

19534

T.C.
Marmara Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Fizik Eğitimi

KÜKÜRT ATOMUNUN HARTREE-FOCK TESİR KESİTLERİ

(Yüksek Lisans Tezi)

Asiye TOPYÜREK

İstanbul - 1991

T.C. YÜKSEKÖĞRETİM KURULU
DOKÜMANTASYON MERKEZİ

TEŞEKKÜR

Bu Hans-usti tezinin konusunu ortaya koyan ve bu tezi hazırlama suresince her türlü yardımı esirgemeyen sayın hocam Doç. Dr. Zikri ALTUN'a sonsuz teşekkür ederim.

Ayrıca bu çalışmanın büyük bir kısmını gerçekleştirdiğim Virginia Üniversitesi Fizik Bölümü öğretim uyelerinden Prof.Dr. H.P.Kelly'e ve Kimya Bölümü öğretim uyelerinden Prof. Dr. Carl Trindle' a bölümlerinin imkanlarından yararlanmama fırsat verdikleri için teşekkür ederim.

Asiye TOPYÜREK

Temmuz 1991, İstanbul

SUMMARY

In this work we have studied the partial photoionization cross-sections of valance and subvalance shells of atomic sulfur using many-body perturbation theory.

We have first calculated the total energy of the ground state in LS-coupling. Then we have required this energy to be stationary with respect to small variations in electronic orbitals. Thus we took the variation of the total energy with respect to the electron orbitals. By this we obtained integro-differential equations for the radial parts of the electron spin orbitals. These Hartree-Fock equations were solved self-consistently and used in the construction of the Slater determinant for the ground state of the atom.

Later we also solved appropriate Hartree-Fock equations for photoelectrons from various subshells.

We then applied dipol selection rule to construct final state Slater determinants with proper symmetry. We have calculated 2s, 2p, 3s and 3p partial photoionization cross sections by using the initial and final state Slater determinants.

Result were obtained in both lenght and velocity gauges. This agreement between them is used as a check for our calculations.

ÖZET

Bu tezin konusu açık kabuklu kükürt atomunun valans ve valans altı kabuklarının kısmi tesir kesitlerinin Çok-Cisim Tedirgi yöntemiyle hesap edilmesidir.

Bu hesaplamaları yapmak için önce atomun taban seviyesinin toplam enerjisini LS-kuplajında hesap ettik. Sonra bu enerjinin atomik tek-elektron orbitallerinde meydana gelebilecek küçük değişimlere göre kararlı olmasını istedik. Dolayısıyla, bu enerjinin orbitallere göre varyasyonunu alıp, her bir elektron orbitalinin gerçekleştirilmesi gerekli integrodifferansiyel denklemi elde ettik. Elde edilen Hartree-Fock denklemlerini çözüp, atomun taban seviyesini temsil eden Slater determinantını oluşturduk. Daha sonra atomun çeşitli kabuklarından fotoiyonlaşan elektronları temsil eden orbitalleri bulmak için, yine varyasyon prensibini kullanarak, gerekli HF denklemlerini elde ettik. Bu denklemleri çözdükten sonra, dipol seçim kuralıyla taban seviyesinden atomun geçebileceği son hal Slater determinantlarını oluşturduk. Böylece elde edilen taban ve son hal Slater determinantlarını kullanarak, kükürt atomunun 2s, 2p, 3s ve 3p kısmi tesir kesitlerini hesap edip, grafiklerle gösterdik.

Hesaplamaları hem uzunluk hem de hız ayar formülasyonunda yaptık. Bu şekilde iki değişik yoldan elde edilen sonuçlar karşılaştırıldı ve birbirleriyle uyum içinde oldukları görüldü.

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
GİRİŞ	1
BÖLÜM I : ÇOK PARÇACIK PERTURBASYON KURAMI VE BRUECKNER GOLDSTONE GRAFİKLERİ	3
BÖLÜM II : TABAN VE UYARILMIŞ SEVİYELER İÇİN HARTREE-FOCK DENKLEMLERİNİN ELDE EDİLMESİ	24
BÖLÜM III: BAĞLI VE SÜREKLİ UYARILMIŞ ORBITALLERİN HARTREE-FOCK DENKLEMLERİ	33
BÖLÜM IV : SONUÇLAR	36
KAYNAKLAR	66

GİRİŞ

Elektromagnetik alanın atomlarla etkileşmesi çok çeşitli olayların oluşmasına neden olur. Elektromagnetik alandan foton soğuran atom uyarılmış bir seviyeye çıkabileceği gibi tamamıyla da iyonlaşabilir. Atomun bir foton soğurması sonucu bir veya daha fazla elektron kaybetmesi mümkündür. Eğer atom bir elektron kaybederek pozitif yüklü iyon haline geliyor ise bu olaya tek-elektron fotoiyonlaşması diyoruz. Eğer bir foton soğurulması sonucu iki elektron kaybediliyor ise bu olaya iki-elektron iyonlaşması diyoruz. Bu durumda geriye kalan atom iki pozitif yüklü iyon olacaktır. Eğer atomun bir elektronu iyonlaşır ve diğer bir elektronuda bağlı seviyelerden birine uyarılırsa, bu olaya uyarılmalı tek-elektron fotoiyonlaşması diyoruz.

Elektromagnetik alanın, taban seviyesi tek konfigürasyonla temsil edilen bir atomla etkileşmesinin, iki-elektron fotoiyonlaşmasına veya uyarılmalı tek-elektron fotoiyonlaşmasına sebep olması imkansızdır. Dolayısıyla bu tür olayları karakterize eden tesir kesitlerinin en düşük seviyeli hesapları dahi, foton atom ve coulomb etkileşmelerini içeren birinci ve daha yüksek mertedeki tedirgi hesaplarını gerektirir. Biz bu çalışmamızda sadece tek-elektron fotoiyonlaşmasının çok-cisim tedirgi yöntemiyle hesap teknikleriyle ilgilenip bunu kükürt atomuna tabik ettik. Kükürt atomunun açık kabuklu bir atom olduğu hatırlanırsa problemin teorik yönden ne derece zor bir yapıya sahip olduğu tahmin edilebilir.

Belirli bir sıcaklıkta verilen bir gazın foton soğurma katsayısı gazı oluşturan atomların soğurma tesir kesitlerine bağlıdır. Soğurma tesir kesiti atomun taban seviyesinden sürekli bir ortama geçiş olasılığı cinsinden ifade edilebilir. Bu da boyutu alan boyutu olan bir büyüklüktür. Tesir kesitini atomun önünde kendisine doğru gelen elektromagnetik alanla teması olan hayali bir yüzey gibi düşünebiliriz. Elektromagnetik alanın yayılma doğrultusunda ve ona dik olan bu yüzeyden geçen fotonlar atomla etkileşirler. Bu yüzey ile temas etmeyen fotonlar ise atom tarafından görülmeyeceklerdir. Tesir kesitinin diğer bir tanımı da; atomla etkileşen fotonların sayısının gelen fotonların sayısına oranı olarak verilebilir.

Atomların elektromagnetik alanla etkileşmeleri sonucu ortaya çıkan olayların anlaşılmasının astrofizik, plazma fiziği, lazer fiziği ve diğer 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 fiziğinde atom ve yüzey etkileşmelerinde atomla ilgili bilgilerin önemi büyüktür. Yoğun maddenin enerji bantlarının oluşumunun anlaşılması ve diğer optik ve manyetik özelliklerinin anlaşılmasında da atomik yapının iyi bilinmesi çok önemlidir.

BÖLÜM I

ÇOK PARÇACIK PERTÜRBASYON KURAMI VE BRUECKNER GOLDSTONE GRAFİKLERİ

Atom fizikinde temel problem N-elektronlu bir sistemin öncelikle taban ve uyarılmış hallerini temsil eden toplam dalga fonksiyonlarını bulmaktır. Bunun için önce atomu temsil eden hamiltoniyeni yazalım. Hamiltoniyeni yazarken atomun her iki halde de varlığını etkileyen tüm etkileşim terimlerini hamiltoniyene dahil etmemiz gereklidir. Aşağıda verilen hamiltoniyene hem elektrostatik etkileşmeler hem de relativistik etkileşmeler non-relativistik bir yaklaşımla dahil edilmişlerdir. Ancak burada yaptığımız yaklaşım atomun çekirdeğinin sonsuz kütleli olduğunun kabulüdür. Bu da çekirdek hareketinin elektronların hareketleri yanında ihmal edilebileceğinin göstergesidir.

N-elektronlu bir atom için hamiltoniyen,

$$H = H_0 + H_1 + H_2 \quad (I-1)$$

şeklinde yazılabilir. Burada H_0 , H_1 ve H_2 ,

$$H_0 = \sum_{i=1}^N \left[\frac{P_i^2}{2m} - \frac{Ze^2}{r_i} \right] \quad (I-2)$$

$$H_1 = \sum_{i < j}^N \frac{e^2}{r_{ij}} \quad (I-3)$$

$$H_2 = \sum_{i=1}^N \zeta(r_i) l_i \cdot s_i \quad (I-4)$$

ifadeleri ile verilirler.

Burada

r_i : i.nci elektronun çekirdeğe göre konumunu,

p_i : i.nci elektronun lineer momentumunu,

r_{ij} : i.nci ve j.nci elektronlar arasındaki uzaklığı

temsil etmektedirler.

H_0 terimi; çekirdeğin alanındaki elektronların kinetik ve potansiyel enerjilerini içerir.

H_1 terimi; elektronlar arasındaki coulomb itmesini,

H_2 terimi ise spin-orbit etkileşmesini ifade eder.

Denklem (I-4) deki l_i ve s_i i.nci elektrona ait yörünge ve spin açısal momentleridir.

$\zeta(r_i)$: i.nci elektronun spin-orbit etkileşmesini temsil eden ve sadece radyal uzaklığa bağlı bir parametredir.

Bu parametre

$$\zeta(r_i) = - \frac{eh^2}{2m^2c^2} \frac{1}{r} \frac{d\phi}{dr} \quad (I-5)$$

ifadesiyle verilir [2]. Burada ϕ , çekirdekdeki toplam yükün elektrostatik potansiyelidir.

Atom numarası düşük olan atomlar için H_1 terimi ile verilen coulomb etkileşmesi spin-orbit etkileşmesinden daha büyük

olduğundan dolayı, H_2 terimi pertürbasyon olarak ele alınır. Atom numarası yüksek olan atomlar için ise spin-orbit etkileşmesi baskındır. Spin-orbit etkileşmesi ihmal edilirse atomun hamiltoniyenini,

$$H = H_0 + H_1 \quad (I-6)$$

$$H = \sum_{i=1}^N \left(\frac{p_i^2}{2m} - \frac{Ze^2}{r_i} \right) + \sum_{i<j=1}^N \frac{e^2}{r_{ij}} \quad (I-7)$$

şeklinde yazabiliriz. Denklem (I-7), atom birim sisteminde ifade edilirse,

$$H = \sum_{i=1}^N \left(\frac{\nabla_i^2}{2} + \frac{Z}{r_i} \right) + \sum_{i<j=1}^N \frac{1}{r_{ij}} \quad (I-8)$$

bulunur.

Atom birim sisteminde $e = h = m = 1$ dir.

Biz bu çalışmamızda atom birim sistemini kullandık.

Temel problemimiz,

$$H\Psi = E\Psi \quad (I-9)$$

ile verilen Schrödinger denklemini çözmektir. Atom numarası birden büyük olan atomlar için denklem (I-9) u analitik olarak çözmek mümkün değildir. Bunun sebebi elektron-elektron etkileşmesini temsil eden,

$$E_{ij} = \sum_{i<j=1}^N \frac{1}{r_{ij}} \quad (I-10)$$

ifadesidir. Bu terim olduğu gibi pertürbasyon olarakda

hesaplara dahil edilememektedir. Çünkü oldukça büyük bir değere sahiptir. Denklem (I-9) u çözülebilecek şekle getirebilmek için, denklem (I-10) da açıkça ifade edilmiş elektron-elektron etkileşmesini yaklaşık olarak temsil edecek bir ifadenin bulunması gerekmektedir. Biz bu hesaplamalarımızda bunu yapmak için, çekirdek ve elektronların oluşturduğu ortalama alanda her bir elektronun, diğer elektronlardan bağımsız olarak hareket ettiği varsayımını, yani bağımsız parçacık modelini kullandık. Bu varsayım çok-elektron problemi, çözümleri bir diğerinin çözümüne bağlı, bir seri kupaçlı denklem sistemine indirger.

Bu varsayım tek-elektron orbitallerinin elde edilmesini oldukça kolaylaştırır. Bu varsayım sonucu atomdaki her bir elektron için onun dinamiğini temsil edecek birer hareket denklemi yazmak mümkün olmaktadır. Bu denklemlerin nihai şekilleri ortalama alan için seçilecek modele bağlıdır. Biz bu çalışmamızda bu modeli oluştururken ortalama alan için Hartree-Fock Modelini benimsedik [3-4-5]. Bu modelde her bir elektronun etkisi altında hareket ettiği potansiyelin, küresel simetriye sahip olduğu kabul edilmektedir. Bunun sonucu olarak elektron orbitallerinin radyal koordinata ve açısal koordinatlara bağlı kısımları ayrı ayrı bulunabilir. Hartree-Fock Modelinde denklem (I-6) daki H_0 terimini,

$$H_0 = \sum_{i=1}^N \left[-\frac{\nabla_i^2}{2} - \frac{Z}{r_i} + V_{HF}(r_i) \right] \quad (I-11)$$

ve H_1 teriminide,

$$H_1 = \sum_{i,j=1}^N \frac{Z}{r_{ij}} - \sum_{i=1}^N V_{HF}(r_i) \quad (I-12)$$

şeklinde yazabiliriz. Burada H_1 terimi pertürbasyon olarak işlemlere dahil edilecektir.

Atomun yaklaşık taban dalga fonksiyonunu $\Phi_n^{(0)}$ ile gösterirsek,

$$H_0 \Phi_n^{(0)} = E_n^{(0)} \Phi_n^{(0)} \quad (I-13)$$

denklemini yazabiliriz.

$\Phi_n^{(0)}$ dalga fonksiyonu tek-elektron spin orbitalleri cinsinden determinant şeklinde ifade edilebilir [1].

Eğer

$$\varphi_{nlm}(\mathbf{r}, \theta, \phi, m) = \varphi_a(\lambda_a) \quad (I-14)$$

spin orbitallerden herhangi birini gösterirse, $\Phi_n^{(0)}$ dalga fonksiyonu N-elektronlu bir atom için,

$$\Phi_n^{(0)} = \frac{1}{\sqrt{n!}} \begin{vmatrix} \varphi_1(\lambda_1) & \varphi_1(\lambda_2) & \dots & \varphi_1(\lambda_n) \\ \varphi_2(\lambda_1) & \varphi_2(\lambda_2) & \dots & \varphi_2(\lambda_n) \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \varphi_n(\lambda_1) & \varphi_n(\lambda_2) & \dots & \varphi_n(\lambda_n) \end{vmatrix} \quad (I-15)$$

şeklinde bir Slater determinant olarak yazılabilir [1].

Burada $\Phi_n^{(0)}$ dalga fonksiyonunun Pauli Prensibine otomatikman

uyduğuna dikkat çekelim. Spin-orbitallerini bulabilmek için $\Phi_n^{(0)}$ fonksiyonunun aşağıdaki varyasyon prensibini [6] sağladığını kabul edeceğiz.

$$\delta \langle \Phi_n^{(0)} | H | \Phi_n^{(0)} \rangle = 0 \quad (I-16a)$$

$$\langle \varphi_i(\lambda_j) | \varphi_k(\lambda_j) \rangle = \delta_{ik} \quad (I-16b)$$

Denklem (I-15) i, denklem (I-16) ya götürür ve ara işlemleri tamamlayarak i.nci spin orbitali için,

$$\left[-\frac{\nabla^2}{2} - \frac{Z}{r} \right] \varphi_i(\vec{r}) + \left[\sum_{j=1}^N \int \frac{\varphi_j(\vec{r}') \varphi_j(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d^3\vec{r}' \right] \varphi_i(\vec{r}) - \sum_{j=1}^N \left[\delta(m_{s_i}, m_{s_j}) \int \frac{\varphi_j(\vec{r}') \varphi_j(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d^3\vec{r}' \right] \varphi_j(\vec{r}) = \epsilon_i \varphi_i \quad (I-17)$$

ifadesi bulunur. Başlangıçta spin-orbitalleri için hidrojenik dalga fonksiyonları kabul edilir ve sonra iterasyon yöntemi ile gerçek çözümler bulunur. Atomik literatürde bu method "Self-Consistent Hartree-Fock Methodu" olarak bilinir [7]. Denklem (I-17) nin çözümleri, denklem (I-15) de yerlerine konulunca, atomun yaklaşık taban dalga fonksiyonu bulunmuş olur. Bu yaklaşık çözümü esas değerine götürmek için H_1 pertürbasyonunu etkileşim tasvirinde ifade edip zamana bağlı pertürbasyon yöntemini kullanacağız.

