldukça duyarlı olarak hesaplanabildiği için kullanılan teorik sürecin doğruluğunu da göstermektedir. Geçiş olasılıkları atomik spektroskopide en önemli parametrelerden biridir. Geçiş olasılıklarıyla ilgili elde edilen değerler spektroskopi analizi için kullanılacak geçişlerin seçimini, sıcaklık gibi birçok kritik ölçümün doğruluğunu ve atomik konsantrasyonu etkilemektedir. Bununla birlikte osilatör şiddetleri, geçiş olasılıkları ve yaşam süreleri plazma fiziği yorumlamalarında sıkça kullanılmaktadır. Atomik

yapı hesaplamaları spektroskopide hem atomik özelliklerin belirlenmesinde hem de deneysel verilerin yorumlanmasında önemli bir rol oynamaktadır. Çok elektronlu sistemler için geçiş olasılıklarının hesaplanması ya da ölçülmesi atom fiziğinde çözülmesi zor olan bir problemdir.

$\gamma J M$ kuantum sayılarıyla tanımlı bir enerji seviyesi ile $\gamma' J' M'$ kuantum sayılarıyla tanımlı farklı bir enerji seviyesi arasındaki elektrik dipol geçişi için geçiş olasılığı,

$$A(\gamma J M \to \gamma' J' M') = \frac{64\pi^4 e^2 a_0^{\,2} (E_{J'} - E_j)^3}{3h} S \sum_{M q} \begin{pmatrix} J & 1 & J' \\ -M & q & M' \end{pmatrix}^2 \qquad (4.82)$$

olarak verilir (Cowan 1981). $\gamma JM$ durumundan $\gamma' J'$ seviyesinin tüm $M'$ durumlarına geçiş gözönüne alındığında elektrik dipol geçiş olasılığı,

$$A = \frac{64\pi^4 e^2 a_0^{\,2} (E_{J'} - E_j)^3}{3h(2J'+1)} S \qquad (4.83)$$

şeklinde verilmektedir. Burada $(E_{J'} - E_j)$ ilgili seviyeler arasındaki enerji farkı ve S elektrik dipol çizgi şiddetidir. Çizgi şiddeti gözönüne alınan atomik sistemdeki geçerli çiftlenim şekline ve geçiş tipine bağlı olarak ifade edilir. Elektron sayısı az olan yani hafif atomlarda baskın çiftlenim şekli LS çiftlenimidir. Bu çiftlenimde iki uyarılmış seviye arasındaki tek bir elektron geçişi için elektrik dipol çizgi şiddeti,

$$\sqrt{S_{LS}} \equiv \left\langle \left[ (\ldots \alpha_1 L_1, l_2) L (\ldots S_1 s_2) S \right] J \left\| \boldsymbol{r}_N^{(1)} \right\| \left[ (\ldots \alpha_1' L_1', l_2') L' (\ldots S_1' s_2) S' \right] J' \right\rangle$$

$$= \delta_{\alpha_1 L_1 S_1, \alpha_1' L_1' S_1'} \delta_{SS'} (-1)^{S+J'+L_1+l_2'} \left[ J, J', L, L' \right]^{1/2} \begin{Bmatrix} L & S & J \\ J' & 1 & L' \end{Bmatrix} \begin{Bmatrix} L_1 & l_2 & L \\ 1 & L' & l_2' \end{Bmatrix} P_{l_2' l_2}^{(1)}$$

(4.84 )

$$P^{(1)}_{l_1 l_2} = l_> \left\langle n_i, l_i \middle| r^k \middle| n_f, l_f \right\rangle = l_> \int_0^\infty r^{k+2} R_{n_i l_i}(r)\, R_{n_f l_f}(r)\, dr \qquad (4.85)$$

$$\begin{Bmatrix} L & S & J \\ J' & 1 & L' \end{Bmatrix} = \mathrm{W(abcd;ef)} \qquad (4.86)$$

şeklinde verilir (Cowan 1981). Burada W(abcd;ef) Racah katsayısı ya da Wigner'in 6-j sembolü olarak tanımlanır ve iki ya da daha fazla açısal momentumun çiftleniminde kullanılır. $P^{(1)}_{ll'}$ niceliği ise radial geçiş integrali ya da geçiş matris elemanı olarak bilinir. Radyal geçiş integralinin tüm çiftlenim şekillerinde çözümü aynıdır. Kabul edilen yaklaşıma uygun olarak Schrödinger denkleminin çözümünden elde edilen radyal fonksiyonlar kullanılarak belirlenir. W(abcd;ef) katsayıları ise dalga fonksiyonunun açısal kısımlarını oluşturmaktadır. Bu çalışma da Denklem (4.85)' de verilen $\left\langle n_i, l_i \middle| r^k \middle| n_f, l_f \right\rangle$ matris elemanı en zayıf bağlı elektron potansiyel model teori kullanılarak belirlenmiştir.

Eğer bir kabukta özdeş elektronlar varsa çizgi şiddeti ifadesi $n(l_1^n \alpha_1 L_1 S_1 \{ | l_1^{n-1} \alpha_1' L_1' S_1')$ ifadesiyle çarpılmalıdır. Bu durumda çizgi şiddeti ifadesi

$$\sqrt{S_{LS}} \equiv \left\langle \alpha_1 L_1 S_1, J \middle\| \boldsymbol{r}^{(1)} \middle\| \alpha_1' L_1' S_1', l_2) L' S', J' \right\rangle$$

$$= \delta_{S_1 S'} (-1)^{L_1' + l_2 + S_1 + J'} \left( n. \left[ L_1, L', J, J' \right] \right)^{1/2} x \qquad (4.87)$$

$$\begin{Bmatrix} L_1 & S & J \\ J' & 1 & L' \end{Bmatrix} \begin{Bmatrix} l_1 & L_1' & L_1 \\ L' & 1 & l_2 \end{Bmatrix} (l_1^n \alpha_1 L_1 S_1 \{ | l_1^{n-1} \alpha_1' L_1' S_1') P^{(1)}_{l_2 l_2'}$$

olarak yazılır. Burada n kabuktaki özdeş elektronların sayısıdır. Köşeli parantez içersindeki ifade antisimetrikleşme katsayısını göstermektedir. Farklı kabuklar için

antisimetrikleşme katsayılarının değerleri tablo halinde literatürde verilmektedir (Cowan 1981. Gaigalas ve ark. 1996).

# 5. ARAŞTIRMA SONUÇLARI

## 5.1 İyonlaşma Potansiyeli Hesaplamaları

En zayıf bağlı elektron potansiyel model teoriye göre sisteme en zayıf bağlı elektronun dışındaki diğer elektronların perdelemesi en zayıf bağlı elektronun nüfuz etkisinden dolayı tam değildir. Bunun için en zayıf bağlı elektron potansiyel model teorisinde potansiyel fonksiyonunun Coulomb teriminde bir etkin çekirdek yükü, $Z^{'}$ kullanılmıştır.

$$Z^{'} = \sqrt{(Z-\sigma)^2 + g(Z - Z_O)} \tag{4.37}$$

Lityum ve Karbon benzeri sistemlerin iyonlaşma potansiyellerini hesaplamak için (4.37) denklemindeki parametreler izo-spektrum seviye seri tanımına uygun olarak belirlenip Çizelge 4.1 ve Çizelge 4.2' de verilmiştir. Bu parametreler belirlendikten sonra,

$$I = \frac{(Z-\sigma)^2 + g\,(Z - Z_0)}{2n^{'2}} \tag{4.38}$$

(4.38) denklemi ile relativistik olmayan iyonlaşma potansiyelleri hesaplamak için denklem (4.38)' deki $n^{'}$ parametresini belirlemek amacıyla uyarılmış seviyelerin iyonlaşma potansiyellerinin ilk farkları göz önüne alınır. Eğer bir izo-spektrum seviye serisi boyunca çekirdek yükü Z ile deneysel iyonlaşma enerjilerinin ilk farklarının $(\Delta I_{dny} = I_{dny}(Z+1) - I_{dny}(Z))$ Lityum ve Karbon benzeri sistemler için grafikleri çizilerek Grafik 4.1-2' de verilmiştir. Bu grafiklerden etkin baş kuantum sayısı $n^{'}$ 'nün bir izo-spektrum seviye serisi boyunca yaklaşık olarak sabit olduğu ve grafiklerin eğiminden elde edilebileceği açıkça görülmektedir.

