

46019.

T.C
MARMARA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

SKANDIUM ATOMUNUN VALANS VE VALANS ALTI KISMİ FOTOİYONLAŞMA
TESİR KESİTLERİ VE ÇOK ELEKTRON KOROLASYONLARI

(Yüksek Lisans Tezi)
Sibel TOKDEMİR

Danışman
Prof. Dr. Zikri ALTUN

İSTANBUL - 1995

TEŐEKKÖR

Tezime başladığm ilk gÖnden tezimin her safhasında daima cesaret verici yardım ve yaklaşım sergilemeyi esirgemeyen sayın hocam Prof. Dr. Zikri ALTUN'a sonsuz teőekkÖr ederim.

Sibel TOKDEMİR

Haziran 1995, İstanbul

SUMMARY

In this thesis, we have investigated the atomic structure of scandium atom which belongs to the 3d - transition metal atoms period in the periodic table. We have used many body perturbation theory in formulating the interaction of the atom with the external electromagnetic field. The potentials for the excited electrons in the electromagnetic field are derived by using suitable effective potential approximations. We hope that the encouraging results obtained from this investigation for scandium atom will further stimulate both theoretical and experimental studies of other 3d-transition metal atoms. Thesis contains three chapters contents of which are outlined in the following paragraphs.

In part I we outlined the theory used in constructing the ground state of the atom. Methods used in obtaining and solving the coupled integro differential equations for the spin orbitals in the ground state is discussed. Wave functions representing bound and continuous excitations of the atom as a result of its interacting with the radiation field are obtained using time-dependent perturbation theory in the interaction picture. The ground state correlations are included using the Brueckner-Goldstone diagrams representing one and two particle effective-potential and coulomb excitations. All calculations are done in both length and velocity guages.

In part II of the thesis, calculations of the total energy of the ground state, the ionization energies of 3p, 3d and 4s subshells and the excitation energies of the resonances are discussed. Energy calculations are done in self consistent multiconfiguration Hartree-Fock (MCHF). The MCHF equations are the system of coupled, non-linear differential equations that arise when we require the energy to be stationary with respect to variations in the radial functions. At the same time the energy must also be stationary with respect to variations in the mixing coefficients: this leads to a system of secular equations. The MCHF results for the energies are compared with measurements. As far as we know this is the first extensive theoretical calculation dealing with the effects of the resonance excitations emanating from the 3p subshell on the cross section of scandium.

In part III, we present a detailed calculation for the photoionization cross section of the 3p, 3d and 4s subshells of neutral scandium in the $(\text{Mg})3p^6 3d 4s^2(^2D)$ ground state. With emphasis on open-shell effects, resonance structure due to $3p^5 3d^2 4s^2(^2P, ^2D, ^2F)$, $3p^6 4s^2 nf(np)(^2F(^2P))$, $3p^5 3d 4s^2 nd(ns)(^2P, ^2D, ^2F)$, $3p^6 3d 4s np(^2P, ^2D, ^2F)$ autoionizing configurations are calculated solving a set of coupled equations formed among the final states representing the single photoionizations of the 3p, 3d and 4s subshells. The effects of the ground state correlations (GSC) on the cross sections are included by adding all first order Brueckner-Goldstone diagrams containing all possible single and double virtual electron excitations to the dipole matrix elements used in the coupled equations. The strong

inter and intra channel interactions among the final states are included to infinite order by the coupled equations. All calculations are done in both length and velocity gauges. At the end of this chapter we present results for the continuum matrix elements and cross sections in both length and velocity gauges for all 32 different final states representing the single continuum excitations of the 3p, 3d and 4s subshells in LS coupling. In order to analyse and identify the dominant decay channels for the resonance configurations responsible for the complex structure in the total cross section of scandium near the first ionization threshold and within the 3p $\rightarrow$ 3d resonance region we present separate plots for all 32 partial cross sections. We also presented plots for the total 2P , 2D , and 2F partial cross sections. The profiles of the same resonances occurring in different channels are compared and the dominant decay channels are identified with high accuracy. The near threshold total cross section is compared with previous measurements and calculations. All calculations are done in both length and velocity gauges.

ÖZET

Bu tezde biz, periodik tablodaki 3d geiş metallerrinin ilk elemanı olan açık kabuklu scandium atomun yapısını araştırdık. Atomun harici bir elektromanyetik alanla olan etkileşmesini formüle ederken çok parçacık petürbasyon teorisini kullandık. Elektromanyetik alandaki uyarılmış elektronlar için potansiyel, uygun olarak seçilen etkin potansiyel yaklaşımlarından elde edildi. Bu araştırmada Scandium atomu için elde ettiğimiz cesaret verici sonuçların diğer 3d geçiş metalleri için yapılacak hem teorik hemde deneysel çalışmalara ışık tutacağını umuyoruz. Bu tez üç bölümden ibarettir. şimdi teker teker bölümlerin kısaca içeriklerine göz atalım.

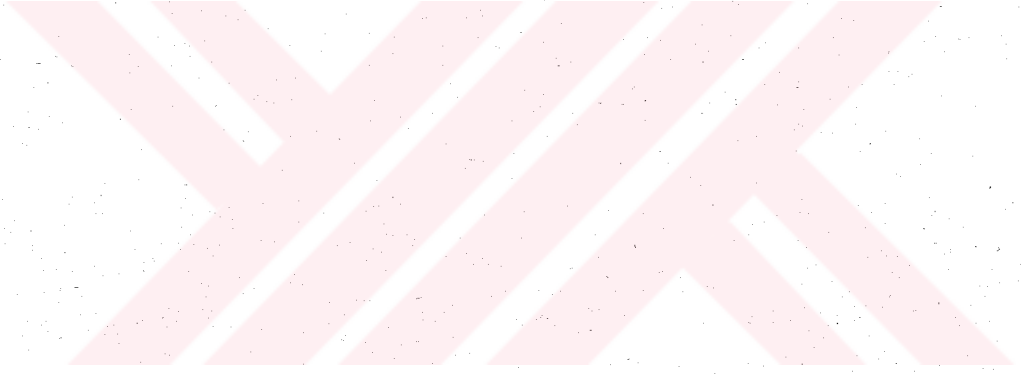
Birinci bölümde, Scandium atomunun taban seviyesini kurmada kullanılan teoriden bahsettik. Taban seviyesindeki spin orbitalleri için kuplajlı integro diferansiyel denklemlerin elde edilmesinde ve özölmesindeki kullanılan metotları tartıştık. Atomun harici alanla etkileşmesinin sonucu meydana gelen bağlı ve sürekli uyarılmaları temsil eden dalga fonksiyonlarını, etkileşim tasvirinde zamana bağlı pertürbasyon teorisini kullanarak elde ettik. Taban seviyesi korolasyonları, tek ve çift parçacık etkin potansiyel ve kolomb uyarılmalarını temsil eden Brueckner - Goldstone diyagramlarını içermektedir. Bütün hesaplar hem uzunluk hemde hız ayarında yapılmıştır.

Tezimizin ikinci bölümünde, taban seviyesinin toplam enerji hesaplarını, 3p, 3d, 4s altkabuklarının iyonlaşma enerjilerini ve

rezonans uyarılma enerjilerini tartıştık. Enerji hesapları özüyümlü çok konfigürasyonlu Hartree-Fock (MCHF)'da yapıldı. MCHF denklemleri kuplajlı non-lineer diferansiyel denklemler sistemidir ve bu denklemlere olan ihtiyaç radial fonksiyonlarda olabilecek küçük değişmelere karşın enerjinin kararlı olmasını istediğimizde ortaya çıkmaktadır. Aynı zamanda enerji karışım katsayılarındaki değişmelere göre de kararlı olmak zorundadır. Enerjiler için elde ettiğimiz MCHF sonuçları deney sonuçlarıyla karşılaştırıldığında sonuçların uyum içinde olduğu görüldü.

Üçüncü bölümde, (Mg) $3p^6 3d 4s^2(^2D)$ taban seviyesinde bulunan Scandium atomunun 3p, 3d ve 4s altkabuklarının fotoiyonlaşma tesir kesitleri için elde ettiğimiz neticeler sunulmuştur. Bu neticeler elde edilirken açık kabuk etkileri titizlikle göz önünde bulundurulmuştur. Diğer taraftan $3p^5 3d^2 4s^2(^2P, ^2D, ^2F)$, $3p^6 4s^2 nf(np)(^2F(^2P))$, $3p^5 3d 4s^2 nd(ns)(^2P, ^2D, ^2F)$, $3p^6 3d 4s np(^2P, ^2D, ^2F)$ autoiyonlaşma konfigürasyonlarından kaynaklanan rezonansları da 3p, 3d ve 4s fotoiyonlaşma son hall kanalları arasında oluşturduğumuz çok kuplajlı denklemler sisteminin çözümlerinden elde edildi. Bütün hesaplar hem uzunluk hemde hız ayarında yapıldı. Bu bölümün sonunda uzunluk ve hız ayarında hesaplanan tesir kesitleri için elde ettiğimiz sonuçları sunduk. Bu hesaplar LS kuplaj sisteminde 3p, 3d ve 4s altkabuklarından sürekli tek uyarılmaları temsil eden 32 farklı son durum için yapıldı. Birinci iyonlaşma eşik enerjisi civarında Scandium atomunun toplam tesir kesidindeki kompleks yapı için baskın olan bozunum kanallarını analiz etmek ve belirlemek için, 3p $\rightarrow$ 3d rezonans bölgesinde, bütün 32 farklı tesir kesitlerinin ayrı ayrı grafiklerini çizdik. Ayrıca 2P , 2D ve 2F

kısmi tesir kesitlerinin toplamında grafiğini çizdik. Farklı kanallardaki meydana gelen aynı rezonansların profilleri karşılaştırıldı ve yüksek hassasiyetle baskın olan bozunum kanalları belirlendi. Eşik enerjisi civarındaki toplam tesir kesidi daha önce yapılan ölçüm ve hesaplamalarla karşılaştırıldı. Yine bütün hesaplar hem uzunluk hemde hız ayarında yapıldı.



İÇİNDEKİLER

Sayfa

GİRİŞ	:	1
BÖLÜM I	: HARTREE-FOCK DENKLEMLERİ ve ÇOK PARÇACIK PERTÜRBASYON TEORİSİ.....	4
BÖLÜM II	: LS KUPLAJINDA ÖZ ÜYÜMLÜ TABAN DALGA FONKSİYONLARI ve UYARILMIŞ KANALLARIN DONMUŞ KOR ve ETKİN POTANSİYEL YAKLAŞIMLARI ALTINDA ELDE EDİLMESİ	23
BÖLÜM III	: SONUÇLAR.....	30
KAYNAKLAR	:	65

GİRİŞ

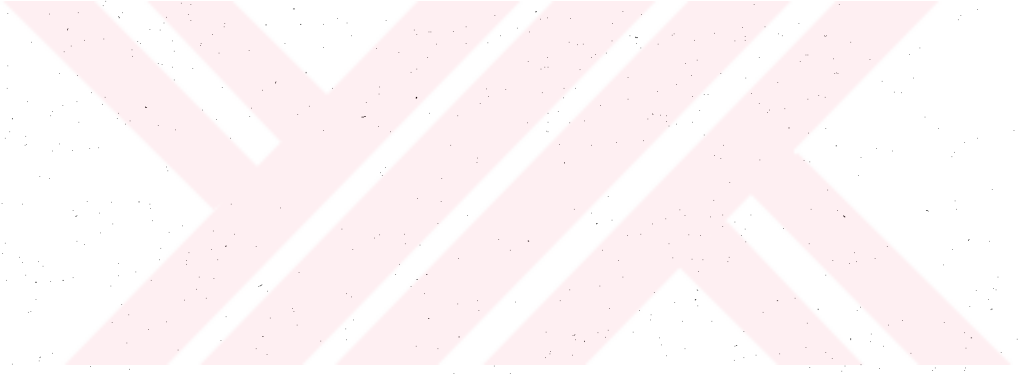
Foton atom etkileşmesini araştırma konusu yapmanın pratik önemi yanında temel bilimsel önemi de büyüktür. Atom ve moleküller etkileştikleri radyasyon alanından foton soğurarak uyarılmış veya iyonik hallerine geçebilirler. Foton etkisi sonucu uyarılmış veya yüklü parçacık oluşması olayının anlaşılmasının atom ve molekül fiziğinin yanında, lazer, elektrik boşalması, plazma, astrofizik gibi sahalarda da önemi büyüktür.

X-ışınları, monokromatik VUV, yüksek parlaklığa sahip ayarlanabilir (tunable) synchrotron ve dar aralık lazer ışığının VUV bölgesine genişletilmesi gibi gelişmeler, temel öneme sahip fotoiyonlaşma araştırmalarını yeni bir anlayış seviyesine yükseltmiştir. Foton kaynaklarında kaydedilen bu baş döndürücü gelişmeler fotoiyonlaşma olayının detaylı ve yüksek duyarlıklarda anlaşılabilmesi için yeni ve üstün teknolojik özelliklerde deneylerin yapılmasına imkan sağlamıştır. Tecrübi sahadaki gelişmelere paralel olarak nümerik hesaplama kapasitelerinde, yöntem ve tekniklerinde kaydedilen büyük ilerlemeler fotoelektron açısal dağılımı ve polarizasyon, atomik ve moleküler "orientation and alignment", korolasyonlar ve "state-selected process" ler gibi olayların yüksek duyarlıklı simülasyonlarını mümkün kılmıştır. Atomun foton soğurması sonucu bir elektronunu kayıp etmesi olayına fotoiyonlaşma olayı denir. Atomun hangi şartlarda ve hangi ihtimalle foton soğurabileceğini veya hangi ihtimalle elektron kayıp edebileceği sorusunun yanıtını bulmak bugün dahi üzerinde

yoğun çalışmalar yapılan bir konudur. Yapılan çalışmalardan atomun elektronik yapısının fotoiyonlaşma olayının üzerinde çok büyük veya belirleyici rol oynadığını ortaya çıkartmaktadır. Fotoiyonlaşma olayının ilk ve son hallerinin anaetik olarak tam bir şekilde temsillerinin mümkün olamaması, güvenilir tesir kesitlerinin hesabı, korolasyonların geçiş genliklerine hangi mertebeden dahil edildiklerine bağlıdır. Fotoiyonlaşma probleminin sayısal çözümü için geliştirilmiş son derece yüksek kapasiteli çok cisim teorileri vardır. Bu teorileri bir birlerinden ayıran ilk ve son hal korolasyonların'a bakış açılarıdır. Örneğin "Random Phase Approximation with Exchange" yöntemi metallerdeki elektron gazından serbest atom'a kadar çok elektronlu sistemlerin, elektronik korolasyonun neden olduğu kollektif davranışlarını başarılı bir şekilde temsil etmektedir. Diğer taraftan "R-Matrix", "Multy-Channel Quantum Deffect" ve "Many Body Perturbation" teorisi gibi atom ve radyasyon alanı arasındaki etkileşme ve bunun sonuçlarını istenilen mertebeden simüle edebilen çok cisim teorileri relaxasyon ve polarizasyon gibi dinamik faktörleri de etkin bir şekilde göz önüne almaktadır. Bizim hesaplamalarımızda MBPT'yi kullanmamızın başlıca nedeni, korolasyonların hem ilk hal hemde son hal üzerindeki etkilerini istenilen mertebeden adım adım hesabına imkan vermesi ve dolayısı ile fotoiyonlaşma olayının detaylı analizinin yapılmasını sağlamaktadır.

Atomların elektromagnetik alanla etkileşmesi sonucu ortaya çıkan olayların anlaşılmasının astrofizik, plazma fiziği, lazer

fiziği ve diğ er bir çok sahada da önemi büyüktür. Moleküllerin fotodissasyonu netice itibariyle moleküler fotoiyonlaşmanın bir sonucudur. Atom fiziği disiplinler arası bir bilim dalı olduğundan bu sahada elde edilen sonuçların yaygın bir uygulama alanı vardır. Yoğun madde fiziginde atom ve yüzey etkileşmelerinde atomla ilgili bilgilerin önemi büyüktür. Yoğun maddenin enerji bandlarının oluşumunun anlaşılması ve diğ er optik ve magnetik özelliklerin anlaşılmasında da atomik yapının iyi bilinmesi çok önemlidir.



BÖLÜM I

HARTREE-FOCK DENKLEMLERİ VE ÇOK PARÇACIK PERTURBASYON TEORİSİ

a) Giriş

Çok cisim pertürbasyon teorisini atomik fotoiyonlaşma probleminin çözümüne uygulamada yapılan ilk iş atomun taban seviyesini temsil eden dalga fonksiyonunu bulmaktır. İki ve daha fazla elektronlu serbest veya harici bir alan içindeki atom ve iyonların hal fonksiyonlarını analitik olarak bulmak imkansızdır. Dolayısıyla problemin çözümü yaklaşık nümerik yöntemler ile yapılabilmektedir. Önce serbest bir atomun taban dalga fonksiyonunun nasıl bulunacağını kısaca tartıştıktan sonra atomun harici bir alanla etkileşmesini detaylı bir şekilde ele alacağız. Bunun için önce atomun taban seviyesindeki toplam enerji operatörünü yazacağız. Bu operatörü yazarken elektronların bir birleri ile etkileşmeleri bağımsız tanecik modeline uygun seçilecektir.

Bağımsız tanecik modelinde herhangi bir elektronun çekirdek ve diğer elektronlar tarafından oluşturulan ortalama bir alanda birbirlerinden bağımsız hareket ettikleri kabul edilir. Bu ortalama alanın gerçeğe yakın seçimi önemlidir. Şimdiye kadar

biriken teorik ve tecrübi bilgilerden özellikle serbest atomlar için ortalama alan hesabında Hartree-Fock metodunun yaygın kullanıldığı görülmektedir. Şimdi bu metodun atomik taban dalga fonksiyonunun elde edilmesinde nasıl kullanıldığını kısaca özetleyelim.

b) Hartree-Fock denklemleri

Relativistik etkileri dahil etmezsek Shcrodinger denklemi

$$H\Psi_n = E_n \Psi_n \quad (I-1)$$

şeklinde yazılır. Burada Ψ_n dalga fonksiyonu ve E_n ise toplam enerjidir. Atomik Hamiltoniyeni

$$H = \sum_{i=1}^N T_i + \sum_{i<j=1}^N v_{ij} \quad (I-2)$$

şeklinde tek ve çift parçacık operatörlerinin toplamı olarak iki kısma ayırabiliriz. H'nin daha açık ifadesi ise

$$H = \sum_{i=1}^N \left[-\frac{1}{2} \nabla_i^2 - \frac{Z}{r_i} \right] + \sum_{i<j=1}^N v_{ij} \quad (I-3)$$

şeklinde yazılabilir⁽¹⁻²⁾. Burada T_i operatörünün tek parçacık kinetik ve potansiyel enerjilerinin toplamını ve v_{ij} operatörü ise çift parçacık coulomb etkileşmelerini temsil etmektedirler. Aksi söylenmedikçe tüm hesaplamalarda atom birim sistemini ($e=\hbar=m_e=1$) kullandığımız kabul edilecektir.

Yukarıda da bahsedildiği gibi (I-1) nolu denklemi analitik olarak çözmek ancak tek elektronlu atomlar için mümkündür. Bu denklemi çok elektronlu atomlar için çözümsüz yapan

elektron-elektron etkileşmelerini temsil eden terimdir. Bu terim elektronların koordinat farkına bağlıdır. İki veya fazla elektronlu atomlar için değişken dönüşümleri yaparak bu terimi her biri bir bağımsız değişkenin fonksiyonu olan fonksiyonlar çarpımı şeklinde ifade edebilmek bugüne kadar yapılamamıştır. Dolayısıyla da bilinen kısmi türevli differansiyel denklemler için geliştirilmiş analitik yöntemler kullanılamamaktadır. Bu çözümsüzlüğü ortadan kaldırmak için elektron-elektron etkileşmesini yaklaşık olarak ifade ettikten sonra bulunan yaklaşık çözümler çok-cisim tedirgi yöntemi ile düzeltileceklerdir. Biz bu tezimizde yukarıda bahsedilen çok kuplajlı radyal denklemleri merkezi-alan bağımsız tanecik modelinde elde edilen toplam enerjinin birinci mertebeden minimizasyonunu yaparak elde ettik. Bu işlem literatürde Hartree-Fock (HF) yöntemi ve elde edilen denklemler de Hartree-Fock denklemleri olarak bilinmektedir⁽³⁻⁴⁻⁵⁾. HF denklemlerinin çözümleri ancak öz uyumlu (self consistent) yöntemlerle mümkün olmaktadır.

Merkezi-alan bağımsız tanecik modeli toplam Hamiltonien'i iki kısma ayırır.

$$H = H_0 + H_1 \quad (I-4)$$

Bundan sonra H_0 tedirgisiz (unperturb) hamiltoniyen olarak zikr edilecektir. İ. elektronun diğer elektronlarla olan etkileşmesinin HF modelinde elde edilen yaklaşık ifadesini $V_{HF}(i)$ ile gösteririsek H_0 'in açık ifadesi

$$H_0 = \sum_{i=1} \left[-\frac{1}{2} \nabla_i^2 - \frac{Z}{r_i} + V_{HF}(i) \right] \quad (I-5)$$

şeklini alır. H_0 ifadesindeki her terimin küresel simetriye sahip olması elektron spin-orbitallerinin açısal ve radyal kısımlarının hesabını bir birinden bağımsız yapmaktadır. Denklem (I-4) de açık ifadesi

$$H_1 = \sum_{i < j=1}^N \frac{1}{r_{ij}} - \sum_{i=1}^N V_{HF} \quad (I-6)$$

şeklinde verilen H_1 terimi ise korolasyon tedirgisini temsil etmektedir.