Bunun için atomun $t = -\infty$ da $\Phi_n^{(0)}$ fonksiyonu ile temsil

edildiğini ve H_1 pertürbasyonunun etkisiyle adyabatik olarak $t=0$ da tam çözümün $\Psi_n(t)$ ye dönüştüğünü kabul edeceğiz. H_1 pertürbasyonunun adyabatik etki göstermesi için bunu $e^{\alpha t}$ gibi bir terimle çarpıp işlemler sonunda $\alpha=0$ alacağız. Atomun tam dalga fonksiyonunu bulabilmek için zaman gelişim operatöründen yararlanacağız.

Eğer $\Psi_n(t)$ fonksiyonu atomun $t>0$ anındaki durumunu,

$$\Psi_n(t) = e^{iH_0 t} \left[U_\alpha(t) \Phi_n^{(0)} \right] \quad (I-18)$$

ifadesiyle temsil ederse, bu fonksiyonun gerçekleştirilmesi gerekli zaman-bağımlı Schrödinger denklemi,

$$i \frac{\partial \Psi_n}{\partial t} = H \Psi_n(t) = (H_0 + H_1 e^{\alpha t}) \Psi_n(t) \quad (I-19)$$

şeklinde yazılabilir.

Denklem (I-18), denklem (I-19) a götürülürse,

$$i \frac{\partial}{\partial t} \left[e^{-iH_0 t} U_\alpha(t) \Phi_n^{(0)} \right] = \left[H_0 + H_1 e^{\alpha t} \right] e^{-iH_0 t} U_\alpha(t) \Phi_n^{(0)} \quad (I-20)$$

$$\begin{aligned} & H_0 \left[e^{-iH_0 t} U_\alpha(t) \Phi_n^{(0)} \right] + e^{-iH_0 t} i \frac{\partial}{\partial t} U_\alpha(t) \Phi_n^{(0)} \\ & = \left[H_0 + H_1 e^{\alpha t} \right] e^{-iH_0 t} U_\alpha(t) \Phi_n^{(0)} \end{aligned} \quad (I-21)$$

ifadesi bulunur.

$$H_1(t) = e^{iH_0 t} H_1 e^{-iH_0 t} \quad (I-22)$$

Tanımı yapılırsa,

$$\frac{\partial}{\partial t} U_\alpha(t) = -i H_1(t) e^{-iH_0 t} \quad (I-23)$$

ifadesi elde edilir.

Denklem (I-23) ü çözmek için,

$$U_\alpha(t = -\omega) = 1$$

başlangıç koşulunu kabul edeceğiz. Ard arda yaklaşıtırmalar

methodu kullanılarak denklem (I-23) ün çözümünün,

$$U_\alpha(t) = 1 + (-i) \int_{-\omega}^t dt_1 H_1(t_1) \left[1 + (-i) \int_{-\omega}^{t_1} dt_2 H_1(t_2) U_\alpha(t_2) \right] + \dots \quad (I-24)$$

şeklinde olacağı kolayca görülebilir.

Eğer atom z doğrultusunda,

$$\vec{E}(z,t) = F \hat{e}_z \cos(\omega t) \quad (I-25)$$

ile verilen bir elektrik alanla etkileşirse toplam pertürbasyonun Heisenberg temsili [B],

$$H_1(t) = e^{iH_0 t} \left[\sum_{i,j=1}^N v_{ij} - \sum_{i=1}^N v_i + F \cos(\omega t) \sum_{i=1}^N z_i \right] e^{-iH_0 t} \quad (I-26)$$

şeklinde olacaktır.

$$H_c = \sum_{i,j=1}^N v_{ij} - \sum_{i=1}^N v_i \quad (I-27)$$

$$V_{ex} = \frac{F}{2} \sum_{j=1}^N z_j \quad (I-28)$$

$$V_{ex}^+ = V_{ex} e^{+i\omega t} \quad (I-29)$$

Tanımları yapılırsa toplam pertürbasyon,

$$H_1(t) = e^{iH_0 t} \left[H_c + V_{ex}^+ + V_{ex}^- \right] e^{\alpha t} e^{-iH_0 t} \quad (I-30)$$

şeklinde yazılabilir. Bizim amacımız için zaman gelişim operatörü $U_\alpha(t)$ yi birinci mertebeden hesaplayacağız.

Denklem (I-30) u, denklem (I-24) e götürürsek ve birinci mertebeden çözümü ele alırsak,

$$U_\alpha(t) = 1 + (-i) \int_{-\infty}^t dt_1 e^{iH_0 t_1} \left[H_c + V_{ex}^+ + V_{ex}^- \right] e^{\alpha t_1} e^{-iH_0 t_1} \quad (I-31)$$

ifadesi bulunur.

$$\begin{aligned} U_\alpha(t) = 1 + (-i) \int_{-\infty}^t dt_1 e^{iH_0 t_1} H_c e^{\alpha t_1} e^{-iH_0 t_1} \\ + (-i) \int_{-\infty}^t dt_1 e^{iH_0 t_1} V_{ex}^+ e^{\alpha t_1} e^{-iH_0 t_1} \\ + (-i) \int_{-\infty}^t dt_1 e^{iH_0 t_1} V_{ex}^- e^{\alpha t_1} e^{-iH_0 t_1} \end{aligned} \quad (I-32)$$

Denklem (I-92) deki $U_{\alpha}(t)$ ye $\Phi_n^{(0)}$ 'ı tatbik edersek,

$$\begin{aligned}
 U_{\alpha}(t) \Phi_n^{(0)} &= \Phi_n^{(0)} + (-i) \int_{-\infty}^t dt_1 e^{-i(E_n^{(0)} - H_0 + i\alpha)t_1} H_c \Phi_n^{(0)} \\
 &+ (-i) \int_{-\infty}^t dt_1 e^{-i(E_n^{(0)} - H_0 - \omega + i\alpha)t_1} V_{ex} \Phi_n^{(0)} \\
 &+ (-i) \int_{-\infty}^t dt_1 e^{-i(E_n^{(0)} - H_0 + \omega + i\alpha)t_1} V_{ex} \Phi_n^{(0)}
 \end{aligned}
 \tag{I-33}$$

ifadesi bulunur.

Denklem (I-33) deki integraller alınırsa,

$$\begin{aligned}
 U_{\alpha}(t) \Phi_n^{(0)} &= \Phi_n^{(0)} \\
 &+ \frac{1}{E_n^{(0)} - H_0 + i\alpha} e^{-i(E_n^{(0)} - H_0 + i\alpha)t} H_c \Phi_n^{(0)} \\
 &+ \frac{1}{E_n^{(0)} - H_0 - \omega + i\alpha} e^{-i(E_n^{(0)} - H_0 - \omega + i\alpha)t} V_{ex} \Phi_n^{(0)} \\
 &+ \frac{1}{E_n^{(0)} - H_0 + \omega + i\alpha} e^{-i(E_n^{(0)} - H_0 + \omega + i\alpha)t} V_{ex} \Phi_n^{(0)}
 \end{aligned}
 \tag{I-34}$$

ifadesi elde edilir. Denklem (I-34), denklem (I-18) e götürülürse,

$$\begin{aligned}
\Psi(t) = e^{-iE_n^{(0)}t} & \left[\Phi_n^{(0)} + e^{\alpha t} \frac{1}{E_n^{(0)} - H_0 + i\alpha} H_c \Phi_n^{(0)} \right. \\
& + e^{i\omega t + \alpha t} \frac{1}{E_n^{(0)} - H_0 - \omega + i\alpha} V_{ex} \Phi_n^{(0)} \\
& \left. + e^{-i\omega t + \alpha t} \frac{1}{E_n^{(0)} - H_0 + \omega + i\alpha} V_{ex} \Phi_n^{(0)} \right]
\end{aligned} \tag{I-35}$$

bulunur. Böylece dalga fonksiyonu birinci mertebeden düzeltilmiş olur. Bu ifadeyi $e^{\alpha t}$ parantezinde tekrar yazalım.

$$\begin{aligned}
\Psi(t) = e^{-iE_n^{(0)}t + \alpha t} & \left[1 + \frac{1}{E_n^{(0)} - H_0 + i\alpha} H_c \right. \\
& + \frac{1}{E_n^{(0)} - H_0 - \omega + i\alpha} V_{ex}^+ \\
& \left. + \frac{1}{E_n^{(0)} - H_0 + \omega + i\alpha} V_{ex}^- \right] \Phi_n^{(0)}
\end{aligned} \tag{I-36}$$

Bu son ifadedeki H_c , V_{ex}^+ , V_{ex}^- etkileşmelerini ikinci kuantalama formalizminde yazarsak aşağıdaki denklemleri elde ederiz [3,9].

$$\begin{aligned}
H_c = \frac{1}{2} \sum_{ijkl} \langle i(1)j(2) | \frac{1}{r_{12}} | k(1)l(2) \rangle \eta_i^\dagger \eta_j^\dagger \eta_l \eta_k \\
- \sum_{ij} \langle i|v|j \rangle \eta_i^\dagger \eta_j
\end{aligned} \tag{I-37}$$

$$V_{ex}^{\dagger} = \frac{F}{2} e^{\dagger i \omega t} \sum_{ij} \langle i|z|j \rangle \eta_i^{\dagger} \eta_j \quad (I-38)$$

$$H_0 = \sum_i \varepsilon_i \eta_i^{\dagger} \eta_i \quad (I-39)$$

$$E_n^{(0)} = \sum_a \varepsilon_a \eta_a^{\dagger} \eta_a \quad (I-40)$$

Wick Teorem'ini kullanıp η^{\dagger} ve η ile temsil edilen yaratma ve yoketme operatörleri "normal sıra" ya koyulurlarsa [9],

$$\begin{aligned} \Psi(t) \cong & e^{-iE_n^{(0)}t + \alpha t} \left[e^{-\alpha t} \right. \\ & + \frac{1}{E_n^{(0)} - H_0 + i\alpha} \frac{1}{2} \sum_{ijkl} \langle i(1)j(2)|\frac{1}{r_{12}}|k(1)l(2)\rangle \left\{ \eta_i^{\dagger} \eta_j^{\dagger} \eta_l \eta_k \right\} \\ & - \frac{1}{E_n^{(0)} - H_0 + i\alpha} \sum_{ij} \langle i|V|j \rangle \left\{ \eta_i^{\dagger} \eta_j \right\} \\ & + \frac{(F/2) e^{i\omega t}}{E_n^{(0)} - H_0 - \omega + i\alpha} \sum_{ij} \langle i|z|j \rangle \left\{ \eta_i^{\dagger} \eta_j \right\} \\ & \left. + \frac{(F/2) e^{-i\omega t}}{E_n^{(0)} - H_0 + \omega + i\alpha} \sum_{ij} \langle i|z|j \rangle \left\{ \eta_i^{\dagger} \eta_j \right\} \right] |\Phi_n^{(0)} \rangle \quad (I-41) \end{aligned}$$

denklemini buluruz. Eğer elektronların birbirleriyle etkileşmesini yaklaşık olarak temsil etmek için,

$$\langle i|V|j \rangle = \sum_a^{core} \left[\langle ia| r_{12}^{-1} |ja \rangle - \langle ai| r_{12}^{-1} |ja \rangle \right] \quad (I-42)$$

tanımı ile verilen Hartree-Fock Potansiyelini kullanırsak [4],

$\Psi(t)$ dalga fonksiyonu için,

$$\begin{aligned}
 \Psi(t) \cong & e^{-iE_n^{(0)}t + \alpha t} \left[e^{-\alpha t} \right. \\
 & + \frac{1}{2} \sum_{ijkl} \frac{\langle ij|r_{12}^{-1}|kl\rangle}{\epsilon_k + \epsilon_l - \epsilon_i - \epsilon_j} \left\{ \eta_i^+ \eta_j^+ \eta_l \eta_k \right\} \\
 & + \frac{1}{2} \sum_{ab} \frac{\langle ab|r_{12}^{-1}|ab\rangle}{i\alpha} - \frac{1}{2} \sum_{ab} \frac{\langle ab|r_{12}^{-1}|ba\rangle}{i\alpha} \\
 & + \frac{1}{2} \sum_a \frac{\langle a|V|a\rangle}{i\alpha} + \sum_{ij} \frac{(F/2) e^{i\omega t} \langle i|Z|j\rangle}{(\epsilon_j - \epsilon_i - \omega + i\alpha)} \left\{ \eta_i^+ \eta_j \right\} \\
 & \left. + \sum_{ij} \frac{(F/2) e^{-i\omega t} \langle i|Z|j\rangle}{(\epsilon_j - \epsilon_i - \omega + i\alpha)} \left\{ \eta_i^+ \eta_j \right\} \right] |\Phi_n^{(0)}\rangle \quad (I-43)
 \end{aligned}$$

denklemleri bulunur. Bu denklem atomun dalga fonksiyonunu hem elektrostatik hem de elektromagnetik pertürbasyona göre birinci mertebeden düzeltilmiş olarak vermektedir. Benzer şekilde dalga fonksiyonunu daha yüksek mertebeden düzeltebiliriz. Bizim amacımız için birinci mertebeden düzeltilmiş dalga fonksiyonu yeterlidir. Bu dalga fonksiyonunu kullanarak elektrik alan tarafından atomda indirgenen dipol momentin ortalama değerini bulabiliriz. İndirgenmiş ortalama dipol momentin z bileşeni,

$$\langle P_z \rangle = \frac{\langle \Psi(t) | -\sum_{i=1}^N z_i | \Psi(t) \rangle}{\langle \Psi(t) | \Psi(t) \rangle} \quad (I-44)$$

şeklinde tarif edilebilir. Bu ifadeyi yazarken atomun etkileştiği elektrik alanın z-doğruğusunda olduğunu kabul ettik. Dolayısıyla atomun elektrik dipol momenti ile elektrik alan arasındaki etkileşmenin atom birim sistemindeki ifadesi,

$$-\vec{p} \cdot \vec{E} = -z F \cos \omega t \quad (\text{I-45})$$

ile verilebilir [8]. Burada $\vec{p} = -z \hat{e}_z$ dir ve z elektronun bulunduğu konumun z koordinatını göstermektedir. N-elektronlu bir atomun, atom birim sistemindeki toplam indirgenmiş dipol momentini,

$$P_z = - \sum_{i=1}^N z_i = -Z \quad (\text{I-46})$$

şeklinde yazabiliriz. Bu ifadenin beklenen (ortalama) değeri (I-43) ifadeyle verilen dalga fonksiyonuna göre bulunabilir. Ancak biz önce (I-46) ifadesini etkileşim tasvirinde ikinci kuantalama formalizminde ifade edeceğiz.

$$P_{zI}(t) = e^{iH_0 t} \left[- \sum_{i,j} \langle i|Z|j \rangle \eta_i^\dagger \eta_j \right] e^{-iH_0 t} \quad (\text{I-47})$$

$$P_{zI}(t) = - \sum_{i,j} \langle i|Z|j \rangle e^{iH_0 t} \eta_i^\dagger e^{-iH_0 t} e^{iH_0 t} \eta_j e^{-iH_0 t} \quad (\text{I-48})$$

Bu ifadedeki η_i^\dagger ve η_j operatörlerinin Heisenberg temzilleri aşağıda verilmiştir.