Bu hesaplama sonuçları Lityum benzeri izo-spektrum seviye serileri için (Z=3-18) $1s^2 2p\ {}^2P_{1/2}$, $1s^2 3s\ {}^2S_{1/2}$, $1s^2 3d\ {}^2D_{3/2}$, $1s^2 4s\ {}^2S_{1/2}$, $1s^2 4p\ {}^2P_{1/2}$, $1s^2 4d\ {}^2D_{3/2}$ relativistik olmayan iyonlaşma potansiyeli değerleri Çizelge 5.1.a-b' de verilmektedir. Daha sonra Lityum benzeri izo-spektrum seviye serileri için,

$$I_r = \sum_{i=0}^{4} a_i Z^i \tag{4.39}$$

(4.39) denklemi ile Breit-Pauli yaklaşımı yapılarak relativistik katkıları da içeren iyonlaşma potansiyeli değerleri Çizelge 5.2.a-b' de verilmiştir. Karbon benzeri izo-spektrum seviye serileri için (Z=6-10) çekirdek yükü aralığında elde edilen değerler bir üst paragrafta anlatıldığı gibi $1s^2 2s^2 2p^2\ {}^1D_1$, $1s^2 2s^2 2p\ 3s\ {}^1P_1$, $1s^2 2s^2 2p\ 3p\ {}^1P_1$ ve son olarak $1s^2 2s^2 2p\ 4s\ {}^1P_1$ serileri için relativistik olmayan iyonlaşma potansiyelleri Çizelge 5.3.a-b' de verilmiştir.

**Çizelge 5.1.a**: Lityum benzeri izo-spektrum seviye serileri için hesaplanan relativistik olmayan iyonlaşma potansiyellerinin deneysel verilerle karşılaştırılması (eV)

| z | $1s^2 2p\ ^2P_{1/2}$ | | | $1s^2 3s\ ^2S_{1/2}$ | | | $1s^2 3d\ ^2D_{1/2}$ | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | $I_{dny}$ | $I_{nr}$ | $\Delta I$ | $I_{dny}$ | $I_{nr}$ | $\Delta I$ | $I_{dny}$ | $I_{nr}$ | $\Delta I$ |
| 3 | 3.54344 | 3,54344 | 0 | 2.01833 | 2.01833 | 0 | 1.51291 | 1.51291 | 0 |
| 4 | 14.2506 | 14,3254 | -0,07480 | 7.27085 | 7.28714 | -0.01629 | 6.05316 | 6.05379 | -0.00063 |
| 5 | 31.9308 | 31.974 | -0.04403 | 15.5864 | 15.5950 | -0.00861 | 13.6194 | 13.6197 | -0.00034 |
| 6 | 56.4916 | 56.4916 | 0 | 26.9419 | 26.9419 | -0.00002 | 24.2108 | 24.2108 | -0.00002 |
| 7 | 87.9026 | 87.8758 | 0.02686 | 41.3323 | 41.3279 | 0.00437 | 37.8268 | 37.8270 | -0.00022 |
| 8 | 126.154 | 126.127 | 0.02709 | 58.7574 | 58.7530 | 0.00437 | 54.4697 | 54.4683 | 0.00141 |
| 9 | 171.246 | 171.246 | 0 | 79.2171 | 79.2171 | -0.00005 | 74.1346 | 74.1346 | -0.00004 |
| 10 | 223.181 | 223.232 | -0.05128 | 102.719 | 102.720 | -0.00119 | 96.8132 | 96.8261 | -0.01288 |
| 11 | 281.966 | 282.086 | -0.11949 | 129.251 | 129.262 | -0.01074 | 122.551 | 122.542 | 0.00858 |
| 12 | 347.612 | 347.807 | -0.19479 | 158.848 | 158.843 | 0.00416 | 151.310 | 151.284 | 0.02629 |
| 13 | 420.121 | 420.395 | -0.27471 | 191.470 | 191.464 | 0.00605 | 183.083 | 183.051 | 0.03259 |
| 14 | 499.543 | 499.851 | -0.30818 | 227.209 | 227.123 | 0.08547 | 217.921 | 217.843 | 0.07827 |
| 15 | 585.848 | 586.175 | -0.32612 | 265.955 | 265.822 | 0.13328 | 255.803 | 255.660 | 0.14351 |
| 16 | 679.102 | 679.365 | -0.26316 | 307.726 | 307.559 | 0.16686 | 296.673 | 296.502 | 0.17128 |
| 17 | 779.275 | 779.423 | -0.14861 | 352.608 | 352.336 | 0.27212 | 340.558 | 340.369 | 0.18924 |
| 18 | 886.405 | 886.349 | 0.05616 | 400.573 | 400.151 | 0.42116 | 387.539 | 387.261 | 0.27733 |

**Çizelge 5.1.b**: Lityum benzeri izo-spektrum seviye serileri için hesaplanan relativistik olmayan iyonlaşma potansiyellerinin deneysel verilerle karşılaştırılması (eV)

| z | $1s^2 4s\ ^2S_{1/2}$ | | | $1s^2 4p\ ^2P_{1/2}$ | | | $1s^2 4d\ ^2D_{1/2}$ | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | $I_{dny}$ | $I_{nr}$ | $\Delta I$ | $I_{dny}$ | $I_{nr}$ | $\Delta I$ | $I_{dny}$ | $I_{nr}$ | $\Delta I$ |
| 3 | 1.05064 | 1.05064 | 0 | 0.86995 | 0.86996 | -0.00001 | 0.85088 | 0.85089 | -0.00001 |
| 4 | 3.9488 | 3.90338 | -0.00850 | 3.48627 | 3.49489 | -0.00862 | 3.40437 | 3.40427 | 0.00010 |
| 5 | 8.45868 | 8.46357 | -0.00489 | 7.82257 | 7.82757 | -0.00500 | 7.65991 | 7.65963 | 0.00028 |
| 6 | 14.7311 | 14.7312 | -0.00001 | 13.8679 | 13.8680 | -0.00001 | 13.6169 | 13.6169 | -0.00001 |
| 7 | 22.7095 | 22.7062 | -0.00328 | 21.6196 | 21.6161 | 0.00343 | 21.2755 | 21.2762 | -0.00073 |
| 8 | 32.3946 | 32.3887 | 0.00587 | 31.0759 | 31.0720 | 0.00381 | 30.6362 | 30.6375 | -0.00130 |
| 9 | 43.7856 | 43.7787 | 0.00686 | 42.2408 | 42.2357 | 0.00508 | 41.7008 | 41.7008 | -0.00002 |
| 10 | 56.8793 | 56.8761 | 0.00324 | 55.1016 | 55.1071 | -0.00549 | 54.4607 | 54.4660 | -0.00532 |
| 11 | 71.6809 | 71.6809 | -0.00004 | 69.6863 | 69.6863 | -0.00001 | 68.9660 | 68.9333 | 0.03273 |
| 12 | 88.1984 | 88.1932 | 0.00521 | 86.0228 | 85.9732 | 0.04963 | 85.2655 | 85.1025 | 0.02404 |
| 13 | 106.521 | 106.413 | 0.10800 | 103.989 | 103.96 | 0.02171 | 102.999 | 102.973 | 0.02538 |
| 14 | 126.394 | 126.340 | 0.05417 | 123.747 | 123.670 | 0.07739 | 122.600 | 122.546 | 0.05408 |
| 15 | 148.013 | 147.974 | 0.03840 | 145.643 | 145.080 | 0.08402 | 143.865 | 143.821 | 0.04324 |
| 16 | 171.410 | 171.316 | 0.09411 | 168.277 | 168.198 | 0.07879 | 166.840 | 166.799 | 0.04117 |
| 17 | 196.519 | 196.366 | 0.15351 | 193.147 | 193.023 | 0.12407 | 191.561 | 191.478 | 0.08298 |
| 18 | 223.334 | 223.123 | 0.21104 | 219.736 | 219.557 | 0.17954 | 217.968 | 217.859 | 0.10977 |

**Çizelge 5.2.b: Lityum benzeri izo-spektrum seviye serileri için (relativistik katkılar dahil) bulunan iyonlaşma potansiyellerinin deneysel verilerle karşılaştırılması (eV)**

| z | $1s^2 2p\ ^2P_{1/2}$ | | | $1s^2 3s\ ^2S_{1/2}$ | | | $1s^2 3d\ ^2D_{1/2}$ | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| z | $I_{dny}$ | I | ΔI | | $I_{dny}$ | I | ΔI | | $I_{dny}$ |
| 3 | 3.54344 | 3.54343 | 0.00001 | 2,01833 | 2.01832 | 0.00001 | 1.51291 | 1.51290 | 0.00001 |
| 4 | 14.2506 | 14.2506 | 0.00001 | 7,27085 | 7.29853 | -0.02768 | 6.05316 | 6.05315 | 0.00001 |
| 5 | 31.9308 | 31.9193 | 0.01152 | 15.5864 | 15.6036 | -0.01720 | 13.6194 | 13.6194 | 0.00001 |
| 6 | 56.4916 | 56.4916 | 0 | 26.9419 | 26.9419 | 0.00002 | 24.2108 | 24.2105 | 0.00027 |
| 7 | 87.9026 | 87.9227 | 0.02010 | 41.3323 | 41.3203 | 0.01204 | 37.8268 | 37.8267 | 0.00001 |
| 8 | 126.154 | 126.180 | 0.02624 | 58.7574 | 58.7440 | 0.01332 | 54.4697 | 54.4697 | 0.00002 |
| 9 | 171.246 | 171.246 | 0.00001 | 79.2171 | 79.2170 | 0.00003 | 74.1346 | 74.1422 | -0.00758 |
| 10 | 223.181 | 223.113 | 0.06800 | 102.719 | 102.741 | -0.02247 | 96.8132 | 96.8486 | -0.03540 |
| 11 | 281.966 | 281.788 | 0.17836 | 129.251 | 129.318 | -0.06666 | 122.551 | 122.594 | -0.04342 |
| 12 | 347.612 | 347.291 | 0.32156 | 158.848 | 158.947 | -0.09899 | 151.310 | 151.387 | -0.07673 |
| 13 | 420.121 | 419.654 | 0.46713 | 191.470 | 191.624 | -0.15469 | 183.083 | 183.235 | -0.15140 |
| 14 | 499.543 | 498.922 | 0.62137 | 227.209 | 227.348 | -0.13951 | 217.921 | 218.147 | -0.22639 |
| 15 | 585.848 | 585.153 | 0.69493 | 265.955 | 266.112 | -0.15736 | 255.803 | 256.136 | -0.33267 |
| 16 | 679.102 | 678.420 | 0.68233 | 307.726 | 307.910 | -0.18410 | 296.673 | 297.213 | -0.53974 |
| 17 | 779.275 | 778.805 | 0.47009 | 352.608 | 352.733 | -0.12559 | 340.558 | 341.392 | -0.83382 |
| 18 | 886.405 | 886.405 | 0.00009 | 400.573 | 400.573 | 0.00005 | 387.539 | 388.519 | -0.98012 |