Çok cisim tedirgi teorisinin denklem (I-1)'in çözümüne uygulanmasından önce

$$H_0 \Phi_n = E_n^{(0)} \Phi_n \quad (I-7)$$

yaklaşık özdeğer denklemi çözülmelidir. Bulunan bu yaklaşık çözümler yardımı ile H_1 tedirgisinin etkisi istenilen mertebeden hesaplanarak atomun hal fonksiyonu gerçek değerine çok yakın olarak bulunabilir.

Atomun yaklaşık hal fonksiyonunu nasıl düzelteceğimizi tartışmadan önce bu fonksiyonun özelliklerinden bahsedelim. Elektronların enerji seviyelerine yerleşirken Pauli presibine uymaları gereği atomun hal fonksiyonunun ne şekilde olacağı husunda tahmin yapmamızı mümkün kılmaktadır. Elektronlar fermion olduklarından, atomun toplam hal fonksiyonu, herhangi iki elektronun koordinatlarının veya kuantum sayılarının değiş tokuş edilmeleri işlemine göre, antisimetrik olmalıdır. Bağımsız tanecik modellerinde her bir elektronun kendine has spin orbitali olduğundan toplam hal fonksiyonu bu orbitallerden kurulacaktır.

Eğer kuantum sayıları $n_i, l_i, m_{l_i}, m_{s_i}$ olan i . elektronun spin orbitali

$$\varphi_{n_i, l_i, m_{l_i}, m_{s_i}}(r_i, \vartheta_i, \phi_i, m_i) = \varphi_i(\lambda_i) \quad (I-8)$$

ile gösterilirse $\Phi_N^{(0)}$ dalga fonksiyonu N -elektronlu bir atom için

$$\Phi_N = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \varphi_1(\lambda_1) & \varphi_1(\lambda_2) & \dots & \varphi_1(\lambda_N) \\ \varphi_2(\lambda_1) & \varphi_2(\lambda_2) & \dots & \varphi_2(\lambda_N) \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \varphi_N(\lambda_1) & \varphi_N(\lambda_2) & \dots & \varphi_N(\lambda_N) \end{vmatrix} \quad (I-9)$$

şeklinde Slater determinantların lineer bir toplamı ile verilebilir⁽¹⁾. Kapalı kabuklu atomlarda (closed shell atoms) taban seviyesi tek bir Slater determinantıyla, açık kabuklu atomlarda ise uygun sayıda Slater determinantının bir lineer karışımı şeklindedir. Slater determinantlarının otomatikman Pauli prensibine uyduklarını determinanttan kolayca görmekteyiz. Eğer atomun (I-9) ile verilen hal fonksiyonun denklem (I-7) denkleminde götürülürse $\varphi_i(\lambda_i)$ spin orbitalinin

$$\left[-\frac{1}{2} \nabla^2 - \frac{Z}{r} + V_{HF} \right] \varphi_i = \varepsilon_i \varphi_i \quad (I-10)$$

şeklinde bir diferansiyel denklemi sağlayacağı bulunur. Bu son denklemdeki V_{HF} potansiyelini atomun taban halindeki toplam enerjisinin elektron spin orbitallerinin radyal kısımlarında meydana gelebilecek küçük değişmelere göre kararlı bir minimum

olmasını isteyerek bulabiliriz. Orbitallerin normalizasyonlarını ve birbirlerine dikliklerini etkilemeyecek bu tür bir varyasyonun matematik ifadesi

$$\frac{\delta}{\delta \varphi_i} [\langle \Phi_n | H | \Phi_n \rangle - \sum_{k,l} \lambda_{kl} (\varphi_k | \varphi_l)] = 0, \quad (I-11)$$

şeklinde yazılabilir⁽⁶⁾. Bu varyasyondan atomun taban halini belirleyen tüm spin orbitalleri için çözümleri birbirine bağlı bir seri integro diferansiyel denklemler buluruz. Bu denklemler literatürde çok kuplajlı HF denklemleri olarak bilinirler⁽⁷⁾.

Varyasyon hesabına başlamadan önce denklem (I-4) deki toplam hamiltoniye'nin beklenen değerini denklem (I-9) daki Slater determinatını kullanarak bulalım. Denklem (I-4) deki tek ve çift parçacık operatörleri H_0 , H_1 'in beklenen değerleri hesaplanır ise sırası ile

$$\langle \Phi_n | H_0 | \Phi_n \rangle = \sum_a (a | h | a). \quad (I-12)$$

$$\langle \Phi_n | H_1 | \Phi_n \rangle = \sum_{a < b} [(ab | v | ab) - (ab | v | ba)], \quad (I-13)$$

ifadeleri bulunur. Buradaki iki elektron coulomb etkileşimleri

$$(ab | v | cd) = \int d^3r \int d^3r' \varphi_a^*(r) \varphi_b^*(r') v(r, r') \varphi_c(r) \varphi_d(r') d^3r'.$$

şeklindedir. LS-kuplaj sisteminde elektron spin-orbitalleri

$$\varphi_i(\lambda_i) = \frac{1}{r} P_{nl}(r) Y_{\ell m_\ell}(\vartheta, \phi) \chi_\mu(s_z)$$

ile verilmektedir. Denklem (I-12) denklem (I-13)'e ilave edilir ise toplam enerji operatörünün beklenen değeri

$$\langle E \rangle = \langle \Phi_n | H | \Phi_n \rangle = \sum_a (a|h|a) + \sum_{a < b} [(ab|v|ab) - (ab|v|ba)] \quad (I-14)$$

olarak bulunur. Bu sonucu daha somut halde ifade etmek için önce elektronlar arası mesafeyi küresel harmonikler cinsinden ifade edelim.

$$\begin{aligned} \frac{1}{r_{12}} &\equiv \frac{1}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} = \sum_{k=0}^{\infty} \frac{r_{<}^k}{r_{>}^{k+1}} P_k(\hat{\mathbf{r}}_1 \cdot \hat{\mathbf{r}}_2) \\ &= \sum_{k=0}^{\infty} \sum_{m=-k}^k \frac{4\pi}{2k+1} \frac{r_{<}^k}{r_{>}^{k+1}} Y_m^{k*}(\hat{\mathbf{r}}_1) Y_m^k(\hat{\mathbf{r}}_2), \end{aligned}$$

Bu ifade denklem (I-14)'e götürülür ve açısal integraller ve spin üzerinden toplamalar alınır

$$\langle E_n \rangle = \sum_a q_a I(a) + \sum_{a \geq b} \sum_k [f^k(ab) F^k(ab) + g^k(ab) G^k(ab)] \quad (I-15)$$

sonucu elde edilir. Bu sonuçtaki terimlerin açık ifadeleri aşağıda verilmiştir.

$$I(a) = (a|h_a|a) \equiv \int_0^{\infty} u_a^\dagger(r) h_a u_a(r) dr, \text{ Tek elektron radyal integrali}$$

$$h_a = -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{\ell_a(\ell_a+1)}{r^2} + V_{\text{nuc}}(r)$$

$$F^k(ab) = (a|\frac{1}{r}Y_{bb}^k|a) \equiv \int_0^{\infty} u_a^\dagger(r) u_a(r) Y_{bb}^k(r) \frac{dr}{r} - \text{Coulomb integrali,}$$

$$G^k(ab) = (a|\frac{1}{r}Y_{ba}^k|b) \equiv \int_0^{\infty} u_a^\dagger(r) u_b(r) Y_{ba}^k(r) \frac{dr}{r} - \text{Değiş tokuş integrali,}$$

$$Y_{ab}^k(r) = r \int_0^\infty \frac{r'^k}{r'^{k+1}} u_a^\dagger(r') u_b(r') dr' \quad - \quad \text{Hartree'nin } Y \text{ fonksiyonu.}$$

Ortalama enerji ifadesinde görülen f^k and g^k katsayıları⁽¹¹⁾ açısal integrallerin ve spin toplamlarının alınması sonucunda elde edildiler. Bu katsayılara sırasıyla doğrudan (direct) ve değişim (exchange) açısal katsayıları adı verilir. Bu katsayılar kapalı bir kabuğa ait spin-orbitaleri için $a \equiv m\ell$ ve $b \equiv m'\ell'$ alınırsa

$$\begin{aligned} f^k(ab) &= 2(1+\delta_{ab}) \sum_{m,m'} \int d\Omega_1 \int Y_m^{\ell*}(\hat{r}_1) Y_{m'}^{\ell'*}(\hat{r}_2) P_k(\hat{r}_1 \cdot \hat{r}_2) Y_m^\ell(\hat{r}_1) Y_{m'}^{\ell'}(\hat{r}_2) d\Omega_2 = \\ &= (1+\delta_{ab}) \frac{8\pi}{2k+1} \sum_{m,m'} \sum_q (\ell m | Y_q^k | \ell m)^* (\ell' m' | Y_q^k | \ell' m'), \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} g^k(ab) &= 2(1-\delta_{ab}) \sum_{m,m'} \int d\Omega_1 \int Y_m^{\ell*}(\hat{r}_1) Y_{m'}^{\ell'*}(\hat{r}_2) P_k(\hat{r}_1 \cdot \hat{r}_2) Y_{m'}^{\ell'}(\hat{r}_1) Y_m^\ell(\hat{r}_2) d\Omega_2 = \\ &= (1-\delta_{ab}) \frac{8\pi}{2k+1} \sum_{m,m'} \sum_q (\ell m | Y_q^k | \ell' m')^* (\ell' m' | Y_q^k | \ell m), \end{aligned}$$

şeklinde bulunurlar. Burada

$$(\ell m | Y_q^k | \ell' m') = \int Y_m^{\ell*}(\hat{r}) Y_q^k(\hat{r}) Y_{m'}^{\ell'}(\hat{r}) d\Omega.$$

Şimdi toplam enerjiye radyal integralleri almadan önce bu ifadeye varyasyon prensibini uygulayalım.

$$\delta \left\{ \langle \Phi_n | H | \Phi_n \rangle - \sum_{a,b} \lambda_{ba} (a | b) \right\} = 0$$

$$= \sum_a q_a \delta I(a) + \sum_{a \leq b} \sum_k \left[f^k(ab) \delta F^k(ab) + g^k(ab) \delta G^k(ab) \right] -$$

$$- \sum_{a,b} \lambda_{ba} \delta(a|b) = 0.$$

Yukarıdaki varyasyonu alırken

$$\delta I(a) = (\delta u_a | h_a | u_a) + (u_a | h_a | \delta u_a) = 2(\delta u_a | h_a | u_a),$$

$$\delta_a F^k(ab) = 2(1+\delta_{ab})(\delta u_a | \frac{1}{r} Y_{bb}^k | u_a),$$

$$\delta_a G^k(ab) = 2(\delta u_a | \frac{1}{r} Y_{ba}^k | u_b), \quad a \neq b.$$

varyasyonları⁽¹¹⁾ kullanılacaktır. Böylece

$$\delta_a \sum_{a'} q_{a'} I(a') = 2(\delta u_a | h_a | u_a);$$

$$\delta_a \sum_{a' \leq b} f^k(a'b) F^k(a'b) = \delta_a \left\{ \sum_{a'=b} + \frac{1}{2} \sum'_{a',b} \right\} f^k(a'b) F^k(a'b) =$$

$$= f^k(aa) 4(\delta u_a | \frac{1}{r} Y_{aa}^k | u_a) + \frac{1}{2} 2 \sum_{b \neq a} f^k(ab) 2(\delta u_a | \frac{1}{r} Y_{bb}^k | u_a) =$$

$$= 2 \sum_b (1+\delta_{ab}) f^k(ab) (\delta u_a | \frac{1}{r} Y_{bb}^k | u_a) \equiv 2(\delta u_a | v_a | u_a),$$

$$\delta_a \sum_{a' < b} g^k(a'b) G^k(a'b) = 2 \sum_{b \neq a} g^k(ab) (\delta u_a | \frac{1}{r} Y_{ba}^k | u_b) \equiv$$

$$2q_a (\delta u_a | X_a),$$

$$\delta_a \sum_{a,b} \lambda_{ba} (a|b) = \delta_a \left(\sum_{a'=b} + \delta_a \sum'_{a',b} \right) \lambda_{ba'} (a'|b) =$$

$$= 2\lambda_{aa} (\delta u_a | a) + 2 \sum_{b \neq a} \lambda_{ba} (\delta u_a | b) = 2 \sum_b \lambda_{ba} (\delta u_a | b).$$

bulunur. Buradan

$$\delta \left\{ E[\Phi] - \sum_{a,b} \lambda_{ba} (a|b) \right\} =$$

$$= 2q_a (\delta u_a | \left\{ [h_a + v_a(r) - \epsilon_a] | a \right\} - |X_a\rangle - \frac{1}{q_a} \sum_{b \neq a} \lambda_{ab} |b\rangle \right\} = 0,$$

Büyük küme içerisindeki ifadeyi sıfıra eşitlemeden önce

$$\epsilon_a = \frac{1}{q_a} \lambda_{aa} , \quad X_a(r) \equiv \langle r | X_a \rangle$$

tanımlarını yapalım. Böylece φ_a spin orbitalinin radyal kısmı için

$$(h_a + V_a(r))u_a(r) - X_a(r) = \epsilon_a u_a(r) + \frac{1}{q_a} \sum'_{b \neq a} \lambda_{ab} u_b(r)$$

(I-16)

şeklinde bir denklem verilir. Hartree-Fock denklemi adı verilen bu son denklemdeki değişik terimlerin bir kere daha tanımlarını yazalım.

$$h_a = - \frac{d^2}{dr^2} + \frac{\ell_a(\ell_a+1)}{r^2} + V_{\text{nuc}}(r)$$

$$V_a(r) = \frac{1}{q_a r} \sum_{b,k} (1+\delta_{ab}) f^k(ab) Y_{bb}^k(r) : \text{doğrudan HF potansiyeli,}$$

$$X_a(r) = - \frac{1}{q_a r} \sum_{b,k} g^k(ab) Y_{ba}^k(r) u_b(r) : \text{değişimli HF potansiyeli,}$$

Böylece V_{HF} potansiyeli aşağıdaki şekillerde ifade edilebilirler.

$$\begin{aligned} V_{\text{HF}} \varphi_a(r) &= V_a(r) u_a(r) - X_a(r) \\ &= \frac{1}{q_a r} \sum_{b,k} (1+\delta_{ab}) f^k(ab) Y_{bb}^k(r) u_a(r) \\ &\quad - \frac{1}{q_a r} \sum_{b,k} g^k(ab) Y_{ba}^k(r) u_b(r) \end{aligned} \quad (\text{I-17})$$

veya

$$V_{HF} \varphi_i(\mathbf{r}) = \left\{ \sum_{j=1}^N \left(\int \frac{\varphi_j^*(\mathbf{r}') \varphi_j(\mathbf{r}')}{r_{ij}} d^3\mathbf{r}' \right) \varphi_i(\mathbf{r}) \right. \quad (I-18)$$

$$\left. - \sum_{j=1}^N \delta(m_{s_a}, m_{s_b}) \int \frac{\varphi_j^*(\mathbf{r}') \varphi_i(\mathbf{r}')}{r_{ij}} d^3\mathbf{r}' \right\} \varphi_j(\mathbf{r})$$

V_{HF} potansiyelindeki ikinci terimi $\varphi_i(\mathbf{r})$ ve $\varphi_j(\mathbf{r})$ spin-orbitallerinin paralel spinli oldukları zaman sıfırdan farklıdır. Literatürde V_{HF} ifadesindeki birinci terim doğrudan etkileşme (direct interaction) ikinci terimde değiştokuşlu etkileşme (exchange interaction) adları ile bilinirler. Denklem (I-18) den görüldüğü gibi herhangi bir spin orbitalinin HF denkleminin çözümü diğer spin orbitallerinin HF denklemlerinin çözümüne bağlıdır. HF denklemlerinin özüyümlü yöntemlerle çözülebileceklerinden bahsetmiştik. HF spin orbitallerinden kurulan yaklaşık taban dalga fonksiyonu

$$H_1 = \sum_{i < j}^N \frac{1}{r_{ij}} - \sum_{i=1}^N V_{HF} \quad (I-19)$$

elektron korolasyon tedirgisi kullanılarak istenilen mertebeden düzeltililebilir. Bu şekilde elde edilen düzeltilmiş dalga fonksiyonu fotoiyonlaşma problemimizin ilk hali olacaktır.

Bundan sonraki bölümde HF spin orbitallerinden kurulan

yaklaşık hal fonksiyonun zamana-bağlı tedirgi teorisi çerçevesinde nasıl düzeltileceğini gözden geçireceğiz.

c) Zamana Bağlı Perturbasyon teorisi:

Harici Manyetik alan Yok :

Toplam hamiltoniyeni H olan bir sistemin zamana bağlı Schrödinger denkleminin

$$i\frac{\partial}{\partial t} \Psi_n(t) = H\Psi_n \quad (I-20)$$

şeklinde verildiğini biliyoruz. Bu denklemin iki veya daha fazla elektronu olan atomlar için analitik olarak çözülemediğinden daha önce bahsetmiştik. Bundan önceki bölümde H 'nin yaklaşık öz fonksiyonlarının nasıl bulunabileceğini görmüştük. Şimdi bu yaklaşık çözümlerden hareketle (I-20)'in nasıl çözülebileceğini tartışacağız. Serbest bir atom için tek tedirgi denklem, (I-19) ile verilen elektron korolasyonudur. Atomun $t=-\infty$ da yaklaşık hal fonksiyonun Φ_n olduğunu ve tedirginin bu fonksiyon üzerindeki etkisini adyabatik olarak hissettirdiğini kabul edeceğiz. Bu kabülün matematik ifadesi

$$\Psi_n(t) = e^{-iH_0 t} U_\alpha(t) \Phi_n \quad (I-21)$$

şeklindedir. Burada tedirginin adyabatik etkileri $U_\alpha(t)$ fonksiyonu ile temsil edilmektedir. Denklem (I-21)'i denklem

(I-20) de yerine yazarsak $u_\alpha(t)$ için

$$i\frac{\partial}{\partial t}u_\alpha(t) = e^{iH_0 t} H_1 e^{\alpha t} e^{-iH_0 t} u_\alpha(t) \quad (I-22)$$

ifadesi elde edilir. Pertürbasyon $t=-\infty$ dan itibaren kendini adyabatik olarak hissettirdiğinden zaman gelişim operatörü $u_\alpha(t=-\infty) = 1$ başlangıç koşulunu gerçeklemelidir. Bu koşul altında denklem (I-22)'nin her iki tarafının integralini alırsak differansiyel denklem

$$u_\alpha(t) = 1 + (-i) \int_{-\infty}^t dt_1 H_1(t_1) u_\alpha(t_1) \quad (I-23)$$

integraline dönüşür. Integral içindeki $H_1(t_1)$ 'nin açık ifadesi

$$H_1(t_1) = e^{iH_0 t_1} H_1 e^{\alpha t_1} e^{-iH_0 t_1} \quad (I-24)$$

şeklindedir. Denklem (I-23) de $t = -\infty$ da $u_\alpha(-\infty) = 1$ olması başlangıç koşulunun sağladığını gösterir. Bu integrali iterasyonla çözeceğiz. Yapılacak bu yaklaşımlar sonucu (I-23) nolu denklem

$$\begin{aligned} u_\alpha(t) = 1 &+ (-i) \int_{-\infty}^t dt_1 H_1(t_1) + (-i)^2 \int_{-\infty}^t dt_1 \int_{-\infty}^{t_1} dt_2 H_1(t_1) H_1(t_2) + \\ &+ (-i)^3 \int_{-\infty}^t dt_1 \int_{-\infty}^{t_1} dt_2 \int_{-\infty}^{t_2} dt_3 H_1(t_1) H_1(t_2) H_1(t_3) + \end{aligned} \quad (I-25)$$

şeklini alır. Eger iterasyonu istenilen yüksek mertebeye kadar tekrar ederek bu integralleri alırsak (I-22) nolu denklemin çözümü

$$u_\alpha(t) = \sum_{n=0}^{\infty} \int_{-\infty}^t dt_1 H_1(t_1) \int_{-\infty}^{t_1} dt_2 H_1(t_2) \dots \int_{-\infty}^{t_{n-1}} dt_n H_1(t_n)$$

ile ifade edilir ($t_1 > t_2 > \dots > t_n$).

