

T.C.  
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**Cu I, Ag I ve Au I İÇİN BAZI UYARILMIŞ  
SEVİYELERİN ENERJİLERİNİN KONFIGÜRASYON  
ETKİLEŞME YÖNTEMİ İLE HESAPLANMASI**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**Elçin GÜNDEM ÖZAKAN**

**Enstitü Anabilim Dalı : FİZİK**

**Tez Danışmanı : Yrd. Doç. Dr. Leyla ÖZDEMİR**

**Şubat 2008**

T.C.  
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**Cu I, Ag I ve Au I İÇİN BAZI UYARILMIŞ  
SEVİYELERİN ENERJİLERİNİN KONFIGÜRASYON  
ETKİLEŞME YÖNTEMİ İLE HESAPLANMASI**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**Elçin GÜNDEM ÖZAKAN**

**Enstitü Anabilim Dalı : FİZİK**

**Bu tez 05 / 02 / 2008 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Oybirliği ile kabul edilmiştir.**

**Yrd. Doç. Leyla  
ÖZDEMİR  
Jüri Başkanı**

**Prof. Dr. Ali Ekber  
KULİYEV  
Üye**

**Doç. Dr. Halim  
ÖZDEMİR  
Üye**

## ÖNSÖZ

Bu çalışmada, nötral bakır (Cu I,  $Z = 29$ ), gümüş (Ag I,  $Z = 47$ ) ve altın (Au I,  $Z = 79$ ) atomlarının yüksek uyarılmış halleri için seviye enerjileri, Breit-Pauli relativistik düzeltmeler çerçevesinde çok konfigürasyonlu Hartree-Fock yöntemi (MCHF-Multiconfiguration Hartree-Fock) ile hesaplandı ve elde edilen sonuçlar literatürdeki diğer sonuçlar ile karşılaştırılarak yorumlandı.

Bu tezin hazırlanmasında yardımlarını esirgemeyen ve öncülük eden değerli hocam Yrd. Doç. Dr. Leyla ÖZDEMİR'e, aileme, eşime, Araş. Gör. Betül KARAÇOBAN' ve Araş.Gör. Güldem ÜRER'e teşekkür ederim.

Şubat 2008

Elçin GÜNDEM ÖZAKAN

# İÇİNDEKİLER

ÖNSÖZ.....	ii
İÇİNDEKİLER.....	iii
KISALTMALAR LİSTESİ.....	v
TABLolar LİSTESİ.....	vi
ŞEKİLLER LİSTESİ .....	vii
ÖZET.....	viii
SUMMARY.....	ix
BÖLÜM 1.	
GİRİŞ.....	1
BÖLÜM 2.	
ÇOK-ELEKTRONLU ATOMLARIN DALGA FONKSİYONLARI VE ENERJİ SEVİYELERİ VE BREIT-PAULI HAMILTONYENİ.....	3
2.1. Çok Elektronlu Atomlar İçin Relativistik Olmayan Hamiltonyen...	3
2.2. Dalga Fonksiyonunun Özellikleri.....	4
2.2.1. Normalleşme.....	4
2.2.2. Antisimetriklik.....	4
2.2.3. Açısal özellikler.....	5
2.2.4. Parite.....	6
2.3. Bir Elektronlu Sistemler.....	6
2.3.1. Sınır hali çözümleri.....	8
2.4. Çok Elektronlu Sistemler.....	10
2.4.1. Merkezi alan yaklaşıklığı.....	10
2.4.2. Elektron konfigürasyonu.....	12
2.4.3. Konfigürasyon hal fonksiyonları.....	13

2.4.4. <i>LS</i> terimleri.....	14
2.4.5. Çok konfigürasyonlu açılımlar.....	15
2.5. Varyasyon (Değişim) Yöntemi.....	15
2.5.1. Yaklaşık değişim çözümleri.....	17
2.5.2. Matris özdeğer problemi .....	18
2.5.3. Hartree-Fock problemi .....	19
2.5.4. Çok-elektronlu atomlarda korelasyon .....	20
2.6. Hartree-Fock Yaklaşıklığı .....	21
2.6.1. Antisimetriklik.....	21
2.6.2. Spin-orbitallerinin çarpımı .....	22
2.6.3. Ortogonallik .....	22
2.6.4. Açısal momentum operatörü .....	25
2.7. Çeşitli Hartree – Fock Yaklaşıklıkları .....	28
2.7.1. $P(nl...;r) = P(nl;r)$ .....	28
2.7.2. $P(nl...;r) = P(nl;r)$ .....	30
2.7.3. $P(nl...;r) = P(nl\mu l\mu s;r)$ .....	30
2.8. Hartree – Fock Denklemleri.....	32
2.8.1. Enerji ifadesi.....	32
2.8.2. Hartree-Fock denklemlerinin türetilmesi.....	35
2.9. Relativistik Etkiler.....	40
2.9.1. Breit-Pauli hamiltonyeni .....	40
2.9.2. Breit-Pauli dalga fonksiyonu .....	42
2.9.3. İnce yapı seviyeleri .....	43
BÖLÜM 3.	
SONUÇLAR .....	45
BÖLÜM 4.	
TARTIŞMA VE ÖNERİLER.....	51
KAYNAKLAR.....	53
ÖZGEÇMİŞ.....	55

## KISALTMALAR LİSTESİ

MCHF	: Çok Konfigürasyonlu Hartree-Fock (Multiconfiguration Hartree-Fock)
SDHF	: Tekli Determinant Hartre-Fock
SPHF	: Spin-Polarize Hartre-Fock
SUFH	: Spin-Sınırsız Hartre-Fock
UHF	: Sınırsız Hartre-Fock
CSF	: Konfigürasyon Hal Fonksiyonu (Configuration State Function)
NR	: Relativistik Olmayan (Non-Relativistic)
RS	: Relativistik Kayma (Relativistic Shift)
FS	: İnce Yapı (Fine Structure)
MC	: Kütle Düzeltmesi (Mass Correction)
OO	: Yörünge-Yörünge Terimi (Orbit-Orbit Term)
SSC	: Spin-Spin Terimi (Spin-Spin Contact Term)
SO	: Çekirdek Spin-Yörünge Terimi (Spin-Orbit Term)
SOO	: Spin-Diğer Yörünge Terimi (Spin-Other Orbit Term)
SS	: Spin-Spin Terimi (Spin-Spin Term)

## TABLolar LİSTESİ

Tablo 2.1.	$(n_i l_i)^{q_i}, i = 1, 2, \dots, m$ , alt tabakalı bir konfigürasyonda bulunan N-elektronlu sistem için değişik Hartree-Fock yaklaşıklıkları.....	31
Tablo 3.1.	Cu I'in $nl$ ( $4 \leq n \leq 9, 0 \leq l \leq 3$ ) seviyeleri için MCHF ve MCHF+BP enerjileri ( $\text{cm}^{-1}$ ) .....	46
Tablo 3.2.	Ag I'in $nl$ ( $5 \leq n \leq 9, 0 \leq l \leq 3$ ) ve $4f$ seviyeleri için MCHF ve MCHF+BP enerjileri ( $\text{cm}^{-1}$ ).....	48
Tablo 3.3.	Au I'in $nl$ ( $6 \leq n \leq 9, 0 \leq l \leq 3$ ) ve $5f$ seviyeleri için MCHF ve MCHF+BP enerjileri ( $\text{cm}^{-1}$ ).....	50

## ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 2.1.	Bir konfigürasyon durumu için alt tabakaların çiftlenimleri.....	28
------------	--	----



## ÖZET

Anahtar kelimeler: MCHF yöntemi, Breit-Pauli Hamiltonyeni, seviye enerjileri.

Bu çalışmada, konfigürasyon etkileşme yöntemlerinden biri olan çok konfigürasyonlu Hartree-Fock (MCHF-Multiconfiguration Hartree-Fock) yaklaşıklığı kullanılarak, dolu d tabakaları dışında bir s elektronuna sahip olan, nötral bakır (Cu I,  $Z = 29$ ), gümüş (Ag I,  $Z = 47$ ) ve altın (Au I,  $Z = 79$ ) atomları için  $n \leq 9$ ,  $l \leq 3$  uyarılmış seviye enerjileri hesaplanmaktadır. Enerji seviyelerine Breit-Pauli relativistik etkileşmeler çerçevesinde relativistik düzeltmeler yapılmaktadır.

İlk bölümde Cu I, Ag I ve Au I için yapılmış önceki bazı çalışmalar yer almaktadır. İkinci bölümde çok-elektronlu atomlar, MCHF yöntemi ve Breit-Pauli relativistik düzeltmeleri kısaca özetlenmektedir. Üçüncü bölümde söz konusu atomların dalga fonksiyonları, enerjileri ve bazı relativistik düzeltmeleri MCHF atomik yapı paketi ile elde edilmektedir. Ayrıca elde edilen sonuçlar tablolarda sunulmakta ve diğer deneysel ve teorik sonuçlarla karşılaştırılmaktadır. Son bölümde bu çalışmadaki hesaplama sonuçlarının bir tartışması verilmektedir.

# **CALCULATION OF ENERGIES OF SOME EXCITED LEVELS FOR Cu I, Ag I and Au I USING CONFIGURATION INTERACTION METHOD**

## **SUMMARY**

Keywords: MCHF method, Breit-Pauli Hamiltonian, energy levels.

In this study, the energies of  $n \leq 9$ ,  $l \leq 3$  excited levels for neutral copper (Cu I,  $Z = 29$ ), silver (Ag I,  $Z = 47$ ) and gold (Au I,  $Z = 79$ ), which have a  $s$  electron outside of full occupied  $d$  subshells, have been calculated using multiconfiguration Hartree-Fock (MCHF) approximation which is a configuration interaction method. Relativistic corrections on energy levels have been made within the framework Breit-Pauli relativistic interactions.

In the first chapter, some of previous works on Cu I, Ag I and Au I have been given. In the second chapter, many electron atoms, MCHF method and Breit-Pauli relativistic corrections have been summarized briefly. In the third chapter, the wavefunctions, energies and some relativistic corrections for atoms mentioned above have been obtained using MCHF atomic structure package. Moreover, the results obtained have been presented in tables and compared with other experimental and theoretical results. In the last chapter, a discussion of the calculation results in this study has been given.

## BÖLÜM 1. GİRİŞ

Bu çalışmada konfigürasyon etkileşme yöntemlerinden biri olan çok konfigürasyonlu Hartree-Fock yöntemi ile nötral Bakır (Cu I,  $Z = 29$ ), Gümüş (Ag I,  $Z = 47$ ) ve Altın (Au I,  $Z = 79$ ) için relativistik katkılar da göz önüne alınarak bazı uyarılmış seviyelerin enerjileri hesaplanmaktadır. Bu atomlar kapalı öz dışında bir  $s$  elektronundan oluşurlar: Cu I,  $[\text{Ar}] 3d^{10}4s$ , Ag I,  $[\text{Kr}]4d^{10}5s$  ve Au I,  $[\text{Xe}]4f^{14}5d^{10}6s$ . Bu atomlar için radyal fonksiyonlar ve karşılık gelen enerjiler çok konfigürasyonlu Hartree-Fock yöntemi ile hesaplandı [1]. Uyarılmış bazı hallerin, enerjilerine Breit-Pauli Hamiltonyeni kullanılarak relativistik etkiler incelendi. Bu tip hesaplamalara ait veriler özellikle astrofiziğin önemli taşlarındandır. Çünkü mümkün olduğunca doğru radyal fonksiyonlar ve enerjilerin elde edilmesi, bu tür elementler için spektrum karşılaştırmalarında ve geçiş olasılıkları veya yarı ömür hesaplamalarında önem taşımaktadır. Bu çalışmada  $LS$  çiftlenim modeline dayanan çok konfigürasyonlu Hartree-Fock metodu ile  $Z = 29$  (Cu I),  $Z = 47$  (Ag I) ve  $Z = 79$  (Au I) için elde edilen sonuçların mümkün olduğunca duyarlı bir şekilde konfigürasyon seçimi ile  $LS$  çiftlenim modelinden ortaya çıkabilecek zorluklar aşılma çalışılacaktır ve bu tür değişen büyüklükteki  $Z$  değerli atomlar için önemli olan relativistik etkileri dikkate almak için Breit-Pauli Hamiltonyeni kullanılarak çoklu konfigürasyon seçimi ile korelasyon etkilerinin yanı sıra relativistik etkiler de incelenecektir.

Bu atomlar için atomik hesaplamalar daha çok enerji hesaplarının ve deneylerin yanı sıra, çeşitli seviyeler arasındaki geçişler, osilatör şiddetleri ve geçiş olasılıkları ve yarı ömür verileri şeklindedir. Burada daha önce yapılan çalışmalardan bazıları verilmektedir. Cu I için bir çalışma analitik öz uyumlu alan fonksiyonlarını kullanarak temel hal ve bazı uyarılmış haller için Synek tarafından yapılmıştır [2]. Cu I, Ag I ve Au I'in bazı geçişlerine ait relativistik osilatör şiddeti hesaplamaları Migdalek tarafından elde edilmiştir [3]. Johnson ve diğerleri Cu benzeri iyonlar için

( $Z = 29-92$ ) enerji seviyelerini çoklu cisim pertürbasyon teorisine göre elde etmişlerdir [4]. Ag benzeri iyonlar için ( $Z = 48-100$ ) seviyelerinin enerjileri ve yarı ömürleri için relativistik çoklu cisim hesaplamaları Safranova ve diğerleri tarafından sunulmuştur [5]. Au benzeri iyonların ( $Z = 80-83$ ) uyarılma enerjileri, osilatör şiddetleri ve yarı ömür hesapları yine relativistik çoklu cisim pertürbasyon teorisine göre Safranova ve Johnson tarafından verilmiştir [6]. Bunların haricinde çeşitli atomik veri siteleri değişik çalışmaları kapsayacak şekilde düzenlenmiştir. (Örneğin; <http://physics.nist.gov/PhysRefData/ASD/index.html>, <http://www.pmp.uni-hannover.de/cgi-bin/ssi/test/kurucz/sekur.html>)

Cu I, Ag I ve Au I atomlarının enerji seviye hesaplarının yanı sıra bunlara dayalı çeşitli atomik hesaplamaları da yapılmıştır [7].

Bu üç atom için MCHF metodu ile elde edilen sonuçlar (korelasyon etkileri ve relativistik etkileri içeren) diğer bu çalışmalarla karşılaştırılmaktadır.

Bu uyarılmış seviyelerin enerjilerini hesaplamak için; Cu I için  $[\text{Ar}]3d^{10}$  özü dışında çift parite için,  $ns$  ve  $nd$  ( $n = 4-9$ ) ve tek parite için,  $np$  ve  $nf$  ( $n = 4-9$ ); Ag I için  $[\text{Kr}]4d^{10}$  özü dışında çift parite için,  $ns$  ve  $nd$  ( $n = 5-9$ ) ve tek parite için,  $np$  ( $n = 5-9$ ) ve  $nf$  ( $n = 4-9$ ) ve Au I için  $[\text{Xe}]4f^{14}5d^{10}$  özü dışında çift parite için,  $ns$  ve  $nd$  ( $n = 6-9$ ) ve tek parite için,  $np$  ( $n = 6-9$ ) ve  $nf$  ( $n = 5-9$ ) konfigürasyonları seçildi.

## BÖLÜM 2. ÇOK-ELEKTRONLU ATOMLARIN DALGA FONKSİYONLARI VE ENERJİ SEVİYELERİ VE BREIT-PAULI HAMILTONYENİ

### 2.1. Çok-Elektronlu Atomlar için Relativistik Olmayan Hamiltonyen

Kuantum mekaniğinde N-elektronlu bir atomun kararlı hali  $\psi(q_1, \dots, q_N)$  dalga fonksiyonu ile tanımlanır. Burada  $q_i = (r_i, \sigma_i)$ ,  $i$ . elektronun uzay ve spin koordinatlarını gösterir. Dalga fonksiyonunun uzay değişkenlerine göre sürekli olduğu ve

$$H\psi(q_1, \dots, q_N) = E\psi(q_1, \dots, q_N) \quad (2.1)$$

dalga denkleminin bir çözümü olduğu kabul edilir. Burada  $H$  atomik sistemin Hamiltonyen işlemcisidir. Dalga denklemi bir öz değer problemidir ve çözümleri yalnızca belirli  $E$  değerleri için vardır. Tüm öz değerler takımı işlemcinin öz değer spektrumunu olarak bilinir.