$$\eta_{Ii}^+(t) = e^{iH_0 t} \eta_i^+ e^{-iH_0 t} \quad (I-49a)$$

$$\eta_{Ij}(t) = e^{iH_0 t} \eta_j e^{-iH_0 t} \quad (I-49b)$$

Diğer taraftan $\eta_{Ii}^+(t)$ ve $\eta_{Ij}(t)$ operatörleri H_0 in öz-fonksiyonlarından kurulmuş herhangi bir Slater determinantına etki ederlerse,

$$\eta_{Ii}^+(t) |\Phi_n^{(0)}\rangle = \eta_i^+ e^{i\varepsilon_i t} |\Phi_n^{(0)}\rangle \quad (I-50a)$$

$$\eta_{Ij}(t) |\Phi_n^{(0)}\rangle = \eta_j e^{-i\varepsilon_j t} |\Phi_n^{(0)}\rangle \quad (I-50b)$$

ifadeleri elde edilir. Bu ifadeler denklem (I-48) e götürülürse $P_{ZI}(t)$ 'nin etkileşim tasvirinde ikinci kuantalaşmış ifadesi bulunur.

$$\begin{aligned} P_{ZI}(t) &= -\sum_{ij} \eta_{Ii}^+(t) \eta_{Ij}(t) \langle i|Z|j\rangle \\ &= -\sum_{ij} e^{-i(\varepsilon_j - \varepsilon_i)t} \eta_i^+ \eta_j \langle i|Z|j\rangle \end{aligned} \quad (I-51)$$

Bu ifade indirgenmiş toplam dipol momentin ikinci kuantalaşma formalizminde ki ifadesidir. Böylece denklem (I-44),

$$\langle P_Z \rangle = \frac{\langle \Psi(t) | P_{ZI}(t) | \Psi(t) \rangle}{\langle \Psi(t) | \Psi(t) \rangle} \quad (I-52)$$

$$\langle P_z \rangle = \frac{\langle \Psi(t) | -F \sum_{ij} e^{-i(\epsilon_j - \epsilon_i)t} \eta_i^\dagger \eta_j \langle i|Z|j \rangle | \Psi(t) \rangle}{\langle \Psi(t) | \Psi(t) \rangle} \quad (I-53)$$

şeklinde yazılabilir. Bu son ifadede denklem (I-43) ile verilen $\Psi(t)$ dalga fonksiyonunu kullanırsak,

$$\begin{aligned} \langle P_z \rangle &= - \sum_{ar} \frac{|\langle r|Z|a \rangle|^2}{\epsilon_a - \epsilon_r - \omega + i\alpha} e^{at} \frac{F}{2} e^{i\omega t} \\ &\quad - \sum_{ar} \frac{|\langle r|Z|a \rangle|^2}{\epsilon_a - \epsilon_r - \omega + i\alpha} \frac{F}{2} e^{-i\omega t} \\ &\quad - \sum_{abrs} \langle b|Z|s \rangle \frac{\langle r|Z|a \rangle \langle rs|r_{12}^{-1}|ab \rangle (F^{-2} e^{i\omega t} + F^{-2} e^{-i\omega t}) e^{2at}}{(\epsilon_b - \epsilon_s + i\alpha) (\epsilon_a + \epsilon_b - \epsilon_r - \epsilon_s + 2i\alpha + \omega)} \\ &\quad + \dots \end{aligned} \quad (I-54)$$

denklemini buluruz. Diğer taraftan,

$$\frac{F}{2} e^{i\omega t} + \frac{F}{2} e^{-i\omega t} = F \cos \omega t \quad (I-55)$$

olduğunu hatırlarsak, dipol momentinin ortalama değeri

$$\langle P \rangle = (F \cos \omega t) \bar{\alpha}(\omega) \quad (I-56)$$

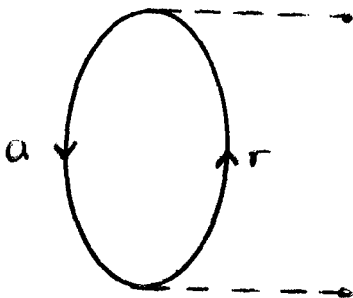
şeklinde yazılabilir.

Burada $\bar{\alpha}(\omega)$, polarizlenme (kutuplanma) katsayısını temsil etmektedir ve aşağıdaki formül ile verilir [10,11].

$$\begin{aligned}
\bar{\alpha}(\omega) = & - \sum_{ar} |\langle r|Z|a \rangle|^2 \left[\frac{1}{\epsilon_a - \epsilon_r + \omega} + \frac{1}{\epsilon_a - \epsilon_r - \omega} \right] \\
& - \sum_{abrs} \frac{\langle sr|r_{12}^{-1}|ab \rangle \langle b|Z|r \rangle \langle s|Z|a \rangle}{(\epsilon_a + \epsilon_b - \epsilon_r - \epsilon_s) (\epsilon_a - \epsilon_s + \omega)} \\
& - \sum_{abrs} \frac{\langle sr|r_{12}^{-1}|ab \rangle \langle s|Z|a \rangle \langle r|Z|b \rangle}{(\epsilon_a + \epsilon_b - \epsilon_s - \epsilon_r) (\epsilon_b - \epsilon_r + \omega)} \\
& - \sum_{abrs} \frac{\langle r|Z|a \rangle \langle rs|r_{12}^{-1}|ab \rangle \langle s|Z|b \rangle}{(\epsilon_a - \epsilon_r + \omega) (\epsilon_b - \epsilon_s + \omega)} \\
& - \sum_{abrs} \frac{\langle s|Z|b \rangle \langle rs|r_{12}^{-1}|ab \rangle \langle r|Z|a \rangle}{(\epsilon_b - \epsilon_a + \omega) (\epsilon_a - \epsilon_r + \omega)} \tag{I-57}
\end{aligned}$$

Bu ifadede, paydasında $+\omega$ olan terimler, atom tarafından foton yutulmasını, $-\omega$ olan terimler de foton yayılmasını temsil etmektedirler. Bu tezimizde yalnız fotoiyonlaşma ile uğraştığımızdan dolayı, foton yaymayı temsil eden terimleri göz önüne almıyoruz. Yukarıdaki ifadeleri diagram olarak gösterebiliriz [12, 13, 14] ,

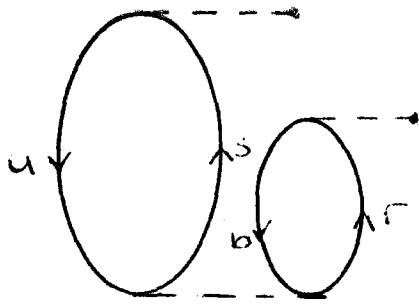
Birinci terim,



$$= - \sum_{ar} \frac{|\langle r|Z|a \rangle|^2}{\epsilon_a - \epsilon_r + \omega} \tag{I-57a}$$

(Hartree-Fock)

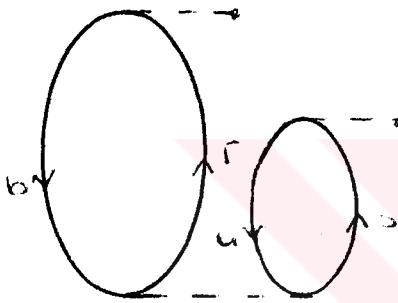
ikinci terim,



$$= - \sum_{abrs} \frac{\langle sr | r_{12}^{-1} | ab \rangle \langle b | Z | r \rangle \langle s | Z | a \rangle}{(\epsilon_a + \epsilon_b - \epsilon_r - \epsilon_s) (\epsilon_a - \epsilon_s + \omega)}$$

(I-57b)

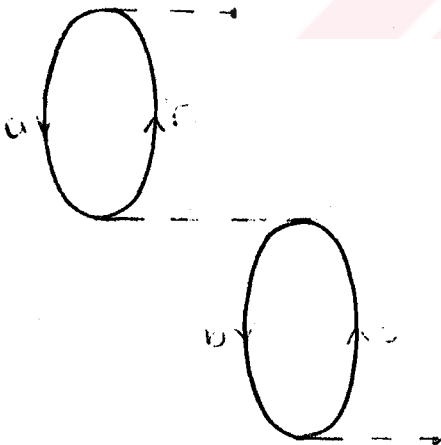
üçüncü terim,



$$= - \sum_{abrs} \frac{\langle sr | r_{12}^{-1} | ab \rangle \langle s | Z | a \rangle \langle r | Z | b \rangle}{(\epsilon_a + \epsilon_b - \epsilon_s - \epsilon_r) (\epsilon_b - \epsilon_r + \omega)}$$

(I-57c)

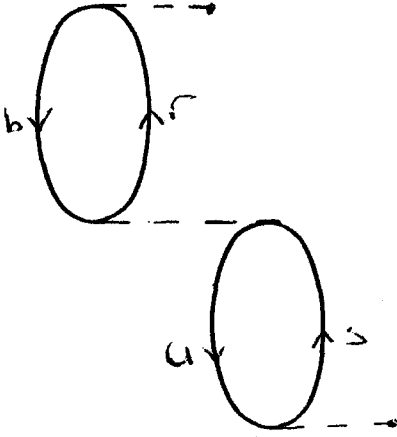
dördüncü terim,



$$= - \sum_{abrs} \frac{\langle r | Z | a \rangle \langle rs | r_{12}^{-1} | ab \rangle \langle s | Z | b \rangle}{(\epsilon_a - \epsilon_r + \omega) (\epsilon_b - \epsilon_s + \omega)}$$

(I-57d)

beşinci terim ise,



$$= - \sum_{abrs} \frac{\langle s|Z|b\rangle \langle rs|r_{12}^{-1}|ab\rangle \langle r|Z|a\rangle}{(\epsilon_b - \epsilon_a + \omega)(\epsilon_a - \epsilon_r + \omega)}$$

(I-57e)

diagramları ile temsil ediliirler.

Tesir kesitini bulmak için yukarıdaki polarizlenme grafiklerinin imajineri kısımlarını bulmak yeterlidir. Diğer taraftan biliyoruz ki elektrik yerdeğiştirme vektörü \vec{D} ,

$$\vec{D} = \epsilon_0 \vec{E} + \vec{P} = \epsilon \epsilon_0 \vec{E} \quad (I-58)$$

ile verilir [2]. Burada \vec{P} polarizlenmeyi (elektrik dipol yoğunluğunu) temsil eden bir vektör ve ϵ ise dielektrik sabitidir. Atomik dipol momenti ile uygulanan elektrik alan arasındaki ilişkinin,

$$p = \bar{\alpha} E \quad (I-59)$$

ile verildiğini hatırlarsak, atomun toplam polarizlenme vektörünü,

$$\vec{P} = Np = N \bar{\alpha} E = \alpha E \quad (I-60)$$

şeklinde ifade edebiliriz. Bu ifadede N birim hacimdeki

toplam atom sayısını, α atomik polarizlenme ve κ elektrik suseptibiliteyi temsil etmektedirler. Eger denklemler (I-59) ve (I-60), denklem (I-58) de kullanılırlar ise,

$$\epsilon = 1 + \frac{1}{\epsilon_0} \kappa = 1 + \frac{N\alpha}{\epsilon_0} \quad (I-61)$$

ifadesi elde edilir.

Atom birim sisteminde $4\pi\epsilon_0 = 1$, $\epsilon_0 = \frac{1}{4\pi}$ olduğuna dikkat edelim. Denklem (I-61) de κ yerine N ve α cinsinden değeri konursa,

$$\epsilon = 1 + 4\pi\kappa = 1 + 4\pi N\alpha \quad (I-62)$$

bulunur. Dielektirik sabiti kırılma idisi ve suseptibilite cinsinden,

$$\epsilon = (n + i\kappa)^2 \quad (I-63)$$

şeklinde verilmektedir [10]. Bu ifadede soğurma sabiti n ile temsil edilmiştir. Diğer taraftan soğurma katsayısı ile suseptibilite arasındaki bağıntı,

$$\mu = 2 \frac{\omega}{c} \kappa \quad (I-64)$$

ifadesiyle verilir. Bu ifadeyi dielektirik sabiti cinsinden,

$$\mu = \frac{\omega}{nc} \text{Im}(\epsilon) \quad (I-65)$$

şeklinde yazabiliriz.

Diğer taraftan,

$$\text{Im}(\kappa) = \frac{\text{Im}(\alpha)}{4\pi} \quad (I-66)$$

olduğundan, soğurma katsayısını,

$$\mu = 4\pi \frac{\omega}{nc} \text{Im} [\kappa] \quad (\text{I-67})$$

şeklinde de ifade edebiliriz. N- atomlu bir sistem için susceptibilite ile atomik polarizlenme katsayısı arasındaki bağıntının,

$$\kappa = N\alpha \quad (\text{I-68})$$

ile verildiğini gözönüne alırsak ve atomik fotoiyonlaşma veya atomik foton soğurma tesir kesiti arasındaki ilişkinin,

$$\mu(\omega) = N \sigma(\omega) \quad (\text{I-69})$$

ifadesiyle verilen tanımını kullanırsak,

$$\sigma(\omega) = 4\pi \frac{\omega}{c} \text{Im} [\alpha(\omega)] \quad (\text{I-70})$$

sonucunu buluruz [21].

BÖLÜM II

TABAN VE UYARILMIŞ SEVİYELER İÇİN HARTREE-FOCK DENKLEMLERİNİN ELDE EDİLMESİ

Kükürt atomunun taban seviyesi Russell Saunders (LS) kuplaj sisteminde $^{2S+1}L_{M_L M_S}$ simetrisinde,

$$\begin{aligned} & | 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^4 ({}^3P_{11}) \rangle \\ & = | 0^+ 0^- 0^+ 0^- 1^+ 0^+ -1^+ 1^- 0^- -1^- 0^+ 0^- 1^+ 0^+ -1^+ 1^- \rangle \end{aligned} \quad (II-1)$$

şeklinde bir Slater determinantı olarak yazılabilir [1]. Bu determinant elektronların m_l ve m_s kuantum sayıları cinsinden ifade edilmiştir.

Örneğin; 0^+ ile temsil edilen orbitalin magnetik ve spin kuantum sayıları sırasıyla 0 ve $1/2$ dir. Taban seviyesinin toplam enerjisini bulmak için,

$$E = \langle \Psi | H | \Psi \rangle \quad (II-2)$$

beklenen değeri hesaplanmalıdır. Burada hamiltoniyen H,

$$H = \sum_i^N f_i + \sum_{i < j}^N \epsilon_{ij} \quad (II-3)$$

şeklindedir. Biz bu hamiltoniyeni yazarken spin-orbit etkileşmelerini ve diğer relativistik etkileri ihmal etmekteyiz. (II-3) ifadesini, (II-2) ifadesinde yerine koyarsak,

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

$$E = \sum_a^N q_a I(n_a l_a) + \sum_{ij}^N \left[\langle ij | \epsilon | ij \rangle - \langle ij | \epsilon | ji \rangle \right] \quad \text{(II-5)}$$

ifadesini buluruz [1]. Denklem (II-5) deki ilk terim elektronların kinetik enerjilerini, ikinci terim de elektronlar arasında ki coulomb etkileşmesini temsil etmektedir. Bu denklemdeki ilk terimi,

$$I(n_a l_a) = \int P_{n_a l_a}(r) \left[-\frac{1}{2} \frac{d^2}{dr^2} + \frac{l_a(l_a+1)}{2r^2} - \frac{z}{r_a} \right] P_{n_a l_a}(r) dr \quad \text{(II-6)}$$

şeklinde ifade edebiliriz. İkinci terim ise,

$$\begin{aligned} & \langle i(1)j(2) | \epsilon_{12} | r(1)t(2) \rangle \\ &= \iiint \varphi_i^*(r_1) \varphi_j^*(r_2) \frac{1}{|r_{12}|} \varphi_i(r_1) \varphi_j(r_2) dV_1 dV_2 \end{aligned} \quad \text{(II-7)}$$

şeklinde yazılabilir.

