

**SELÇUK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**MULTİFOTON SÜREÇLER İÇİN ORAN
DENKLEMLERİ ÜZERİNE BİR ÇALIŞMA**

**Egemen ÇELİK
YÜKSEK LİSANS TEZİ
FİZİK ANABİLİM DALI
Konya, 2006**

**SELÇUK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**MULTİFOTON SÜREÇLER İÇİN ORAN DENKLEMLERİ ÜZERİNE BİR
ÇALIŞMA**

EGEMEN ÇELİK

YÜKSEK LİSANS TEZİ

FİZİK ANA BİLİM DALI

Bu tez 27.11.2006 tarihinde aşağıdaki juri tarafından oybirliği / ~~oyçokluğu~~ ile kabul edilmiştir.

.....

Doç. Dr. Hamdi Şükür KILIÇ

(Danışman)

.....

Yrd. Doç.Dr. Erhan AKIN

(Üye)

.....

Yrd. Doç.Dr. Gültekin ÇELİK

(Üye)

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

MULTİFOTON SÜREÇLER İÇİN ORAN DENKLEMLERİ ÜZERİNE BİR ÇALIŞMA

Egemen ÇELİK

**Selçuk Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Fizik Anabilim Dalı**

Danışman: Doç. Dr. H. Şükür KILIÇ

2006, 66 Sayfa

Jüri: Doç. Dr. H. Şükür KILIÇ

Jüri: Yrd. Doç. Dr. Erhan AKIN

Jüri: Yrd. Doç. Dr. Gültekin ÇELİK

Bu çalışmada, Hidrojen atomunda $1s^2S_{1/2} - 2s^2S_{1/2}$ seviyeleri arasındaki iki-foton soğurma tesir kesiti ve oran denklemleri teorik olarak incelenmiştir. Oran denklemleri üç seviyeli basit bir atomik sistem için çözülmüş ve sistemin iyonlaşma verimi ile ilgili önemli bilgiler veren iyon/atom oranı analitik olarak elde edilmiştir. İki-foton soğurma tesir kesitinin hesaplanmasında sınırlandırılmış toplam yöntemi kullanılmış ve ardışık on ara seviye hesaplamalara dahil edilmiştir. İki-foton soğurma tesir kesitinin belirlenmesi için matris elemanının radyal kısmının çözümünde gama fonksiyonlarından ve açılal kısmın çözümünde Racah yönteminden faydalanılmıştır. Bu çalışmada teorik olarak elde edilen iki-foton soğurma tesir kesiti literatürdeki deneysel sonuçla karşılaştırılmış ve mükemmel bir uyum elde edilmiştir.

Anahtar Kelimeler: İki-foton soğurma tesir kesiti, Çok-foton süreçleri, Oran denklemleri

ABSTRACT

M.S. Thesis

A STUDY ON RATE EQUATIONS FOR MULTIPHOTON PROCESSES

Egemen ÇELİK

Selcuk University

Graduate School of Natural and Applied Sciences

Department of Physics

Supervisor: Assoc. Prof. Dr. H. Şükür KILIÇ

2006, 66 Pages

Jury: Assoc. Prof. Dr. H. Şükür KILIÇ

Jury: Asst. Prof. Dr. Erhan AKIN

Jury: Asst. Prof. Dr. Gültekin ÇELİK

In this study, two-photon absorption cross-section for transition between $1s^2S_{1/2} - 2s^2S_{1/2}$ levels and rate equations have theoretically been investigated in atomic hydrogen. Rate equations have been solved for a simple atomic system having three levels and ion/atom ratio giving us very significant information about the ionization efficiency in the atomic system has been obtained analytically. In order to calculate two-photon cross section, truncated summation method has been used and consecutive ten intermediate states have been taken into account. To determine two-photon absorption cross section, it has been taken advantage of gamma functions to solve radial part and of Racah method to solve angular part of the matrix elements. In this study two-photon absorption cross section determined theoretically has been compared to experimental and theoretic results available in literature and consequently a good agreement between them has been obtained.

Key Words: Two-photon absorption cross section, multiphoton processes, rate equations

ÖNSÖZ

Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsüne Yüksek lisans tezi olarak sunulan bu çalışmada Hidrojen atomunda 1S-2S seviyeleri arasındaki iki foton soğurma tesir kesiti hesaplamaları ile oran denklemleri teorik olarak incelenmiştir.

Çok foton süreçlerindeki deneysel çalışmaların literatürde oldukça popüler ve yaygın bir şekilde ortaya konmasına rağmen tesir kesitleriyle ilgili teorik çalışmalar oldukça azdır. Atomik floresans şiddetini tanımlamak için soğurma tesir kesitlerinin hesaplanması gerekir. Ayrıca bu özelliklerin belirlenmesi, kullanılan teorik prosedürün geçerliliğini gösteren oldukça duyarlı hesaplamalardır.

Bir ışık demetinin atomla çok-fotonlu etkileşimi oran denklemleri ile çok açık bir şekilde tanımlanabilir. Oran denklemlerinin çözümü bir atomik sistemin temel, uyarılmış ve iyonlaşma seviyelerindeki atom popülasyonları hakkında bilgi sahibi olunmasını sağlar. Yapılan bu çalışma gelecekte bu alanda yapılacak çalışmalar için faydalı olabilecek bir başvuru kaynağı olma niteliğindedir.

Her şeyden önce çalışmalarım süresince bilgi ve tecrübeleri ile bana her konuda yardımcı olan saygıdeğer danışmanım Doç.Dr. Hamdi Şükür KILIÇ'a en içten teşekkürlerimi sunarım.

Ayrıca yoğun çalışmaları arasında bana da zaman ayıran ve bilimsel rehberliğinden faydalanma şansına sahip olduğum değerli hocam Yrd. Doç. Dr. Gültekin ÇELİK'e teşekkürü bir borç bilirim.

Son olarak çalışmalarımı tamamlamam konusunda maddi ve manevi desteklerini hiçbir zaman esirgemeyip her zaman bana cesaret veren aileme sonsuz teşekkürler. İyi ki varsınız...

Egemen ÇELİK

Konya, 2006

İÇİNDEKİLER

ÖZET	iii
ABSTRACT	iv
ÖNSÖZ	v
İÇİNDEKİLER	vi
1 GİRİŞ	1
2 HİDROJEN ATOMU	4
2.1 Hidrojen Atomunda Elektronun Bağlı Hareketi	5
2.2 Schrödinger Denkleminin Küresel Koordinatlarda Çözümü.....	5
2.3 Küresel Harmonikler	7
2.4 Hidrojen Atomunda Dalga Fonksiyonunun Yarıçapa Bağlılığı	11
2.5 Normalizasyon Şartı	15
2.6 Radyal İntegral.....	16
3 ÇOK FOTON SÜREÇLERİ	20
3.1 İki-Foton Süreçleri	23
3.2 İki-Foton Soğurma Süreçleri	25
3.2.1 Adımlı Bir-Foton Uyarılması	26
3.2.2 Eş-Zamanlı Çok-Foton Soğurma.....	26
3.3 İki-Foton Teorisinde Zamana Bağlı Pertürbasyon Teorisi	27
3.4 İki-Foton Soğurma Tesir Kesiti	33
3.5 Tesir Kesitlerini Hesaplama Yöntemleri	36
3.5.1 Kapalı Toplama Yöntemi.....	36
3.5.2 Schwartz – Tiemann Yöntemi.....	37
3.5.3 Homojen Olmayan Diferansiyel Denklem Yöntemi	40

3.5.4 Green's Fonksiyonu Yöntemi	42
3.5.5 Sınırlandırılmış Toplam Yöntemi.....	43
4 ORAN DENKLEMLERİ.....	45
4.1 Einstein Oran Denklemleri	47
4.2 Basit Atomik Sistem İçin Oran Denklemi Modeli.....	48
5 ARAŞTIRMA SONUÇLARI VE TARTIŞMA.....	56
5.1 İki Foton Soğurma Tesir Kesiti Hesaplamaları	56
5.2 Tartışma.....	60
KAYNAKLAR.....	62

1. GİRİŞ

Tek-foton çalışmalarının elektromanyetik dalga-atom etkileşimi hakkında gerekli bilgiyi verme konusunda yetersizliği, araştırmacıları çok-fotonlu geçiş süreçlerini incelemeye yöneltmiştir. Çok-foton süreçlerinin araştırılması, atom ve moleküllerin elektronik yapıları ve özellikleri hakkında daha ayrıntılı bilgi edinilmesine imkan sağlamaktadır. Çok-foton süreçleri üzerine ilk teorik araştırmayı 1931 yılında Goepper-Mayer adlı Alman fizikçi yapmıştır. O yıllarda yeterli özelliklere sahip monokromatik bir ışık kaynağı olmaması nedeniyle sağlıklı deneysel çalışmalar yapılamamıştır. 1960'ların başlarında lazerlerin keşfiyle tek foton geçişlerinin yanı sıra çok-foton süreçlerinin de deneysel olarak gözlenmesi mümkün hale gelmiş ve bu süreçler üzerine araştırmalar büyük ilgi çekmiştir. Dünyada bu konu için gereken sermayeyi ayıran kuruluşların büyük maddi katkıları ve bu konuya ağırlık veren bilim çevrelerinin yoğun ve özverili çalışmalarıyla, bu alanda baş döndürücü hızda gelişmeler kaydedilmektedir. Yeni ve güçlü lazerlerin geliştirilmesiyle lazer teknolojisi, günümüzde bilimin hemen hemen her dalında ve endüstriyel alanda geniş ve önemli uygulama alanları bulmaktadır. Lazerlerin gelişimine paralel olarak bir çok araştırmacı tarafından lazer-atom etkileşimiyle ilgili deneysel ölçümler ve teorik hesaplamalar yoğun bir şekilde çalışılmaktadır. Çok foton süreçli çalışmalar ışığında ortaya konan lazer ve uygulamaları, daha yoğun ışık demeti kullanabilme imkanı sağlamış ve lazer yardımı ile yarı kararlı bir ara seviye üzerinden tek fotona yasak olan bir geçiş, iki foton soğurulması yoluyla gözlenebilir hale gelmiştir (Hurst ve ark. 1975)

Çok-foton süreçlerindeki deneysel çalışmaların literatürde oldukça popüler ve yaygın bir şekilde ortaya konmasına rağmen tesir kesitleriyle ilgili teorik çalışmalar azdır. Atomik fluoresans şiddetini tanımlamak için soğurma tesir kesitlerinin hesaplanması gereklidir. Tesir kesitleri çok-fotonlu geçiş tekniklerinde sıkça kullanılan oldukça önemli fiziksel parametrelerden biridir. Tesir kesitlerini hesaplamak için birçok yöntem geliştirilmiştir (Lambropoulos 1976). En çok kullanılan iki yöntem ara seviyeler üzerinden sınırlandırılmış toplam yöntemi ve

Green's fonksiyonu yöntemidir. (Robinson ve Geltman 1967, Chang ve Poe 1977, Pindzola 1978, Omidvar 1980).

Çok-fotonlu iyonlaşma dinamiklerinin doğru tanımı çalışılan sisteme ve lazer alanına bağlıdır. Çok-fotonlu iyonlaşma dinamiklerinin en genel çözümü sistemin yoğunluk matrisi için hareket denklemleri ile yapılır (Zakheim ve Johnson 1980). Yoğunluk matris yaklaşımı, iyonlaşmadan önce sadece bir ara seviyeye sahip olan bir sistemin uyarılma basamağının dinamiklerini tanımlamada kullanılabilir. Bununla birlikte ekstra uyarılmış seviyeleri içeren daha karmaşık sistemler için yoğunluk matrisi yaklaşımı kolayca uygulanamaz. Böyle örneklerde uygulanması çok daha kolay olan ve uyarılma basamaklarının çok açık bir görünümünü sağlayan oran denklemlerini göz önüne almak yararlıdır (Singhal ve ark. 1989). Koherens etkiler önemli olmadığı takdirde bir ışık demetinin atomla çok-fotonlu etkileşimi oran denklemleri ile çok iyi tanımlanabilir.

Matris elemanlarının hassas olarak hesaplanabilmesi Hidrojen atomunu önemli bir kuantum mekaniksel sistem haline getirmiştir. Hidrojen ve hidrojenik sistemlerde teorik hesaplama sonuçları ile deneysel ölçümlerden elde edilen veriler ayrıntılı olarak karşılaştırılabilmektedir. Hidrojenin basit yapısı, toplam tesir kesiti ve elektron açısall dağılımı gibi nicelikleri hesaplamayı kolaylaştırır. Hidrojen atomu, daha karmaşık atomlar için kullanılacak farklı yaklaşım ve hesaplamaları test etmek için en iyi seçimdir.

Bu çalışmada Hidrojen atomunda $1s^2S_{1/2} - 2s^2S_{1/2}$ seviyeleri arasındaki iki-foton soğurma tesir kesiti elektrik-dipol yaklaşımı içerisinde sınırlandırılmış toplam yöntemi kullanılarak teorik olarak belirlenmiştir. Bu yöntem kullanılarak ardışık on ara seviye hesaplamalara dahil edilmiştir. Tesir kesitini hesaplamak için gerekli olan matris elemanı açısall katsayılar ve radyal geçiş integrallerine bağlı olarak çözülmektedir. Açısall katsayılar Racah yöntemiyle ve radyal geçiş integralleri gama fonksiyonlarından faydalanılarak hesaplanmıştır. Bu çalışmada elde edilen sonuç Bickel ve Mcrae' nin deneysel ölçümleriyle ve farklı bir teorik yöntemle belirledikleri sonuçlarla (Bickel ve Mcrae 2000) karşılaştırılmıştır. Elde edilen sonuçların özellikle deneysel ölçüm sonucuyla mükemmel bir uyum sağladığı görülmüştür.

Bu çalışmanın ilk bölümünde konuya giriş yapılarak genel olarak tezin içeriğinden bahsedilmektedir.

İkinci bölümde Hidrojen atomu için Schrödinger denkleminin çözümüne yer verilmekte, hidrojen atomu sistemini tanımlamak için kullanılan küresel ve radyal dalga fonksiyonları ile bu fonksiyonların çözümlerinden bahsedilmektedir.

Üçüncü bölümde çok-fotonlu süreçler, özellikle de iki-foton süreçleri ile iki-foton teorisi incelenmektedir. Ardından bu süreçlerin tanımlanmasında sıkça kullanılan parametrelerden biri olan tesir kesitleri ve bunları hesaplama yöntemleri anlatılmaktadır.

Dördüncü bölümde oran denklemlerinin kullanım alanları anlatılmakta ve basit bir atomik sistem için oran denklemlerinin çözümü verilmektedir.

Hesaplamaların ve sonuçların yer aldığı son bölümde hidrojen atomu için iki-foton soğurma tesir kesiti değeri hesaplanıp daha önce Bickel ve Mcrae tarafından hesaplanan değerle karşılaştırılarak tartışılmaktadır.

2. HİDROJEN ATOMU

Bir proton ve tek bir elektron içeren hidrojen atomu, basit yapısı nedeniyle yıllardır ilgi çekici bir atom olmuştur. Matris elemanlarının hassas olarak hesaplanabilmesi hidrojeni önemli bir kuantum mekaniksel sistem haline getirmiştir. Teorik hesaplama sonuçları ile deneysel ölçümlerden elde edilen veriler ayrıntılı olarak kıyaslanabilmektedir. İyi bilinen dalga fonksiyonlarına sahip hidrojen atomu, daha karmaşık atomlar için kullanılacak farklı yaklaşım ve hesaplamaları test etmek için en iyi seçimdir (Karule ve Moine 2003). Hidrojen atomu spektrumu, yüzyıl önce ilk araştırılmasından beri kuantum teorisinin gelişmesinde önemli bir rol oynamaktadır (Li 1994).

Teorik olarak en fazla çalışılan atom hidrojen atomudur (Koval 2004). Hidrojenin basit yapısı, toplam tesir kesiti ve elektron açısız dağılımı gibi nicelikleri hesaplamayı kolaylaştırır. İlk olarak Zernik hidrojen atomunun iki-foton iyonlaşması üzerine çalıştı ve iki-foton tesir kesitini hesapladı (Zernik 1964). Ardından Zernik ile Klopfenstein (1965) geçiş genliklerini hesaplamak için birinci-dereceden bir lineer olmayan diferansiyel denklem çözdüler. Daha sonra aynı yaklaşım Chan ve Tang tarafından uygulandı (Chan ve Tang 1969). Teague ve Lambropoulos (1976), Klarsfeld (1970) ve Rapoport (1969) hesaplamalarında Coulomb Green fonksiyonunun integral gösterimlerini kullandılar. Karule, Coulomb Green fonksiyonu Sturmian açılımından faydalandı (Karule ve Moine 2003). Bebb ve Gold (1966), Gontier ve Trahin (1968), Rapoport (1969) temel seviyedeki hidrojen atomunun çok-fotonlu iyonlaşması üzerine çalışmalar yaptılar. Bu çalışmalar çok-foton tesir kesitinin rezonans yapısını aydınlatmış ve tesir kesiti değerlerini hesaplamada sayısal bir güvenilirlik sağlamıştır.

Klasik mekanikte hidrojen atomunun proton ve elektronu iki-cisim problemi şeklinde ele alınıp, bu ikili sistemin, laboratuvar, kütle merkezi ve bağıl koordinat sistemlerindeki enerjileri ifade edilebilmektedir (Aygün ve Zengin 1998). İki-cisim problemi dalga mekaniği yani kuantum mekaniğinde de ele alınıp incelenebilir. Klasik mekanikte açıklanan koordinat sistemleri ve yapılan tanımlar burada da geçerlidir.

2.1 Hidrojen Atomunda Elektronun Bağıl Hareketi

İkili kuantum sistemlerinde küçük cismin büyük cisim etrafındaki bağıl hareketinin Schrödinger denklemi

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu}\nabla^2\Psi_{bağ} + U(r)\Psi_{bağ} = E\Psi_{bağ} \quad (2.1)$$

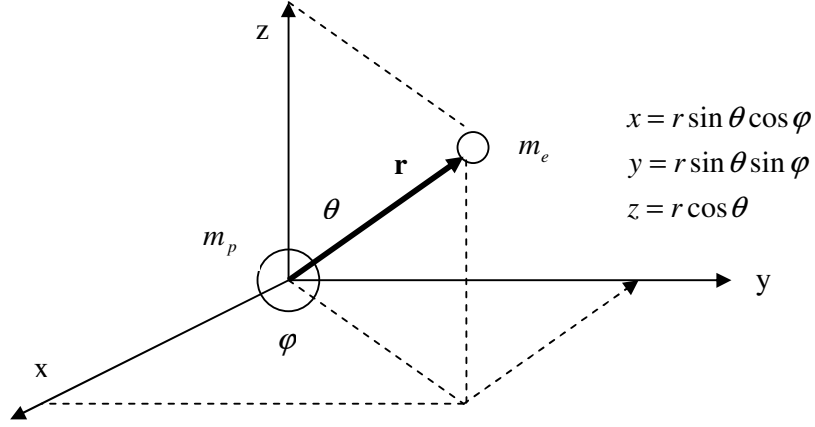
şeklinde verilir. Burada ∇^2 bağıl koordinatlar üzerine işlem yapan bir operatördür. Çoğu kez $E_{BAG} \gg E_{LAB}(KM)$ olduğundan kütle merkezinin laboratuvar koordinat sistemi içindeki hareketi ve enerjisi ihmal edilebilir. Buna göre hidrojen atomunda merkezci alan probleminin çözümünün önemli bir kısmını elektronun bağıl hareketi ile ilgili Schrödinger denkleminin çözümü oluşturmaktadır. Ancak bağıl hareketin Schrödinger denklemini dik koordinat sisteminde çözmek fazla ve sıkıcı matematik içerik gerektirdiğinden bu çözüm küresel koordinatlarda yapılır. Bunu yaparken dik ve küresel koordinat sistemleri arasındaki geçiş denklemlerinden yararlanılarak ∇^2 'nin küresel koordinatlardaki operatör ifadesi kullanılır (Aygün ve Zengin 1998).

