

T.C.  
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**NÖTRAL ANTIMONUN VE ANYONUNUN TEMEL  
HAL İNCE YAPI SEVİYELERİ ÜZERİNE İZOTOP  
KAYMA ETKİLERİ**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**Şadiye TUNA**

**Enstitü Anabilim Dalı : FİZİK**

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

**Haziran 2014**

T.C.  
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

NÖTRAL ANTIMONUN VE ANYONUNUN TEMEL  
HAL İNCE YAPI SEVİYELERİ ÜZERİNE İZOTOP  
KAYMA ETKİLERİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

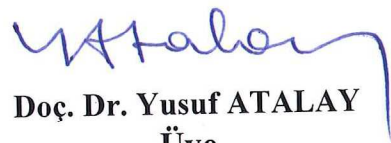
Şadiye TUNA

Enstitü Anabilim Dalı : FİZİK

Bu tez 18 / 06 /2014 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Oybirliği ile kabul edilmiştir.

  
Doç. Dr. Keyla ÖZDEMİR  
Jüri Başkanı

  
Prof. Dr. Halim ÖZDEMİR  
Üye

  
Doç. Dr. Yusuf ATALAY  
Üye

## ÖNSÖZ

Bu çalışmada yarı dolu p tabakalı nötral antimon (Sb) ve antimon iyonu (Sb<sup>-</sup>) için enerji seviyeleri üzerine izotop kayma etkileri çok konfigürasyonlu Hartree-Fock (Multiconfiguration Hartree-Fock-MCHF) yöntemi ile incelendi.

Tez konusunun seçimi, planlanması ve yürütülmesi süresince bana yardımcı olan, yol gösteren, bilgi birikimi ve yardımlarını benden esirgemeyen çok değerli hocam Doç. Dr. Leyla ÖZDEMİR'e; ve çalışmam sırasında yardımcı olan Arş. Gör. Selda KABAKÇI'ya teşekkür ederim.

Ayrıca, bana her zaman maddi ve manevi destek olan sevgili eşim Cüneyt TUNA'ya ve varlıkları ile bana güç veren sevgili çocuklarım Poyraz TUNA'ya ve Nehir TUNA'ya teşekkür ederim.

# İÇİNDEKİLER

ÖNSÖZ.....	ii
İÇİNDEKİLER.....	iii
TABLolar LİSTESİ.....	v
ÖZET.....	vi
SUMMARY.....	vii
BÖLÜM 1.	
GİRİŞ.....	1
BÖLÜM 2.	
HESAPLAMA YÖNTEMİ.....	4
2.1. Hartree-Fock Problemi.....	4
2.2. Matris özdeğer Denklemi.....	5
2.3. Elektronlar Arası Karşılıklı etkileşme (Korelasyon).....	6
2.4. Çok Konfigürasyonlu Hartree-Fock Yöntemi (relativistik olmayan durumlarda).....	7
2.5. Relativistik Etkiler ve Breit-Pauli Hamiltoniyeni.....	12
2.6. Çekirdek Etkileri.....	16
2.6.1. Kütle kayması.....	16
2.6.2. Alan kayması.....	19
2.6.3. Seviye izotop kayması.....	21
2.7. Enerji Seviyeleri Arasındaki Geçişler ve Geçiş Özellikleri.....	21
2.7.1. Kesin ve yaklaşık seçim kuralları.....	24
2.8. MCHF Yöntemi ile Hesaplama Adımları.....	25
2.8.1. Konfigürasyon hal fonksiyonlarının üretilmesi.....	27
2.8.2. Relativistik olmayan hamiltonyenin açısai	

integrallerinin hesaplanması.....	28
2.8.3. Çok konfigürasyonlu Hartree-Fock yöntemiyle hesaplama (MCHF) .....	28
2.8.4. Breit-Pauli Hamiltonyeninin açısal integrallerinin hesaplanması .....	28
2.8.5. Konfigürasyon etkileşmesinin hesaplanması .....	28
2.8.6. İzotop etkilerinin hesaplanması.....	29
BÖLÜM 3.	
SONUÇLAR VE TARTIŞMA.....	30
KAYNAKLAR.....	36
ÖZGEÇMİŞ.....	40

## TABLolar LİSTESİ

- Tablo 3.1. Nötral antimon (Sb I) ve anyonunun (Sb<sup>-</sup>) temel hallerinin ince yapı seviyeleri için relativistik olmayan enerji ( $E_{\text{MCHF}}$ ), relativistik enerji ( $E_{\text{MCHF+BP}}$ ) ve izotop kayma katkıları ( $\Delta E_{\text{nms}}$ ,  $\Delta E_{\text{sms}}$ ,  $\Delta E_{\text{fs}}$ )(a.b.).....32
- Tablo 3.2. Sb I' in  $5s^25p^3$  temel hal konfigürasyonundaki yasaklı geçişler (M1 ve E2) için geçiş enerjileri ( $\Delta E$ ) ve geçiş olasılıkları ( $A_{ki}$ ).....33
- Tablo 3.3. Sb<sup>-</sup>' nin  $5s^25p^4$  temel hal konfigürasyonundaki yasaklı geçişler (M1 ve E2) için geçiş enerjileri ( $\Delta E$ ) ve geçiş olasılıkları ( $A_{ki}$ ). .....34

## ÖZET

Anahtar Kelimeler: MCHF yöntemi, Breit-Pauli relativistik düzeltmeler, izotop etkileri, elektron ilgisi, ince yapı seviyeleri.

Bu çalışmada antimon anyonunun temel hal konfigürasyonundaki ince yapı seviyelerine korelasyon (elektronların karşılıklı etkileşmesi), relativistik ve izotop kayma etkileri incelenmektedir. Enerjiler ve seviyeler arasındaki manyetik dipol (M1) ve elektrik kuadrupol (E2) geçişler Fischer tarafından geliştirilen çok-konfigürasyonlu Hartree-Fock (MCHF) yöntemi kullanılarak elde edilmektedir.

Birinci bölümde, nötral antimon (Sb I) ve antimon anyonu (Sb<sup>-</sup>) ile ilgili yapılmış bazı çalışmalar, ikinci bölümde, MCHF yöntemi, Breit-Pauli relativistik düzeltmeler, izotop kayma etkileri ve seviyeler arasındaki geçişler hakkında bilgiler verilmektedir. Son bölümde de elde edilen sonuçlar tablolar halinde sunulmaktadır ve diğer çalışma sonuçları ile karşılaştırılmaktadır.

# ISOTOPE SHIFT EFFECTS ON THE FINE STRUCTURE LEVELS OF GROUND STATE FOR NEUTRAL ANTIMONY AND ITS ANION

## SUMMARY

Key Words: MCHF method, Breit-Pauli relativistic corrections, electron affinity, isotope effects, fine structure levels.

In this study, the correlation, relativistic and isotope shift effects on the fine structure levels in the ground state configuration for antimony anion ( $\text{Sb}^-$ ) have been investigated. Energies and radiative transition probabilities (for magnetic dipole, M1, and electric quadrupole, E2) have been obtained using multiconfiguration Hartree-Fock (MCHF) method within the framework of the Breit-Pauli Hamiltonian developed by Fischer.

In the first chapter, previous works on Sb I and  $\text{Sb}^-$  in the literature have been given. Second chapter deals with the concept of MCHF method, Breit-Pauli relativistic corrections, isotope shift effects and transition probabilities. In the last chapter, the obtained results have been presented in tables and compared with other works.



## BÖLÜM 1. GİRİŞ

Atomların negatif iyonları (anyon), astrofizik, atmosferik fizik ve plazma fiziğinden yüzey fiziğine ve hızlandırıcı fiziğine kadar fiziğin değişik alanlarında önemli rol oynamaktadır. Ayrıca negatif iyonlar, oldukça duyarlı hızlandırıcı kütle spektroskopisi gibi ileri analitik yöntemler için temel oluştururlar. Son zamanlarda negatif iyonlar üzerine yapılan çalışmalar, arkeolojik numune tespitleri için, jeofiziksel ilgi, okyanus bilimi, hidroloji veya biyomedikallerde kullanılmaktadır (Fifield, 1999). Doğada negatif iyonların astrofiziksel ve havasal çevrelerde buldukları kadar seyrek plazmalarda da mevcut oldukları bilinmektedir. Negatif iyonlar zayıf iyonlaşmış gazlar ve plazmalar içeren bir dizi fizik ve kimya alanlarında çok büyük bir rol oynar. Serbest negatif iyonlar fiziği üzerine araştırma, 1913'te pozitif ve negatif iyonların kütle spektrumlarının öncü çalışmaları sayılan Thomson'un (1913) çalışmaları ile uzun bir tarihsel başlangıca sahiptir. Daha sonraki yıllarda jeofizik ve astrofizik, negatif iyonların çalışılmasıyla önemli ilerlemeler sağladılar. Pek çok çalışma (Wildt, 1939, Massey, 1950, Pritchard, 1953, Schulz, 1973, Bates, 1991, Buckman ve Clark 1994, Ivanov, 1999, Andersen ve arkadaşları, 1999, Bilodeau ve diğerleri, 2002, Andersen, 2004, Bryant, 2002, Sullivan ve diğerleri 2003), negatif atomik iyonların yalnızca akademik ilginin ürünü değil, aynı zamanda günlük bir olay gibi fizik ve kimyanın değişik alanlarında da önemli bir rol oynadığını gösterdi.

Negatif iyonların (anyonların) seviye yapılarına ait incelemeler çok-cisim problemine değerli bir katkı sağlar. Negatif iyonların dinamiklerinin incelenmesi atomların ve moleküllerin elektronik yapısının anlaşılmasında önemli bir adımdır. Bir negatif iyon ile nötral atom veya pozitif iyon arasındaki fark polarizasyon ve takastan(değiş-tokuş) dolayı ekstra elektron bağlanma kuvvetinin doğasından gelir (Andersen ve arkadaşları, 2007). En dış elektronun bağlanma enerjisi negatif iyonlardaki uzun-mesafe Coulomb çekiciliği yokluğundan dolayı benzer elektronik

dizilişe sahip atomdakinden çok daha küçüktür. Bu nedenle elektron korelasyonu çok daha önemli olacaktır ve böylece negatif iyonlar değişik atomik teorilerin testi için uygun bir konu olmaktadır (Hoeffler ve arkadaşları, 1997). Negatif iyonlarda korelasyon etkileri, nötral ve pozitif iyonlara göre oldukça önemlidir. Bu, atomik elektronlar tarafından çekirdeğin daha fazla perdelenmesinin bir sonucudur. İç elektronik etkileşmelerle elde edilen korelasyon, elektron-çekirdek etkileşmeleri için çok önemli olmaktadır. Negatif iyon gibi zayıf bağlı sistemde bu itici ve çekici etkileşmelerin esas rolü genel bir ilgi alanıdır ve bağımsız elektron modelinin sınırlarını anlamada yardım eder. Relativistik katkılar da korelasyon etkilerinin yanı sıra özellikle ağır atomik sistemler için önemlidir. Ayrıca atomik sistemlerin elektronik yapı hesaplamalarına izotop etkilerinin de katılmasına ihtiyaç vardır. Çekirdek özellikleri bir atomik sistemin enerji seviye yapısını etkiler ve geçiş enerjilerinin ve diğer atomik özelliklerin doğru tanımlanması için dikkate alınmaları gerekir (Bubin ve arkadaşları, 2009, Fischer ve arkadaşları, 1993). Çekirdeklerin etkileri korelasyon katkılarındaki belirsizlikten küçük olmasına rağmen genişletilmiş yük düzeltmesi özellikle ağır atomlar için önemlidir (Fischer ve arkadaşları, 1997).