$H$  işlemcisi belirli kuantum mekaniksel yapı kadar atomik sisteme de bağlıdır. Relativistik olmayan hesaplamalar için başlama noktası, Hamiltonyeni atomik birimlerde

$$H = \sum_{i=1}^N \left( -\frac{1}{2} \nabla_i^2 - \frac{Z}{r_i} \right) + \sum_{i>j}^N \frac{1}{r_{ij}} \quad (2.2)$$

şeklinde verilen Schrödinger denklemidir. Burada  $Z$  atomun çekirdek yükü,  $r_i$ ,  $i$  elektronunun çekirdekten uzaklığı ve  $r_{ij}$ ,  $i$  ve  $j$  elektronları arasındaki uzaklıktır. Bu Hamiltonyen, relativistik etkilerin ihmal edilebilmesi ve atomik çekirdeğin sonsuz kütleli bir nokta yük gibi davranabilmesi kabullenimleri altında geçerlidir.

## 2.2. Dalga Fonksiyonunun Özellikleri

### 2.2.1. Normalleşme

Hamiltonyen işlemcisi (2.2) kesikli ve sürekli spektrumun her ikisine de sahiptir. Kesikli spektruma ait olan dalga fonksiyonları veya öz fonksiyonlar, karesi integrallenir ve bağ hallerini gösterirler. Bu fonksiyonların çoğunlukla normalleşmiş oldukları kabul edilir:

$$\int_q |\psi(q_1, \dots, q_N)|^2 dq_1 \dots dq_N \equiv \langle \psi | \psi \rangle = 1 \quad (2.3)$$

Burada integral işareti, tüm uzay koordinatları üzerinden integral alma ve tüm spin koordinatları üzerinden toplam anlamındadır.

### 2.2.2. Antisimetriklik

Elektronlar ayırt edilemez parçacıklar oldukları için Hamiltonyen işlemcisi, elektronların koordinat değişimlerinden bağımsız olmalıdır.  $\psi(q_1, \dots, q_N)$ ,  $E$  öz değerli  $H$ 'nin bir öz fonksiyonu ise,

$$\wp_{ij} \psi(q_1, \dots, q_i, \dots, q_j, \dots, q_N) = \psi(q_1, \dots, q_j, \dots, q_i, \dots, q_N) \quad (2.4)$$

olur. Burada  $\wp_{ij}$ ,  $q_i$  ve  $q_j$  elektron koordinatlarını değiştiren işlemcidir.  $E$  öz değerli  $H$ 'nin genel öz fonksiyonu koordinatların yer değiştirmesine göre elde edilen fonksiyonların lineer birleşimidir. Bir atomik sistemin doğru tanımı, tamamen antisimetrik olan öz fonksiyonların lineer birleşimi ile yapılır. Böyle bir antisimetrik öz fonksiyonun mümkün gösterimi,

$$\frac{1}{\sqrt{N!}} \sum_{\wp} (-1)^p \wp \psi(q_1, \dots, q_N) \quad (2.5)$$

lineer birleşimi ile verilir. Burada  $p$  permütasyonun (sıra değiştirme) paritesidir ve  $\wp$  toplamı, tüm  $N!$  permütasyonları üzerindedir. Böylece antisimetri işlemcisi  $A$

$$A = \frac{1}{\sqrt{N!}} \sum_{\wp} (-1)^p \wp \quad (2.6)$$

şeklinde tanımlanır. Bir antisimetrik dalga fonksiyonu, uzayda aynı yeri işgal eden aynı spinli iki elektron olduğunda özdeş olarak sıfırdır. Uzaysal değişkenlere göre dalga fonksiyonunun sürekliliğinden dolayı dalga fonksiyonun mutlak değeri, aynı spinli iki elektron birbirlerine yakın olduklarında küçüktür.

### 2.2.3. Açısız özellikler

Relativistik olmayan Hamiltonyen, toplam yörünge açısız momentum işlemcisi

$$\mathbf{L} = \sum_{i=1}^N \mathbf{l}_i \text{ ve toplam spin açısız momentum işlemcisi } \mathbf{S} = \sum_{i=1}^N \mathbf{s}_i \text{ ile sıra değiştirir:}$$

$$[H, \mathbf{L}] = [H, \mathbf{S}] = 0 \quad (2.7)$$

Buna göre  $H$ ,  $\mathbf{L}^2$ ,  $L_z$ ,  $\mathbf{S}^2$  ve  $S_z$  aralarında sıra değiştiren işlemciler takımı olur. Bu, bahsi geçen işlemcilerin eş zamanlı olarak öz fonksiyonlarının ortaya çıktığını gösterir:

$$H\psi(q_1, \dots, q_N) = E\psi(q_1, \dots, q_N) \quad (2.8)$$

$$\mathbf{L}^2 \psi(q_1, \dots, q_N) = L(L+1)\psi(q_1, \dots, q_N) \quad (2.9)$$

$$L_z \psi(q_1, \dots, q_N) = M_L \psi(q_1, \dots, q_N) \quad (2.10)$$

$$\mathbf{S}^2 \psi(q_1, \dots, q_N) = S(S+1)\psi(q_1, \dots, q_N) \quad (2.11)$$

$$S_z \psi(q_1, \dots, q_N) = M_S \psi(q_1, \dots, q_N) \quad (2.12)$$

Bu işlemcilerin eş zamanlı öz fonksiyonları,  $\psi(\gamma L M_L S M_S; q_1, \dots, q_N)$  olarak gösterilebilir.  $\gamma$ , halin tam olarak belirlenmesi için gereken ek kuantum sayılarını gösterir.

#### 2.2.4. Parite

$L$ ,  $M_L$ ,  $S$  ve  $M_S$  açısal momentum kuantum sayılarına ek olarak, Hamiltonyen işlemcisinin öz fonksiyonları bunların pariteleri ile gösterilir. Parite işlemcisi  $\Pi$  ise,

$$\Pi \psi(r_1, \sigma_1, \dots, r_N, \sigma_N) = \psi(-r_1, \sigma_1, \dots, -r_N, \sigma_N) \quad (2.13)$$

bağıntısı ile tanımlanır. Parite işlemcisinin tanımından  $\Pi^2 = 1$  ve öz değerinin  $\pm 1$  olduğu açıktır. Parite işlemcisi, Hamiltonyen ve açısal momentum işlemcisi ile sıra değiştirir ve bundan dolayı atomik öz fonksiyonlar  $\Pi$ 'nin öz fonksiyonları olarak da alınabilir. Parite işlemcisinin  $+1$  ve  $-1$  öz değerlerine ait öz fonksiyonları sırasıyla çift ve tek olarak adlandırılır.

### 2.3. Bir-Elektronlu Sistemler

Bir-elektronlu sistemler Schrödinger denkleminin tam olarak çözüldüğü sistemlerdir. Bu sisteme ait sonuçların dikkate alınması daha karmaşık çok-elektronlu sistemler için yaklaşık yöntemlerin çoğunun temelini oluşturur. Küresel koordinatlarda, genel küresel bir potansiyel  $U(r)$ 'deki tek bir elektron için Schrödinger denklemi

$$H \phi(r, \theta, \varphi, \sigma) = E \phi(r, \theta, \varphi, \sigma) \quad (2.14)$$

olarak yazılabilir. Burada Hamiltonyen (atomik birimlerde, a.b)

$$H = -\frac{1}{2} \nabla^2 + U(r) \equiv -\frac{1}{2} \left( \frac{1}{r} \frac{\partial^2 (rR(r))}{\partial r^2} - \frac{l^2}{r^2} \right) + U(r) \quad (2.15)$$



şeklinde radyal kısma ait Hamiltonyendir.  $Z$  yüklü bir çekirdeğin Coulomb alanında hareket eden bir elektron için küresel potansiyel

$$U(r) = -\frac{Z}{r} \quad (2.16)$$

dir. (2.15) Hamiltonyeni açısai momentum işlemcileri  $\mathbf{l}$  ve  $\mathbf{s}$  ile sıra değiştirir ve böylece  $\mathbf{H}$ ,  $\mathbf{l}^2$ ,  $l_z$ ,  $\mathbf{s}^2$  ve  $s_z$  birbirleri ile sıra değiştiren bir takım oluştururlar. Bu işlemcilerin eş zamanlı öz fonksiyonları

$$\phi(q) = R(r)Y_l^{m_l}(\theta, \varphi)\chi_{m_s}(\sigma) = \frac{1}{r}P(r)Y_l^{m_l}(\theta, \varphi)\chi_{m_s}(\sigma) \quad (2.17)$$

şeklinde yazılabilir. Burada  $Y_l^{m_l}(\theta, \varphi)$  küresel harmonikler ve  $\chi_{m_s}(\sigma)$  spin fonksiyonları, sırasıyla yörünge ve spin açısai momentum işlemcilerinin öz fonksiyonlarıdır:

$$l^2 Y_l^{m_l}(\theta, \varphi) = l(l+1)Y_l^{m_l}(\theta, \varphi) \quad (2.18)$$

$$l_z Y_l^{m_l}(\theta, \varphi) = m_l Y_l^{m_l}(\theta, \varphi) \quad (2.19)$$

$$s^2 \chi_{m_s}(\sigma) = s(s+1)\chi_{m_s}(\sigma) \quad (2.20)$$

$$s_z \chi_{m_s}(\sigma) = m_s \chi_{m_s}(\sigma) \quad (2.21)$$

Küresel koordinatlarda,  $r \rightarrow -r$  tersinirlięi

$$(r, \theta, \varphi) \rightarrow (r, \pi - \theta, \varphi + \pi) \quad (2.22)$$

şeklinde verilir. Küresel harmonikler de

$$Y_l^{m_l}(\pi - \theta, \varphi + \pi) = (-1)^l Y_l^{m_l}(\theta, \varphi) \quad (2.23)$$

ifadesini sağlar. Bu, bir-elektron öz fonksiyonlarının, çift  $l$  için çift pariteye ve tek  $l$  için tek pariteye sahip olduğunu gösterir.

Radyal fonksiyonları belirlemek için

$$\phi(q) = \frac{1}{r} P(r) Y_l^{m_l}(\theta, \varphi) \chi_{m_s}(\sigma) \quad (2.24)$$

fonksiyonu Schrödinger denkleminde yerine yazılır. (2.18) ve (2.19) denklemleri kullanılarak,  $P(r)$ 'nin

$$\left( \frac{d^2}{dr^2} - 2U(r) - \frac{l(l+1)}{r^2} + 2E \right) P(r) = 0 \quad (2.25)$$

radyal denklemi için bir çözüm olduğu gösterilebilir.  $\phi(q)$  her yerde sonlu olduğu için  $P(r)$ ,  $P(0)=0$  sınır şartını sağlamalıdır.

### 2.3.1. Sınır hali çözümleri

Orjinde sınır şartını sağlayan (2.25) radyal denklemi için karesi integrallenebilir çözümler, yalnızca  $E < 0$  kesikli değerleri için ortaya çıkar. Bu enerji değerlerine ait farklı  $P(r)$  çözümleri, bunlara karşılık gelen  $l$  değerleri ile ve orjinden uzaktaki düğümlerinin sayısı ile ayırt edilebilir. Genellikle spektroskopik gösterimde, yörünge açısız momentum

$$\begin{array}{ccccccccccc} l= & 0 & 1 & 2 & 3 & 4 & 5 & 6 & 7 & 8 & \dots \\ & s & p & d & f & g & h & i & k & l & \dots \end{array} \quad (2.26)$$

şeklinde gösterilir.  $n$  baş kuantum sayısı

$$n = l + v + 1 \quad (2.27)$$

ile tanımlanır. Burada  $v$  orjinde sıfır olmayan radyal fonksiyonun düğüm noktaları sayısıdır. Böylece bir-elektron dalga fonksiyonları,

$$\phi(q) = \frac{1}{r} P(nl; r) Y_l^{m_l}(\theta, \varphi) \chi_{m_s}(\sigma) \quad (2.28)$$

şeklinde dört kuantum sayısı takımıyla tam olarak belirlenir. Böyle fonksiyonlar spin-yörüngemsiler olarak adlandırılır. Bunlar ya  $\phi(nlm_l m_s; q)$  ya da  $(q|nlm_l m_s\rangle$  veya koordinatlar önemsiz ise  $|nlm_l m_s\rangle$  olarak gösterilir. Spin-yörüngemsilerin normalleştirilmesi için  $P(nl; r)$  fonksiyonu

$$\int_0^{\infty} P^2(nl; r) dr = 1 \quad (2.29)$$

ifadesini sağlamalıdır.

Küçük  $r$  için,  $P(nl; r)$  radyal fonksiyonu kuvvet serisine açılabilir:

$$P(nl; r) = a_0 r^s + a_1 r^{s+1} + \dots \quad (2.30)$$

Burada,  $\phi(q)$ 'nin her yerde sonlu olması gerektiği için,  $s \geq 1$ 'dir. Radyal denklemde bu ifade yerine yazılırsa  $r$ 'ye göre eşit dereceli terimler toplandığında

$$\frac{1}{r} P(nl; r) \propto r^l \quad (2.31)$$

olduğu görülür (küçük  $r$ 'ler için). Elektronun çekirdeğe yakın olma olasılığı,  $l$  arttıkça hızlı bir şekilde azalır. Yalnızca,  $l = 0$  için elektronun çekirdeğin kenarında olma olasılığı sonludur.  $r \rightarrow \infty$  için radyal fonksiyonun üstel olarak azaldığı görülür:

$$P(nl; r) \propto e^{-\sqrt{2|E|}r} \quad (2.32)$$

## 2.4. Çok-Elektronlu Sistemler

Schrödinger denklemi yalnızca bir-elektronlu sistemler için tam olarak çözülebilir. Çok-elektronlu sistemler için öz fonksiyonların gerçek şekilleri bilinmemektedir. Bu nedenle çok-elektronlu atomların veya iyonların incelenmesi için bazı genel yöntemler ile yaklaşık dalga fonksiyonları elde edilir. Hartree-Fock yaklaşıklığı da bu yöntemlerden biridir. Bu yöntem merkezi alan yaklaşıklığına ve değişim yöntemine dayanır.

### 2.4.1. Merkezi alan yaklaşıklığı

Merkezi alan yaklaşıklığında tam Hamiltonyen,  $H_0$  ayrıştırılabilir Hamiltonyenle yer değiştirir:

$$H \approx H_0 = \sum_{i=1}^N \left( -\frac{1}{2} \nabla_i^2 - \frac{Z}{r_i} + V(r_i) \right) \quad (2.33)$$

Burada,  $V(r_i)$  merkezi potansiyeli, elektronlar arası Coulomb itme etkilerini yaklaşıtırır.

Yaklaşık Hamiltonyen  $H_0$ , tam Hamiltonyen gibi,  $L^2$ ,  $L_z$ ,  $S^2$  ve  $S_z$  toplam açısal momentum işlemcileri ile sıra değiştirir ve daima  $H_0$ 'ın öz fonksiyonları, bu işlemcilerin öz fonksiyonları olarak seçilebilir.

$$H_0 \psi_0(q_1, \dots, q_N) = E_0 \psi_0(q_1, \dots, q_N) \quad (2.34)$$

ise ve  $H_0$  ve ayrıştırılabildiği için öz değer ve öz fonksiyonlar sırasıyla

$$E_0 = \sum_{i=1}^N E_i \quad (2.35)$$

ve

$$\psi_0(q_1, \dots, q_N) = \prod_{i=1}^N \phi(\alpha_i; q_i) \quad (2.36)$$

olarak yazılabilir. Schrödinger denklemi de

$$\left[ -\frac{1}{2} \nabla^2 + U(r) \right] \phi(\alpha; q) = E \phi(\alpha; q) \quad (2.37)$$

dur. Burada  $U(r)$  potansiyeli

$$U(r) = -\left( \frac{Z}{r} \right) + V(r) \quad (2.38)$$

şeklinde verilir.  $\phi(\alpha; q)$  ile temsil edilen bireysel spin-yörüngeleri daha önce söylendiği gibi (denk.2.28) bir-elektron denklemlerinin çözümleridir. Burada  $\alpha = nlm_l m_s$  ile çözümler karakterize edilir.  $U(r)$  potansiyeli için bir-elektron enerjisi  $E$ , Coulomb halinin aksine  $n$  ve  $l$ 'ye bağlıdır.