2.2 Schrödinger Denkleminin Küresel Koordinatlarda Çözümü

Bağıl hareketin dik koordinat sistemindeki Schrödinger dalga denklemi

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu}\left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}\right)\psi + U(r)\psi = E\psi \quad (2.2)$$

şeklinde dir. Burada $r^2 = x^2 + y^2 + z^2$, U hidrojen için Coulomb potansiyeli ve μ indirgenmiş kütle olup, koordinat sistemindeki durumu şekilde gösterildiği gibidir. Küresel koordinatlar aşağıda verilmiştir.



Şekil 2.1: Hidrojen atomunda bağlı hareketin incelenmesi için küresel koordinat sistemlerinin gösterilmesi

Denklemin çözümü küresel koordinatlarda yapılacağından ∇^2 'nin küresel koordinatlardaki ifadesine ihtiyaç duyulmaktadır. Bunun için $(x, y, z) \leftrightarrow (r, \theta, \varphi)$ geçiş denklemlerinden yararlanılarak ∇^2 'nin küresel koordinatlardaki ifadesi bulunup kullanıldığında,

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu} \left[\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial \psi}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2 \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial \psi}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{r^2 \sin^2 \theta} \frac{\partial^2 \psi}{\partial \varphi^2} \right] + U\psi = E\psi \quad (2.3)$$

elde edilir. Burada $U(r) = -\frac{Ze^2}{r}$ şeklinde verilir ve sadece r ye bağlıdır. Görüldüğü gibi Coulomb potansiyeli θ ve φ açılarından bağımsızdır ve bu durum onun küresel simetrik olduğunu gösterir. Potansiyel enerji küresel simetrik olduğundan Schrödinger denklemi değişkenlere ayırma yöntemi ile çözülebilir. Bu ayırma öncelikle açılara bağlı kısım ve radyal kısım olarak düşünüldüğünde elektronun bağlı harekete ait dalga fonksiyonu, radyal ve açısal iki çarpandan oluşacak şekilde yazılabilir.

$$\psi(r, \theta, \varphi) = R(r)Y(\theta, \varphi) \quad (2.4)$$

Denk. (2.4), Denk.(2.3)'de yerine konup yeniden düzenlenir, elde edilen denklem RY ile bölünüp r^2 ile çarpılırsa elektronun bağıl hareketinin küresel koordinatlarda diferansiyel denklemi

$$\frac{1}{R} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{dR}{dr} \right) + \frac{2\mu r^2}{\hbar^2} (E - U) = -\frac{1}{Y} \left[\frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial Y}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2 Y}{\partial \varphi^2} \right] \quad (2.5)$$

şeklinde yazılır. Bu denklemin sol tarafı sadece radyal değişkenleri, sağ tarafı da açısal değişkenleri içermektedir. Bu denklemin (r, θ, φ) bağımsız değişkenlerinin değişim sınırları içinde her değeri için doğrulanabilmesi, ancak denklemin bir sabite eşit olması ile mümkündür ve o sabite *ayırma sabiti* denir. Denklemin her iki tarafı ayrı ayrı C sabitine eşitlenerek çözüme devam edilir. Açılara bağlı kısmın çözümü $Y(\theta, \varphi)$ ile gösterilir ve *küresel harmonik* adını alır.

2.3 Küresel Harmonikler

Küresel harmonikler, hidrojen atomunda elektronun bağıl hareketinin diferansiyel denkleminin küresel koordinatlardaki çözüm fonksiyonu olan $\psi(r, \theta, \varphi)$ ' nin açılara bağlı olan kısmını temsil eder. Bunlar sabit yarıçaplı bir küre yüzeyi üzerinde açılarının, $0 \leq \theta \leq \pi$ ve $0 \leq \varphi \leq 2\pi$ aralıklarında harmonik değişimlerini temsil etmesinden dolayı küresel harmonik adını alır. Denklem (2.5)'in sağ tarafı ayırma sabiti C ye eşitlenerek denklem yeniden düzenlendiğinde

$$\frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial Y}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2 Y}{\partial \varphi^2} = -CY \quad (2.6)$$

olur. Bu denklem de θ ve φ bağımsız değişkenlerine göre ayrılabilir. O halde

$$Y(\theta, \varphi) = \Theta(\theta) \Phi(\varphi) \quad (2.7)$$

olmalıdır. Denk.(2.7), Denk.(2.6)'da yerine konup, her terimi $\sin^2 \theta$ ile çarpılır, $\Theta\Phi$ ile bölünür; θ ya bağlı terimler solda, φ ye bağlı terimler sağda olacak şekilde yeniden düzenlenirse

$$-\frac{1}{\Theta} \sin \theta \frac{d}{d\theta} \left(\sin \theta \frac{d\Theta}{d\theta} \right) - C \sin^2 \theta = \frac{1}{\Phi} \frac{d^2 \Phi}{d\varphi^2} \quad (2.8)$$

elde edilir. Bu denklemin θ ve φ nin değişim aralıklarının her değeri için doğru olabilmesi, ancak eşitliğin her iki tarafının aynı sabite eşit olması ile mümkündür. O sabiti de $-m^2$ olarak alalım. Şimdi denklemin her iki tarafı ayrı ayrı bu sabite eşitlenerek küresel harmonik fonksiyon çarpanları bulunur. Sağ tarafın çözüm sonucunu bulmak çok kolay olup $0 \leq \varphi \leq 2\pi$ aralığında normalize edilmiş çözümü

$$\Phi_m(\varphi) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{im\varphi} \quad m = 0, \pm 1, \pm 2, \dots \quad (2.9)$$

olarak bulunur. Burada m bir kuantum sayısıdır.

Şimdi de θ ' ya bağlı çarpanı belirleyelim. Bunun için Denk.(2.8)'in sol tarafı $-m^2$ ye eşitlenip denklemin her terimi $\sin^2 \theta$ ile bölünerek yeniden düzenlendiğinde

$$\frac{1}{\sin \theta} \frac{d}{d\theta} \left(\sin \theta \frac{d\Theta}{d\theta} \right) + \left(C - \frac{m^2}{\sin^2 \theta} \right) \Theta = 0 \quad (2.10)$$

olur. Bu diferansiyel denklemi çözebilmek için $\xi = \cos \theta$ değişken değişimi yapılır ve türevi alınarak Denk.(2.10)'da yazılır. Ayrıca $\sin^2 \theta = 1 - \xi^2$ olduğundan diferansiyel denklem

$$\frac{d}{d\xi} \left((1 - \xi^2) \frac{d\Theta}{d\xi} \right) + \left(C - \frac{m^2}{1 - \xi^2} \right) \Theta = 0 \quad (2.11)$$

olur. Bu denklemde $m = 0$, $C = l(l+1)$ ve $\Theta = P_l$ değişimi yapıp, denklem yeniden düzenlendiğinde

$$\frac{d}{d\xi} \left((1-\xi^2) \frac{dP_l}{d\xi} \right) + l(l+1)P_l = 0 \quad (2.12)$$

olur. Burada l bir kuantum sayısıdır. P_l ise *normal Legendre polinomu* adını alır. Denk.(2.12)'de gösterilen türev işlemleri yapıp, denklem yeniden düzenlendiğinde

$$(1-\xi^2) \frac{d^2 P_l}{d\xi^2} - 2\xi \frac{dP_l}{d\xi} = -l(l+1)P_l \quad (2.13)$$

bulunur. Buna *Legendre diferansiyel denklemi* ve çözümü olan $P_l(\xi)$ fonksiyonlarına da *Legendre polinomları* denir. Böylece bağlı hareketin θ 'ya bağlı kısmının diferansiyel denklemi Legendre diferansiyel denklemine dönüştürülmüş olmaktadır.

Ancak $m \neq 0$, $C = l(l+1)$ ve $\Theta(\xi) = P_{lm}(\xi)$ şeklinde alarak, Denk.(2.11) üzerinde benzer işlemler tekrarlandığında

$$\left[(1-\xi^2) \frac{d^2}{d\xi^2} - 2\xi \frac{d}{d\xi} + l(l+1) - \frac{m^2}{1-\xi^2} \right] P_{lm} = 0 \quad (2.14)$$

elde edilir. Bu denkleme de *asosiy Legendre diferansiyel denklemi* ve çözümü olan $P_{lm}(\xi)$ fonksiyonlarına da *asosiy Legendre polinomları* denir.

Yukarıda söz edilen Legendre polinomları, Rodrigues formülünden başlayarak türetilirler. Rodrigues formülü Legendre polinomunu ξ ve türevlerine

$$P_l(\xi) = \frac{1}{2^l l!} \frac{d^l}{d\xi^l} (\xi^2 - 1)^l \quad (2.15)$$

şeklinde bağlar. Buna Rodrigues formülü denir. Görüldüğü gibi kuantum sayısına $l=0,1,2,3,\dots$ gibi değerler vererek karşılık gelen normal Legendre polinomları buradan belirlenebilir. Asosiye Legendre polinomları da, normal Legendre polinomlarından

$$P_{lm}(\xi) = (1 - \xi^2)^{m/2} \frac{d^m P_l(\xi)}{d\xi^m} \quad (l \geq m \geq 0) \quad (2.16)$$

bağıntısı yardımı ile türetilir. Dikkat edilirse Rodrigues formülünden türetilen Legendre polinomları normalize değildir. Literatürde Legendre polinomlarının normalizasyon sabitinin genel ifadesi, l ve m kuantum sayılarına bağlı olarak

$$N_{lm} = (-1)^{(m+|m|)/2} \left[\frac{2l+1}{2} \frac{(l-|m|)!}{(l+|m|)!} \right]^{1/2} \quad (2.17)$$

şeklinde verilir. Burada köşeli parantezin önündeki çarpana faz çarpanı denir ve bu çarpan sadece (\mp) şeklinde bir işaret belirler. N_{lm} ile $P_{lm}(\xi)$ 'nin çarpımı normalize olmuş Legendre polinomlarıdır. Başka bir deyişle, normalize olmuş $\Theta_{lm}(\xi)$ fonksiyonları

$$\Theta_{lm}(\xi) = N_{lm} P_{lm}(\xi) \quad (2.18)$$

şeklinde tanımlanır. Ya da daha açık ifadesi ile

$$\Theta_{lm}(\xi) = (-1)^{(m+|m|)/2} \left[\frac{2l+1}{2} \frac{(l-|m|)!}{(l+|m|)!} \right]^{1/2} P_{lm}(\xi) \quad (2.19)$$

olur. Böylece küresel harmonikleri oluşturan fonksiyon çarpanları belirlenmiş olmaktadır. Denk. (2.9) ve Denk. (2.19), Denk (2.7)'de yerlerine yazıldığında

$$Y_{lm}(\theta, \varphi) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{im\varphi} (-1)^{(m+|m|)/2} \left[\frac{2l+1}{2} \frac{(l-|m|)!}{(l+|m|)!} \right]^{1/2} P_{lm}(\xi) \quad (2.20)$$

elde edilir. Bu fonksiyon daha önce de vurgulandığı gibi hidrojen atomunda elektronun sabit yarıçaplı küre yüzeyi üzerindeki harmonik hareketlerini temsil eder.

2.4 Hidrojen Atomunda Dalga Fonksiyonunun Yarıçapa Bağlılığı

Denk.(2.5)'de yarıçapa bağlı olan sol taraf $C = l(l+1)$ sabitine eşitlenir, bu ifade r^2 ile bölünür, R ile çarpılır ve Coulomb potansiyeli yerine yazılırsa

$$\left[\frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{d}{dr} \right) + \frac{2\mu E}{\hbar^2} + \frac{2\mu Z e^2}{\hbar^2 r} - \frac{l(l+1)}{r^2} \right] R_{n,l}(r) = 0 \quad (2.21)$$

ifadesi elde edilir. Kolay olması bakımından

$$\alpha = \frac{2}{\hbar} \sqrt{-2\mu E_{nl}}, \quad \rho = \alpha r \quad (2.22)$$

değişken değişimi yapılır ve denklem $\alpha^2 = -\frac{8\mu E}{\hbar^2}$ ile bölünür. Ayrıca

$$\frac{2\mu Z e^2}{\hbar^2 \alpha} = \gamma = n \quad (2.23)$$

niceliği kullanılarak yarıçapa bağlı diferansiyel denklem çözülmeye çalışılır. Söz konusu yer değiştirmeler yapıldığında Denk.(2.21)

$$\left[\frac{d^2}{d\rho^2} + \frac{2}{\rho} \frac{d}{d\rho} - \frac{1}{4} + \frac{\gamma}{\rho} - \frac{l(l+1)}{\rho^2} \right] R_{n,l}(\rho) = 0 \quad (2.24)$$

olarak yazılır. Burada ρ bağımsız değişken (ara değişken), γ boyutsuz bir sabittir ($\gamma=n \rightarrow$ baş kuantum sayısı). Atomik sistemlerde $E_{nl} < 0$ olduğundan α daima reel bir sayıdır. Şimdi bu denklem bir asimptotik limitlerde ($\rho \rightarrow \infty, \rho \rightarrow 0$) ele alarak, bir de ara bölge için uygun bir fonksiyon belirleyerek çözüm yapılabilir. $\rho \rightarrow \infty$ için Denk.(2.24)'de paydada ρ ve ρ^2 bulunan terimler sifıra gideceğinden söz konusu denklemin çözüm fonksiyonu

$$R_{nl}(\rho \rightarrow \infty) = e^{-\rho/2} \quad (2.25)$$

şeklinde olmaktadır. $\rho \rightarrow 0$ için Denk.(2.24)'de $1/4$ ve γ/ρ terimleri diğer terimler yanında ihmal edilebilir. Bu durumda ortaya çıkan diferansiyel denklemin çözümü

$$R_{nl}(\rho \rightarrow 0) = \rho^l \quad (2.26)$$

olarak bilinir. Yarıçapın çok büyük ve çok küçük olduğu limit bölgeler için bulunan fonksiyon şeklindeki ifadeler temsilci çarpanlardır. Yani gerçek $R_{nl}(\rho)$ fonksiyonu bu iki temsilci ifadeyi çarpan olarak içermelidir. Bir de ara bölgeyi temsil etmek üzere bir ara çarpan fonksiyon $f_{nl}(\rho)$ düşünülürse gerçek fonksiyon $0 \leq r \leq \infty$ aralığında ρ ' nun her değeri için

$$R_{nl}(\rho) = e^{-\rho/2} \cdot \rho^l \cdot f_{nl}(\rho) \quad (2.27)$$

ifadesi yazılır. Denk.(2.27)'de verilen fonksiyon, $0 \leq r \leq \infty$ aralığını temsil eden Denk.(2.24)'de yerine yazıldığında

$$\left[\frac{d^2}{d\rho^2} + \frac{2}{\rho} \frac{d}{d\rho} - \frac{1}{4} + \frac{\gamma}{\rho} - \frac{l(l+1)}{\rho^2} \right] e^{-\rho/2} \rho^l f_{nl}(\rho) = 0 \quad (2.28)$$

elde edilir. Buradaki operatörler fonksiyon çarpanlarına uygulanırsa Denk.(2.28)

$$\left\{ \rho \frac{d^2}{d\rho^2} + [2(l+1) - \rho] \frac{d}{d\rho} + [\gamma - (l+1)] \right\} f_{nl}(\rho) = 0 \quad (2.29)$$

biçiminde verilir. Bu diferansiyel denklemde kuantum sayıları üzerinde aşağıdaki değişiklik yapılarak bilinen standart bir diferansiyel denkleme dönüştürülür. Bunun için $j = 2l + 1$, $q = \gamma + l = n + l$, $f_{nl}(\rho) \rightarrow L_{qj}(\rho)$ olsun. Söz konusu kuantum sayılarının tanım ve değişimini kullanırsak

$$\left[\rho \frac{d^2}{d\rho^2} + (j+1 - \rho) \frac{d}{d\rho} + (q - j) \right] L_{qj}(\rho) = 0 \quad (2.30)$$

elde edilir. Bu denklem ise *asosiye Laguerre diferansiyel denklemi* olarak bilinir. Bu denklemin çözümü olan $L_q^j(\rho)$ fonksiyonlarına da *asosiye Laguerre polinomları* denir. Laguerre polinomlarının bulunmasında Rodrigues formülünden faydalanılır. Denklem (2.30) 'da $j=0$ alınarak Rodrigues formülü yazılırsa:

$$\left[\rho \frac{d^2}{d\rho^2} + (1 - \rho) \frac{d}{d\rho} + q \right] L_q(\rho) = 0 \quad (2.31)$$

elde edilir. Denk.(2.31) *Laguerre diferansiyel denklemdir* ve çözümü olan $L_q(\rho)$ fonksiyonları da *normal Laguerre polinomları* olarak bilinir. Normal Laguerre polinomları,

$$L_q(\rho) = e^\rho \frac{d^q}{d\rho^q} (\rho^q e^{-\rho}) \quad (2.32)$$

Rodrigues formülünden türetilir. Burada q bir kuantum sayısıdır. Kuantum sayısı $j \neq 0$ olduğu zaman çözüm fonksiyonu Denk.(2.30)'dan belirlenmek durumundadır. Asosiye Laguerre polinomları, normal Laguerre polinomlarından

$$L_{qj}(\rho) = \frac{d^j}{d\rho^j} L_q(\rho) \quad (2.33)$$

formülü yardımıyla türetilir. Böylece Denk.(2.28)'in çözümü olarak, $f_{nl}(\rho)$ yerine $L_{qj}(\rho)$, yani asosiye Laguerre polinomları belirlenmiş olmaktadır. Ancak burada $\rho = \alpha r$ üzerinden yarıçapa bağlı olarak bulunan Laguerre polinomları normalize değildir. *Laguerre polinomlarının normalizasyon katsayısı* n ve l kuantum sayılarına bağlı olarak

$$N_{nl} = - \left\{ \alpha^3 \frac{(n-l-1)!}{2n[(n+l)!]^3} \right\}^{1/2} \quad (2.34)$$

şeklinde verilir. Burada $\alpha = \frac{2Z}{na_0}$ ve ara değişken $\rho = \frac{2Z}{na_0} r$ şeklinde tanımlanır.

$a_0 = \frac{\hbar^2}{\mu e^2}$ Bohr yarıçapıdır. Bu durumda $L_{qj}(\rho)$ için açık bir ifade,

$$L_{qj}(\rho) = -[(n+l)!]^2 \sum_{k=0}^{n-l-1} \frac{(-\rho)^k}{k!(n-l-1-k)!(2l+1+k)!} \quad (2.35)$$

olarak verilir. Buraya kadar yapılmış açıklamalar ışığında Hidrojen atomunun dalga fonksiyonunun yarıçapa bağlı olan kısmının, yarıçapın alt ve üst limitler arasında kalan bölgesini temsil etmekte olan $f_{nl}(\rho)$ fonksiyonunun normalize şekli, yani normalize edilmiş asosiye Laguerre polinomlarına eşit,

$$f_{nl}(\rho) = N_{nl} L_{qj}(\rho) \quad (2.36)$$

bir ifade olduğu anlaşılmaktadır. O halde genel çözüm fonksiyonunun yarıçapa bağlı olan kısmının açık ifadesi

$$R_{nl}(\rho) = - \left\{ \left(\frac{2Z}{na_0} \right)^3 \frac{(n-l-1)!}{2n[(n+l)!]^3} \right\}^{1/2} e^{-\rho/2} \rho^l L_{qj}(\rho) \quad (2.37)$$

olur. Burada $\rho = \alpha r$, $q = n+l$, $j = 2l+1$ olduğu daha önce belirtilmiştir.