Harici Manyetik alan Var :

Çok-cisim pertürbasyon teorisindeki işlemlerimizi daha fazla ileri götürmeden atomun $F \hat{z} \cos(\omega t)$ şeklinde verilen harici bir alanla etkileştiğini kabul edersek toplam pertürbasyon

$$H_1(t) = e^{iH_0 t} \left[\sum_{i < j=1}^N v_{ij} - \sum_{i=1}^N V_i + v_{ex}(t) \right] e^{\alpha t} e^{-iH_0 t} \quad (I-27)$$

ile ifade edilir⁽⁸⁾. Burada

$$V_{ex}(t) = F \cos \omega t \sum_{i=1}^N z_i \quad (I-28)$$

dir. İşlemlerin kolaylığı açısından aşağıdaki tanımları kullanırsak

$$H_c = \sum_{i < j=1}^N v_{ij} - \sum_{i=1}^N V_i \quad (I-29)$$

$$V_{ex}^{\pm} = \frac{F}{2} \sum_{i=1}^N z_i e^{\pm i \omega t} \quad (I-30)$$

$$V_{ex} = \frac{F}{2} \sum_{i=1}^N z_i \quad (I-31)$$

toplam pertürbasyon

$$H_1(t) = e^{iH_0 t} \left[H_c + V_{ex}^+ + V_{ex}^- \right] e^{\alpha t} e^{-iH_0 t} \quad (I-32)$$

şeklinde yazılabilir. Toplam pertürbasyonu, denklem (I-25) de yerine yazarsak

$$\begin{aligned}
u_{\alpha}(t) = & 1 + (-i) \int_{-\infty}^t dt_1 e^{iH_0 t_1} [H_c + V_{ex}^+ + V_{ex}^-] e^{\alpha t_1} e^{-iH_0 t_1} \\
& + (-i)^2 \int_{-\infty}^t dt_1 \int_{-\infty}^{t_1} dt_2 e^{iH_0 t_1} [H_c + V_{ex}^+ + V_{ex}^-] e^{\alpha t_1} e^{-iH_0 t_1} \times \\
& \times e^{iH_0 t_2} [H_c + V_{ex}^+ + V_{ex}^-] e^{\alpha t_2} e^{-iH_0 t_2} + \\
& + (-i)^3 \int_{-\infty}^t dt_1 \int_{-\infty}^{t_1} dt_2 \int_{-\infty}^{t_2} dt_3 e^{iH_0 t_1} [H_c + V_{ex}^+ + V_{ex}^-] e^{\alpha t_1} e^{-iH_0 t_1} e^{iH_0 t_2} + \\
& \times [H_c + V_{ex}^+ + V_{ex}^-] e^{\alpha t_2} e^{-iH_0 t_2} e^{iH_0 t_3} [H_c + V_{ex}^+ + V_{ex}^-] e^{\alpha t_3} e^{-iH_0 t_3} + \dots
\end{aligned}$$

(I-33)

ifadesini elde ederiz. Ara işlemleri yaptıktan sonra $u_{\alpha}(t)$ operatörünü Φ_n yaklaşık hal fonksiyonuna etki ettirelim. Bunu yaparken

$$e^{-iH_0 t} |\Phi_n\rangle = e^{-iE_n t} |\Phi_n\rangle \quad (I-34)$$

olduğunu hatırlayalım. Sonuç olarak yaklaşık dalga fonksiyonu

$$\begin{aligned}
u_{\alpha}(t) \Phi_n = & \sum_{m=0}^{\infty} e^{i(H_0 - E_n^{(0)})t} e^{m\alpha t} \frac{1}{E_n^{(0)} - H_0 + m i \alpha} H_1 \dots \\
& \frac{1}{E_n^{(0)} - H_0 + 2i\alpha} H_1 \frac{1}{E_n^{(0)} - H_0 + i\alpha} H_1 \Phi_n + \sum_{m=0}^{\infty} e^{i(H_0 - E_n^{(0)})t} e^{m\alpha t} \times \\
& \frac{e^{\bar{+} i\omega t}}{E_n^{(0)} - H_0 + \omega + i\alpha} H_1 \dots \frac{1}{E_n^{(0)} - H_0 + \omega + i\alpha} V_{ex} \Phi_n + \dots
\end{aligned} \quad (I-35)$$

ile verilir. Bu ifadedeki bütün paydalar, p ve q sırasıyla V_{ex}^+ ve V_{ex}^- ile olan etkileşme sayısını vermek şartıyla, $-(p-q)\omega$ terimini

içerir. Bundan dolayı $u_{\alpha}(t)\Phi_n$ 'in zamana bağıllılığı

$$e^{i(H_0 - E_n^{(0)} + (p-q)w)t + m\alpha t} \quad (I-36)$$

terimindedir. (I-20) nolu denklemde verilen tam çözüm $\Psi_n(t)$ normalizasyon şartıyla normalize edilir.

$$\langle \Phi_n | \Psi_n \rangle = 1 \quad (I-37)$$

Bunu, $u_{\alpha}(t)\Phi_n$ 'i $\langle \Phi_n | u_{\alpha}(t) | \Phi_n \rangle$ 'e bölerek yapabiliriz. Sonuç olarak normalize edilmiş taban seviyesi dalga fonksiyonu

$$\Psi_n(t) = \lim_{\alpha \rightarrow 0} \frac{e^{-iH_0 t} u_{\alpha}(t) \Phi_n}{\langle \Phi_n | u_{\alpha}(t) | \Phi_n \rangle} \quad (I-38)$$

şeklindedir.

Bu şekilde atomun ilk ve son halleri için elde edilen dalga fonksiyonlarının tesir kesit hesaplarında nasıl kullanılacağını açıklayarak tezimizin anaetik kısmını tamamlayacağız.

d) Fotoiyonlaşma tesir kesit formülünün elde edilmesi

Polarizlenme katsayısı $\alpha(w)$ olan serbest bir atomun toplam tesir kesitinin

$$\sigma(\omega) = 4\pi \frac{\omega}{c} \text{Im} [\alpha(\omega)] \quad (\text{I-39})$$

ile verildiği Fano tarafından gösterilmiştir⁽⁹⁻¹⁰⁾. Bu ifadedeki w parametresi fotonun enerjisini temsil etmektedir. $\alpha(\omega)$ 'yı elde etmek için önce, yukarda bulduğumuz dalga fonksiyonunu kullanarak harici elektrik alan tarafından atomda indirgenen dipol momentin ortalama değerini bulabiliriz. Harici elektrik alan z doğrultusunda kabul edilirse indirgenmiş dipol momentinin z bileşeni için

$$P_z = - \frac{\langle \Psi_n(r,t) | Z | \Psi_n(r_2,t) \rangle}{\langle \Psi_n(r,t) | \Psi_n(r_2,t) \rangle} \quad (\text{I-40})$$

ifadesi yazılabilir. $\Psi_n(r,t)$, harici elektrik alanın yarattığı pertürbasyon altındaki bir atomun dalga fonksiyonudur ve

$$Z = \sum_{i=1}^N z_i$$

dir. Denklem (I-40)'ı elde ederken $\Psi_n(r_2,t)$ 'yi harici elektrik alan içerisinde birinci dereceden düzelttiğimizi kabul ettik.

$$\Psi_n(r,t) = \Psi_n^{(0)}(r,t) + \Psi_n^{(1)}(r,t) \quad (\text{I-41})$$

Burada $\Psi_n^{(1)}(r,t)$, denklem (1-31) deki $V(r,t)$ ile olan etkileşmenin ve denklem (1-31) deki H_1 'ile olan etkileşmelerin bütün diagramlarını içererek elde edildi. $\Psi_n^{(0)}(r,t)$ ise H_1 'in korolasyon etkilerini içermektedir.

$$\langle \Psi_n^{(0)}(r,t) | Z | \Psi_n^{(0)}(r,t) \rangle = 0 \quad (\text{I-42})$$

olduğunu gözönüne alarak ve (I-41) nolu denklemdeki $\Psi_n(r,t)$ 'yi

denklem (I-40) da yerine yazarsak

$$P_z = - \frac{\langle \Psi_n^{(0)}(r,t) | Z | \Psi_n^{(0)}(r,t) \rangle + \langle \Psi_n^{(1)}(r,t) | Z | \Psi_n^{(0)}(r,t) \rangle}{\langle \Psi_n^{(0)}(r,t) | \Psi_n^{(0)}(r,t) \rangle} \quad (I-43)$$

elde edilir. $\Psi_n^{(1)}(r,t)$ 'in açık şekli şöyledir.

$$\Psi_n^{(1)}(r,t) = \sum_{m \neq n}^{\infty} |\Psi_m^{(0)}(r)\rangle \langle \Psi_m^{(0)}(r) | V_{ex} | \Psi_n^{(0)}(r)\rangle \times \left[\frac{e^{-i(\omega_n - \omega)t}}{E_n - E_m - \omega} + \frac{e^{-i(\omega_n + \omega)t}}{E_n - E_m + \omega} \right] \quad (I-44)$$

Burada V_{ex} denklem (I-31) ile verilmiştir. Denklem (I-44) deki $\Psi_n^{(1)}(r,t)$ 'yi denklem (I-43) de yerine yazarsak P_z için

$$P_z = - F \cos \omega t \sum_{m \neq n}^{\infty} \left| \langle \Psi_m^{(0)}(r) | Z | \Psi_n^{(0)}(r) \rangle \right|^2 \times \left[\frac{1}{E_n - E_m - \omega} + \frac{1}{E_n - E_m + \omega} \right] \quad (I-45)$$

ifadesini elde ederiz.

Denklem (I-45) deki $F \cos \omega t$ 'ye çarpım durumdaki terim

polarizlenme katsayısı $\alpha(\omega)$ olarak tanımlanır. Bundan dolayı $\alpha(\omega)$

için

$$\alpha(\omega) = \sum_{m \neq n}^{\infty} \left| \langle \Psi_m^{(0)}(r) | Z | \Psi_n^{(0)}(r) \rangle \right|^2 \times \left[\frac{1}{E_n - E_m - \omega} + \frac{1}{E_n - E_m + \omega} \right] \quad (I-46)$$

ifadesi elde edilir. Biz denklem (I-46)'ın complex kısmıyla ilgileniyoruz. Denklem (I-46) daki birinci payda, eğer $\Psi_n^{(0)}(r_2)$ (I-3) nolu denklemdeki H'nın en düşük enerjili özdeğerine eşit ise sıfırdan farklı olur. Aynı denklemdeki ikinci payda, haller üzerinden toplam alındığında sıfır olabilir. Bu paydaya küçük complex kısım ekleyerek, aşağıdaki limit kuralına göre bu tekilliği ortadan kaldırabiliriz.

$$\lim_{n \rightarrow 0} (E_n - E_k + i\eta)^{-1} = P(E_n - E_k)^{-1} - i\pi\delta(E_n - E_k) \quad (I-47)$$

Burada P esas - değer integralini temsil etmektedir. Polarizlenme katsayısının complex kısmı bu ikinci paydadan gelmektedir. Denklem (I-46) daki foton soğurmaya $-\omega$ 'lı terim ve foton yutulmasında $+\omega$ temsil etmektedir. Bu çalışmamızda sadece fotoiyonlaşma ile uğraştığımızdan dolayı diğer terimi göz önüne almıyoruz. Bundan dolayı fotoiyonlaşmayı ikinci terim temsil etmektedir. Fotoiyonlaşma için denklem (I-46) daki m üzerinden

alınan toplamı $\sum_m \rightarrow \frac{2}{\pi} \int dk$, integraline dönüştürebiliriz. İntegraldeki $\frac{2}{\pi}$ faktörü sürekli orbitallerin normalizasyonunun

~~seçiminden sonuçlanmıştır. Denklem (I-47) deki özelliği~~
kullanarak

$$\text{Im}\alpha(w) = \frac{2}{k} \left| \langle \Psi_k^{(0)}(r) | Z | \Psi_n^{(0)}(r) \rangle \right|^2 \quad (\text{I-48})$$

ifadasini elde ederiz. İfadedeki k'nın değeri

$$k = (2E_n + 2\omega)^{1/2} \quad (\text{I-49})$$

şeklindedir. Denklem (I-48) deki $\text{Im}\alpha(w)$ 'yı denklem (I-39) de yerine koyarsak $\sigma(\omega)$ için

$$\sigma(\omega) = \frac{8\pi\omega}{ck} \left| \langle \Psi_k^{(0)}(r) | Z | \Psi_n^{(0)}(r) \rangle \right|^2 \quad (\text{I-50})$$

ifadesi bulunmuş olur⁽⁹⁻¹⁰⁾.

BÖLÜM II

LS KUPLAJINDA ÖZ UYUMLU TABAN DALGA FONKSIYONLARININ VE UYARILMIS KANALLARIN DONMUS KOR VE ETKİN POTANSİYEL YAKLASIMLARI ALTINDA ELDE EDİLMELERİ

Scandium atomunun taban seviyesi Russell Saunders (LS) kuplaj sisteminde $^{2S+1}L_{M_L M_S}$ cinsinden $M_L=0$ ve $M_S=0.5$ için

$$| 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d 4s^2 (^2D_{0,5}) >$$

$$= | 0^+ 0^- 0^+ 0^- 1^+ 0^+ - 1^+ 1^- 0^- - 1^+ 0^+ 0^- 1^+ 1^- 0^- - 1^+ 0^+ 0^- >$$

(II-1)

şeklinde bir Slater Determinant'ı olarak yazılabilir⁽¹⁾. Burada determinantı elektronların m_l ve m_s kuantum sayıları cinsinden ifade ettik.

HF denklemlerini elde etmek için her bir orbitale göre varyasyonunu alacağımız Scandium atomunun taban seviyesinin toplam enerjisine ihtiyacımız vardır. Bundan dolayı önce toplam enerji

$$E = \langle \Psi | H | \Psi \rangle$$

(II-2)

ifadesinden hesaplanmalıdır. Burada spin-orbit etkileşmelerini ve diğer relativistik etkileri ihmal ettiğimizi hatırlayarak hamiltoniyen H' 'yı

$$H = \sum_i^N f_i + \sum_{i>j=1}^N g_{ij} \quad (\text{II-3})$$

tek ve çift elektron parçacık operatörü cinsinden temsil ettikten sonra (II-2) de yerine yazılırsa

$$E = \langle \Psi | \sum_i^N f_i | \Psi \rangle + \langle \Psi | \sum_{i<j}^N g_{ij} | \Psi \rangle \quad (\text{II-4})$$

$$E = \sum_a^N q_a I(n\ell_a) + \sum_{i,j}^N \left(\langle ij | g | ij \rangle - \langle ij | g | ji \rangle \right) \quad (\text{II-5})$$

ifadesini buluruz⁽¹⁾. Denklem (II-5) deki ilk terim elektronların kinetik enerjilerini ikinci terim de elektronlar arasında ki coulomb etkileşmesini temsil etmektedir. Scandium atomunun toplam enerjisini bölüm I deki açıkladığımız F ve G integralleri cinsinden

$$\begin{aligned} E &= \langle 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d 4s^2 (^2D_{00.5}) | H | 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d 4s^2 (^2D_{00.5}) \rangle \\ &= 2I(1s) + 2I(2s) + 6I(2p) + 2I(3s) + 6I(3p) + I(3d) + 2I(4s) \\ &+ F^0(1s, 1s) + 4F^0(1s, 2s) - 2G^0(1s, 2s) + 12F^0(1s, 2p) \\ &- 2G^1(1s, 2p) \\ &+ 4F^0(1s, 3s) - 2G^0(1s, 3s) + 12F^0(1s, 3p) - 2G^1(1s, 3p) + 2F^0(1s, 3d) \\ &- \frac{1}{5}G^2(1s, 3d) + 4F^0(1s, 4s) - 2G^0(1s, 4s) + F^0(2s, 2s) + 12F^0(2s, 2p) \\ &- 2G^1(2s, 2p) + 4F^0(2s, 3s) - 2G^0(2s, 3s) + 12F^0(2s, 3p) - 2G^1(2s, 3p) \\ &+ 2F^0(2s, 3d) - \frac{1}{5}G^2(2s, 3d) + 4F^0(2s, 4s) - 2G^0(2s, 4s) + 15F^0(2p, 2p) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& - \frac{6}{5}F^2(2p, 2p) + 12F^0(2p, 3s) - 2G^1(2p, 3s) + 36F^0(2p, 3p) \\
& - 6G^0(2p, 3p) - \frac{12}{5}G^2(2p, 3p) + 6F^0(2p, 3d) - \frac{2}{5}G^1(2p, 3d) \\
& - \frac{9}{35}G^3(2p, 3d) \\
& + 12F^0(2p, 4s) - 2G^1(2p, 4s) + F^0(3s, 3s) + 12F^0(3s, 3p) - 2G^1(3s, 3p) \\
& + 2F^0(3s, 3d) - \frac{1}{5}G^2(3s, 3d) + 4F^0(3s, 4s) - 2G^0(3s, 4s) + \\
& + 15F^0(3p, 3p) - \frac{6}{5}F^2(3p, 3p) + 6F^0(3p, 3d) - \frac{2}{5}G^1(3p, 3d) \\
& - \frac{9}{35}G^3(3p, 3d) \\
& + 12F^0(3p, 4s) - 2G^1(3p, 4s) + 2F^0(3d, 4s) - \frac{1}{5}G^2(3d, 4s) + F^0(4s, 4s)
\end{aligned}$$

şeklinde yazabiliriz. (II-6)

Varyasyonel prensibine göre taban seviyesi enerjisi en iyi şekilde, toplam enerjinin beklenen değerinin minimize edilmesiyle bulunduğundan bahsetmiştik. Bu işlemdeki gerek ve yeter şart bu beklenen değer dolmuş orbitallerdeki olabilecek küçük değişimlere göre kararlı olmasıydı. Bu koşullar altında Hartree-Fock denklemlerini elde etmek için toplam enerjinin mesela ϕ_{1s} orbitaline göre varyasyonunu alırsak

$$\begin{aligned}
& (D_r + 2J_{1s}^0 - K_{1s}^0 + 2J_{2s}^0 - K_{2s}^0 + 6J_{2p}^0 - K_{2p}^1 + 2J_{3s}^0 - K_{3s}^0 + 6J_{3p}^0 - \\
& K_{3p}^1 + J_{3d}^0 - \frac{1}{10} K_{3d}^2 + 2J_{4s}^0 - K_{4s}^0) P_{1s}(r) = \varepsilon_{1s} P_{1s}(r)
\end{aligned}$$

(II-7)

denklemini buluruz.

Bu ifadede D_r , J_{nl}^k , K_{nl}^k ifadelerinin açık şekilleri aşağıdaki gibidir.

$$D_r = -\frac{1}{2} \frac{d^2}{dr^2} - \frac{Z}{r} + \frac{\ell(\ell+1)}{2r^2} \quad (\text{II-8})$$

$$J_{n\ell}^k \varphi_{1s}(r) = \left(\int_0^\infty \frac{r_{<}^k}{r_{>}^{k+1}} P_{n\ell}(r') P_{n\ell}(r') dr' \right) P_{1s}(r) \quad (\text{II-9})$$

$$K_{n\ell}^k \varphi_{1s}(r) = \left(\int_0^\infty \frac{r_{<}^k}{r_{>}^{k+1}} P_{n\ell}(r') P_{1s}(r') dr' \right) P_{n\ell}(r) \quad (\text{II-10})$$

Benzer şekilde $\varphi_{2s}(\vec{r})$, $\varphi_{2p}(\vec{r})$, $\varphi_{3s}(\vec{r})$, $\varphi_{3p}(\vec{r})$, $\varphi_{3d}(\vec{r})$ ve $\varphi_{4s}(\vec{r})$ orbitalleri için de sırasıyla aşağıdaki HF denklemleri elde edilebilir.

$$(D_r + 2J_{1s}^0 - K_{1s}^0 + 2J_{2s}^0 - K_{2s}^0 + 6J_{2p}^0 - K_{2p}^1 + 2J_{3s}^0 - K_{3s}^0 + 6J_{3p}^0 - K_{3p}^1 + J_{3d}^0 - \frac{1}{10} K_{3d}^2 + 2J_{4s}^0 - K_{4s}^0) P_{2s}(r) = \varepsilon_{2s} P_{2s}(r) \quad (\text{II-11})$$

$$(D_r + 2J_{1s}^0 - \frac{1}{3} K_{1s}^1 + 2J_{2s}^0 - \frac{1}{3} K_{2s}^1 + 6J_{2p}^0 + \frac{2}{5} J_{2p}^2 - K_{2p}^0 + 2J_{3s}^0 - \frac{1}{3} K_{3s}^1 + 6J_{3p}^0 - K_{3p}^0 + \frac{2}{5} K_{3p}^2 + J_{3d}^0 - \frac{1}{15} K_{3d}^1 + \frac{1}{35} K_{3d}^3 + 2J_{4s}^0 - \frac{1}{3} K_{4s}^1) P_{2p}(r) = \varepsilon_{2p} P_{2p}(r) \quad (\text{II-12})$$

$$(D_r + 2J_{1s}^0 - K_{1s}^0 + 2J_{2s}^0 - K_{2s}^0 + 6J_{2p}^0 - K_{2p}^1 + 2J_{3s}^0 - K_{3s}^0 + 6J_{3p}^0 - K_{3p}^1 + J_{3d}^0 - \frac{1}{10} K_{3d}^2 + 2J_{4s}^0 - K_{4s}^0) P_{3s}(r) = \varepsilon_{3s} P_{3s}(r) \quad (\text{II-13})$$

$$\begin{aligned}
& (D_r + 2J_{1s}^0 - \frac{1}{3} K_{1s}^1 + 2J_{2s}^0 - \frac{1}{3} K_{2s}^1 + 6J_{2p}^0 + \frac{2}{5} J_{2p}^2 - K_{2p}^0 + 2J_{3s}^0 \\
& - \frac{1}{3} K_{3s}^1 + 6J_{3p}^0 - K_{3p}^0 + \frac{2}{5} K_{3p}^2 + J_{3d}^0 - \frac{1}{15} K_{3d}^1 + \frac{1}{35} K_{3d}^3 + 2J_{4s}^0 \\
& - \frac{1}{3} K_{4s}^1) P_{3p}(r) = \epsilon_{3p} P_{3p}(r)
\end{aligned}$$

(II-14)

$$\begin{aligned}
& (D_r + 2J_{1s}^0 - \frac{1}{5} K_{1s}^2 + 2J_{2s}^0 - \frac{1}{5} K_{2s}^2 + 6J_{2p}^0 - \frac{1}{5} K_{2p}^1 - \frac{9}{35} K_{2p}^3 + 2J_{3s}^0 \\
& - \frac{1}{5} K_{3s}^2 + 6J_{3p}^0 - \frac{1}{5} K_{3p}^1 - \frac{9}{35} K_{3p}^3 + J_{3d}^0 - \frac{1}{10} K_{3d}^2 + \frac{1}{35} J_{3d}^4 + 2J_{4s}^0 \\
& - \frac{1}{5} K_{4s}^2) P_{3d}(r) = \epsilon_{3d} P_{3d}(r)
\end{aligned}$$