Eğer i.nci elektronun toplam dalga fonksiyonunu,

$$|i\rangle = \varphi_i(r_i) = R_{nl}^i(r_i) Y_{lm}^i(\Omega_i) \xi_{m_s}^i(s) \quad \text{(II-8)}$$

şeklinde ifade edip,

$$P(r) = R(r) r \quad \text{(II-9)}$$

dönüşümünü yaparak,

$$|i\rangle = \varphi_i(r_i) = \frac{1}{r_i} P_{nl}^i(r_i) Y_{lm}^i(\Omega_i) \xi_{m_s}^i(s) \quad (\text{II-10})$$

buluruz. Elektronlar arasındaki coulomb etkileşmelerinin hesabında karşımıza çıkacak integralleri kolaylaştırmak için,

$$\frac{1}{r_{12}} = \sum_{k=0}^{\infty} \sum_{m=-k}^k \frac{4\pi}{2k+1} \frac{r_{< }^k}{r_{> }^{k+1}} Y_{km}^*(\Omega_1) Y_{km}(\Omega_2) \quad (\text{II-11})$$

açılımını kullanabiliriz [15]. Eğer (II-8) ve (II-11) denklemlerini (II-7) denklemine götürürsek, denklem (II-5) de ki iki elektron coulomb etkileşmelerini temsil eden integralleri aşağıdaki şekilde ifade edebiliriz.

$$\begin{aligned} & \langle i(1)j(2) | \frac{1}{r_{12}} | r(1)t(2) \rangle \\ &= \int_0^{\infty} \int_0^{\infty} R_{nl}^{i*}(r_1) R_{nl}^{j*}(r_2) \frac{r_{< }^k}{r_{> }^{k+1}} R_{nl}^r(r_1) R_{nl}^l(r_2) r_1^2 dr_1 r_2^2 dr_2 \\ & \times \int_0^{\pi} \int_0^{2\pi} Y_{lm}^{i*}(\Omega_1) Y_{lm}^{j*}(\Omega_2) \frac{4\pi}{2k+1} Y_{km}^*(\Omega_1) Y_{km}(\Omega_2) Y_{lm}^r(\Omega_1) Y_{lm}^l(\Omega_2) d\Omega_1 d\Omega_2 \\ & \times \langle \xi_{m_s}^i(s) | \xi_{m_s}^r(s) \rangle \langle \xi_{m_s}^j(s) | \xi_{m_s}^l(s) \rangle \\ &= \left\langle \frac{1}{r_1} P_{nl}^i(r_1) Y_{lm}^i(\Omega_1) \frac{1}{r_2} P_{nl}^j(r_2) Y_{lm}^j(\Omega_2) \left| \frac{1}{r_{12}} \right. \right. \\ & \times \left. \frac{1}{r_1} P_{nl}^r(r_1) Y_{lm}^r(\Omega_1) \frac{1}{r_2} P_{nl}^l(r_2) Y_{lm}^l(\Omega_2) \right\rangle \\ & \times \delta(m_s^i, m_s^r) \delta(m_s^j, m_s^l) \quad (\text{II-12}) \end{aligned}$$

Bu ifadenin uzaya bağı kısmını,

$$R^k(ljrt) \equiv \int_0^\infty \int_0^\infty \frac{r^k}{r^{k+1}} P_{nl}^i(r_1) P_{nl}^j(r_2) P_{nl}^r(r_1) P_{nl}^l(r_2) dr_1 dr_2 \quad (\text{II-13})$$

şeklinde açıya bağı kısmını ise,

$$\frac{4\pi}{2k+1} \langle Y_{lm}^i(\Omega_1) | Y_{km}^* (\Omega_1) | Y_{lm}^r(\Omega_1) \rangle \langle Y_{lm}^j(\Omega_2) | Y_{km}(\Omega_2) | Y_{lm}^l(\Omega_2) \rangle \quad (\text{II-14})$$

şeklinde ifade edebiliriz. Yukarıdaki ifadede yalnız küresel harmonikleri içeren integraller,

$$\langle l m | Y | l m \rangle = (-1)^m \sqrt{\frac{(2l+1)(2L+1)(2l+1)}{4\pi}} \times \begin{pmatrix} l & L & l \\ m & M & m \end{pmatrix} \begin{pmatrix} l & L & l \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad (\text{II-15})$$

genel formülü ile hesaplanabilirler [15]. Bu ifadenin sıfırdan farklı olması için gerekli koşullar aşağıda verilmiştir.

$$m_l^i + m_l^j = m_l^r + m_l^l \quad (\text{II-16})$$

$$-m + M + m = 0 \quad l + L + l = \text{çift sayı} \quad \Delta(l \ L \ l) \quad (\text{üçgen kuralı})$$

Literatürde olduğu gibi biz de denklem (II-15) i,

$c^k(lm, l'm')$ katsayıları cinsinden,

$$c^k(lm, l'm') = \sqrt{\frac{4\pi}{2k+1}} \langle Y_{lm} | Y_{km} - m' | Y_{l'm'} \rangle$$

$$= (-1)^{m-m'} c^k(l'm'; lm) \quad (\text{II-17})$$

şeklinde ifade edebiliriz [16]. İki elektron coulomb integ-
rallerini bu katsayılar cinsinden ifade edersek,

$$\langle i(1)j(2) | \epsilon_{12} | r(1)t(2) \rangle = \delta(m_S^i, m_S^r) \delta(m_S^j, m_S^t)$$

$$\times \delta(m_L^i + m_L^j, m_L^r + m_L^t) \sum_{k=0}^{\infty} c^k(l^i m_L^i, l^r m_L^r) c^k(l^j m_L^j, l^t m_L^t)$$

$$\times R^k(ijrt) \quad (\text{II-18})$$

sonucunu elde ederiz. Bu ifadeyi denklem (II-5) de kullanarak,
toplam enerjii I ve R integralleri cinsinden bulabiliriz.

Yukarıdaki denklemler yardımıyla kükürt atomunun ortalama
toplam enerjisini,

$$E_{ort} = 2I(1s) + 2I(2s) + 6I(2p) + 2I(3s) + 4I(3p) + F^0(1s,1s)$$

$$+ F^0(2s,2s) + 15F^0(2p,2p) - \frac{6}{5} F^2(2p,2p) + F^0(3s,3s)$$

$$+ 6F^0(3p,3p) - \frac{12}{25} F^2(3p,3p) + 4F^0(1s,2s) - 2G^0(1s,2s)$$

$$+ 12F^0(1s,2p) - 2G^1(1s,2p) + 4F^0(1s,3s) - 2G^0(1s,3s)$$

$$\begin{aligned}
& + 8F^0(1s,3p) - \frac{4}{3} G^1(1s,3p) + 12F^0(2s,2p) - 2G^1(2s,2p) \\
& + 4F^0(2s,3s) - 2G^0(2s,3s) + 8F^0(2s,3p) - \frac{4}{3} G^1(2s,3p) \\
& + 12F^0(2p,3s) - 2G^1(2p,3s) + 24F^0(2p,3p) - 4G^0(2p,3p) \\
& - \frac{24}{15} G^2(2p,3p) + 8F^0(3s,3p) - \frac{4}{3} G^1(3s,3p) \tag{II-19}
\end{aligned}$$

şeklinde yazabiliriz.

Bu ifadedeki $F^k(n^i l^i, n^j l^j)$ ve $G^k(n^i l^i, n^j l^j)$ integralleri

$$F^k(n^i l^i, n^j l^j) = R^k(ij|j)$$

$$= \int_0^\infty \int_0^\infty \frac{r_1^k}{r_1^{k+1}} \left[P_{nl}^i(r_1) \right]^2 \left[P_{nl}^j(r_2) \right]^2 dr_1 dr_2 \tag{II-20}$$

$$G^k(n^i l^i, n^j l^j) = R^k(ij|i)$$

$$= \int_0^\infty \int_0^\infty \frac{r_1^k}{r_1^{k+1}} P_{nl}^i(r_1) P_{nl}^j(r_2) P_{nl}^j(r_1) P_{nl}^i(r_2) dr_1 dr_2 \tag{II-21}$$

şeklinde tanımlanmışlardır.

Kükürt atomunun 3p yörüngesi tam dolu olmadığından ortalama enerjiye gerekli düzeltme eklenirse toplam enerjisi,

$$E_T = E_{ort} - \frac{3}{25} F^2(3p,3p) \tag{II-22}$$

şeklinde bulunur.

Taban orbitallerinin radyal kısımlarını bulmak için toplam enerjinin bu orbitallerin herhangi birinde olabilecek küçük değişimlere göre kararlı olmasını isteyeceğiz. Bu koşulun matematiksel ifadesi ise,

$$\frac{\delta}{\delta\varphi_1} \langle \Psi | H | \Psi \rangle = 0 \quad (\text{II-23})$$

şeklindedir. Yalnız varyasyon alırken orbitallerin normalizasyonunu ve birbirlerine dikliklerinin muhafaza edilmelerini de şart koşacağız. Bu iki koşul altında toplam enerjinin örneğin φ_{1s} orbitaline göre

$$\langle \varphi_{1s} | \varphi_{1s} \rangle = 1 \quad \text{ve} \quad \langle \varphi_{1s} | \varphi_{2s} \rangle = \langle \varphi_{1s} | \varphi_{3s} \rangle = 0 \quad (\text{II-24})$$

koşulları altında varyasyonunu alırsak,

$$\begin{aligned} & (D_r + 2J_{1s}^0 - K_{1s}^0 + 2J_{2s}^0 - K_{2s}^0 + 2J_{3s}^0 - K_{3s}^0 + 6J_{2p}^0 - K_{2p}^1 + 4J_{3p}^0 \\ & - \frac{2}{3}K_{3p}^1) P_{1s}(r) = \epsilon_{1s} P_{1s}(r) \end{aligned} \quad (\text{II-25})$$

denklemini buluruz.

Bu ifadede D_r , J_{nl}^k , K_{nl}^k aşağıdaki şekilde tarif edilmiştir.

$$D_r = -\frac{1}{2} \frac{d}{dr^2} - \frac{Z}{r} + \frac{l(l+1)}{2r^2} \quad (\text{II-26})$$

$$J_{nl}^k \varphi_{1s}(r) = \left[\int_0^\infty \frac{r'^k}{r'^{k+1}} P_{nl}(r') P_{nl}(r') dr' \right] P_{1s}(r) \quad (\text{II-27})$$

$$K_{nl}^k \varphi_{1s}(r) = \left[\int_0^{\infty} \frac{r^k}{r^{k+1}} P_{nl}(r') P_{1s}(r') dr' \right] P_{nl}(r) \quad (\text{II-28})$$

Benzer şekilde $\varphi_{2s}(r^2)$, $\varphi_{2p}(r^2)$, $\varphi_{3s}(r^2)$ ve $\varphi_{3p}(r^2)$ için aşağıdaki denklemler elde edilebilir.

$$\begin{aligned} & (D_r + 2J_{2s}^0 - K_{2s}^0 + 2J_{1s}^0 - K_{1s}^0 + 2J_{3s}^0 - K_{3s}^0 + 6J_{2p}^0 - K_{2p}^1 + 4J_{3p}^0 \\ & - \frac{2}{3}K_{3p}^1) P_{2s}(r) = \epsilon_{2s} P_{2s}(r) \end{aligned} \quad (\text{II-29})$$

$$\begin{aligned} & (D_r + 2J_{1s}^0 - K_{1s}^0 + 2J_{2s}^0 - K_{2s}^0 + 2J_{3s}^0 - K_{3s}^0 + 6J_{2p}^0 - K_{2p}^1 + 4J_{3p}^0 \\ & - \frac{2}{3}K_{3p}^1) P_{3s}(r) = \epsilon_{3s} P_{3s}(r) \end{aligned} \quad (\text{II-30})$$

$$\begin{aligned} & (D_r + 6J_{2p}^0 - K_{2p}^0 + \frac{2}{5}J_{2p}^2 - 2J_{1s}^0 - \frac{1}{3}K_{1s}^1 + 2J_{2s}^0 - \frac{1}{3}K_{2s}^1 + 2J_{3s}^0 - \frac{1}{3}K_{3s}^1 \\ & + 4J_{3p}^0 - \frac{2}{3}K_{3p}^0 - \frac{4}{15}K_{3p}^2) P_{2p}(r) = \epsilon_{2p} P_{2p}(r) \end{aligned} \quad (\text{II-31})$$

$$\begin{aligned} & (D_r + 2J_{1s}^0 - \frac{1}{3}K_{1s}^1 + 2J_{2s}^0 - \frac{1}{3}K_{2s}^1 + 2J_{3s}^0 - \frac{1}{3}K_{3s}^1 + 9J_{3p}^0 \\ & - \frac{6}{25}J_{3p}^2 + 6J_{2p}^0 - K_{2p}^0 - \frac{2}{3}K_{2p}^2) P_{3p} = \epsilon_{3p} P_{3p}(r) \end{aligned} \quad (\text{II-32})$$

Bu Hartree-Fock denklemlerini elde etmek için enerjinin varyasyonu alınırken aşağıdaki eşitlikler kullanılmıştır.

$$\delta F^k(nl, n'l) = 4 \int_0^{\infty} \delta P_{nl}(r) \delta P_{n'l}(r) Y_k(nl, n'l, r) dr \quad \text{(II-33)}$$

$$\delta F^k(nl, n'l) = 2 \int_0^{\infty} \delta P_{nl}(r) \delta P_{n'l}(r) Y_k(nl, n'l, r) dr \quad \text{(II-34)}$$

$$\delta G^k(nl, n'l) = 2 \int_0^{\infty} \delta P_{nl}(r) \delta P_{n'l}(r) Y_k(nl, n'l, r) dr \quad \text{(II-35)}$$



BÖLÜM III

BAĞLI VE SÜREKLİ UYARILMIŞ ORBITALLERİN HARTREE-FOCK DENKLEMLERİ

Kükürt atomunun 1s, 2s, 2p, 3s ve 3p yörüngelerinden fotoiyonlaşan elektronları temsil eden orbitalleri bulmak için bölüm II de taban orbitalleri için yaptığımız gibi HF-Denklemelerini oluşturduk. Bu denklemleri oluştururken sırasıyla,

$$\begin{aligned}
 &1s \text{ kp } 2s^2 2p^6 3s^2 3p^4 [^3S, ^3P, ^3D], \\
 &1s^2 2s \text{ kp } 2p^6 3s^2 3p^4 [^3S, ^3P, ^3D], \\
 &1s^2 2s^2 2p^5 \text{ kd (ks)} 3s^2 3p^4 [^3S, ^3P, ^3D], \\
 &1s^2 2s^2 2p^6 3s \text{ kp } 3p^4 [^3S, ^3P, ^3D], \\
 &1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^3 \text{ kd (ks)} [^3S, ^3P, ^3D],
 \end{aligned} \tag{III-1}$$

konfigurasyonları için toplam enerjili oluşturup sonra bu toplam enerjilerin φ_{ks} , φ_{kp} , φ_{kd} orbitallerine göre varyasyonunu aldığımızda, her bir alt kabuktan fotoiyonlaşan elektron için aşağıdaki HF-Denklemelerini elde ettik.