**Çizelge 5.2.b**: Lityum benzeri izo-spektrum seviye serileri için (relativistik katkılar dahil) bulunan iyonlaşma potansiyellerinin deneysel verilerle karşılaştırılması (eV)

| z | $1s^2 4s\ ^2S_{1/2}$ | | | $1s^2 4p\ ^2P_{1/2}$ | | | $1s^2 4d\ ^2D_{1/2}$ | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| z | $I_{dny}$ | I | ΔI | $I_{dny}$ | I | ΔI | $I_{dny}$ | I | ΔI |
| 3 | 1.05064 | 1.05067 | -0.00003 | 0.86995 | 0.86995 | 0 | 0.85088 | 0.85087 | 0.00001 |
| 4 | 3.89488 | 3.89706 | -0.00218 | 3.48627 | 3.49029 | -0.00402 | 3.40437 | 3.40463 | -0.00026 |
| 5 | 8.45868 | 8.45884 | -0.00016 | 7.82257 | 7.82410 | -0.00153 | 7.65991 | 7.65990 | 0.00001 |
| 6 | 14.7311 | 14.7314 | -0.00029 | 13.8679 | 13.8680 | -0.00007 | 13.6169 | 13.6168 | 0.00015 |
| 7 | 22.7095 | 22.7116 | -0.00207 | 21.6196 | 21.6197 | -0.00013 | 21.2755 | 21.2755 | 0.00002 |
| 8 | 32.3946 | 32.3971 | -0.00249 | 31.0759 | 31.0776 | -0.00172 | 30.6362 | 30.6362 | 0 |
| 9 | 43.7856 | 43.7856 | -0.00153 | 42.2408 | 42.2410 | -0.00025 | 41.7008 | 41.6992 | 0.00155 |
| 10 | 56.8793 | 56.8818 | -0.00245 | 55.1016 | 55.1104 | -0.00874 | 54.4607 | 54.4648 | -0.00404 |
| 11 | 71.6809 | 71.6827 | -0.00180 | 69.6863 | 69.6867 | -0.00047 | 68.9660 | 68.9332 | 0.03284 |
| 12 | 88.1984 | 88.1925 | 0.00593 | 86.0228 | 85.9722 | 0.05059 | 85.1265 | 85.1048 | 0.02175 |
| 13 | 106.521 | 106.415 | 0.10586 | 103.989 | 103.969 | 0.01972 | 102.999 | 102.979 | 0.01907 |
| 14 | 126.394 | 126.355 | 0.03875 | 123.747 | 123.683 | 0.06422 | 122.600 | 122.559 | 0.04170 |
| 15 | 148.013 | 148.020 | -0.00703 | 145.164 | 145.117 | 0.04665 | 143.865 | 143.842 | 0.02229 |
| 16 | 171.410 | 171.416 | -0.00556 | 168.277 | 168.278 | -0.00148 | 166.840 | 166.831 | 0.00865 |
| 17 | 196.519 | 196.553 | -0.03332 | 193.147 | 193.172 | -0.02438 | 191.561 | 191.525 | 0.03535 |
| 18 | 223.334 | 223.440 | -0.10580 | 219.736 | 219.806 | -0.06986 | 217.968 | 217.926 | 0.04292 |

**Çizelge 5.3.a**: Karbon benzeri izo-spektrum seviye serileri için bulunan iyonlaşma potansiyellerinin deneysel verilerle karşılaştırılması (eV)

| | $1s^2 2s^2 2p^2\ {}^1D_1$ | | | $1s^2 2s^2 2p\ 3s\ {}^1P_1$ | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Z | $I_{nr}$ | $I_{dny}$ | Δ I | $I_{nr}$ | $I_{dny}$ | Δ I |
| 6 | 9,99430 | 9,995290 | 0,00099 | 3,575073 | 3,575072 | 0,000001 |
| 7 | 27,6971 | 27,69877 | 0,00167 | 9,847168 | 11,102918 | 1,25575 |
| 8 | 52,2896 | 52,41521 | 0,125614 | 21,663028 | 21,075028 | 0,588 |
| 9 | 83,7720 | 83,99990 | 0,227903 | 35,255405 | 34,614875 | 0,64053 |
| 10 | 122,144 | 122,4445 | 0,299843 | 51,880046 | 51,170271 | 0,709775 |

**Çizelge 5.3.b**: Karbon benzeri izo-spektrum seviye serileri için bulunan iyonlaşma potansiyellerinin deneysel verilerle karşılaştırılması (eV)

| | $1s^2 2s^2 2p\ 3\mathrm{p}\ {}^1P_1$ | | | $1s^2 2s^2 2p\ 4\mathrm{s}\ {}^1P_1$ | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Z | $I_{nr}$ | $I_{dny}$ | Δ I | $I_{nr}$ | $I_{dny}$ | Δ I |
| 6 | 2,722598 | 2,722600 | 0,00002 | 1,547142 | 1,547141 | 0,000001 |
| 7 | 9,190976 | 9,190977 | 0,00001 | 5,062841 | 5,062841 | 0 |
| 8 | 18,576839 | 18,85885 | 0,282018 | 10,315453 | 10,46488 | 0,14943 |
| 9 | 30,880193 | 31,60323 | 0,723045 | 17,304980 | 17,54845 | 0,243476 |

## 5.2 Hayat Süresinin Hesaplanması

Yüksek Rydberg seviyelerinin hayat sürelerinin hesaplanması literatürde çok önemli bir yere sahiptir. Bu çalışmada, en zayıf bağlı elektron potansiyel model teori kullanılarak nötr Galyum atomunun n=50' ye kadar olan bazı uyarılmış seviyelerine ait hayat süreleri hesaplanmıştır. Bu hesaplama yapılırken en zayıf bağlı elektron potansiyel model teori içinde Martin ifadesini de kullanarak,

$$\varepsilon = -\frac{Z_{net}^{\ 2}}{2n^{*2}} \tag{4.78}$$

(4.78) enerji denkleminde $n^{*} = n - \delta$ olduğu yazılarak,

$$\varepsilon(n) = -\frac{1}{2\,(n-\delta)^2} \tag{4.79}$$

elde edilir. (4.79) denkleminde $\delta$ niceliği Martin ifadelerinden yararlanılarak belirlenebilir (Martin 1980).

$$\delta = a + b(n-\delta_0)^{-2} + c(n-\delta_0)^{-4} + d(n-\delta_0)^{-6} + e(n-\delta_0)^{-8} \tag{4.80}$$

(4.80) denkleminde $\delta_0$ verilen Rydberg serisinin en düşük seviyeli kuantum kusur sabiti olarak bilinmektedir. Ayrıca buradaki $a,b,c,d,e$ sabitleri deneysel veriler kullanılarak belirlenmektedir.

Yüksek Rydberg seviyelerinin hayat süreleri,

$$\tau = \tau_0 (n^{*})^{\alpha} \tag{4.81}$$

ifadesiyle verilir. Burada ki $\tau_0$ ve $\alpha$ sabitleri göz önüne alınan seri ile ilgili olan parametrelerdir. Bu parametreler deneysel olarak verilen enerji değerleri ve hayat sürelerinden belirlenebilmektedir. Nötr Galyum atomunun bazı uyarılmış seviyelerine ait parametreler Çizelge 4.5 ve 4.6' da verilmiştir. Bu parametreler kullanılarak nötr Galyum atomuna ait $4s^2$ ns $^2S_{1/2}$ ($n\geq7$), $4s^2$ np $^2P^0_{1/2}$ ($n\geq5$), $4s^2$ np $^2P^0_{3/2}$ ($n\geq6$), $4s^2$ nd $^2D^0_{3/2}$ ($n\geq6$) , $4s^2$ nd $^2D^0_{5/2}$ ($n\geq6$) serileri için hesaplanan hayat süreleri Çizelge 5.4-8' de verilmiştir.