(II-15)

$$\begin{aligned}
& (D_r + 2J_{1s}^0 - K_{1s}^0 + 2J_{2s}^0 - K_{2s}^0 + 6J_{2p}^0 - K_{2p}^1 + 2J_{3s}^0 - K_{3s}^0 + 6J_{3p}^0 \\
& - K_{3p}^1 + J_{3d}^0 - \frac{1}{10} K_{3d}^2 + 2J_{4s}^0 - K_{4s}^0) P_{4s}(r) = \epsilon_{4s} P_{4s}(r)
\end{aligned}$$

(II-16)

Scandium atomunun yörüngelerinden fotoiyonlaşan elektronları temsil eden orbitalleri bulurken taban orbitallerini oluştururken yaptığımız gibi HF-Denklemelerini oluşturduk. Bu denklemleri oluştururken sırasıyla

$$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^5 kd \ 3d \ 4s^2 [^2P, ^2D, ^2F],$$

$$1s^2 \ 2s^2 \ 2p^6 \ 3s^2 \ 3p^5 ks \ 3d \ 4s^2 [^2P, ^2D, ^2F],$$

$$1s^2 \ 2s^2 \ 2p^6 \ 3s^2 \ 3p^6 kp \ 4s^2 [^2P, ^2D, ^2F],$$

$$1s^2 \ 2s^2 \ 2p^6 \ 3s^2 \ 3p^6 kf \ 4s^2 [^2P, ^2D, ^2F],$$

$$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d 4s kp [^2P, ^2D, ^2F], \quad (II-17)$$

konfigürasyonları için önce toplam enerjiler oluşturuldu. Sonra bu toplam enerjilerin φ_{ks} , φ_{kp} , φ_{kd} ve φ_{kf} orbitallerine göre varyasyonlarını aldığımızda her bir alt kabuktan fotoiyonlaşan elektron için aşağıdaki HF-Denklemelerini elde ettik. Bu konfigürasyonlarda ks, kp, kd ve kf notasyonu ile orbital açısal momentumları 0, 1, 2 ve 3 olan hem bağlı hemde sürekli orbitaller kastedilmişlerdir.

$$\begin{aligned} & (D_r + 2J_{1s}^0 - \frac{1}{5} K_{1s}^2 + 2J_{2s}^0 - \frac{1}{5} K_{2s}^2 + 6J_{2p}^0 - \frac{2}{5} K_{2p}^1 - \frac{9}{35} K_{2p}^3 + 2J_{3s}^0 \\ & - \frac{1}{5} K_{3s}^2 + 5J_{3p}^0 - \frac{1}{5} J_{3p}^2 + \frac{14}{15} K_{3p}^1 - \frac{9}{35} K_{3p}^3 + J_{3d}^0 - \frac{1}{10} K_{3d}^0 - \frac{1}{35} K_{3d}^2 \\ & - \frac{1}{35} K_{3d}^4 + 2J_{4s}^0 - \frac{1}{5} K_{4s}^2) P_{kd}^{(3p)}(r) = \varepsilon_{kd} P_{kd}^{(3p)}(r) \end{aligned} \quad (II-18)$$

$$\begin{aligned} & (D_r + 2J_{1s}^0 - K_{1s}^0 + 2J_{2s}^0 - K_{2s}^0 + 6J_{2p}^0 - K_{2p}^1 + 2J_{3s}^0 - K_{3s}^1 \\ & + 5J_{3p}^0 - \frac{1}{3} K_{3p}^1 + J_{3d}^0 - \frac{1}{10} K_{3d}^2 + 2J_{4s}^0 - K_{4s}^1) P_{ks}^{(3p)}(r) \\ & = \varepsilon_{ks} P_{ks}^{(3p)}(r) \end{aligned} \quad (II-19)$$

$$\begin{aligned} & (D_r + 2J_{1s}^0 - \frac{1}{7} K_{1s}^3 + 2J_{2s}^0 - \frac{1}{7} K_{2s}^3 + 6J_{2p}^0 - \frac{9}{35} K_{2p}^2 - \frac{4}{21} K_{2p}^4 \\ & + 2J_{3s}^0 - \frac{1}{7} K_{3s}^3 + 6J_{3p}^0 - \frac{9}{35} K_{3p}^2 - \frac{4}{21} K_{3p}^4 + 2J_{4s}^0 - \frac{1}{7} K_{4s}^3) P_{kf}^{(3d)}(r) \\ & = \varepsilon_{kf} P_{kf}^{(3d)}(r) \end{aligned} \quad (II-20)$$

$$\begin{aligned}
& (D_r + 2J_{1s}^0 - \frac{1}{3} K_{1s}^1 + 2J_{2s}^0 - \frac{1}{3} K_{2s}^1 + 6J_{2p}^0 - K_{2p}^0 - \frac{2}{5} K_{2p}^2 \\
& + 2J_{3s}^0 - \frac{1}{3} K_{3s}^1 + 6J_{3p}^0 - K_{3p}^0 - \frac{2}{5} K_{3p}^2 + 2J_{4s}^0 - \frac{1}{3} K_{4s}^1) P_{kp}^{(3d)}(r) \\
& = \varepsilon_{kp} P_{kp}^{(3d)}(r) \quad (II-21)
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& (D_r + 2J_{1s}^0 - \frac{1}{3} K_{1s}^1 + 2J_{2s}^0 - \frac{1}{3} K_{2s}^1 + 6J_{2p}^0 - K_{2p}^0 - \frac{2}{5} K_{2p}^2 + 2J_{3s}^0 \\
& - \frac{1}{3} K_{3s}^1 + 6J_{3p}^0 - K_{3p}^0 - \frac{2}{5} K_{3p}^2 + J_{3d}^0 - \frac{1}{15} K_{3d}^1 - \frac{3}{70} K_{3d}^3 + J_{4s}^0 \\
& + \frac{1}{3} K_{4s}^1) P_{kp}^{(4s)}(r) = \varepsilon_{kp} P_{kp}^{(4s)}(r) \quad (II-22)
\end{aligned}$$

Fotoelektron orbitallerinin radyal kısımlarını elde etmek için yukarıdaki HF denklemleri çözerken, yörünge açısal momentumları aynı olan uyarılmış orbitallerle taban orbitallerinin birbirlerine dik olması

$$R_{SH} = R_{2p3p} + (1-P)\Omega(1-P) \quad (II-23)$$

ifadesiyle tanımlanan Ω hermitsel operatörü ile gerçekleştirilmiştir. Silver Stone-Huzinaga operatörü olarak da bilinen¹³⁻¹⁴⁻¹⁵⁻¹⁶ Ω operatörü denklem (II-23) ile verilem R_{SH} operatörünün aynı yörünge açısal momentumuna sahip hem taban spin orbitallerinin hemde uyarılmış spin orbitallerin radyal kısmının potansiyelini temsil ettiği kabul edilerek tayin edilmiştir.

BÖLÜM III

SONUÇLAR

Denklem (I-50) ile verilen tesir kesit ifadesindeki dipol geçiş matris elemanına 1. ve 2. mertebeden katkı yapan Brueckner-Goldstone grafikleri^{15,17,21,20} şekil 1 de görülmektedir. Grafik 1(a) tedirgisiz (unperturbed) dipol etkileşmesini temsil etmektedir. Literatürde bu grafikten elde edilen tesir kesidi en düşük mertebeli HF tesir kesidi olarak adlandırılmaktadır^{15,16}. HF tesir kesitleri elektromanyetik alanın atomun elektronik yapısında meydana getirebileceği değişiklikler hakkında bilgi taşımamaktadır. Bu tesir kesitleri atomun foton soğurmak suretiyle doğrudan fotoiyonlaşması ihtimali hakkında bilgi vermektedir. Ancak yapılan deneyler atomik fotoiyonlaşma olayının, soğrulan fotonun enerjisinin fonksiyonu olarak, oldukça karmaşık mekanizmaları olduğunu ortaya koymaktadır¹⁵. Eğer atomun elektromanyetik alanla etkileşmeden önce ve sonraki hal fonksiyonları tam olarak elde edilebilseydi o zaman grafik 1(a) deney sonuçlarını elde etmemiz için yeterli olacaktı. Kuramsal çalışmalar ile deney sonuçların elde edilebilmesi deney yapmanın imkansız, pahalı veya çok zor olması durumunda gerçeğe ulaşmanın tek yoludur. Diğer taraftan karşılıklı olarak kuramsal ve deneysel sonuçların birbirleri üzerindeki oto kontrol görevleri, ilim hayatının gelişmesinde büyük rol oynamaktadır.

Biz bu çalışmamızda HF sonuçlarının çok cisim tedirgi yöntemi çerçevesinde düzeltilerek gerçek değerlerine istenilen mertebeden nasıl yaklaştırılabileceklerini somut bir örnekle inceledik. Örnek olarak 3d geçiş metallerinin ilk elemanı olan açık kabuklu scandium atomun fotoiyonlaşma olayını ele aldık. Hemen şunu belirtelim ki açık kabuklu atomlar için HF tesir kesitlerini bulabilmek bile oldukça meydan okuyan bir problemdir. Biz bu çalışmamızda önce HF neticelerini 1. mertebeden taban hal korolasyonlarına göre düzelttik. Birbirinin değıştokuşu olan grafikler 1(b) ve 1(c), denklem (I-19) ile verilen elektrostatik tedirgiye göre, 1. mertebeden taban halinde yapılabilecek düzeltmelerin fotoiyonlaşma genliğine yansımalarını temsil etmektedirler. Literatürde grafik 1(b) doğrudan etkileşmeli ve 1(c) de değıştokuş etkileşmeli 1. mertebeden taban korolasyon grafikleri (TKG) olarak bilinirler^{17,24,25}. Dikkat edilirse grafik 1(c)'nin 1(b) den farkı tüm spin orbitallerinin aynı spin oryantasyonuna sahip olmalarıdır. TKG grafiklerinde atomun ilk ve son halleri, bünyesinde bir veya iki tane uyarılmış elektron bulunan bağılı zahiri ara haller vasıtası ile birleri ile etkileşmektedirler. Özellikle açık kabuklu atomlarda hesap edilmek istenen her bir TKG için nihai simetrisi aynı ve herbiri yüzlerce slater determinantı ile temsil edilebilen bu tür çok sayıda zahiri ara hal mevcuttur. Örneğin $3p^4 3d 4s^2 qd kd(^2D)$ konfigürasyonun 78 tane slater determinantı vardır. Dolayısı ile TKG grafiklerinin özellikle açısal kısımlarının hesapları oldukça karmaşık, zaman alıcı ve yoğun bilgisayar kullanımı gerektirmektedir. Bizimde bu çalışmada en çok vaktimizi TKG

grafiklerinin açısıl integralleri aldı. Scandium atomu için bölüm II, denklem (II-17) de sıraladığımız tüm kısmi fotoiyonlaşma kanalları için uygun TKG grafikleri hesap edilerek ilgili HF geçiş genliklerine eklenmesi işleminden sonra grafikler 1(d) ve 1(e) ile temsil edilen 1. mertebeden son hal korolasyon grafikleri (SKG)'ni ele aldık. Bu grafiklerde dipol etkileşmeleri coulomb etkileşmelerinden önce gelmektedir. Bunun sonucu olarak da enerji paydaları TKG grafiklerinin aksine soğurulan foton enerjisinin fonksiyonudur ve uygun önlemler alınmazsa foton enerjisine bağlı olarak sıfır olabilmektedirler. SKG grafiklerinde enerji paydalarının sıfır olmaları enerji korunumunun bir sonucudur. Dikkat edilirse şekil 1 deki SKG grafiklerindeki ara hallerin en fazla 1 uyarılmış elektronu mevcuttur. Eğer SKG grafiklerindeki ara hal bağlı uyarılmış hal ve enerji paydada bu hal için sıfır oluyor ise bu durumda atomun taban halinden bu ara hale gerçek bir geçiş yaptığı anlaşılır. Atomun etkileştiği radyasyon alanından foton soğurarak gerçek bağlı hallerinden birine geçiş yaptıktan sonra bu halin bilahare bozulması sonucu elektron kaybetmesi olayı fotoiyonlaşma olayının önemli mekanizmalarından biridir. HF ve TBG grafiklerinde tedirginin elektrostatik kısmı atomun radyasyon alanı ile etkileşmesini temsil eden dipol etkileşmesinden önce geldiğinden bu mekanizmanın tesir kesitlerine katkısı ancak SKG grafikleri ile mümkün olmaktadır. SKG grafiklerinin hesabı TBG grafiklerinin hesabına oranla daha zordur. Bunun nedeni bu grafiklerdeki ara haller üzerinden alınacak integral ve toplamaların foton enerjisine bağlı olarak tekil olabilmeleridir^{24,25}. Literatürde SKG grafiklerinde enerji

korunum ilkesine uygun şekilde bulunan bağılı ara haller rezonans halleri olarak bilinirler. Rezonans ara halli SKG genliklerinin tesir kesitlerindeki etkileri simetrik veya asimetrik yapıda pikler şeklinde olmaktadır. Bu piklerin yükseklik, genişlik ve diğer profil özellikleri rezonans hallerinin diğer uyarılmış bağılı ve sürekli hallerle olan etkileşmelerine hassasiyetle bağlıdır. Verilen 1. mertebeden bir SKG grafiğine aynı coulomb etkileşmesine sahip 2. ve daha yüksek mertebelerden sonsuz sayıda grafikler eklenirse elde edilen geometrik seri ilk grafiğin enerji paydasını sıfır olmaktan kurtarır. Şekil 1 deki grafik ikinci mertebeden yapılan korolasyondur ve literatürde keyfi faz korolasyon adıyla bilinmektedir^{16,25}. Bu teknikle hem yüksek mertebelerden düzeltmeler yapılmış olmaktadır hem de grafiğin tekilliği ortadan kaldırılmış olmaktadır. Elektronun verilen enerji aralığında atomu terkedeabileceği kanallar arasında tercih hakkının ihtimali olması dolayısı ile hesaplamalarımızda tüm kanalları eşzamanlı olarak göz önüne almak mecburiyetindeyiz. Esasen herhangi bir kanala ait SKG grafiklerindeki ara haller diğer kanalların bağılı ve uyarılmış hallerinden başka bir şey değildirler. Dolayısı ile SKG grafikleri atomik fotoiyonlaşma olayının son hal kanalları arasındaki etkileşmeleri temsil etmektedirler.

Eğer verilen bir kanala ait SKG grafiğinde başka bir kanala ait bağılı arahaller üzerinden toplam alındığında enerji paydası sıfır oluyor ise bu bağılı hallerin rezonans halleri olduğunu yukarıda ifade etmiştik. Açık kabuklu atomlarda rezonans

hallerinin çok sayıda bozulma kanalı olabilmektedir. Diğer bir deyişle aynı bağlı uyarılmış konfigürasyon birden fazla farklı sürekli haller ile enerji bakımından yozlaşmış olabilmektedir. Örneğin scandium atomunu $3p^6 3d4s[{}^1D]4p[{}^2F]$ uyarılmış halinin bozulabileceği kanal sayısı 12 dir.

Biz bu çalışmamızda son hal korolasyonlarının hesabı için çok kuplajlı denklemler yöntemini kullandık. Çok kuplajlı denklemlerin sembolik⁽¹⁷⁾ temsili şekil 2 de görülmektedir. Bu grafikte istenilen düzeltilmiş dipol etkileşimleri çift çizgilerle, 1. mertebeden taban korolasyon etkilerini içeren dipol matris elemanları da uçları topuzlu tek çizgilerle temsil edilmektedir. Yine aynı grafikte kanallar arası coulomb etkileşimleri de kesikli çizgiler ile temsil edilmektedir. Scandium atomunun taban LS simetrisi 2D olduğundan dolayı son hallerin LS simetrilerinin 2P , 2D ve 2F olduğundan bahsetmiştik. Şekil 2 de görülen denklem sistemini bu simetrilerin her biri için kurarak çözdük. Örneğin şekil 2 deki denklem sistemi 2F simetrisine uygulandığında çözümü 750×750 bir matrisin tersinin bulunmasını gerektiren bir özdeğer problemi çıkmaktadır. Şimdi kısaca tüm hesaplamalarda kullandığımız radyal spin orbitallerinden kısaca söz edelim.

Bölüm I'de anlattığımız yöntemle $P_{1s}(r)$, $P_{2s}(r)$, $P_{2p}(r)$, $P_{3s}(r)$, $P_{3p}(r)$, $P_{3d}(r)$, $P_{4s}(r)$ taban radyal orbitallerini öz uyumlu HF alan yöntemi çerçevesinde hesap ettik. Hesaplamalarımızda C. Froese Fischer'in Multikonfigürasyon

Hartree-Fock Programını kullandık⁴. Atomun bağılı ve sürekli uyarılmış hallerindeki radyal orbitaller için bölüm II de verdiğimiz etkin potansiyelli HF denklemlerini⁽²²⁻²³⁾ çözdük. Bu denklemleri çözerken atomun taban hal fonksiyonu için elde ettiğimiz radyal orbitaller aynen kullanıldı. Uyarılmış radyal orbitallerin bu şekilde hesap edilmeleri literatürde donmuş çekirdek yaklaşımı (Frozen-core)²⁰⁻²¹⁻²² olarak bilinmektedir. Donmuş çekirdek yaklaşımının diğer extrimi rahatlamış (relaxation) yaklaşımıdır. Bu yaklaşımda uyarılmış radyal orbitallerinin hesabı için gerekli taban radyal orbitalleri atomun iyon haline uygun olacak şekilde hesap edilmektedir. Şimdiye kadar yapılan çalışmalardan donmuş çekirdek yaklaşımının yüksek enerjili fotoiyonlaşmalarda rahatlamış yaklaşımının ise düşük enerjilerde tedirgi hesaplarının hızlı yakınsamalarını sağladığını göstermektedir. Burada şunu da ilave edelim ki tedirginin başlangıç noktası ne olursa olsun sonucu değiştirmemelidir. Ancak fiziki şartlara uygun başlangıç noktasını yakalamamanın da işleri kolaylaştıracağı aşıkardır.

Her kısmi fotoiyonlaşma kanalı için 10 tane negatif enerjili 40 tane de pozitif enerjili uyarılmış orbital hesap ettik. Pozitif enerjili orbitaller atomdan kopan ve kinetik enerjileri atom birim sisteminde ($k^2/2$) ile verilen fotoelektron spin orbitalleridir. Burada k dalga sayısının 0.05 ile 13.0 a.u. değerleri arasında olduklarını kabul ettik. Bu aralıkta k için 40 değişik değerler şunlardır:

$k = 0.05, 0.1, 0.15, 0.2, 0.25, 0.3, 0.35, 0.4, 0.5, 0.6, 0.7, 0.8, 0.9, 1.0, 1.0, 1.1, 1.2, 1.3, 1.4, 1.5, 1.6, 1.8, 2.0, 2.2, 2.4, 2.6, 2.8, 3.0, 3.2, 3.6, 4.0, 4.4, 4.8, 5.2, 5.6, 6.4, 7.2, 8.0, 8.8, 10.4, 13.0$. Sürekli ve bağlı uyarılmış orbitallerin her birini r radyal koordinatın 1260 farklı değeri için hesap ettik. Bağlı orbitallerin orijinden uzaklıklarını tayin ederken node⁽¹⁹⁾ sayısını, sürekli orbitaller için ise normalizasyonları 1 olan saf sinüs dalgasına yakınsamalarını kriter aldık. Sürekli orbitallerin dalga sayılarının seçimleri bilahare bu orbitallerin kullanılması ile yapılacak integrallerin özellikleride dikkate alınarak yapılmışlardır. Radyal koordinat için değerler seçilirken taban orbitallerin nodları civarında gerekli hassasiyet gösterildi. Orbital hesaplarından hemen sonra fotoiyonlaşma eşik enerjilerini hesap ettik.