Atomun elektron ilgisi karşılık gelen negatif iyonun kararlılığının bir ölçüsüdür. Elektron ilgisinde izotop kayması ile ilgili teori ve deneyin karşılaştırılması korelasyon etkilerini belirlemek için oldukça faydalıdır. Ölçümlerinde bu etkiyi dikkate alan deneyleri gerçekleştirmek zordur (Nemouchi ve arkadaşları, 2004). Ayrıca elektron ilgisi, bir kuantum mekaniksel hesaplama ortaya koyma bakımından en zor atomik ve moleküler özelliklerden biri olarak kabul görür.

Özellikle son yıllardaki deneysel tekniklerdeki gelişmelerden dolayı negatif iyonlar üzerine yapılan çalışmalar artmıştır. Bu çalışmada yarı dolu tabakalı ve orta  $Z$ 'li atomlardan olan antimonun ( $Sb$  I,  $Z=51$ ) negatif iyonunun temel hal konfigürasyonundaki ince yapı enerji seviyeleri ve bu seviyeler arasındaki elektrik kuadrupol (E2) ve manyetik dipol (M1) geçişleri üzerine korelasyon, relativistik ve izotop etkileri çok konfigürasyonlu Hartree-Fock yöntemi (Fischer, 1997) ile incelendi.

Nötral antimon doğada %57 bollukta  $^{121}Sb$  ( $I=5/2$ ,  $\mu = 3,9796\mu_N$ ,  $Q = -0,36 \text{ barn}$ ) ve %43 bollukta  $^{123}Sb$  ( $I=7/2$ ,  $\mu_N = 2,8812\mu_N$ ,  $Q = -0,49$ ) şeklinde iki doğal

izotopa (Werbowy ve Kweala, 2010) ve  $[\text{Kr}]4d^{10}5s^25p^3$  temel hal konfigürasyonuna sahiptir. Antimon anyonu ile ilgili bazı çalışmalar NIST'den elde edilebilir (Bazı örnekler: Nemouchi ve arkadaşları, 2004, Scheer and Haugen, 1997, NIST).

Bu çalışmada hesaplamalar Breit-Pauli hamiltonyeni çerçevesinde çok-konfigürasyonlu Hartree-Fock yöntemi ile elde edilmektedir.  $\text{Sb}^-$ 'nin temel hal konfigürasyonu  $[\text{Kr}]4d^{10}5s^25p^4$  şeklindedir. Antimon anyonunun  $5s^25p^4$  temel hal konfigürasyonu  $^3P_{2,1,0}$ ,  $^1D_2$ ,  $^1S_0$  olmak üzere beş tane ince yapı seviyelerine sahiptir. Bu temel hal konfigürasyonunun tüm seviyeleri yarı kararlıdır. Böylece zayıf M1 ve E2 geçişleri, elektrik dipol geçişleri aynı pariteli seviyeler arasında yasaklı olduğu için bu konfigürasyonda izinlidir. M1 ve E2 geçiş tiplerinin her ikisi de ikinci mertbe teoride (Fischer ve arkadaşları, 1997, Werbowy ve Kwela, 2010) izinlidir. Korelasyon etkileri için  $[\text{Kr}]4d^{10}$  özü(kapalı orbitalleri) sabit alındı ve yalnızca  $5s^25p^4$  tabakalarından uyarılmaları içeren valans korelasyonu dikkate alındı. Antimon anyonu için  $5s^25p^4$ ,  $5s5p^45d$ ,  $5s5p^46s$ ,  $5s^25p^34f$ ,  $5s^25p^35f$ ,  $5s^25p^36p$ ,  $5s5p^34f5d$ ,  $5s5p^35d5f$ ,  $5s5p^35d6p$ ,  $5s5p^36s6p$ ,  $5p^44f5f$ ,  $5p^56p$ ,  $5p^44f^2$ ,  $5p^6$ ,  $5p^45d^2$ ,  $5p^44f^2$ ,  $5p^45f^2$ ,  $5p^46s^2$ ,  $5p^46p^2$ ,  $5s^25p^24f5f$ ,  $5s^25p^24f6p$ ,  $5s^25p^25d6s$ ,  $5s^25p^25f6p$ ,  $5s^25p^24f^2$ ,  $5s^25p^25d^2$ ,  $5s^25p^25f^2$ ,  $5s^25p^26s^2$ ,  $5s^25p^26p^2$  konfigürasyonları dikkate alındı. Ayrıca antimonun elektron ilgisini elde etmek için nötral antimon için de  $5s^25p^3$ ,  $5s^25p^26p$ ,  $5s^25p^24f$ ,  $5s^25p^25f$ ,  $5s^25p^26f$ ,  $5s^25p5d^2$ ,  $5s^25p4f^2$ ,  $5s5p^35d$ ,  $5s5p^36d$ ,  $5s5p^36s$ ,  $5p^5$ ,  $5p^35d^2$ ,  $5s5p^25d4f$ ,  $5s5p^25d5f$ ,  $5p^34f^2$  konfigürasyon seti alındı.

2. bölümde çalışmanın temeli olan çok konfigürasyonlu Hartree-Fock yöntemi, korelasyon, Breit-Pauli relativistik düzeltmeler ve izotop etkileri hakkında kısa bir bilgi verilmektedir. 3. bölümde nötral antimon ve antimon anyonu için hesaplama sonuçları tablolar halinde verilmekte ve mevcut diğer çalışmalarla karşılaştırma yapılmaktadır.

## BÖLÜM 2. HESAPLAMA YÖNTEMİ

### 2.1. Hartree-Fock Problemi

Hartree tarafından ileri sürülen yaklaşımın başlangıç noktası zamandan bağımsız parçacık modelidir. Bu modele göre her elektron, çekirdeğin çekici alanı ve diğer elektronlar nedeniyle itme etkileşmelerinin ortalama etkisini hesaba katan bir etkin potansiyelde hareket eder. Bu potansiyeli belirlemek önemlidir. Çok elektronlu bir sistemde her elektron kendi dalga fonksiyonu ile tanımlanır. Bu varsayımlar altında Hartree, Hartree denklemleri olarak bilinen denklemler takımı türetti. Bu denklemler katlı radyal denklemlerdir. Hartree, bu denklemlerin ‘özuyumlu alan’ (self-consistent) denilen tekrarlamalı bir yöntem ile çözülebileceğini önerdi.

Hartree toplam dalga fonksiyonu, atom ya da iyon için elektron koordinatlarına göre antisimetrik değildir. Pauli’nin dışarlama ilkesi ile getirilen dalga fonksiyonunun antisimetrik olma gerekliliğini dikkate alan Hartree yönteminin geliştirilmesi 1930 yılında Fock ve Slater tarafından yapıldı. Bu yöntem Hartree kuramının genel bir hali olarak bilinen Hartree-Fock yöntemidir. Hartree-Fock yaklaşımında bağımsız parçacık yaklaşıklığı ve Pauli’nin dışarlama ilkesine uygun olarak N elektronlu dalga fonksiyonunun, bir  $\phi$  Slater determinantı veya diğer bir deyişle, bireysel elektron spin-yörüngemsilerinin antisimetrik bir çarpımı olduğu varsayılır. En iyi bireysel elektron spin-yörüngemsilerini bulmak için, Slater determinantının en iyi şekli değişim (varyasyon) yöntemi kullanılarak elde edilir. Bu nedenle, Hartree-Fock yöntemi değişim yönteminin özel bir halidir. Buna göre Hartree-Fock yöntemi atomların dalga fonksiyonu ve enerjilerini belirlemenin bir ilk adımıdır. Hartree-Fock yönteminin uygulanması, atomlara ya da iyonlara sınırlandırılmamakta ve bir molekül veya katıdaki elektronlar gibi başka sistemlere de uygulanabilmektedir.

## 2.2. Matris Özdeğer Denklemi

Basit fakat çok önemli olan değişim fonksiyonu,

$$\psi(\gamma LS) = \sum_{i=1}^N c_i \Phi(\gamma_i LS) \quad (2.1)$$

şeklinde verilir. Burada  $\Phi(\gamma_i LS)$  konfigürasyon hal fonksiyonlarının bilindiği kabul edilir ve sadece  $c_i$  katsayılarının belirlenmesi gerekir. Birçok durumda CSF'ler (Konfigürasyon Hal Fonksiyonları-Configuration State Functions) ortonormaldir. Normalleşme şartı,

$$\langle \psi | \psi \rangle = \sum_{i=1}^M c_i^2 = 1 \quad (2.2)$$

olarak verilir. Bu şart özdeğer denklemini

$$\mathbf{Hc} = -\lambda \mathbf{c} \quad (2.3)$$

şeklinde verir. Burada  $\mathbf{H}$ , elemanları

$$H_{ij} = \langle \Phi(\gamma_i LS) | H | \Phi(\gamma_j LS) \rangle \quad (2.4)$$

olan Hamiltonyen matrisidir ve  $-\lambda$  açılım katsayılarının sütun vektörüdür. Yalnızca,  $-\lambda$  için,  $\mathbf{H}$ 'nin bir özdeğeri olduğunda normalize olmuş çözüm mevcuttur. Böylece sınırlandırılmış değişim problemi bir matris özdeğer problemini verir. Hamiltonyen matrisi hermityen olduğu için, özdeğer denklemine karşılık gelen

$$-\lambda_1 \leq \dots \leq -\lambda_k \dots \leq -\lambda_M \quad (2.5)$$

gerçek özdeğerlere ve  $M$  tane

$$c_k = (c_{1k}, \dots, c_{Mk})^t, \quad c_k^t c_l = \delta_{kl} \quad (2.6)$$

ortonormal çözümlere sahiptir.  $M$  çözümlerinin dışında, bir veya birkaç tane gerçek dalga fonksiyonlarına göre iyi yaklaşıklıklar vardır. Farklı çözümler için  $\varepsilon(\psi)$  değişim enerjileri, matris özdeğerlerini elde etmeye eşdeğerdir. Normalleşme kısıtlaması ile elde edilen Lagrange çarpanı çoğunlukla  $E$  ile gösterilir:

$$\varepsilon(\psi) = E \quad (2.7)$$

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

### 2.3. Elektronlar Arası Karşılıklı Etkileşme (Korelasyon)

Hartree-Fock yöntemi pek çok atomik özelliğin oldukça iyi tahminlerini verir. Fakat analizler dikkatli bir şekilde yapıldığında, bazı sistematik farklılıkların olduğu gözlenebilir. Bu farklılık, relativistik etkiler, sonlu kütle ve çekirdek hacmi gibi etkileri içerir ve bunlar hafif atomlar için küçük değerlere sahiptirler. Böyle sistemler için farklılığın en büyük kaynağı, Hartree-Fock çözümünün Schrödinger denkleminin gerçek çözümüne bir yaklaşıklık olması gerçeğinden ve elektronların hareketindeki karşılıklı etkileşme (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:

$$E^{Kor} = E^{Tam} - E^{HF} \quad (2.8)$$

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

## 2.4. Çok Konfigürasyonlu Hartree-Fock Yöntemi (relativistik olmayan durumlarda)

Çok elektronlu bir sistemin durumu bir kısmi diferansiyel denklemin çözümü olan ve dalga denklemi olarak isimlendirilen bir  $\psi$  dalga fonksiyonu ile tanımlanır:

$$(H - E)\psi = 0 \quad (2.9)$$

Burada H sistemin hamiltonyen işlemcisi ve E toplam enerjidir. H işlemcisi atomik, moleküler ve katı durumlar gibi sistemlerin yanı sıra kuantum mekaniksel durumlara da (relativistik olmayan, Dirac-Coulomb ya da Dirac-Breit gibi) bağlıdır. Relativistik olmayan atomik sistemler için Hamiltonyen (atomik birimlerde)

$$H = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \left( \nabla_i^2 + \frac{2Z}{r_i} \right) + \sum_{ij} \frac{1}{r_{ij}} \quad (2.10)$$