**Çizelge 5.4**: Nötr Galyum atomunda $4s^2\ ns\ ^2S_{1/2}$ (n≥7) uyarılmış seviyelerin hayat süreleri sonuçlarının deneysel ve teorik sonuçlarla karşılaştırılması

| n | $E_{dny}/cm^{-1}$ | $E_l/cm^{-1}$ | Bu Çalışma $\tau$ /ns | RMBPT sonuçları | Deneysel sonuçlar $\tau_{dny}$/ns | MCHF sonuçları | Siyah cisim ışıması için düzeltme |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 7 | 42158.75 | 42158.750 | 46 | 44.1 | 49 | 40.3 | 49 |
| 8 | 44332.25 | 44325.114 | 80.9 | 94.5 | 80 | 70.3 | 80 |
| 9 | 45536.66 | 45530.395 | 129.07 | | 135 | 111 | 136 |
| 10 | 46274.4 | 46269.210 | 191.79 | | 200 | 169 | 204 |
| 11 | 46758.6 | 46754.542 | 270.67 | | 250 | 247 | 257 |
| 12 | 47093.3 | 47090.359 | 367.11 | | | 346 | |
| 13 | 47334.4 | 47332.318 | 482.48 | | | 476 | |
| 14 | 47514.0 | 47512.396 | 618.10 | | | | |
| 15 | 47651.4 | 47650.026 | 775.21 | | | | |
| 16 | 47758.6 | 47757.572 | 955.05 | | | | |
| 17 | 47844.1 | 47843.204 | 1158.82 | | | | |
| 18 | 47913.0 | 47912.495 | 1387.66 | | | | |
| 19 | 47970.0 | 47969.353 | 1642.72 | | | | |
| 20 | 48017.0 | 48016.583 | 1925.09 | | | | |
| 30 | | 48239.279 | 6479.16 | | | | |
| 40 | | 48308.323 | 14844.63 | | | | |
| 50 | | 48338.371 | 27884.17 | | | | |

**Çizelge 5.5**: Nötr Galyum atomunda $4s^2\ np\ ^2P^0_{1/2}$ (n≥5) uyarılmış seviyelerin hayat süreleri sonuçlarının deneysel ve teorik sonuçlarla karşılaştırılması

| n | $E_{dny}/cm^{-1}$ | $E/cm^{-1}$ | Bu Çalışma $\tau$ /ns | RMBPT sonuçları | Deneysel sonuçlar $\tau_{dny}$/ns | MCHF sonuçları | Siyah cisim ışıması için düzeltme |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 5 | 33044.03 | 33044.03 | 59.9 | 51.3 | 55 | 48 | 55 |
| 6 | 40376.43 | 40259.32 | 162.01 | 162 | 172 | 142 | 172 |
| 7 | 43442.81 | 43365.164 | 343.85 | 326 | | 316 | 384 |
| 8 | | 44979.422 | 630.41 | 624 | | 592 | 690 |
| 9 | | 45924.204 | 1047.21 | | | 1010 | 1010 |
| 10 | | 46524.369 | 1620.36 | | | 1580 | 1700 |
| 11 | | 46929.211 | 2376.50 | | | 2340 | 2500 |
| 12 | | 47215.132 | 3342.67 | | | 3300 | |
| 13 | | 47424.528 | 4546.36 | | | | |
| 14 | | 47582.457 | 6015.38 | | | | |
| 15 | | 47704.501 | 7777.91 | | | | |
| 16 | | 47757.572 | 9862.42 | | | | |
| 17 | | 47878.023 | 12297.66 | | | | |
| 18 | | 47940.974 | 15112.65 | | | | |
| 19 | | 47992.942 | 18336.68 | | | | |
| 20 | 48038.305 | 48036.341 | 21999.25 | | | | |
| 30 | | 48244.349 | 89386.87 | | | | |
| 40 | | 48310.319 | 234501.81 | | | | |
| 50 | 48339.66 | 48339.352 | 489566.82 | | | | |

**Çizelge 5.6**: Nötr Galyum atomunda $4s^2\ np\ {}^2P^0_{3/2}$ (n≥6) uyarılmış seviyelerin hayat süreleri sonuçlarının deneysel ve teorik sonuçlarla karşılaştırılması

| n | $E_{dny}/cm^{-1}$ | $E/cm^{-1}$ | Bu Çalışma $\tau$ /ns | RMBPT sonuçları | Deneysel sonuçlar $\tau_{dny}$/ns | MCHF sonuçları | Siyah cisim ışıması için düzeltme |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 6 | 43575.09 | 43575.09 | 73.99 | 41.9 | 69 | 74 | 69 |
| 7 | 45071.73 | 45097.42 | 149.98 | 72.9 | 150 | 169 | 151 |
| 8 | 45969.2 | 45997.002 | 271.53 | | 270 | 282 | 275 |
| 9 | 46547.9 | 46572.39 | 452.90 | | 460 | 400 | 475 |
| 10 | 46943.6 | 46962.54 | 710.02 | | | 525 | |
| 11 | 47222.1 | 47239.20 | 1060.32 | | | 652 | |
| 12 | 47428.7 | 47442.47 | 1522.75 | | | | |
| 13 | 47585.1 | 47596.19 | 2117.67 | | | | |
| 14 | 47706.2 | 47715.24 | 2866.86 | | | | |
| 15 | 47802.0 | 47809.32 | 3793.46 | | | | |
| 16 | 47878.7 | 47884.95 | 4921.94 | | | | |
| 17 | 47941.3 | 47946.66 | 6278.10 | | | | |
| 18 | 47993.2 | 47997.67 | 7888.99 | | | | |
| 19 | 48036.400 | 48040.31 | 9782.94 | | | | |
| 20 | 48072.962 | 48076.32 | 11989.51 | | | | |
| 30 | 48254.091 | 48255.10 | 58599.25 | | | | |
| 40 | | 48314.64 | 177525.02 | | | | |
| 50 | | 48341.50 | 416437.89 | | | | |

**Çizelge 5.7**: Nötr Galyum atomunda $4s^2\ nd\ {}^2D^0_{3/2}$ (n≥6) uyarılmış seviyelerin hayat süreleri sonuçlarının deneysel ve teorik sonuçlarla karşılaştırılması

| n | $E_{dny}/cm^{-1}$ | $E/cm^{-1}$ | Bu Çalışma $\tau$ /ns | RMBPT sonuçları | Deneysel sonuçlar $\tau_{dny}$/ns | MCHF sonuçları | Siyah cisim ışıması için düzeltme |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 6 | 40417.60 | 40417.60 | 164.99 | 156 | 167 | 142 | 167 |
| 7 | 43462.72 | 43442.281 | 349.97 | 314 | | 316 | 384 |
| 8 | | 45022.618 | 642.00 | 526 | | 592 | 690 |
| 9 | | 45950.786 | 1067.55 | | | 1010 | 1010 |
| 10 | | 46541.874 | 1653.87 | | | 1580 | 1700 |
| 11 | | 46941.343 | 2428.84 | | | 2340 | 2500 |
| 12 | | 47223.883 | 3420.88 | | | 3300 | |
| 13 | | 47431.046 | 4658.93 | | | | |
| 14 | | 47587.442 | 6172.35 | | | | |
| 15 | | 47708.398 | 7990.97 | | | | |
| 16 | | 47803.866 | 10144.95 | | | | |
| 17 | | 47880.535 | 12664.86 | | | | |
| 18 | | 47943.036 | 15581.59 | | | | |
| 19 | | 47994.655 | 18926.35 | | | | |
| 20 | 48038.680 | 48037.780 | 22730.66 | | | | |
| 30 | | 48244.724 | 93171.52 | | | | |
| 40 | | 48310.467 | 246034.07 | | | | |
| 50 | 48339.66 | 48339.425 | 516315.31 | | | | |

**Çizelge 5.8**: Nötr Galyum atomunda $4s^2\ nd\ {}^2D^0_{5/2}$ (n≥6) uyarılmış seviyelerin hayat süreleri sonuçlarının deneysel ve teorik sonuçlarla karşılaştırılması

| n | $E_{dny}/cm^{-1}$ | $E/cm^{-1}$ | Bu Çalışma $\tau$ /ns | RMBPT sonuçları | Deneysel sonuçlar $\tau_{dny}$/ns | MCHF sonuçları | Siyah cisim ışıması için düzeltme |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 6 | 43580.42 | 43580.42 | 74.06 | 41.5 | 69 | 74 | 69 |
| 7 | 45075.71 | 45100.440 | 150.01 | 81.8 | 150 | 169 | 151 |
| 8 | 45972.0 | 45998.869 | 271.54 | | 270 | 282 | 275 |
| 9 | 46549.0 | 46573.632 | 452.95 | | 460 | 400 | 475 |
| 10 | 46 943.6 | 46963.403 | 710.16 | | | 525 | |
| 11 | 47222.1 | 47239.825 | 1060.63 | | | 652 | |
| 12 | 47428.7 | 47442.938 | 1523.33 | | | | |
| 13 | 47585.9 | 47596.547 | 2118.66 | | | | |
| 14 | 47707.1 | 47715.524 | 2868.45 | | | | |
| 15 | 47802.5 | 47809.547 | 3795.89 | | | | |
| 16 | 47879.0 | 47885.137 | 4925.51 | | | | |
| 17 | 47941.5 | 47946.815 | 6283.15 | | | | |
| 18 | 47993.2 | 47997.797 | 7895.96 | | | | |
| 19 | 48036.706 | 48040.420 | 9792.33 | | | | |
| 20 | 48073.225 | 48076.416 | 12001.89 | | | | |
| 30 | 48254.176 | 48255.127 | 58696.06 | | | | |
| 40 | | 48314.656 | 177902.10 | | | | |
| 50 | | 48341.506 | 417480.36 | | | | |