2.5 Normalizasyon Şartı

Denk.(2.4) kullanılarak tek elektronlu bir atom için kesikli spektrumun tam özfonksiyonlarının,

$$\psi_{nlm}(r, \theta, \varphi) = R_{nl}(r)Y_{lm}(\theta, \varphi) \quad (2.38)$$

biçiminde yazılabileceği görülür (Bransden ve Joachain 1999). Buradaki $R(r)$ radyal fonksiyonları Denk.(2.37) ile verilir ve $Y(\theta, \varphi)$ küresel harmonikler dalga fonksiyonlarının açısal kısımlarını oluşturur. Denk.(2.1) özfonksiyonlarının normalize, yani

$$\int_0^{\infty} dr r^2 \int_0^{\pi} d\theta \sin \theta \int_0^{2\pi} d\varphi |\psi_{nlm}(r, \theta, \varphi)|^2 = 1 \quad (2.39)$$

olması gerekir. Küresel harmonikler birim küre üzerinde zaten normalize edilmiş olduklarından normalizasyon koşulu $R_{nl}(r)$ radyal fonksiyonlarının

$$\int_0^{\infty} |R_{nl}(r)|^2 r^2 dr = 1 \quad (2.40)$$

biçiminde normalize edildiklerini gösterir. Denk.(2.37) ile verilen radyal dalga fonksiyonunda ρ yerine $\rho = \frac{2Z}{na_0} r$ ifadesi yazılır, $L_{n+l}^{2l+1}(\rho)$ için de Denk.(2.35) ile verilen Laguerre fonksiyonu yerine yazılır ve düzenlenirse

$$R_{nl}(r) = \left\{ \left(\frac{2Z}{na_0} \right)^3 \frac{(n-l-1)!}{2n[(n+l)!]^3} \right\}^{\frac{1}{2}} \left(\frac{2Z}{na_0} \right)^l \quad (2.41)$$

$$[(n+l)!]^2 \sum_{k=0}^{n-l-1} \frac{\left(-\frac{2Z}{na_0} \right)^k}{k!(n-l-1-k)!(2l+1+k)!} e^{-\frac{Z}{na_0} r} r^l r^k$$

elde edilir. Bu denklem, Denk.(2.40) ile verilen normalizasyon koşulunda yerine yazılırsa

$$\int_0^{\infty} |R_{nl}(r)|^2 r^2 dr = \int_0^{\infty} \left(\frac{2Z}{na_0} \right)^3 \frac{(n-l-1)!}{2n[(n+l)!]^3} \left(\frac{2Z}{na_0} \right)^{2l} \quad (2.42)$$

$$[(n+l)!]^4 \left\{ \sum_{k=0}^{n-l-1} \frac{\left(-\frac{2Z}{na_0} \right)^k}{k!(n-l-1-k)!(2l+1+k)!} \right\}^2 e^{-\frac{2Z}{na_0}r} r^{2l} r^{2k} r^2 dr$$

ifadesi elde edilir. Daha sonra sabitler integralin dışına çıkarılıp, Gama fonksiyonundan faydalanılarak integral çözümlü gerekli sadeleştirmeler yapıldığı zaman

$$\int_0^{\infty} |R_{nl}(r)|^2 r^2 dr = \frac{(n+l)!}{2n} \frac{1}{k!^2 (2l+1+k)!} (2l+2k+2)! \quad (2.43)$$

ifadesi elde edilir. Bu ifadede $n=1$, $l=0$ ve $k=0$ değerleri yerlerine yazıldığında normalizasyon koşulunun sağlandığı görülür.

2.6 Radyal İntegral

n, l, m kuantum sayıları ile tanımlanan bir seviyedeki elektronun n', l', m' kuantum sayılı bir seviyeye geçişinde soğurma tesir kesitini hesaplayabilmek için ilk olarak

$$\int_0^{\infty} R(nl, n'l') = \int_0^{\infty} R_{nl}(r) r R_{n'l'}(r) r^2 dr \quad (2.44)$$

radyal integralinin çözümü bilinmelidir (Shafer ve Bersohn 1990). Burada $R_{nl}(r)$ ve $R_{n'l'}(r)$ iki farklı kuantum durumunu tanımlayan tek elektron radyal dalga fonksiyonlarıdır. Daha önce izah edilen Denk.(2.41) iki farklı kuantum durumu için yeniden yazılırsa

$$R_{nl}(r) = \left\{ \left(\frac{2Z}{na_0} \right)^3 \frac{(n-l-1)!}{2n[(n+l)!]^3} \right\}^{\frac{1}{2}} \left(\frac{2Z}{na_0} \right)^l [(n+l)!]^2 \quad (2.45)$$

$$\sum_{k=0}^{n-l-1} \frac{\left(-\frac{2Z}{na_0} \right)^k}{k!(n-l-1-k)!(2l+1+k)!} e^{-\frac{Z}{na_0}r} r^l r^k$$

$$R_{n'l'}(r) = \left\{ \left(\frac{2Z}{n'a_0} \right)^3 \frac{(n'-l'-1)!}{2n'[(n'+l')!]^3} \right\}^{\frac{1}{2}} \left(\frac{2Z}{n'a_0} \right)^{l'} [(n'+l')!]^2 \quad (2.46)$$

$$\sum_{p=0}^{n'-l'-1} \frac{\left(-\frac{2Z}{n'a_0} \right)^p}{p!(n'-l'-1-p)!(2l'+1+p)!} e^{-\frac{Z}{n'a_0}r} r^{l'} r^p$$

ifadeleri elde edilir. Radyal integralin çözümünde hesaplamalarda karmaşıklıktan kaçınmak için Denk.(2.45)'deki sabitler A ve B ile, Denk.(2.46)'deki sabitler de C ve D harfleri ile gösterilsin.

$$A = \left\{ \left(\frac{2Z}{na_0} \right)^3 \frac{(n-l-1)!}{2n[(n+l)!]^3} \right\}^{\frac{1}{2}} \left(\frac{2Z}{na_0} \right)^l [(n+l)!]^2 \quad (2.47)$$

$$B = \sum_{k=0}^{n-l-1} \frac{\left(-\frac{2Z}{na_0} \right)^k}{k!(n-l-1-k)!(2l+1+k)!} \quad (2.48)$$

$$C = \left\{ \left(\frac{2Z}{n'a_0} \right)^3 \frac{(n'-l'-1)!}{2n'[(n'+l')]^3} \right\}^{\frac{1}{2}} \left(\frac{2Z}{n'a_0} \right)^{l'} [(n'+l')]^2 \quad (2.49)$$

$$D = \sum_{p=0}^{n'-l'-1} \frac{\left(-\frac{2Z}{n'a_0} \right)^p}{p!(n'-l'-1-p)!(2l'+1+p)!} \quad (2.50)$$

Bu durumda Denk.(2.44) ile verilen radyal integral ifadesi yeniden yazılıp düzenlenirse

$$\int_0^{\infty} R_{nl}(r) R_{n'l'}(r) r^3 dr = ABCD \int_0^{\infty} r^{l'+k+p+3} \cdot e^{-\frac{Zr(n+n')}{nn'a_0}} dr \quad (2.51)$$

denklemini elde edilir. Bu denklemi çözebilmek için ifadeyi bir gama fonksiyonuna benzetmeye çalışalım. Bunun için

$$l+l'+k+p+3 = m \quad \text{ve} \quad \frac{Z(n+n')}{nn'a_0} r = x \quad (2.52)$$

değişken dönüşümleri yapılabilir. İkinci ifadeden r değişkeni ve türevi

$$r = \frac{nn'a_0}{Z(n+n')} x \Rightarrow dr = \frac{nn'a_0}{Z(n+n')} dx \quad (2.53)$$

şeklinde elde edilir. Bulunan bu ifadeler Denk.(2.51)'de yerine yazılır, sabitler integral dışına çıkarılıp gerekli düzenlemeler yapılırsa

$$\int_0^{\infty} R_{nl}(r) R_{n'l'}(r) r^3 dr = ABCD \left[\frac{nn'a_0}{Z(n+n')} \right]^{m+1} \int_0^{\infty} x^m \cdot e^{-x} \cdot dx \quad (2.54)$$

ifadesi elde edilir. Denk.(2.54)'deki integral ifadesi gama fonksiyonu olup m!'e eşittir (Arfken 1985). İntegral ifadesi yerine m!, m yerine $l+l'+k+p+3$ yazıldığında aşağıdaki ifade elde edilir.

$$\int_0^{\infty} R_{nl}(r) R_{n'l'}(r) r^3 dr = ABCD \left[\frac{nn'a_0}{Z(n+n')} \right]^{l+l'+k+p+4} \cdot (l+l'+k+p+3)! \quad (2.55)$$

A, B, C ve D sabitleri de yerlerine koyulduğu zaman radyal integral ifadesi son halini alır.

$$\int_0^{\infty} R_{nl}(r) R_{n'l'}(r) r^3 dr = \left\{ \left(\frac{2Z}{na_0} \right)^3 \frac{(n-l-1)!}{2n[(n+l)!]^3} \right\}^{\frac{1}{2}} \left(\frac{2Z}{na_0} \right)^l [(n+l)!]^2$$

$$\left\{ \left(\frac{2Z}{n'a_0} \right)^3 \frac{(n'-l'-1)!}{2n'[(n'+l')!]^3} \right\}^{\frac{1}{2}} \left(\frac{2Z}{n'a_0} \right)^{l'} [(n'+l')!]^2 \quad (2.56)$$

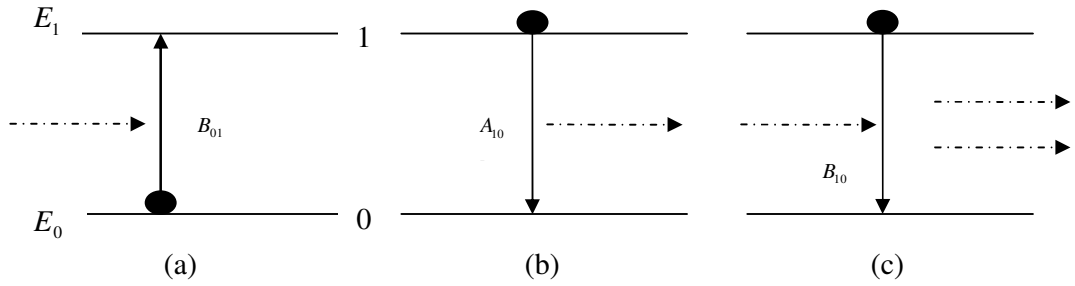
$$\sum_{k=0}^{n-l-1} \frac{\left(-\frac{2Z}{na_0} \right)^k}{k!(n-l-1-k)!(2l+1+k)!} \sum_{p=0}^{n'-l'-1} \frac{\left(-\frac{2Z}{n'a_0} \right)^p}{p!(n'-l'-1-p)!(2l'+1+p)!}$$

$$\left[\frac{nn'a_0}{Z(n+n')} \right]^{(l+l'+k+p+4)} (l+l'+k+p+3)!$$

Analitik olarak elde edilen radyal geçiş integrali ifadesi hidrojen atomunda iki foton soğurma tesir kesitlerini hesaplamak için kullanılacaktır. Dalga fonksiyonunun açısal kısımları ise Racah yöntemiyle belirlenecektir.

3. ÇOK-FOTON SÜREÇLERİ

Elektromanyetik dalga-atom etkileşimi hakkında bilinenlerin çoğu tek-foton süreçleri ile ilgili çalışmalardan elde edilmiştir (Lambropoulos 1976). Çok-fotonlu süreçlerin anlaşılması tek-fotonlu süreçlerin bilinmesine bağlıdır. Elektromanyetik dalga atomla etkileştiği zaman üç temel fiziksel olay meydana gelir: soğurma, kendiliğinden salma ve etkilemeli salma. Buradaki söz konusu üç çeşit geçiş arasındaki ilişki 1917 yılında Einstein tarafından ele alındı ve açıklandı. Einstein bu olayların zamanla gerçekleşme oranlarının birbiriyle ilişkili olduğunu gösterdi. Bu olaylar Şekil 3.1’de gösterilmektedir.



Şekil 3.1: Üç temel elektromanyetik dalga-atom etkileşimi: a) soğurma, b) kendiliğinden salma, c) etkilemeli salma. Kesikli oklar fotonları, daireler elektronları ve düz oklar elektron geçişlerini ifade ediyor. Yatay çizgiler enerji seviyelerini göstermektedir.

Einstein elektromanyetik alanla etkileşen bir atomun sadece iki enerji seviyesini göz önüne aldı. Şekil 3.1’de 0 temel seviyeyi, 1 uyarılmış seviyeyi göstermektedir. E_0 enerjili temel seviyedeki atom, alandan frekansı $\nu_{01} = \frac{E_1 - E_0}{h}$ olan bir foton soğurarak uyarılmış seviyeye geçtiği zaman soğurma olayı meydana gelir. Buna göre taban seviyeden uyarılmış seviyeye geçen atom sayısının zamanla değişim oranı

$$\frac{dN_0}{dt} = B_{01} N_0 \rho_{01}(v) \quad (3.1)$$

bağıntısı ile verilir. Burada N_0 temel seviyedeki atom sayısı, $\rho_{01}(v)$, ν_{01} frekansındaki radyasyonun enerji yoğunluğu ve B_{01} *Einstein soğurma katsayısı* olarak tanımlanır. Uyarılmış seviyedeki bir atom bir foton yayarak kendiliğinden temel seviyeye geri dönerse kendiliğinden salma oluşur. Kendiliğinden salma oranı

$$\frac{dN_1}{dt} = -A_{10} N_1 \quad (3.2)$$

şeklinde verilir. N_1 uyarılmış seviyedeki atom sayısını verir ve A_{10} *Einstein kendiliğinden salma katsayısı* olarak tanımlanır. Üçüncü süreç olan etkilemeli salmada uyarılmış seviyedeki bir atom geçiş enerjisine eşit enerjili bir fotonla etkileşir. Bu etkileşim atomun temel seviyeye dönmesine ve bu sırada başlangıçtakine özdeş ikinci bir foton yaymasına neden olur. Etkilemeli salma oranı

$$\frac{dN_1}{dt} = -B_{10} N_1 \rho_{10}(v) \quad (3.3)$$

ile verilir ve B_{10} *Einstein etkilemeli salma katsayısı* olarak tanımlanır. Her üç süreçte de fotonların enerjisi, atomun iki elektronik enerji seviyesi arasındaki farka eşittir.

Radyasyon enerji yoğunluğu, birim dalga sayısı aralığı başına Planck kanunu ile

$$\rho(v) = \frac{8\pi h v^3}{c^3 (e^{hv/kT} - 1)} \quad (3.4)$$

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

$$\frac{N_1}{N_0} = e^{-(E_1 - E_0)/KT} = e^{-h\nu_{10}/KT} \quad (3.5)$$

ifadesiyle verilir.

Eğer sistemin termal dengede olduğu kabul edilirse 0 seviyesinden 1 seviyesine soğurma oranının, 1 seviyesinden 0 seviyesine kendiliğinden ve etkilemeli yayma oranlarının toplamına eşit olması gerekir. Yani;

$$B_{01} N_0 \rho_{01}(v_{01}) = A_{10} N_1 + B_{10} N_1 \rho_{10}(v_{10}) \quad (3.6)$$

yazılabilir. Burada soğurma miktarı, salma miktarına eşittir. Denk. (3.4) ve (3.6) kullanılarak ve termal denge durumunda $B = B_{01} = B_{10}$ durumu ($\rho = \rho_{10} = \rho_{01}$) göz önüne alınarak

$$\rho(v) = \frac{A_{10}}{B_{01} e^{hv_{10}/KT} - B_{10}} \quad (3.7)$$

elde edilir. Dolayısıyla kendiliğinden salma katsayısı, etkilemeli geçiş katsayısına bağlı olarak

$$A = \frac{8\pi h v^3}{c^3} B \quad (3.8)$$

şeklinde yazılabilir. Bu denklem Einstein katsayılarının birbirleri arasındaki ilişkilerinin anlaşılmasını kolaylaştırır. Einstein bu teoriyi kullanarak etkilemeli salmanın, Plank ışınım yasasının önemli bir sonucu olduğunu göstermiştir. Normal tek-foton süreçleri için mevcut bu temel fikirler iki-foton süreçleri için de genişletilebilir (Brown 1999).

Bir foton iki enerji seviyesi arasında bir geçişi sağlamak için yeterli enerjiye sahip değilse iki veya daha fazla sayıda foton kullanılabilir. Uyarılmış bir atomik seviye, kendiliğinden veya etkilemeli iki-foton yayma işlemi yoluyla bozunabilir. Bahsettiğimiz bu süreçler çok-fotonlu süreçler olarak bilinir. Kendiliğinden iki-fotonlu bozunmanın dışında, çok-fotonlu süreçlerin gözlenmesi için genellikle yüksek ışık şiddetlerine ihtiyaç duyulur. Yeni ve güçlü lazerlerin gelişimine paralel olarak optiksel frekanslar için yüksek şiddetlerin elde edilmesi mümkün hale gelmiştir.

Çok-foton soğurma süreçleri ilk kez teorik olarak çalışıldı. 1920'lerin ortalarında Schrödinger (1926) ve Dirac (1926) birinci-dereceden pertürbasyon

teorisini geliştirip bunu tek-foton soğurma süreçlerine uyguladılar. Dirac aynı zamanda ikinci-dereceden pertürbasyon teorisi uygulamalarını da araştırdı. İkinci-dereceden pertürbasyon teorisini bir iki-foton süreci olan elektron saçılmasına uyguladı. 1931 yılında Göppert Mayer adlı Alman fizikçi ikinci-dereceden pertürbasyon teorisinin saçılmadan farklı bir süreç olan iki-foton soğurma sürecini de tanımlayabileceğini gösterdi ve iki-foton geçişi üzerine ilk teorik çalışmaları yaptı. Mayer'in çalışmasından sonra çok-foton süreçlerinin pertürbasyon teorisi ile açıklanabileceği ortaya çıkmış oldu. Uzun yıllar iki-foton soğurma süreci deneysel olarak kanıtlanamadı ve bu sürecin tam olarak ispatı 1960'larda lazerler geliştirilinceye kadar yapılamadı. Son kırk yıl boyunca lazer teknolojisinin gelişimini takiben, çok-fotonlu uyarma ve iyonlaşma süreçleri hem teorik hem de deneysel olarak çalışmacılar tarafından yoğun çalışılan konular arasında yer almaktadır.

3.1 İki-Foton Süreçleri

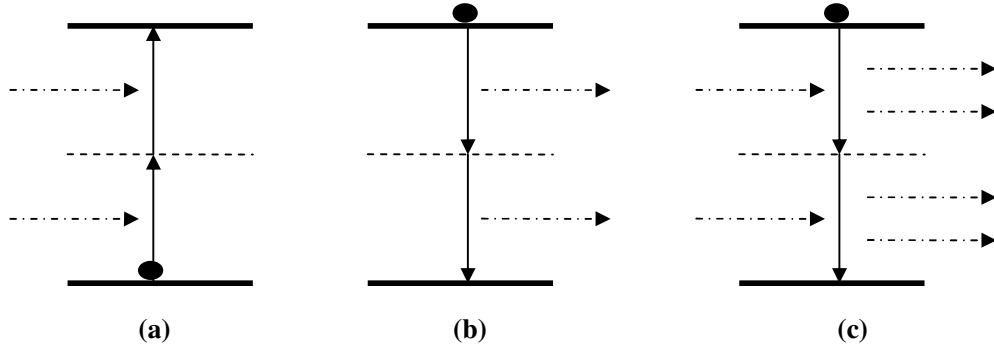
Burada en basit çok-foton süreci olan iki-foton süreci ele alınmaktadır. İki-foton soğurma teorisi üzerine ilk çalışmayı yapan Alman fizikçi Maria Goeppert Mayer ikinci dereceden zamana bağlı perturbasyon teorisinin kuantum mekaniksel yaklaşımını kullandı. Gözlenen iki-foton soğurma işleminde ilk deneysel sonuçlar Kolombiya Üniversitesi'nde 1950 yılında Hughes ve Grabner tarafından yayınlandı (Hughes ve Grabner 1950). Buna rağmen iki-foton soğurma süreci, yüksek uyarma enerjileri gerektirdiği için deneysel olarak kanıtlanamadı ve bu sürecin tam olarak ispatı lazer geliştirilinceye kadar yapılamadı.