$H_0$  Hamiltonyeni elektron koordinatlarının yer değişiminden bağımsız olduğu için (2.36) çarpım fonksiyonundaki koordinatların yer değişimi ile bir öz fonksiyon elde edilir. Yer değiştirmiş çarpım fonksiyonları birleştirilerek antisimetrik bir fonksiyon oluşturulur:

$$\Phi(q_1, \dots, q_N) = A \prod_{i=1}^N \phi(\alpha_i; q_i) \quad (2.39)$$

Bu fonksiyon

$$\Phi(q_1, \dots, q_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \phi(\alpha_1; q_1) & \phi(\alpha_1; q_2) & \dots & \phi(\alpha_1; q_N) \\ \phi(\alpha_2; q_1) & \phi(\alpha_2; q_2) & \dots & \phi(\alpha_2; q_N) \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \phi(\alpha_N; q_1) & \phi(\alpha_N; q_2) & \dots & \phi(\alpha_N; q_N) \end{vmatrix} \quad (2.40)$$

ile verilen bir Slater determinantıdır. Bu gösterimde, toplam dalga fonksiyonu  $\Phi(q_1, \dots, q_N)$ 'nin, eğer iki elektronun  $\alpha = nlm_l m_s$  dört kuantum sayısı aynı ise, özdeş olarak yok olduğu görülür. Böylece atomun izinli halleri için iki elektron dört kuantum sayısının aynı değerine sahip olmaz. Bu, Pauli tarafından ileri sürülen dışarlama ilkesidir. Determinant  $q_i = q_j$  ise, yani aynı spinli iki elektron aynı uzay koordinatlarına sahip ise sıfır olur.

Slater determinantını oluşturan her bir spin-yörüngemsinin paritesi  $(-1)^l$  dir. Böylece Slater determinantının paritesi

$$\pi = (-1)^{l_1} (-1)^{l_2} \dots (-1)^{l_N} = (-1)^{\sum l_i} \quad (2.41)$$

dir. Parite, açısal momentum kuantum sayılarının toplamının tek veya çift oluşuna göre tek veya çifttir.

#### 2.4.2. Elektron konfigürasyonu

$H_0$  merkezi alan Hamiltonyeninin öz fonksiyonu bir Slater determinantı olarak yazılabilir. Karşılık gelen enerji  $E_0$  ise determinantta gözüken spin-yörüngemsilerin enerjilerinin toplamı (2.35) ile verilir.

Aynı değerli  $n$  ve  $l$  kuantum sayılı spin-yörüngemsilerin aynı alt tabakaya ait olduğu söylenir ve bunlara 'özdeş spin-yörüngemsiler' denir. Bir spin-yörüngemsinin enerjisi yalnızca  $n$  ve  $l$  kuantum sayılarına bağlıdır. Enerji  $E_0$ , tam olarak elektron konfigürasyonu ile belirlenir. Bir genel elektron konfigürasyonu

$$(n_1 l_1)^{w_1} (n_2 l_2)^{w_2} \dots (n_m l_m)^{w_m}, \quad N = \sum_{a=1}^m w_a \quad (2.42)$$

ile verilir. Burada  $w_1, w_2, \dots$  farklı alt tabakalardaki spin-yörüngemsilerin doluluk sayılarıdır ve karşılık gelen enerji de

$$E_0 = \sum_{a=1}^m w_a E_{n_a l_a} \quad (2.43)$$

olarak yazılır. Burada  $E_{n_a l_a}$  bir  $nl$  alt tabakasındaki spin-yörüngemsilerin enerjisini gösterir. Elektron konfigürasyonları çoğunlukla spektroskopik sembollerle gösterilir.

Pauli dışarlama ilkesine göre, her bir spin-yörüngemside yalnızca bir elektron olabileceğinden bir  $nl$  alt tabakasinda en fazla  $2(2l+1)$  elektron olabilir. Tam dolu bir alt tabakanın kapalı, kısmen dolu bir alt tabakanın da açık olduğu söylenir. (2.43)'a göre bir konfigürasyonun enerjisi her bir alt tabakanın doluluk sayıları ile verilir. Bir atom için taban konfigürasyonu, en düşük enerjiden itibaren alt tabakaları doldurmakla elde edilir. Bu, elementlerin periyodik tablosunu açıklamak için Bohr tarafından formüle edilmiştir.

Konfigürasyon kavramı basit bir yoruma sahiptir. Işıyan atomlar için, deneysel enerji seviyeleri çoğunlukla yakın ayrılmış gruplar şeklinde gözükür. Bir merkezi alan hesabı, uygun bir  $V(r)$  potansiyeli kullanılarak yapıldığında, bu grupların her birinin ortalama enerjisinin belirli bir konfigürasyonun enerjisine karşılık olduğu bulunur. Konfigürasyonun tayini düzgün bir şekilde yapılırsa, bir gruptaki hallerin sayısı konfigürasyona karşılık gelen determinantların sayısına eşit olur.

### 2.4.3. Konfigürasyon hal fonksiyonları

Merkezi alan yaklaşıklığından, yaklaşık enerji seviyeleri ve tamamen relativistik olmayan Hamiltonyenin yaklaşık öz fonksiyonları elde edilir. Genelde, Slater determinantları şeklindeki bu yaklaşık öz fonksiyonlar, toplam açıl momentum işlemcilerinin gerçek öz fonksiyonları değildirler. Aynı elektron konfigürasyonuna ait determinantların lineer birleşimi ile açıl momentum işlemcilerinin öz fonksiyonları oluşturulur. Bu şekilde elde edilen fonksiyonlar, Slater determinantlarından daha iyi bir şekilde relativistik olmayan Hamiltonyenin gerçek öz fonksiyonlarına yaklaşıır. Bu öz fonksiyonlar 'konfigürasyon hal fonksiyonları

(Configuration State Functions-CSFs)' olarak adlandırılır. Konfigürasyon hal fonksiyonları,  $\Phi(\gamma LM_L SM_S)$  veya  $|\gamma LM_L SM_S\rangle$  ile gösterilir.

#### 2.4.4. LS terimleri

Merkezi alan yaklaşığında, belirli bir konfigürasyona ait tüm Slater determinantları ve bu determinantlardan oluşturulan CSF'ler de aynı enerji seviyesine karşılık gelir. Elektron etkileşmesinin merkezi olmayan kısmı

$$-\sum_{i=1}^N V(r_i) + \sum_{i<j}^N \frac{1}{r_{ij}} \quad (2.44)$$

dikkate alındığında, toplam açısal momentum kuantum sayılarına bağlı olan farklı CSF'ler, farklı enerjilere karşılık gelecektir. Bu enerji seviyelerine 'konfigürasyonun LS terimleri' denir. Farklı CSF'lerin beklenen değerleri

$$E = \langle \Phi(\gamma LM_L SM_S) | H | \Phi(\gamma LM_L SM_S) \rangle \quad (2.45)$$

şeklinde verilir. Beklenen değer,  $M_L$  ve  $M_S$ 'den bağımsızdır ve her bir LS terimi  $(2L+1)(2S+1)$  kat dejeneredir.

LS terimleri  $M_L$  ve  $M_S$  kuantum sayılarından bağımsız olduğundan dejenerlik çoğunlukla ihmal edilir.  $M_L$  ve  $M_S$  kuantum sayılarının önemli olmadığı durumlarda CSF'ler kısaca  $\Phi(\gamma LS)$  veya  $\Phi(\gamma^{2S+1}L)$  olarak gösterilir. Burada  $L$

$$\begin{array}{l} L = 0 \ 1 \ 2 \ 3 \ 4 \ 5 \ 6 \ 7 \ \dots \\ \quad S \ P \ D \ F \ G \ H \ I \ K \ \dots \end{array} \quad (2.46)$$

şeklinde spektroskopik gösterimle verilir ve  $2S+1$  terimin çokluğu olarak adlandırılır.  $\gamma$ , ek kuantum sayılarını gösterir. Tek parite halleri için, bir 'o (odd)' üst indisi ve çift



parite halleri için bir ‘e (even)’ üst indisi,  $L$ 'yi gösteren sembolen sonra sağ üst indis olarak eklenir.

#### 2.4.5. Çok konfigürasyonlu açılımlar

Çoğu durumlarda, CSF'ler tam Hamiltonyenin gerçek  $\psi$  öz fonksiyonlarına sürpriz bir şekilde iyi bir yaklaşıklık. Daha iyi yaklaşıklıklar CSF'lerin lineer birleşimi olarak elde edilir:

$$\Psi(\gamma LS) = \sum_{i=1}^M c_i \Phi(\gamma_i LS) \quad (2.47)$$

Gerçek öz fonksiyon genellikle açılımdaki baskın CSF ile aynı şekilde kodlanır. Elde edilen yaklaşık öz fonksiyonlar için bu çok konfigürasyon yaklaşıklığındaki zorluk, uygun merkezi alan potansiyeli  $U(r)$ 'nin seçiminde yatar. Bu problem büyük ölçüde, spin-yörüngemeleri belirlemek yerine değişim yöntemi uygulandığında ortadan kalkar.

#### 2.5. Varyasyon (Değişim) Yöntemi

Schrödinger denklemini çözmek için varyasyon (değişim) yöntemleri öz değer problemlerinin yeniden formüle edilmesine bağlıdır. Bağ halleri için Schrödinger denkleminin çözümü  $\psi$  fonksiyonlarını bulmaya eş değerdir. Enerji fonksiyoneli

$$\mathcal{E}(\psi) = \frac{\langle \psi | H | \psi \rangle}{\langle \psi | \psi \rangle} \quad (2.48)$$

sınır şartlarında  $\psi$ 'deki  $\delta\psi$  değişimlerine göre birinci mertebeden kararlıdır. Sınır şartlarına ek olarak, değişimin beklenen değerinin integrallenebilir olması gerekir. İki problemin özdeş olduğunu göstermek için,  $\mathcal{E}$ 'nin  $\delta\mathcal{E}$  değişiminin hesaplanması

$$\mathcal{E}(\psi + \delta\psi) - \mathcal{E}(\psi) = \delta\mathcal{E} + O((\delta\psi)^2) \quad (2.49)$$

tanımı ile verilir. (2.48) ifadesini kullanılarak ve sadece  $\delta\psi$  'nin birinci mertebeden terimlerinin  $\langle\psi|\psi\rangle$  ile çarpımı alındığında

$$\begin{aligned}\delta\mathcal{E}\langle\psi|\psi\rangle &= \langle\delta\psi|H - \mathcal{E}(\psi)|\psi\rangle + \langle\psi|H - \mathcal{E}(\psi)|\delta\psi\rangle \\ &= 2\langle\delta\psi|H - \mathcal{E}(\psi)|\psi\rangle\end{aligned}\quad (2.50)$$

elde edilir. Burada sonuncu eşitlik, bağ halleri için  $H$  'nin hermityen olması gerçeğini ortaya çıkarır.  $\mathcal{E}(\psi)$  kararlı ise  $\delta\mathcal{E}$  değişimi sıfır olur ve

$$\langle\delta\psi|H - \mathcal{E}(\psi)|\psi\rangle = 0 \quad (2.51)$$

elde edilir. Bu

$$(H - \mathcal{E}(\psi))|\psi\rangle = 0 \quad (2.52)$$

eşitliğini verir. Tersine,  $\psi$   $H$  'nin bir öz fonksiyonu ise,  $\delta\mathcal{E} = 0$  ve  $\mathcal{E}(\psi)$  normalleşme zorunluluğu altında kararlıdır.

(2.48) enerji fonksiyoneli, normalleşmemiş  $\psi$  fonksiyonları cinsinden tanımlanır. Çoğu durumlarda, değişimleri normalleşmiş fonksiyonlar uzayına kısıtlamak uygundur:

$$\langle\psi|\psi\rangle = \langle\psi + \delta\psi|\psi + \delta\psi\rangle = 1 \quad (2.53)$$

Bu değişim probleminin çözümü,  $\psi$  normalleşme zorunluluğu altında optimizasyon problemi için bir çözüm ise, sınır şartlarını sağlayan  $\psi$  'deki tüm  $\delta\psi$  değişimlerine göre birinci mertebeden kararlı olan

$$F(\psi) = \mathcal{E}(\psi) + \lambda\langle\psi|\psi\rangle \quad (2.54)$$

gibi bir fonksiyoneli sağlayacak şekilde bir  $\lambda$  ‘Lagrange Çarpanı’ ortaya çıkar.

### 2.5.1. Yaklaşık değişim (varyasyon) çözümleri

(2.54) değişim probleminin tam olarak çözülemeyeceği açıktır. Onun yerine yaklaşık çözümler elde edilir. Bunu yapmanın bir yolu bir dizi  $\alpha = (\alpha_1, \alpha_2, \dots, \alpha_n)$  parametrelerine bağlı  $\psi_v$  değişim fonksiyonunu seçmektir:

$$\psi_v = \psi_v(\alpha; q_1, \dots, q_N) \quad (2.55)$$

Bu parametreler, parametreler değişimine göre

$$F(\alpha) = \mathcal{E}(\psi_v) + \lambda \langle \psi_v | \psi_v \rangle \quad (2.56)$$

fonksiyonelinin kararlılık şartından belirlenir. Bu şartlar,  $\langle \psi_v | \psi_v \rangle = 1$  olacak şekilde,  $\lambda$  ile

$$\frac{\partial F(\alpha)}{\partial \alpha_i} = 0, \quad i = 1, \dots, n \quad (2.57)$$

olmasına götürür. Bu lineer olmamasına rağmen bilgisayarda çözülebilen sonlu bir problemdir ve  $\psi_v$  ve  $\mathcal{E}(\psi_v)$  sonucu, değişim fonksiyonu ile elde edilen fonksiyon uzayındaki gerçek öz fonksiyon ve öz değerli en iyi tahminleri gösterir. Değişim fonksiyonu gerçek öz fonksiyon gibi aynı pariteye ve açısız simetriye sahip olmalıdır. Ayrıca, değişim fonksiyonu esnek olmalı ve gerçek öz fonksiyonun doğru (gerçek) özelliklerini içermelidir.

(2.53) normalleşme şartına ek olarak, değişim parametrelerinin çoğunlukla bir dizi başka kısıtlamaları vardır. Bu kısıtlamalar genellikle

$$C_i(\alpha) = 0, \quad i = 1, \dots, m \quad (2.58)$$

olarak yazılır. Burada  $C_i$  kısıtlama fonksiyonları olarak adlandırılır. Bu durumda Lagrange çarpanları, kısıtlamaların her biri hakkında bilgi taşır ve problem, izinli değişimlere göre kararlı

$$F(\alpha) = \mathcal{E}(\psi_v) + \sum_{i=1}^m \lambda_i C_i(\alpha) \quad (2.59)$$

fonksiyoneli ortaya çıkaran parametreleri bulmaktır. Lagrange çarpanları kararlı çözümün tüm kısıtlamalarını sağlayacak şekilde olmalıdır.

### 2.5.2. Matris öz değer problemi

Basit fakat çok önemli değişim fonksiyonu

$$\Psi(\gamma LS) = \sum_{i=1}^M c_i \Phi(\gamma_i LS) \quad (2.60)$$

açılımı ile verilir. Burada  $\Phi(\gamma_i LS)$  konfigürasyon hal fonksiyonlarının bilindiği kabul edilir ve yalnızca  $c_i$  katsayılarının belirlenmesi gerekir. Çoğunlukla, CSF'ler ortonormaldir. Normalleşme şartı kısaca,

$$\langle \Psi | \Psi \rangle = \sum_{i=1}^M c_i^2 = 1 \quad (2.61)$$

olur. Bu ifade (2.56)'da yerine yazılırsa ve katsayılardaki değişimlere göre kararlı olacak şekilde fonksiyon aranır

$$\mathbf{H}\mathbf{c} = -\lambda\mathbf{c} \quad (2.62)$$

denklemleri ortaya çıkar. Burada  $\mathbf{H}$

$$H_{ij} = \langle \Phi(\gamma_i LS) | H | \Phi(\gamma_j LS) \rangle \quad (2.63)$$

elemanlı Hamiltonyen matrisidir ve  $c = (c_1, \dots, c_M)^t$  açılım katsayılarının sütun vektörüdür. Yalnızca  $-\lambda$ ,  $H$ 'nin bir öz değeri olduğunda normalleşmiş bir çözüm ortaya çıkar. Böylece kısıtlanmış değişim problemi bir matris öz değer problemini verir. Hamiltonyen matrisi hermityen olduğundan, öz değer denkleminde karşılık gelen

$$-\lambda_1 \leq \dots \leq -\lambda_k \leq \dots \leq -\lambda_M \quad (2.64)$$

gerçek öz değerle  $M$  tane

$$c_k = (c_{1k}, \dots, c_{Mk})^t, \quad c_k^t c_l = \delta_{kl} \quad (2.65)$$

ortonormal çözümlere sahiptir. Bu  $M$  çözümlerinin dışında, bir veya birkaç tane gerçek dalga fonksiyonlarına göre iyi yaklaşıklıklar vardır. Farklı çözümler için  $\mathcal{E}(\Psi)$  değişim enerjileri, matris öz değerlerini elde etmeye eşdeğerdir. Bunun kolaylıkla  $-\lambda$ 'ya eşit olduğu gösterilebilir. Normalleşme kısıtlaması ile elde edilen Lagrange çarpanı çoğunlukla  $E$  ile gösterilir:

$$\mathcal{E}(\Psi) = E \quad (2.66)$$

Yaklaşık dalga fonksiyonlarının elde edildiği bu yöntem 'konfigürasyon etkileşme yöntemi' olarak adlandırılır.