## 5.3 Geçiş Olasılıklarının Hesaplanması

Farklı kuantum sayılarıyla tanımlı iki seviye arasındaki geçiş olasılığı ifadesi

$$A=\frac{64\pi^4 e^2 {a_0}^2 (E_{J'}-E_J)^3}{3h(2J'+1)}\,S \tag{4.83}$$

ile verilir (Cowan 1981). Bu ifadenin çözülmesindeki zorluk S çizgi şiddetinin belirlenmesidir. Çizgi şiddeti göz önüne alınan atomun yada iyonun geçerli olduğu çiftlenim şekline göre ve elektron geçişinin tipine göre belirlenir. Bu çalışmada Magnezyum atomunda bazı uyarılmış seviyeler arasındaki elektrik dipol geçiş olasılıkları En Zayıf Bağlı Elektron Potansiyel Model teori kullanarak hesaplanmıştır. Magnezyum 12 elektrona sahip çok elektronlu hafif bir atomdur. Bilindiği gibi hafif atomlarda LS çiftlenimi baskın çiftlenim şeklidir. LS çiftlenimine göre iki uyarılmış seviye arasındaki elektrik dipol geçişi için çizgi şiddeti,

$$\begin{aligned}\sqrt{S_{LS}} &\equiv \left\langle \left[(\ldots\alpha_1 L_1, l_2)L(\ldots S_1 s_2)S\right]J \left\| r_N^{(1)} \right\| \left[(\ldots\alpha_1' L_1', l_2')L'(\ldots S_1' s_2)S'\right]J' \right\rangle \\ &= \delta_{\alpha_1 L_1 S_1, \alpha_1' L_1' S_1'}\delta_{ss'}(-1)^{S+J'+L_1+l_2'}\left[J,J',L,L'\right]^{1/2}\begin{Bmatrix} L & S & J \\ J' & 1 & L' \end{Bmatrix}\begin{Bmatrix} L_1 & l_2 & L \\ 1 & L' & l_2' \end{Bmatrix}P^{(1)}_{l_2 l_3}\end{aligned} \tag{4.84}$$

şeklinde verilir. Bu ifade dalga fonksiyonlarının açısal ve radyal kısımlarını içerir. Açısal kısımlarının çözümü tek elektronlu atom ile aynıdır. Magnezyumda elektron-elektron etkileşmesi olduğundan dolayı radyal kısmın çözümü tek elektronda olduğu gibi basit değildir. Bu çalışmada Denk.(4.84) deki radyal geçiş integralinin hesaplanmasında en zayıf bağlı elektron potansiyel model teori kullanılmıştır. Bu teoriye göre radyal geçiş integrali,

$$\left\langle n_f, l_f \left| r^k \right| n_i, l_i \right\rangle = \int_0^\infty r^{k+2} R_{n_f l_f}(r)\, R_{n_i l_i}(r)\, dr$$

$$= (-1)^{n_f + n_i + l_f + l_i} \left( \frac{2Z'_f}{n'_f} \right)^{l'_f} \left( \frac{2Z'_i}{n'_i} \right)^{l'_i} \times \left( \frac{Z'_f}{n'_f} - \frac{Z'_i}{n'_i} \right)^{-l'_f - l'_i - k - 3} x \left[ \frac{n'^{\,4}_f \Gamma(n'_f + l'_f + 1)}{4Z'^{\,3}_f (n_f - l_f - 1)!} \right]^{-1/2} x$$

$$\left[ \frac{n'^{\,4}_i \Gamma(n'_i + l'_i + 1)}{4Z'^{\,3}_i (n_i - l_i - 1)!} \right]^{-1/2} \times \sum_{m_1=0}^{n_f - l_f - 1} \sum_{m_2=0}^{n_i - l_i - 1} \frac{(-1)^{m_2}}{m_1! m_2!} \left( \frac{Z'_f}{n'_f} - \frac{Z'_i}{n'_i} \right)^{m_1 + m_2} \times \left( \frac{Z'_f}{n'_f} + \frac{Z'_i}{n'_i} \right)^{-m_1 - m_2} x \qquad (3.25)$$

$$\Gamma(l'_f + l'_i + m_1 + m_2 + k + 3) \times \sum_{m_3=0}^{S} \binom{l'_i - l'_f + k + m_2 + 1}{n'_f - l'_f - 1 - m_1 - m_3} \times \binom{l'_f - l'_i + k + m_1 + 1}{n'_i - l'_i - 1 - m_2 - m_3} \times$$

$$\binom{l'_i + l'_f + k + m_1 + m_2 + m_3 + 2}{m_3}$$

şeklinde verilir bu integralin çözümünde gerekli olan $Z'$, $l'$ ve $d$ parametrelerinin belirlenmesinde Denk. 3.26 ile verilen yarıçapın beklenen değer ifadesi ile Denk. 3.27 ile verilen enerji ifadesi birlikte çözülmelidir. Bu çalışmada seviyelere ait yarıçapların beklenen değerleri nümerik Nonrelativistic Hartree-Fock (NRHF) yöntemi ile hesaplanmıştır (Gaigalas 1996). Enerji değerleri ise literatürde verilen deneysel datalardan elde edilmiştir (Ralchenko 2008). Elde edilen parametreler (4.83) Denklemin' de kullanılarak Magnezyum atomunda elektrik dipol olasılıkları hesaplanarak sonuçlar Çizelge 5.9' da verilmiştir.

**Çizelge 5.9:** Magnezyumunun bazı uyarılmış seviyeleri arasındaki elektrik dipol geçiş olasılıkları ($sn^{-1}$)

| İlk seviye (i) | Son Seviye (s) | Terimler | | Dalga boyu | İstatistiksel Ağırlık (2j+1) | | Geçiş olasılıkları | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | i | s | Å | i | s | Bu çalışma | NIST Değerleri |
| $3s3p$ | $3s5s$ | $^3P^0$ | $^3S$ | 3335.371 | 9 | 3 | 3.52e-01 | 3.03 e-01 |
| | | | | 3337.633 | 5 | 3 | 1.95 e-01 | 1.70 e-01 |
| | | | | 3333.104 | 3 | 3 | 1.17 e-01 | 1.02 e-01 |
| | | | | 3330.877 | 1 | 3 | 3.93 e-01 | 3.09 e-01 |
| $3s4p$ | $3s3d$ | $^3P^0$ | $^3D$ | 915374 | 9 | 15 | 8.77e-07 | 8.29e-07 |
| | | | | 944324 | 5 | 3 | 2.22e-08 | 2.09e-08 |
| | | | | 887753 | 3 | 3 | 4.00e-07 | 3.77e-07 |
| | | | | 944599 | 5 | 5 | 1.99e-07 | 1.88e-07 |
| $3s4p$ | $3s5s$ | $^3P^0$ | $^3S$ | 24846.4 | 9 | 3 | 9.21e-02 | 8.99e-02 |
| | | | | 24867.18 | 5 | 3 | 5.10 e-02 | 4.98 e-02 |
| | | | | 24825.53 | 3 | 3 | 3.08 e-02 | 3.01 e-02 |
| | | | | 24805.24 | 1 | 3 | 1.01 e-02 | 1.00 e-02 |
| $3s4p$ | $3s9d$ | $^3P^0$ | $^3D$ | 8054.26 | 9 | 15 | 5.75e-03 | 6.36 e-03 |
| | | | | 8056.446 | 5 | 7 | 5.73 e-03 | 6.36 e-03 |
| | | | | 8052.069 | 3 | 5 | 4.32 e-03 | 4.78 e-03 |
| | | | | 8049.933 | 1 | 3 | 3.20 e-03 | 3.53 e-03 |
| | | | | 8056.446 | 5 | 3 | 1.59 e-03 | 1.76 e-03 |
| | | | | 8052.069 | 3 | 3 | 2.40 e-03 | 2.65 e-03 |
| | | | | 8056.446 | 5 | 5 | 1.43 e-03 | 1.59 e-03 |

## 6. TARTIŞMA

Laserlerin ve diğer optiksel araçların teknolojik gelişmesi yüksek uyarılmış ya da Rydberg seviyeleriyle çalışma imkanı sağlamıştır. Bu seviyelere ait çeşitli spektroskopik parametreler literatürde hem teorik hem de deneysel olarak çalışılmaktadır. Bilinen teorik yöntemlerle uyarılmış yada Rydberg seviyelerini çalışmak için çok sayıda konfigürasyon ve orbital baz seti hesaplamalarda kullanılmalıdır. Çok sayıda konfigürasyon ve orbital baz seti ile çalışmak kolay olmayıp hesaplamaları oldukça karmaşıklaştırmaktadır. Geçerliliği olan ve relativistik etkileri de hesaplamalara dahil eden pek çok önemli yöntemde bile atomik veriler çoğu zaman düşük uyarılmış seviyelerle sınırlı kalmaktadır. Bu nedenle yüksek uyarılmış ve Rydberg seviyelerini yarı deneysel yöntemlerle çalışmak bir çok avantaj sağlamaktadır.