Bu konfigurasyonlarda ks, kp ve kd notasyonu ile orbital açısal momentümları 0, 1 ve 2 olan hem bağlı hem de sürekli orbitaller kastedilmişlerdir.

$$\begin{aligned}
 &(J_{1s}^0 + \frac{1}{3} K_{1s}^1 + 2J_{2s}^0 - \frac{1}{3} K_{2s}^1 + 6J_{2p}^0 - K_{2p}^0 - \frac{2}{5} K_{2p}^2 + 2J_{3s}^0 - \frac{1}{3} K_{3s}^1 \\
 &+ 4J_{3p}^0 - \frac{1}{3} K_{3p}^0 - \frac{4}{15} K_{3p}^2) |\varphi_{kp}^{(1s)}\rangle = \epsilon_{kp} |\varphi_{kp}^{(1s)}\rangle
 \end{aligned} \tag{III-2}$$

$$\begin{aligned}
& (2J_{1s}^0 - \frac{1}{3} K_{1s}^1 + J_{2s}^0 + \frac{1}{3} K_{2s}^1 + 6J_{2p}^0 - K_{2p}^0 - \frac{2}{5} K_{2p}^2 + 2J_{3s}^0 - \frac{1}{3} K_{3s}^1 \\
& + 4J_{3p}^0 - \frac{1}{3} K_{3p}^0 - \frac{4}{15} K_{3p}^2) |\varphi_{kp}^{(2s)}\rangle = \varepsilon_{kp} |\varphi_{kp}^{(2s)}\rangle
\end{aligned} \tag{III-3}$$

$$\begin{aligned}
& (2J_{1s}^0 - K_{1s}^0 + 2J_{2s}^0 - K_{2s}^0 + 5J_{2p}^0 - \frac{1}{3} K_{2p}^0 + 2J_{3s}^0 - K_{3s}^0 + 4J_{3p}^0 \\
& - \frac{2}{3} K_{3p}^1) |\varphi_{ks}^{(2p)}\rangle = \varepsilon_{ks} |\varphi_{ks}^{(2p)}\rangle
\end{aligned} \tag{III-4}$$

$$\begin{aligned}
& (2J_{1s}^0 - \frac{1}{5} K_{1s}^2 + 2J_{2s}^0 - \frac{1}{5} K_{2s}^2 + 5J_{2p}^0 + \frac{14}{15} K_{2p}^1 - \frac{9}{95} K_{2p}^2 \\
& - \frac{1}{5} J_{2p}^2 + 2J_{3s}^0 - \frac{1}{5} K_{3s}^2 + 4J_{3p}^0 - \frac{1}{15} K_{3p}^1 - \frac{3}{70} K_{3p}^2) |\varphi_{kd}^{(2p)}\rangle \\
& = \varepsilon_{kd} |\varphi_{kd}^{(2p)}\rangle
\end{aligned} \tag{III-5}$$

$$\begin{aligned}
& (2J_{1s}^0 - \frac{1}{3} K_{1s}^1 + 2J_{2s}^0 - \frac{1}{3} K_{2s}^1 + 6J_{2p}^0 - K_{2p}^0 - \frac{2}{5} K_{2p}^2 + J_{3s}^0 + \frac{1}{3} K_{3s}^1 \\
& + 4J_{3p}^0 - \frac{1}{3} K_{3p}^0 - \frac{4}{15} K_{3p}^2) |\varphi_{kp}^{(3s)}\rangle = \varepsilon_{kp} |\varphi_{kp}^{(3s)}\rangle
\end{aligned} \tag{III-6}$$

$$\begin{aligned}
& (2J_{1s}^0 - K_{1s}^0 + 2J_{2s}^0 - K_{2s}^0 + 6J_{2p}^0 - K_{2p}^1 + 2J_{3s}^0 - K_{3s}^0 + 3J_{3p}^0 \\
& - \frac{4}{9} K_{3p}^1) |\varphi_{ks}^{(3p)}\rangle = \varepsilon_{ks} |\varphi_{ks}^{(3p)}\rangle
\end{aligned} \tag{III-7}$$

$$\begin{aligned}
& (2J_{1s}^0 - \frac{1}{5} K_{1s}^2 + 2J_{2s}^0 - \frac{1}{5} K_{2s}^2 + 6J_{2p}^0 - \frac{2}{5} K_{2p}^4 - \frac{9}{35} K_{2p}^3 + 2J_{3s}^0 \\
& - \frac{1}{5} K_{3s}^2 + 3J_{3p}^0 - 0.15164835 J_{3p}^2 + 0.53235653 K_{3p}^4 \\
& - 0.19309262 K_{3p}^3) |\varphi_{kd}^{(3p)}\rangle = \epsilon_{kd} |\varphi_{kd}^{(3p)}\rangle \quad \text{(III-8)}
\end{aligned}$$

Bu denklemleri çözerken yörünge açısai momentümleri aynı olan uyarılmış orbitallerle taban orbitallerinin birbirlerine dik olmaları için uygun huzinaga operatorlerini kullandık [17, 18,19,20]. Yukarıdaki denklemleri hem bağı uyarılmış orbitaller için hem de pozitif enerjili sürekli orbitaller için çözdük. Yalnız biz bu çalışmamızda sadece HF-kısmi tesir kesitlerini hesapladığımızdan bağı seviyeleri kullanmadık. Bağı seviyeler HF-sonuçlarının pertürbasyon hesaplarıyla düzeltilmesinde kullanılacaktır.

BÖLÜM IV

SONUÇLAR

Bölüm II de izah edilen yöntemle $P_{1s}(r)$, $P_{2s}(r)$, $P_{2p}(r)$, $P_{3s}(r)$ ve $P_{3p}(r)$ taban radyal orbitallerini hesap ettik. Hesaplamalarımızda C.Froese Fischer'in Multikonfigürasyon Hartree-Fock Programını kullandık [4]. Bu fonksiyonlar sırasıyla grafik 1, 2, 3, 4 ve 5 de görülmektedirler. Bu orbitallerdeki "nod" sayılarının $n-l-1$ kuralına [22] uyduklarını bu grafiklerden kolayca görebiliriz. Bu radyal fonksiyonların herbirinin orjinde ve sonsuzda sıfır olma koşullarını sağladıkları da yine bu grafiklerden görülmektedir. P_{1s} ve P_{2s} fonksiyonları önce artıp sonra azalırken P_{3s} fonksiyonunun önce azalıp sonra arttığını gözlemekteyiz. Bu fonksiyonların r ye göre değişimlerinin, elektronların atom içindeki beklenen dağılımlarını yansıttıklarını grafiklerden gözlemekteyiz.

Fotoiyonlaşan elektronları temsil eden dalga fonksiyonlarının radyal kısımlarını bölüm III de elde ettiğimiz (III-2, 3, 4, 5, 6, 7 ve III-8) no lu HF-denklemlerini çözerek bulduk. Dikkat edilirse bu denklemlerin çözümleri için $P_{1s}(r)$, $P_{2s}(r)$, $P_{2p}(r)$, $P_{3s}(r)$ ve $P_{3p}(r)$ taban orbitallerini önceden bilmemizin gerekli olduğu gözlenir. Daha önceden herhangi bir yolla elde edilmiş taban orbitallerinin kullanılmasıyla, uyarılmış orbitaller için elde edilen denklemleri çözebiliriz.

Biz bu çalışmamızda kükürt atomunun taban seviyesi için HF-yön-

temiyle elde edilmiş taban orbitallerini, uyarılmış orbitalle-
rin hesabında aynen kullanacağız. Burada hemen şu soru akla
gelebilir. Atomdan herhangi bir elektron koptuğunda geriye ka-
lan orbitallerin gördükleri potansiyel değişecektir dolayısıyla
da, orbitaller değişecektir.

O halde neden atomdan kopmuş fotoelektron orbitalini hesap eder-
ken taban orbitallerini aynen muhafaza ediyoruz. Genelde
fotoiyonlaşan elektronlar atomu çok hızlı bir şekilde terk
ettiklerinden geriye kalan elektronların orbitallerinin de-
ğişmeleri bu hızda olamamaktadır. Dolayısıyla fotoiyonlaşan
elektronun geride kalan elektronlarla etkileşmesinin hesabında,
bu elektronların orbitallerinin sabit tutulmaları iyi bir
yaklaşım olabilir. Literatürde bu yaklaşım donmuş-kor (frozen-
core) adıyla bilinir [23, 24, 25]. Bu yaklaşımın oldukça iyi
sonuçlar verdiği daha önceki hesaplamalardan da görülebilir.
Bu çalışmalardan, donmuş-kor yaklaşımının özellikle yüksek
enerjili fotoiyonlaşmalarda çok iyi sonuçlar verdiği göz-
lenmektedir.

Bölüm I de elde edilen (I-70) denklemini kullanarak, atomun
herhangi bir valans veya alt kabuğundan fotoiyonlaşan elektron-
lar için tesir kesitlerini bulabiliriz. Bu denklemden bilin-
mesi gerekli büyüklükler taban orbitalleri, bu orbitallerin
özdeğerleri, fotoelektronları temsil eden orbitaller ve bunla-
rın özdeğerleridirler. Taban orbitallerini ve bunların öz-
değerlerini bölüm II de izah ettiğimiz gibi elde ettik.

Fotoelektronları temsil eden orbitallerin özdeğerleri sürekli olduklarından (III-2, 3, 4, 5, 6, 7 ve III-8) denklemlerini çözerken ϵ_{k_s} , ϵ_{k_p} , ϵ_{k_d} enerjilerini kesikli hale getirdik.

Fotoelektronların kinetik enerjileri atom birim sisteminde ($k^2/2$) ile verilir. Burada k dalga sayısının 0.05 ile 13.0 a.u. değerleri arasında olduklarını kabul ettik. Bu aralıkta k için 40 değişik değer aldık. Bu değerler 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, 1.1, 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 ve 13.0 den ibarettirler.

Denklemler (I-70) in hesabında önce polarizlenme sabitinin imajineri kısmının hesap edilmesi gereklidir. Bu da bizim polarizlenme sabiti için (I-57a) ile verilen ifadeyi öncelikle hesap etmemizi gerektirmektedir. Bu ifade zamana bağlı pertürbasyon açılımının ilk terimidir. Bu ifadede kullanılan tüm orbitaller HF-yaklaşımları sonucunda elde edildiklerinden buradan elde edilen polarizlenme sabitinin dolayısıyla, buna bağlı hesap edilen tüm sabitlerin HF-yaklaşımında elde edildikleri söylenir.

Denklemler (I-57a) da hem taban orbitallerinin üzerinden hem de uyarılmış orbitaller üzerinden toplam alınmaktadır. Bu denklemin paydasında ise atom tarafından söğrulan fotonun enerjisi (ω a.u.), taban elektronlarının bağlanma enerjileri

(ϵ_r) ve uyarılmış elektronların kinetik enerjileri (ϵ_{kp}) nin toplamı vardır. Uyarılmış elektronların fotoelektronlara karşı gelmesi durumunda r üzerinden toplam, integrale dönüşecektir. Bu integralin, sürekli orbitallerin momentum normalizasyonu ile hesap edilmeleri durumunda,

$$\sigma = \frac{4\pi\omega}{c} \text{Im}(\alpha) \quad (\text{IV-1})$$

$$\sigma = - \frac{8\omega}{c} \text{Im} \sum_a \int \frac{|\langle \varphi_k | Z | \varphi_a \rangle|^2}{\epsilon_a - k^2/2 + \omega} dk \quad (\text{IV-2})$$

şeklinde yazılabilir. Bu integralin $k = \sqrt{2(\epsilon_a + \omega)}$ değerleri için sıfır olacağı aşikardır. Bu şekildeki integralleri alınırken esas değer integral alım yöntemi kullanılmalıdır. Bu da bize,

$$\sigma = - \frac{8\omega}{c} \text{Im} \left[\sum_a \left[\text{P} \int_0^\infty \frac{|\langle \varphi_k | Z | \varphi_a \rangle|^2}{\epsilon_a - k^2/2 + \omega} dk - i\pi \langle \varphi_k | Z | \varphi_a \rangle \delta(\epsilon_a - k^2/2 + \omega) \right] \right] \quad (\text{IV-3})$$

ifadesini verir. Eğer $k_a^2 = \epsilon_a + \omega$ olarak tanımlanırsa (enerji korunumu),

$$\delta \left(\frac{k_a^2}{2} - \frac{k^2}{2} \right) = \frac{1}{2k} \left[\delta(k - k_a) \right] \quad \text{(IV-4)}$$

ve özelliği kullanılırsa toplam tesir kesiti için,

$$\sigma = \frac{4\pi\omega}{ck} \sum_a |\langle \varphi_{ka} | Z | \varphi_a \rangle|^2 \quad \text{(IV-5)}$$

sonucu bulunur.

Bu son denklemdaki toplam, atomun tüm dolu kabukları üzerinden alındığından, toplam tesir kesiti herbir kabuk için bulunan kısmi tesir kesitlerinin toplamına eşit olacaktır. Diğer bir deyişle toplam tesir kesiti $\sigma_{1s} + \sigma_{2s} + \sigma_{2p} + \sigma_{3s} + \sigma_{3p}$ toplamıyla verilebilir. Denklem (IV-5) tesir kesitinin uzunluk ayar (length gauge) ifadesidir. Tesir kesitinin hız ayarında (velocity gauge) ki ifadesini bulmak için,

$$\vec{\nabla} = [\vec{r}, H_0] \quad \text{(IV-6)}$$

$$\frac{d}{dz} = [z, H_0] \quad \text{(IV-7)}$$

komutator bağıntılarını kullanarak [6],

$$\sigma_a(\omega) = \frac{8\pi}{ck\omega} \langle \varphi_k | \frac{d}{dz} | \varphi_a \rangle \quad \text{(IV-8)}$$

şeklinde yazabiliriz.

Gerek (IV-5) in gerekse (IV-8) in hesabında polarizlenme kat-sayısı için sadece (I-57a) no lu polarizlenme grafiğini göz-önüne aldık. Bu da bize tesir kesitinin Hartree-Fock yaklaşımadaki değerini verecektir. Diğer polarizasyon grafikleri ise Hartree-Fock yaklaşımını düzelten etkiye sahiptirler.

Taban seviyesinin 2s kabuğundan fotoiyonlaşan elektronun tesir kesitini bulmak için,

$$\varphi_a = |1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^4 (^3P)\rangle \quad (IV-9)$$

$$\varphi_k = |1s k p(^1P) 2p^6 3s^2 3p^4 (^3P)\rangle \quad (IV-10)$$

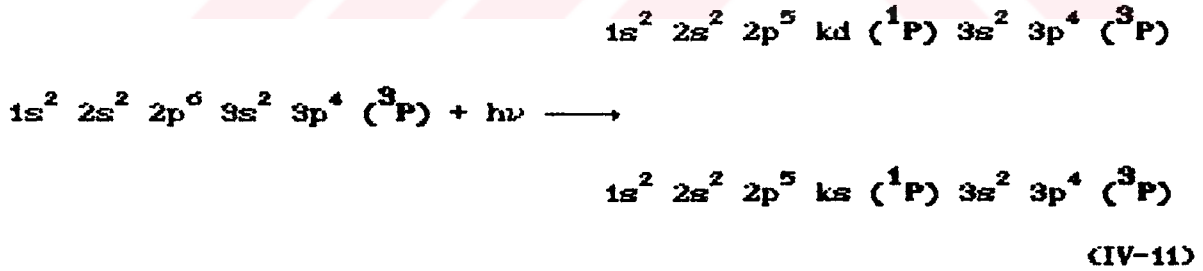
fonksiyonları kullanıldı. LS-kuplajında verilen bu seviyeler arasındaki $\langle \varphi_k | Z | \varphi_a \rangle$ matris elemanın açısai kısmı $\sqrt{2/3}$ olarak bulundu.

Bu matris elemanın radyal kısmı ise TABLO 1 de verilmiştir. Bu tablodan dipol matris elemanlarının enerjiye bağlı olarak değişimi gözlenebilir. Matris elemanlarının k ya bağlı olarak işaret değiştirmediklerini görmekteyiz. Bu da 2s tesir kesitinde Cooper minimumunun olmadığını göstermektedir [10].

Grafik 6 da, 2s tesir kesitinin hem uzunluk hem de hız ayar sonuçları gösterilmektedir. Bu grafikteki sürekli çizgiyle gösterilen eğri uzunluk ayar sonucu olup (IV-5) denkleminde

elde edilmiştir. Aynı grafikteki kesikli çizgiyle gösterilen eğri ise hız ayar sonucunu temsil edip (IV-8) denklemlerinden elde edilmiştir. Her iki durumda da tesir kesitinin orijinde sonlu bir değer aldıktan sonra azaldığı gözlenmektedir. Tesir kesidi için uzunluk ve hız ayar formlerinden elde edilen sonuçların birbirlerine yakınlığı yapılan hesapların hassasiyetinin bir göstergesi olarak yorumlanabilir. Buna göre 2s kısmi tesir kesiti için HF sonuçlarının oldukça iyi olduğu söylenebilir. Diğer bir değişle yüksek mertebeden polarizlenme grafiklerinin ilave edilmeleri sonucu fazla değiştirmeyecektir.

Grafik 7 ve 8 de, 2p elektronunun kısmi fotoiyonlaşmasını temsil eden sonuçlar çizilmişlerdir. Fotonun soğurulması sonucu 2p kabuğundan kopan elektron aşağıdaki kanallardan biriyle iyonlaşır.