### 2.5.3. Hartree-Fock problemi

Merkezi alan yaklaşıklığına göre her bir elektron aynı  $(-Z/r) + V(r)$  potansiyelinde hareket ettiği için  $V(r)$ 'nin seçimi önemlidir. Hartree, her bir elektronun kendi potansiyeline sahip olduğunu ileri sürmüştür. Bir  $nl$  elektronu için potansiyel, sistemdeki diğer elektronların küresel olarak ortalama yük dağılımından (veya elektron bulutundan) belirlenir. Bu kabullenimden Hartree, Hartree denklemleri olarak bilinen denklemleri türetti. Bunlar bir elektronun bir diğerine bağlı yük dağılımı şeklinde katlı radyal denklemlerdir. Hartree bu denklemlerin 'öz uyumlu

alan' denilen tekrarlamalı bir yöntem ile çözülebileceğini önermiştir. Hartree dalga denklemi, radyal fonksiyonların çarpımı olan küresel simetrik bir dalga fonksiyonu verir. Fock, bu denklemlerin Pauli dışarlama ilkesini sağlamadığına dikkat çekmiştir. Basit sistemleri ele alarak, bir tek determinant ve değişim prensibini uygulayarak, 'değiş-tokuş terimleri' denilen antisimetriklikten ortaya çıkan bazı ek terimler hariç Hartree denklemlerine benzer denklemler türetmiştir.

Atom fiziğinde, çok-elektronlu sistemler için değişim dalga fonksiyonu bir  $\Psi = \Phi(\gamma LS)$  konfigürasyon hal fonksiyonu şeklinde seçilir. Buradaki radyal dalga fonksiyonları belli değildir ve değişimlere göre kararlılık şartı Hartree-Fock denklemlerine götürür. Değişim fonksiyonu yerine,

$$\Psi(\gamma LS) = \sum_{i=1}^M c_i \Phi_i(\gamma_i LS) \quad (2.67)$$

çok konfigürasyonlu açılım seçilirse, radyal fonksiyonlardaki değişimlere göre kararlılık şartı Hartree-Fock denklemlerine benzer diferansiyel denklemler takımına götürür. Diferansiyel denklemler, karışım (açılım) katsayılarının değişiminden ortaya çıkan matris öz değer denkleminde eşlenir ve bu iki yöntem eş zamanlı olarak çözülür. Bu değişim fonksiyonunu temel alan yöntem, 'çok konfigürasyonlu Hartree-Fock yöntemi' olarak bilinir.

#### 2.5.4. Çok-elektronlu atomlarda korelasyon

Hartree-Fock yöntemi pek çok atomik özelliğin oldukça iyi tahminlerini verir. Fakat, dikkatli analiz yapıldığında, sistematik farklılıklar gözlenebilir. Gözlenen veriler relativistik etkiler, sonlu kütle ve çekirdek hacmi gibi diğer etkileri içerir ve ışılan atomlar için küçüktürler. Böyle sistemler için farklılığın en büyük kaynağı, Hartree-Fock çözümünün Schrödinger denkleminin gerçek çözümüne bir yaklaşıklık olması gerçeğinden ve elektronların hareketindeki korelasyon fikrinin ihmalinden ortaya çıkar. Hartree-Fock yönteminde, her bir elektronun diğer elektronlar tarafından belirlenen bir alanda bağımsız olarak hareket ettiği kabul edilir. Bu nedenle enerjideki hata Löwdin tarafından 'korelasyon enerjisi' olarak tanımlanır:

$$E^{Kor} = E^{Tam} - E^{HF} \quad (2.68)$$

Burada  $E^{Tam}$ , gözlenen enerji değildir. Bu, bir dizi kabullenimleri esas alan Schrödinger denkleminin gerçek çözümüdür ve  $E^{HF}$  Hartree-Fock enerjisidir.

## 2.6. Hartree-Fock Yaklaşıklığı

Hartree-Fock yöntemi yaklaşık toplam dalga fonksiyonunu elde etmek amacı ile üç kısımdan oluşmaktadır. Birinci olarak, dalga fonksiyonu için bir fonksiyonel şekil seçilir. Daha sonra belirlenecek olan kesin fonksiyonlar cinsinden tanımlanır. Son olarak; toplam enerji için ifade bu fonksiyonların çözümleri toplam enerjiyi kararlı yapacak olan denklemleri üretir.

Ancak, Hartree-Fock yaklaşımları olabilmesi için basit varyasyonel yaklaşımlardan daha çok, temel Hartree-Fock kabullenimleri denilen kesin kriterler sağlamalıdır. Şimdi,  $\Psi$ 'nin Hartree-Fock yaklaşımlarında belirli sınıflara ait olsun. Bu denklem (2.1)'in incelenmesi ile ortaya çıkmış aşağıdaki özelliklere sahip olması gerekir.

### 2.6.1. Antisimetriklik

Denklem (2.2)'de tanımlandığı gibi Hamiltonyen operatörü her bir elektronun üç uzay koordinatını içerir. Bir elektron aynı zamanda bir iç moment ile de tanımlanır veya spin gerçekte farklı duruma karşılık gelir. Böylece dördüncü bir koordinat belirlenmeli ve spin koordinatı olarak adlandırılmalıdır.  $\sigma$  ile gösterdiğimiz koordinatın en uygun şekli elektronun kendi etrafında dönmesidir.  $\sigma$  için iki mümkün değer  $m_s = 1/2$  ve  $-1/2$  spin kuantum sayılarıdır. Bu iki farklı spin halleri çoğunlukla sırasıyla “ $\alpha$ , spin yukarı” veya “ $\beta$ , spin aşağı” halleri olarak adlandırılır.

Enerji üzerindeki spinin etkisi “spin-yörünge etkileşimi” olarak adlandırılır. Bu etki Hamiltonyen denkleminde olduğu gibi ihmal edildiği zaman dalga fonksiyonu (çoklu bir elektron sistemi için) uzay ve spin parçacıkları olmak üzere ayrılır.

Hamilton denklemi herhangi iki elektronun koordinatlarının yer değişimi dikkate alındığında simetriktir, öyle ki bir elektronun dört koordinatı başka bir elektronun koordinatları ile yer değiştirdiği takdirde bile Hamilton denkleminde değişiklik gözlenmemektedir. Böylelikle, (2.1) denkleminin sonuçları simetrik, antisimetrik veya muhtemelen lineer kombinasyonlu simetrik veya antisimetrik fonksiyonlardır. Halbuki tüm elektron çiftlerinin değişimlerinde antisimetrik olduğu gözlenen durum budur.

$P_{ij}$ , çok elektronlu dalga fonksiyonuna uygulandığı zaman  $i$  elektronunun dört koordinatı  $j$  elektronunkileriyle yer değiştiren bir operatör olsun. Sonrasında fiziksel anlamda önemli çözümleri (2.1) denkleminin her biri için

$$P_{ij}\psi = -\psi \quad (2.69)$$

için olandır (tüm  $i, j \leq N$  ( $i \neq j$ )). Bunlar antisimetrik şartı olarak adlandırılır.

### 2.6.2. Spin-yörüngemsilerin çarpımı

Çözümü verilecek olan bir  $H$  ile yaklaşık bir toplam dalga fonksiyonunun dalga denklemi Hamilton denkleminin yerine koyularak elde edilebilir: Denklem (2.33)'de olduğu gibi diğer elektronlarla etkileşimdeki etkinin bir tekli parçacık potansiyeli ile yer değiştirdiğini farz edelim;

$$\hat{H}\Phi = \hat{E}\Phi \quad (2.70)$$

Sonra  $\Phi$ ,  $\psi$ 'ye bir yaklaşıklık olacaktır. Fakat  $\Phi$  ayrıştırılabilir. Artık,

$$\Phi = \phi(1) \cdot \phi(2) \dots \phi(i) \dots \phi(N) \quad (2.71)$$

dir. Burada  $\phi(i)$ ,  $i$ . elektron için bir-elektron dalga fonksiyonudur. Bunu dalga denkleminde yerine yazarak



$$\left[ -\frac{1}{2} \nabla_i^2 - \frac{Z}{r_i} + V(r_i) \right] \phi(i) = E(i) \phi(i) \quad (2.72)$$

bulunur ki bu da merkezi alandaki bir parçacık için dalga denklemdir. Hidrojen denklemlerinde olduğu gibi küresel koordinatlarda yukarıdaki denklem daha da ileriye giderek radyal, açısal ve spin kısımlarına ayrılır. Aslında,

$$\phi(r, \theta, \varphi, \sigma) = \left( \frac{1}{r} \right) P(r) Y_{l, m_l}(\theta, \varphi) \chi_{m_s} \quad (2.73)$$

dır. Burada  $Y_{l, m_l}(\theta, \varphi)$ 'nin küresel harmonik ve  $\chi_{m_s}$ 'nin ise spin fonksiyonudur. Radyal fonksiyon  $P(r)$ ,  $P(0) = P(\infty) = 0$  sınır şartları ile birlikte radyal Schrödinger denklemini çözümü

$$\left[ \frac{d^2}{dr^2} + \frac{2Z}{r} - 2V(r) - \frac{l(l+1)}{r^2} - \varepsilon \right] P(r) = 0, \quad \varepsilon = -2E_i \quad (2.74)$$

olarak karşımıza çıkar. Bu bir öz değerleri ve öz fonksiyonları sonsuz muhtemel sayıda olan, Sturm-Liouville sınır değer problemidir. Bunları sırasıyla  $\varepsilon_{n_l}$  ve  $P(n_l; r)$  diye ifade edilebilir.  $n$  tamsayısı çözümleri sıraya koyar. Öyle ki  $n=l+1$  en düşük öz değerine karşılıktır.  $n=l+2$  sonrasına vs. ve  $n=l+1$  için öz fonksiyonu düğümsüzdür (yani 0 değerine sahip değildir), aynı şekilde  $n=l+2$  için 1 düğüme sahiptir ve aynı şekilde devam eder. Bu tamsayı  $n$ , hidrojen denkleminde ait olan baş kuantum sayısına benzer rolü üstlenir. Sonuç olarak bir elektron fonksiyonları tamamıyla dört kuantum sayısı  $\{n, l, m_l, m_s\}$  ile ifade edilir. Bu fonksiyonlara “spin-yörüngemeleri” denir.

$N$  adet kuantum sayısına  $\{n_j, l_j, m_{l_j}, m_{s_j}\}$  takımına ve  $\phi_j(i)$ ,  $j$ . elektronun uzay ve spin koordinatları cinsinden kuantum sayılarının  $j$  inci takımı için geçerli yörünge olsun:  $r_i, \theta_i, \varphi_i, \sigma_i$ . Bu durumda

$$\Phi = \phi_1(1)\phi_2(2)\dots\phi_N(N) \quad (2.75)$$

ayrılabilir problemin bir çözümü olabilir; fakat anti-simetri koşullarını sağlamaz. Bununla birlikte, koordinat değişimi bakımından  $\hat{H}$  da simetrik olduğundan, aynı enerjiyle koordinatların herhangi bir permütasyonu da bir çözüm olabilir. Sonuç olarak, antisimetrisleşme operatörü  $A$  bir antisimetrik fonksiyon elde etmek için uygulanabilir.

$$\Phi = A\{\phi_1(1)\phi_2(2)\dots\phi_N(N)\} \quad (2.76)$$

$$= \left(\frac{1}{N!}\right)^{1/2} \sum_{\wp} (-1)^p \wp\{\phi_1(1)\phi_2(2)\dots\phi_N(N)\} \quad (2.77)$$

burada,  $\lambda$  elektronların koordinatlarını değiştiren bir operatör,  $p$  permütasyonun paritesidir ve toplam, olası tüm  $N!$  permütasyonlar üzerindedir. (2.40)'daki determinant şeklinde gösterilir. Bu gösterim, bir spin yörüngemileri kümesi için "Slater determinanti" olarak adlandırılır.

Bu yaklaşımda, antisimetri koşulunu sağladığını ve Pauli dışarlama prensibini içerdiğini görmek kolaydır. Eğer orbitalleri tanımlayan dört kuantum sayısından oluşan herhangi iki takım özdeş ise, determinantın bu iki satırı da özdeş ve  $\Phi = 0$  olacaktır.

Yaklaşık çok-elektronlu dalga fonksiyonlarını tanımlama konusunda bu yaklaşımın güçlüğü, uygun bir tek elektron potansiyeli  $V(r)$  seçmekte yatar. Hartree-Fock yöntemi, aşağıdaki basit gereklilikle bu problemden kaçınmaktadır.  $\Psi$ , (2.4)'deki şekilde  $N$  spin yörüngemilerin çarpımının toplamından oluşmalıdır. Burada, iki defa diferansiyeli alınabilen, karesi integre edilebilir fonksiyon olması haricinde, radyal fonksiyonun kesin formu ilk kademedede belirlenmez.

Yörünge kuantum sayıları üzerinde  $P(nl\dots;r)$  bağımlılığı bir Hartree-Fock yaklaşımından diğerine değişiklik gösterir.  $nl$  notasyonu, ek kuantum sayılarının dahil edilebileceğini belirtmek için kullanılmaktadır. Radyal bağımlılık konusunda

herhangi bir şüphe mevcut olmadığında,  $P(nl;r)$  basit olarak  $P_{nl}$  şeklinde gösterilecektir.

Yukarıdaki iki koşula ilave olarak, Hartree-Fock yaklaşımının temel gerekeşi olmamakla birlikte, atomik hesaplamalarda genellikle aşağıdaki varsayımlara gereksinim duyulur.

### 2.6.3. Ortogonallik

$l$ 'nin verilen bir değeri için radyal fonksiyonların tamamı aynı radyal denklemin öz fonksiyonları olduğu sürece, bunlar ortogonal olacaktır. Bununla birlikte, Hartree-Fock koşulları bu kısıtlamayı zorunlu kılmaz. Bunun yerine, genellikle aşağıdaki koşulu arar:

Spin-yörüngemileri ortogonal bir takım oluşturmalıdır. Yani

$$\int \Phi_{n,l,ml,ms}(1)\Phi_{n'l'm'_l m'_s}(1)d\tau_1 = \delta_{nn'}\delta_{ll'}\delta_{m_l m'_l}\delta_{m_s m'_s} \quad (2.78)$$

dır. Burada  $d\tau_1$ , bir elektronun uzay koordinatları üzerinden integrasyonu ve spin koordinatları üzerinden toplamını gösterir.

Burada  $\delta_{ij}$  Kronecker delta fonksiyonu

$$\left. \begin{aligned} \delta_{ij} &= 0, & i &\neq j \\ &= 1, & i &= j \end{aligned} \right\} \quad (2.79)$$

olarak tanımlanır.

### 2.6.4. Açısız momentum operatörleri

Hamiltonyen spinden bağımsız olduğu için, toplam spin açısız momentum operatörleri  $S^2$  ve  $S_z$ 'nin Hamiltonyen ile değişmesi açıktır. Bununla birlikte,  $L^2$  ve  $L_z$

toplam açısal momentum operatörlerinin  $\mathbf{H}$  ile sıra değiştirdiği gösterilebilir. Bu (2.1) denkleminin tam çözümünün öz fonksiyonu olduğuna işaret eder.