Bu çalışmada en zayıf bağlı elektron potansiyel model teori kullanılarak Lityum ve Karbon benzeri izo-spektrum seviye serileri için iyonlaşma potansiyelleri hesaplanmıştır. Çizelge 5.2.a-b' de, $1s^2 2p\ {}^2P_{1/2}$ serisi için; atom numarası Z= 3-10,18 olan seriler için hesaplanan değerlerin deneysel değerlerle farkı (ΔI) 0.06≤ eV, Z=11-17 olan seriler için (ΔI) 0.68≤ eV, $1s^2 3s\ {}^2S_{1/2}$ serisi için; Z= 3-12,18 olan seriler için (ΔI) 0.09≤ eV, Z=13-17 olan seriler için ise (ΔI) 0.184≤ eV, $1s^2 3d\ {}^2D_{3/2}$ serisinde Z= 3-12 olan seriler için hesaplanan değerlerin deneysel değerlerle farkı (ΔI) 0.07≤ eV, Z=13-18 seriler için ise (ΔI) 0.98≤ eV değerinde olup, $1s^2 4s\ {}^2S_{1/2}$ serisi için; Z= 3-12 için hesaplanan değerlerin deneysel değerlerle farkı (ΔI) 0.038≤ eV, Z=13-18 için ise (ΔI) 0.105≤ eV değerinde ve $1s^2 4p\ {}^2P_{1/2}$ serisi için uyum çok iyi olup atom numarası Z=3-18 arası olan durumlar için (ΔI) 0.06≤ eV değerindedir. Son seri olan $1s^2 4d\ {}^2D_{3/2}$ serisi için; yine bir önceki seri gibi tüm değerler deneysel datalarla çok yakın olmakla birlikte sayısal değeri (ΔI) 0.042≤ eV civarındadır. Karbon benzeri izo-spektrum seviye serilerinde $1s^2 2s^2 2p^2\ {}^1D_1$ serisi için 0.29≤ eV değerinde, $1s^2 2s^2 2p\ 3s\ {}^1P_1$ serisi için 0.7≤ eV değerinde, $1s^2 2s^2 2p\ 3p\ {}^1P_1$ serisi için 1.3≤ eV, $1s^2 2s^2 2p\ 4s\ {}^1P_1$ serisi için 0.24≤ eV olarak

bulunmuştur. Elde edilen bu sonuçları bilinen diğer teorik yöntemlerle elde etmek kolay olmadığı için bulunan sonuçlar NİST' deki deneysel sonuçlarla karşılaştırılmış ve oldukça iyi bir uyum elde edilmiştir (Ralchenko 2008).

Nötr Galyum atomunda $n$=50' ye kadar olan bazı uyarılmış yüksek Rydberg seviyelerine ait hayat süreleri hesaplanmıştır. Elde edilen sonuçlar Safronova ve ark. tarafından hesaplanan Relativistic Many-Body Perturbation Theory (RMBPT) sonuçlarıyla (safronova ve ark. 2006), Carlsson ve arkadaşları tarafından hesaplanan Multi-Configurational Hartree- Fock (MCHF) yöntemini Frozen-Core yaklaşımında kullanarak elde edilen teorik sonuçlarla ve ayrıca lazer spektroskopik teknikleri kullanılarak elde edilen deneysel sonuçlarla karşılaştırılmış ve oldukça iyi uyumlu olduğu sonucuna varılmıştır (Carlsson ve ark 1986). Hayat süresi hesaplamalarında bir çok yaklaşım modelinin özellikle yüksek Rydberg durumlarının hayat sürelerinin hesaplanmasında yetersiz kaldığı bilinmektedir. Literatürde bilinen yöntemlerin bir çoğu 4d, 5s seviyelerine kadar sonuçlar içermektedir. Bu çalışmada en zayıf bağlı elektron potansiyel model teori kullanılarak $n$=50' ye kadar olan uyarılmış yüksek Rydberg seviyeleri için yaşam süreleri kolaylıkla elde edilmiştir. Ayrıca bilinen yöntemlerle hesaplanamayan pek çok yaşam süresi sonucu elde edilmiştir.

Son olarak çok elektronlu bir atom olan Magnezyum atomunun bazı uyarılmış seviyeleri arasındaki elektrik dipol geçiş olasılıkları hem multiplet hemde ince yapı geçişleri için hesaplanmıştır. Hesaplanan değerlerin NIST' de verilen kritik değerlerle iyi uyumlu olduğu görülmüştür (Ralchenko 2008). Teorik olarak bakıldığında nötr magnezyum atomunun elektronik konfigürasyonunda $1s^2$ çekirdek elektronlarının dışında on tane elektronu vardır ve bu elektronlar arasındaki etkileşmeler önemlidir. Bir çok teoriyle bu etkileşmeleri çalışmak zordur. En zayıf bağlı elektron potansiyel model teoride geçiş olasılıklarının hesaplanması için $Z'$, $n'$ ve $l'$ parametrelerinin belirlenmesi yeterlidir. Bu yöntem deneysel enerji değerlerini ve yarıçaplara ait beklenen değerleri kullanan basit hesaplama süreçli bir yöntemdir.

Bu yöntem kullanılarak karmaşık hesaplamalara girilmeden hem düşük hem de yüksek uyarılmış seviyeler için diğer yöntemler kadar duyarlı sonuçlar elde edilebilmektedir. İyonlaşma potansiyeli hesaplamalarında en zayıf bağlı elektron potansiyel model teorinin avantajı izo-spektrum seviye serisi tanımı kullanılarak etkin baş kuantum sayısının ardışık çekirdek numaralarına göre yaklaşık olarak sabit

olarak belirlenmesi birçok atom için uyarılmış seviyelerin iyonlaşma potansiyelinin komplekslikten uzak olarak etkili bir şekilde sonuca ulaşabilmesindedir. Hem yaşam süresi hem de geçiş olasılığı hesaplamalarında yüksek uyarılmış seviyeler hesapsal karmaşıklığa girmeden kolaylıkla hesaplanabilmektedir. Geçiş olasılıklarının hesaplanmasında gerekli parametreler enerji değerleri ve yarıçapa ait beklenen değerler kullanılarak belirlenmektedir. Literatürdeki deneysel enerji değerleri birbirine çok yakın olduğundan geçiş olasılığı sonuçlarının hassasiyeti sadece seviyelerin yarıçaplarının beklenen değerlerine bağlıdır. Yarıçapların beklenen değerleri ne kadar doğru hesaplanırsa geçiş olasılığı sonuçları da o kadar hassas hesaplanacaktır.

Birkaç elektrona sahip sistemler için hesaplamalar kolaylıkla yapılabilirken elektron sayısı arttıkça hesaplamalar karmaşıklaşmaktadır. En zayıf bağlı elektron potansiyel model teorinin kullanılmasıyla hesaplamalarda karmaşıklığa girilmeden yüksek uyarılmış seviyelere ait iyonlaşma potansiyelleri kolayca hesaplanabilmektedir. Relativistik etkilerin göz önüne alındığı Breit-Pauli yaklaşımında çekirdek yükü arttıkça relativistik etkiler önemli hale gelmektedir. En zayıf bağlı elektron potansiyel model teoride ise $n'$ tüm seri boyunca sabit alınarak relativistik katkılar çekirdek yükünden bağımsız olarak ele alınmaktadır.

İyonlaşma potansiyelleri, uyarılmış seviyelerin yaşam süreleri ve geçiş olasılıkları spektroskopide oldukça önemlidir. Bu verilerin doğru hesaplanması bir çok fiziksel ve kimyasal sürecin analizini etkilemektedir. Bu yöntem kullanılarak özellikle yüksek uyarılmış seviyeleri çalışmak diğer bilinen yöntemlerden bir çok durumda avantajlı olmaktadır. Bu çalışma göstermektedir ki, en zayıf bağlı elektron potansiyel model teori, literatürde bilinen çok karmaşık yöntemlerle elde edilen sonuçlar kadar doğru sonuçlar verebilmektedir. Deneysel çalışmalarla üretilen ve karşılaştırma materyali sınırlı olan diğer spektroskopik veriler bu yöntemle kolaylıkla elde edilerek karşılaştırma olanağı sağlanabilecektir.