Grafik 7, 2p elektronunun $l=0$ orbital açısal momentumuyla atomu terk etmesine karşı gelen $2p \rightarrow ks$ kısmi tesir kesitini göstermektedir.

Grafik 8 ise, 2p elektronunun $l=2$ orbital açısal momentumuyla atomu terk etmesine karşı gelen $2p \rightarrow kd$ kısmi tesir kesitini göstermektedir. Bu tesir kesitlerinin hesabında kullanılan

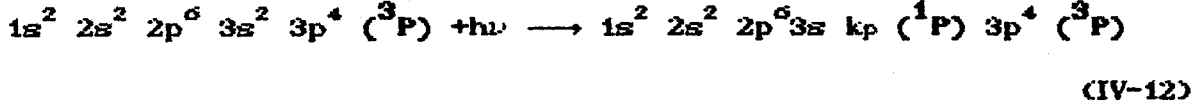
dipol matris elemanlarının radyal kısmı ise TABLO 2 de verilmiştir. Bu tablodan dipol matris elemanlarının enerjiye bağlı olarak değişimi gözlenebilir. Matris elemanlarının k ya bağlı olarak işaret değiştirmediklerini görmekteyiz. Özellikle $2p \rightarrow ks$ tesir kesitinin uzunluk ve hız ayar sonuçlarının HF-yaklaşımında birbirlerine oldukça yakın olduklarına dikkat edelim. Bu kanalın genişliğinin $2p \rightarrow kd$ kanalının genişliğiyle interferansı sonucu güç kazanmasının beklenmesi doğaldır. Ancak interferans yüksek mertebeden polarizlenme grafikleri dahil edildiğinde olacaktır. Çünkü bu grafiklerde $2p \rightarrow ks$ ile $2p \rightarrow kd$ kanalları arasında coulomb etkileşmelerinin hesabı söz konusudur.

Grafik 8 de, $2p \rightarrow kd$ kısmi tesir kesitinin uzunluk ve hız ayar sonuçlarının orijinden itibaren birbirleriyle fazla uydukları söylenemez. Bunun anlamı ise, bu sonuçların yüksek mertebeden polarizlenme grafiklerin katkılarına hassas olacaklarıdır. Biz daha ilerideki çalışmalarımızda bunun ne derece geçerli olduğunu araştıracağız. Hem grafik 7 hem de grafik 8 de uzunluk ayar tesir kesidi sürekli çizgiyle, hız ayar tesir kesidi ise kesikli çizgiyle gösterilmişlerdir.

Grafik 7 ve 8 karşılaştırıldığında, $2p \rightarrow kd$ kanalının $2p \rightarrow ks$ kanalına göre çok daha güçlü olduğu gözlenir. Eşik enerjisi civarında $2p \rightarrow kd$ kısmi fotoiyonlaşma tesir kesitinin $2p \rightarrow ks$ kısmi fotoiyonlaşma tesir kesitinden hemen hemen 25 misli daha büyük olduğu görülmektedir. Diğer bir değişle aynı foton

enerjisinde 2p elektronunun orbital açısal momentumunu bir artırarak iyonlaşması ihtimali daha büyüktür.

Grafik 9, 3s elektronunun kısmi fotoiyonlaşma tesir kesitini göstermektedir. Bu olayın LS-kuplajındaki gösterimi,



şeklinde yazılabilir.

TABLO 3 de, $\langle \varphi_k | Z | \varphi_a \rangle$ matris elemanlarının k ya bağlı değişimleri verilmiştir. Bu tablodan dipol matris elemanlarının k'nun değişimine göre işaret değiştirmedığı dolayısıyla, tesir kesitinin eşik enerjisinden itibaren azalacağını söyleyebiliriz.

Grafik 9 a bakıldığında; 3s kısmi fotoiyonlaşma tesir kesitinin eşik enerjisinden itibaren önce arttığı ve maximumdan geçtikten sonra azaldığı gözlenmektedir.

Bir diğer gözlem de; HF-yaklaşımının maximum civarı hariç 3s→3p iyonlaşması için uzunluk ve hız ayarlarında elde edilen değerlerin birbirlerine oldukça yakın olduklarıdır. Özellikle küçük tesir kesitlerinde bu tür yaklaşımlar önemlidir fakat, yüksek mertebeden yapılacak korelasyonların bu sonuçları oldukça etkiliyebileceğini de unutmamak gerekir.

Taban seviyesinden uyarılan bir 3p elektronu toplam kuplajı 3P

olan bir seviyeden uyarıldığı için aşağıdaki kanallardan biriyle fotoiyonlaşır.

$$1) |3p^3 ({}^4S)kd ({}^2D) [{}^3D] \rangle$$

$$2) |3p^3 ({}^2D)kd ({}^2D) [{}^3D] \rangle$$

$$3) |3p^3 ({}^2D)kd ({}^2D) [{}^3P] \rangle$$

$$(kor) 3p^4 [{}^3P] + h\nu \longrightarrow$$

$$4) |3p^3 ({}^2D)kd ({}^2D) [{}^3S] \rangle$$

$$5) |3p^3 ({}^2P)kd ({}^2D) [{}^3D] \rangle$$

$$6) |3p^3 ({}^2P)kd ({}^2D) [{}^3P] \rangle$$

(IV-13)

$$1) |3p^3 ({}^4S)ks ({}^2S) [{}^3D] \rangle$$

$$3p^4 [{}^3P] + h\nu \longrightarrow$$

$$2) |3p^3 ({}^2D)ks ({}^2S) [{}^3D] \rangle$$

$$3) |3p^3 ({}^2P)ks ({}^2S) [{}^3P] \rangle$$

(IV-14)

Her bir kanal için (IV-5) ve (IV-8) denklemlerinin hesabındaki açısal integralleri bağımsız olarak alırsak aşağıdaki değerler bulunur.

$$\langle 1_{11} | Z | 3P_{11} \rangle = 2 \frac{\sqrt{15}}{15}$$

$$\langle 2_{11} | Z | 3P_{11} \rangle = - \frac{\sqrt{7}}{2\sqrt{15}}$$

$$\langle 3_{11} | Z | 3P_{11} \rangle = - \frac{1}{2}$$

$$\langle 4_{11} | Z | 3P_{11} \rangle = 0.0$$

$$\langle 5_{11} | Z | 3P_{11} \rangle = \frac{\sqrt{15}}{10}$$

$$\langle 6_{11} | Z | 3P_{11} \rangle = \frac{1}{2\sqrt{3}}$$

$$\langle 1_{01} | Z | 3P_{01} \rangle = 4 \frac{\sqrt{5}}{15}$$

$$\langle 2_{01} | Z | 3P_{01} \rangle = - \frac{\sqrt{35}}{15}$$

$$\langle 3_{01} | Z | 3P_{01} \rangle = 0.0$$

$$\langle 4_{01} | Z | 3P_{01} \rangle = \frac{\sqrt{2}}{3}$$

$$\langle 5_{01} | Z | 3P_{01} \rangle = \frac{1}{\sqrt{5}}$$

$$\langle 6_{01} | Z | 3P_{01} \rangle = 0.0$$

$$\langle 1_{01} | Z | 3P_{01} \rangle = 4 \frac{\sqrt{5}}{15}$$

$$\langle 2_{01} | Z | 3P_{01} \rangle = - \frac{\sqrt{35}}{15}$$

$$\langle 3_{01} | Z | 3P_{01} \rangle = 0.0$$

$$\langle 4_{01} | Z | 3P_{01} \rangle = \frac{\sqrt{2}}{3}$$

$$\langle 5_{01} | Z | 3P_{01} \rangle = \frac{1}{\sqrt{5}}$$

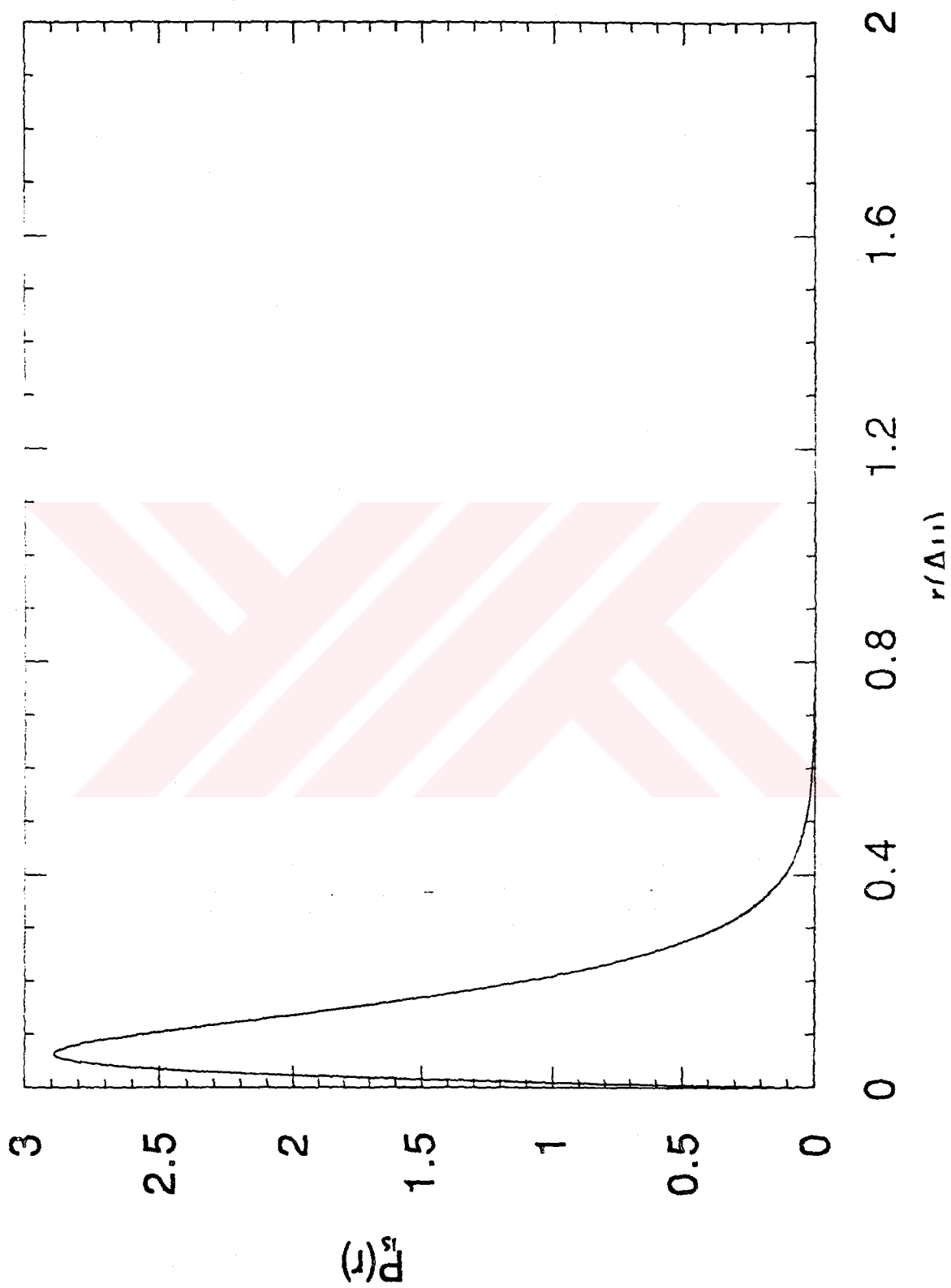
$$\langle 6_{01} | Z | 3P_{01} \rangle = 0.0$$

Yukarıda belirtilen ve kd yi içeren her bir kanal için ayrı ayrı tesir kesitleri bulundu ve toplandı. Elde edilen sonuç grafik 9 da gösterilmektedir. Özellikle eşik enerjisinden hemen sonraki maksimum civarında uzunluk ve hız ayar sonuçlarının birbirlerinden oldukça farklı olmalarının bu kanalın korelasyonlara hassas olduğunu göstermektedir. Biz kd elektronu için (III-5) denkleminde verilen potansiyeli oluştururken önemli bir takım son hal korelasyon etkilerini dahil ettik. Literatürde (I-57d, I-57e) no lu polarizlenme grafiklerinden tesir kesitlerine gelen katılara son hal korelasyonu adı verilmektedir. Dolayısıyla bu sonuç tam anlamıyla bir HF sonucu değildir.

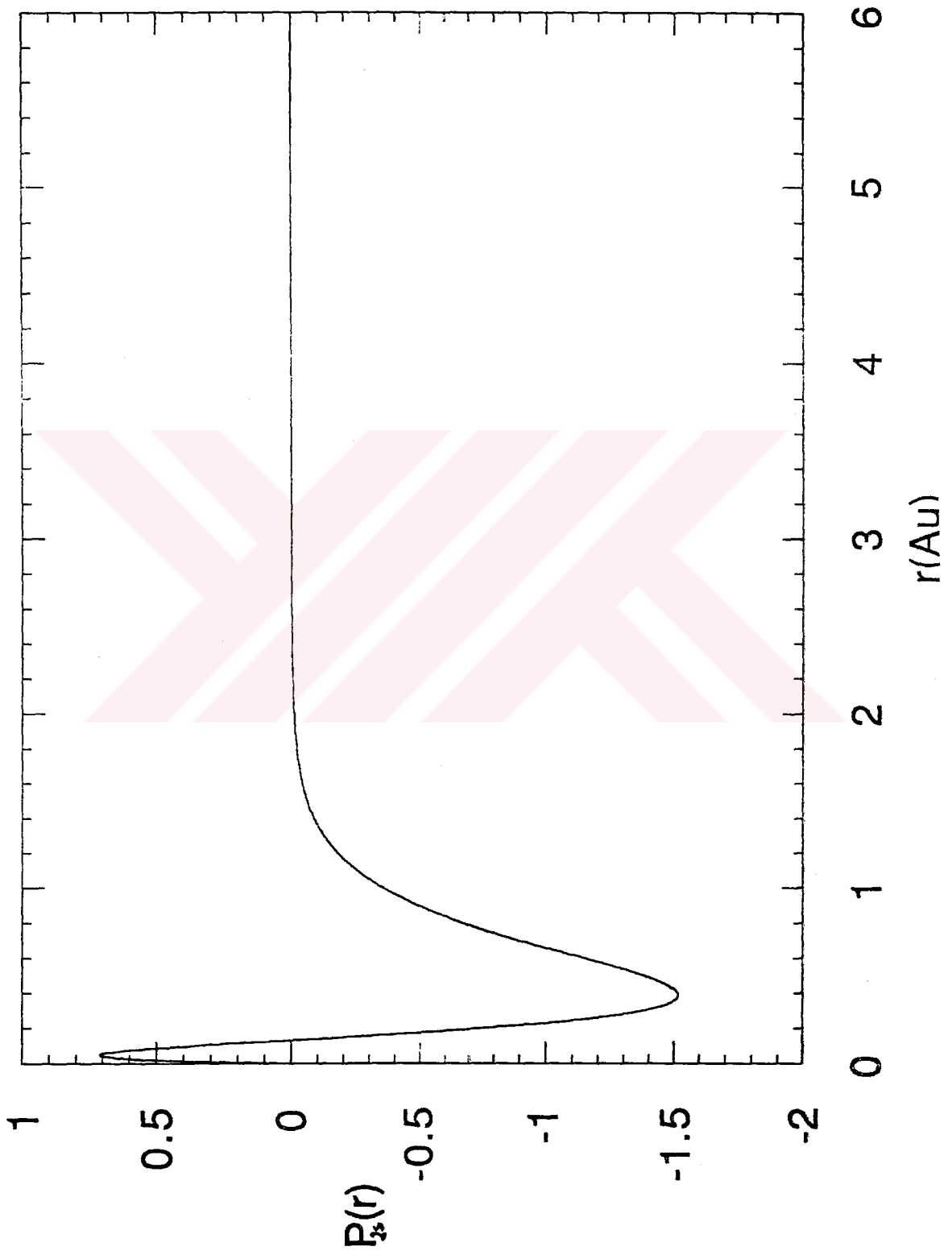
Çok-cisim tedirgi yöntemlerinde, korelasyonların dengeli bir şekilde tesir kesitlerine dahil edilmeleri gereklidir. Daha sonra yapılacak çalışmalarda yüksek mertebeden taban korelasyonlarını da dahil ettiğimizde, uzunluk ve hız formüllerinden elde edeceğimiz sonuçların, birbirleriyle daha iyi bir uyum içinde olacaklarını tahmin ediyoruz.