$\Psi$ , toplam açısal momentum operatörleri  $L^2$ ,  $L_z$ 'nin ve aynı zamanda toplam spin operatörleri  $S^2$  ve  $S_z$ 'nin bir öz fonksiyonu olmalıdır. Yani (2.9, 2.10, 2.11, 2.12) denklemlerinde verildiği gibi ortogonalite varsayımı, enerji ifadesinin türetilmesi için son derece yararlıdır ve açısal momentum operatörleri halin daha doğru şekilde belirlenmesine olanak verir. Ortogonalite ve açısal momentum operatörlerini sağlayan fonksiyonlar, bir tek Slater determinantından ziyade, aynı  $nl$  kuantum sayılı, fakat farklı  $m_l$  ve  $m_s$  değerleri Slater determinantlarının lineer kombinasyonlarıdır.

Toplam açısal operatörüne karşılık gelen fonksiyonlar aynı zamanda açısal momentum durumlarının çiftlenimleri yoluyla da elde edilebilir.  $\mathbf{J}$ , toplam açısal momentum operatörünü veya toplam spin operatörünü temsil etsin. Bu durumda  $\mathbf{J}$ , bir açısal momentum operatörünün tüm genel sıra değiştirme bağıntılarını sağlar ve bu şekilde ifade edilir. Yaygın Dirac notasyonunda,  $|JM\rangle$

$$\mathbf{J}^2 |JM\rangle = J(J+1)|JM\rangle \quad (2.80)$$

ve

$$\mathbf{J}_z |JM\rangle = M|JM\rangle \quad (2.81)$$

$\mathbf{J}^2$  ve  $\mathbf{J}_z$ 'nin bir öz fonksiyonudur.

Şimdi,  $|j_1 m_1\rangle$  ve  $|j_2 m_2\rangle$ 'nin açısal momentum operatörünün iki tek-elektron öz fonksiyonu olduğunu ve  $|j_1 m_1 j_2 m_2 JM\rangle \equiv |JM\rangle$ 'nin, iki-elektron öz fonksiyon olduğunu varsayalım. Bu durumda

$$|j_1 m_1 j_2 m_2 JM\rangle = \sum_{m_1} \sum_{m_2} (j_1 m_1, j_2 m_2 | JM) |j_1 m_1\rangle |j_2 m_2\rangle \quad (2.82)$$

dir. Burada, açılım katsayıları  $(j_1 m_1 j_2 m_2 | JM)$  Clebsch-Gordan (CG) veya vektör çiftlenim (VC) katsayıları olarak bilinir. Daha sonra, elde edilen değere üçüncü bir elektron eklenir. Genel olarak, son durum açısız momentumların bağlanma düzenine bağlıdır. Çiftlenim sonucunda, ilk durum  $J'M'$  ve son durum  $JM$  olsun. Bu çiftlenim düzeni,  $|j_1 m_1 j_2 m_2 (J'M') j_3 m_3 JM\rangle$  notasyonu ile gösterilir.

Orbital ve spin açısız momentumları için çeşitli eşleşmeler veya çiftlenimler mümkündür.  $LSM$  durumunda, orbital açısız momentumları ve spin açısız momentumları her biri ayrı olarak bağlanmak suretiyle  $LM_L$  ve  $SM_S$  durumlarını verirler. Russel-Saunders çiftlenim modelinde (veya  $LSJ$  modelinde), elde edilen orbital ve spin durumları aynı zamanda son hali oluşturmak üzere eşleştirilirler. Bu durum, spin-yörünge etkileşimi hesaba dahil edileceği zaman önemlidir.

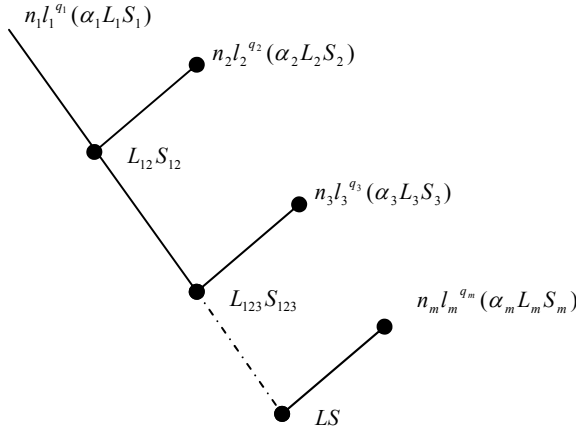
Bahsedilen çiftlenim yöntemi,  $L^2$ ,  $L_z$ ,  $S^2$ ,  $S_z$  operatörlerinin öz fonksiyonlarını üretir; fakat hem ortogonalite hem de açısız momentum operatörleri koşulunu sağlayan bir toplam dalga fonksiyonu elde edilmeden önce bir anti-simetri operatörü uygulanmalıdır. Eşdeğerli elektronların eklenmesinde, sadece belirli  $LS$  değerlerine izin verilir. Aynı zamanda, bir hali tam olarak tanımlamak için ilave kuantum sayıları gerekebilir. Racah, eşdeğerli elektronların çeşitli  $LS$  terimlerini ayırt etmek için yeterli olan bir üstünlük numarası fikrini ileri sürmüştür, fakat  $f$  elektronları için ilave kuantum sayıları gereklidir. Bir eşdeğerli elektronlar grubunun çiftlenimli durumu aşağıdaki şekilde gösterilsin:

$$nl^q(\alpha LS) \quad (2.83)$$

Burada,  $\alpha$  aynı  $LS$  terimini ayırt etmek için gereken ek herhangi kuantum sayısıdır. Kompleks bir atom, belirli bir düzende birbirine bağlanan böyle özdeş elektronlar grubundan oluşur. Soldan sağa bir eşleşmeyi göstermek için aşağıdaki notasyon kullanılacaktır:

$$n_1 l_1^{q_1} (\alpha_1 L_1 S_1) n_2 l_2^{q_2} (\alpha_2 L_2 S_2) L_{12} S_{12} \times n_3 l_3^{q_3} (\alpha_3 L_3 S_3) L_{123} S_{123} \dots n_m l_m^{q_m} (\alpha_m L_m S_m) LS \quad (2.90)$$

Bu, Şekil (2.1)'de verilmektedir. Belirli bir çiftlenim tarzına sahip konfigürasyonu bir konfigürasyon hali olarak adlandırılır.



Şekil 2.1 Bir konfigürasyon durumu için alt tabakaların çiftlenimleri

## 2.7. Çeşitli Hartree – Fock Yaklaşıklıkları

$(n_1 l_1)^{q_1} (n_2 l_2)^{q_2} \dots (n_m l_m)^{q_m}$  tek konfigürasyonu oluşturan  $\Psi$  'den elde edilen konfigürasyonlar için değişik Hartree-Fock yöntemleri oluşturulabilir. Bu yöntemler, esas olarak radyal fonksiyonun orbital kuantum sayılarına bağımlılığı konusunda değişiklik gösterir.

### 2.7.1. $P(nl\dots;r) = P(nl;r)$

Bu durumda, radyal fonksiyon sadece  $(nl)$  kuantum sayılarına bağlıdır. Toplam dalga fonksiyonu konfigürasyon için tekli bir Slater determinanı şeklinde kabul edilir.

Burada, yaklaşıklıktan tekli-determinant Hartree-Fock (Single Determinant Hartree-Fock - SDHF) yöntemi olarak bahsedilmektedir; fakat genellikle basitçe Hartree-Fock yöntemi olarak adlandırılır.

Daha önce bahsedildiği gibi, tek bir determinant, genel olarak determinantların lineer bir kombinasyonunu gerektiren açısal momentum operatörleri koşulunu karşılamayabilir.  $L^2$  ve  $S^2$ 'nin bir öz fonksiyonunu  $\Phi(\gamma LS)$  ile gösterelim. Burada  $\gamma$ ,

konfigürasyonu, çiftlenim modelini ve belirli bir  $LS$  terimini belirtmek için gereken başka herhangi bir kuantum sayısını temsil etmektedir.  $\Phi(\gamma LS)$  fonksiyonları, atom teorisinde özel bir rol oynar ve konfigürasyon hal fonksiyonları (Configuration State Functions, CSF) olarak adlandırılırlar. Tek-konfigürasyonlu Hartree-Fock yöntemi (bu genellikle Hartree-Fock ( $HF$ ) yöntemi olarak anılmaktadır), mutlak çözüm  $\psi(\gamma LS)$  için yaklaşık  $\Psi(\gamma LS)$  alarak,

$$\psi(\gamma LS) \sim \Psi(\gamma LS) \equiv \Phi(\gamma LS) \quad (2.84)$$

şeklinde tek-konfigürasyon hal fonksiyonu olduğunu varsayar. Yine, özdeş elektronlar için tüm radyal fonksiyonların aynı olduğu kabul edilir.

Çeşitli Hartree-Fock yöntemleri mevcuttur. Örneğin, radyal fonksiyonların ortogonal olma gerekliliği kaldırabilir, yani

$$\int_0^{\infty} P(nl; r)P(n'l; r)dr = 0, \quad n \neq n' \quad (2.85)$$

dır. Bu yaklaşım, Ortogonal olmayan Hartree-Fock (Nonorthogonal Hartree-Fock -  $NHF$ ) olarak adlandırılır. Benzer bir diğer yöntem olan Genişletilmiş Hartree-Fock (Extended Hartree-Fock -  $EHF$ ) veya Açık-Tabaka Yöntemidir. Bu yaklaşımda, özdeş elektronlar tamamen farklıymış gibi değerlendirilir ve bu nedenle Açık-Tabaka terimi kullanılır. Radyal fonksiyonların sayısı bu durumda elektronların sayısına eşittir. İki farklı radyal fonksiyon aynı  $(nl)$  kuantum sayılarıyla ilişkilendirilebileceğinden, Ortogonal olmayan Hartree-Fock yönteminde olduğu gibi ortogonalite şartından vazgeçilmelidir. Aslında, Genişletilmiş Hartree-Fock ( $EHF$ ) yöntemi, Ortogonal olmayan Hartree-Fock Yönteminin ( $NHF$ ) özel bir durumudur. Örneğin,  $1s^2 2s^2 S$  için bir Genişletilmiş Hartree-Fock ( $EHF$ ) yaklaşımı,  $nsn's(^1S)n''s^2S$  için ortogonal olmayan yaklaşımla aynıdır (fakat  $1s$  tipinin  $P(ns; r)$  ve  $P(n's; r)$ 'i ve  $2s$  tipinin  $P(n''s; r)$ 'si ile gösterilir. Hartree-Fock yönteminde olduğu gibi, hem ortogonal olmayan hem de genişletilmiş HF yöntemlerinde toplam dalga fonksiyonu,  $L^2$  ve  $S^2$ 'nin bir öz fonksiyonudur.

### 2.7.2. $P(nl...;r) \equiv P(nlm_s;r)$

Burada, radyal fonksiyon aynı zamanda spin bileşenine bağlıdır ve bu tekli determinant yaklaşımı olarak kabul edilir. Bu, Spin Kutuplanmış Hartree-Fock (Spin Polarized Hartree-Fock, *SPHF*) veya Spin-Kısıtlanmamış Hartree-Fock (Spin Unrestricted Hartree-Fock, *SUHF*) yöntemidir.

### 2.7.3. $P(nl...;r) = P(nlm_l m_s;r)$

Radyal fonksiyon tüm yörünge kuantum sayılarına bağlıdır. Bu, yine bir tek determinant yaklaşımında geleneksel olduğu gibi, Kısıtlanmamış Hartree-Fock (*UHF*) yöntemidir. *SUHF* ve *UHF* nun her ikisinde de, radyal fonksiyonlar belirlendikten sonra  $L^2$  ve  $S^2$  nin öz fonksiyonlarını elde etmek için yaklaşık izdüşüm operatörleri uygulanabilir.

Yukarıda bahsedilen terminoloji literatürde kesinlikle standart değildir. Özellikle *SUHF*, *UHF* ve *EHF* yöntemleri arasında karmaşa vardır.  $m_s$  ve  $m_l$  üzerine kısıtlama getirilir. *UHF* yöntemi, yörünge  $m_l$  ve  $m_s$  kuantum sayılarına karşı gelen bir  $nl$  verildiğinde radyal fonksiyonların kısıtlamasını yavaşlatır. Fakat pratikte genelde sadece  $m_s$  bağımlılığı kısıtlı değildir ve bu yaklaşım Spin-Kısıtlanmamış Hartree-Fock (*SUHF*) olarak anılır. İlk olarak ilgilenilen önemli bir atom durumu, Li'un temel düzeyi olmuştur. Bu atom tamamen s-elektronlarından ibaret olduğundan, yalnızca spin bağımlılığı yoktur. Sonuç olarak, bu durumda Kısıtlanmamış Hartree-Fock (*UHF*) ve Spin-Kısıtlanmamış Hartree-Fock (*SUHF*) yöntemleri özdeştir ki bu, terminoloji karışıklığına katkıda bulunmuş olabilir. Değişimden önce izdüşüm operatörleri uygulandığında, Kısıtlanmamış Hartree-Fock (*UHF*) yöntemi Genişletilmiş Hartree-Fock (*EHF*) yöntemine benzerdir.

Kısıtlanmamış orbitaller bağlamında, Hartree-Fock yöntemi bazen Kısıtlanmış Hartree-Fock (Restricted Hartree-Fock - *RHF*) yöntemi olarak anılır. Bunun aksine, Genişletilmiş Hartree-Fock (*EHF*) yönteminde elektronlar kısıtlanmaz; yani, özdeş olmak zorunda değildir.



Bu farklı yaklaşım türlerini ayırt eden önemli özellikler, genel bir durum için Tablo 2.1'de özetlenmektedir. Belirli bir durumun ekstra özellikleri bu ayrımı değişikliğe uğratabilir ve karmaşık hale getirilebilir.

Yukarıda yaklaşıklıkların her biri, konfigürasyon hal fonksiyonlarının bir lineer kombinasyonu (veya determinantların bir lineer kombinasyonu) olan çok konfigürasyon (veya çok determinant) yaklaşıklığına genişletilebilir.

Tablo 2.1  $(n_i l_i)^{q_i}$ ,  $i = 1, 2, \dots, m$ , alt tabakalı bir konfigürasyonda bulunan N-elektronlu sistem için değişik Hartree-Fock yaklaşıklıkları

Yaklaşım türü	Tek determinant	Radyal fonksiyonların sayısı	Ortogonal yörüngeler
1. HF (Aynı zamanda RHF)	Hayır	m	Evet
2. NHF	Hayır	m	Hayır
3. EHF	Hayır	N	Hayır
4. SUHF	Evet	$\sim 2m$	Evet
5. UHF	Evet	N	Evet

Özellikle, Çok Konfigürasyonlu Hartree-Fock (MultiConfiguration Hartree-Fock - MCHF) yaklaşımında

$$\Psi(\gamma LS) = \sum_i c_i \Phi(\gamma_i LS) \quad (2.86)$$

dır. Burada, sadece radyal fonksiyonlar  $P(nl\dots; r)$  varyasyonel olarak belirlenmez, aynı zamanda  $c_i$  karışım katsayıları da varyasyonel olarak bulunmalıdır. (2.86) denklemi,

$$\sum_i c_i^2 = 1 \quad (2.87)$$

ve

$$\langle \Phi(\gamma_i LS) | \Phi(\gamma_j LS) \rangle = \delta_{ij} \quad (2.88)$$

olduğunu varsayar. Sonucu koşul, çiftlenim modelleri farklı olsa bile, iki konfigürasyon aynı olduğunda bile sağlanabilir. Çiftlenim modellerinin lineer kombinasyonu ile belirli özel bir hal çok konfigürasyon yaklaşımı olarak teoride yer alır. Dolayısıyla, bu çok konfigürasyon yaklaşımları sınıfına dahil edilir.

## 2.8. Hartree – Fock Denklemleri

Toplam dalga fonksiyonu için Hartree-Fock Yaklaşımı  $\Psi(\gamma LS)$ , antisimetri ile açıl momentum operatörleri koşullarını sağlayan bir  $\Phi(\gamma LS)$  fonksiyonudur. Özellikle, radyal fonksiyonlar  $P(nl; r)$ , sadece  $(nl)$  kuantum sayılarına bağlıdır ve sonuç olarak radyal fonksiyonların sayısı özdeş elektron gruplarının sayısı ile aynıdır. Aynı zamanda, uygunluk için aşağıdaki varsayım kullanılır:

$$\left. \begin{aligned} \langle nl | n'l \rangle &= \int_0^\infty P(nl; r) P(n'l; r) dr \\ &= 0 \quad n \neq n' \end{aligned} \right\} \quad (2.89)$$

### 2.8.1. Enerji ifadesi

Diferansiyelleri alınabilir ve karelerinin integre edilebilir olması haricinde radyal fonksiyonların gerçek formu üzerinde henüz herhangi bir kısıtlama uygulanmamıştır. Fakat varyasyon koşulu

$$E = \frac{\langle \Phi | H | \Phi \rangle}{\langle \Phi | \Phi \rangle} \quad (2.90)$$

ifadesinin kararlı olmasını ve radyal fonksiyonların belirlemesini gerektirir.