şekindedir. Burada Z, N elektronlu atomun çekirdek yükü;  $r_i$ ,  $i$ . elektronun çekirdeğe olan uzaklığı ve  $r_{ij}$   $i$  ve  $j$  elektronları arasındaki uzaklıktır. Bu denklem sonsuz kütleli bir nokta çekirdeğin varsayımı altında türetilmiştir. H işlemcisi hem kesikli hem de sürekli spektruma sahiptir. Birinci durum için kesikli spektruma sahip olan  $\psi(r_1, r_2, \dots, r_N)$  dalga fonksiyonları veya özfonksiyonları karesi integrallenebilir olmalıdır. Bu fonksiyonların çoğunlukla normalleşmiş oldukları kabul edilir. İntegralinin alınmıyor olması ise tüm uzay koordinatları üzerinden integral alma ve tüm spin koordinatları üzerinden toplam anlamındadır. İkinci durumda ise bu kısıtlama geçerli değildir. Schrödinger denkleminde elektron spini bilgisi dahil değildir; fakat spin fonksiyonları belirtildiğinde fiziksel olarak anlamlı çözümler, herhangi iki elektronun tüm koordinatlarının yer değişiminde antisimetrik özellik gösterir. Ayrıca  $L, M_L, S$ , ve  $M_S$  açısal momentum kuantum sayılarına ek olarak, Hamiltonyen işlemcisinin özfonksiyonları bunların pariteleri ile gösterilir. Parite işlemcisi  $\Pi$  ise,

$$\Pi \psi(r_1, \sigma_1, \dots, r_N, \sigma_N) = \psi(-r_1, \sigma_1, \dots, -r_N, \sigma_N) \quad (2.11)$$

bağıntısı ile tanımlanır. Parite işlemcisinin tanımından  $\Pi^2 = 1$  ve özdeğerinin  $\pm 1$  olduğu açıktır. Parite işlemcisinin  $+1$  özdeğerine ait özfonksiyonlar çift,  $-1$  özdeğerine ait özfonksiyonlar ise tek parite olarak isimlendirilir. Relativistik olmayan Hamiltonyen, toplam açısal momentum işlemcisi  $\mathbf{L} = \sum_{i=1}^N l_i$  ve toplam spin açısal momentum işlemcisi  $\mathbf{S} = \sum_{i=1}^N s_i$  ile sıra değiştirir. Yani,

$$[H, \mathbf{L}] = [H, \mathbf{S}] = 0 \quad (2.12)$$

dır. Buna göre  $H$ ,  $L^2$ ,  $L_z$ ,  $S^2$  ve  $S_z$  aralarında sıra değiştiren işlemciler takımı oluşur.  $\psi$ ,  $H$ 'nin özfonksiyonu olduğu için ve  $H$ ;  $L^2$ ,  $L_z$ ,  $S^2$  ve  $S_z$  ile sıra değiştirme özelliğine sahip olduğu için  $\psi$  bu işlemcilerin de özfonksiyonudur. Bu işlemcilerin eş zamanlı özfonksiyonları,  $\psi(\gamma LM_L SM_S; q_1, \dots, q_N)$  olarak gösterilir.  $\gamma$  ise ek kuantum sayılarını gösterir.

Atomlar için Schrödinger denklemi çok elektronlu sistemler için en basit denklemler arasında yer almaktadır. Schrödinger denkleminin çözümü için hesaplama modelleri, diğer çok elektronlu sistemlere ait çözüm modelleri ile ortak birçok özelliğe sahiptir ve burada gelişen fikirler onlara da uygulanabilir.

Atomik özelliklerin tahmini, teoriksel fizik ve hesaplamalı teknikler arasındaki etkileşim ilgi çekicidir. Çok cisim problemi olarak daha fazla fiziksel etkilerin dahil edilmesiyle daha yüksek doğruluklu çözümler elde edilir. Örneğin, çekirdeğin sonlu kütlesi ve sonlu hacminin etkisinin alınmasıdır. Fakat mevcut fiziksel araştırmaya konu olan gerçek sistem kadar daha doğru hamiltonyenin kullanımına da ihtiyaç vardır.

Dalga denkleminin yüksek boyutlu olması nedeniyle yaklaşık yöntemlerin kullanılması gerekir. Dalga fonksiyonundaki konfigürasyon etkileşme modeli çok



başarılı bir modeldir. Belirli bir  $\gamma LS$  durumu için  $\Psi_{\gamma LS}$ ,  $M$  tane antisimetrik CSF'nin bir açılımı olarak yazılır:

$$\Psi_{\gamma LS}(\{X_j\}) = \sum_{i=1}^M c_i \phi(\gamma LS, \{r_j\}) \quad (2.13)$$

$\phi(\gamma LS)$ 'lerin her biri  $S$  toplam spin ve  $L$  toplam açısal momentumun bir özfonksiyonudur. Burada  $\{r_j\} = \{r_1, \theta_1, \phi_1, \sigma_1, \dots, r_N, \theta_N, \phi_N, \sigma_N\}$ 'dir.  $r_j$ ,  $\theta_j$ ,  $\phi_j$  üç boyutlu uzay küresel koordinatlarıdır.  $\sigma_j$ ,  $j$  elektronu için spin uzay koordinatı ve LS hallerinin tam belirlenmesi için ihtiyaç duyulan  $\gamma$  herhangi bir kuantum sayısını temsil etmektedir. Her bir CSF, terimlerin lineer bir birleşimidir:

$$\prod_{j=1}^N \frac{1}{r_j} P_{n_j l_j}(r_j) Y_{l_j m_j}(\theta_j, \phi_j) \chi_{m_j}(\sigma_j) \quad (2.14)$$

Burada  $Y_{lm}$ , küresel harmonikler ve  $\chi_{ms}$ , spin fonksiyonu (spinor) olarak adlandırılır. Uygun bir cebir kullanarak, yörünge ve spin momentlerinin çiftlenimleri belirlenir.  $\gamma_i$  tarafından, çiftlenim gibi kuantum sayılarının  $\{n_j l_j\}_{j=1}^N$  seti belirtilir. Radyal fonksiyonlar,  $P_{nl}(r)$ , bilinen fonksiyonlar olabilir ya da belirlenmesi gerekebilir.

$\langle \Psi_{\gamma LS} | \Psi_{\gamma LS} \rangle = 1$  olduğunu varsayarak atomun toplam enerjisi

$$E = \langle \Psi_{\gamma LS} | H | \Psi_{\gamma LS} \rangle \quad (2.15)$$

ile verilir.  $1/r_{ij}$  için çoklu açılımı ve (2.37)'i kullanarak

$$\frac{1}{r_{ij}} = \sum_k \frac{r_{<}^k}{r_{>}^{k+1}} P_k(\cos \theta) \quad (2.16)$$

elde edilir. Burada  $r_<$  ve  $r_>$  sırasıyla  $r_i$  ve  $r_j$  'den daha küçük ve daha büyük değere sahiptir anlamındadır.  $P^k(\cos\theta)$ ,  $\cos\theta$ 'ya ait bir Legendre polinomudur. Burada  $\theta$ ,  $r_i$  ve  $r_j$  arasındaki açı değeridir. Enerji;

$$E = \sum_{ij} c_i c_j H_{ij} \quad (2.17)$$

$$= \sum_{ij} c_i c_j \left( \sum_{stuv;k} A_{stuv;k}^{ij} R^k(s,t;u,v) - \frac{1}{2} \sum_{qw} C_{qw}^{ij} L_{qw} \right) \quad (2.18)$$

şeklinde ifade edilebilir. Burada  $R^k$  Slater integralleri,

$$R^k(st;u,v) = \int_0^\infty \int_0^\infty dr dr' P_s(r) P_l(r') \frac{r_<^k}{r_>^{k+1}} P_u(r) P_v(r) \quad (2.19)$$

ve  $L_{qw}$  bir elektron integralleri,

$$L_{qw} = \int_0^\infty dr P_q(r) \left[ \frac{d^2}{dr^2} + \frac{2Z}{r} - \frac{l(l+1)}{r^2} \right] P_w(r) \quad (2.20)$$

şeklinde. Ayrıca burada  $P_i = P_{n_i, l_i}$  kısaltması kullanılmıştır.  $A^{ij}$  ve  $C_{qw}^{ij}$  açısal katsayılar olarak isimlendirilir ve Racah cebirini kullanarak hesaplanabilir. Çünkü integraldeki üst sınır nedeniyle Slater integralleri genellikle bir boyutlu integralle gösterilen birinci dereceden bir diferansiyel denklem çiftini çözmekle elde edilir. Böylece bu integraller çözümsüz değildir.

$$H_{ij} = \langle \Phi(\gamma_i LS) | H | \Phi(\gamma_j LS) \rangle \quad (2.21)$$

elemanlı  $M \times M$  simetrik matrisi, etkileşim matrisi olarak isimlendirilir. Denkleme değişim şartları uygulandığında ve çözümde (tüm  $i$  değerleri için  $\partial E / \partial c_i = 0$  olacak şekilde) katkılarla gösterilen kararlı enerjiyi alarak

$$(H - E)c = 0, \quad H = (H_{ij}) \quad (2.22)$$

matris özdeğer problemi elde edilir. Böylece toplam enerji etkileşim matrisinin bir özdeğeridir ve dalga fonksiyonunun açılım katsayıları ilgili özvektörü oluşturur. Fakat etkileşim matrisini hesaplamak için radyal fonksiyonlar biliniyor olmalıdır.

MCHF yöntemi, yalnızca açılım katsayılarındaki değişimlerin uyumu ile değil aynı zamanda enerjisinin de kararlı olmasını gerektirir. Ayrıca radyal fonksiyonlardaki varyasyonlar için de uyumlu olmalıdır. Bu şartlar katlı integrallenebilen diferansiyel denklem sistemini verir:

$$\frac{d^2 P_{nl}(r)}{dr^2} = \left[ \frac{l(l+1)}{r^2} - \frac{2}{r} [Z - Y_{nl}(r)] + \varepsilon_{nl,nl} \right] P_{nl}(r) + G_{nl}(r) \quad (2.23)$$

$P_{nl}$  için MCHF denklemleri olarak isimlendirilir ve  $P_{nl}$ 'nin sağlayacağı sınır koşulları ( $P_{nl} = 0, \lim_{r \rightarrow \infty} P_{nl}(r) = 0$ ) için çözümün olması gerekir. Bu denklemde

$$Y_i(r) = r \sum_{jk} a_{ijk} \int_0^{\infty} dr' P_j(r') \frac{r_{<}^k}{r_{>}^{k+1}} P_j(r') \quad (2.24)$$

ve

$$G_i(r) = \sum_{j \neq i} b_{ii'jjk} P_j(r) \int_0^{\infty} dr' P_{i'}(r') \frac{r_{<}^k}{r_{>}^{k+1}} P_j(r') + \sum_{j \neq i} [\varepsilon_{ij} P_j(r) + c_{ij} L P_j] \quad (2.25)$$

dir. Sabitler,  $\varepsilon_{nl,nl}$  (köşegen parametreleri) ve  $\varepsilon_{nl,nl}$  (köşegen dışı parametreler) radyal fonksiyonların ortonormalliğini sağlayan Lagrange çarpanları ile ilişkilidir ve  $L$ , (2.49)'daki köşeli parantez içindeki operatördür.  $a_{ijk}$ ,  $b_{ii'jjk}$  ve  $c_{ij}$  açılım katsayıları sırasıyla  $R^k(i, j; i, j)$ ,  $R^k(i, j; i', j')$  ve  $L_{ij}$  integrallerinin açılmalık katsayılarının basit çarpanlarıdır.