Scandium atomunun kısmi fotoiyonlaşma kanallarının eşik enerjileri Tablo I de verilmiştir. Bu tablodan da anlaşılacağı gibi $3p^6 3d 4s^2(^2D) \rightarrow 3p^6 3d 4s(^3D) np(^2P, ^2D, ^2F)$ kanalları en düşük eşik enerjisine sahiptirler. Dolayısı ile diğer tüm kanalların bağlı halleri bu kanallar ile enerji bakımından dejeneredirler. Bundan dolayı da bu kanalların kısmi fotoiyonlaşma tesir kesitleri rezonans yapısı bakımından son derece zengindirler. Şekil 3, 4, 5 de 6.15 eV ve 7.3 eV arasındaki tesir kesitlerdeki Fano⁽¹⁸⁾ profiline sahip pikler scandium atomunun 4s ve 3d seviyelerinin bağlı uyarılmalarından kaynaklanan rezonanslardır. Şekil 3 de 6.2 eV ile 6.6 eV arasında görülen uzunluk ve genişlik bakımından zayıf pikler $3p^6 3d 4s(^1D) np(^2F)$ bağlı

konfigürasyonlarının coulomb etkileşmesi sonucu 4s elektronunun sürekli halini temsil eden $3p^6 3d 4s(^3D)kp(^2F)$ haline bozunmalarından kaynaklanmaktadır. Bu rezonanslar daha ayrıntılı olarak şekil 4 de yeniden çizilmişlerdir. Şekil 3 deki uzun ve benzer Fano profiline sahip rezonanslar ise $3p^6 4s^2(^1S)nf(^2F)$ bağlı hallerinin $3p^6 3d 4s(^3D)kp(^2F)$ hali ile dejenerasyonundan kaynaklanmaktadır. Şekil 5 de daha ayrıntılı görülen bu rezonansların şekil 4 dekilerden daha uzun ve daha geniş olmaları $3p^6 4s^2(^1S)nf(^2F)$ rezonans konfigürasyonlarının $3p^6 3d 4s(^3D)kp(^2F)$ sürekli halleri ile kuvvetli coulomb etkileşmelerinin sonucudur. Yaptığımız hesaplar hem $4s \rightarrow np$ hem de $3d \rightarrow nf$ rezonanslarının q parametrelerinin^{18,23} pozitif olduklarını göstermektedir ve bu durum rezonans profilleri tarafından da teyit edilmektedir. Fano q parametrelerinin pozitif olması rezonansların önce minimumdan geçip daha sonra maksimum oluşlarını gösteren asimetric yapıları olmaktadır. Tablo II de 3p, 3d ve 4s altkabuklarından kaynaklanan tek elektron rezonans enerjilerinin hesabında kullandığımız bağlı uyarılmış radial orbitallerin HF-bağlanma enerjileri verilmiştir. Bu enerjiler ile tablo I deki eşik enerjileri rezonans pozisyonlarının tespiti için yeterlidirler.

Scandium atomunun 2F toplam kısmi tesir kesitinde 3p alt kabuğundan 3d alt kabuğuna olan rezonans geçişlerini temsil eden pikler şekil 6 da sırasıyla 29.5 eV, 30.9 eV ve 38.5 eV enerjilerinde görülmektedirler. Dikkat edilir ise 30.9 eV enerjili $3p^5 3d^2(^4D)4s^2(^2F)$ rezonansı window profiline sahiptir. Diğer taraftan 38.5 eV daki $3p^5 3d^2(^3F)4s^2(^2F)$ rezonansı da diğer

3p $\rightarrow$ nd (ns) rezonansları ile yoğun bir etkileşme içindedir. Şekil 7 2F kanalındaki 3p $\rightarrow$ 3d rezonanslarının en düşük enerjili iki ögesini ayrıntılı olarak göstermektedir. 2F kanallarının kısmi tesir kesitlerinin toplamının 3p elektronunun eşik enerjileri civarındaki durumu şekil 8 de ayrıntılı olarak çizilmiştir. Bu şekildeki rezonanslar 3p $\rightarrow$ nd (ns) uyarılmalarına aittirler. Burada dikkat çeken husus nd ve ns rezonanslarının profil parametrelerinde Fano q parametrelerinin farklı işaretlerde olmalarıdır. q parametresi 3p $\rightarrow$ nd rezonansları için pozitif 3p $\rightarrow$ ns rezonanslar için ise negatiftirler. Şekil 9 daki rezonanslar $3p^6 3d 4s^2 (^2D) \rightarrow 3p^5 3d (^1P) 4s^2 n d (ns) (^2F)$ geçişlerinden kaynaklanmaktadır. $3p^5 3d (^1P) 4s^2 n d (ns) (^2F)$ rezonansları kendi sürekli halleri hariç diğer tüm 3p, 3d ve 4s alt kabuklarının iyonlaşmasını temsil eden 2F kanalları ile dejeneredirler. Şekil 9 da 49 eV civarındaki rezonans 3p $\rightarrow$ 4d ve 48 eV civarındaki ise 3p $\rightarrow$ 5s rezonansı olup diğer nd ve ns rezonansları da aynı sırada arka arkaya gelmektedirler. Şekil 10 toplam 2F kısmi tesir kesitinin en düşük 4s eşik enerjisi 6.1 eV ile 70 eV arasında kalan kısmını göstermektedir. Benzer şekilde, şekiller 11, 12, 13 de toplam 2P ve 2D kısmi tesir kesitlerinin 4s eşik enerjisi civarındaki kısımlarını göstermektedirler. Bu şekillerdeki 6.1 eV ile 7.3 eV arasındaki rezonanslar 4s $\rightarrow$ np geçişlerine karşı gelmektedirler. Şekil 14, 15 ve 16 da ise scandium atomunun tüm kısmi tesir kesitlerinin toplamalarını 4s ve 3d eşik enerjileri arasındaki kısımlarını çeşitli detaylarla göstermektedirler. Bu grafiklerde 7.3 eV a yakınsayan rydberg rezonansları 3d $\rightarrow$ nf geçişlerinden

kaynaklanmaktadır.

Atomun toplam taban enerjisi için konfigürasyon etkileşmesi yöntemini kullandık. Bu yöntemin özünü LS simetrisi Taban konfigürasyonu ile aynı toplam enerjileri toplam taban enerjisine yakın olduğunu düşündüğümüz sonlu sayıda bağlı uyarılmış konfigürasyonların taban konfigürasyonuna eklenmesi sonucu oluşan çok konfigürasyonlu hale göre toplam atomik hamiltoniye'nin beklenen değerinin minimum olmasının istenmesi teşkil eder. Burada varyasyon hem konfigürasyonlardaki radyal orbitallere göre hemde karışım katsayılarına göre alınmaktadır. Scandium atomunun çok konfigürasyonlu taban halini oluşturan konfigürasyonlar $3p^6 3d 4s^2(^2D)$, $3p^6 3d 4p^2(^2D)$, $3p^6 3d 4d^2(^2D)$, $3p^6 3d 4f^2(^2D)$, $3p^6 3d 5s^2(^2D)$, $3p^6 3d^3(^2D)$, $3p^6 3d^2 4s(^2D)$, $3p^6 3d^2 4d(^2D)$, den ibarettir. Çok konfigürasyon halinin en düşük enerjisi atomun taban toplam enerjisi olmaktadır ve değer Sc için $E_T = -759.76499145$ Au olarak bulunmuştur.

Scandium atomunu konu etmemizin en önemli nedenlerinden biri diğer tüm geçiş metal atomlarında olduğu gibi taban seviyesinde esas kuantum sayıları aynı olan biri dolu diğeri kısmen işgal edilmiş kabuklarının bulunmasıdır. Bu tür yapıda olan atomların tesir kesitlerinde dolu kabuktan kısmen dolu kabuğa olabilecek geçişlerin son derece güçlü rezonans profilleri olmaktadır. Scandium atomunda da bu tür rezonanslar $3p \rightarrow 3d$ geçişleri sonucu oluşmaktadır. $3p$ elektronunun dipol etkileşmesi sonucunda $3d$ altkabuğuna geçmesi sonucu ortaya LS simetrileri 2F , 2P , 2D olan

dokuz farklı uyarılmış konfigürasyon çıkmaktadır. Bu konfigürasyonlar sırasıyla şunlardır: $3p^5 3d^2(^1G)4s^2(^2F)$, $3p^5 3d^2(^1D)4s^2(^2F)$, $3p^5 3d^2(^3F)4s^2(^2F)$, $3p^5 3d^2(^3F)4s^2(^2D)$, $3p^5 3d^2(^1D)4s^2(^2D)$, $3p^5 3d^2(^3P)4s^2(^2D)$, $3p^5 3d^2(^1D)4s^2(^2P)$, $3p^5 3d^2(^3P)4s^2(^2P)$, $3p^5 3d^2(^1S)4s^2(^2P)$. Taban seviyesinden bu rezonans hallere geçiş enerjilerini hesap etmek için yine çok konfigürasyonlu özuyumlu hesap tekniklerinden yararlandık. Bunun için önce her bir rezonans konfigürasyonu için uygun sayıda uyarılmış konfigürasyondan çok konfigürasyonlu hal oluşturduk. Bu çok konfigürasyonlu hale göre toplam atomik hamiltoniye'nin beklenen değeri'nin minimum olmasının istedik.

Aynı LS simetrisine sahip olan $3p^5 3d^2(^1G)4s^2(^2F)$, $3p^5 3d^2(^1D)4s^2(^2F)$, ve $3p^5 3d^2(^3F)4s^2(^2F)$, uyarılmış konfigürasyonları için oluşturduğumuz çok konfigürasyonlu hal $3p^5 3d^2 4s^2(^2F)$, $3p^5 3d^4(^2F)$, $3p^5 3d^3 4s(^2F)$, $3p^5 3d^2 4p^2(^2F)$, $3p^5 3d^2 4d^2(^2F)$, $3p^5 3d^2 5s^2(^2F)$, $3p^5 3d^3 4d(^2F)$, konfigürasyonlarının bir lineer karışımıdır. Bu halin toplam enerjisinin minimizasyonundan $3p^5 3d^2(^1G)4s^2(^2F)$, $3p^5 3d^2(^1D)4s^2(^2F)$ ve $3p^5 3d^2(^3F)4s^2(^2F)$ rezonans halleri için elde ettiğimiz toplam enerjiler sırasıyla $E_T = -758.677719715$ a.u., $E_T = -758.627301818$ a.u. ve $E_T = -758.348938148$ a.u. dır. Bu uyarılma sonucunda meydana gelen rezonansların pozisyonları ise sırasıyla: 29.597 eV., 30.956 eV. ve 38.531 eV. dur.

Benzer şekilde LS simetrisi (^2D) olan konfigürasyonlardan $3p^5 3d^2(^3F)4s^2(^2D)$ için oluşturduğumuz çok konfigürasyonlu hal

$3p^5 3d^2 4s^2(^2D)$, $3p^5 3d^2 4p^2(^2D)$, $3p^5 3d^2 4d^2(^2D)$, $3p^5 3d^2 4f^2(^2D)$,
 $3p^5 4s^2 4p^2(^2D)$, $3p^5 4s^2 4d^2(^2D)$, $3p^5 4s^2 4f^2(^2D)$, $3p^5 3d^4(^2D)$,
 $3p^5 3d^3 4s_1(^2D)$, $3p^5 3d^3 4d_2(^2D)$ konfigürasyonlarının bir lineer
karışımıdır. Bu halin toplam enerjisinin minimizasyonundan
 $3p^5 3d^2(^3F) 4s^2(^2D)$ rezonans hali için elde ettiğimiz toplam enerji
 $E_T = -758.231513847$ a.u. dır. Rezonans pozisyonu 41.726 eV. dur.

$3p^5 3d^2(^1D) 4s^2(^2D)$ için oluşturduğumuz çok konfigürasyonlu hal
 $3p^5 3d^2(^1D) 4s^2(^2D)$, $3p^5 3d^2(^3P) 4s^2(^2D)$, $3p^5 3d^2(^3F) 4s^2(^2D)$,
 $3p^5 3d^4(^2D)$, $3p^5 3d^3 4s(^2D)$, $3p^5 3d^2 4p^2(^2D)$, $3p^5 3d^2 4d^2(^2D)$,
 $3p^5 3d^2 5s^2(^2D)$, $3p^5 3d^3 4d(^2D)$ konfigürasyonlarının bir lineer
karışımıdır. Bu halin toplam enerjisinin minimizasyonundan
 $3p^5 3d^2(^1D) 4s^2(^2D)$ rezonans hali için elde ettiğimiz toplam enerji
 $E_T = -758.683271252$ a.u dır. Rezonans pozisyonu 29.433 eV. dur.

$3p^5 3d^2(^3P) 4s^2(^2D)$ için oluşturduğumuz çok konfigürasyonlu hal
 $3p^5 3d^2(^3P) 4s^2(^2D)$, $3p^5 3d^2(^1D) 4s^2(^2D)$, $3p^5 3d^2(^3F) 4s^2(^2D)$,
 $3p^5 3d^4(^2D)$, $3p^5 3d^3 4s(^2D)$, $3p^5 3d^2 4p^2(^2D)$, $3p^5 3d^2 4d^2(^2D)$,
 $3p^5 3d^2 5s^2(^2D)$, $3p^5 3d^3 4d(^2D)$ konfigürasyonlarının bir lineer
karışımıdır. Bu halin toplam enerjisinin minimizasyonundan
 $3p^5 3d^2(^3P) 4s^2(^2D)$ rezonans hali için elde ettiğimiz toplam enerji
 $E_T = -758.521475612$ a.u dır. Rezonans pozisyonu 33.836 eV. dur.

Benzer şekilde LS simetrisi (2P) olan $3p^5 3d^2(^1D) 4s^2(^2P)$ için
oluşturduğumuz çok konfigürasyonlu hal ise $3p^5 3d^2(^1D) 4s^2(^2P)$,
 $3p^5 3d^4(^2P)$, $3p^5 3d^3 4s(^2P)$, $3p^5 3d^2 4p^2(^2P)$, $3p^5 3d^2 4d^2(^2P)$,
 $3p^5 3d^2 5s^2(^2P)$, $3p^5 3d^3 4d(^2P)$ konfigürasyonlarının bir lineer

karışımıdır. Bu halin toplam enerjisinin minimizasyonundan $3p^5 3d^2(^1D) 4s^2(^2P)$ rezonans hali için elde ettiğimiz toplam enerji $E_T = - 758.653295837$ a.u dır. Rezonans pozisyonu 30.249 eV. dur.

$3p^5 3d^2(^3P) 4s^2(^2P)$ için oluşturduğumuz çok konfigürasyonlu hal ise $3p^5 3d^2(^3P) 4s^2(^2P)$, $3p^5 3d^2(^3P) 4p^2(^2P)$, $3p^5 3d^2(^3P) 4d^2(^2P)$, $3p^5 3d^2(^3P) 4f^2(^2P)$ ' lerin bir lineer karışımıdır. Bu halin toplam enerjisinin minimizasyonundan $3p^5 3d^2(^3P) 4s^2(^2P)$ rezonans hali için elde ettiğimiz toplam enerji ise $E_T = - 758.252455274$ a.u dır. Rezonans pozisyonu 41.156 eV. dur.

$3p^5 3d^2(^1S) 4s^2(^2P)$ için oluşturduğumuz çok konfigürasyonlu hal ise $3p^5 3d^2(^1S) 4s^2(^2P)$, $3p^5 3d^4(^2P)$, $3p^5 3d^3 4s(^2P)$, $3p^5 3d^2 4p^2(^2P)$, $3p^5 3d^2 4d^2(^2P)$, $3p^5 3d^2 5s^2(^2P)$, $3p^5 3d^3 4d_1(^2P)$ ' lerin bir lineer karışımıdır. Bu halin toplam enerjisinin minimizasyonundan $3p^5 3d^2(^1S) 4s^2(^2P)$ rezonans hali için elde ettiğimiz toplam enerji ise $E_T = - 758.483848673$ a.u dır. Rezonans pozisyonu 34.8599 eV. dur.

Herhangi bir kanala ait eşik enerjisi için en uygun teorik yöntem atomun bu kanal için uygun iyonik halinin toplam enerjisini taban toplam enerjisinden çıkararak elde edebiliriz. Scandium atomunun 3p, 3d ve 4s elektronlarının atomdan kopması sonucu oluşan iyonik haller $3p^6 3d 4s(^1D)$, $3p^6 3d 4s(^3D)$, $3p^6 4s^2(^1S)$, $3p^5 3d 4s^2(^1P)$, $3p^5 3d 4s^2(^1D)$, $3p^5 3d 4s^2(^1F)$, $3p^5 3d 4s^2(^3P)$, $3p^5 3d 4s^2(^3D)$, $3p^5 3d 4s^2(^3F)$ den ibarettir. Bu hallerin her biri için uygun çok konfigürasyonlu haller oluşturduk.

Bu çok konfigürasyonlu hallerin oluşturulmasında göz önüne aldığımız uyarılmış tek elektron konfigürasyonları ilk iki iyonik hal için ortaktır ve $3p^6 3d 4s^2(^1D)$, $3p^6 3d_1(^1D)$, $3p^6 4s^2(^1D)$ $3p^6 4d 5s(^1D)$ konfigürasyonlarının bir lineer karışımıdır. Bu halin toplam enerjisinin minimizasyonundan elde ettiğimiz toplam enerji ise sırasıyla $E_T(...3p^6 3d 4s(^1D)) = - 759.520590334$ a.u. ve $E_T(...3p^6 3d 4s(^3D)) = - 759.540465433$ a.u. dır. Rezonans pozisyonu ise sırayla 6.648 eV ve 6.108 eV dur. $3p^6 4s^2(^1S)$, iyonik hali için oluşturduğumuz çok konfigürasyonlu hal ise $3p^6 4s^2(^1S)$, $3p^6 4p^2(^1S)$, $3p^6 4d^2(^1S)$, $3p^6 4f^2(^1S)$, $3p^6 5s^2(^1S)$, $3p^6 3d^2(^1S)$, $3p^6 5p^2(^1S)$, $3p^6 5d^2(^1S)$, $3p^6 5f^2(^1S)$ lerin bir lineer karışımıdır ve toplam enerji $E_T = - 759.497120277$ a.u. dır. Rezonans pozisyonu ise 7.289 eV dur. 3p elektronunun atomdan kopması sonucu oluşan her bir altı iyonik hal için oluşturduğumuz çok hal konfigürasyonları 1P , 1D , 1F , 3P , 3D , 3F için $3p^5 3d 4s^2$, $3p^5 3d 4p^2$, $3p^5 3d 4d^2$, $3p^5 3d 4f^2$, $3p^5 3d_1^2 4s$, $3p^5 3d_1^2 4d$, $3p^5 3d_2^3$ lerin bir lineer karışımıdır. Minimizasyondan elde edilen toplam enerjiler ve rezonans pozisyonları sırasıyla:

$$E_T(...3p^5 3d 4s^2(^1P)) = - 757.935838261 \text{ a.u, } 49.772 \text{ eV}$$

$$E_T(...3p^5 3d 4s^2(^1D)) = - 758.288057824 \text{ a.u, } 40.1877 \text{ eV}$$

$$E_T(...3p^5 3d 4s^2(^1F)) = - 758.281195194 \text{ a.u, } 40.376 \text{ eV}$$

$$E_T(...3p^5 3d 4s^2(^3F)) = - 758.376927354 \text{ a.u, } 37.7694 \text{ eV}$$

$$E_T(...3p^5 3d 4s^2(^3D)) = - 758.28816216 \text{ a.u, } 40.1848 \text{ eV}$$

$$E_T(...3p^5 3d 4s^2(^3P)) = - 758.427336283 \text{ a.u, } 36.39977 \text{ eV}$$

dur.

Tablo I : Son hal LS simetrisi 2F olan kanalları için eşik enerjileri. Bu enerjiler hem taban hali için hemde uygun iyonik haller için yapılan CI hesaplarından elde edilmiştir.

T A B L O I	
Fotoiyonlaşma kanalları	Eşik Enerjisi
$3p^6 3d 4s^2(^2D) \rightarrow 3p^6 3d 4s(^1D) kp(^2F)$	-.2443245
$\rightarrow 3p^6 3d 4s(^3D) kp(^2F)$	-.2244494
$\rightarrow 3p^6 4s^2(^1S) kf(^2F)$	-.2678545
$\rightarrow 3p^5 3d(^1F) 4s^2 kd(^2F)$	-1.4837796
$\rightarrow 3p^5 3d(^1D) 4s^2 kd(^2F)$	-1.4768570
$\rightarrow 3p^5 3d(^1P) 4s^2 kd(^2F)$	-1.8290766
$\rightarrow 3p^5 3d(^3F) 4s^2 kd(^2F)$	-1.3879874
$\rightarrow 3p^5 3d(^3D) 4s^2 kd(^2F)$	-1.4767526
$\rightarrow 3p^5 3d(^3P) 4s^2 kd(^2F)$	-1.3375785
$\rightarrow 3p^5 3d(^1F) 4s^2 ks(^2F)$	-1.8290766
$\rightarrow 3p^5 3d(^3F) 4s^2 ks(^2F)$	-1.3375786
$\rightarrow 3p^5 3d^2(^1D) 4s^2(^2F)$	-1.4813257
$\rightarrow 3p^5 3d^2(^3F) 4s^2(^2F)$	-1.7596897
$\rightarrow 3p^5 3d^2(^1G) 4s^2(^2F)$	-1.4313740

Tablo II :Tedirgi hesaplarımızda kullandığımız uyarılmış bağlı orbitallerin HF-bağlanma enerjileri. Bu tabloda n esas kuantum sayısı her açısai momentum için $4 \leq n \leq 14$ arasında değışen tam sayıdır.