Enerji için ifadeler, bilinmeyen fonksiyonlar  $P(nl; r)$  cinsinden türetilir.  $\Phi(\gamma LS)$  bir tek determinant olduğunda veya determinantlar cinsinden genişleme biliniyorsa Slater tarafından verilen basit kurallar uygulanabilir. Fakat kompleks sistemlerde göz önüne alınması gereken determinantların sayısı çok fazla olabilir ve bu, yaklaşımı pratik olmaktan çıkarabilir. Açıl momentum operatörleri teorisine dayanan Racah

cebiri, matris elemanlarının değerlendirilmesi için güçlü bir cebirsel yaklaşım sağlamaktadır.

Kompleks bir atom için, enerji ifadesi çoğu durumun LS terim değerinden bağımsız olan birçok terim içerir. Son derece yararlı olan bir kavram,  $E_{av}$  şeklinde gösterilen “konfigürasyonun ortalama enerjisi” kavramıdır. Bu kavram sadece konfigürasyona bağlıdır ve tüm fonksiyonlar normalize edildiğinde aşağıdaki şekilde verilir:

$$E_{av} = \sum_{i=1}^m q_i \left[ I(n_i l_i) + \left( \frac{q_i - 1}{2} \right) \sum_{k=0}^{2l_i} f_k(l_i, l_i) F^k(n_i l_i, n_i l_i) \right] + \sum_{i=2}^m \left\{ \sum_{j=1}^{i-1} q_i q_j \left[ F^0(n_i l_i, n_j l_j) + \sum_{k=|l_i - l_j|}^{(l_i + l_j)} g_k(l_i, l_j) G^k(n_i l_i, n_j l_j) \right] \right\} \quad (2.91)$$

Önceki denklemde  $I(nl) = I(nl, n'l)$  ifadesi burada

$$I(nl, n'l) = -\frac{1}{2} \int_0^{\infty} P(nl; r) LP(n'l; r) dr \quad (2.92)$$

dır ve  $L$  operatörü aşağıdaki şekilde tanımlanır:

$$L = \frac{d^2}{dr^2} + \frac{2Z}{r} - \frac{l(l+1)}{r^2} \quad (2.93)$$

Slater  $F^k$  ve  $G^k$  integralleri, aşağıdaki şekilde tanımlanan daha genel  $R_k$  integralinin özel durumlarıdır:

$$R^k(\alpha, \beta; \alpha', \beta') = \int_0^{\infty} \int_0^{\infty} P(\alpha; r) P(\alpha'; r) U^k(r, s) P(\beta; s) P(\beta'; s) dr ds \quad (2.94)$$

Burada

$$\begin{aligned}
 U^k(r, s) &= \frac{s^k}{r^{k+1}} & r \geq s \text{ için} \\
 &= \frac{r^k}{s^{k+1}} & r < s \text{ için}
 \end{aligned}
 \quad \left. \vphantom{\begin{aligned} U^k(r, s) &= \frac{s^k}{r^{k+1}} \\ &= \frac{r^k}{s^{k+1}} \end{aligned}} \right\} \quad (2.95)$$

şeklindedir. Bu durumda

$$F^k(nl, n'l') = R^k(nl, n'l'; nl, n'l') \quad (2.96)$$

ve

$$G^k(nl, n'l') = R^k(nl, n'l'; n'l', nl) \quad (2.97)$$

$\sum_{k=0}^{2l_i} f_k(l, l) F^k(l, l)$  toplamı, eşdeğer elektron çifti başına ortalama etkileşimi temsil eder.

$$F^0(n_i l_i, n_j l_j) + \sum_{k=|l_i - l_j|}^{(l_i + l_j)} g_k(l_i, l_j) \quad (2.98)$$

ise, eşdeğer olmayan elektron çifti başına ortalama etkileşimdir. (2.99) denkleminde, bu ortalama etkileşimler bu çiftlerin sayısıyla çarpılır.

LS terim enerjileri aşağıdaki şekilde ifade edilebilir:

$$E(LS) = E_{av} + \Delta E(LS) \quad (2.99)$$

burada,  $\Delta E(LS)$ , ortalama enerjiden sapma miktarıdır ve bazı önemli özelliklere sahiptir.

1. Konfigürasyon yalnızca bir terime izin verdiğinde  $\Delta E(LS) = 0$  olur.
2. Elektronlar ve boşluklar için sapmalar aynıdır.  $(\Delta E(l^n LS) \equiv \Delta E(l^{4l+2-n} LS))$

3. Birkaç tane tamam olmayan grup içeren konfigürasyonlar için,  $\Delta E$  bireysel tamam olmayan gruplar içerisindeki etkileşmeden ortaya çıkan sapmalar ve bu tamam olmayan gruplar arasındaki etkileşmelerden ortaya çıkan sapmaların toplamıdır.

### 2.8.2. Hartree-Fock denklemlerinin türetilmesi

Ortalama enerji, sapmalarla birleştirildiğinde toplam enerji ifadesini elde ederiz:

$$E(\gamma LS) = \sum_i \frac{q_i I(n_i l_i)}{\langle n_i l_i | n_i l_i \rangle} + \sum_{i \geq j; k} \frac{a_{ijk} F^k(n_i l_i, n_j l_j)}{\langle n_i l_i | n_i l_i \rangle \langle n_j l_j | n_j l_j \rangle} + \sum_{i > j; k} \frac{b_{ijk} G^k(n_i l_i, n_j l_j)}{\langle n_i l_i | n_i l_i \rangle \langle n_j l_j | n_j l_j \rangle} \quad (2.100)$$

Varyasyonel prensibi bu enerjinin radyal fonksiyonların her birindeki değişikliklere göre kararlı olmasını gerektirir. Genellikle varyasyonel yöntemde Lagrange çarpanlarını belirtmek gereklidir. Böyle yapıldığında radyal fonksiyonların ortogonal olmasından doğan zorluk ortadan kaldırılabilir.  $\lambda_{ij}$  çifti radyal fonksiyonlarda  $l_i = l_j$  arasında ortogonalite koşulu ile ilişkilendirilen Lagrange çarpanıdır. Lagrange çarpanına ihtiyaç duyulduğunda  $\lambda_i = \lambda$  olarak alınabilir.

Ortogonalite şartları

$$W(\gamma LS) = E(\gamma LS) + \sum_{i > j} \delta_{l_i l_j} \lambda_{ij} \frac{\langle n_i l_i | n_j l_j \rangle}{\langle n_i l_i | n_i l_i \rangle^{1/2} \langle n_j l_j | n_j l_j \rangle^{1/2}} \quad (2.101)$$

olması gereğinden dolayı varyasyonel yöntemde sokulabilir.

Özdeş elektron gruplarının taşıdığı bir sistemin toplam enerjisi  $\bar{E}(nl^{q_m})$  ile gösterilir.  $\bar{E}(nl^{q_m})$ ,  $P(nl; r)$ 'ye bağlı değildir. Bu  $P(nl; r)$ 'deki değişimlere göre açıkça karardır. Buna göre

$$\begin{aligned}
E(\gamma LS) - \bar{E}(nl^{q_{nl}}) &= \langle nl|nl \rangle^{-1} \times \left[ q_{nl} I(nl) + \sum \frac{a_{nl,nl,k} F^k(nl, nl)}{\langle nl|nl \rangle} \right] \\
&+ \sum_{n'l' \neq nl; k} \frac{a_{nl,n'l',k} F^k(nl, n'l')}{\langle n'l'|n'l' \rangle} + \sum_{n'l' \neq nl; k} \frac{b_{nl,n'l',k} G^k(nl, n'l')}{\langle n'l'|n'l' \rangle}
\end{aligned} \tag{2.102}$$

ortogonalite şartları  $W(\gamma LS)$ 'nin değişimine katkıda bulunmayan  $P(nl; r)$ 'leri içerir.  $P(nl; r)$ 'ye doğrudan bağlı fonksiyon

$$\bar{W}(nl^{q_{nl}}) = E(\gamma LS) - \bar{E}(nl^{q_{nl}}) + \sum_{n'} \lambda_{nl, n'l} \frac{\langle nl|n'l \rangle}{\langle nl|nl \rangle^{1/2} \langle n'l|n'l \rangle^{1/2}} \tag{2.103}$$

dır ve bu fonksiyon  $P(nl; r)$ 'deki değişimlere göre kararlı olmalıdır.

$F(P)$  fonksiyonlarının birinci mertebe  $\delta F$  değişimi  $\delta P$  terimlerini içerir.  $\delta P$  küçük katkılar cinsinden  $F(P+\delta P)-F(P)$ 'nin değişimini ortaya çıkarır.  $\delta P=Q$  halinde uygunluğu sağlayan bir  $\varepsilon$  parametresi tanımlanmalıdır. Sonra

$$\delta F = \left. \frac{d}{d\varepsilon} F(P + \varepsilon Q) \right|_{\varepsilon=0} = 0 \tag{2.104}$$

olduğu gösterilebilir.

Sonuç olarak;

$$\begin{aligned}
\delta I(nl) &= -\frac{1}{2} \frac{d}{d\varepsilon} \int_0^\infty [P(nl; r) + \varepsilon Q(nl; r)] \alpha [P(nl; r) + \varepsilon Q(nl; r)] dr, & \varepsilon=0 \\
&= -\frac{1}{2} \int_0^\infty Q(nl; r) L P(nl; r) dr - \frac{1}{2} \int_0^\infty P(nl; r) L Q(nl; r) dr \\
&= -\int_0^\infty Q(nl; r) L P(nl; r) dr
\end{aligned} \tag{2.105}$$

dır.  $F^k$  ve  $G^k$  integrallerinin (ve genel olarak  $R^k$  integrallerinin) birinci mertebeden varyasyonu türetmek için aşağıdaki gibi fonksiyonları belirtmek uygun olur:

$$\begin{aligned} Y^k(nl, n'l'; r) &= r \int_0^{\infty} U^k(r, s) P(nl; s) P(n'l'; s) ds \\ &= \int_0^r \left(\frac{s}{r}\right)^k P(nl; s) P(n'l'; s) ds + \int_r^{\infty} \left(\frac{r}{s}\right)^{k+1} P(nl; s) P(n'l'; s) ds \end{aligned} \quad (2.106)$$

Sonra;

$$F^k(nl, n'l') = \int_0^{\infty} P^2(nl; r) \left(\frac{1}{r}\right) Y^k(n'l', n'l'; r) dr \quad (2.107)$$

ve de  $F^k$ 'nin tanımındaki integrasyonun sırası ters çevrilebildiği için

$$F^k(nl, n'l') = \int_0^{\infty} P^2(n'l'; s) \left(\frac{1}{s}\right) Y^k(nl, nl; s) ds \quad (2.108)$$

yazılabilir. Benzer şekilde;

$$G^k(nl, n'l') = \int_0^{\infty} P(nl; r) P(n'l'; r) \left(\frac{1}{r}\right) Y^k(nl, n'l'; r) dr \quad (2.109)$$

dır. Buradan

$$\delta F^k(nl, n'l') = 2(1 + \delta_{nl, n'l'}) \int_0^{\infty} Q(nl; r) P(nl; r) \left(\frac{1}{r}\right) Y^k(n'l', n'l'; r) dr \quad (2.110)$$

$$\delta G^k(nl, n'l') = 2 \int_0^{\infty} Q(nl; r) P(n'l'; r) \left(\frac{1}{r}\right) Y^k(nl, n'l'; r) dr \quad (2.111)$$

elde edilebilir. Enerji ifadesinde

$$\begin{aligned} \delta[E(\gamma LS) - \bar{E}(nl^{q_{nl}})] &= \langle nl|nl \rangle^{-1} \times \delta F(nl) + \delta \left[ \langle nl|nl \rangle^{-1} \right] \times F(nl) \\ &= \langle nl|nl \rangle^{-1} \times \left\{ \delta F(nl) - 2[E(\gamma LS) - \bar{E}(nl^{q_{nl}})] \times \int_0^\infty Q(nl;r)P(nl;r)dr \right\} \end{aligned} \quad (2.112)$$

$$\begin{aligned} \delta F(nl) &= q_{nl} \delta I(nl) + \sum_k \frac{a_{nl,nl,k} \delta F^k(nl,nl)}{\langle nl|nl \rangle} + \sum_{n'l' \neq n;k} \frac{a_{nl,n'l',k} \delta F^k(nl,n'l')}{\langle n'l'|n'l' \rangle} \\ &+ \sum_{n'l' \neq nl;k} \frac{b_{nl,n'l',k} \delta G^k(nl,n'l')}{\langle n'l'|n'l' \rangle} + \sum_k a_{nl,nl;k} F^k(nl,nl) \delta \left[ \langle nl|nl \rangle^{-1} \right] \end{aligned} \quad (2.113)$$

şeklinde bulunur. Buradaki son toplam, özdeş elektronlar için  $F^k$  integrallerine ait ek normalizasyon çarpanından dolayı ortaya çıkar. Sonuç olarak, ortogonalite şartlarından ortaya çıkan terimler

$$\delta \left[ \sum_{n'} \lambda_{nl,n'l'} \frac{\langle nl|n'l' \rangle}{\langle nl|nl \rangle^{1/2} \langle n'l'|n'l' \rangle^{1/2}} \right] = \sum_{n'} \lambda_{nl,n'l'} \frac{\int_0^\infty Q(nl;r)P(n'l';r)dr}{\langle nl|nl \rangle^{1/2} \langle n'l'|n'l' \rangle^{1/2}} \quad (2.114)$$

dır. Burada

$$\langle nl|n'l' \rangle = 0 \quad (2.115)$$

alınır.

$$\delta \bar{W}(nl^{q_{nl}}) = \int_0^\infty \frac{Q(nl;r)G(nl;r)dr}{\langle nl|nl \rangle} \quad (2.116)$$

elde edilir. Burada

$$\begin{aligned} G(nl;r) &= -q_{nl} \left( \frac{d^2}{dr^2} + \frac{2Z}{r} - \frac{l(l+1)}{r^2} \right) P(nl;r) + \frac{4}{r} \sum_k \frac{a_{nl,nl,k} Y^k(nl,nl;r)P(nl;r)}{\langle nl|nl \rangle} \\ &+ \frac{2}{r} \sum_{n'l' \neq nl;k} \frac{a_{nl,n'l',k} Y^k(n'l',n'l';r)P(nl;r)}{\langle n'l'|n'l' \rangle} + \frac{2}{r} \sum_{n'l' \neq nl;k} \frac{b_{nl,n'l',k} Y^k(nl,n'l';r)P(n'l';r)}{\langle n'l'|n'l' \rangle} \end{aligned} \quad (2.117)$$



$$-2 \left[ E(\gamma LS) - \bar{E}(nl^{q_{nl}}) + \sum_k \frac{a_{nl,nl,k} F^k(nl, nl)}{\langle nl|nl \rangle^2} \right] P(nl; r) + \sum_{n'} \lambda_{nl,n'l} P(n'l; r) \frac{\langle nl|nl \rangle^{1/2}}{\langle n'l|n'l \rangle^{1/2}}$$

dır. Tüm izinli  $Q(nl; r)$  fonksiyonları için  $\delta \bar{W}(nl^{q_{nl}}) = 0$  olması gerektiğinden,  $Q(nl; r)$  fonksiyonun sonucu;

$$G(nl; r) \equiv 0 \quad (2.118)$$

olmalıdır. Ayrıca  $q_{n'l}$ 'ye de ifadeyi bölerek,

$$\left\{ \frac{d^2}{dr^2} + \frac{2}{r} [Z - Y(nl; r)] - \varepsilon_{nl,nl} - \frac{l(l+1)}{r^2} \right\} P(nl; r) = \frac{2}{r} X(nl; r) + \sum_{n'} \varepsilon_{nl,n'l} P(n'l; r) \quad (2.119)$$

elde edilir. Burada

$$Y(nl; r) = \sum_{n'l;k} \frac{A_{nl,n'l,k} Y^k(n'l', n'l'; r)}{\langle n'l'|n'l' \rangle} \quad (2.120)$$

$$X(nl; r) = \sum_{n'l' \neq nl;k} \frac{B_{nl,n'l',k} Y^k(nl, n'l'; r) P(n'l'; r)}{\langle n'l'|n'l' \rangle} \quad (2.121)$$

ve

$$A_{nl,n'l',k} = \frac{(1 + \delta_{nl,n'l'}) a_{nl,n'l',k}}{q_{nl}} \quad (2.122)$$

$$B_{nl,n'l',k} = \frac{b_{nl,n'l',k}}{q_{nl}} \quad (2.123)$$

dır ve  $\varepsilon_{nl,nl}$

$$\varepsilon_{nl,nl} = \frac{2}{q_{nl}} \left[ \bar{E}(nl^{q_{nl}}) - E(\gamma LS) - \sum_k \frac{a_{nl,nl,k} F^k(nl, nl)}{\langle nl|nl \rangle^2} \right] \quad (2.124)$$

ve  $\varepsilon_{nl,n'l}$

$$\varepsilon_{nl,n'l} = \frac{\lambda_{nl,n'l}}{q_{nl}} \times \frac{\langle nl|nl \rangle^{1/2}}{\langle n'l'|n'l' \rangle^{1/2}} \quad (2.125)$$

dır.