Uzunluk ve hız ayar fomüllerinden $3p \rightarrow ks$ fotoiyonlaşması için elde edilen sonuçlar sırasıyla sürekli ve kesikli çizgilerle grafik 10 da gösterilmektedir. Bu grafikten de görülebileceği gibi uzunluk ve hız sonuçları birbirleriyle son derece iyi bir uyum içindedirler. Bu da bizi $3p \rightarrow ks$ fotoiyonlaşmasında taban korelasyonlarının fazla bir öneme sahip olmadıkları sonucuna götürebilir. Fakat kesin sözü ancak taban korelasyonlarının hesabından sonra söyleyebiliriz. Hem $3p \rightarrow kd$ hem de $3p \rightarrow ks$ tesir kesitlerinin hesabında kullandığımız dipol matris elemanlarını TABLO-4 de vermekteyiz. Bu tablo incelendiğinde $\langle \varphi_k | Z | \varphi_a \rangle$ matris elemanlarının k ya bağlı olarak işaret değiştirdiklerini görebiliriz. Eğer herhangi bir iyonlaşma kanalına ait dipol matris elemanları enerjinin fonksiyonu olarak önce negatif sonra pozitif olursa buna karşı gelen tesir kesitinin önce maximum olduğu anlaşılır. Eğer önce pozitif sonra negatif olursa o zaman da buna karşı gelen tesir kesiti önce bir minimumdan geçip tekrar artar. Bu tür minimumlara Cooper minimum denir.