MCHF problemi tekrarlamalı olarak çözülür ki bu da MC-SCF (multiconfiguration self-consistent field-çok konfigürasyonlu özuyumlu alan) yöntemi olarak bilinir. Tahmini radyal fonksiyon kullanarak açılım katsayıları belirlenir. Sonra radyal fonksiyonlar güncellenir ve böylece kararlı enerji elde edilene kadar yeni bir etkileşim matrisi hesaplanır ve son olarak açılım vektörü elde edilir. Bu süreç ‘öz uyumlu alan’ olarak adlandırılır ve öz uyum sağlanana kadar tekrarlanır.

## 2.5. Relativistik Etkiler ve Breit-Pauli Hamiltonyeni

Relativistik olmayan kuantum mekaniği hafif (düşük  $Z$ 'li) atomlar için oldukça doğru sonuçlar verir. Ancak, relativistik etkiler de teorik tahminlerin deneyler ile iyi bir uyum sağlaması için dikkate alınırsa daha iyi olur. Büyük atomlara ve yüksek iyonlaşmış sistemlere doğru bu etkilerin öneminin daha da arttığı bilinmektedir. Relativistik etkileri dikkate almak için, çok elektronlu bir sistem için Dirac denklemini çözmek yerine Schrödinger denklemine en düşük mertebeden relativistik katkıları almak yeterlidir. Bu katkılar,  $\alpha^2$  mertebesinde alındığında oluşan Hamiltonyen, Breit-Pauli Hamiltonyeni olarak bilinir. Bu Hamiltonyen daha iyi bir uyum sağlamak için izlenecek yaklaşıklık için bir temel oluşturmaktadır. Bu Hamiltonyen, relativistik olmayan bir Hamiltonyene birinci derece düzeltmedir. Ancak, yüksek derece katkı teorisinde yanlış sonuçlar verebilmektedir. Breit-Pauli Hamiltonyeni,

$$H_{BP} = H_{NR} + H_{RS} + H_{FS} \quad (2.26)$$

şeklinde ifade edilebilir. Burada  $H_{NR}$  relativistik olmayan (Non-Relativistic) çok elektron Hamiltonyenidir.  $\mathbf{L}$  ve  $\mathbf{S}$  ile sıra değiştirme özelliğine sahip olan  $H_{RS}$ , işlemcisi relativistik kayma işlemcisidir. Bu işlemci,

$$H_{RS} = H_{MC} + H_{D1} + H_{D2} + H_{OO} + H_{SSC} \quad (2.27)$$

şeklindedir. Burada  $H_{MC}$  kütle düzeltmesi,  $H_{D1}$  ve  $H_{D2}$  tek ve iki cisim Darwin terimleridir,  $H_{OO}$  yörünge-yörünge etkileşme terimi (Orbit-Orbit),  $H_{SSC}$  spin-spin (Spin-Spin Contact) etkileşme terimidir:

$$H_{MC} = -\frac{\alpha^2}{8} \sum_{i=1}^N (\nabla_i^2)' \nabla_i^2 \quad (2.28)$$

$$H_{D1} = -\frac{\alpha^2 Z}{8} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 \left( \frac{1}{r_i} \right) \quad (2.29)$$

$$H_{D2} = -\frac{\alpha^2}{4} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 \left( \frac{1}{r_{ij}} \right) \quad (2.30)$$

$$H_{OO} = -\frac{\alpha^2}{2} \sum_{i<j}^N \left[ \frac{p_i \cdot p_j}{r_{ij}} + \frac{r_{ij} (r_{ij} \cdot p_i) p_j}{r_{ij}^3} \right] \quad (2.31)$$

$$H_{SSC} = -\frac{8\pi\alpha^2}{3} \sum_{i<j}^N (s_i \cdot s_j) \delta(r_i \cdot r_j) \quad (2.32)$$

$H_{FS}$  işlemcisi spin ve yörünge açısal momentumları arasındaki etkileşimi tanımlamaktadır. Bu işlemci bir etkileşme terimi olduğu için  $L$  ve  $S$  ile sıra değiştirmemektedir. Ancak,  $J = L + S$  toplam açısal momentumla sıra değiştirmektedir. İnce yapı işlemcisi,

$$H_{FS} = H_{SO} + H_{SOO} + H_{SS} \quad (2.33)$$

şeklindedir. Burada  $H_{SO}$  çekirdek spin-yörünge etkileşme terimi,  $H_{SOO}$  spin-diğer yörünge etkileşme terimi,  $H_{SS}$  spin-spin etkileşme terimidir:

$$H_{SO} = \frac{\alpha^2 Z}{2} \sum_{i=1}^N \frac{1}{r_i^3} l_i \cdot s_i \quad (2.34)$$

$$H_{SOO} = -\frac{\alpha^2}{2} \sum_{i<j}^N \frac{r_{ij} \times p_i}{r_{ij}^3} (s_i + 2s_j) \quad (2.35)$$

$$H_{ss} = \alpha^2 \sum_{i < j}^N \frac{1}{r_{ij}^3} \left[ s_i \cdot s_j - 3 \frac{(s_i \cdot r_{ij})(s_j \cdot r_{ij})}{r_{ij}^2} \right] \quad (2.36)$$

(2.26) Breit-Pauli Hamiltonyeni,  $\mathbf{J}$  toplam açısal momentum işlemcisi ile sıra değiştirir. Böylece karşılık gelen dalga fonksiyonları  $\mathbf{J}^2$  ve  $\mathbf{J}_z$ 'nin de özfonksiyonlarıdır. Çok konfigürasyon yaklaşımında, Breit-Pauli dalga fonksiyonları

$$\psi(\gamma JM_j) = \sum_{i=1}^M c_i \Phi(\gamma_i L_i S_i JM_j) \quad (2.37)$$

şeklinde elde edilir. Burada  $\Phi(\gamma LSJM_J)$  LSJ çiftlenmiş CSF'lerdir. Yani,

$$\Phi(\gamma LSJM_J) = \sum_{M_L M_S} \langle LM_L SM_S | LSJM_J \rangle \Phi(\gamma LM_L SM_S) \quad (2.38)$$

şeklinindedir. Artık  $\mathbf{L}$  ve  $\mathbf{S}$  iyi kuantum sayıları olmadığından farklı  $LS$ 'li CSF'lerin (2.36) açılımına dahil edilmesi gerekir ve farklı  $LS$  terimlerin bir karışımı elde edilir. Bu durumda, dalga fonksiyonu ara çiftlenimde verilmektedir.

CSF'leri oluşturan radyal fonksiyonlar önceki relativistik olmayan MCHF gösteriminden alınır ve sadece açılım katsayıları iyileştirilir. Daha önce tanımlandığı gibi

$$Hc = Ec \quad (2.39)$$

şeklinde matris özdeğer problemi elde edilir. Burada  $H$ ,

$$H_{ij} = \langle \gamma_i L_i S_i JM_J | H_{BP} | \gamma_j L_j S_j JM_J \rangle \quad (2.40)$$

matris elemanlı Hamiltonyen matrisidir. Böylece Breit-Pauli Hamiltonyen'inin özdeğer ve özfonksiyon problemi her  $\mathbf{J}$  değeri için köşegen bir matris ve CSF'lerin çiftlenmiş  $LSJ$  arasındaki matris elemanlarını azaltır.

Breit-Pauli Hamiltonyeni, relativistik olmayan Hamiltonyen'e birinci dereceden pertürbasyon düzeltmesidir. Breit-Pauli relativistik düzeltmeler çerçevesinde bir seviyenin enerjisi

$$E = E_{NR} + E_{RS} + E_{FS} \quad (2.41)$$

olarak elde edilir. Burada  $E_{NR}$ ,

$$E_{NR} = \langle \gamma LSJM_J | H_{NR} | \gamma LSJM_J \rangle \quad (2.42)$$

şeklinde hesaplanan relativistik olmayan enerjidir.  $E_{RS}$ ,

$$E_{RS} = \langle \gamma LSJM_J | H_{RS} | \gamma LSJM_J \rangle \quad (2.43)$$

olarak hesaplanan relativistik kayma enerjisidir. Bu kayma enerjisi LS terim enerjisinin kaymasını gösterir. İnce yapı enerjisi  $E_{FS}$ ,

$$E_{FS} = \langle \gamma LSJM_J | H_{FS} | \gamma LSJM_J \rangle \quad (2.44)$$

$$E_{FS} = E_{SO} + E_{SOO} + E_{SS} \quad (2.45)$$

olarak yazılır. Burada  $E_{SO}$ ,  $E_{SOO}$  ve  $E_{SS}$  sırayla spin-yörünge, spin diğer yörünge ve spin-spin işlemcilerine karşılık gelen enerjilerdir. İnce yapı enerjisi  $J$  kuantum sayısına bağlıdır ve  $E_{NR}$  relativistik olmayan terim enerjisinin LS yarılmasını etkiler.

Belirli  $L$  ve  $S$ 'ye karşılık gelen mümkün  $J$  değerleri

$$J = |L-S|, |L-S|+1, \dots, |L+S| \quad (2.46)$$

şeklinindedir. Spin-spin terimleri ihmal edildiğinde ardışık iki  $J$  ince yapı seviyeleri arasındaki enerji farkı

$$\Delta E_{FS} = 2\xi J \quad (2.47)$$

dır. Burada  $\xi = \xi_{SO} + \xi_{SOO}(\gamma LS)$  olur. Bu ince yapı için Lande aralık kuralı olarak bilinir.  $\xi$  pozitif ve ince yapı enerjisi  $J$  ile artıyorsa ince yapının normal olduğu,  $\xi$  negatif ise aksi söylenir. Çoğunlukla spin-spin terimi önemli bir katkı sağlar ve ihmal edilemez. Bu durumda Lande aralık kuralı bozulur ve ince yapı düzensiz bir davranış gösterir.

## 2.6. Çekirdek Etkileri

Relativistik olmayan Hamiltonyen atomik çekirdeğin sonsuz ağırlıkta nokta yük varsayımında geçerlidir. Aslında, çekirdek sonlu kütleli proton ve nötronlardan oluşmuş ve genişletilmiş bir yük dağılımına sahiptir. Çekirdeğin bu özellikleri atomik sistemde enerji seviyelerinin yapısını etkiler, en azından teorik olarak geçiş enerjilerini ve diğer atomik özellikleri doğru belirlemek için gereklidir. Çoğunlukla çekirdeğin etkileri korelasyon katkısının hesabındaki belirsizlikten daha küçüktür. Genişletilmiş yük (veya sonlu hacim) düzeltmesi ağır atomlar için önemli iken hafif atomlar için sonlu çekirdek kütesinden ileri gelen düzeltmeler baskındır. Breit-Pauli düzeltmesi ile relativistik olmayan yaklaşıklıkta sistemlerde oldukça uygundur. Bu düzeltmeler küçüktür ve sonsuz kütleye ait dalga fonksiyonu birinci derece pertürbasyon teorisinde sıfıncı derece dalga fonksiyonu olarak alınabilir.