## 2.9. Relativistik Etkiler

Relativistik olmayan kuantum mekaniği ışyan atomlar için iyi yaklaşıklık olmasına rağmen, relativistik etkiler teorik tahminlerin deneyle detaylı bir şekilde uyumlu olması için dikkate alınmalıdır. Ağır atomlar veya yüksekçe iyonlaşmış sistemlere doğru gidildiğinde relativistik etkilerin önemi hızlı bir şekilde artar.

Relativistik etkileri almak için, Dirac denklemini çok-elektronlu bir sistem için çözmek yerine Schrödinger denklemi için en düşük mertebeden relativistik katkıları almak yeterlidir. Bu düzeltmeler  $\alpha$  ( $\alpha = 1/c$ ,  $\alpha$  ince yapı sabiti ve  $c$  ışık hızı) kuvvetlerinde bir açılımla relativistik çok elektronlu denklemlerden türetilebilir.  $\alpha^2$  mertebesinde düzeltme için ortaya çıkan Hamiltonyen, Breit-Pauli Hamiltonyeni olarak bilinir ve izlenecek yaklaşıklık için bir temeldir. Bu Hamiltonyen relativistik olmayan Hamiltonyen için birinci mertebe düzeltmedir. Bu düzeltme yüksek mertebe katkı teorisinde yanlış sonuç verebilir.

### 2.9.1. Breit-Pauli hamiltonyeni

Breit-Pauli Hamiltonyeni

$$H_{BP} = H_{NR} + H_{RS} + H_{FS} \quad (2.126)$$

şeklinde yazılabilir. Burada,  $H_{NR}$  relativistik olmayan (NR - Non-Relativistic) çok-elektron Hamiltonyeni,  $H_{RS}$  relativistik kayma (RS - Relativistic Shift) ve  $H_{FS}$  ince yapı (FS - Fine Structure) işlemcisidir.  $H_{RS}$ ,  $\mathbf{L}$  ve  $\mathbf{S}$  ile sıra değiştirir.  $H_{MC}$  kütle

düzeltilmesi (MC - Mass Correction),  $H_{D1}$  ve  $H_{D2}$  sırası ile bir- ve iki-cisim Darwin (One- and Two-Body Darwin ) terimleri,  $H_{OO}$  yörünge-yörünge (Orbit-Orbit) terimi ve  $H_{SSC}$  spin-spin etkileşme (Spin-Spin Contact) terimi olmak üzere  $H_{RS}$  açık olarak,

$$H_{RS} = H_{MC} + H_{D1} + H_{D2} + H_{OO} + H_{SSC} \quad (2.127)$$

şeklinde ifade edilir. Burada,

$$H_{MC} = -\frac{\alpha^2}{8} \sum_{i=1}^N (\nabla_i^2)^\dagger \nabla_i^2, \quad (2.128)$$

$$H_{D1} = -\frac{\alpha^2 Z}{8} \sum_{i=1}^N (\nabla_i^2) \left(\frac{1}{r_i}\right), \quad (2.129)$$

$$H_{D2} = -\frac{\alpha^2}{4} \sum_{i<j}^N (\nabla_i^2) \left(\frac{1}{r_{ij}}\right), \quad (2.130)$$

$$H_{OO} = -\frac{\alpha^2}{2} \sum_{i<j}^N \left[ \frac{p_i \cdot p_j}{r_{ij}} + \frac{r_{ij} (r_{ij} \cdot p_i) p_j}{r_{ij}^3} \right] \quad (2.131)$$

ve

$$H_{SSC} = -\frac{8\pi\alpha^2}{3} \sum_{i<j}^N (s_i \cdot s_j) \delta(r_i \cdot r_j) \quad (2.132)$$

dir.  $H_{FS}$  işlemcisi, spin ve yörünge açısal momentumları arasındaki etkileşimi tanımlar.  $H_{FS}$  bir etkileşme terimi olduğu için  $L$  ve  $S$  ile sıra değiştirmezken,  $J=L+S$  toplam açısal momentumla sıra değiştirir. İnce yapı işlemcinin açık ifadesi ise

$$H_{FS} = H_{SO} + H_{SOO} + H_{SS} \quad (2.133)$$

dir.  $H_{SO}$  çekirdek spin-yörünge (Spin-Orbit),  $H_{SOO}$  spin-diğer yörünge (Spin-Other Orbit) ve  $H_{SS}$  spin-spin etkileşme terimidir:

$$H_{SO} = \frac{\alpha^2 Z}{2} \sum_{i=1}^N \left( \frac{1}{r_i^3} \right) l_i \cdot s_i, \quad (2.134)$$

$$H_{SOO} = -\frac{\alpha^2}{2} \sum_{i<j}^N \frac{r_{ij} \times p_i}{r_{ij}^3} (s_i + 2s_j) \quad (2.135)$$

ve

$$H_{SS} = \alpha^2 \sum_{i<j}^N \frac{1}{r_{ij}^3} \left[ s_i \cdot s_j - 3 \frac{(s_i \cdot r_{ij})(s_j \cdot r_{ij})}{r_{ij}^2} \right] \quad (2.136)$$

### 2.9.2. Breit-Pauli dalga fonksiyonu

Breit-Pauli Hamiltonyeni toplam açılal momentum işlemcisi  $\mathbf{J}$  ile sıra değiştirir ve karşılık gelen dalga fonksiyonu ise  $\mathbf{J}^2$  ve  $\mathbf{J}_z$ 'nin öz fonksiyonları olmalıdır. Breit-Pauli yaklaşıklığında dalga fonksiyonları,

$$\Psi(\gamma JM_J) = \sum_{i=1}^M c_i \Phi(\gamma_i L_i S_i JM_J) \quad (2.137)$$

çok konfigürasyonlu lineer birleşimler olarak verilir. Burada  $\Phi(\gamma LSJM_J)$ 'ler  $LSJ$  çiftlenimli  $CSF$ 'lerdir:

$$\Phi(\gamma LSJM_J) = \sum_{M_L M_S} \langle LM_L SM_S | LSJM_J \rangle \Phi(\gamma LM_L SM_S) \quad (2.138)$$

$L$  ve  $S$ , farklı  $LS$ 'li konfigürasyon hal fonksiyonlarının iyi kuantum sayıları olmadığı için farklı  $LS$  terimlerinin karışımı alınır ve dalga fonksiyonu ara çiftlenime tabi olur.

Relativistik olmayan çok konfigürasyonlu Hartree-Fock yönteminden konfigürasyon hal fonksiyonları ve Breit-Pauli yaklaşıklığından karışım katsayıları elde edilerek

$$\mathbf{Hc} = \mathbf{Ec} \quad (2.139)$$

matris öz değer problemine ulaşılır. Burada  $\mathbf{H}$ , elemanları

$$H_{ij} = \langle \gamma_i L_i S_i J M_J | H_{BP} | \gamma_j L_j S_j J M_J \rangle \quad (2.140)$$

olan matristir. Böylece Breit-Pauli Hamiltonyeninin öz değer ve öz fonksiyonlarını bulma problemi,  $LSJ$  çiftlenimli konfigürasyon hal fonksiyonları arasındaki matris elemanlarının bulunmasına ve her  $J$  değeri için matris köşegenleştirmesine indirgenir.

### 2.9.3. İnce yapı seviyeleri

Relativistik enerji düzeltmelerini ele almak için Breit-Pauli dalga fonksiyonunun bir terim içeren basit hali incelenir. Bu açılım için

$$E = E_{NR} + E_{RS} + E_{FS} \quad (2.141)$$

alınabilir. Burada  $E_{NR}$  ;

$$E_{NR} = \langle \gamma LSJM_J | H_{NR} | \gamma LSJM_J \rangle \quad (2.142)$$

şeklinde relativistik olmayan enerjidir,  $E_{RS}$  ve  $E_{FS}$  sırasıyla, relativistik kaymadan ve ince yapı katkılarından elde edilen relativistik enerji düzeltmeleridir:

$$E_{RS} = \langle \gamma LSJM_J | H_{RS} | \gamma LSJM_J \rangle \quad (2.143)$$

$$E_{FS} = \langle \gamma LSJM_J | H_{FS} | \gamma LSJM_J \rangle \quad (2.144)$$

İnce yapı enerjisi,

$$E_{FS} = E_{SO} + E_{SOO} + E_{SS} \quad (2.145)$$

olarak yazılır. Burada  $E_{SO}$ ,  $E_{SOO}$  ve  $E_{SS}$  sırasıyla spin-yörünge, spin-diğer yörünge ve spin-spin etkileşme işlemcilerine karşılık gelen enerjilerdir. Bu enerjilerin tümü  $J$  kuantum sayısına bağlıdır ve relativistik olmayan  $LS$  terim enerjisi  $E_{NR}$ 'nin ince yapı seviyelerine ayrılmasına neden olur. Açısal momentumların toplanması kuralını kullanarak,  $L$  ve  $S$ 'nin verilen değerine karşılık gelen  $J$ 'nin mümkün değerleri

$$|L - S|, |L - S| + 1, \dots, L + S - 1, L + S \quad (2.146)$$

dir ve terimdeki seviyelerin sayısı  $L \leq S$  ise  $2S+1$  çokluğu ile ve  $L < S$  ise  $2L+1$  çokluğu ile verilir.

### BÖLÜM 3. SONUÇLAR

Bu çalışmada bakır atomu için  $[\text{Ar}]3d^{10}$  özü dışında çift parite için,  $ns$  ve  $nd$  ( $n = 4-9$ ) ve tek parite için,  $np$  ve  $nf$  ( $n = 4-9$ ); gümüş atomu için  $[\text{Kr}]4d^{10}$  özü dışında çift parite için,  $ns$  ve  $nd$  ( $n = 5-9$ ) ve tek parite için,  $np$  ( $n = 5-9$ ) ve  $nf$  ( $n = 4-9$ ) ve altın atomu için  $[\text{Xe}]4f^{14}5d^{10}$  özü dışında çift parite için,  $ns$  ve  $nd$  ( $n = 6-9$ ) ve tek parite için,  $np$  ( $n = 6-9$ ) ve  $nf$  ( $n = 5-9$ ) konfigürasyonları seçildi.

Bakır atomu için Tablo 3.1, gümüş atomu için Tablo 3.2 ve altın atomu için Tablo 3.3'de çift ve tek pariteli haller için seviye enerjileri verildi. Enerji seviyelerine ait temel hal enerjileri (atomik birimlerde – a.b) Cu I için  $[\text{Ar}]3d^{10}4s^2S_{1/2}$  (-1662,66923427 a.b), Ag I için  $[\text{Kr}]4d^{10}5s^2S_{1/2}$  (-5305,81995742 a.b) ve Au I için  $[\text{Xe}]4f^{14}5d^{10}6s^2S_{1/2}$  (-18836,71741484 a.b) temel hallerine göredir ve  $\text{cm}^{-1}$  birimine çevrilerek verildi. Birinci sütunda seviyeler, ikinci sütunda MCHF, üçüncü sütunda MCHF enerjilerine ek olarak Breit-Pauli enerjileri ve dördüncü sütunda J değerleri bulunmaktadır. Beşinci sütunda ise karşılaştırma verileri yer almaktadır. Bazı karşılaştırma verileri uyum sağlaması amacı ile  $\text{cm}^{-1}$  birimine çevrildi. Tabloların altında bu karşılaştırma kaynaklarının referans numaraları ve çevirileri olan değerlerin asıl birimleri belirtildi. Ayrıca sonuçların sunumunda kısalık açısından  $ns$  ya da  $np$  konfigürasyonları sadece baş kuantum sayılarını gösteren  $n$  ile verildi.

Tablo 3.1 Cu I' in  $nl$  ( $4 \leq n \leq 9$ ,  $0 \leq l \leq 3$ ) seviyeleri için MCHF ve MCHF+BP enerjileri ( $\text{cm}^{-1}$ )

Seviyeler	$E_{\text{MCHF}}$	$E_{\text{MCHF+BP}}$	J	E diğer çalışmalar
$4^2S$	0,00	0,00	1/2	$0,00^{a,b,f,e}$
$4^2P^o$	25678,575	25898,050	3/2	$30783,686^a$ $31575,868^b$ $30568,16^c$ $30783,69^f$
		25678,575	1/2	$30783,686^a$ $31575,868^b$ $30568,16^c$ $30535,30^d$
$4^2F^o$	46089,750	46089,750	7/2	$55426,3^{a,e,d}$
		46089,750	5/2	$55429,80^d$
$4^2D$	46564,8336	46566,010	5/2	$49942,057^{a,e}$ $49942,06^d$
		46557,230	3/2	$49935,200^{a,d,e}$ $50005,976^c$
$5^2D$	46564,8360	49015,351	5/2	$55391,292^{a,e}$ $55409,84^c$ $55391,29^d$
		49013,157	3/2	$55387,668^{a,e}$ $55409,84^c$ $55387,67^d$
$5^2F^o$	48503,975	48503,975	7/2	$57908,7^{a,d,e}$
		48503,975	5/2	$57905,20^{d,e}$
$5^2P^o$	48723,450	48723,450	3/2	$49382,95^{a,d,e}$
		48723,450	1/2	$49383,26^{a,d,e}$
$5^2S$	49381,875	49403,820	1/2	-
$6^2F^o$	49820,825	49820,825	7/2	$57905,230^a$
		49820,825	5/2	-
$6^2P^o$	50040,300	50040,300	3/2	$54784,06^{a,d,e}$
		50040,300	1/2	$55027,74^{a,d,e}$
$6^2D$	50303,670	50354,149	5/2	$57895,100^{a,d}$
		50345,370	3/2	$57893,050^{a,d}$
$6^2S$	50698,725	50632,880	1/2	$52848,75^d$ $52909,54^c$
$7^2F^o$	50698,725	50698,725	7/2	-
		50698,725	5/2	-
$7^2P^o$	50698,725	50698,725	3/2	$57948,570^{a,f}$ $57948,71^d$
		56098,725	1/2	$57419,26^{a,f}$ $57419,31^d$
$7^2D$	51137,675	51148,648	5/2	$59250,720^{a,d,f}$
		51148,648	3/2	$59249,460^{a,d,e}$
$7^2S$	51357,150	51379,090	1/2	$43137,209^{a,b}$ $43137,21^d$
$8^2F^o$	51357,150	51357,150	7/2	-
		51357,150	5/2	$60593,720^a$
$8^2P^o$	51357,150	51357,150	3/2	$59274,970^{a,f}$ $59275,33^d$
		51357,150	1/2	$59322,710^{a,f}$ $59323,17^d$
$9^2F^o$	51576,625	51576,625	7/2	-
		51576,625	5/2	-
$9^2P^o$	51576,625	51576,625	3/2	$60070,18^{a,f}$ $60070,60^d$



Tablo 3.1'in devamı

Seviyeler	$E_{MCHF}$	$E_{MCHF+BP}$	J	E <sub>diğer çalışmalar</sub>
9 <sup>2</sup> P <sup>o</sup>	51576,625	51576,625	1/2	60084,840 <sup>a, e</sup> 60085,20 <sup>d</sup>
8 <sup>2</sup> D	51796,100	51796,100	5/2	60066,330 <sup>a, d</sup>
		51796,100	3/2	60065,510 <sup>a, d</sup>
9 <sup>2</sup> D	52015,575	52015,575	5/2	60595,050 <sup>e</sup>
		52015,575	3/2	60594,53 <sup>d, e</sup>
8 <sup>2</sup> S	52015,575	51861,940	1/2	58568,920 <sup>a, d, e</sup>
9 <sup>2</sup> S	52454,525	52454,525	1/2	59647,880 <sup>a, d, e</sup>