1960'larda lazerlerin keşfiyle çok-foton süreçlerinin deneysel olarak gözlenmesi mümkün hale geldi ve o zamandan beri iki-foton süreçleri üzerine teorik çalışmalar büyük ilgi çekmektedir (Kassae ve ark. 1988). Aynı frekanslı ışığın elde edilebilmesi ve lazer ışık gücünün artması ile temel seviyeden tüm uyarılmış seviyelere hidrojen geçişleri için iki-foton soğurma katsayılarını ölçmek mümkün hale geldi (Quattropani ve ark. 1982). İki-foton geçişleri hidrojen atomunun ara seviyelerini araştırmada, ince-yapı sabitini belirlemede, Lamb kayması ölçümünde ve Bell eşitsizliğini çözmede kullanılmaktadır (Bassi ve Baluja 2000). Bu süreçler

sadece maddeyi araştırmada değil aynı zamanda ışığın koherens özelliklerini çalışmada da kullanılır (Bredikhin ve ark. 1973).

İki-foton süreçleri de tek-fotonlu süreçlere benzer. Bu süreçte bir elektron eş zamanlı olarak iki foton soğurur ve fotonların enerjileri toplamına eşit enerjideki bir üst seviyeye geçer.

Aşağıdaki şekilde üç temel iki-foton süreci gösterilmiştir (Brown 1999).



Şekil 3.2: Üç temel iki-foton süreci (a) iki-foton soğurma, (b) kendiliğinden iki-foton yayma, (c) etkilemeli iki-foton yayma. Kesikli oklar fotonları, daireler elektronları ve düz oklar elektron geçişlerini ifade ediyor. Kesiksiz yatay çizgiler enerji seviyelerini, noktalı yatay çizgiler ara enerji seviyelerini göstermektedir.

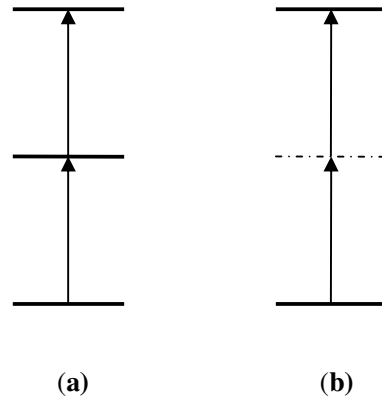
Şekil 3.2(a)'da gösterilen iki-foton soğurma sürecinde temel seviyedeki atom ışımaya alanından iki foton soğurur ve elektron daha yüksek enerjili bir seviyeye çıkar. Şekil 3.2(b)'de gösterilen kendiliğinden iki-foton yayma sürecinde elektron uyarılmış seviyeden daha düşük enerjili bir seviyeye kendiliğinden geçer ve bu arada atom iki foton yayar. Şekil 3.2(c)'de gösterilen etkilemeli iki-foton yayma sürecinde ise uyarılmış atom iki foton soğurarak bir geçiş yapmaya zorlanır ve sonuçta fazladan iki foton yayar.

Normal bir soğurma sürecinde bir foton bir atomu uyarır. Bu uyarma işleminin olasılığı atoma gönderilen ışığın şiddeti ile orantılıdır. Burada gönderilen fotonun enerjisi atomu uyararak için gerekli olan enerjiye karşılık gelir. Molekölü uyararak için gerekli olan enerji ise iki ya da daha fazla fotonun enerjilerinin birleşimi ile

sağlanabilir. Bir-foton soğurma (SPA) sürecinde eğer foton λ_{SPA} dalga boyuna karşılık bir enerjiye sahipse ve iki-foton soğurma (TPA) işleminde ise iki foton λ_{TPA} dalga boyuna karşılık bir enerjiye sahipse enerjinin korunumundan dolayı $\lambda_{TPA} = 2\lambda_{SPA}$ olmalıdır. Örnek olarak 810 nm dalga boyu ile iki foton bir molekülü eş zamanlı olarak uyarabilir. Bu durumda soğurulan enerji 405 nm de bir foton enerjisine eşittir. Bu yolla yakın kızılötesiyle görülebilir ışıkla ve U.V. bölgede güçlü soğurmalara sahip moleküllerin uyarılması mümkündür. Böyle çok-foton işlemlerinin olasılıkları çok düşüktür ve işlemlerdeki fotonların sayısı da şiddete bağlıdır. Yani iki-foton soğurma için olasılık, şiddetin karesine bağlı olacaktır. İki ve çok foton soğurma süreçleri için geçiş olasılıkları ve geçiş olasılık oranları çok geniş bir teoriye dayanır. Bu teori ile ilgili ayrıntılı bilgiler özellikle lineer olmayan optik kitaplarında bulunabilir (Aymar ve Crance 1981).

3.2 İki-Foton Soğurma Süreçleri

Aşağıda iki tür iki-foton soğurma süreci ifade edilmektedir. Bu süreçler şematik olarak Şekil 3.3'de gösterilmiştir.



Şekil 3.3: Farklı iki tip iki-foton soğurma süreci. Yatay çizgiler enerji seviyelerini ve noktalı çizgiler sanal seviyeleri göstermektedir. Oklar seviyeler arasındaki geçişleri gösterir. a) adımlı bir-foton uyarma b) eşzamanlı iki-foton uyarma.

3.2.1 Adımlı Bir-Foton Uyarılması

Bir foton soğrulmasıyla bir atom ya da molekül temel durumdan daha yüksek enerjili bir üst duruma uyarılabilir. Atom ya da molekül bir foton soğurup bir ara seviyeye uyarıldığı zaman, bulunduğu seviyeden tekrar geri dönmeden ikinci bir foton daha soğurarak üstteki gerçek seviyeye uyarılabilir. Bu işleme iki adımda bir-foton soğurma/uyarma adı verilir (Şekil 3.3a). Aynı anlamda benzer işlemler gerçek ara seviyeler yardımıyla ikiden daha fazla ardışık foton soğurarak sağlanabilir.

3.2.2 Eş Zamanlı Çok-Foton Soğurma

Eş zamanlı çok-foton soğurma, iki gerçek atomik ya da moleküler seviye arasındaki enerji farkına karşılık gelen enerjiye sahip iki ya da daha fazla foton eş zamanlı soğrulduğu zaman gözlenir (Şekil 3.3.b). Burada soğurma işleminin gerçek seviyeler arasındaki sanal seviyeler yardımıyla gerçekleştiği düşünülebilir. Böyle sanal seviyelerin ömürleri Heizenberg belirsizlik ilkesi ile sınırlıdır. Eğer çok kısa zaman periyodu altında gözlem yapıldıysa gerçek seviyeye yakın enerji seviyesi tam olarak ifade edilemez. Sanal seviyenin tahmini ömrü 10^{-15} sn civarındadır. Bu süre eş zamanlı çok-foton soğurma süreçleri için önemli ölçüde dikkate alınmaktadır. Bir çok tam hesaplama yapılarak güçlü lazerlerle yüksek akıya sahip fotonlar kullanılarak bir atom ya da molekül tarafından extra bir fotonun 10^{-15} sn içerisinde soğurulması gerektiğine işaret edilmektedir. Sanal seviyenin yaşam ömrünün çok kısa olması iki-foton soğurma tesir kesiti oranının çok düşük olmasına sebep olur (Karlsson and Nilsson 2001)

İki-foton uyarma işleminin farklı seçim kuralları tek-foton uyarma işlemi ile karşılaştırıldığında soğurma spektrumunun farklı olduğu görülür. Genel olarak iki-foton soğurma spektrumu tek-foton soğurma spektrumundan daha geniştir. İki fotonun soğrulmasının geçiş olasılığı her iki fotonun birlikte kutuplanmasına bağlıdır.

3.3 İki-Foton Teorisinde Zamana Bağlı Pertürbasyon Teorisi

Gelen elektromanyetik dalganın sadece tek dalga boyuna sahip olduğu bir durumda iki-foton geçiş olasılığının yaklaşık bir ifadesini türetmek için zamana bağlı pertürbasyon teorisinden faydalanılır. Bu türetme işlemi kuantum mekaniksel bilgiler gerektirdiğinden oldukça detaylıdır. Daha az detaylı benzer türetmeler literatürde sıkça bulunmaktadır (Bates and Damgaard 1949).

Herhangi bir elektromanyetik dalga ile etkileşen bir atom göz önüne alındığında böyle bir sisteme ait Schrödinger denklemi

$$i\hbar \frac{\partial \Psi'(\vec{r}, t)}{\partial t} = [H_0 + H'(t)]\Psi'(\vec{r}, t) \quad (3.9)$$

şeklinde yazılabilir. Burada toplam Hamiltonien H , pertürbe olmamış sistemin Hamiltonieni H_0 ve etkileşme Hamiltonieni'nin toplamı şeklinde aşağıdaki gibi yazılmıştır;

$$H = H_0 + H'(t) \quad (3.10)$$

H_0 zamandan bağımsızdır ve pertürbe olmamış elektronun kinetik enerjisi ile çekirdekle elektron arasındaki Coulomb etkileşiminden ileri gelen potansiyelin toplamı olup,

$$H_0 = -\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla^2 - \frac{Ze^2}{(4\pi\epsilon_0)r} \quad (3.11)$$

şeklinde verilir. Buradaki μ indirgenmiş küttedir. Ayrıca bu denklemlerin çözümleri olan $\Psi(\vec{r}, t)$ dalga fonksiyonları ise

$$\Psi_n(\vec{r}, t) = \psi(\vec{r}) e^{-iE_n t/\hbar} \quad (3.12)$$

şeklinde ifade edilir. Buna göre Denk.(3.9)'un çözümleri olan $\Psi'(\vec{r}, t)$ dalga fonksiyonları Denk.(3.12) ile verilen dalga fonksiyonlarının bir lineer bileşkesi şeklinde

$$\Psi'(\vec{r}, t) = \sum_k c_k(t) \psi_k(\vec{r}) \exp(-iE_k t/\hbar) \quad (3.13)$$

yazılabilir. Buradaki toplam tüm seviyeler üzerindedir. Denklem (3.13)'teki $c_k(t)$ katsayısı ise, $\Psi'(\vec{r}, t)$ dalga fonksiyonuna k seviyesinin dalga fonksiyonunun katkısını gösterir. $H'(t)$ etkileşmeden kaynaklanan bir perturbasyonu ifade etmektedir. Burada perturbe olmamış Hamiltonien H_0 'ın E_k özdeğerlerinin bilindiği varsayılmaktadır. Bu durumda

$$H_0 \Psi_k = E_k \Psi_k \quad (3.14)$$

ifadesinin çözümü normalize edilmiş hidrojen tipi dalga fonksiyonlarıdır. Ψ_k özfonksiyonları tam takım olduğu için, zamana bağlı Schrödinger denkleminin genel çözümü

$$\Psi = \sum_k c_k(t) \Psi_k e^{-\frac{iE_k t}{\hbar}} \quad (3.15)$$

olarak verilir. $c_k(t)$ katsayılarını sağlayan denklemleri elde etmek için Denk.(3.10) ve Denk.(3.15) ifadeleri Denk.(3.14)'teki Schrödinger denklemine yerleştirilerek

$$i\hbar \frac{d}{dt} \left[\sum_k c_k(t) \Psi_k e^{-\frac{iE_k t}{\hbar}} \right] = (H_0 + \lambda H'(t)) \sum_k c_k(t) \Psi_k e^{-\frac{iE_k t}{\hbar}} \quad (3.16)$$

bulunur. Şimdi genel perturbasyon teorisi yöntemini takip ederek (Bebb ve Gold 1966) k . öz durumun kuantum mekaniksel genliği $c_k(t)$, bir t zamanı sonra

perturbasyon uygulayarak bir güç serisi şeklinde açılabilir. Zamana bağlı perturbasyon teorisinin iyi bilinen tekrarlama özelliği kullanılarak

$$\frac{d}{dt}(c_k^{(s)}(t)) = \frac{1}{i\hbar} \sum_n \langle k|H'|n\rangle c_n^{(s-1)}(t) e^{i\omega_{kn}t} \quad (3.17)$$

ifadesi yazılabilir. Buradaki toplam bütün n öz durumları üzerindedir ve ω_{kn} n. enerji öz durumundan k. öz duruma geçişe karşılık gelen frekanstır. Eğer sistem başlangıçta $|g\rangle$ temel durumunda bulunuyorsa, $c_k(0) = \delta_{kg}$ olur ve $c_k(0) \equiv c_k^{(0)}(0)$ olduğundan bütün $s \geq 1$ ler için $c_k^{(s)}(0) = 0$ sonucuna ulaşılır. Sonuç olarak birinci derece türetme ifadesi,

$$\frac{d}{dt}(c_k^{(1)}(t)) = \frac{1}{i\hbar} \langle k|H'|g\rangle e^{i\omega_{kg}t} \quad (3.18)$$

şeklinde verilir. Bu ifadeyi integre etmek için açık olarak Hamiltoniyenin zamana bağlılığını belirtmek gerekir. Burada harmonik bir radyasyon alanının bulunmasından dolayı etkileşme Hamiltoniyeni

$$H' = \tilde{H}' \cos \omega t = \frac{1}{2} \tilde{H}' (e^{-i\omega t} + e^{i\omega t}) \quad (3.19)$$

şeklinde yazılabilir. Bu denklemdeki $\tilde{H}'(t)$ zamandan bağımsızdır ve ω sabit olarak göz önüne alınan ışığın frekansını göstermektedir. İkinci denklemin sağ tarafında üçüncü denklem yerine yazılıp integre edilirse,

$$\begin{aligned} \frac{1}{2i\hbar} \langle k|\tilde{H}'|g\rangle \int (e^{i(\omega_{kg}-\omega)t} + e^{i(\omega_{kg}+\omega)t}) dt \\ = -\frac{1}{2\hbar} \langle k|\tilde{H}'|g\rangle \left[\frac{e^{i(\omega_{kg}-\omega)t}}{\omega_{kg}-\omega} + \frac{e^{i(\omega_{kg}+\omega)t}}{\omega_{kg}+\omega} \right] + \text{sabit} \end{aligned} \quad (3.20)$$

elde edilir. Başlangıç değeri olan $c_k^{(1)}(0) = 0$ değerini kullanarak sonuçta

$$c_k^{(1)}(t) = -\frac{1}{2\hbar} \langle k | \tilde{H}' | g \rangle \left[\frac{e^{i(\omega_{kg} - \omega)t} - 1}{\omega_{kg} - \omega} + \frac{e^{i(\omega_{kg} + \omega)t} - 1}{\omega_{kg} + \omega} \right] \quad (3.21)$$

denklemini elde edilir. Burada son seviye $|f\rangle$ 'in ikinci derece genliğini bulmak için daha önce bulunan Denk.(3.21) birinci derece ifadesi ve Denk.(3.14) tekrarlama formülünü kullanarak,

$$\frac{d}{dt} (c_f^{(2)}(t)) = \frac{1}{i\hbar} \sum_k \langle f | H' | k \rangle c_k^{(1)}(t) e^{i\omega_k t} \quad (3.22)$$

ifadesi bulunur. Denk.(3.22)'nin sağ tarafında $c_k^{(1)}(t)$ ifadesinin değeri yerine yazılarak ve H' için (3.19) denklemini kullanarak

$$\begin{aligned} & -\frac{1}{4i\hbar^2} \sum_k \langle f | \tilde{H}' | k \rangle \langle k | \tilde{H}' | g \rangle (e^{-i\alpha} + e^{i\alpha}) \left[\frac{e^{i(\omega_{kg} - \omega)t} - 1}{\omega_{kg} - \omega} + \frac{e^{i(\omega_{kg} + \omega)t} - 1}{\omega_{kg} + \omega} \right] e^{i\omega_k t} \\ & = -\frac{1}{4i\hbar^2} \sum_k \langle f | \tilde{H}' | k \rangle \langle k | \tilde{H}' | g \rangle x \end{aligned} \quad (3.23)$$

$$\left[\frac{e^{i(\omega_{kg} - 2\omega)t}}{\omega_{kg} - \omega} - \frac{e^{i(\omega_{kg} - \omega)t}}{\omega_{kg} - \omega} + \frac{e^{i\omega_k t}}{\omega_{kg} + \omega} - \frac{e^{i(\omega_{kg} - \omega)t}}{\omega_{kg} + \omega} + \frac{e^{i\omega_k t}}{\omega_{kg} - \omega} - \frac{e^{i(\omega_{kg} + \omega)t}}{\omega_{kg} - \omega} + \frac{e^{i(\omega_{kg} + 2\omega)t}}{\omega_{kg} + \omega} - \frac{e^{i(\omega_{kg} + \omega)t}}{\omega_{kg} + \omega} \right]$$

ifadesi elde edilir. Burada her k değeri için $\omega_{fk} + \omega_{kg} = \omega_{fg}$ değeri yazıldığına dikkat edilmelidir. İntegrasyon işleminden sonra kullanışlı ifadeler elde etmek için bazı yaklaşımlar yapılması zorunludur. Denk (3.23)'de parantez içindeki terimlerin her birine karşılık gelen fonksiyon, (3.23) denklemine karşılık gelen payda ve üstel frekans çarpımının çarpımı olan payda şeklinde bir oran içerir. Böyle integre edilen her bir terimin k üzerinden toplamı alınarak bu toplamların her birindeki tamamen baskın terimlerin nihai toplamda olduğu gibi paydadaki çok küçük iki çarpana sahip

terimler olacağı görülür. İzinli olmayan bir foton uyarılmalarının bir sonucu olarak açısal frekans ω_{kg} ω 'ye yakın olamaz. Aynı sebepten dolayı ω_{fk} 'nin değeri de ω 'ye yakın olamaz. $(\omega_{fk} - 2\omega)$ farkı daima sifıra yaklaşır ve bazı k değerleri için $(\omega_{kg} - \omega)$ değeri $(\omega_{kg} + \omega)$ değerinden çok daha küçüktür. Bu sebepten dolayı bu kaba türetme ifadesinde Denk. (3.23)'ün parantez içindeki ilk terimi integre edilmiş terimi baskınlaştırmak için göz önüne alınabilir. Sonra terimlerin geri kalanlarını ihmal ederek ve integrasyonu düzenleyerek

$$c_f^{(2)}(t) \approx \frac{1}{4\hbar^2} \sum_k \langle f | \tilde{H}' | k \rangle \langle k | \tilde{H}' | g \rangle \frac{e^{i(\omega_{fg} - 2\omega)t} - 1}{(\omega_{fg} - 2\omega)(\omega_{kg} - \omega)}, \quad (3.24)$$

son seviye için ikinci derece genlik ifadesi elde edilir. Burada başlangıç değeri integral sabitini bulmak için kullanılmıştır. Bir t zamanı sonra son seviyede sistemin bulunma olasılığı genliğin karesinin mutlak değerine eşittir.

Seviyelerin yoğunluk terimlerinde iki foton soğurmanın toplam olasılığı

$$P_{TPA}(t) \approx \int |c_f^{(2)}(t)|^2 \rho(E_{fg}) dE_{fg} \quad (3.25)$$

ile verilir. Şimdi ilk olarak

$$\begin{aligned} \left| e^{i(\omega_{fg} - 2\omega)t} - 1 \right|^2 &= (e^{i(\omega_{fg} - 2\omega)t} - 1)(e^{-i(\omega_{fg} - 2\omega)t} - 1) = 2 - (e^{-i(\omega_{fg} - 2\omega)t} + e^{i(\omega_{fg} - 2\omega)t}) = \\ &= 2(1 - \cos(\omega_{fg} - 2\omega)t) = 4 \sin^2 \frac{(\omega_{fg} - 2\omega)t}{2} \quad \Rightarrow \quad (3.26) \end{aligned}$$

$$\left| c_f^{(2)}(t) \right|^2 \approx \frac{1}{4} \frac{\sin^2 \frac{(\omega_{fg} - 2\omega)t}{2}}{(\hbar\omega_{fg} - 2\hbar\omega)^2} \left| \sum_k \frac{\langle f | \tilde{H}' | k \rangle \langle k | \tilde{H}' | g \rangle}{(\hbar\omega_{kg} - \hbar\omega)} \right|^2 =$$

$$= \frac{1}{4} \frac{\sin^2 \frac{(E_{fg} - 2E)t}{2\hbar}}{(E_{fg} - 2E)^2} \left| \sum_k \frac{\langle f | \tilde{H}' | k \rangle \langle k | \tilde{H}' | g \rangle}{(E_{kg} - E)} \right|^2. \quad (3.27)$$

ifadeleri yazılabilir. Seviyenin yoğunluk genişliğinden daha uzun zamanlar için $t \rightarrow \infty$ yaklaşımı yapılabilir. Denk. (3.27)'daki Sinüs ifadesini yeniden yazarak

$$\frac{\sin^2 \frac{(E_{fg} - 2E)t}{2\hbar}}{(E_{fg} - 2E)^2} = \frac{\pi t}{4\hbar^2} \frac{1}{\pi} \frac{\sin^2 \frac{(E_{fg} - 2E)t}{2\hbar}}{t(E_{fg} - 2E)^2}, \quad (3.28)$$

ifadesi elde edilir.