### 2.6.1. Kütle kayması

$M$  sonlu çekirdek kütleli  $N$  elektronlu bir atom  $(N+1)$  parçacıklı bir sistem olarak düşünülmelidir. Çekirdeğin koordinatı sabit bir orijin noktasına göre  $R_0$  koordinatları ile gösterirsek, elektronlarınkini de  $R_i$  olarak alırsak sistemin Hamiltonyeni

$$H_m = -\frac{\nabla R_0^2}{2m} \sum_{i=1}^N \left( -\frac{\nabla^2 R_i}{2m} \right) + V \quad (2.48)$$



olarak yazılabilir. Burada  $V$ , yalnızca görelî uzaklıklara bağılı olan, sistemdeki  $N+1$  parçacık arasındaki Coloumb etkileşmelerinin toplamıdır. Koordinatların kütle merkezine bir dönüşümü,

$$R = \frac{1}{M + N_m} (MR_0 + mR_1 + \dots + mR_N) \quad (2.49)$$

ve görelî koordinatlar

$$r_i = R_i - R_0 \quad i = 1, \dots, N \quad (2.50)$$

alındığında Hamiltonyen

$$H_M = -\frac{\nabla^2 R}{2M_{\text{tot}}} + \sum_{i=1}^N \left( -\frac{\nabla^2 R_i}{2\mu} \right) - \frac{1}{M} \sum_{i<j}^N \nabla_{r_i} \cdot \nabla_{r_j} + V \quad (2.51)$$

olur. Burada  $M_{\text{Top}}$  sistemin toplam kütlesi ve  $\mu = M.m/(M+m)$  ise sistemin indirgenmiş kütlesidir. Denklemdaki birinci terim, kütle merkezinin kinetik enerjisini tanımlar ve eğer  $R$  önemli bir koordinat değilse bu terim ihmal edilebilir. Böylece, çekirdeğe göre koordinatlar cinsinden çözülecek olan denklem

$$\left[ \sum_{i=1}^N \left( -\frac{\nabla^2 R_i}{2\mu} - \frac{Z}{r_i} \right) + \sum_{i<j}^N \frac{1}{r_{ij}} - \frac{1}{M} \sum_{i<j}^N \nabla_{r_i} \cdot \nabla_{r_j} \right] \Psi_M(r) = E_M \Psi_M(r) \quad (2.52)$$

Belirli kütle kayması terimi (kütle polarizasyon terimi olarak da ifade edilir) alınmazsa,

$$H_M^{\text{sms}} = -\frac{\mu}{Mm} \sum_{i<j}^N \nabla_{\rho_i} \cdot \nabla_{\rho_j} \quad (2.53)$$

olur ve karşılık gelen enerji katkısı ve dalga fonksiyonu

$$E_M = \frac{m}{\mu} E_0 = \left( \frac{M}{M+m} \right) E_0 \quad (2.54)$$

ve

$$\Psi_M \left( \frac{m}{\mu} \rho \right) = \Psi_0(\rho) \quad (2.55)$$

olarak elde edilir. Bu denklemlerde  $E_0$  ve  $\psi_0$  sırasıyla sonsuz kütle için özdeğer ve özfonksiyon değerleridir. Böylece, hafif çekirdekli atomlar için dalga fonksiyonu, sonsuz ağır çekirdekli dalga fonksiyonuna kıyasla daha fazla genişlemiş olur. Dalga fonksiyonun ölçeklendirilmesiyle ortaya çıkan enerji kayması normal kütle kayması olarak adlandırılır ve

$$E_M^{nms} = E_M - E_0 = \left( \frac{M}{M+m} - 1 \right) E_0 = -\frac{m}{M+m} E_0 \quad (2.56)$$

ile verilir.

Spesifik kütle kayması, sıfıncı derece dalga fonksiyonu olarak alındığında,

$$E_M^{sms} = \Psi_0 \left| -\frac{\mu}{Mm} \sum_{i<1}^N \nabla_{r_i} \cdot \nabla_{r_j} \right| \Psi_0 \quad (2.57)$$

olarak elde edilir. Normal ve spesifik kütle kayma düzeltmeleri

$$E_M = E_0 + E_M^{nms} + E_M^{sms} \quad (2.58)$$

olarak yazılabilir. Dalga fonksiyonunun uzaysal açılımı nedeniyle sonlu çekirdek kütlesi diğer özellikleri de etkiler. Spesifik kütle kayma operatörü dalga fonksiyonu açılımındaki CSF'lerin karışım katsayılarını etkilediğinden bir CI hesabında alınabilir.

Kütle kayması, normal ve spesifik kütle kaymasının toplamıdır ve kütle merkezine göre çekirdek hareketinin kinetik enerjisi olarak yorumlanır. Normal kütle kayması tüm seviyeleri aynı biçimde etkiler ve enerjiyi  $\frac{-m}{M+m}E_0$  kadar artırır. Spesifik kütle kayması ise elektronik hale bağlı olarak pozitif ya da negatif etkili olabilir. Eğer atom içindeki elektronlar birbirlerinden tamamiyle bağımsız hareket ediyorsa o zaman spesifik kütle kayması ortadan kalkar. Eğer elektronlar baskın olarak aynı yönde hareket ediyorsa çekirdek dengeliyi sağlamak için kendi çevresinde döner. Her bir elektron elektrostatik etkileşme ile bir diğerini etkiler. Ayrıca, dalga fonksiyonu için antisimetriklik gerekliliği elektronlar arasındaki harekette korelasyonu tanımlar.

### 2.6.2. Alan kayması

Çekirdeğin sonlu boyutundan dolayı, potansiyel Z noktasal yükün Coloumb potansiyelinden farklı olur. s elektronları çekirdek hacminde sonlu olasılıkla bulunacağından, potansiyeldeki sapma toplam enerji kaymasına sebep olur. V(r), M kütleli bir izotopun genişletilmiş çekirdek yük dağılımından ortaya çıkan potansiyeli gösterirse, Coulomb potansiyelinde hareket eden elektronlar yerine çekirdek potansiyelinde hareket eden elektronlar için enerji düzeltmesi

$$E_M^{fs} = - \int_{R^3} \left( V(r) - \frac{Z}{r} \right) \rho_e(r) d^3r \quad (2.59)$$

olarak yazılabilir. Burada  $\rho_e(r)$  elektron yük dağılımıdır. İntegrasyon tüm uzay üzerindedir fakat potansiyeldeki fark  $(V(r) - \frac{Z}{r})$  çekirdek hacmi içindeki sıfırdan farklıdır. Elektron yük dağılımı sabit olduğundan,  $\rho_e(r)$ ,  $r=0$  değeri ile yer değiştirebilir ve integral dışına alınabilir.  $\nabla^2 r^2 = G$  tanımını kullanarak enerji kayması

$$E_M^{fs} = -\frac{1}{6} \rho_e(0) \int_{R^3} \left( V(r) - \frac{Z}{r} \right) \nabla^2 r^2 d^3r \quad (2.60)$$

ile ifade edilebilir. Buradaki son ifade kısmı integrasyonla ve sonsuzda sıfır sınır şartı ile elde edilir:

$$\nabla^2 \left( \frac{1}{r} \right) = -4\pi\delta(r) \quad (2.61)$$

ve

$$\nabla^2 V(r) = -4\pi\rho_n(r) \quad (2.62)$$

Poisson denklemini kullanarak

$$E_M^{fs} = -\frac{2\pi}{3} \rho_e(0) \int_{R^3} r^2 \rho_n(r) d^3r \quad (2.63)$$

olduğu görülür. Burada  $\rho_n(r)$  çekirdek yük dağılımıdır.

Sonuç olarak, çekirdeğin kare ortalama yarıçapı denilen

$$r_M^2 = \frac{\int r^2 \rho_n(r) d^3r}{\int \rho_n(r) d^3r} \quad (2.64)$$

ifadesini kullanarak

$$E_M^{fs} = -\frac{2}{3} \pi Z \rho_e(0) r_M^2 \quad (2.65)$$

ifadesi elde edilir. Çoğunlukla yük dağılımı bilinmez ve onun yerine, R yarıçaplı bir küredeki tek tip dağılmış çekirdek yükü şeklinde basit bir model kullanılır. Bu dağılım (2.64)'e yazıldığında

$$R^2 = \frac{5}{3} r_M^2 \quad (2.66)$$

elde edilir.

### 2.6.3. Seviye izotop kayması

Sonlu çekirdek kütlesi ve genişletilmiş yük dağılımının etkileri hesaba katıldığında, bir elementin istopları (nötron sayıları farklı fakat proton sayıları aynı olan element ile) tümüyle çok farklı enerji seviyelerine sahip olacaktır. İki farklı izotopun enerji seviyeleri arasındaki kayma (aynı kuantum sayılı) seviye izotop kayması olarak adlandırılır.

M kütleli ve  $\langle r_M^2 \rangle$  çekirdek yarıçaplı bir izotop düzeltilmiş enerji, kütle ve alan kayması ile verilir.

$$\begin{aligned} E_M &= E_0 + E_M^{nms} + E_M^{sms} + E_M^{fs} \\ &= E_0 - \frac{m}{M+m} E_0 + \frac{\mu}{Mm} S + \frac{2\pi}{3} Z r_M^2 \rho_e(0) \end{aligned} \quad (2.67)$$

Burada  $E_0$ , Hamiltonyenin enerjisidir. Kare-ortalama yarıçaptaki farkların değerleri Aufmuth ve diğerleri (1987) tarafından oluşturulan tablodan bulunabilir.

## 2.7. Enerji Seviyeleri Arasındaki Geçişler ve Geçiş Özellikleri

Bir atomik sistemin enerji seviyeleri genellikle yarı ömrü sonsuz olan haller olarak kabul edilir. Bir elektromanyetik alan varlığında bu durum değişebilir. Soğurulan foton, atomu veya iyonu yüksek seviyelere uyarır, uyarılmış iyon elektromanyetik alan yokluğunda kendiliğinden yayma ile bozunur. İki hal arasındaki elektromanyetik geçiş, açısal momentum ve fotona eşlik eden parite ile tanımlanır. Soğurulan veya yayılan fotonun paritesi  $\pi = (-1)^k$  ( $k$  açısal momentum) ise geçişe

elektrik çok-kutuplu (Ek) geçiş, paritesi ise  $\pi=(-1)^{k+1}$  manyetik çok-kutuplu (Mk) geçiş denir. Her geçiş paritesi  $\pi$  ve rankı  $k$  olan  $O_q^{\pi(k)}$  küresel tensör işlemcisi ile tanımlanır. Bu, elektrik ve manyetik geçişler için sırasıyla,

$$E_q^{(k)} = \sum_{i=1}^N r^{k-1}(i) C_q^{(k)}(i) \quad (2.68)$$

$$M_q^{(k)} = \alpha \sqrt{k(2k-1)} \left[ \frac{1}{k} MA_q^{(k)} + \frac{1}{2} g_s MB_q^{(k)} \right] \quad (2.69)$$

şekindedir. Burada  $MA_q^{(k)}$  ve  $MB_q^{(k)}$

$$MA_q^{(k)} = \sum_{i=1}^N r^{k-1}(i) \left[ C^{(k-1)}(i) \times I^{(1)}(i) \right]_q^{(k)} \quad (2.70)$$

$$MB_q^{(k)} = \sum_{i=1}^N r^{k-1}(i) \left[ C^{(k-1)}(i) \times s^{(1)}(i) \right]_q^{(k)} \quad (2.71)$$

şeklinde tanımlanır. Bir  $\gamma' J' M'$  üst seviye ve bir  $\gamma JM$  alt seviye arasındaki geçişi tanımlamak için geçiş integrali;

$$I_q^{\pi k}(\gamma JM, \gamma' J' M') = \langle \gamma JM | O_q^{\pi(k)} | \gamma' J' M' \rangle \quad (2.72)$$

ve bileşen şiddeti  $S^{\pi k}$

$$S^{\pi k}(\gamma JM, \gamma' J' M') = \sum_q \left| I_q^{\pi k}(\gamma JM, \gamma' J' M') \right|^2 \quad (2.73)$$

şeklinde tanımlanır. Çizgi şiddeti ise

$$S^{\pi k}(\gamma JM, \gamma' J' M') = \sum_{M, M', q} \left| \langle \gamma JM \mid O_q^{\pi(k)} \mid \gamma' J' M' \rangle \right|^2 \quad (2.74)$$

dir ve indirgenmiş matris elemanlarının karesidir:

$$S^{\pi k}(\gamma J, \gamma' J') = \sum_{M, M', q} \left| \langle \gamma J \parallel O_q^{\pi(k)} \parallel \gamma' J' \rangle \right|^2. \quad (2.75)$$