T A B L O II

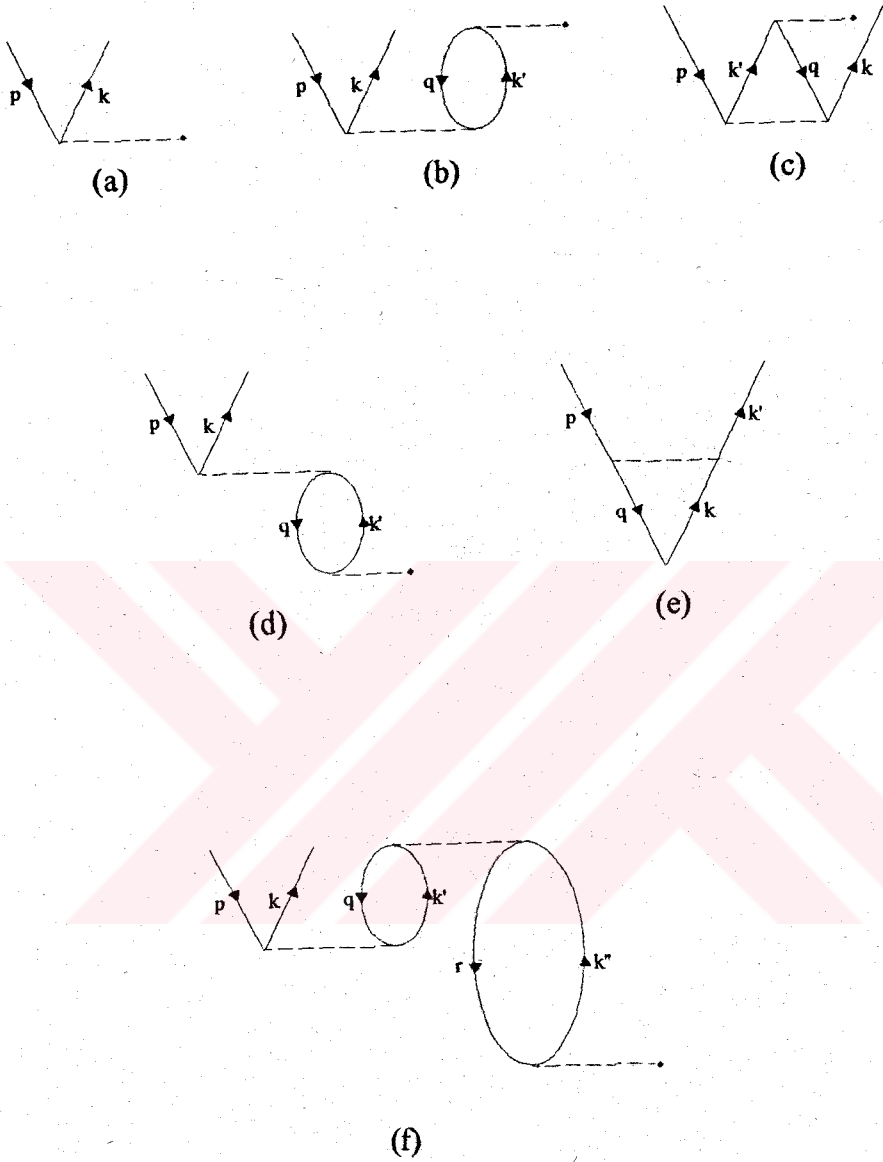
E_{ns}	E_{np}	E_{nd}	E_{nf}
-.1013024	-.0895650	-.0561139	-.0315082
-.0441735	-.0466283	-.0312457	-.0201972
-.0259372	-.0276423	-.0199471	-.0140235
-.0171369	-.0181746	-.0138433	-.0102967
-.0121793	-.0128360	-.0101700	-.0078781
-.0091046	-.0095414	-.0077876	-.0062208
-.0070649	-.0073685	-.0061546	-.0050362
-.0056421	-.0058611	-.0049866	-.0041603
-.0046101	-.0047729	-.0041223	-.0034946
-.0038377	-.0039620	-.0034650	-.0029768

Tablo III :Son hal LS simetrisi 2P olan kanalları için eşik enerjileri

T A B L O III	
Fotoiyonlaşma kanalları	Eşik Enerjisi
$3p^6 3d4s^2(^2D) \rightarrow 3p^6 3d4s(^1D)kp(^2P)$	-.2443245
$\rightarrow 3p^6 3d4s(^3D)kp(^2P)$	-.2244494
$\rightarrow 3p^6 4s^2(^1S)kp(^2P)$	-.2678545
$\rightarrow 3p^5 3d(^1F)4s^2kd(^2P)$	-1.4837796
$\rightarrow 3p^5 3d(^1D)4s^2kd(^2P)$	-1.4768570
$\rightarrow 3p^5 3d(^1P)4s^2kd(^2P)$	-1.8290766
$\rightarrow 3p^5 3d(^3F)4s^2kd(^2P)$	-1.3879874
$\rightarrow 3p^5 3d(^3D)4s^2kd(^2P)$	-1.4767526
$\rightarrow 3p^5 3d(^3P)4s^2kd(^2P)$	-1.3375785
$\rightarrow 3p^5 3d(^1P)4s^2ks(^2P)$	-1.8290766
$\rightarrow 3p^5 3d(^3P)4s^2ks(^2P)$	-1.3375786
$\rightarrow 3p^5 3d^2(^1S)4s^2(^2P)$	-1.6277874
$\rightarrow 3p^5 3d^2(^3P)4s^2(^2P)$	-1.8553145
$\rightarrow 3p^5 3d^2(^1D)4s^2(^2P)$	-1.4532593

Tablo IV :Son hal LS simetrisi 2D olan kanalları için eşik enerjileri

T A B L O IV	
Fotoiyonlaşma kanalları	Eşik Enerjisi
$3p^6 3d 4s^2(^2D) \rightarrow 3p^6 3d 4s(^1D) kp(^2D)$	-.2443245
$\rightarrow 3p^6 3d 4s(^3D) kp(^2D)$	-.2244494
$\rightarrow 3p^5 3d(^1F) 4s^2 kd(^2D)$	-1.4837796
$\rightarrow 3p^5 3d(^1D) 4s^2 kd(^2D)$	-1.4768570
$\rightarrow 3p^5 3d(^1P) 4s^2 kd(^2D)$	-1.8290766
$\rightarrow 3p^5 3d(^3F) 4s^2 kd(^2D)$	-1.3879875
$\rightarrow 3p^5 3d(^3D) 4s^2 kd(^2D)$	-1.4767526
$\rightarrow 3p^5 3d(^3P) 4s^2 kd(^2D)$	-1.3375785
$\rightarrow 3p^5 3d(^1P) 4s^2 ks(^2D)$	-1.4768570
$\rightarrow 3p^5 3d(^3P) 4s^2 ks(^2D)$	-1.4767527
$\rightarrow 3p^5 3d^2(^1D) 4s^2(^2D)$	-1.5871519
$\rightarrow 3p^5 3d^2(^3P) 4s^2(^2D)$	-1.4253562
$\rightarrow 3p^5 3d^2(^3F) 4s^2(^2D)$	-1.8771136



(a) En düşük mertebeli HF dipol matris elemanı (b) 1. mertebeden doğrudan etkileşmeli taban hal korolasyon grafiği (c) 1. mertebeden değiştokuş etkileşmeli taban hal korolasyon grafiği (d) 1. mertebeden doğrudan etkileşmeli son hal korolasyon grafiği (e) 1. mertebeden değiştokuş etkileşmeli son hal korolasyon grafiği (f) ikinci mertebeden keyfi faz korolasyon grafiği.

ŞEKİL 1

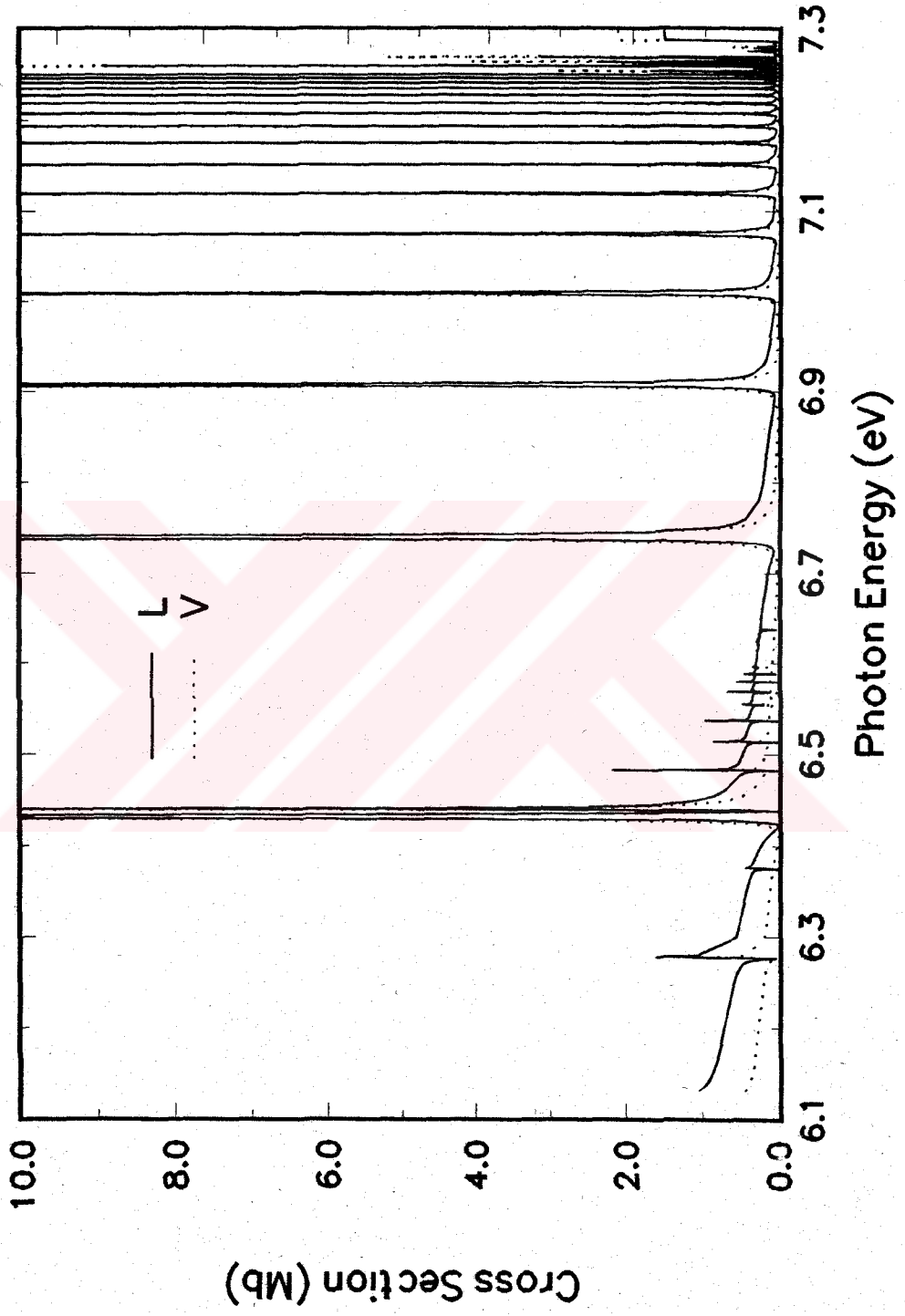
$$\begin{array}{c} \nearrow p \\ \searrow k \\ \hline \end{array} = \begin{array}{c} \nearrow p \\ \searrow k \\ \hline \bullet \end{array} + \begin{array}{c} \nearrow p \\ \searrow k \\ \hline \text{---} \end{array} + \begin{array}{c} \nearrow p \\ \searrow k \\ \hline \text{---} \end{array} + \begin{array}{c} \nearrow p \\ \searrow k \\ \hline \text{---} \end{array} + \begin{array}{c} \nearrow p \\ \searrow k \\ \hline \text{---} \end{array}$$

$$\begin{array}{c} \nearrow q \\ \searrow k \\ \hline \end{array} = \begin{array}{c} \nearrow q \\ \searrow k \\ \hline \bullet \end{array} + \begin{array}{c} \nearrow q \\ \searrow k \\ \hline \text{---} \end{array} + \begin{array}{c} \nearrow q \\ \searrow k \\ \hline \text{---} \end{array} + \begin{array}{c} \nearrow q \\ \searrow k \\ \hline \text{---} \end{array} + \begin{array}{c} \nearrow q \\ \searrow k \\ \hline \text{---} \end{array}$$

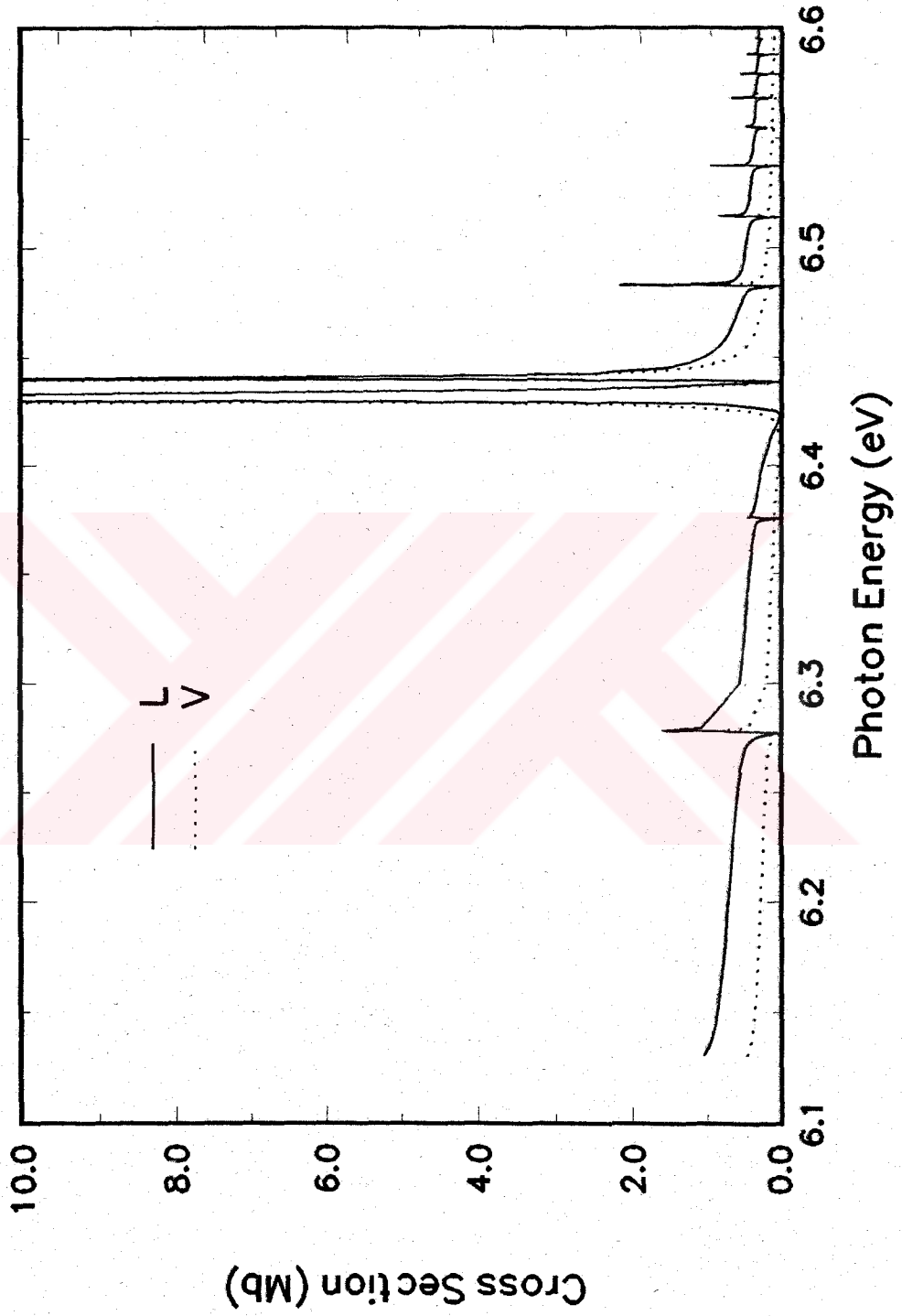
$$\begin{array}{c} \nearrow r \\ \searrow k \\ \hline \end{array} = \begin{array}{c} \nearrow r \\ \searrow k \\ \hline \bullet \end{array} + \begin{array}{c} \nearrow r \\ \searrow k \\ \hline \text{---} \end{array} + \begin{array}{c} \nearrow r \\ \searrow k \\ \hline \text{---} \end{array} + \begin{array}{c} \nearrow r \\ \searrow k \\ \hline \text{---} \end{array} + \begin{array}{c} \nearrow r \\ \searrow k \\ \hline \text{---} \end{array}$$