Bir spektroskopik geçişin doğal genişlemesi için yarı maksimumda doğal genişlik $\Delta\nu = 1/2 \pi \tau$ olarak verilir (Thorne ve ark. 1997, Svanberg 2001). Burada τ yaşam süresidir. Seviyelerin yoğunluk katkısı frekans ve enerji birimlerinde çok büyüktür ve bu sebepten dolayı ortalama zaman çok küçük olur.

$$\lim_{t \rightarrow \infty} \frac{1}{\pi} \frac{\sin^2 tx}{tx^2} = \delta(x), \quad (3.29)$$

$$\lim_{t \rightarrow \infty} \frac{1}{\pi} \frac{\sin^2 \frac{(E_{fg} - 2E)t}{2\hbar}}{(E_{fg} - 2E)^2 t} = \delta\left(\frac{E_{fg} - 2E}{2\hbar}\right) = 2\hbar \delta(E_{fg} - 2E). \quad (3.30)$$

$t \rightarrow \infty$ 'a giderken Denk.(3.25) içerisinde Denk.(3.27) ve Denk.(3.28) birleştirip yerine yazılırsa

$$P_{TPA}(t) \approx \frac{\pi}{8\hbar} \int \delta(E_{fg} - 2E) \left| \sum_k \frac{\langle f | \tilde{H}' | k \rangle \langle k | \tilde{H}' | g \rangle}{(E_{kg} - E)} \right|^2 \rho(E_{fg}) dE_{fg}. \quad (3.31)$$

ifadesi elde edilir. Dirac Delta fonksiyonu yardımıyla bu integral bütün E_{fg} ler üzerinden çözüldüğünde yaklaşık aynı değere sahip olur ve sonuçta

$$P_{TPA}(t) \approx \frac{\pi t}{8\hbar} \left| \sum_k \frac{\langle f | \tilde{H}' | k \rangle \langle k | \tilde{H}' | g \rangle}{(E_{kg} - E)} \right|^2 \rho(E_{fg}), \quad (3.32)$$

denklemini yazılır. Geçiş olasılığı oranı birim zaman başına olasılıktır ya da

$$W_{TPA} = \frac{dP_{TPA}}{dt} \approx \frac{\pi}{8\hbar} \left| \sum_k \frac{\langle f | \tilde{H}' | k \rangle \langle k | \tilde{H}' | g \rangle}{(E_{kg} - E)} \right|^2 \rho(E_{fg}). \quad (3.33)$$

biçiminde verilir (Karlsson ve Nilsson 2001).

3.4 İki-Foton Soğurma Tesir Kesiti

Elektromanyetik dalganın atomik sistemler ile etkileşimi son yıllarda bir çok teorik çalışmacı tarafından araştırılmaktadır. Bu ilginin çoğu iki-foton süreçleri üzerinedir. Elektromanyetik dalga-atom etkileşimi, birden fazla sayıda E_p enerjili ışık kuantası soğurma ve yayma gibi çeşitli çok-foton süreçleri meydana getirebilir. $|k\rangle$ ara seviyeleri yoluyla bir $|g\rangle$ başlangıç seviyesinden $|f\rangle$ son seviyeye (E_g, E_f, E_k enerjilerinde) oluşan bu geçişler, $|i_k\rangle$ tüm atomik seviyeler üzerinden toplam bağıntısında ($E_g - E_k + n E_p$) enerji paydaları içeren dispersiyon formülleri ile ifade edilir.

Zamana-bağlı pertürbasyon teorisinde N-foton soğurma tesir kesiti $\sigma_{(A)}(cm^2)$ nonrelativistik dipol yaklaşımında türetilbilir (Gontier ve Trahin 1971):

$$\sigma_{(A)} = (2\pi)^2 r_0 c \left(\frac{I}{I_0} \right)^{N-1} \frac{1}{E_p} \times \left| \frac{1}{E_p^{N-1}} M^{(N)}(E_p) \right|^2 g(N E_p) \quad (3.34)$$

Bu bağıntıda $r_0 = 2,81795 \times 10^{-15} m$ klasik elektron yarıçapı, $c = 2,997925 \times 10^8 m/s$ ışık hızı, $I (W/cm^2)$ gelen ışığın şiddeti, $I_0 = 14,038 \times 10^{16} W/cm^2$, $E_p = 0,1875 a.u.$ foton enerjisidir. $g(N E_p)$ atomik çizgi şekli olarak tanımlanmış ve Bickel ve Mcrae tarafından $g(N E_p) = 9,6 \pm 2,5 \times 10^{-12} s$ şeklinde verilmiştir (Bickel ve Mcrae 2000). Atomik birimlerde N. dereceden geçiş matrisi elemanı

$$M^{(N)}(E_p) = \left| \sum_{n''l''J''} \frac{T(n \ln''l''n'l'; L_1; SLJSL''J''SL'J')}{E_i - E(n''l''L''J'') + E} \right|^2 \quad (3.35)$$

şeklinde yazılabilir (Omidvar 1980). Buradaki hesaplamalarda başlangıç seviyesi yalın halde, ara seviyeler çift üst indisli son seviye tek üst indisli gösterimle ifade edilmektedir. Hidrojenik sistemler için Denk.(3.35)'deki T niceliği

$$\begin{aligned} T(n \ln''l''n'l'; L_1; SLJSL''J''SL'J') &= \frac{1}{2J+1} \sum_{M_J M_{J'} M_{J''}} \langle f | \sum_i \vec{e}_i \cdot \vec{r}_i | m \rangle \langle m | \sum_i \vec{e}_i \cdot \vec{r}_i | i \rangle \\ &= \frac{1}{2J+1} \sum_{M_J M_{J'} M_{J''}} \langle (\alpha_1 S_1 L_1 n l) SLJM_J | P(10) | (\alpha_1 S_1 L_1 n'' l'') SL''J''M_{J''} \rangle_x \\ &\quad \langle (\alpha_1 S_1 L_1 n'' l'') SL''J''M_{J''} | P | (\alpha_1 S_1 L_1 n' l') SL'J'M_{J'} \rangle \\ &= (-)^{l'+l''+2s+L+L'+2J''} [(2L+1)(2L'+1)(2J+1)^{-1} (2J'+1)]^{\frac{1}{2}} (2L''+1)(2J''+1) \\ &\quad \times \begin{Bmatrix} L_1 & L & l \\ 1 & l'' & L'' \end{Bmatrix} \begin{Bmatrix} L_1 & L' & l' \\ 1 & l'' & L'' \end{Bmatrix} \begin{Bmatrix} S & J & L \\ 1 & L'' & J'' \end{Bmatrix} \begin{Bmatrix} S & J' & L' \\ 1 & L'' & J'' \end{Bmatrix} \\ &\quad \times \left[\sum_{M_J} \begin{bmatrix} J & J'' & 1 \\ M_J & -M_J & 0 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} J' & J'' & 1 \\ M_J & -M_J & 0 \end{bmatrix} \right] x \langle nl || P || n''l'' \rangle \langle n''l'' || P || n'l' \rangle \end{aligned} \quad (3.36)$$

biçiminde verilir. Bu ifadedeki radyal integral,

$$\langle nl \| P \| n'l' \rangle = \sqrt{l_>} \int_0^{\infty} R_{nl}(r) R_{n'l'}(r) r^3 dr \quad (3.37)$$

şeklinde tanımlanır. Burada $l_>$, l ve l' 'nin en büyük değeri olanıdır. R_{nl} ve $R_{n'l'}$ tek elektron radyal dalga fonksiyonlarıdır. Denk.(3.36)'da geçiş yapan elektron haricinde atoma ait geriye kalan sistem $\alpha_1 S_1 L_1$ kuantum sayılarıyla gösterilmektedir ve bu seviyenin kuantum sayılarının geçiş boyunca değişmediği göz önüne alınmaktadır. Benzer olarak toplam spin açısal momentum kuantum sayısı da geçiş boyunca korunmaktadır. Denk.(3.36)'daki nicelikler hesaplamalarda kolaylık sağlaması için açısal katsayılar ve radyal ifadeler olmak üzere gruplandırılabilir.

$$C(H) = (-1)^{l'+l'+2s} [(2J+1)^{-1} (2J'+1)]^{1/2} x$$

$$\sum_{J''} (-1)^{2J''} (2J''+1) \left\{ \begin{matrix} S & J & L \\ 1 & L'' & J'' \end{matrix} \right\} \left\{ \begin{matrix} S & J' & L' \\ 1 & L'' & J'' \end{matrix} \right\} x \quad (3.38)$$

$$\sum_{M_J} \begin{pmatrix} J & J'' & 1 \\ M_J & -M_J & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} J' & J'' & 1 \\ M_J & -M_J & 0 \end{pmatrix}$$

$C(H)$ katsayıları 3-j ve 6-j katsayılarına bağlı olarak verilen sabitlerdir. Radyal integraller ise

$$R(nl, n'l') = \int_0^{\infty} R_{nl}(r) R_{n'l'}(r) r^3 dr \quad (3.39)$$

biçiminde gösterilir. Gerekli düzenlemeler yapıldıktan sonra iki-foton soğurma tesir kesiti ifadesi sade bir şekilde,

$$\sigma_{(A)} = (2\pi)^2 r_0 c \left(\frac{I}{I_0} \right)^{N-1} \frac{1}{E_p} \times \left| \frac{1}{E_p^{N-1}} \sum_{n''l''} \frac{C(H) R(nl, n''l'') R(n''l'', n'l')}{E_i - E(n''l''L'') + E_f} \right|^2 g(N E_p) \quad (3.40)$$

biçiminde yazılabilir.

3.5 Tesir Kesitlerini Hesaplama Yöntemleri

Hidrojen atomunun iki-foton iyonlaşması olayında, geçiş matris elemanlarını hesaplamak için bilinen pek çok yöntem vardır. Tüm bu hesaplamalar arasındaki temel farklılık ara seviyeler üzerinden sonsuz toplamdan kaynaklanır (Jayadevan ve Thayyullathil 2001).

3.5.1 Kapalı Toplama Yöntemi

Kapalı toplama yöntemi, Dalgarno ve Lewis (1956) tarafından bulunmuş ve Schwartz ve Tieman (1959) tarafından geliştirilmiştir. Bu yöntemle Zernik ve Klopfenstein (1965) pertürbasyon teorisi sonucunun herhangi bir başlangıç seviyedeki hidrojen atomunun iki-foton iyonlaşması için tam olarak nasıl hesaplanabileceğini gösterdiler. Gontier ve Trahin bu yöntemi n-foton iyonlaşması için genelleştirdi.

1955’de, Dalgarno ve Lewis tarafından kullanılan kapalı toplama yöntemi ikinci-dereceden matris elemanlarındaki sonsuz toplamların hesabını, birinci-dereceden homojen olmayan diferansiyel bir denklemin sayısal integraline indirger. Metot, Schwartz ve Tieman’ın Lamb kayması hesaplamaları, Zernik’in iki-foton iyonlaşması, Tung’un iki-foton bozunması ve Mittleman ve Wolf’un fotonların elastik saçılması gibi değişik iki-foton problemlerinde başarıyla uygulanmıştır. Yayma için radyal ikinci-dereceden matris elemanı ifadeleri geçiş simetrisi olarak adlandırılan uygun yer değiştirmelerle soğurma problemine doğrudan uygulanabilir (Tung ve ark. 1986). Bu metot hidrojen atomunun daha üst uyarılmış seviyelerden temel seviyeye geçiş olasılıklarını değerlendirmenin yanı sıra, çok-foton iyonlaşma süreçlerinde tesir kesitlerini hesaplamak için sıkça kullanılır.

3.5.2 Schwartz-Tiemann Yöntemi

Lamb kayması hesaplama çalışmalarında Schwartz ve Tiemann, Dalgarno ve Lewis'in kapalı toplama tekniğini genelleştiren bir yöntem geliştirdiler (Dalgarno ve Lewis 1956, Schwartz ve Tiemann 1959). Bu yöntem daha sonraları Zernik ve arkadaşları tarafından iki-foton etkilemeli bozunmada kullanıldı (Zernik 1964, 1968, Zernik ve Klopfenstein 1965).

İki foton süreci gözönüne alındığında ilk olarak,

$$M_{fg}^{(2)} = \sum_a \frac{\langle f | r^{(\lambda)} | a \rangle \langle a | r^{(\lambda)} | g \rangle}{(\omega_a - \omega_g - \omega)} \quad (3.41)$$

niceliği hesaplanmalıdır. Zernik'in iki-foton iyonlaşma hesaplamasında $R_{nl}(r)Y_{lm}(\theta, \phi)$ ifadesi hidrojenin durumları olarak ele alınarak Denk.(3.41) ile verilen hesaplama yapılmaktadır. Işığın özel bir kutuplanma durumu için ilk olarak açısız momentum cebri gerçekleştirilmelidir. Bu yüzden ifade sadece radyal matris elemanlarını içerir. Bu durumda ilk seviye $2S(l=0)$ olduğundan dipol yaklaşımında ara seviyelerde $l = 1$ olmalıdır. Böylece problem,

$$P_{iL}(\omega) \equiv \sum_{n'} \frac{\langle G_L(K:r) | r | R_{n'L}(r) \rangle \langle R_{n'L}(r) | r | R_{nl}(r) \rangle}{\omega_n - \omega_{n'} + \omega} \quad (3.42)$$

ifadesinin hesaplanmasına indirgenmiş olur. Burada nl , ilk seviyeyi göstermektedir ve $G(K;r)$ ise açısız momentumu L olan dalganın radyal kısmıdır. Hidrojen için faz kayması,

$$\delta_L = -\arg \Gamma(L+1 - \frac{i}{K}) \quad (3.43)$$

şeklinde verilmektedir. İfadedeki K , yayımlanan elektronun $\frac{me^2}{\hbar^2}$ birimlerindeki dalga sayısıdır. $2s$ 'nin iki-foton iyonlaşması için foton frekansı ω ile $P_{10}(\omega)$ ve $P_{12}(\omega)$ nicelikleri gereklidir. Zernik, Schwartz–Tiemann yöntemini takip ederek,

$$U_{lL}(r, \omega) \equiv \sum_{n'=2}^{\infty} \frac{r R_{n'l'}(r) \int_0^{\infty} R_{n'l'}(r') G_L(K; r') r'^3 dr'}{\omega_2 - \omega_{n'} + \omega} \quad (3.44)$$

ifadesini tanımlamıştır. Buradaki toplam süreklilik içermektedir. Şimdi $P_{lL}(\omega)$ niceliği,

$$P_{lL}(\omega) = \int_0^{\infty} R_{nl}(r) U_{lL}(r, \omega) r^2 dr \quad (3.45)$$

olarak yazılır. U_{lL} 'nin Laplace dönüşümü tanımı yapılır,

$$S_{lL}(p, \omega) \equiv \int_0^{\infty} U_{lL}(r, \omega) e^{-pr} dr \quad (3.46)$$

ve bu ifadenin bir diferansiyel denklem sağladığı gösterilebilir. Bu sonuç Schrödinger denkleminin ve kapalılık şartından gelir. İki-foton işlemi için diferansiyel denklem,

$$\left(-\frac{1}{8} + w + \frac{p^2}{2} \right) \frac{d^2 S_{lL}}{dp^2} + (2p-1) \frac{dS_{lL}}{dp} = \int_0^{\infty} G_L(K; r) r^4 e^{-pr} dr \quad (3.47)$$

şeklinde yazılabilir. İfadenin sağ tarafındaki integrali hesaplamak için özel bir teknik kullanan Zernik, S_{10} ve S_{12} için iki ayrı diferansiyel denklem oluşturdu (Zernik 1964). Bu diferansiyel denklemin çözümü yapılarak $P_{lL}(w)$ için,

$$P_{1L}(w) = \frac{1}{\sqrt{2}} \left(d^2 S_{1L} / dp^2 \right)_{p=1/2} + \frac{1}{2\sqrt{2}} \left(d^3 S_{1L} / dp^3 \right)_{p=1/2} \quad (3.48)$$

elde edildi. Bu yöntem kullanılarak Hidrojen atomunun 2S metastable durumu için detaylı sonuçlar elde edilir. Ara seviyeler üzerinden toplam işlemi bu yöntemde tam olarak gerçekleştirilmiştir. Bunun doğruluğu sadece diferansiyel denklemin sayısal çözümündeki doğrulukla sınırlanmaktadır. Daha sonra Zon, Rapoport, Klarsfeld ve Karule hidrojendeki iki foton işlemi için toplamı hipergeometrik fonksiyonlara bağlı analitik olarak ifade ettiler (Zon ve ark. 1970, Rapoport ve ark. 1969, Klarsfeld 1970, Karule 1971).

N foton sürecinde $N > 2$ için göz önüne alınan işlemler birden fazla diferansiyel denklem verir. Bu genelleştirme ilk olarak Gontier ve Trahin tarafından Hidrojende çok foton iyonlaşma çalışmalarında yapıldı (Gontier ve Trahin 1968, 1971). Bu araştırmacılar bir önceki bölümde elde edilen S_{1L} denklemine paralel olarak Laplace dönüşüm uzayında homojen olmayan diferansiyel denklemlerin bir hiyerarşisini oluşturdu. Zernik denkleminin karşı gelen birinci denklemin çözümü ikinci denklemin sağ tarafını oluşturmak için kullanılır. Burada diferansiyel denklemler Taylor serisi üzerinde temellenen bir yöntemle sayısal olarak çözülmektedir. Yöntem üzerindeki ikinci çalışmalarında Gontier ve Trahin (1971) diğer yöntemler kullanılarak (Zernik 1968, Chan ve Tang 1969, Klarsfeld 1970) elde edilen verilerle mükemmel uyum sağlayan sonuçlar elde ettiler. Daha sonra Karule, Hidrojende hipergeometrik fonksiyonlara bağlı herhangi bir N için çok-foton işlemlerinin geçiş genliklerinin analitik ifadelerini Coulomb Green's fonksiyonunu kullanarak elde etti ve 16'ya kadar varan N değerleri için hesaplamalar yaptı (Karule 1974). Bu yöntemle elde edilen sonuçların Gontier ve Trahin'in sonuçları ile daha uyumlu oldukları bilinmektedir (Lambropoulos 1976, Çelik 2005).