**KAYNAKLAR**


Apaydın, F. 2004 *Kuantum Fiziği* Hacettepe Üniversitesi Yayınları Ankara.

Bates, D.R., Damgaard, A. 1949 *The Calculation of the Absolute Strengths of Spectral Lines* Phil.Trans. A 242: 101.

Burke, P.G. 1974 *The R-Matrix Method in Atomic Physics* Computer Physics Communications 6: 288.

Carlsson, J., Lundberg, H., Peng, W.X., Persson, A., Wahlström, C.G. 1986 *Experimental and theoretical investigations of radiatives lifetimes in neutral Gallium* Z. Phys. D Atoms Mol. Clu. **3**: 345.

Chen, M.H., Cheng, K.T., Johnson, W. 1993 *Relativistic configuration-interaction calculations of n=2 triplet states of heliumlike ions* Phys. Rev. A. 47: 3692.

Cowan, R.D. 1981 *The Theory of Atomic Structure and Spectra* University of California Press Berkeley.

Çelik, G., Yıldız, M., Kılıç, H. Ş. 2006 *Karbon benzeri elementlerin bazı uyarılmış seviyeleri için iyonlaşma potansiyellerinin teorik olarak hesaplanması* S. Ü. Fen Fak. Fen Dergisi 27: 61

Çelik, G., Yıldız, M., Kılıç, H. Ş. 2007 *Determination of Excited-State Ionization Potentials for Lithium-Like Sequence Using Weakest Bound Electron Potential Model Theory* Acta Physica Polonica A 112-3:485

Çelik, G. 2005 *Çok elektronlu atomlarda elektronik geçişler* Doktora tezi, Selçuk Üniversitesi.

Desclaux, J.P. 1969 *Hartree-Fock-Slater Self Consistent Field Calculations* Computer Physics Communications, Volume 1: 216-222.

Dzuba, V.A., Johnson, W.R. 1998 *Calculation of the energy levels of barium using B splines and a combined configuration-interaction and many-body-perturbation-theory method* Phys. Rev. A. 57: 2459.

Eberly, J. H., Javanaien, J., Rzazewski, K. 1991 Phys. Rep. 204: 333.

Einstein, A. 1917 *Zur Quantentheorie der Strahlung* Physik. Z. 121.

Feneuille, S., Jacquinot, P. 1981 *Atomic Rydberg States* Adv. At. Mol. Phys. 17: 99.

Fernley, J.A., Hibbert, A. Kingston, A.E., Seaton, M.J. 1999 *Atomic data for opacity calculations: XXIV. The boron-like sequence* J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys. 32: 5507.

Fischer, C.F. 1970 *Multi-Configuration Hartree-Fock Program* Computer Physics Communications, Volume 1: 3, 151-166.

Fischer, C.F. 1972 *Multi-Configuration Hartree-Fock Program with Improved Stability* Computer Physics Communications, Volume 4: 1, 107-116.

Fischer, C.F. 1975 *Theoretical Oscillator Strengths for Np to Nd Transitions in Mg* Canadian Journal of Physics 53: 184.

Fischer, C.F. 1977 *The Hartree-Fock Method for Atoms: a Numerical Approach* J.Wiley New York.

Fischer, C.F. 1978 *A General Multi-Configuration Hartree-Fock Program* Computer Physics Communications, Volume 14: 1-2, 145-153.

Fischer, C.F. 1987 *General Hartree-Fock Program* Comput. Phys. Commun. Volume 43: 3, 355-365.

Fischer, C.F. 1991-a *The MCHF Atomic-Structure Package* Computer Physics Communications, Volume 64: 369-398.

Fischer, C.F. 1991-b *A General Multi-Configuration Hartree-Fock Program* Computer Physics Communications, Volume 64: 3, 431-454.

Fischer, C.F. 2000 *The MCHF Atomic-Structure Package* Computer Physics Communications, Volume 128: 3, 635-636.

Fock, V., 1930 Z. Phys. 61: 126.

Gaigalas, G. and Fischer, C.F. 1996 *Extension of The HF Program to Partially Filled F-Subshells* Comput. Phys. Commun. Volume 98: 1-2, 255-264.

Gallagher, T .F. 1988 *Rydberg Atoms* Rep. Prog. Phys. 51: 143.

Gallagher, T. F. 1979 *Interactions of Blackbody Radiation with Atoms* Phys. Rev. Lett. 42: 835.

Gallagher, T. F. 1994 *Rydberg Atoms* Cambridge Uni. Press.

Gallas, J.A.C., Leuchs, G., Walther, H., Figger, H. 1985 *Rydberg Atoms: High resolution spectroscopy and radiatıon Interaction* Adv. At. Mol. Phys. 20: 13.

Grant, I. P. 1970 *Relativistic calculation of atomic structures* Adv. Phys. 19: 747.

Hartree, D. R. 1928 *The Calculation of Atomic Structures* Proc. Cambridge Philos. Soc. 24: 89.

Hibbert, A. 1975 *CIV3 — a General Program to Calculate Configuration Interaction Wave Functions and Electric-Dipole Oscillator Strengths* Computer Physics Communications, Volume 9: 3, 141-172.

Hohenberg, P., Kohn, W. 1964 *Inhomogeneous Electron Gas* Phys. Rev. 136: 864B.

Jönsson, G., Levinson, C., Svanberg, S., Wahlström, C.G. 1983 *Natural Radiative Lifetimes And Hyperfine Structure of the* $4s^2$ *6p* $^2P_{3/2,1/2}$ *Levels Of Gallıum* Phys. Lett. A 93A: 121.

Kim, Y.K. 1967 *Relativistic Self-Consistent-Field Theory for Closed-Shell Atoms* Phys. Rev. 154: 17.

King, F.W. 1991 *Radial Electronic Density Functions for Selected Low-Lying Excited 2S States of The Li I Isoelectronic Series* Phys. Rev. A 44 3350-3353.

King, F.W. 1997 *Progress on high precision calculations for the ground state of atomic lithium* J. Mol Struct (Theochem) 400: 7.

Kleppner, D. 1986 *In Atoms in Unusual Situations* Plenum Press

Kohn, W., Sham, L.J. 1965 *Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects* Phys. Rev. 140: 1133A.

Kostelecky, V.A. and Nieto, M.M. 1985 *Analytical Wave Functions for Atomic Quantum –Defect Theory* Physical Review A 32: 3243.

Kuli-zade, C. M. 1995 *Atomik Spektroskoinin Temelleri* İ. Ü. Fen Fak. Basımevi İstanbul.

Kundu, B. and Mukherjee, P.K. 1984 *Time-Dependent Hartree-Fock Calculations for The Excited "S" States of Lithium Isoelectronic Sequence* Theor.Chim. Acta 66: 173-181.

Lavin, C., Martin, I., Korwowski, J. 1993 *Relatvistic Quantum Defect Orbital Calculations of Singlet-Singlet Transitions in the Zinc and Cadmium İsoelektronic Sequence* International Journal of Quantum Chemistry 27: 385-97.

Lee, C.M. 1976 Phys. Rev. A 10: 600.

Levine, I. 1974 *Quantum Chemistry* Allyn&Bacon Boston

Lindgard, A. and Nielsen, S.E. 1975 *Numerical Approach to Transition Probabilities in The Coulomb Approximation: Be II And Mg II Rydberg Series* Journal of Physics B 8:1183-1199.

Lindgard, A., Nielsen, S.E. 1977 *Transition Probabilities for The Alkali Isoelectronic Sequences Li I, Na I, K I, Rb I, Cs I, Fr I Sequences* Atomic Data and Nuclear Data Tables 19: 533-633.

Mann, J.B., Johnson, W.R. 1971 *Breit Interaction in Multielectron Atoms* Phys. Rev. A, 4: 41.

Mann, J.B., Waber, J.T. 1973 *Self-consistent relativistic Dirac-Hartree-Fock calculations of lanthanide atoms* J.T., At. Data, 5: 201.

Martin W.C. 1980 *Series formulas for the spectrum of atomic sodium (Na I) J.* Opt. Soc. Am. 70: 784.

Martin, I., Karwowski, J., Lavin, C. and Diercksen, H.H.F. 1991 *Quantum Defect Orbital Study of The Sodium Isoelectronic Sequence* Physica Scripta 44: 567.

Martin, I., Lavin, C. and Barrientos, C. 1991 *Systematic Trends Along The Potassium Sequence: Study of Ns/Sup 2/S-Mp/Sup 2/P/Sup 0/ Transitions* Canadian Journal of Physics 69: 1273.

Migdalek, J. and Banasinska, E. 1988 I*mplicit and Explicit Treatment of Valence-Core Electron Exchange and Core Polarization in Model Potentials* J. Quantum Spestrosc Radiat Trans 39: 409.

Okur, İ. 2001 *Atom ve Kuantum fiziği* Değişim Yay. 312.

Parpia, F.A. Fiscer, C.F.,Grant, I.P. 1996 *GRASP92: A package for large-scale relativistic atomic structure calculations* Comput. Phys. Commun. 94: 249.