Şekil 2

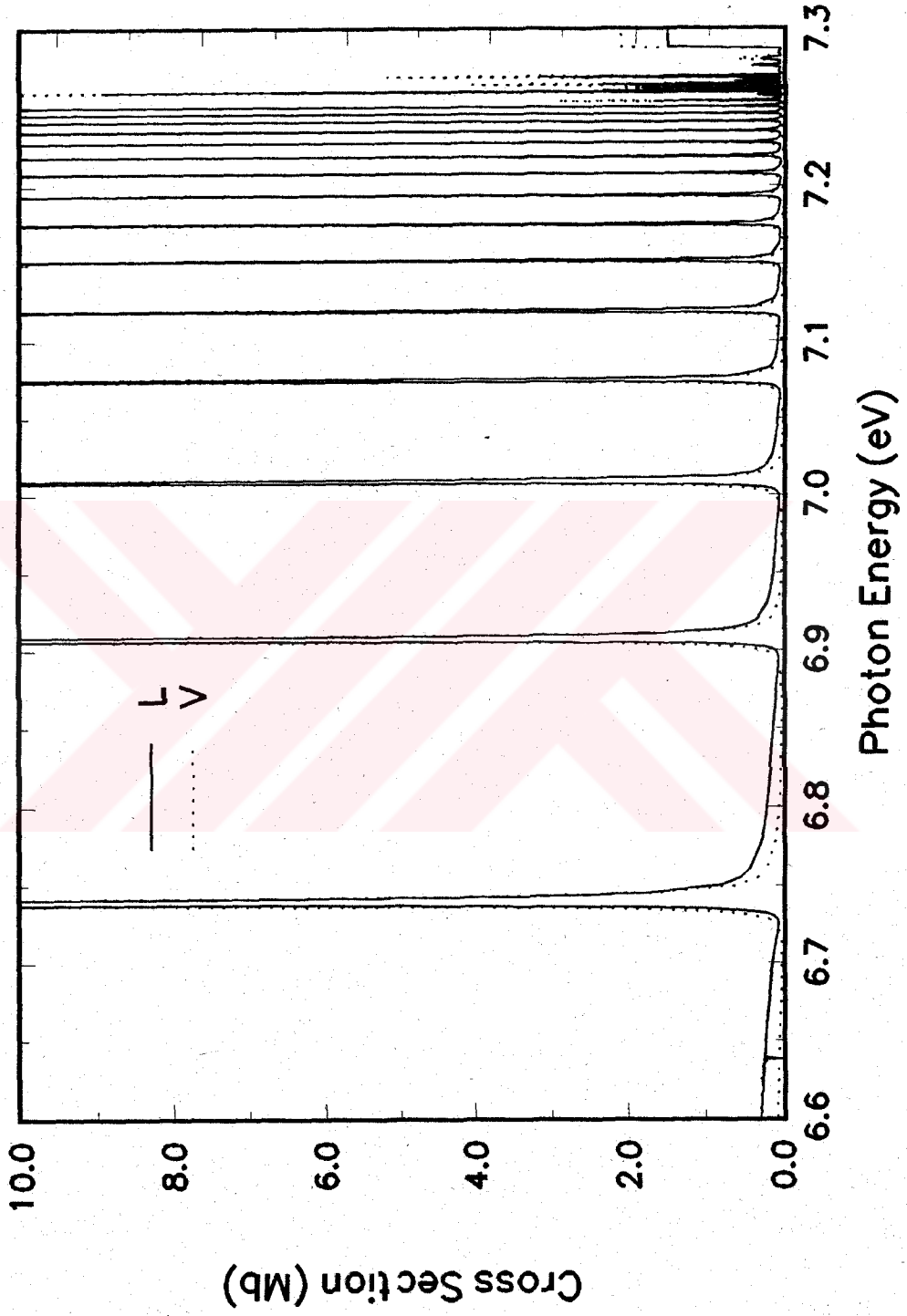
3p63d4s2 --> Total 2F Cross Section



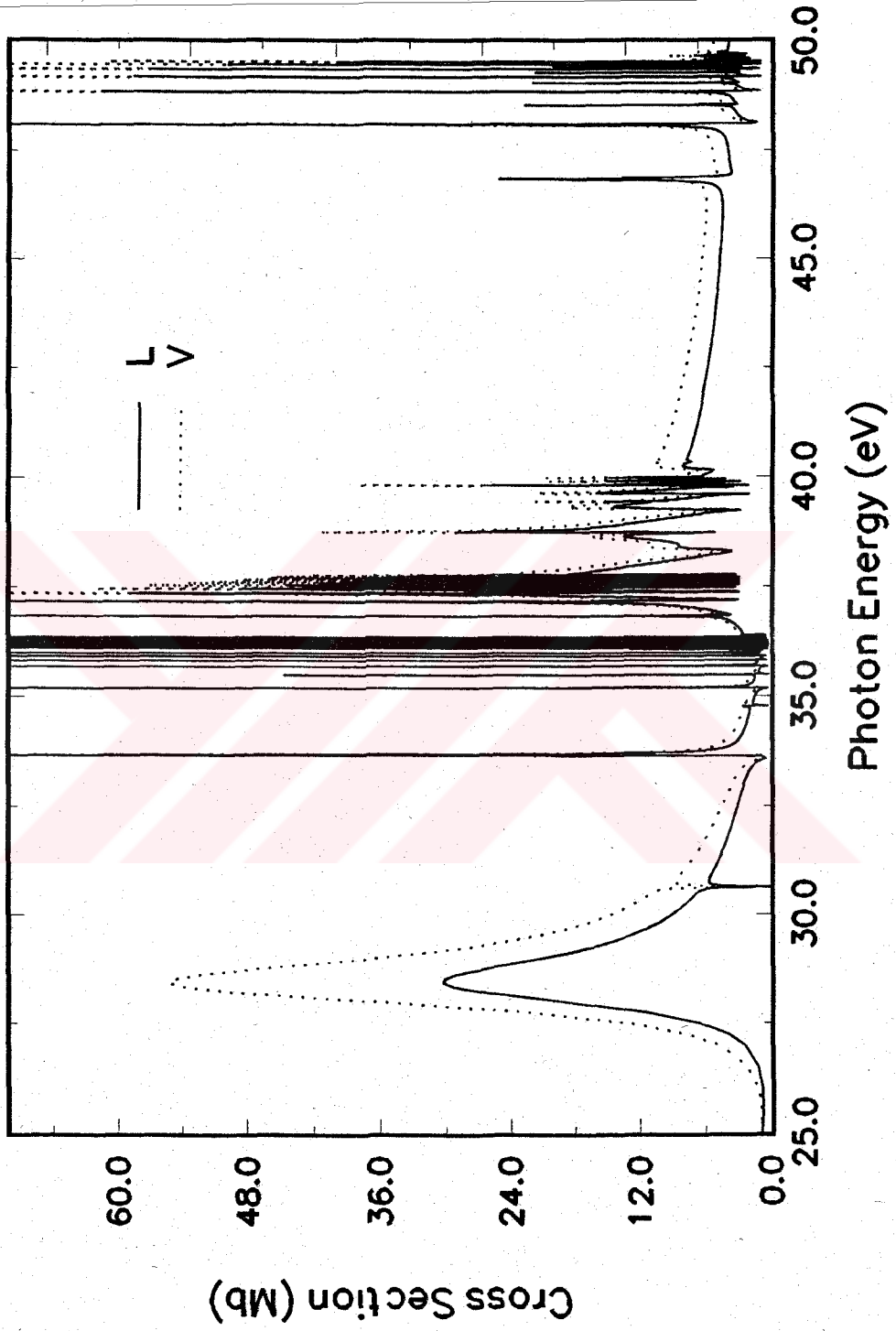
3p63d4s2--> Total 2F Cross Section



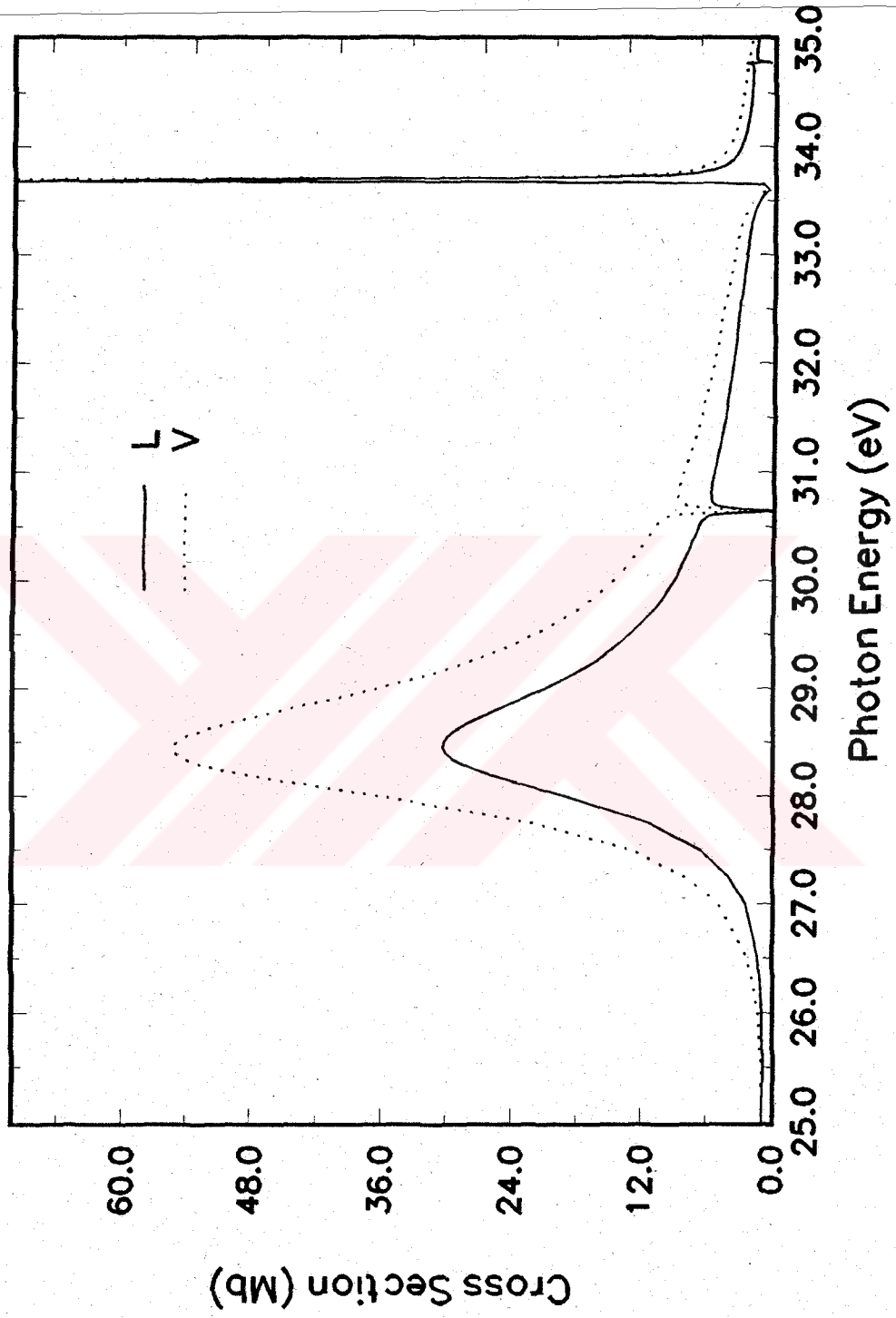
3p63d4s2 --> Total 2F Cross Section



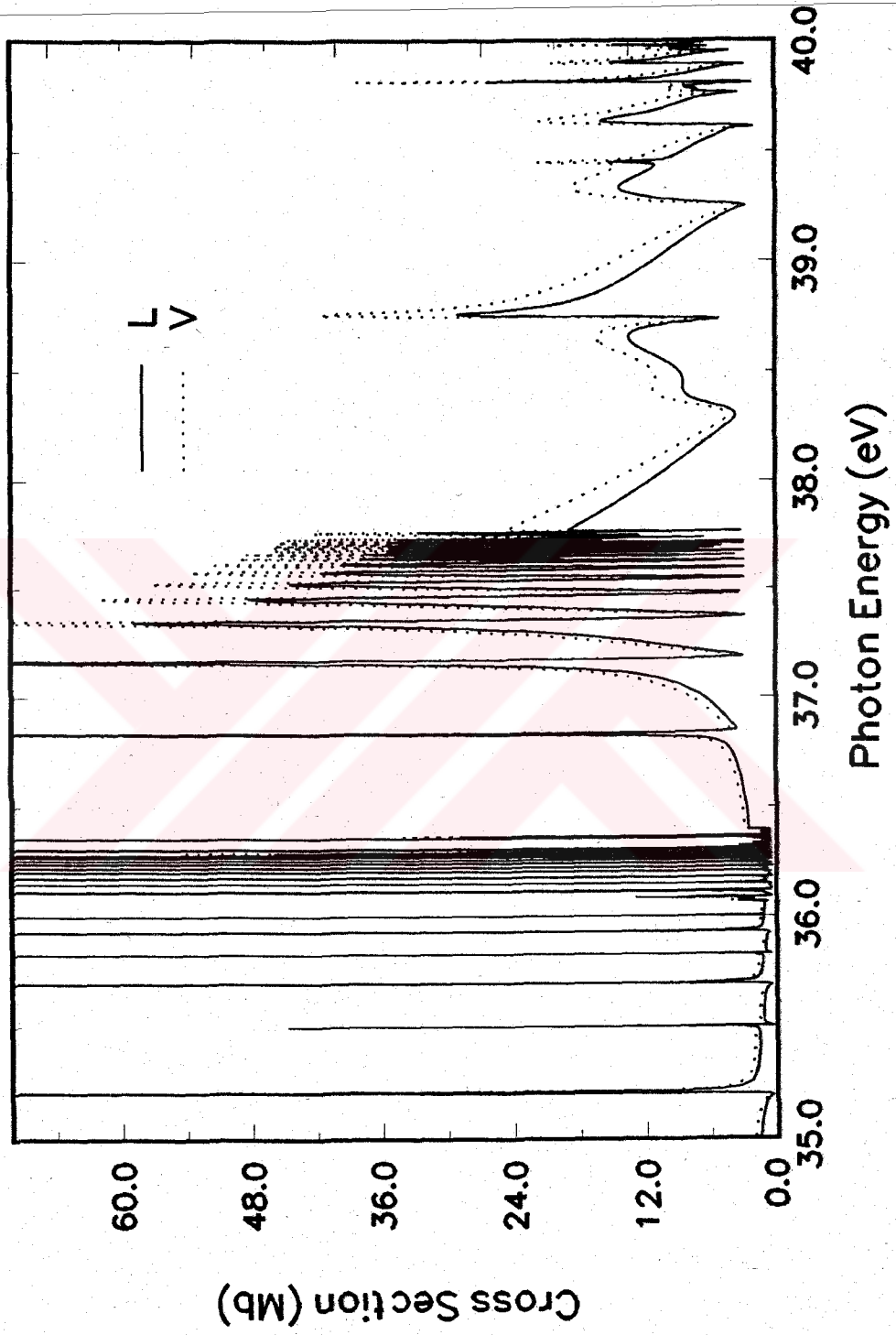
3p63d4s2 --> Total 2F Cross Section



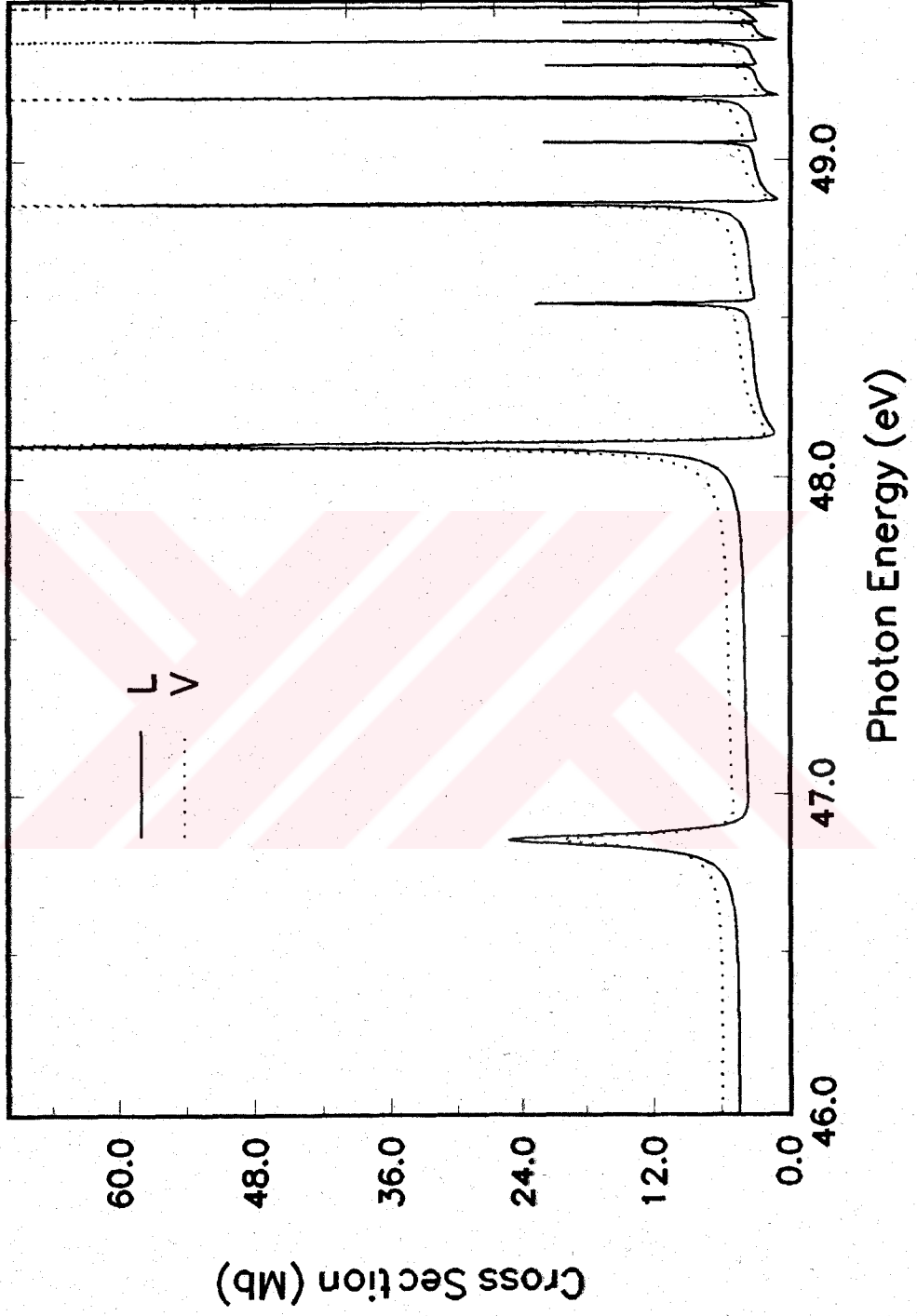
3p63d4s2--> Total 2F Cross Section



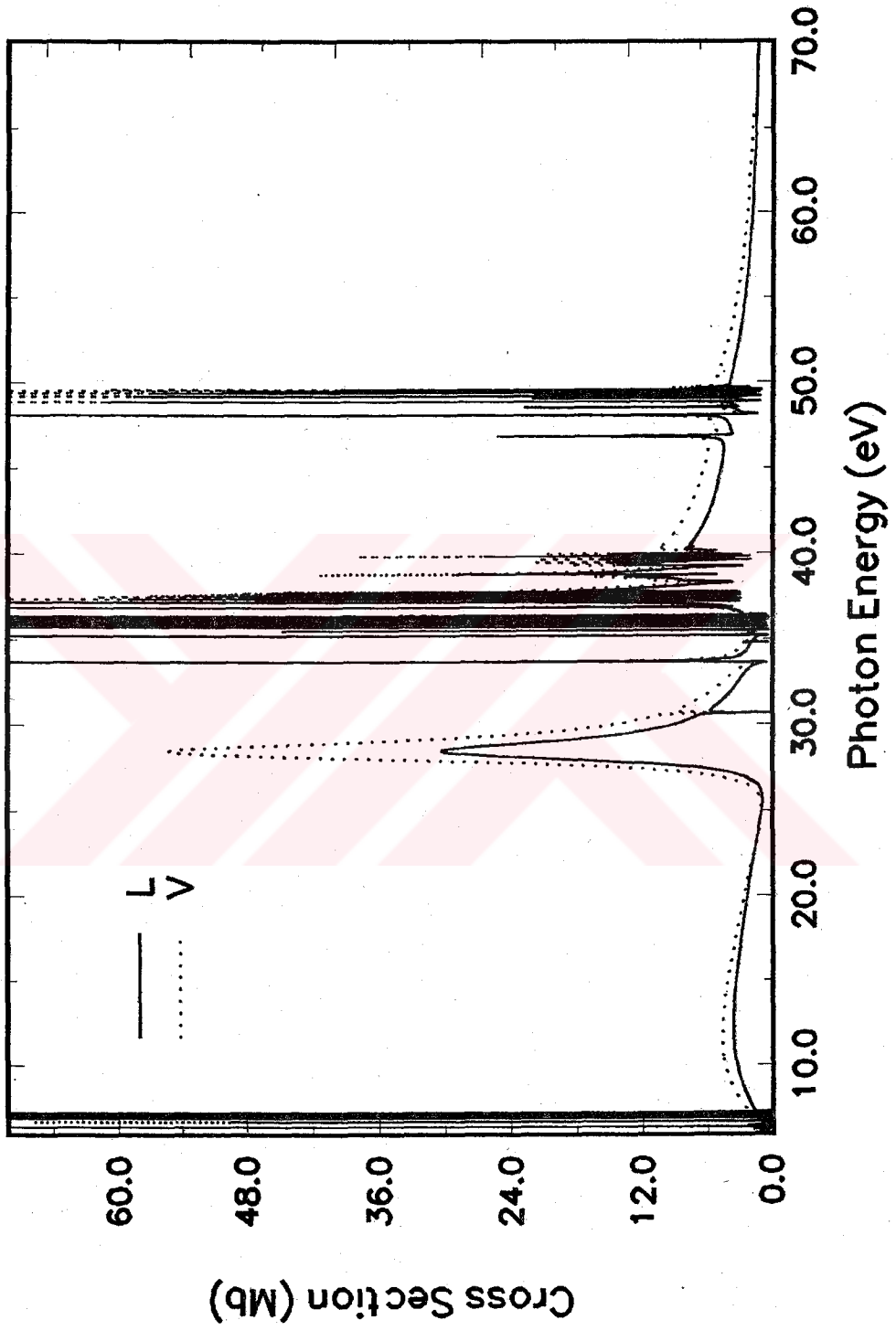
3p63d4s2--> Total 2F Cross Section



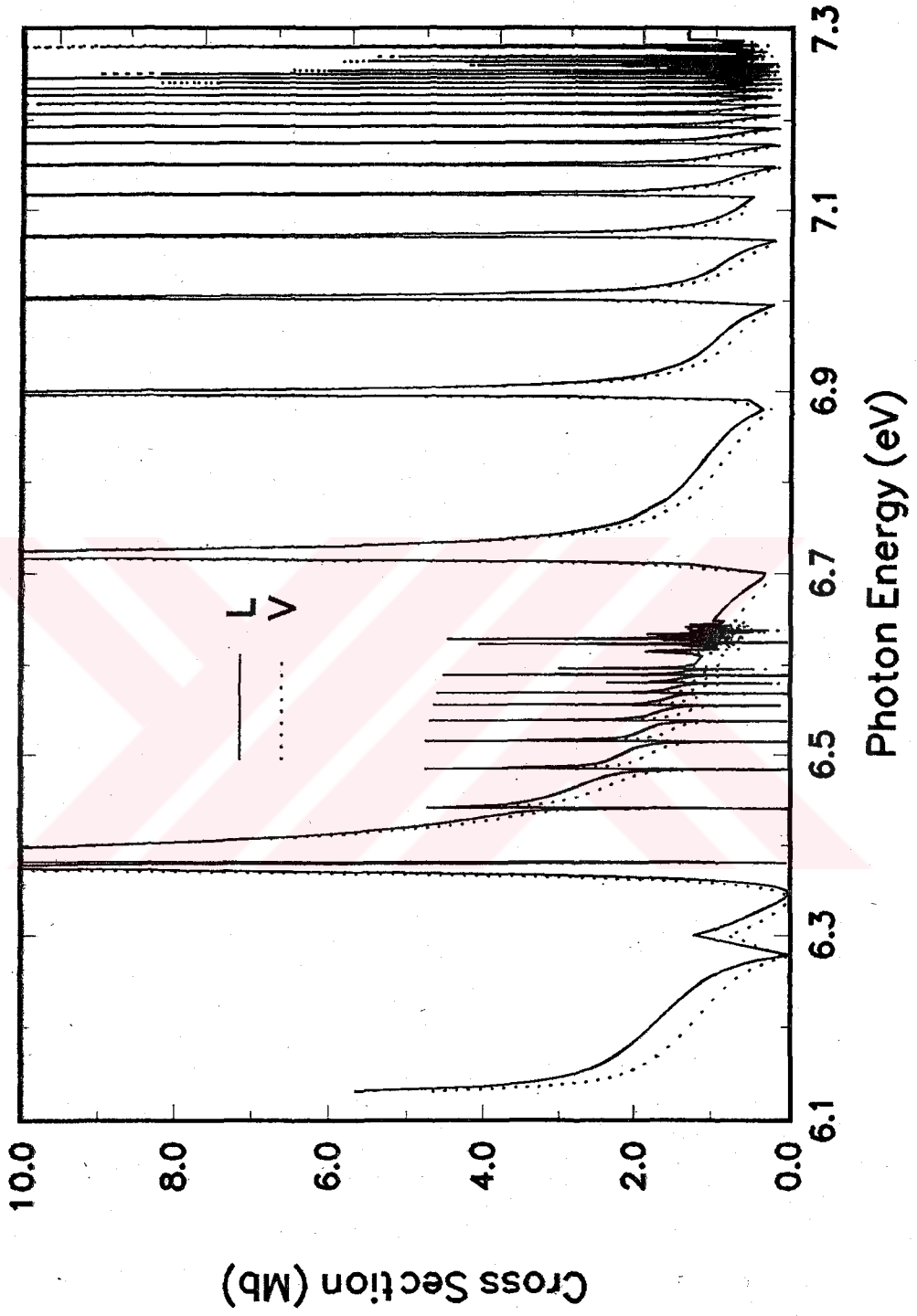
3p63d4s2-->Total 2F Cross Section



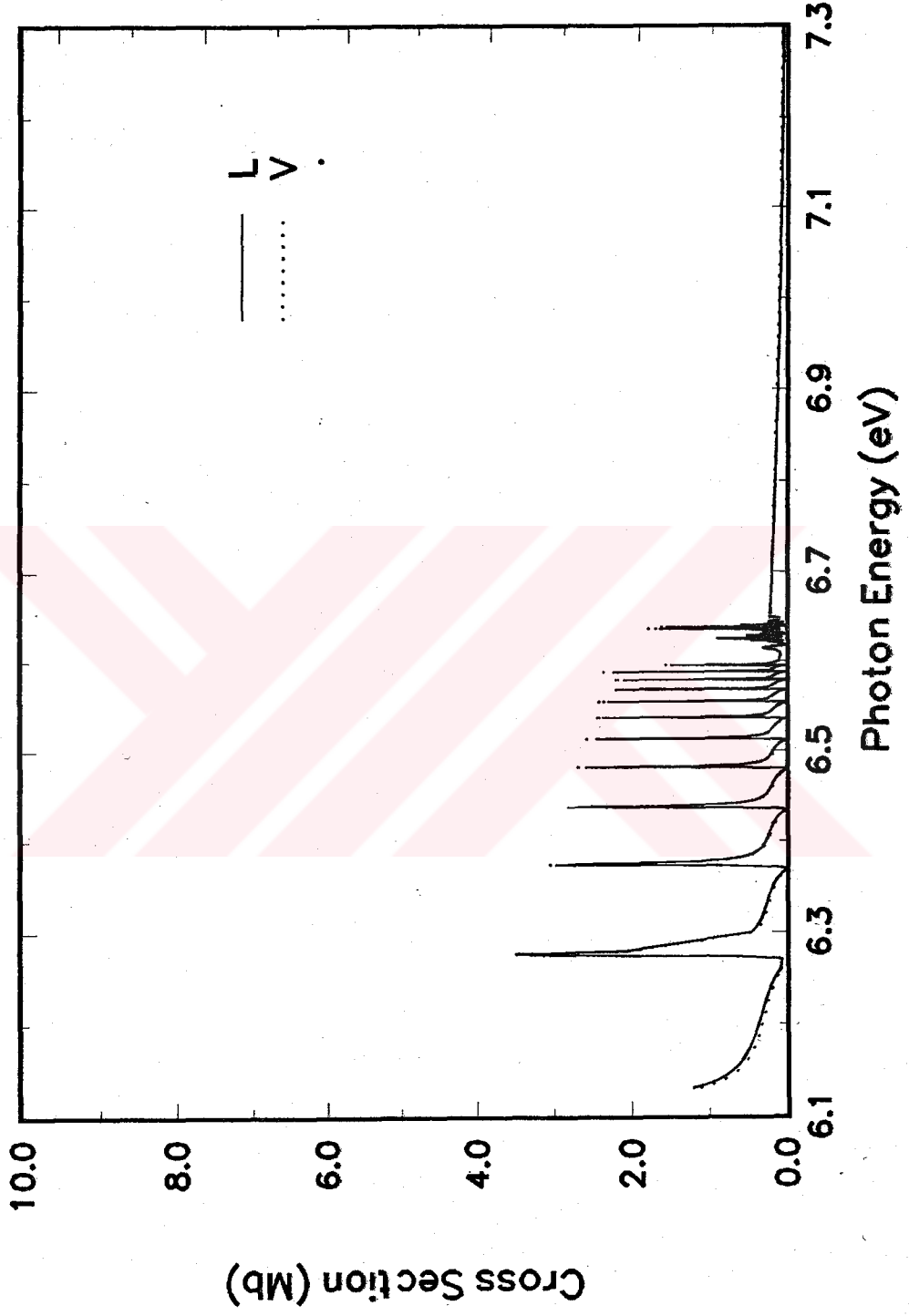
3p63d4s2 --> Total 2F Cross Section



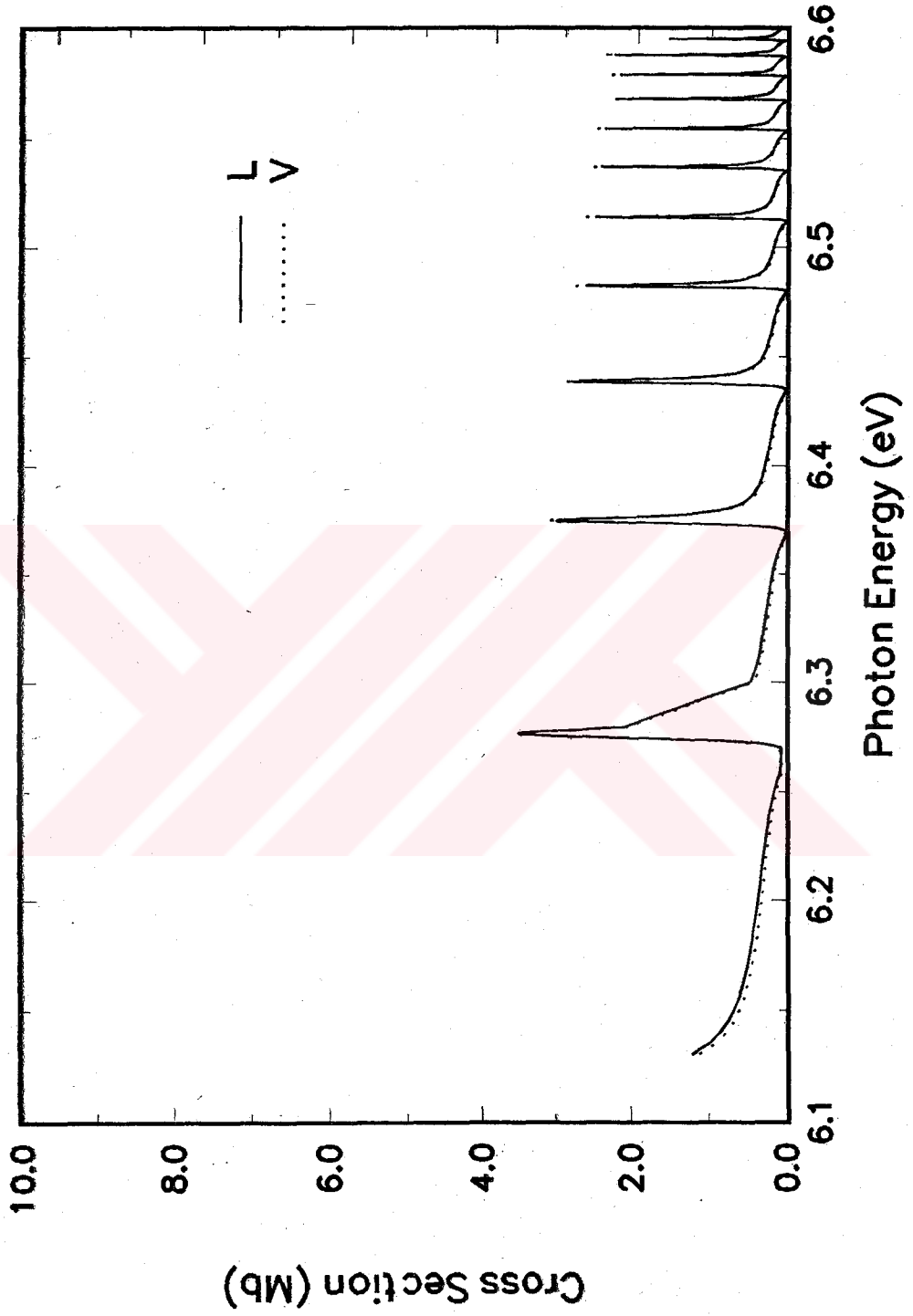
3p63d4s2---> Total 2P Cross Section



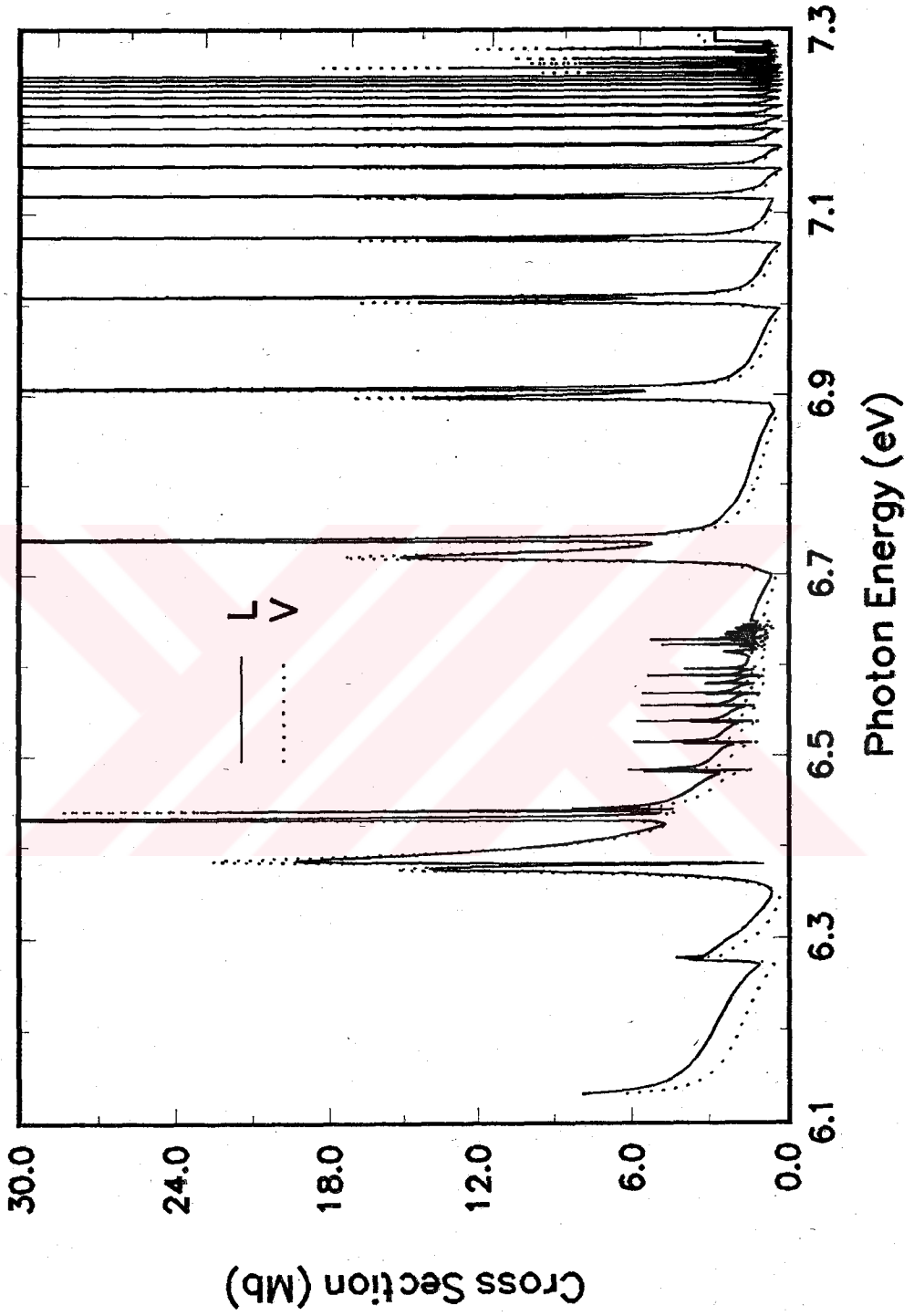
3p63d4s2--> Total 2D Cross Section



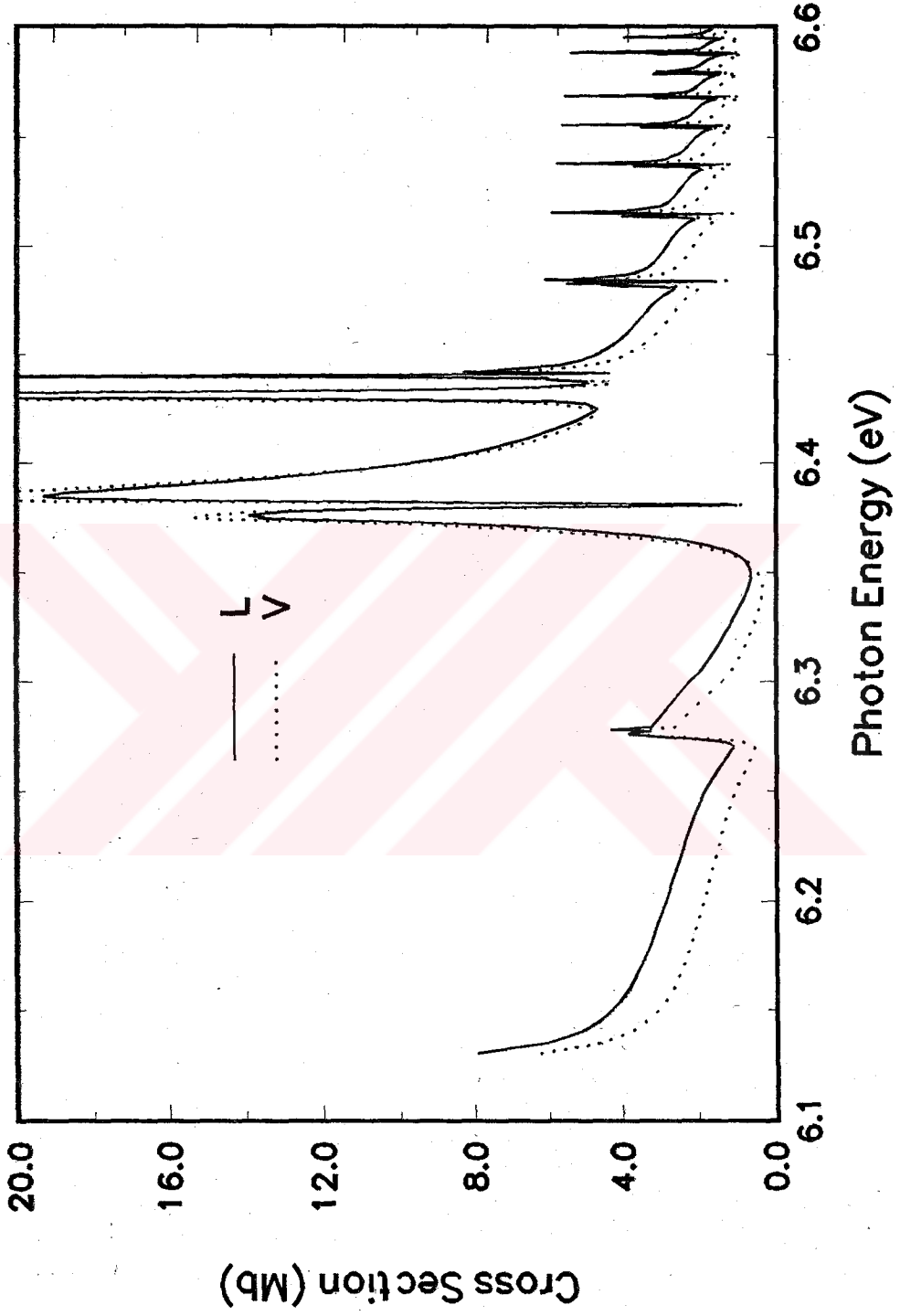
3p63d4s2--> Total 2D Cross Section



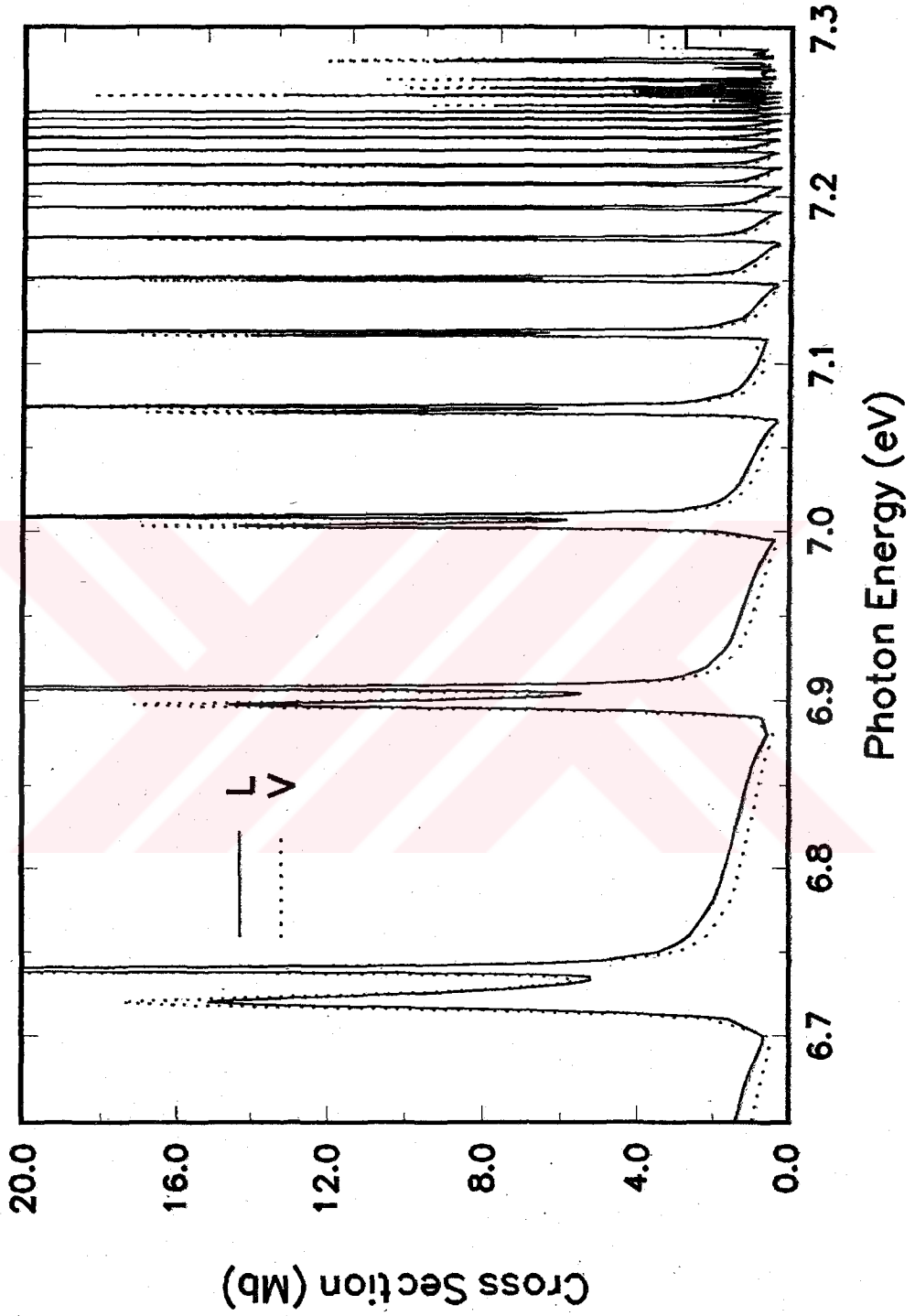
$3p^63d4s^2 \rightarrow \text{Total } (2P + 2D + 2F) \text{ Cross Section}$



$3p63d4s^2 \rightarrow \text{Total } (2P + 2D + 2F) \text{ Cross Section}$



$3p^63d4s^2 \rightarrow \text{Total } (2P + 2D + 2F) \text{ Cross Section}$



KAYNAKLAR

- 1-Slater J.C.(1960). "Quantum Theory of atomic Structure"
(McGraw-Hill New York).
- 2-Jackson, J.D.(1975). "Classical Electrodynamics" 2nd.ed
(Wiley, New York).
- 3-Lindgren I. and Morrison J. "Atomic Many Body Theory".
(Springer-Verlag, New York (1982)).
- 4-Froese-Fischer, C.(1973). "The Hartree-Fock Method for
Atoms." (Wiley, New York).
- 5-Hartree D.R.(1975). "The Calculation of Atomic Structures."
(Wiley, New York).
- 6-Messiah, A. "Quantum Mechanics."
(North-Holland Amsterdam (1961)).