Bir üst seviyeden bir alt seviyeye yayımlama için geçiş oranı (veya olasılığı)

$$A^{\pi k}(\gamma' J', \gamma J) = 2C_k \left[ \alpha (E_{\gamma' J'} - E_{\gamma J}) \right]^{2k+1} \frac{S^{\pi k}(\gamma' J', \gamma J)}{g_{J'}} \quad (2.76)$$

ile verilir. Burada  $g_{J'}$  üst seviyenin istatistiksel ağırlığıdır:

$$g_{J'} = 2J' + 1 \quad (2.77)$$

$C_k$  ise,

$$C_k = \frac{(2k+1)(k+1)}{k((2k+1)!!)^2} \quad (2.78)$$

şeklinde tanımlanır. Ağırlıklı salıncı şiddeti soğurma ya da yaymadaki geçişi temsil eder. Düşük haldeki bir atom foton soğurarak üst seviyeye uyarıldığında salıncı şiddeti

$$f^{\pi k}(\gamma J, \gamma' J') = \frac{1}{\alpha} c_k \left[ \alpha (E_{\gamma' J'} - E_{\gamma J}) \right]^{2k-1} \frac{S^{\pi k}(\gamma J, \gamma' J')}{g_J} \quad (2.79)$$

dir. Yayma salıncı şiddeti de benzer ifadeye sahiptir (işareti hariç). Esas olan ağırlıklı salıncı şiddeti veya gf-değeridir. Ağırlıklı salıncı şiddeti

$$gf^{\pi k}(\gamma J, \gamma' J') = g_J f^{\pi k}(\gamma J, \gamma' J') \quad (2.80)$$

ile verilir. Çoğu deneyler ölçümlerin kolaylığından dolayı üst seviyenin yarı ömrünü verir. Bu durumda, tüm düşük seviyelere göre çok kutuplu geçişler üzerinden toplam alınmalıdır.  $\gamma' J'$  seviyesinin yarı ömrü

$$\tau_{\gamma' J'} = \frac{1}{\sum_{\pi k, \gamma J} A^{\pi k}(\gamma' J', \gamma J)} \quad (2.81)$$

olarak ifade edilebilir.

### 2.7.1. Kesin ve yaklaşık seçim kuralları

Kesin seçim kuralları tüm konfigürasyon hal fonksiyonları için uygulanır. Bir atomik hal fonksiyonu açılımındaki tüm konfigürasyon hal fonksiyonları aynı paritelidir. Manyetik dipol işlemcileri  $(-1)^{k-1}$ , elektrik dipol işlemcileri  $(-1)^k$  paritelidirler. İki halin paritesi  $\pi$  ve  $\pi'$  ile gösterilirse;

$$E^{(k)}; \frac{\pi'}{\pi} = (-1)^k \quad (2.82)$$

$$M^{(k)}; \frac{\pi'}{\pi} = (-1)^{k-1} \quad (2.83)$$

şeklindedir. Bir atomik hal fonksiyonu açılımındaki CSFlerin diğer bir özelliği toplam  $J$  ile ilgilidir:

$$\Delta J = J - J' = 0, \pm 1, \dots, \pm k \quad k \leq J + J' \quad (2.84)$$

$J = J' = 0$  ise izinli değildir. CSFlerin açısıl momentumları aktif veya pasif olarak sınıflandırılabilir. Dikkate alınacak ilk kural, uzaysal ve uzayını temsil eden farklı



işlemcilerin ranklarına bağlıdır. Spin için  $E^{(k)}$  işlemcisinin spininden bağımsızdır ve spinler daima elektrik çok-kutuplu geçişler için pasiftir. Seçim kuralı,

$$E^{(k)}: \quad \Delta S = 0 \quad (2.85)$$

olarak özetlenebilir. Aynı seçim kuralı  $MA_q^{(k)}$  işlemcisi için geçerlidir. Uzaysal açısal momentumlarına ait seçim kurallarını elde etmek için,  $E^{(k)}$  işlemcisine karşılık gelen tensörün rankının  $k$  olmasına dikkat edilmelidir ve seçim kuralı

$$E^{(k)}: \quad \Delta L = 0, \pm 1, \dots, k \quad k \leq L + L' \quad (2.86)$$

dür. Uzay tensörü  $MA^{(k)}$ ,  $k$  ranklı ve  $MB^{(k)}$ ,  $k-1$  ranklı ise uzay ve spin momentumları için seçim kuralları;

$$MA^{(k)}: \quad \Delta S = 0 \quad \Delta L = 0, \pm 1, \dots, k \quad k \leq L + L' \quad (2.87)$$

$$MB^{(k)}: \quad \Delta S = 0, \pm 1 \quad \Delta L = 0, \pm 1, \dots, (k-1) \quad k-1 \leq L + L' \quad (2.88)$$

şeklindedir.

## 2.8. MCHF Yöntemi ile Hesaplama Adımları

Büyük atomik yapı problemlerinin bir özelliği de, birçok diferansiyel etkileşim matris elemanının aynı Slater integralinden oluşabilmesidir. Bunun için her bir integral yalnızca bir kez oluşacak şekilde veri yapısının düzenlenmesi gerekmektedir. Aynı zamanda  $G_i(r)$  fonksiyonu istendiğinde, integrallerin listesi,  $P_i$  radyal fonksiyonunu içeren integraller için taranması gerekir. Eğer bunlardan biri bulunursa enerjiye olan katkısı kolayca hesaplanabilmelidir. MCHF'deki veri yapısı bu ihtiyaçları karşılayan integrallerin listesidir.

MCHF atomik yapı paketinde, bir interaktif program olan GENCL, bazı basit kuralları kullanarak konfigürasyon listesini oluşturmak için kullanılır. NONH programı, etkileşim matrisi ve enerji açılımını tanımlamada kullanılan integrallerle ilgili listeyi ve açılma katsayıları oluşturur. Eğer radyal fonksiyonlar önceden belirlenirse bir CI programı seçilen özdeğerleri ve özvektörleri belirler. Özel bir durum için radyal fonksiyonu iyileştirerek elde edilenden daha iyi bir sonuca ulaşılabilir. Atomik yapı paketi, hem karışım katsayılarını hem de radyal fonksiyonları hesaplayarak iyileştirme (optimizasyon) problemini çözer.

Dalga fonksiyonu bir kez belirlendikten sonra, diğer atomik özellikler uygun operatörlerin beklenen değerleri gibi belirlenebilir:

$$\langle \text{özellik} \rangle = \langle \Psi_i | OP | \Psi_i \rangle \quad (2.89)$$

Burada OP hesaplanacak olan özellik ile ilişkili operatör ve  $\Psi_i$  ile  $\Psi_i$ , sırasıyla ilk ve son durumdaki dalga fonksiyonlarıdır. Bazı durumlarda enerji gibi,  $\Psi_i \equiv \Psi_i$  olur. (2.42) denklemi (2.90) denklemine yerine yazılırsa

$$\langle \text{özellik} \rangle = \sum_{ii} c_i c_i \langle \Phi(\gamma_i LS) | OP | \Phi(\gamma_i LS) \rangle \quad (2.90)$$

sonucu elde edilir. Operatör matris elemanı daha da genişletilmiş olabilir:

$$\langle \Phi(\gamma_i LS) | OP | \Phi(\gamma_i LS) \rangle = \sum_{j,j,k} \text{Coeff}(k, a_j, a_j)_{ii} RI^k(a_j, a_j) \quad (2.91)$$

Burada  $a_j$  ve  $a_j$  sırasıyla ilk ve son durumların bir ya da daha çok elektron setleridir. RI bir radyal integral olmak üzere

$$\langle \text{özellik} \rangle = \sum_{i,i} c_i c_i \sum_{j,j,k} \text{Coeff}(k, a_j, a_j) RI^k(a_j, a_j)$$

$$= \sum_{a_j, a_j, k} RI^k \left( a_j, a_j \sum_{i, i'} c_i c_{i'} \text{Coeff}(k, a_j, a_j)_{ii'} \right) \quad (2.92)$$

yazılabilir. Burada  $i$  ve  $i'$  üzerinden toplam, katsayıları sıfır olmayan tüm radyal integral çiftleri üzerindedir. Bu toplam radyal integral özellikleri için katkı faktörüdür. Bu kısaltmaların kullanılmasıyla

$$\langle \text{özellik} \rangle = RI^k(a_j, a_j) CF(a_j, a_j, k) \quad (2.93)$$

şeklinde enerji açılımı integraller üzerinden toplam olarak yazılabilir. Aynı LS terimli dalga fonksiyonunu elde etmek için izlenen temel hesaplama adımları şöyledir:

- a) Konfigürasyon hal fonksiyonları üretilir.
- b) Terim için enerji ifadesi elde edilir.
- c) Çok konfigürasyonlu Hartree-Fock problemi çözülür.
- d) Breit-Pauli ve kütle polarizasyon düzeltmeleri eklenir.
- e) Çeşitli atomik yapı hesaplamaları oluşturulur.

### 2.8.1. Konfigürasyon hal fonksiyonlarının üretilmesi

Bu program, verilen bir atomun kapalı alt tabakalarını okuyarak, LS çiftlenim kuralına göre çiftlenmiş konfigürasyon hal listesi üretir. Verilen konfigürasyonların paritesini kontrol eder ve bu konfigürasyon için mümkün olan tüm çiftlenimleri oluşturur. Verilen çeşitli setleri, 'referans set', 'aktif set' ya da 'tekli ve ikili yerdeğiştirmeler' işlemlerinden birinin tercih edilmesiyle oluşturur.  $l$  tamsayı değerini spektroskopik sembole çevirir ve istenilen son LS terimine göre bir konfigürasyonun çiftlenimlerini verir.

### 2.8.2. Relativistik olmayan hamiltonyenin açısai integrallerinin hesaplanması

NONH ile Slater integralleri ve kinetik integrallerin lineer birleşimi olarak relativistik olmayan hamiltonyenin matris elemanlarını ifade etmek için gerekli olan açısai integraller hesaplanır. Verilen bir konfigürasyon hal listesi için tüm matris elemanları veya seçilenler hesaplanabilir. Bir tabakada s, p ve d elektronlarının herhangi bir sayısı izinliyen  $l \geq 3$  olduğu tabaka için iki elektrondan fazlası izinli değildir. Bu integral listesi kullanılarak, relativistik olmayan radyal fonksiyonlar ve açılım katsayıları hesaplanır. Yani, konfigürasyon hal listesini okur ve relativistik olmayan Hamiltonyen için  $F^k$ ,  $G^k$  ve  $R^k$  ve bir-elektron integrallerini okuyarak integral listesini oluşturur.

### 2.8.3. Çok konfigürasyonlu Hartree-Fock yöntemiyle hesaplama

MCHF programıyla, MCHF yaklaşıklığında relativistik olmayan radyal fonksiyonları, konfigürasyon açılım katsayıları ve enerji hesaplanır. Radyal dalga fonksiyonlarını ve açılım katsayılı konfigürasyon hal listesini oluşturur.

### 2.8.4. Breit-Pauli Hamiltonyeninin açısai integrallerinin hesaplanması

Bu program, radyal integrallerin lineer kombinasyonu olarak Breit-Pauli Hamiltonyeninin matris elemanlarını ifade etmek için gerekli olan açısai integralleri hesaplar. Verilen bir konfigürasyon hal listesi için tüm matris elemanları veya seçilen etkileşmeler hesaplanabilir. Yörüngeler ortogonal olarak kabul edilir. Breit-Pauli  $LSJ$  yaklaşıklığında, dalga fonksiyonu farklı  $LS$  terimli konfigürasyon hal fonksiyonlarına açılır. Yani,  $J$  den bağımsız katıklar için kütle düzeltmesi, Darwin düzeltmesi, SSC ve OO'yu hesaplar ya da  $J$  ye bağı katıklar için SO, SOO ve SS katıklarını hesaplar.  $H_{BP}$  için indirgenmiş integrallerin listesini oluşturur

### 2.8.5. Konfigürasyon etkileşmesinin hesaplanması

CI ile hem relativistik olmayan hem de Breit-Pauli yaklaşıklığında bir etkileşme matrisinin özdeğer ve özvektörleri hesaplanır.