<sup>a</sup> NIST Atomic Spectra Database [9]

<sup>b</sup> Atomic Spectral Line database ( R.L.Kurucz's CD-ROM 23) [10]

<sup>c</sup> Dickerman ve Deuel [11, eV]

<sup>d</sup> Fu ve çalışma arkadaşları [12]

<sup>e</sup> CAMDB Atomic Spectra [13]

<sup>f</sup> Atomic Line List v.2.04 [14]

Tablo 3.2 Ag I'in  $nl$  ( $5 \leq n \leq 9$ ,  $0 \leq l \leq 3$ ) ve  $4f$  seviyeleri için MCHF ve MCHF+BP enerjileri ( $\text{cm}^{-1}$ )

Seviyeler	$E_{\text{MCHF}}$	$E_{\text{MCHF+BP}}$	J	Diğer çalışmalar
$5^2S$	0,00	0,00	1/2	$0,00^{a,b,c,d}$
$5^2P^o$	24142,250	24361,725	3/2	$30472,703^a$ $30472,710^b$ $28073^c$ $24551,77^d$
		23922,775	1/2	$29552,061^a$ $29552,050^b$ $28946^c$ $24052,11^d$
$4^2F^o$	43895,00	43895,00	7/2	$54204,73^a$ $51479^c$ $43972,70^d$
		43895,00	5/2	$54204,73^a$ $51475^c$ $43972,70^d$
$5^2F^o$	46309,225	46309,225	7/2	$53955^c$ $46442,06^d$
		46309,225	5/2	$53957^c$ $46442,05^d$
$5^2D$	46748,175	46748,175	5/2	$48764,219^a$ $46104^c$ $46953,51^d$
		46748,175	3/2	$48743,969^a$ $46082^c$ $46948,69^d$
$6^2F^o$	47626,075	47626,075	7/2	-
		47626,075	5/2	-
$6^2P^o$	47626,075	47626,075	3/2	$48500,770^b$ $49022,44^d$
		47626,075	1/2	$48297,380^b$ $49021,15^d$
$7^2P^o$	47626,075	15582,725	3/2	$54121,129^a$
		48503,975	1/2	$54040,99^a$
$6^2D$	48065,025	48065,025	5/2	$54203,119^a$ $54213,600^b$ $48273,22^d$
		48065,025	3/2	$54213,570^a$ $54203,130^b$ $48269,86^d$
$6^2S$	48284,500	48284,500	1/2	$42556,152^a$ $42556,150^b$ $51679,53^d$
$7^2F^o$	48503,975	48503,975	7/2	-
		48503,975	5/2	-
$8^2F^o$	48503,975	48942,925	7/2	-
		48942,925	5/2	-
$7^2D$	48942,925	48942,925	5/2	-
		48942,925	3/2	-
$8^2P^o$	48942,925	48942,925	3/2	-
		48942,925	1/2	-
$7^2S$	49162,400	49162,400	1/2	$51886,971^a$ $51886,980^b$ $48710,38^d$
$8^2D$	49381,875	49381,875	5/2	-

Tablo 3.2'in devamı

Seviyeler	$E_{MCHF}$	$E_{MCHF+BP}$	J	Diğer çalışmalar
8 <sup>2</sup> D	49381,875	49381,875	3/2	-
9 <sup>2</sup> F <sup>o</sup>	49381,875	49381,875	7/2	-
		49381,875	5/2	-
9 <sup>2</sup> P <sup>o</sup>	49381,875	49381,875	3/2	-
		49381,875	1/2	-
8 <sup>2</sup> S	49601,350	49601,350	1/2	-
9 <sup>2</sup> D	49828,825	49828,825	5/2	-
		49828,825	3/2	-
9 <sup>2</sup> S	51137,675	51137,675	1/2	-

<sup>a</sup> NIST Atomic Spectra Database [9]

<sup>b</sup> Atomic Spectral Line database ( R.L.Kurucz's CD-ROM 23) [10]

<sup>c</sup> Safronova ve çalışma arkadaşları [5]

<sup>d</sup> Karaçoban [15]

Tablo 3.3 Au I' in  $nl$  ( $6 \leq n \leq 9$ ,  $0 \leq l \leq 3$ ) ve  $5f$  seviyeleri için MCHF ve MCHF+BP enerjileri ( $\text{cm}^{-1}$ )

Seviyeler	$E_{\text{MCHF}}$	$E_{\text{MCHF+BP}}$	J	Diğer çalışmalar
$6^2S$	0,00	0,00	1/2	$0,00^{\text{a, b, c}}$
$6^2P^o$	30270,716	30816,067	3/2	$41174,613^{\text{a, b}}$ $41767^{\text{c}}$
		29176,893	1/2	$37358,991^{\text{a, b}}$ $37783^{\text{c}}$
$5^2F^o$	53153,004	53153,026	7/2	$65780^{\text{c}}$
		53153,004	5/2	$65781^{\text{c}}$
$6^2F^o$	54494,764	54494,786	7/2	-
		54494,786	5/2	-
$7^2F^o$	55306,844	55306,844	7/2	-
		55306,844	5/2	-
$6^2D$	55388,796	55307,700	5/2	$62034,363^{\text{b}}$ $60443^{\text{c}}$
		55307,700	3/2	$61951,886^{\text{b}}$ $60375^{\text{c}}$
$7^2D$	56191,372	56185,774	5/2	$67510,605^{\text{b}}$ $65841^{\text{c}}$
		56186,346	3/2	$67469,683^{\text{b}}$ $65809^{\text{c}}$
$7^2S$	58299,824	58380,35	1/2	$54485,235^{\text{a, b}}$ $52995^{\text{c}}$
$8^2F^o$	61226,435	61226,435	7/2	-
		61226,435	5/2	-
$8^2D$	65421,020	65403,550	5/2	$70007,975^{\text{b}}$
		65403,550	3/2	$69971,418^{\text{b}}$
$7^2P^o$	66904,188	66904,188	3/2	$60728,490^{\text{a, b}}$ $60032^{\text{c}}$
		66904,166	1/2	$60032,850^{\text{a, b}}$ $59207^{\text{c}}$
$8^2P^o$	67676,038	67689,579	3/2	$67487,110^{\text{b}}$ $65686^{\text{c}}$
		67650,118	1/2	$66935,760^{\text{b}}$ $65362^{\text{c}}$
$8^2S$	72268,157	72207,275	1/2	$64742,896^{\text{b}}$ $63084^{\text{c}}$
$9^2F^o$	961671,017	961671,017	7/2	-
		961671,017	5/2	-
$9^2D$	1307260,983	1307193,100	5/2	$71380,705^{\text{b}}$
		1307193,100	3/2	$71354,953^{\text{b}}$
$9^2P^o$	1589738,740	1589747,673	3/2	$69969,890^{\text{b}}$
		1589720,875	1/2	$69648,280^{\text{b}}$
$9^2S$	1752286,534	1752288,400	1/2	$68680,628^{\text{b}}$ $66989^{\text{c}}$

<sup>a</sup>NIST Atomic Spectra Database [9]<sup>b</sup>Atomic Spectral Line database ( R.L.Kurucz's CD-ROM 23) [10]<sup>c</sup>Safronova ve çalışma arkadaşları [6]

## BÖLÜM 4. TARTIŞMALAR VE ÖNERİLER

Bu çalışmanın amacı nötral altın, gümüş ve bakır'ın bazı uyarılmış seviyelerinin yüksek uyarılmış halleri için relativistik enerji hesaplarına ait verileri sunmaktır. Cu I, Ag I, Au I için konfigürasyon etkileşme yöntemlerinden biri olan çok konfigürasyonlu Hartree-Fock yaklaşıklığına göre Breit-Pauli Hamiltonyeni kullanılarak bazı seviye enerjileri MCHF atomik yapı paketi [8] ile hesaplandı. Bu bilgisayar program paketi C.F.Fischer tarafından geliştirilmiştir ve CPC-Program Kütüphanesi'nden (Computer Physics Communication Program Library, Belfast, North Ireland) elde edilmiştir. MCHF yöntemi kullanılarak seçilen konfigürasyonlar için elde edilen dalga fonksiyonlarının baskınlığını belirleyen karışım katsayıları ve relativistik olmayan enerjiler hesaplandı. Elde edilen bu dalga fonksiyonları Breit-Pauli relativistik düzeltmeleri dikkate almak için Breit-Pauli Hamiltonyeni ile köşegenleştirilerek karışım katsayıları yeniden belirlendi. Bu relativistik katkılarla seviye enerjileri hesaplandı. Sonuçlar tablolarda diğer çalışma sonuçları ile karşılaştırmalı olarak verildi.

Bu çalışmada bakır atomu için  $[Ar]3d^{10}$  özü dışında çift parite için,  $ns$  ve  $nd$  ( $n = 4-9$ ) ve tek parite için,  $np$  ve  $nf$  ( $n = 4-9$ ); gümüş atomu için  $[Kr]4d^{10}$  özü dışında çift parite için,  $ns$  ve  $nd$  ( $n = 5-9$ ) ve tek parite için,  $np$  ( $n = 5-9$ ) ve  $nf$  ( $n = 4-9$ ) ve altın atomu için  $[Xe]4f^{14}5d^{10}$  özü dışında çift parite için,  $ns$  ve  $nd$  ( $n = 6-9$ ) ve tek parite için,  $np$  ( $n = 6-9$ ) ve  $nf$  ( $n = 5-9$ ) konfigürasyonları seçildi. Amaç, kapalı tabaka dışında bir  $s$  elektronundan oluşan konfigürasyonlara sahip olan bu atomların relativistik olmayan ve relativistik enerji seviyelerini belirlemek bu sonuçların nasıl değiştiğini vurgulamaktır.

Tablo 3.1'deki Cu I atomunu çift parite halleri için düşük seviye enerjilerine elde edilen relativistik enerji ifadelerinin, diğer çalışmalardan elde edilen seviye enerjileri ile yaklaşık olduğu fakat yüksek seviye enerjileri arasında bir miktar uyumsuzluk görülmektedir. Cu I atomunun tek pariteli halleri için relativistik seviye enerjileri deneysel ve teorik çalışma değerleri ile yüksek enerjiler için farklılık gösterirken düşük seviyeler için iyi sonuçlar elde edilmiştir.

Ag I çift parite halleri için Tablo 3.2 incelendiğinde relativistik seviye enerjileri düşük hallerde ( $5s^2S_{1/2}$ ,  $5d^2D_{5/2}$ ,  $5d^2D_{5/2}$ ) yaklaşık sonuçlar elde edilirken yüksek seviyelerde elde edilen sonuçların, bazı teorik ve deneysel sonuçlarla uyum sağladığı görülmektedir. Özellikle  $9s^2S_{1/2}$  değerinde oldukça farklılık gözlenmektedir. Ag I tek parite halleri için relativistik seviye enerjilerinde uyumsuzluk gözlendi. Bu uyumsuzluk  $7p^2P^0$  ifadesinde açık bir şekilde görülmektedir.

Altın atomunun çift parite halleri için Tablo 3.3'e bakıldığında düşük seviye enerjilerinden elde edilen relativistik enerji ifadeleri diğer çalışmalar ile karşılaştırıldığında kısmen yakın verilere ulaşıldığı görülmektedir. Fakat  $n=9$  halleri için sonuçları incelediğimizde daha önceki çalışmalar ile çok fazla farklılık gösterdiği görülmektedir. Au I atomunun tek parite hallerini incelediğimizde konfigürasyonu yüksek olan  $9p P_{1/2}$ ,  $9p P_{3/2}$ ,  $9f F_{5/2}$  ve  $9f F_{7/2}$  hallerinin relativistik seviye enerjilerinin diğer teorik ve deneysel sonuçlarla uyumsuzluk gösterdiği belirlenmektedir. Bunun yanı sıra  $n=9$  dışındaki hallerin deneysel verileri diğer sonuçlar ile karşılaştırıldığında daha uyumlu oldukları gözlenmektedir.

Tablolar incelendiğinde Cu I, Ag I ve Au I atomlarını birbirleri ile kıyasladığımızda atom numarası büyük olan elementin (Au I) verilerinin diğer sonuçlar ile oldukça fazla uyumsuzluk içerdiği gözlenmektedir. Atom numarası küçük olan elementlerin ise diğer sonuçlarla daha çok uygunluk gösterdiği belirlendi.

Elde edilen tüm veriler mevcut bazı deneysel ve teorik sonuçlarla karşılaştırıldığından MCHF yaklaşıklığının Cu I, Ag I ve Au I' daki yüksekçe uyarılmış hallere ne ölçüde uygulanabildiği tablolarda açıkça görülmektedir. Ayrıca bazı az sayıda da olsa uyumsuz değerlerin MCHF yaklaşıklığının LS çiftlenim modeline göre olmasından kaynaklandığı düşünülmektedir.

## KAYNAKLAR

- [1] FISCHER C.F., BRAGE T., JÖNSSON P., “Computational atomic structure-an MCHF approach”, Bristol and Philadelphia, Institute of Physics Publishing, 1997.
- [2] MIROSLAV SYNEK, “Accurate Analytical Self-Consistent Field Functions for Atoms. IV Ground States and Several Excited States for Atoms and Ions of Al and Cu”, Physical Review 1963; 131: 1572-1577.
- [3] MIGDALEK J., “Relativistic Oscillator Strengths For Some Transitions In Cu(I), Ag(I) and Au(I)”, J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer, 1978; 20: 81-87.
- [4] W.R. JOHNSON, S.A. BLUNDELL and J. SAPIRSTEIN, “Many-Body Perturbation-Theory Calculations of Energy Levels Along The Sodium Isoelectronic Sequence”, Physical Review A 1988; 38: 2699-2706.
- [5] SAFRONOVA U.I., SAVUKOV I.M., SAFRONOVA M.S., JOHNSON W.R., “Third-order relativistic many-body calculations of energies and lifetimes of levels along the silver isoelectronic sequence”, Physical Review A 2003; 68: 062505-062514.
- [6] U.I. SAFRONOVA and W.R. JOHNSON, “Excitation energies oscillator strengths and lifetimes of levels along the gold isoelectronic squnce”, Physical Review A 2004; 69: 052511-052511-9.
- [7] MIGDALEK J. and BAYLIS W.E., “Relvitistic Hartree-Fock :Oscillator Strengths for The Lowest s→p and p→d Transitions in The First Few Members of The Ag(I) and Au(I) Isoelectronic Sequences, With Allowence for Core Polarization”, J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer 1979; 22: 113-125.
- [8] FISCHER C.F., “The MCHF atomic-structure package” Computer Physics Communications 1991; 64: 369-398.
- [9] <http://physics.nist.gov/PhysRefData/ASD/index.html>  
Martin W.C., Sugar J. Fuhr J.R, 2005.
- [10] <http://www.pmp.uni-hannover.de/cgi-bin/ssi/test/kurucz/sekur.html>  
Peter L., Smith, Claas Heise, Jim R.Esmond, Robert L.Kurucz, 1995.

- [11] DICKERMAN P.J. and DEUEL R.W., “Measurement of relative transition probabilities for some lines the Cu I, Al I. and Mo I spectra” J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer 1964; 4: 807-817.
- [12] FU K., JOGWICH M., KNEBEL M., and WIESEMANN K., “ Atomic transition probabilities and lifetimes for the Cu I system”, Atomic Data and Nuclear Data Tables 1995; 61: 1-30.
- [13] <http://www.camdb.ac.cn/e/>, Smith P., 2001.
- [14] <http://www.pa.uky.edu/~peter/atomic/> , Hoof P.V., 1999.
- [15] KARAÇOBAN B. “Gümüş atomunun konfigürasyon etkileşme yöntemi ile bazı atomik hesaplamaları” Yüksek Lisans Tezi, Sakarya Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Mayıs 2006.



## **ÖZGEÇMİŞ**

1981 yılında Uşak'da doğdu. İlk ve orta öğrenimini Kütahya'da, lise öğrenimini ise Sakarya'da tamamladı. 2000'de Sakarya Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Fizik Bölümünü kazandı ve 2004'de mezun oldu. 2006'da Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik Anabilim dalında Yüksek Lisansa başladı. Halen aynı üniversitede yüksek lisans eğitimine devam etmektedir.