- 7-Froese-Fischer, C. (1973). J. Comput. Phys. 13, 502, 1977.
- 8-Thouless. D.J. (1972). "The Quantum Mechanics of Many-Body
Systems". (Academic, New York (1972)).
- 9-U.Fano and J.W. Cooper, Rev. Mod. Phys. 40, 441 (1968).
- 10-Fetter A.L. and Walecka J.D. "Quantum Theory of Many-
Particle Systems". (McGraw-Hill, New York (1971)).
- 11-Condon, E.U. Shortly, G.H. (1935). "The Theory of Atomic
Spectra ". (Cambridge University Press, Cambridge).
- 12-H.J. Silverstone and M.L.Yin.J. Chem.Phys. 49, 2026 (1968).
- 13-S. Huzinaga and C.Arnaud, Phys.Rev. A 20, 1285 (1970).
- 14-A.F. Starace, Theory of Atomic Photoionization in
Corpuscles and Radiation in Matter. I. (1982).

- 15-K.A Brueckner, Phys. Rev. 97, 1353 (1955)
- 16-K.A Brueckner, " The Many Body Problem".
- 17-Kelly H.P., In Photoionization and Other Probes of Many Electron Interactions, edited by F. Walleamier (Plenum New York (1976)).
- 18-Fano U. and Cooper J.W. Spectral Distribution of Atomic Oscillator Strenghts. (Modern Phys. Rev. Vol.40, No. 3,441-507, (1968)).
- 19-Bethe H.A and Salpeter E.E. Quantum Mechanics of One and Two Electron Atoms. (Plenum Pub., Newyork (1977)).
- 20-Brown E.R., Carter S.L. and Kelly H.P., Phys Rev. A.16, 1525 (1977).
- 21-Kelly H.P. and Altun Z., in Giant Resonance in Atoms, Molecules, and Solids, Vol. 151 of NATO Advanced Study Institute, Ser'es B: Physics edited by J.P. Connerade (Plenum, Yew York, (1986)).
- 22-Carter S.L. and Kelly H.P., Phys Rev. A. 24, 170, (1981).
- 23-Zhi-Ding Qian, Steven L Carter, and Hugh P. Kelly , Phys Rev. A.33 1751 (1986).
- 24-James J. Boyle, Zikri Altun, Hugh P. Kelly Phys. Rev. A 47 p 4811-4830 (1993)
- 25-Zikri Altun J. Phys.B 25 p 2279 (1992)