### 2.8.6. İzotop etkilerinin hesaplanması

Kütle kayması, alan kayması veya her ikisi birden, MCHF ve CI hesabı sonucunda elde edilen dalga fonksiyonu açılımını kullanarak hesaplar.

### BÖLÜM 3. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

Bu çalışmada antimon anyonunun( $Sb^-$ ,  $Z=51$ ) temel hal konfigürasyonundaki ince yapı seviyeleri üzerine korelasyon, relativistik ve izotop etkileri incelendi. Hesaplamalar, korelasyon etkilerine ek olarak Breit-Pauli Hamiltoniyeni çerçevesinde relativistik etkileri dikkate alan çok konfigürasyonlu Hartree-Fock (MCHF) yöntemi(Fischer ve diğ., 1997) esas alan MCHF atomik yapı programı(Fischer, 2000) kullanılarak oluşturuldu. Antimon'un elektron ilgisi (bir elektron bağlanma enerjisi)  $7970.96 \text{ cm}^{-1}$  olarak hesaplandı. Bu değer Polak ve diğ. tarafından verilen  $8436(4) \text{ cm}^{-1}$  deneysel değerle uyumludur. Ayrıca antimonun nötral ve negatif iyonunun temel hal konfigürasyonlarındaki ince yapı seviyelerinin de literatürdeki diğer çalışmalarla uyumlu olduğu görüldü. Hesaplamalarda valans-valans korelasyonuna göre nötral antimon için öz dışı  $5s^25p^3$  ve anyon için  $5s^25p^4$  den uyarılmış seviyeleri içeren konfigürasyon setleri dikkate alındı.

Bu atom ve iyon için öz korelasyonu da çalışıldı; fakat çok fazla konfigürasyon hal fonksiyonları üretildi ve dalga fonksiyonları için iyi bir yakınsama sağlanamadı. Bu nedenle valans –valans korelasyonu dikkate alındı ve nötral antimon için  $5s^25p^3$ ,  $5s^25p^26p$ ,  $5s^25p^24f$ ,  $5s^25p^25f$ ,  $5s^25p^26f$ ,  $5s^25p5d^2$ ,  $5s^25p4f^2$ ,  $5s5p^35d$ ,  $5s5p^36d$ ,  $5s5p^36s$ ,  $5p^5$ ,  $5p^35d^2$ ,  $5s5p^25d4f$ ,  $5s5p^25d5f$ ,  $5p^34f^2$  ve antimon anyonu için  $5s^25p^4$ ,  $5s5p^45d$ ,  $5s5p^46s$ ,  $5s^25p^34f$ ,  $5s^25p^35f$ ,  $5s^25p^36p$ ,  $5s5p^34f5d$ ,  $5s5p^35d5f$ ,  $5s5p^35d6p$ ,  $5s5p^36s6p$ ,  $5p^44f5f$ ,  $5p^56p$ ,  $5p^44f^2$ ,  $5p^6$ ,  $5p^45d^2$ ,  $5p^44f^2$ ,  $5p^45f^2$ ,  $5p^46s^2$ ,  $5p^46p^2$ ,  $5s^25p^24f5f$ ,  $5s^25p^24f6p$ ,  $5s^25p^25d6s$ ,  $5s^25p^25f6p$ ,  $5s^25p^24f^2$ ,  $5s^25p^25d^2$ ,  $5s^25p^25f^2$ ,  $5s^25p^26s^2$ ,  $5s^25p^26p^2$  şeklindeki konfigürasyon setleri kullanıldı. Bu setler konfigürasyon hal fonksiyonlarını belirlerken referans set olarak alındı.

Tablo 1'de  $Sb$  ve  $Sb^-$  için atomik birimlerde korelasyon etkilerini içeren relativistik olmayan enerjiler ( $E_{MCHF}$ ), Breit-Pauli Hamiltoniyeni çerçevesinde relativistik etkileri içeren relativistik enerjiler( $E_{MCHF+BP}$ ) ve çekirdek etkileri olan normal kütle kayması

( $\Delta E_{nms}$ ), spesifik kütle kayması ( $\Delta E_{sms}$ ) ve alan kayması ( $\Delta E_{fs}$ ) katkıları verilmektedir. Antimon'un  $^4S$  temel hali için -6313.47057 ab. ve antimon anyonunun  $^3P$  temel hali için -6313.51538 ab. enerjileri elde edildi. Bu değerler yukarıda bahsedilen katkıları içermemektedir. Ayrıca tablodan dikkat edilirse korelasyon ve relativistik etkilere göre izotop etkileri oldukça küçüktür.

Nötral antimon ve antimon anyonu için temel hale ait ince yapı seviyeleri arasındaki elektrik kuadrupol (E2) ve manyetik dipol (M1) geçişleri Tablo 2 ve Tablo 3'te verilmektedir. Tablo 2'de nötral antimondaki M1 ve E2 geçişlerine ait enerji farkları ( $\text{cm}^{-1}$  biriminde) ve geçiş olasılıkları ( $\text{s}^{-1}$  biriminde) verilmektedir ve diğer çalışmalarla karşılaştırıldı. Karşılaştırmalar sonucunda bu çalışmada elde edilen sonuçların çoğu diğer çalışmalarla uyum içinde olduğu görülmektedir. Tabloda  $^4S_{3/2}$ - $^2D_{3/2}$ ,  $^4S_{3/2}$ - $^2P_{3/2}$  ve  $^2D_{3/2}$ - $^2P_{3/2}$  geçişleri için sonuçları yoktur. Çünkü çalışılan yöntem  $J-J'=0$  geçişlerine izin vermemektedir. Antimon anyonu için de benzer şekilde M1 ve E2 geçişlerine ait enerji farkları ve geçiş olasılıkları Tablo 3'te verilmektedir. Antimon anyonu için elde edilen bazı geçişler daha önceki hesaplama sonuçları ile karşılaştırıldı. Tablolarda  $[\text{Kr}]4d^{10}$  belirtilmemektedir ve yalnızca  $5s^25p^3$  ve  $5s^25p^4$  den uyarılmış seviyeler yazıldı.

Tablo 3.1. Nötral antimon (Sb I) ve anyonunun (Sb<sup>-</sup>) temel hallerinin ince yapı seviyeleri için relativistik olmayan enerji ( $E_{\text{MCHF}}$ ), relativistik enerji ( $E_{\text{MCHF+BP}}$ ) ve izotop kayma katkıları ( $\Delta E_{\text{nms}}$ ,  $\Delta E_{\text{sms}}$ ,  $\Delta E_{\text{fs}}$ ) (a.b.).

Level	$E_{\text{MCHF}}$	J	$E_{\text{MCHF+BP}}$	$\Delta E_{\text{nms}}$	$\Delta E_{\text{sms}}$	$\Delta E_{\text{fs}}$
Sb						
$5s^25p^3$						
$^4\text{S}$	-6466.6978243	3/2	-6466.699694	-0.00047672	-0.000145803	0.0010412080
$^2\text{D}$	-6466.6499544	3/2	-6466.654661	-0.00047678	-0.000145799	0.0010412078
		5/2	-6466.649842	-0.00047671	-0.000145998	0.0010412082
$^2\text{P}$	-6466.6171141	1/2	-6466.617794	-0.00047671	-0.000145796	0.0010412049
		3/2	-6466.611228	-0.00047671	-0.000145795	0.0010412048
Sb <sup>-</sup>						
$5s^25p^4$						
$^3\text{P}$	-6466.7301645	2	-6466.736012	-0.00047672	-0.000145805	0.0010411689
		1	-6466.725953	-0.00047672	-0.000145803	0.0010411701
		0	-6466.724872	-0.00047672	-0.000145803	0.0010411702
$^1\text{D}$	-6466.7026560	2	-6466.701697	-0.00047671	-0.000145801	0.0010411695
$^1\text{S}$	-6466.6659635	0	-6466.663884	-0.00047671	-0.000145796	0.0010411687



Tablo 3.2. Sb I'in  $5s^25p^3$  temel hal konfigurasyonundaki yasaklı geçişler (M1 ve E2) için geçiş enerjileri ( $\Delta E$ ) ve geçiş olasılıkları ( $A_{ki}$ ). Tabloda a(b) yazılışı  $\times 10^b$ 'yi göstermektedir.

Geçişler	Geçiş Tipi		$\Delta E(\text{cm}^{-1})$		$A_{ki}(\text{cm}^{-1})$
$^4S_{3/2}-^2D_{3/2}$	E2	-	8478 <sup>a</sup> , 8512 <sup>b</sup>	-	8.198(-3) <sup>a</sup>
	M1			-	1.106 <sup>a</sup>
$^4S_{3/2}-^2D_{5/2}$	E2	10941.17	9881 <sup>a</sup> , 9854 <sup>b</sup>	1.355(-2)	2.485(-2) <sup>a</sup>
	M1			2.187(-2)	6.002(-2) <sup>a</sup>
$^4S_{3/2}-^2P_{1/2}$	E2	17974.84	16413 <sup>a</sup> , 16396 <sup>b</sup>	1.270(-2)	5.680(-2) <sup>a</sup>
	M1			2.184	3.458 <sup>a</sup>
$^4S_{3/2}-^2P_{3/2}$	E2	-	18446 <sup>a</sup> , 18465 <sup>b</sup>	-	1.381(-3) <sup>a</sup>
	M1			-	5.340 <sup>a</sup>
$^2D_{3/2}-^2D_{5/2}$	E2	1057.58	1403 <sup>a</sup> , 1342 <sup>b</sup>	0.534(-6)	4.233(-6) <sup>a</sup>
	M1			1.147(-2)	2.538(-2) <sup>a</sup>
$^2D_{3/2}-^2P_{1/2}$	E2	8091.25	7983 <sup>a</sup> , 7884 <sup>b</sup>	1.896(-1)	2.110(-1) <sup>a</sup>
	M1			0.988	1.166 <sup>a</sup>
$^2D_{3/2}-^2P_{3/2}$	E2	-	9968 <sup>a</sup> , 9952 <sup>b</sup>	-	1.858(-1) <sup>a</sup>
	M1			-	4.173 <sup>a</sup>
$^2D_{5/2}-^2P_{1/2}$	E2	7033.67	6532 <sup>a</sup> , 6542 <sup>b</sup>	6.836(-2)	6.205(-2) <sup>a</sup>
	M1			-	-
$^2D_{5/2}-^2P_{3/2}$	E2	8474.83	8565 <sup>a</sup> , 8610 <sup>b</sup>	2.650(-1)	3.478(-1) <sup>a</sup>
	M1			0.974	1.485 <sup>a</sup>
$^2P_{1/2}-^2P_{3/2}$	E2	1441.16	2033 <sup>a</sup> , 2069 <sup>b</sup>	0.170(-5)	1.841(-5) <sup>a</sup>
	M1			2.380(-2)	6.278(-2) <sup>a</sup>

<sup>a</sup>Biemont ve arkadaşları, 1995; <sup>b</sup>Hassini ve arkadaşları, 1988

Tablo 3.3. Sb<sup>3+</sup>'nin 5s<sup>2</sup>5p<sup>4</sup> temel hal konfigürasyonundaki yasaklı geçişler (M1 ve E2) için geçiş enerjileri ( $\Delta E$ ) ve geçiş olasılıkları ( $A_{ki}$ ). Tabloda a(b) yazılışı  $\times 10^a$  (b) göstermektedir.