3.5.3 Homojen Olmayan Diferansiyel Denklem Yöntemi

Homojen olmayan diferansiyel denklem yöntemi Schwartz ve Tieman (1959) tarafından bulundu ve Zernik (1964) tarafından Hidrojen atomunun 2s seviyesinin iki-foton iyonlaşmasına uygulandı. Bu teknik daha sonra Hidrojen atomunun çok-fotonlu iyonlaşması için pek çok hesaplamada kullanıldı (Gontier ve Trahin 1968, Karule 1978 ve Koval 2004). Kapalı toplama yönteminden faydalanan bu yöntem prensipte hesaplama süreci ve sayısal hassasiyet bakımından daha avantajlıdır. Bununla birlikte yöntemin açık uygulamaları sadece sınırlı sayıda durumda başarılıdır. Bu sınırlama temel olarak iki sayısal sebepten kaynaklanır. İlki, yakın rezonans bölgede fotonun enerjisi rezonans enerjisine yaklaşırken, homojen olmayan diferansiyel denklemin sayısal çözümü gittikçe artar ve sayısal hassasiyet hızla kaybolur. İkincisi, belirgin rezonans yapı genellikle çok-foton iyonlaşma spektrumunda beklendiğinden, bu yapının özelliklerini yeterli derecede tanımlayabilmek için diferansiyel denklemi çok sayıda foton enerjisi için çözmek gerekir. Bu etmenler homojen olmayan diferansiyel denklem yönteminin açık uygulamasının, çok-foton iyonlaşma oranları için etkili bir metod olmasını önler (Chang ve Poe 1977). Yöntemin en önemli dezavantajı hidrojenik olmayan ve bu yüzden analitik olarak ele alınamayan sistemlerdeki başarısızlığıdır (Aymar ve Crance 1981).

Bu yöntemde ikinci-dereceden genliği hesaplamak için, E enerjili bir ara seviye yoluyla bir atomik geçişi gösteren bir fonksiyon tanımlanır (Koval 2004).

$$F_E = \sum_v \frac{|\psi_v\rangle\langle\psi_v|\hat{O}|\psi_i\rangle}{E_v - E} \quad (3.49)$$

$F_E(r)$ fonksiyonu kullanılarak ikinci-dereceden M_2^{fi} genliği, birinci-dereceden matris elemanı M_1^{fi} 'e benzer bir formda yeniden yazılır.

$$M_2^{fi} = \langle\psi_f|\hat{O}|F_{E_i+E_v}\rangle \quad (3.50)$$

Burada önemli olan $F_E(r)$ fonksiyonunu doğrudan ilk formülle hesaplamak yerine bu fonksiyonu sağlayan bir *diferansiyel denklem* bulmak ve bu denklemin çözümünü ikinci-dereceden M_2^{ff} genliğini hesaplamada kullanmaktır.

$F_E(r)$ fonksiyonuna uygun bir *diferansiyel denklem* bulmak için pertürbe edilmemiş atom için pertürbe olmamış Hamiltoniyen operatörü \hat{H}_0 ile $(\hat{H}_0 - E)$ operatörü kullanılabilir.

$$\hat{H}_0 \psi_v = E_v \psi_v \quad (3.51)$$

Bu operatör fonksiyon üzerine etki ettiğinde aşağıdaki ifade bulunur:

$$\begin{aligned} (\hat{H}_0 - E)F_E &= \sum_v \frac{|\hat{H}_0 - E| \psi_v \rangle \langle \psi_v | \hat{O} | \psi_i \rangle}{E_v - E} \\ &= \sum_v |\psi_v \rangle \langle \psi_v | \hat{O} | \psi_i \rangle \end{aligned} \quad (3.52)$$

Buradan bir kapanma bağıntısı kullanarak

$$\sum_v |\psi_v \rangle \langle \psi_v | = \delta(r - r') \quad (3.53)$$

aranan diferansiyel denklem bulunur.

$$(\hat{H}_0 - E)F_E(r) = \hat{O} | \psi_i \rangle \quad (3.54)$$

Bu denklemin Hidrojen atomu için çözümü, bir elektrik dipol geçiş operatörü $\hat{O} = \varepsilon r$ ve Schrödinger Hamilton operatörü \hat{H}_0 ile analitik formda bulunabilir (Zernik 1964, Koval 2004).

3.5.4 Green's Fonksiyonu Yöntemi

Green's fonksiyonu metodunun temel fikri diferansiyel denklem metoduna benzer. Bununla birlikte bir $F_E(r)$ fonksiyonu türetmek yerine daha genel bir $G(E; r, r')$ Green's fonksiyonu kullanılır (Koval 2004).

$$G(E; r, r') = \sum_v \frac{|\psi_v\rangle\langle\psi_v|}{E_v - E} \quad (3.55)$$

İkinci-dereceden matris elemanı M_2^{fi} , iki-boyutlu integral şeklinde yeniden yazılabilir.

$$\begin{aligned} M_2^{fi} &= \int dr dr' \psi_f^*(r) \hat{O} G_{E_i+E_f}(r, r') \hat{O} \psi_i(r') \\ &= \langle \psi_f | \hat{O} G_{E_i+E_f} | \hat{O} \psi_i \rangle \end{aligned} \quad (3.56)$$

Bu hesaplama Green's fonksiyonu için tanımlanmış $G(E; r, r')$ fonksiyonu yardımıyla bir diferansiyel denklemin çözümü ile devam eder. Bu denklem homojen olmayan diferansiyel denklem ile benzer şekilde çözülebilir.

$$\begin{aligned} [H_0 - E]G(E; r, r') &= \left[-\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla_r^2 - \frac{Ze^2}{r} + U(r) - E \right] G(E; r, r') \\ &= -\delta(r - r') \end{aligned} \quad (3.57)$$

Burada ∇_r^2 Laplas operatörü, $U(r)$ merkezi potansiyeldir. Hamiltoniyenin merkezi simetrisinden faydalanarak küresel harmonikleri genişleterek Green's fonksiyonunun radyal kısmını açısıl kısmından ayırmak kolaydır (Faisal 1987).

$$G(E; r, r') = \sum_{l=0}^{\infty} g_l(E; r, r') \sum_{m=-l}^l Y_{lm}(\hat{r}) Y_{lm}^*(\hat{r}') \quad (3.58)$$

$$\delta(r-r') = \frac{\delta(r-r')}{rr'} \sum_{lm} Y_{lm}(\hat{r}) Y_{lm}^*(\hat{r}') \quad (3.59)$$

Laplas operatörünün

$$\nabla_r^2 = \frac{1}{r} \frac{d^2}{dr^2} r - \frac{L^2}{r^2} \quad \text{ve} \quad \hat{L}^2 Y_{lm}(\hat{r}) = l(l+1) Y_{lm}(\hat{r}) \quad (3.60)$$

olduğu hatırlanırsa (3.60) denklemi (3.59)'da yerine koyularak ve $Y_{lm}^*(\hat{r})$ atılarak radyal Green's fonksiyonu için denklem formu aşağıdaki gibi olacaktır:

$$\left\{ \frac{\hbar^2}{2\mu} \left[\frac{1}{r} \frac{d^2}{dr^2} r - \frac{l(l+1)}{r^2} \right] + \frac{Ze^2}{r} - U(r) + E \right\} g_l(E; r, r') = \frac{\delta(r-r')}{rr'} \quad (3.61)$$

Güvenilirliği nedeniyle Green's fonksiyonu yöntemi, çoğu çok-foton süreçlerinde ve pertürbasyon teorisinin yüksek-dereceden işlemlerinde başarılı bir şekilde kullanılmaktadır (Martinis ve Stojic 2000).

3.5.5 Sınırlandırılmış Toplam Yöntemi

Karmaşık atomik sistemler için daha önceki yöntemlerin bir çoğu kullanışlı değildir. Sınırlandırılmış toplam yöntemi hidrojen ve alkali atomlarda birkaç-fotonlu iyonlaşma tesir kesitini hesaplamak için uygun bir yöntemdir (Bebb 1966, Lambropoulos ve Teaque 1976). Bu yöntem kabaca sonlu sayıda Hamiltoniyenin ayırık öz durumlarını göz önüne alır ve katkıları çok küçük olan diğer ara seviyeleri ihmal eder. Verilen bir atomik seviye için, matris elemanları yüksek seviyelere gidildikçe azalır. Aynı zamanda Denk.(3.41)'deki enerji paydası belirli bir seviye sonra artar. Sonuç olarak yüksek terimlerin katkısı azalır. Bu nedenle sonlu sayıda terimin ele alınması birçok durumda iyi bir yaklaşım olarak görülmektedir. Ayrıca sonlu sayıda matris elemanlarıyla ilgilendiğinden hesaplamalar direk olarak yapılabilir. Genel olarak toplam kuralları kullanılarak hata tahmini yapılabilir.

Sınırlanmış toplam yöntemi birden fazla foton soğurma işlemi için özellikle kullanışlıdır. Bu yöntem yüksek mertebeli işlemlere kolayca genelleştirilebilir (Faisal 1987). Burada her yolla hesaplanan matris elemanları kullanılabilir. Sınırlanmış toplam yöntemi üzerine temellenmiş hesaplamalar birçok atom için uygulanmıştır (Bebb 1966, Lambropoulos ve Teague 1976). Diğer yöntemlerle önemli farklılıklar olmasına rağmen bu yöntemin sonuçlarının diğer yöntemlerin sonuçlarıyla uyum içerisinde olduğu görülmektedir (Rountree ve Lambropoulos 1974, Omidvar 1980, 1984, Çelik 2005).

4. ORAN DENKLEMLERİ

Çok-foton süreçli iyonlaşma teorisi son yıllarda yoğun çalışılan fiziksel konular arasında yer almaktadır (Zakheim ve Johnson 1980). Atomik ve moleküler yapıların pek çok yeni özelliği, çok-fotonlu iyonlaşma spektrumlarındaki rezonans durumlardan belirlenmektedir. Bununla birlikte tekniğin nicel yönleri daha fazla açıklama gerektirmektedir. Çok-fotonlu iyonlaşmanın analitik bir teknik olarak kullanımı, süreç dinamiklerinin tam olarak anlaşılmasına dayanır. Oran denklemi yaklaşımı birçok farklı tip çok-fotonlu iyonlaşma çalışmalarına uygulanabilmektedir. Oran denklemlerinin temel avantajı, moleküler sistemlere özgü olan ters çevrilmezlik, kendiliğinden bozunma gibi fiziksel olayların işleme katılımına izin vermesidir. Oran denklemleri, molekül türleri ile ortaya çıkabilen daha karmaşık kinetik süreçleri de işleme dahil etmek için geliştirilmiştir. Bu konuyla ilgili kinetiklerin bilinmesi anlamlı fiziksel veri çıkarılmasını ve dolayısıyla moleküler çok-fotonlu iyonlaşmanın açıklanmasını hızlandıracaktır.

Çok-foton iyonlaşma dinamiklerinin en genel çözümü sistemin yoğunluk matrisi hareket denklemleri ile yapılır (Zakheim ve Johnson 1980). Yoğunluk matris yaklaşımı, iyonlaşmadan önce sadece bir ara seviyeye sahip olan bir sistemin uyarılma basamağının dinamiklerini tanımlamada kullanılabilir. Bununla birlikte ekstra uyarılmış seviyeleri içeren daha karmaşık sistemler için yoğunluk matrisi yaklaşımı kolayca uygulanamaz. Böyle örneklerde uygulanması çok daha kolay olan ve uyarılma basamaklarının çok açık bir görünümünü sağlayan oran denklemi yaklaşımı düşünmek yararlıdır (Singhal ve ark. 1989). Koherens etkiler önemli olmadığı takdirde bir ışık demetinin atomla çok-fotonlu etkileşimi oran denklemleri ile çok iyi tanımlanabilir. Ackerhalt ve Shore (1977) oran denklemlerinin teorik olarak güvenle kullanılabileceği pek çok durum ortaya koymuşlardır.

Yoğunluk matrisi yaklaşımına kıyasla oran denklemi yaklaşımının tercih edilmesi iki nedenden kaynaklanır. İlki; oran denklemleri sadece atom popülasyonları ve geçiş oranları gibi fiziksel kavramlar içerirken yoğunluk matris denklemleri yorumlanması güç olan “koherensler” veya köşegen elemanları içerir. İkincisi ve daha önemlisi; N-seviyeli bir atomik sistem için yoğunluk matris yaklaşımı N^2 sayıda lineer denklem çözümü içerir. Halbuki bu durumda sadece N

sayıda oran denklemi mevcuttur. Aslında $(N - 1)!$ bağımsız geçiş oranı vardır fakat bu oranların çoğu pek çok problemde ihmal edilebilir (Swain 1980).

Çok-fotonlu iyonlaşmanın oran denklemi tanımı, iyonlaşmadan başka popülasyon kaybı mekanizmalarını da hesaba katar. Burada verilen ve lazer ışını ile dikkatle etkileşme sonucu ortaya çıkan çok-fotonlu süreçlerin matematiksel çözümü, çeşitli soğurma tesir kesitleri ve dağılma oranları gibi mutlak nicelikleri belirlemeyi de sağlar (Zakheim ve Johnson 1980). Çok-foton tesir kesitinin belirlenmesi için en basit yöntem oran denklemi yaklaşımını kullanmaktır (Bickel ve Mcrae 2000).

Rezonans iyonlaşma spektroskopisi (RIS), Hurst ve ark. (1975) tarafından atomik yapıda bulunan uzun ömürlü seviyelerin lazer foto-iyonlaşma tekniği kullanılarak incelenebilmesi için geliştirilmiş bir metottur. Son yıllarda RIS, kimyasal analizler için önemli bir yöntem haline gelmiştir. Nicel analitik teknikleri geliştirmek için RIS tesir kesitlerinin bilinmesi gerekir. Bu tesir kesitlerinin doğru belirlenmesi bazı sebeplerden dolayı zordur. Temel problem etkileşim bölgesindeki lazer ışınının zamana ve konuma bağlı özelliklerinin tam olarak belirlenmesidir (Bickel ve Mcrae 2000). Oran denklemleri, RIS sürecinin dinamiklerinin çözümünü verir ve böylece herhangi bir seviyenin popülasyon ürünü, değişken parametrelerin bir fonksiyonu olarak incelenebilir. Formül ara seviyelerden floresans ürününü hesaplamak için de kullanılabilir. Çünkü bu seviyelerin popülasyonu zamanın bir fonksiyonu olarak belirlenir. Dolayısıyla oran denklemi modeli, 4-seviyeli bir sistemdeki floresans araştırmalarında da uygulanabilir (Singhal ve ark. 1989). Eğer lazerin koherens özellikleri dinamiklerde önemsiz bir rol oynarsa oran denklemi modelini kullanmak güvenlidir. RIS için oran denklemi tanımlaması güvenilir tahminler vermede oldukça etkilidir.

Atom ve moleküllerin çok-fotonlu iyonlaşması üzerine bazı çalışmalar, Schrödinger denklemi veya Bloch denklemlerinin çözümlerinin oran denklemi çözümleri ile özdeş olduğu özel durumlar göstermiştir. Bu nedenle oran denklemleri fiziksel özelliklerinin yanında hesaplama kolaylığı nedeniyle de ilgi çekicidir (Ackerhalt ve Shore 1977).

Çok-fotonla ayrıştırıcı iyonlaşma mekanizmasında; lazer şiddeti, iyonlaşma verimi, ayrışma vb arasındaki ilişkiler çok karmaşıktır. Çeşitli atomlar (Ackerhalt ve Shore 1977, Singhal ve ark. 1989) ve moleküler sistemler üzerine (Zakheim ve

Johnson 1980) çalışan gruplar bu ilişkiyi incelemek için birçok matematiksel metot geliştirdiler. Singhal ve arkadaşları moleküllerin ayrıştırıcı iyonlaşmasını incelemek üzere oran denklemi modeli için genel bir çözüm geliştirdi ve bu modeli NO_2 molekülünün ayrıştırıcı iyonlaşmasını incelemek için kullandı (Singhal ve ark. 1996). Bu çalışmada kullandığı oran denklemi modeli kendiliğinden yaymanın etkili olmadığını varsayar ve hem NO_2 hem de NO molekülleri için bu etkiler ihmal edilir. Bu varsayım femtosecond lazerler için geçerlidir ve sonuçlar deneysel sonuçlarla son derece uyuşur. Tek bağlı ayrışma ile ilgili NO_2 molekülünün ayrıştırıcı iyonlaşmasının analizi olan bu oran denklemi modelini kullanarak elde ettiğimiz NO_2^+/NO^+ oranı bize molekülün iyonlaşması ve bu bağ yoluyla ayrışma arasındaki rekabet hakkında önemli bilgiler verir.

4.1 Einstein Oran Denklemleri

Optik fiziğinde pek çok problem oran denklemleri kullanılarak çözülebilir. Hemen hemen her diferansiyel denklemin bir “oran” denklemi olarak adlandırılabilmesine rağmen bu terim genellikle birinci-dereceden denklemler için kullanılır. Bu yüzden Einstein Plank dağılım fonksiyonunun türetiminde oran denklemlerini kullanmıştır. Bu örnekte Einstein denklemleri, termal dengede soğrulan atom sayısı ile yayılan atom sayısının dengede olduğu fikrini kabul eder. Oran denklemleri ile hem kendiliğinden yayma hem de çok-atomlu durumlar çözülebilmektedir.

Lazer uygulanan bir atomun maruz kaldığı foto fiziksel olayların tanımlanması için kullanılabilen en basit model Einstein’ın oran denklemleridir. Bu modeldeki temel varsayım atomun daima 1. veya 2. seviyede bulunmasıdır. Einstein iki seviye arasındaki geçişlerin sabit oranlarla tanımlanabileceğini ifade etmiştir. Bu sabitler Bölüm 3’de açıklanmıştır. Lazerin rolü bir seviyeden diğerine ani sıçramalar sağlamaktır. Böylesi bir sıçramanın olasılık yoğunluğu ilgili seviyenin nüfusuyla orantılıdır. Bir fotonun kendiliğinden yayılması uyarılmış seviyedeki popülasyon ile orantılı bir olasılıkla, herhangi bir zamanda meydana gelebilir.

İki-seviyeli bir atomu tanımlayan oran denklemleri,

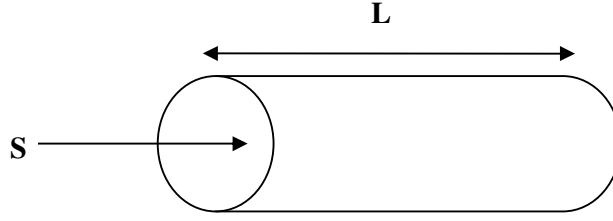
$$\frac{dN_0}{dt} = -B_{01} N_0 \rho(v) + A_{10} N_1 + B_{10} N_1 \rho(v) \quad (4.1)$$

$$\frac{dN_1}{dt} = B_{01} N_0 \rho(v) - A_{10} N_1 - B_{10} N_1 \rho(v) \quad (4.2)$$

şeklinde verilir. Bu denklemlerde B uygulanan bir alan nedeniyle oluşan etkilemeli yayma ve soğurma oranını, N_1 ve N_2 ise seviye nüfus yoğunluklarını belirtir. Denklemlerden ilki üst seviye nüfusunun üç sebepten dolayı, üç farklı oranda değiştiğini ifade eder: $-B_{01}N_0$ oranı soğurma, $+B_{10}N_1$ oranı yayma, $+A_{10}N_1$ oranı ise kendiliğinden bozunma nedeniyle ilk-seviye nüfusuna eklenen atomları gösterir. Bunların toplamı dN_1/dt toplam oranına eşit olmalıdır. Benzer bir fikir tek bir değişikliklikle ikinci denkleme götürür. $-A_{10}N_1$ terimi alandan bağımsız doğal bozunma nedeniyledir. İlk seviyeden bozunmayı gösteren terim yoktur. Çünkü iki-seviye modelinde ilkinden daha düşük enerji seviyesi olmadığı kabul edilir. Gerçek bir atomda düşünülen iki rezonans seviyeden daha düşük olanı genellikle aslında atomun gerçek temel seviyesi değildir. Dolayısıyla aslında ilk rezonans seviyeden bozunabilecek daha düşük seviyeler vardır. Böyle bozunma süreçlerinin olmaması, rezonans etkileşimler için iki-seviye modelinin kusurlarından birisidir.