Quinet, P. and Biemont, E. 1993 *Wavenumbers and Oscillator Strengths for N/Sup 1,3/L-N'/Sup 1,3/L'* Bull. Soc. R. Sci. Liege 62: 373.

Racah, G. 1942 *Theory of Complex Spectra I* Phys. Rev. 62: 438

Ralchenko, Yu., Kramida, A.E., Reader, J., and NIST ASD Team 2008 *NIST Atomic Spectra Database (version 3.1.5), [Online]. Available: http://physics.nist.gov/asd3* National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg, MD.

Roothaan, C.C.J, 1951 *New Developments in Molecular Orbital Theory* Rev. Mod. Phys. 23: 69.

Safronova, M.S., Safronova, U.I. 1994 *Z-dependences of the energy levels of autoionization states for Be-like ions* Phys. Lett. A. 194: 106.

Safronova, U. I., Cowan, T.E., Safronova, M.S. 2006 *Excitation energies, hyperfine constants, E1 transition rates and lifetimes of 4s2nl states in neutral gallium.* Phys. B: At. Mol. Opt. Phys. 39: 749.

Sborski, A.B., 1958 *Translated by T.W Zhou Atomic Physics* Higher Edu. Press Beijing , China

Schwabl, F. 1995 *Quantum Mechanics* Springer

Seaton, M.J. 1955 *Approximate Calculation of Cross-Sections for Atomic Photoionization II. A Relation Between The Quantum Defect and The Phase of The Wave-Function at The Spectral Limit* Comptes Rendus 240: 1317.

Slater, J.C. 1930 *Note on Hartree's Method* Phys. Rev. 35: 210.

Slater, J.C. 1929 *The Theory of Complex Spectra* Phys. Rev. 34: 1293

Spencer, W.P. 1982 *Photoionization by blackbody radiation* Phys. Rev. A 26: 835.

Stebbings, R. F., Briand, J. P. 1983 *Rydberg States At. and Mol.* Cambridge Uni. Press.

Stoner, E.C. 1924 *The distribution of electrons among atomic levels* Phil. Mag., 48: 719.

Tachiev, G., Fischer, C.F. 2000 *Breit-Pauli energy levels, lifetimes and transition data: boron-like spectra* J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys. 3:3, 2419.

Theodosiou, C.E. 1984 *Lifetimes of Alkali-Metal–Atom Rydberg States* Physical Review A 30: 2881.

Thewlis, J. 1961 Encylopedic Dictionary of Physics Vol. 2 p. 60 Pergamon Press Oxford.

Virumbrales, E.J., Martin,I. and Barrientos, C. 1994 *Isoelectronic smoothing of energy levels and calculations on the* $2sns\,^1S \rightarrow 2smp\,^1P^0$ *transitions in the eryllium isoelectronic sequence* Z. Phys. D. 32: 179.

Viswanath, M.B. and Sen, K.D. 1989 *Density Functional Theory Calculations of One Electron Rydberg States in Li Atom* Theor. Chim. Acta 76: 373-375.

Weiss, A.W. 1995 *Multireferent Superposition of -Configurations Calculations of Core-Correlation Effects on Energy Levels and Oscillator Strengths: Be and* $B^+$ Physical Review 51: 1067.

Weiss, A.W. 1967 *Superposition of Configurations and Atomic Oscillator Strengths—Carbon I and II* Physical Review 162: 71–80.

Yıldız, M., Çelik, G., Kılıç, H. Ş. 2009 *Radiative Lifetimes of Rydberg States in Neutral Gallium* Acta Physica Polonica A 115-3: 641

Ynnerman, Fischer, C.F. 1995 *Multiconfigurational-Dirac-Fock calculation of the* $2s^2\ ^1S_0$–$2s2p\ ^3P_1$ *spin-forbidden transition for the Be-like isoelectronic sequence* Phys. Rev. A. 51: 2020.

Zaki, E., Buurman, E.P.,Snoek, M.A.,Dönszelmann, A. 1984 *Lifetime Measurements in the Neutral Thulium spectrum using a pulsed dye laser* Astron. Astrophys. 133: L12.

Zheng, N.W. 1977 *A New Empirical Formule About Calculation of Ionization Potential* Chinese Science Bulletin, 22: 531-535.

Zheng, N.W. 1988-a *A New Outline of Atomic Theory* Jiang Su Education Press Nanjing PR China.

Zheng, N.W. 1988-b *A New Theoretical Model for Many-Electron Atom and Ion Systems III* Chinese Science Bulletin, 33: 916-920.

Zheng, N.W. and Li, G.S. 1994 *Electronegativity - Average Nuclear-Potential of The Valence Electron* J. Phys Chem-Us 98 (15): 3964-3966

Zheng, N.W., Wang. T., Zhou, T., Sun, Y.J., Su, Y. and Zhang, Y. 1999 *Study of Transition Probability of Low States of Alkali Metal Atoms with WBEPM Theory* Journal of The Physical Society of Japan 68: 3859-3862.

Zheng, N.W., Ma, D.X., Yang, R., Zhou, T., Wang. T. and Han, S. 2000-a *An Efficient Calculation of The Energy Levels of The Carbon Group* Journal of Chemical Physics 113: (5) 1681-1687.

Zheng, N.W., Sun, Y.J., Wang. T., Ma, D.X., Zhang, Y. and Su, W. 2000-b *Transition Probability of Lithium Atom and Lithiumlike Ions With Weakest Bound Electron Wave Functions and Coupled Equations* International Journal of Quantum Chemistry 76: 51-61.

Zheng, N.W., Wang. T. and Yang, R. 2000-c *Transition Probability of Cu I, Ag I and Au I from Weakest Bound Electron Potential Model Theory* Journal of Chemical Physics 113: (15) 6169.

Zheng, N.W., Zhou, T., Yang, R., Wang. T. and Ma, D.X. 2000-d *Analysis of Bound Odd-Parity Spectrum of Krypton by Weakest Bound Electron Potential Model Theory* Chemical Physics 258: 37-46.

Zheng, N.W., Wang. T., Yang, R. and Wu, Y.G. 2000-e *Theoretical Calculation of Transition Probability for N Atoms and Ions* J. Chem.Phys. 112: 7042-7056.

Zheng, N.W., Ma, D.X., Yang, R.Y., Zhou, T., Wang T. and Han S 2000-f *An Efficient Calculation of the Energy Levels of the Carbon Group* Journal of Chemical Physics 113 (5): 1681-1687.

Zheng, N.W., Sun, Y.J., Ma, D.X., Yang, R., Zhou, T. and Wang. T. 2001-a *Theoretical Study on Regularity of Changes in Quantum Defects in Rydberg State Series of Many-Valence Electron Atoms within WBEPM Theory* International Journal of Quantum Chemistry 81: 232-237.

Zheng N.W., Wang T., Yang R.Y.I., Zhou T., Ma D.X.I.A., Wu, Y.G.A.N.G. and Xu H.T.A.O. 2001-b *Transition Probabilities For Be I, Be Ii, Mg I, and Mg II* Atomic Data and Nuclear Data Tables, vol. 79: no. 1, pp. 109-141(33).

Zheng N.W., Wang T., Ma D.X.I.A. and Zhou T. 2001-c *Calculation of Transition Probability for C ( I-IV)* J. Opt. Soc. Am. B 18: 1395-1409.

Zheng, N.W., Zhou, T., Wang. T., Yang, R.Y., Sun, Y.J. and Wang, F. 2002-a *Ground State Atomic Ionization Energies for Z=2-18 and up to 18 Electrons* Physical Review A 65: 052510.

Zheng, N.W. and Wang, T. 2002-b *Radiative Lifetimes and Atomic Transition Probabilities for Atomic Carbon and Oxygen* The Astrophysical Journal Supplement Series 143: 231-240.

Zheng, N.W. and Wang, T. 2002-c *Theoretical Calculation of Transition Probabilities in Neutral Fluorine* Spectrochimica Acta Part B 58: 27-32.

Zheng, N.W. and Wang, T. 2002-d *Theoretical Resonance Transition Probabilities and Lifetimes for Atomic Nitrogen* Chemical Physics 282: 31-36.

*Zheng, N. W., Wang, T. 2003-a Systemetical study on the ionization potential of excited states in carbon –like sequence Chem. Phys. Lett. 37: 557-565.*

Zheng, N.W. and Wang. T. 2003-b *Transition Probabilities for Ne II* Spectrochimica Acta Part B 58: 1319-1324.

Zheng, N.W., Li, Z., Ma, D.X., Zhou, T. and Fan, J. 2004-a *Theoretical Study of Energy Levels of Atomic Ga* Canadian Journal of Physics 82: 523-529.

Zheng, N.W., Wang. T., Ma, D.X., Zhou, T. and Fan, J. 2004-b *Weakest Bound Electron Potential Model Theory* International J.Quant. Chem. 98: 281-290.

Zheng, N. W., Wang, T. 2004-c *Calculation of excited-state ionization potential for Boron-like sequence* Int. J. Quant. Chem. 98: 495-501.