Geçişler	Geçiş Tipi	$\Delta E$ (cm <sup>-1</sup> )		$A_{ki}$ (s <sup>-1</sup> )	
<sup>3</sup> P <sub>2</sub> - <sup>3</sup> P <sub>1</sub>	E2	2207.84	2516 <sup>a</sup>	0.30(-3)	0.9(-3) <sup>a</sup>
	M1			0.23	0.4 <sup>a</sup>
<sup>3</sup> P <sub>2</sub> - <sup>3</sup> P <sub>0</sub>	E2	2445.01	2831 <sup>a</sup>	0.74(-3)	2.0(-3) <sup>a</sup>
	M1			-	
<sup>3</sup> P <sub>2</sub> - <sup>1</sup> S <sub>0</sub>	E2	15830.36	16700 <sup>a</sup>	0.53	-
	M1			-	
<sup>3</sup> P <sub>0</sub> - <sup>1</sup> D <sub>2</sub>	E2	5086.26	-	0.44(-4)	-
	M1			-	
<sup>1</sup> D <sub>2</sub> - <sup>3</sup> P <sub>1</sub>	E2	5323.43	-	0.61(-3)	-
	M1			0.085	
<sup>1</sup> D <sub>2</sub> - <sup>1</sup> S <sub>0</sub>	E2	8299.09	-	0.98	-
	M1			-	
<sup>1</sup> S <sub>0</sub> - <sup>3</sup> P <sub>1</sub>	E2		-	-	-
	M1	13622.52		3.78	
<sup>3</sup> P <sub>1</sub> - <sup>3</sup> P <sub>0</sub>	E2		-	-	-
	M1	237.17		0.70(-3)	
<sup>3</sup> P <sub>2</sub> - <sup>1</sup> D <sub>2</sub>	E2	7531.31	7628 <sup>a</sup>	-	-
	M1			-	

<sup>a</sup>Scheer ve Haugen, 1997

Atomlar ve iyonlar için geçiş parametreleri pek çok uygulamalar için temel niceliklerdir. Özellikle M1 ve E2 gibi yasaklı geçişler plazmalar için oldukça ilgi çekmektedir. Çünkü bu tür geçişler atomik sistemlerin iç yapıları hakkında önemli bilgi taşıyabilir. Bu nedenle, korelasyon, relativistik ve izotop katkılarını içeren bu çalışmadan elde edilen nötral antimon (Sb) ve antimon anyonuna (Sb<sup>-</sup>) ait temel hal enerji seviyelerinin yanı sıra M1 ve E2 geçiş parametreleri, nötral Sb ve Sb<sup>-</sup> anyonu için ileride yapılacak teorik testler ve deneysel çalışmalar için teorik destek sağlayacağı ümit edilmektedir.

## KAYNAKLAR

ANDERSEN T., HAUGEN H.K., HOTOP H., Binding energies in atomic negative ions: III, *J. Phys. Chem., Ref. Data*, 28, 1511-1533, 1999.

ANDERSEN, L.H., Photonic, electronic and atomic collisions, proceedings of XXII international conference, USA, Burgdworfer, J., Cohen, J.S., Datz, S., Vane, C.R. (Eds.), 292, 2002.

ANDERSSON P., LINDAHL A.O., ALFREDSSON C., ROGSTRÖM L., DIEHL C., PEGG D.J., HANSTORP D., The electron affinity of phosphorous, *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.*, 40, 4097-4107, 2007.

BATES, D.R., Negative ions: structure and spectra, *Adv. At. Mol. Opt. Phys.*, 27, 1-80, 1991.

BIEMONT E., HANSEN J.E., QUINET P., ZEIPPEN C.J., Forbidden transitions of astrophysical interest in the  $5p^k$  ( $k=1-5$ ) configurations, *Astron. Astrophys. Suppl. Ser.*, 111, 333-346, 1995.

BILODEAU, R.C., HAUGEN, H.K., Photonic, electronic and atomic collisions, proceedings of XXII international conference, USA, Burgdworfer, J., Cohen, J.S., Datz, S., Vane, C.R. (Eds.), Rinton Press, 127, 2002.

BLONDEL C., DELSART C., GOLDFARB F., Electron spectrometry at the  $\mu\text{eV}$  level and the electron affinities of Si and F, *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.*, 34, L281, 2001.

BRYANT, H.C., HALKA, M., Coulomb Interactions in nuclear atomic few-body collisions, New York, Levin, F.S., Micha, D.A., (Eds.), 221, 1996.

BUBIN S., KOMASA J., STANKE M., ADAMOWICZ L., Isotope shift in the electron affinity of lithium, *J. Chem. Phys.*, 131, 234112, 2009.

BUCKMAN, S.J., CLARK, C.W., Atomic negative-ion resonances, *Rev. Mod. Phys.*, 66, 539-655, 1994.

FELDMANN D., RACKWITZ R., HEINICKE E., KAISER H.J., Electron affinities of some elements, *Phys. Lett. A*, 45, 404, 1973.

FELDMANN D., RACKWITZ R., HEINICKE E., KAISER H.J., Photodetachment of some atomic negative ions:  $\text{P}^-$ ,  $\text{As}^-$ ,  $\text{Sb}^-$ ,  $\text{Bi}^-$ ,  $\text{Te}^-$ ,  $\text{Cr}^-$ ,  $\text{Ni}^-$ , *Z. Phys.*

A282,143,1977.

FIFIELD, L.K., Accelerator mass spectrometry and its applications, Rep. Prog. Phys., 62, 1223–1274, 1999.

FISCHER C.F., SMENTEK-MIELCZAREK L., VAECK N., MIECZNIK G., A program to compute isotope shifts in atomic spectra, Comp. Phys. Comm., 74, 415-431, 1993.

FISCHER C.F., BRAGE T., JÖNSSON P., Computational Atomic Structure-an MCHF Approach, Institute of Physics Publishing, Bristol and Philadelphia, England and USA, 1997.

FISCHER C.F., The MCHF atomic-structure package, Comp. Phys. Commun., 128, 635, 2000.

GRANTY D.M., HARRIS R.K., Encyclopedia of Nuclear Magnetic Resonance, Vol. 5, (Chichester: Wiley), 1996.

HASSINI F., Z. BEN AHMED, ROBAUX O., VERGES J., WYARD J.-F., Study of fine and hyperfine structures in the spectrum of neutral antimony ( $^{121}\text{Sb I}$ ), J. Opt. Soc. Am. B 5, 2060-2075, 1988.

HOEFFLER G., LJUNGBLAD U., KIYAN I.Y., HANSTORP D., Fine structure of  $\text{As}^-$ , Z. Phys. D: At. Mol. Clusters, 42, 263-266, 1997.

HOTOP H., LINEBERGER W.C., Binding energies in atomic negative ions, J. Phys. Chem. Ref. data, 4, 539-576, 1975.

HOTOP H., LINEBERGER W.C., Binding energies in atomic negative ions: II, J. Phys. Chem. Ref. Data, 14, 731-750, 1985.

IVANOV, V.K., Many-body effects in negative ion photodetachment, J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys., 32, R67–R101, 1999.

KARAÇOBAN B., ÖZDEMİR L., Transition energies of Lutetium, Chinese Journal of Physics, 40-49, 2012

KARAÇOBAN B., ÖZDEMİR L., Transition energies of Ytterbium ( $Z=70$ ), Z. Naturforsch. 66a, 543-551, 2010.

KARAÇOBAN B., ÖZDEMİR L., Transition energies of neutral and singly ionized lanthanum, Indian J. Phys. 84, 223-230, 2010.

KOGA T., AOKI H., GARCIA DE LA VEGA J.M., TATEWAKI H., Atomic ionization potentials and electron affinities with relativistic and mass corrections, Theor. Chem. Accounts, 96, 248-255, 1997.

KONAN G.G., KARAÇOBAN B., ÜRER G., ÖZDEMİR L., AĞAR O., Forbidden transitions for low-lying levels in atomic boron, *Pak. J. Sci. Res. Ser. A: Phys. Sci.*, 56, 24-29, 2013.

KONAN G.G., ÖZDEMİR L., GÜNDÜZ ATİK N., Correlation and relativistic effects on the level structure of negative ions of atoms with half-filled p shell, *J. Math., Fund., Sci.*, 45, 105-113, 2013.

MASSEY, H.S.W., *Negative ions*, Cambridge University Press, Cambridge, 1938, 2nd Edition, 1950.

NEMOUCHI M., TALEB A., GODEFROID M., Isotope shift in the electron affinity of beryllium, *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.*, 37, 865-874, 2004.

KRAMIDA A., RALCHENKO Yu., READER J. and NIST ASD Team (2013). *NIST Atomic Spectra Database* (version 5.1), [Online]. Available: <http://physics.nist.gov/asd>, National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg, MD.

POLAK M.L., GERBER G., HO J., LINEBERGER.C., Photoelectronspectroscopy of small antimony cluster anions:  $\text{Sb}^-$ ,  $\text{Sb}_2^-$ ,  $\text{Sb}_3^-$ , and  $\text{Sb}_4^-$ , *J. Chem. Phys.*, 97, 8990, 1992.

PRITCHARD H.O., Determination of electron affinities, *Chem. Rev.*, 52, 529-563, 1953.

RADZIG A.A., SMIRNOV B.M., *Reference Data on Atoms, Molecules, and Ions*, in Springer Ser. Chem. Phys., 31, 463pp,(Springer Verlag), 1985.

RAGHAVAN P., Table of nuclear moments, *At. Data Nucl. Data Tables*, 42, 189, 1989.

SCHEER M., HAUGEN H.K., Single- and multiphoton infrared spectroscopy of  $\text{Sb}^-$ : A case study, *Phys. Rev. A*, 79,4104-4107, 1997.

SULLIVAN, J.P., BURROW, P.D., NEWMAN, D.S., BARTSCHAT, K., AMICHEJDA, J., PANAJOTOVIC, R., MOGHBELALHOSSEIN, M., MCEACHRAN, R.P., BUCKMAN, S.J., An experimental and theoretical study of transient negative ions in Mg, Zn, Cd and Hg, *New J. Phys.* 5, 159.1-159.26, 2003.

SCHULZ, G.J., Resonances in electron impact on atoms, *Rev. Mod. Phys.*, 45, 378–422, 1973.

THOMSON, J.J., Bakerian lecture: rays of positive electricity, *Proc. R. Soc. A*, 89, 1–20, 1913.

VALLI C., BLONDEL C., DELSART C., Measuring electron affinities with the photodetachment microscope, *Phys. Rev. A*, 59, 3809-3815, 1999.

WERBOWY S., KWELA J., Observation of the M1-E2 interference in the Zeeman spectra of isotopes  $^{121}\text{Sb}$  and  $^{123}\text{Sb}$ , J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys., 43, 065002(7pp), 2010.

WILDT, R., Electron affinity in astrophysics, Astrophys. J., 89, 295–301, 1939.

ZOLLWEG R.J., Electron affinities of the heavy elements, J. Chem. Phys., 50, 251, 1969.

## ÖZGEÇMİŞ

Şadiye Tuna, 1973 yılında Antakya'da doğdu. İlköğrenimini Cemalettin Tınaztepe İlkokulunda tamamladı. Orta ve Lise öğrenimini Antakya Kurtuluş Lisesi'nde bitirdikten sonra 1990 yılında Orta Doğu Teknik Üniversitesi Eğitim Fakültesi Fizik Bölümünde Lisans öğrenimine başladı. 1995 yılında Fizik Öğretmenliği Bölümünden mezun oldu. 1995-2005 yılları arasında çeşitli kurumlarda Fizik öğretmenliği yaptı. Şu anda Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik Anabilim Dalında yüksek lisans öğrenimine devam etmekte ve aynı zamanda öğretmenlik mesleğini sürdürmektedir. Şadiye Tuna evli ve iki çocuk annesidir.