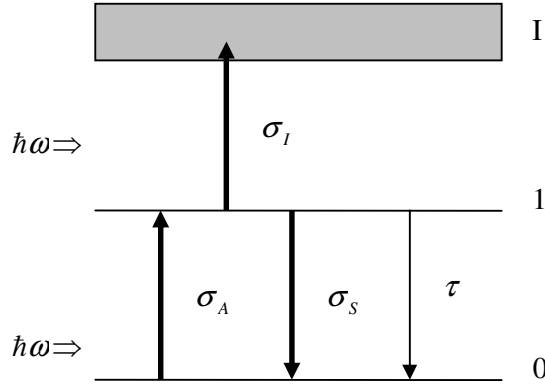
4.2 Basit Atomik Sistem İçin Oran Denklemi Modeli

Bu model düşük basınç altında, çarpışmalar arasındaki sürenin lazer puls süresinden daha uzun olduğu statik gazlarda çok-fotonlu iyonlaşma için uygundur. Lazerin etkilemeli soğurma ve yayma oranlarının pertürbasyon ifadeleri ile verildiği varsayılır. Bir lazer demeti Şekil 4.1'de gösterildiği gibi bir "S" tesir kesiti alanı ile sabit bir foton akısına sahip olsun.



Şekil 4.1: Lazer tesir kesiti alanı

Böyle bir durumdaki iyonlaşma işlemi gerçek ya da sanal bir ara seviye yardımıyla gerçekleşen iki seviyeli bir sistem olarak göz önüne alınabilir.



Şekil 4.2: Enerji seviyesi diyagramı ve oran denklemlerinde düşünülen mümkün geçişler.

Şekil 4.2'de 0 temel seviye, 1 ara seviye, I iyonlaşma seviyesi, ω frekans, σ_A etkilemeli soğurma tesir kesiti, σ_S etkilemeli yayma tesir kesiti, σ_I iyonlaşma tesir kesiti ve τ , 1 seviyesinden kendiliğinden yayılma yaşam süresidir.

Dengede $\sigma_A = \sigma_S$ olsun. Lazer pulsunun T uzunluğunda dikdörtgen şeklinde olduğunu varsayalım. O halde temel seviyenin nüfusundaki değişim oranı $N_0(t)$,

uyarılmış seviyenin ki $N_1(t)$ ve iyonlaşma seviyesinin ki $N_I(t)$ olur. Bu seviyelerin nüfusları zamanın bir fonksiyonu olarak değişir ve bu değişiklikler oran denklemlerini ortaya çıkarır. Böyle bir sistem için oran denklemleri şöyle yazılabilir:

$$\frac{dN_0}{dt} = -N_0\sigma_A\Phi + \frac{N_1}{\tau} + N_1\sigma_A\Phi \quad (4.3)$$

$$\frac{dN_1}{dt} = N_0\sigma_A\Phi - \frac{N_1}{\tau} - N_1\sigma_I\Phi \quad (4.4)$$

$$\frac{dN_I}{dt} = N_1\sigma_I\Phi \quad (4.5)$$

Burada Φ foton akısıdır ve birim zamanda birim alandan geçen foton sayısı şeklinde tarif edilir. Şimdi bu üçlü denklem takımı iyon/atom oranını bulmak üzere çözülecektir. Bu oran çok-fotonlu sürecin iyonlaşma performansını anlamamızda yardımcı olacaktır. Denk.(4.3) ve Denk.(4.4) toplanarak

$$\frac{dN_0}{dt} + \frac{dN_1}{dt} = -N_0\sigma_A\Phi + \frac{N_1}{\tau} + N_1\sigma_A\Phi + N_0\sigma_A\Phi - \frac{N_1}{\tau} - N_1\sigma_I\Phi \quad (4.6)$$

elde edilir. Bu toplamda gerekli sadeleştirmeler yapıldığı zaman

$$\frac{dN_0}{dt} = -\frac{dN_1}{dt} - N_1\sigma_I\Phi \quad (4.7)$$

yazılabilir. Denk. (4.4)'ün diferansiyeli alınarak

$$\frac{d^2N_1}{dt^2} = \sigma_A\Phi \frac{dN_0}{dt} - \frac{1}{\tau} \frac{dN_1}{dt} - \sigma_A\Phi \frac{dN_1}{dt} - \sigma_I\Phi \frac{dN_1}{dt} \quad (4.8)$$

bulunur. Denk.(4.7) ifadesi Denk.(4.8)'de yerine koyulursa

$$\frac{d^2 N_1}{dt^2} = -\sigma_A \Phi \frac{dN_1}{dt} - N_1 \sigma_A \sigma_I \Phi^2 - \frac{1}{\tau} \frac{dN_1}{dt} - \sigma_A \Phi \frac{dN_1}{dt} - \sigma_I \Phi \frac{dN_1}{dt} \quad (4.9)$$

elde edilir. Denk. (4.9) düzenlendiği zaman

$$\frac{d^2 N_1}{dt^2} = -\left(\sigma_A \Phi + \frac{1}{\tau} + \sigma_A \Phi + \sigma_I \Phi\right) \frac{dN_1}{dt} - N_1 \sigma_A \sigma_I \Phi^2 \quad (4.10)$$

elde edilir. Bütün ifadeler eşitliğin sol tarafına alınıp denklem sıfıra eşitlenirse

$$\frac{d^2 N_1}{dt^2} + \left(\sigma_A \Phi + \frac{1}{\tau} + \sigma_A \Phi + \sigma_I \Phi\right) \frac{dN_1}{dt} + \sigma_A \sigma_I \Phi^2 N_1 = 0 \quad (4.11)$$

$$\frac{d^2 N_1}{dt^2} + \left[(2\sigma_A + \sigma_I) \Phi + \frac{1}{\tau} \right] \frac{dN_1}{dt} + \sigma_A \sigma_I \Phi^2 N_1 = 0 \quad (4.12)$$

ikinci-dereceden denklemi elde edilir. Burada bulunan denklem takımını basitleştirmek için bazı varsayımlar yapılması gerekir. O halde

$$2b = (2\sigma_A + \sigma_I) \Phi + \frac{1}{\tau} \quad \text{ve} \quad \omega^2 = \sigma_A \sigma_I \Phi^2 \quad (4.13)$$

olarak yazılabilir. Bu durumda Denk. (4.12)

$$\frac{d^2 N_1}{dt^2} + 2b \frac{dN_1}{dt} + \omega^2 N_1 = 0 \quad (4.14)$$

haline gelir. Yine burada

$$N_1 = e^{-\lambda t} \quad (4.15)$$

şeklinde tanımlanabilir ve birinci ve ikinci dereceden türevler alındığında

$$\frac{dN_1}{dt} = -\lambda e^{-\lambda t} \text{ ve } \frac{d^2 N_1}{dt^2} = \lambda^2 e^{-\lambda t} \quad (4.16)$$

ifadeleri elde edilir. Bu ifadeler Denk.(4.14)'te yerine yazılarak

$$\lambda^2 e^{-\lambda t} - 2b \lambda e^{-\lambda t} + \omega^2 e^{-\lambda t} = 0$$

$$\lambda^2 - 2b \lambda + \omega^2 = 0 \quad (4.17)$$

bulunabilir. Denk. (4.17)'yi çözmek için

$$\lambda = \frac{2b \pm \sqrt{4b^2 - 4\omega^2}}{2} \text{ veya } \lambda = b \pm \sqrt{b^2 - \omega^2} \quad (4.18)$$

ifadesi kullanılabilir. Denklemin iki kökü olduğundan λ ,

$$\lambda_1 = b - \sqrt{b^2 - \omega^2} \text{ ve } \lambda_2 = b + \sqrt{b^2 - \omega^2} \quad (4.19)$$

şeklinde ayrı ayrı yazılabilir. Bu durumda N_1 ifadesi

$$N_1 = A e^{-\lambda_1 t} + B e^{-\lambda_2 t}$$

veya

$$N_1 = A e^{-(b+\sqrt{b^2-\omega^2})t} + B e^{-(b-\sqrt{b^2-\omega^2})t} \quad (4.20)$$

şeklinde yazılabilir. Şimdi $t = 0$ zamanında $N_1 = 0$ ve $A = -B$ ifadeleri, Denk.(4.20)'de yerine konulduğunda

$$N_1 = A [e^{-\lambda_1 t} - e^{-\lambda_2 t}] \quad (4.21)$$

elde edilir. Denk.(4.21)'in türevi alınıp, Denk. (4.4)'e eşitlenirse

$$A[-\lambda_1 e^{-\lambda_1 t} + \lambda_2 e^{-\lambda_2 t}] = N_1 \left(-\frac{1}{\tau} - \sigma_A \Phi - \sigma_I \Phi\right) + N_0 \sigma_A \Phi \quad (4.22)$$

elde edilir. ($t=0$) anında temel seviyedeki atomların sayısı (N_0) toplam atom sayısını gösterdiğinden uyarılmış seviyedeki atom sayısı $N_1 = 0$ olur. Bu durumda

$$A(\lambda_2 - \lambda_1) = N_0 \sigma_A \Phi$$

$$N_0 = \frac{A(\lambda_2 - \lambda_1)}{\sigma_A \Phi}, \quad A = \frac{N_0 \sigma_A \Phi}{\lambda_2 - \lambda_1} \quad (4.23)$$

olur. Denk.(4.21)'de A ifadesi yerine yazıldığında

$$N_1 = \frac{N_0 \sigma_A \Phi}{\lambda_2 - \lambda_1} [e^{-\lambda_1 t} - e^{-\lambda_2 t}] \quad (4.24)$$

bulunur. Bu ifadeden soğurma tesir kesiti

$$\sigma_A = \frac{N_1(\lambda_2 - \lambda_1)}{N_0 \Phi [e^{-\lambda_1 t} - e^{-\lambda_2 t}]} \quad (4.25)$$

biçiminde elde edilir. Denk.(4.24), (4.5) denkleminde yerine yazıldığında

$$\frac{dN_I}{dt} = \frac{N_0 \sigma_I \sigma_A \Phi^2}{\lambda_2 - \lambda_1} [e^{-\lambda_1 t} - e^{-\lambda_2 t}] \quad (4.26)$$

elde edilir. Bu denklemin her iki taraftan integralini alınca

$$N_I = \frac{N_0 \sigma_I \sigma_A \Phi^2}{\lambda_2 - \lambda_1} \left[\int_0^T e^{-\lambda_1 t} dt - \int_0^T e^{-\lambda_2 t} dt \right] \quad (4.27)$$

denklemini bulunur. İntegral ifadeleri 0-T aralığında çözüldüğünde

$$N_I = \frac{N_0 \sigma_I \sigma_A \Phi^2}{\lambda_2 - \lambda_1} \left[-\frac{1}{\lambda_1} (e^{-\lambda_1 T} - 1) + \frac{1}{\lambda_2} (e^{-\lambda_2 T} - 1) \right] \quad (4.28)$$

$$N_I = \frac{N_0 \sigma_I \sigma_A \Phi^2}{\lambda_1 \lambda_2} \left[1 + \frac{\lambda_1 e^{-\lambda_2 T} - \lambda_2 e^{-\lambda_1 T}}{\lambda_2 - \lambda_1} \right] \quad (4.29)$$

denklemini bulunur. N'_0 = atomlar/ birim hacim şeklinde tanımlanırsa

$$\frac{N_I}{V} = \frac{N'_0 \sigma_I \sigma_A \Phi^2}{\lambda_1 \lambda_2} \left[1 + \frac{\lambda_1 e^{-\lambda_2 T} - \lambda_2 e^{-\lambda_1 T}}{\lambda_2 - \lambda_1} \right] \quad (4.30)$$

elde edilir. Burada

$$\lambda_1 = b - \sqrt{b^2 - \omega^2} \quad \text{ve} \quad \lambda_2 = b + \sqrt{b^2 - \omega^2}$$

$$2b = (2\sigma_A + \sigma_I)\Phi + \frac{1}{\tau} \quad \text{ve} \quad \omega^2 = \sigma_A \sigma_I \Phi^2$$

olduğu hatırlanırsa göz önüne alınan ara seviye gerçek bir seviye ise ve eğer lazer çizgi merkezi yakınına ayarlanırsa

$$\sigma_A = \sigma_S \gg \sigma_I$$

yazılabilir ve o zaman

$$2b = 2\sigma_A \Phi + \frac{1}{\tau} \quad \text{ve} \quad \omega^2 = \sigma_A \sigma_I \Phi^2$$

olur. Eğer $\sigma_A \gg \sigma_I$ ise $b^2 \gg \omega^2$ ve aynı zamanda $\lambda_2 \gg \lambda_1$ olur. Bu durumda (4.29) denkleminde iyonlaşma seviyesindeki atom sayısı bulunabilir.

$$N_I = \frac{N_0 \sigma_I \sigma_A \Phi^2}{\lambda_1 \lambda_2} \left[\frac{\lambda_2 - \lambda_1 + \lambda_1 e^{-\lambda_2 T} - \lambda_2 e^{-\lambda_1 T}}{\lambda_2 - \lambda_1} \right] \quad (4.31)$$

(4.31) denkleminde eşitliğin sağ tarafında parantez içindeki ifadenin pay ve paydası λ_2 ye bölüdüğü zaman

$$N_I = \frac{N_0 \sigma_I \sigma_A \Phi^2}{\lambda_1 \lambda_2} \left[\frac{(1 - e^{-\lambda_1 t}) - \lambda_1 / \lambda_2 (1 - e^{-\lambda_2 t})}{(1 - \lambda_1 / \lambda_2)} \right] \quad (4.32)$$

bulunur. Şimdi $\frac{\lambda_1}{\lambda_2} \ll 1$ olduğundan

$$N_I = \frac{N_0 \sigma_I \sigma_A \Phi^2}{\lambda_2^2} \left(1 + \frac{\lambda_2}{\lambda_1} \right) \left[(1 - e^{-\lambda_1 t}) - (1 - e^{-\lambda_2 t}) \right] \quad (4.33)$$

ifadesi elde edilir. Yukarıda açıklanan prosedür lazer parametreleri ve dedektör sistemi tam olarak bilindiği takdirde bize deney ve analiz verilerini yorumlama imkanı verir. Eğer Denk.(4.33) kullanılarak uygun bir bilgisayar programı geliştirebilirse, bir lazer pulsunun ürettiği iyon sayısı bulunabilir. Deneyin başlangıç şartları tam olarak biliniyorsa lazer odak hacmindeki nötr atom sayısı kolaylıkla bulunabilir. Daha sonra $\frac{N_I}{N_0}$ oranını hesaplanarak sistemin iyonlaşma performansı hakkında bilgi sahibi olunabilir.

5. ARAŞTIRMA SONUÇLARI VE TARTIŞMA

5.1 İki-Foton Soğurma Tesir Kesiti Hesaplamaları

Bu çalışmada Hidrojen atomunda $1s^2S_{1/2} - 2s^2S_{1/2}$ seviyeleri arasında iki-foton soğurma tesir kesiti hesaplanmıştır. Hidrojen atomundaki söz konusu elektrik dipol geçişleri tek foton için yasak fakat iki foton için izinli olan geçişlerdir. Başlangıç seviyesi bir kural olarak temel seviye seçilir. Son seviye ise lazer frekans aralığına ve seçim kurallarına bağlı olarak belirlenir. Bu geçiş için gerekli lazer dalga boyu 243 nm dir. İki foton geçişleri için ara seviyeler kullanılmaktadır. Hidrojen atomundaki söz konusu geçiş için izinli ara seviyeler $n''p$ olarak seçilmiştir. Burada ara seviyelerin n'' başkuantum sayıları $n'' = 2,3,4,5,\dots,\infty$ şeklinde değerler almaktadır.

Tesir kesiti ifadesi (3.40) denkleminde daha önce tanımlandığı gibi

$$\sigma_{(A)} = (2\pi)^2 r_0 c \left(\frac{I}{I_0} \right)^{N-1} \frac{1}{E_p} \times \left| \frac{1}{E_p^{N-1}} \sum_{n''l''} \frac{C(H)R(nl, n''l'')R(n''l'', n'l')}{E_i - E(n''l''L'') + E_f} \right|^2 g(N E_p)$$

şeklinde verilir. Denk. (3.40)' dan açıkça görüleceği üzere tesir kesiti belirli sabitlerin dışında dalga fonksiyonunun açısal ve radyal kısmına bağlı olmakla birlikte ilk seviyenin ara seviyelerin ve son seviyenin enerjilerine de bağlıdır. Tesir kesitlerinin hesaplanmasında gerekli olan enerji değerleri atomik birimlerde Çizelge 5.1. de verilmektedir (Ralchenko ve ark. 2005).

Çizelge 5.1: Hidrojen atomu için tesir kesitlerinin belirlenmesinde kullanılan enerji değerleri (Ralchenko ve ark. 2005)

Seviye	Enerji (a.b.)
1s ² S	1,499733
2p ² P	1,124934
3p ² P	0.055526
4p ² P	0,031233
5p ² P	0,019989
6p ² P	0,013881
7p ² P	0,010198
8p ² P	0,007808
9p ² P	0,006169
10p ² P	0,004997

Tek elektron radyal dalga fonksiyonu

$$R_{nl}(r) = \left\{ \left(\frac{2Z}{na_0} \right)^3 \frac{(n-l-1)!}{2n[(n+l)!]^3} \right\}^{\frac{1}{2}} \left(\frac{2Z}{na_0} \right)^l \quad (2.41)$$

$$[(n+l)!]^2 \sum_{k=0}^{n-l-1} \frac{\left(-\frac{2Z}{na_0} \right)^k}{k!(n-l-1-k)!(2l+1+k)!} e^{-\frac{Z}{na_0}r} r^l r^k$$

şeklinde verilmektedir. n, l, m kuantum sayıları ile tanımlanan bir seviyedeki elektronun n', l', m' kuantum sayılı sürekli bir seviyeye geçişinde radyal geçiş integrali,

$$R(nl, n'l') = \int_0^{\infty} R_{nl}(r) R_{n'l'}(r) r^3 dr \quad (2.44)$$

şeklinde verilir (Bethe ve Salpeter 1957). Burada $R_{nl}(r)$ ve $R_{n'l'}(r)$ tek elektron radyal dalga fonksiyonlarıdır. İki farklı seviyeyi tanımlayan Radyal dalga fonksiyonları (2.44) integral denkleminde kullanılarak radyal geçiş integralinin analitik ifadesi

$$\begin{aligned} \int_0^{\infty} R_{nl}(r) R_{n'l'}(r) r^3 dr &= \left\{ \left(\frac{2Z}{na_0} \right)^3 \frac{(n-l-1)!}{2n[(n+l)!]^3} \right\}^{\frac{1}{2}} \left(\frac{2Z}{na_0} \right)^l [(n+l)!]^2 \\ &\left\{ \left(\frac{2Z}{n'a_0} \right)^3 \frac{(n'-l'-1)!}{2n'[(n'+l')!]^3} \right\}^{\frac{1}{2}} \left(\frac{2Z}{n'a_0} \right)^{l'} [(n'+l')!]^2 \\ &\sum_{k=0}^{n-l-1} \frac{\left(-\frac{2Z}{na_0} \right)^k}{k!(n-l-1-k)!(2l+1+k)!} \\ &\sum_{p=0}^{n'-l'-1} \frac{\left(-\frac{2Z}{n'a_0} \right)^p}{p!(n'-l'-1-p)!(2l'+1+p)!} \left[\frac{nn'a_0}{Z(n+n')} \right]^{(l+l'+k+p+4)} (l+l'+k+p+3)! \end{aligned} \quad (2.56)$$

şeklinde elde edilir.

Hidrojen atomundaki $1s^2S_{1/2} - 2s^2S_{1/2}$ geçişi için sınırlandırılmış toplam yöntemiyle tesir kesitinin belirlenmesinde ardışık on ara seviye hesaplamalara dahil edilmiştir. Hidrojen atomu için verilen radyal fonksiyonlar kullanılarak Denk.(2.56) bilgisayar ortamına aktarılıp radyal geçiş integralleri hesaplanmıştır. Geçiş integrallerinin sayısal değerleri Çizelge (5.2)'de verilmiştir.

Çizelge 5.2: Hidrojen atomu için radyal geçiş integralleri (a.b.)

Geçiş	$R(nl, n'l')$	Geçiş	$R(n'l'', n'l')$
$1s^2S \rightarrow 2p^2P$	1,290266	$2p^2P \rightarrow 2s^2S$	-5,196152
$1s^2S \rightarrow 3p^2P$	0,516689	$3p^2P \rightarrow 2s^2S$	3,064815
$1s^2S \rightarrow 4p^2P$	0,304583	$4p^2P \rightarrow 2s^2S$	1,282276
$1s^2S \rightarrow 5p^2P$	0,208704	$5p^2P \rightarrow 2s^2S$	0,773951
$1s^2S \rightarrow 6p^2P$	0,155135	$6p^2P \rightarrow 2s^2S$	0,540366
$1s^2S \rightarrow 7p^2P$	0,121419	$7p^2P \rightarrow 2s^2S$	0,408012
$1s^2S \rightarrow 8p^2P$	0,098498	$8p^2P \rightarrow 2s^2S$	0,323591
$1s^2S \rightarrow 9p^2P$	0,082045	$9p^2P \rightarrow 2s^2S$	0,265475
$1s^2S \rightarrow 10p^2P$	0,069747	$10p^2P \rightarrow 2s^2S$	0,223278

Açısal katsayılar Racah yöntemiyle çözümlenerek $C(H)=-0.0277$ olarak hesaplanmıştır. Radyal geçiş integralleri Denk.(3.40)'da kullanılarak Hidrojen atomundaki $1s^2S_{1/2} - 2s^2S_{1/2}$ geçişi için iki-foton soğurma tesir kesiti $3.6 \times 10^{-28} \text{ cm}^4 \text{ W}^{-1}$ olarak hesaplanmıştır. İki-foton soğurma tesir kesitlerinin hesaplanmasında ve bu çalışmadaki tüm analitik ifadelerin çözümünde Fortran 77 programlama dilinde real*8 aritmetiğinde (çift hassasiyet) bilgisayar programları kullanılmıştır.

5.2 Tartışma

Tek-fotonlu süreçlerde sadece bir foton soğurulmakta veya salınmakta, çok-fotonlu süreçlerde ise iki ya da daha fazla foton soğurulmaktadır. Atomlar foton soğurarak bir üst seviyeye sıçrama yaparlar. Bu sıçramalar, seri olarak soğurulan fotonların toplam enerjisi iyonlaşma enerjisinden büyük oluncaya kadar devam eder. Eğer soğurulan toplam enerji iyonun taban seviye enerjisine eşit veya daha fazla ise iyonlaşma seviyesine ulaşılmış olur. İki-foton soğurma tesir kesitlerinin deneysel olarak belirlenmesi birçok nedenden dolayı zordur. Bu tür hesaplamalarda sürekliliğe yakın çok sayıda ara seviyenin hesaplamalara dahil edilmesi ve her seviyeyi tanımlayacak uygun dalga fonksiyonlarının seçilmesi gerektiğinden teorik hesaplamalar da kolay değildir. Hidrojen atomunun tek bir elektrona sahip olması bu atomla ilgili atomik hesaplamaları kolaylaştırmaktadır. Bu nedenden dolayı Hidrojen atomuyla ilgili deneysel çalışmaların teorik hesaplamalarla karşılaştırılması diğer çok elektronlu sistemlere göre her zaman daha kolay olmuştur. Bu çalışmada Hidrojen atomunda $1s^2S_{1/2} - 2s^2S_{1/2}$ seviyeleri arasındaki iki-foton soğurma tesir kesiti teorik olarak incelenmiştir. İki-foton soğurma tesir kesitinin hesaplanmasında sınırlandırılmış toplam yöntemi kullanılarak ardışık on ara seviye hesaplamalara dahil edilmiştir. Sınırlandırılmış toplam yönteminin tercih edilmesinin bir avantajı olarak ara seviyeler üzerinden sonsuz toplamın getireceği oldukça karmaşık hesaplamalardan kaçınılmıştır. İki-foton soğurma tesir kesitinin belirlenmesinde matris elamanı, radyal kısmın çözümü ve açısız kısmın çözümü şeklinde ayrı ayrı hesaplanarak hesaplama sürecindeki matematiksel işlemler sade bir şekilde yapılmıştır. Matris elamanının açısız kısmının çözümünde Racah yöntemi kullanılmıştır. Radyal kısmın çözümünde ise gama fonksiyonlarından faydalanılmıştır. Bu çalışmada $3.6 \times 10^{-28} \text{ cm}^4 \text{ W}^{-1}$ olarak hesaplanan iki-foton soğurma tesir kesiti Bickel ve Mcrae' nin deneysel olarak belirlediği değerle karşılaştırılmıştır. Bickel ve Mcrae 243 nm dalga boyunda çalışan bir Q-switched Nd: YAG laser kullanarak ayrıntılı bir deneysel düzenek yardımıyla iki-foton soğurma tesir kesitini ölçtüler. Bickel ve Mcrae 'nin deneysel yöntemle belirledikleri

değer $3,3 \pm 0,8 \times 10^{-28} \text{ cm}^4 \text{ W}^{-1}$ dir. Bu çalışmada elde edilen sonuç Bickel ve Mcrae'nin deneysel ölçümleriyle oldukça iyi bir uyum sağlamaktadır.

Bir ışık demetinin atomla çok-fotonlu etkileşimi oran denklemleri ile çok açık bir şekilde tanımlanabilir. Özellikle iki ya da daha fazla foton kullanılarak gerçekleştirilen iyonlaşma süreçlerinde soğurma ve iyonlaşma tesir kesitleri oran denklemlerini çözmek için gereken önemli parametrelerdir. Oran denklemlerinin çözümü bir atomik sistemin temel, uyarılmış ve iyonlaşma seviyelerindeki atom popülasyonları hakkında bilgi sahibi olunmasını sağlar. Böylece iyon popülasyonunun atom popülasyonuna oranı hesaplanarak atomun iyonlaşma verimi hakkında önemli bilgiler elde edilebilir. Atomik sistemlerin çok fotonlu iyonlaşma süreçleri genellikle deneysel olarak çalışılan konular arasındadır. Bu tür çalışmaların teorik yöntemlerle desteklenmesi son derece önemlidir.

Teorik olarak belirlenen tesir kesiti değerinin deneysel sonuçla mükemmel bir uyum sağlaması göz önüne alınan teorik sürecin de geçerliliğinin bir göstergesidir. Atomların iyonlaşma verimleri hakkında önemli bilgiler elde edilmesine olanak sağlayan soğurma tesir kesitlerinin doğru olarak belirlenmesi ve oran denklemlerini göz önüne alınan sistemlere göre analiz edilmesi çok fotonlu iyonlaşma sürecinde oldukça önemlidir. Bu açıdan mevcut çalışma anlamlıdır ve ileriki çalışmalar için önemli bir adım olma niteliğindedir.

KAYNAKLAR

- Ackerhalt, J.R. and Shore, B.W. 1977 “Rate Equations Versus Bloch Equations in Multiphoton Ionization” Phys. Rev.A 16, 277-282
- Arfken, G. 1985 “Mathematical Methods For Physicists” Academic Press, INC, Miami
- Arjona, I.P., Valcarcel, G.J., and Roldan, E. 2003 “Two-Photon Absorption” Revista Mexicana de Fisica 49(1), 91-100
- Aygün, E. and Zengin, M. 1998 “Atom ve Molekül Fiziği” A.Ü. Fen Fakültesi Yayınları, Ankara
- Aymar, M. and Crance, M. 1981 “Multiphoton Ionization Probabilities of Multiple Continua in Alkali Atoms” J. Phys. B: At., Mol. and Optical Physics 14, 3585
- Bamford, D.J., Jusinski, L.E., and Bischel, W.K. 1986 “Absolute Two-Photon Absorption and Three-Photon Ionization Cross Sections for Atomic Oxygen” Phys. Rev.A 34, 185-198
- Bassani, F., Forney, J.J. and Quattropani, A. 1977 “Choice of Gauge in Two-Photon Transitions: $1s-2s$ Transitions in Atomic Hydrogen” Phys. Rev.Let. 39, 1070-1073
- Bassi, M. and Baluja, K.L. 2000 “Transition Probabilities for Two-Photon $H(1s-2s)$ and $He(1^1s-2^1s)$ Transitions: A Partial-Closure Approach” Journal of Physics 4, 377-384
- Bates, D.R. and Damgaard, A. 1949 “The Calculation of the Absolute Strengths of Spectral Lines” Phil.Trans. A 242, 101
- Bebb, H.B. and Gold, A. 1966 “Multiphoton Ionization of Hydrogen and Rare-Gas Atoms” Phys. Rev. 143, 1-24
- Bebb, H.B. 1966 “Quantitative Theory of the Two-Photon Ionization of the Alkali Atoms” Phys. Rev. 149, 25-32
- Beige, A. 2005 “Quantum Optics Lecture Part IV: Spontaneous Emission and Einstein’s Rate Equations”
- Bethe, H.A. and Salpeter, E.E. 1957 “Quantum Mechanics of One and Two Electron Atoms” Academic Press New York
- Bickel, G.A. and McRae, G.A. 2000 “Determination of the $1s-2s$ Two-Photon Excitation Cross-Section in Atomic Hydrogen” Spect. Acta Part B 55, 57-63

- Biredikhin, V.I., Galanin, M.D. and Genkin, V.N.1973 “*Two-Photon Absorptional Spectroscopy*” Sov. Phys. Usp. 16, 299-321
- Bransden, B.H. and Joachain, C.J. 1999 “*Atom ve Molekül Fiziği*” Bilim Yayıncılık, Ankara
- Brown, W.J. 1999 “*Experimental Realization of a Two-Photon Raman Laser*” Doc. Thesis Department of Physics Duke University
- Burgess, A. and Seaton, M.J.1960 “*A General Formula For The Calculation of Atomic Photo-Ionization Cross-Sections*” Mon. Not. R. Astron. Soc.,120-121
- Burlon, R., Leone, C., Basile, S., Trombetta, F. and Ferrante, G. 1988 “*Analytical Evaluation of Integrals Occurring in Bound-Free Transitions*” Phys. Rev. A 37, 390-399
- Chan, F.T. and Tang, C.L. 1969 “*Multiphoton Ionization of Atomic Hydrogen*” Phys. Rev.185, 42-44
- Chang, T.N. and Poe, R.T. 1977 “*Two- and Three-Photon Ionization of Hydrogen and Lithium*” Phys. Rev.A 16, 606-612
- Chin, S.L. and Lambrououlos, P. 1984 “*Multiphoton Ionization of Atoms*” Academic Press Canada
- Concannon, H.M. and Gauthier, D.J. 1994 “*Simple Rate Equation Model for Two-Photon Lasers*” Optics Letters, 19, 472-474
- Crance, M. 1988 “*Multiphoton Ionization of Hydrogen: A Non-Perturbative Calculation of Strong-Field Effects*” J.Phys.B:At.Mol.Opt. Phys. 21, 2697-2708
- Çelik, G. 2005 “*Çok elektronlu Atomlarda Elektronik Geçişler*” Doktora Tezi S.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü Konya
- Dalgarno, A. and Levis, J.T. 1956 “*The Exact Calculation of Long-Range Forces Between Atoms by Perturbation Theory*” Proc.R. Soc. London Ser. A 233 70
- Faisal, F.H.M. 1987 “*Theory of Multiphoton Processes*” Plenum Press, New York
- Gontier, Y. and Trahin. M. 1968 “*Multiphoton Ionization of Atomic Hydrogen in the Ground State*” Phys. Rev. 172, 83-87
- Gontier, Y. and Trahin, M. 1971 “*Multiphoton Processes in a Hydrogen Atom*” Phys. Rev. 4, 1896-1906
- Gontier, Y. and Trahin, M. 1971 “*On The Multiphoton Absorption in Atomic Hydrogen*” Physics Letters 36A, 463-464

- Gontier, Y., Rahman, N.K. and Trahin, M. 1986 “*Calculation of Total Cross Section and Angular Distribution of Threshold Ionization of Atomic Hydrogen at the Fourth Harmonic of a Nd³⁺-Glass Laser*” Phys. Rev.A Vol.34, 1112-1116
- Holt, C.R., Raymer, M.G. and Reinhardt, W.P. 1983 “*Time dependences of two three- and four-photon ionization of atomic hydrogen in the ground 1²S and metastable 2²S states*” Phys. Rev. A 27, 2971-2988
- Hughes, V. and Grabner, L. 1950 “*The Radiofrequency Spectrum of Rb85F and Rb87F by the Electric Resonance Method*” Phys. Rev. 79, 314-322
- Hurst, G.S., Payne, M.G., Nayfeh, M.H., Judish, J.P. and Wagner, E.B. 1975 “*Saturated Two-Photon Resonance Ionization of He(2¹S)*” Phys. Rev. Lett. 35, 82
- Jayadevan, A.P. and Thayyullathil, R.B. 2001 “*Two-Photon Ionization of Atomic Hydrogen Above the One-Photon Ionization Threshold*” J.Phys.B:At.Mol.Opt. Phys. 34, 699-703
- Karlsson, D. and Nilsson, H. 2001 “*A Study of Two-photon Excitation in Turbid Media– Possibilities in Photodynamic Therapy*” Master’s Thesis Lund Reports on Atomic Physics, LRAP-277
- Karule, E. 1971 *On The Evaluation of Transition Matrix Elements for Multiphoton Processes in Atomic Hydrogen* J. Phys. B:4, 9, L67-70
- Karule, E. 1974 “*Atomic Processes*” Report of the Latvian Academy of Sciences, Paper No: 539 .183, pp. 5-24
- Karule, E. 1978 “*Two-Photon Ionization of Atomic Hydrogen Simultaneously with One-Photon Ionisation*” J.Phys.B:At.Mol. Phys. 11, 441-447
- Karule, E. and Moine, B. 2003 “*The General Expression for the Transition Amplitude of Two-Photon Ionization of Atomic Hydrogen*” J.Phys.B:At.Mol.Opt. Phys. 36, 1963-1969
- Kassae, A., Rutsigi, M.L. and Long, S.A.T. 1988 “*Two-Photon Ionization of Atomic Hydrogen with Elliptically Polarized Light*” Phys. Rev.A 37, 999-1002
- Klarsfeld, S. 1970 “*Two-Photon Ionization of Atomic Hydrogen in The Ground State*” Lett. Nuovo Cimento 3, 395
- Koval, P. 2004 “*Two-Photon Ionization of Atomic Inner-Shells*” Doc.Thesis Fachbereich Naturwissenschaften der Universit at Kassel, Russland
- Koval, P., Fritzsche, S. and Surzhykov,A.(2003) “*Relativistic and retardation effect in the two-photon ionization of hydrogen-like ions*” Fachbereich Physik, Universit at Kassel, Heinrich-Plett Str. 40, D-34132 Kassel,

- Kulander, K.C. 1987 “*Multiphoton Ionization Hydrogen: A Time-Dependent Theory*” Phys. Rev.A 35, 445-447
- Lambropoulos, P. 1976 “*Topics on Multiphoton Processes in Atoms*” *Advances in Atomic and Molecular Physics* Vol. 12 Academic Press New York
- Lambropoulos, P. and Teague, M.R. 1976 “*Two-Photon Ionization with Spin-Orbit Coupling*” J. Phys. B. 9, 587
- Li, X.F. 1994 “*Measurement of 1S-2S Two-Photon Rabi Frequency of Atomic Hydrogen*” Doc. Thesis, Texas A&M University
- Martinis, M and Stojic, M. 2000 “*Two-Photon Transitions in Hydrogen-Like Atoms*” Fizika A (Zagreb) 9, 3, 115-128
- Mayer, M.G. 1931 Über Elementarakte mit zwei Quantensprüngen, Annalen der Physik 9, 273-294 German.
- Omidvar, K. 1980 “*Two-Photon Excitation Cross Section in Light and Intermediate Atoms in Frozen-Core LS-Coupling Approximation*” Phys. Rev. A 22 , 4 , 1576
- Omidvar, K. 1984 “*Errata: Two-Photon Excitation Cross Section in Light and Intermediate Atoms in Frozen-Core LS-Coupling Approximation*” Phys. Rev. A 30 , 5, 2805
- Pindzola, M.S. 1978 “*Two-Photon Excitation of Atomic Oxygen*” Phys. Rev.A17, 1021
- Quattropiani, A., Bassani, F. and Carillo, S. 1982 “*Two-Photon Transitions to Excited States in Atomic Hydrogen*” Phys. Rev.A 25, 3079-3089
- Ralchenko, Yu., Jou, F.C., Kelleher, D.E., Kramida, A.E., Musgrove, A., Reader, J., Wiese, W.L. and Olsen, K. 2005 *NIST Atomic Spectra Database (version 3.0.1)*, National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg, MD
- Rapoport, L.P., Zon, B.A. and Manakov, L.P. 1969 “*Two-Photon Ionization of the Hydrogen Atom*” Soviet Physics Jetp 29, 220
- Robinson, E.J. and Geltman, S. 1967 “*Single- and Double-Quantum Photodetachment of Negative Ions*” Physical Review 153, 4
- Rountree, S.P. and Lambropoulos, P. 1974 Bull. Am. Phys. Soc. 19 1202
- Schwartz, C. and Tiemann, T.J. 1959 “*New Calculation of The Numerical Value of The Lamb Shift*” Ann.Phys. (N.Y.) 6,178.
- Shafer, N. and Bersohn, R. 1990 “*Photoionization Cross Section of Hydrogenic Atoms: A Generating Function Solution*” Phys. Rev.A 42, 1313-1317

- Singhal, R.P., Land, A.P., Ledingham, K.W.D. and Towrie, M. 1989 “*Population Rate Equations Modelling of a Resonant Ionisation Process*” J. Analytical Atomic Spectrometry, 4, 599-603
- Singhal, R.P., Kilic, H.S. Ledingham, K.W.D., Kosmidis, C., McCanny, T., Langley, A.J. and Shaikh, W. 1996 “*Multiphoton Ionisation and Dissociation of NO₂ by 50 fs Laser Pulses*” Chemical Physics Letters 253, 81-86
- Svanberg, S. 2001 “*Atomic and Molecular Spectroscopy – Basic Aspects and Practical Applications*” Springer Verlag, Heidelberg, Germany
- Swain, S. 1980 “*Generalised Multiphoton Rate Equations*” J.Phys. B: Atom.Molec. Phys. 13, 2375-2396
- Teague, M.R. and Lambropoulos, P. 1976 “*Theoretical Values for Measured Ratios of Multiphoton Ionization Rates for Circular and Linear Polarization*” Phys. Letter A 56 285-286
- Thorne, A.P. , Litzén, U. and Johansson, S. 1997 “*Spectrophysics – Principles and Applications*”
- Tung, J.H., Ye, X.M., Salamo, G.J. and Chan, F.T. 1984 “*Two-Photon Decay of Hydrogenic Atoms*” Phys. Rev.A 30, 1175-1184
- Tung, J.H., Tang, A.Z., Salamo, G.J. and Chan, F.T. 1986 “*Two-Photon Absorption of Atomic Hydrogen from Two Light Beams*” J. Opt. Soc. Am. B 3, 837-848
- Yang, X.L. 1990 “*Analytic Solution of a Two-Dimensional Hydrogen Atom*” Doc.Thesis University of Arkansas
- Zakheim, D.S. and Johnson, P.M. 1980 “*Rate Equation Modelling of Molecular Multiphoton Ionization Dynamics*” Chemical Physics 46, 263-272
- Zernik, W. 1964 “*Two-Photon Ionization of Atomic Hydrogen*” Phys. Rev.135, A51-A57
- Zernik, W. and Klopfenstein, R.W. 1965 “*Two-Photon Ionization of Atomic Hydrogen II*” Journal of Mathematical Physics 6, 262-270
- Zernik, W. 1968 “*Multiphoton Ionization of Atomic Hydrogen*” Phys.Rev. 176, 420
- Zon, B.A., Manakov, N.L. and Rapoport, L.P. 1970 “*Semiphenomenological Green’s Function of The Optical Electron in a Complex Atom*” Soviet Physics Doklady 14, 904
- Zon, B.A., Manakov, N.L. and Rapoport, L.P. 1972 “*Perturbation Theory for The Multiphoton Ionization of Atoms*” Soviet Physics Jetp 34, 515