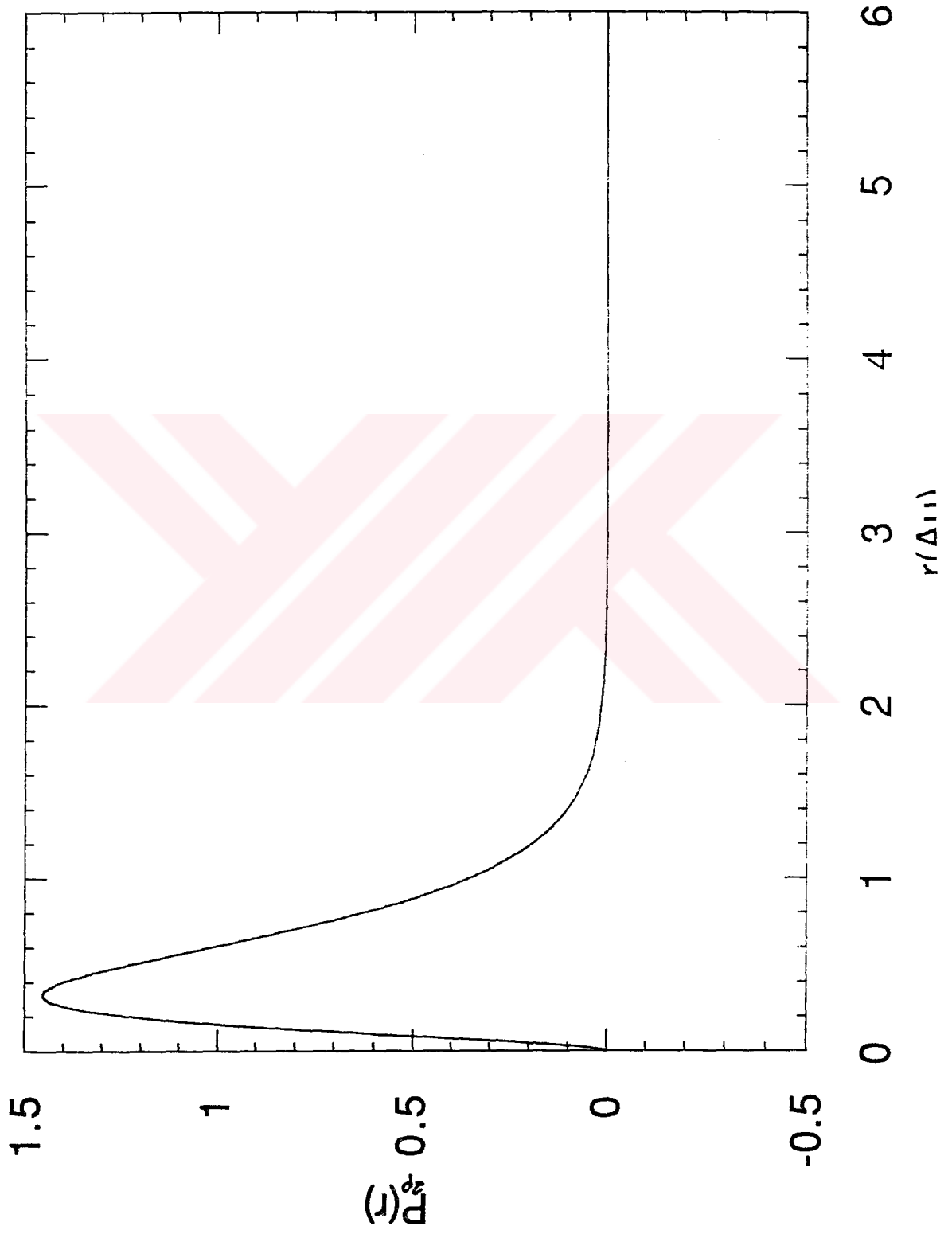
GRAFIK 1



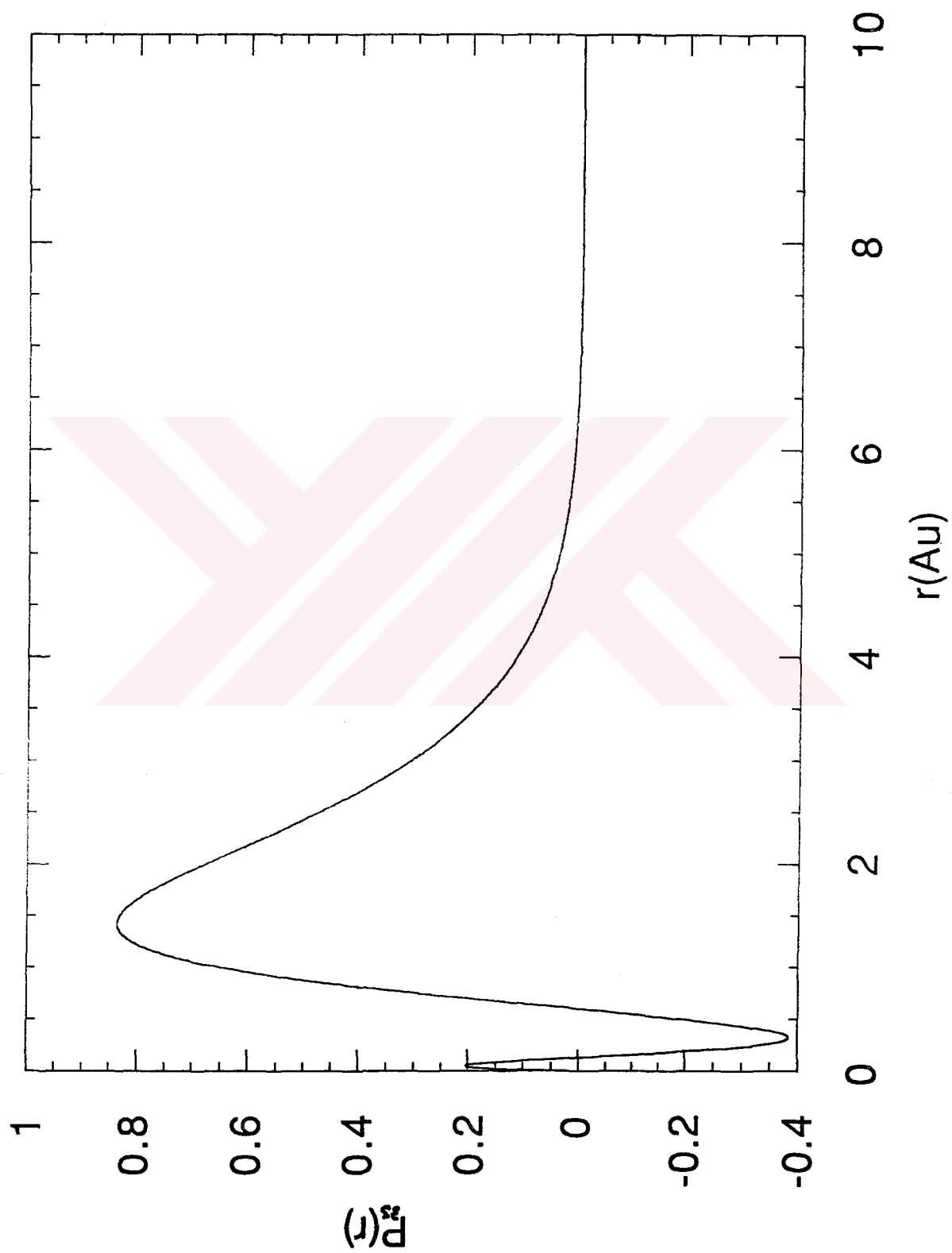
GRAFIK 2



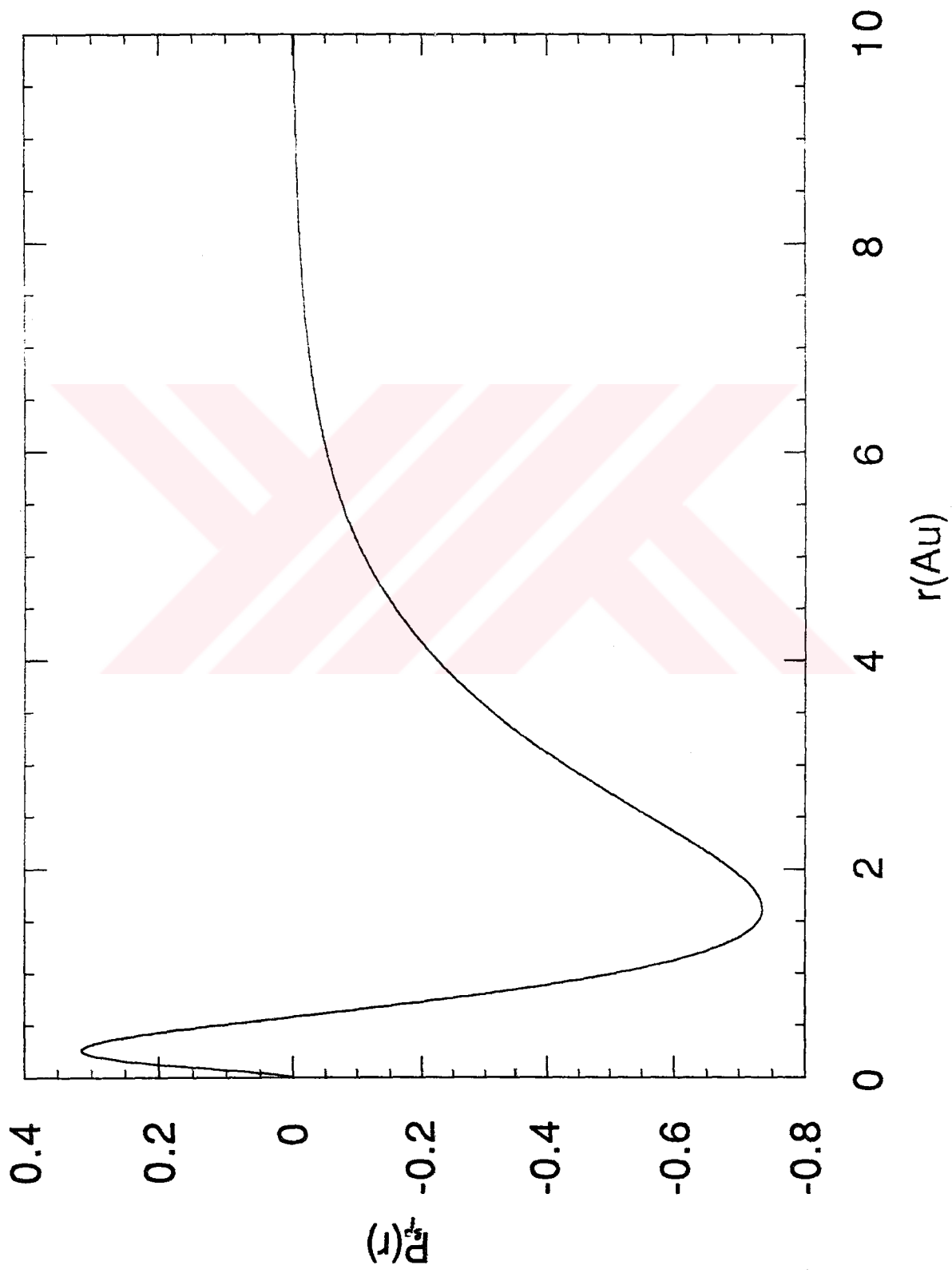
GRAFIK 3



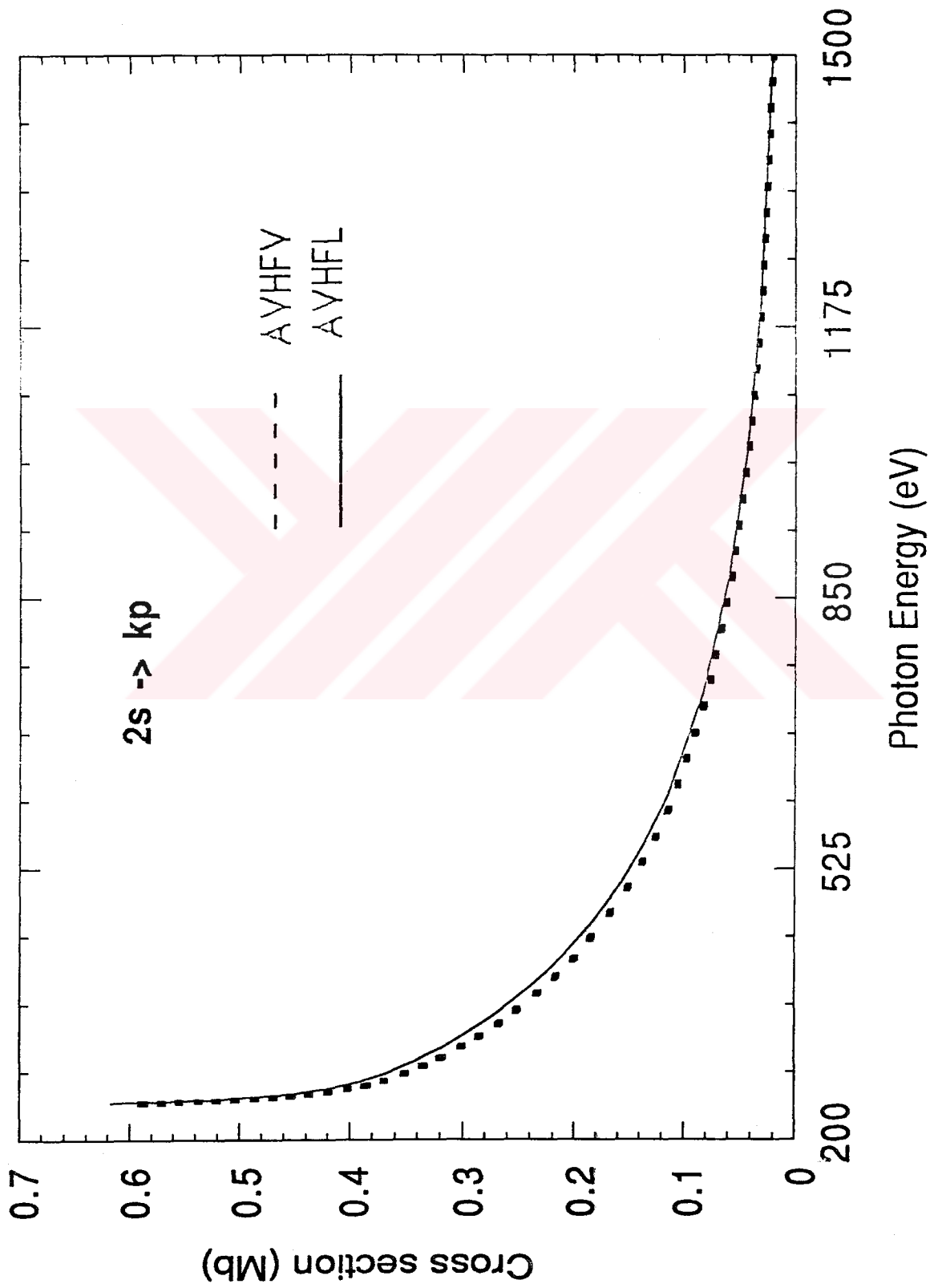
GRAFIK 4



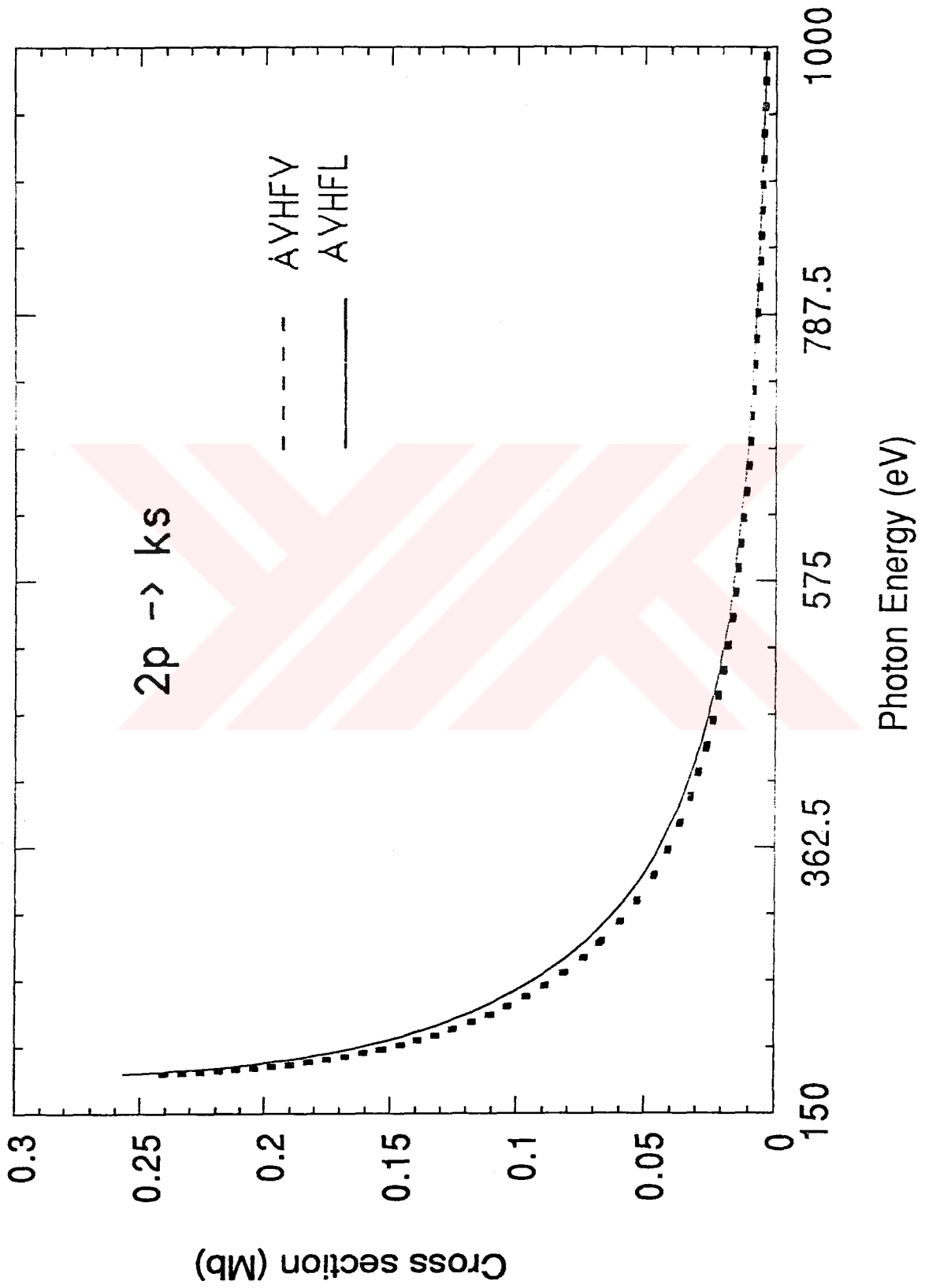
GRAFIK 5



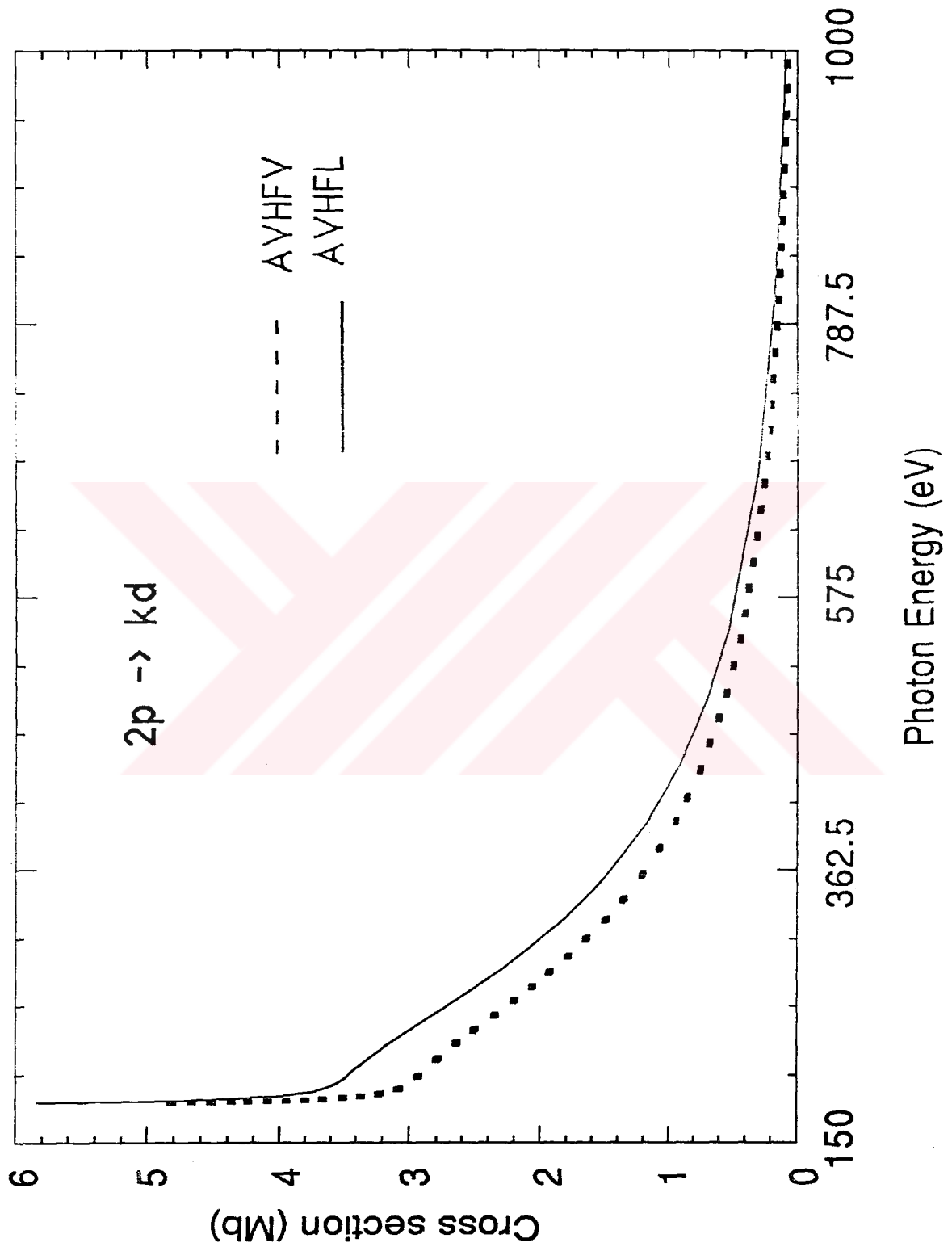
GRAFIK 6



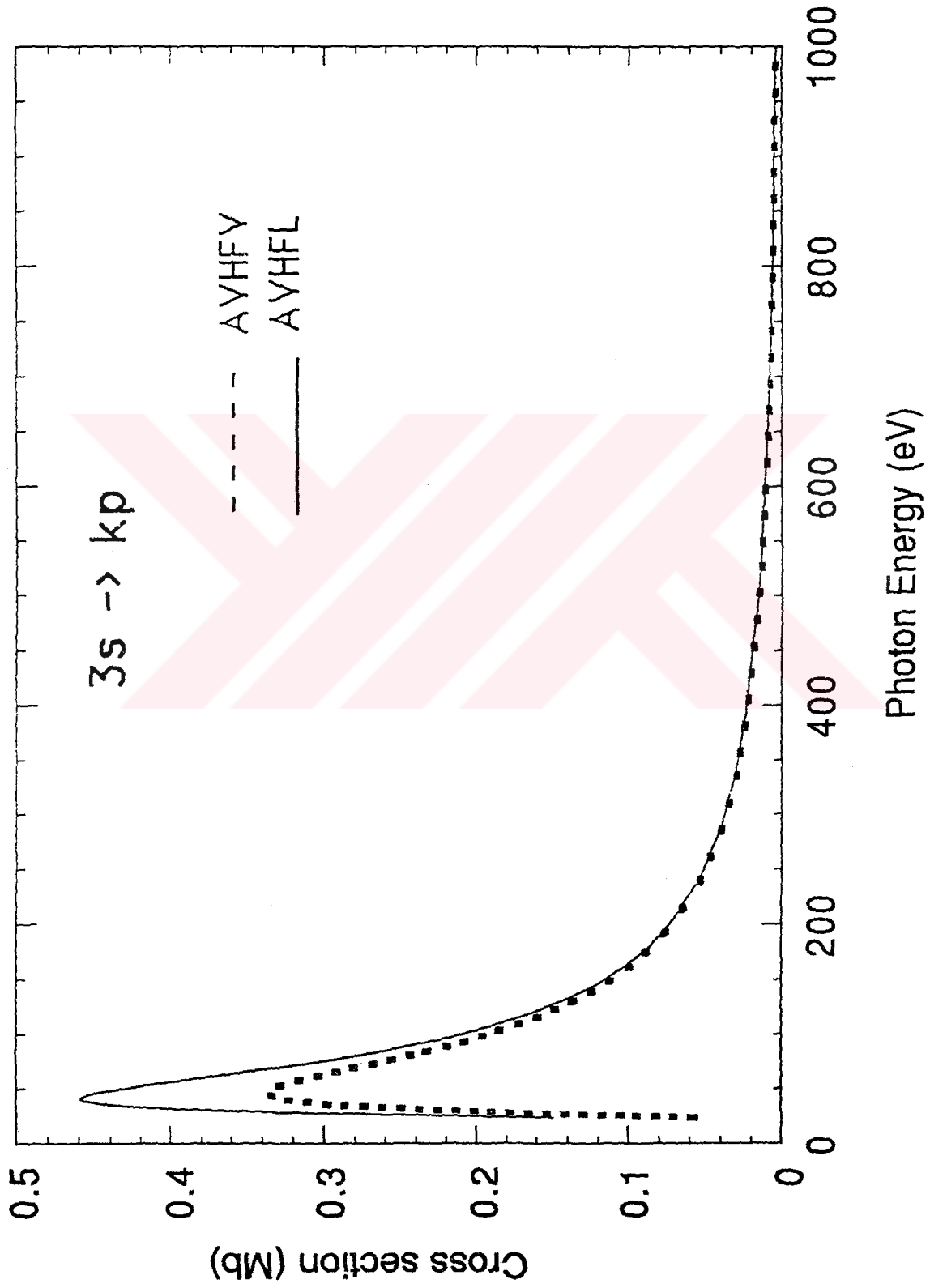
GRAFIK 7



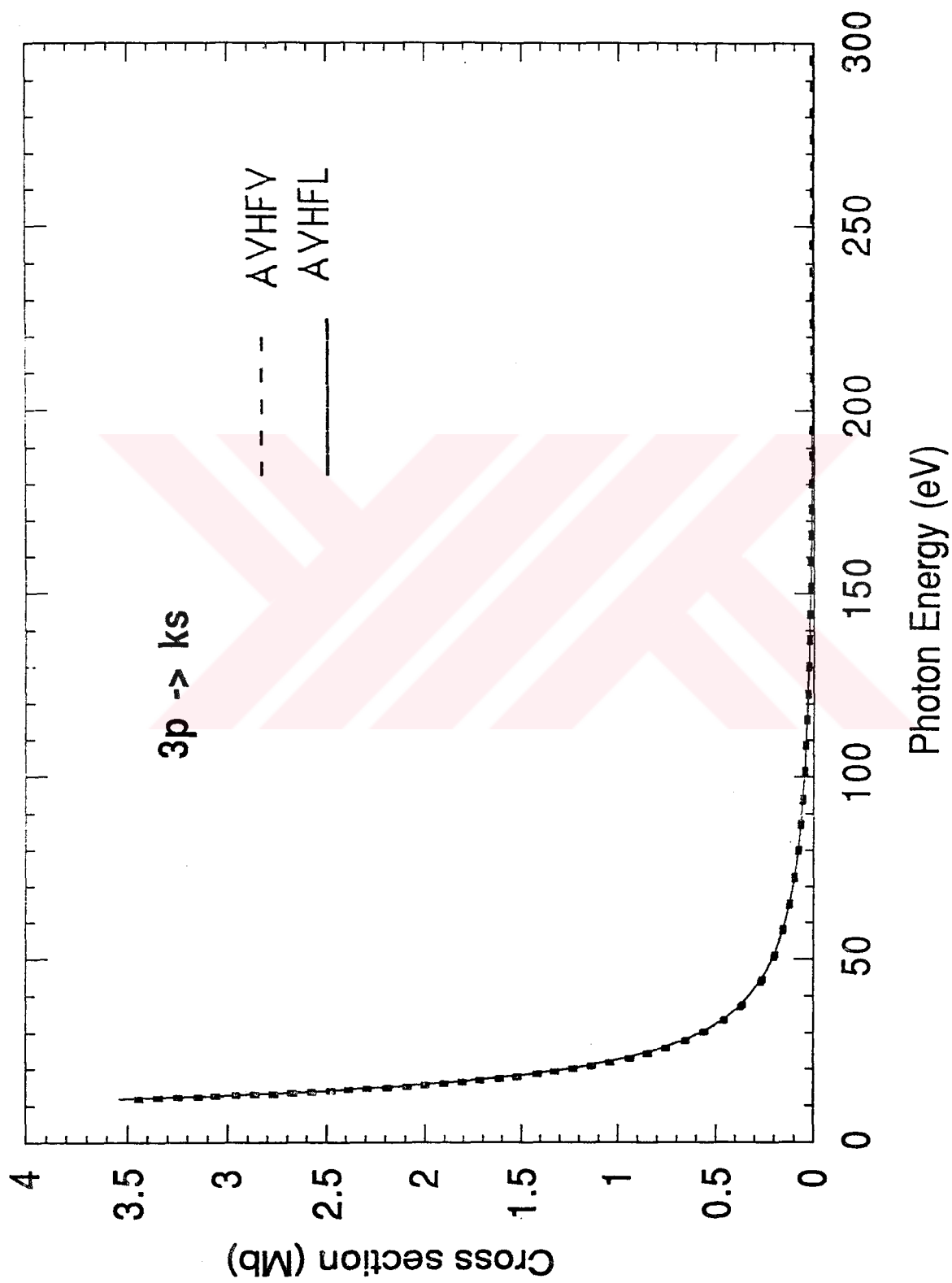
GRAFIK 8



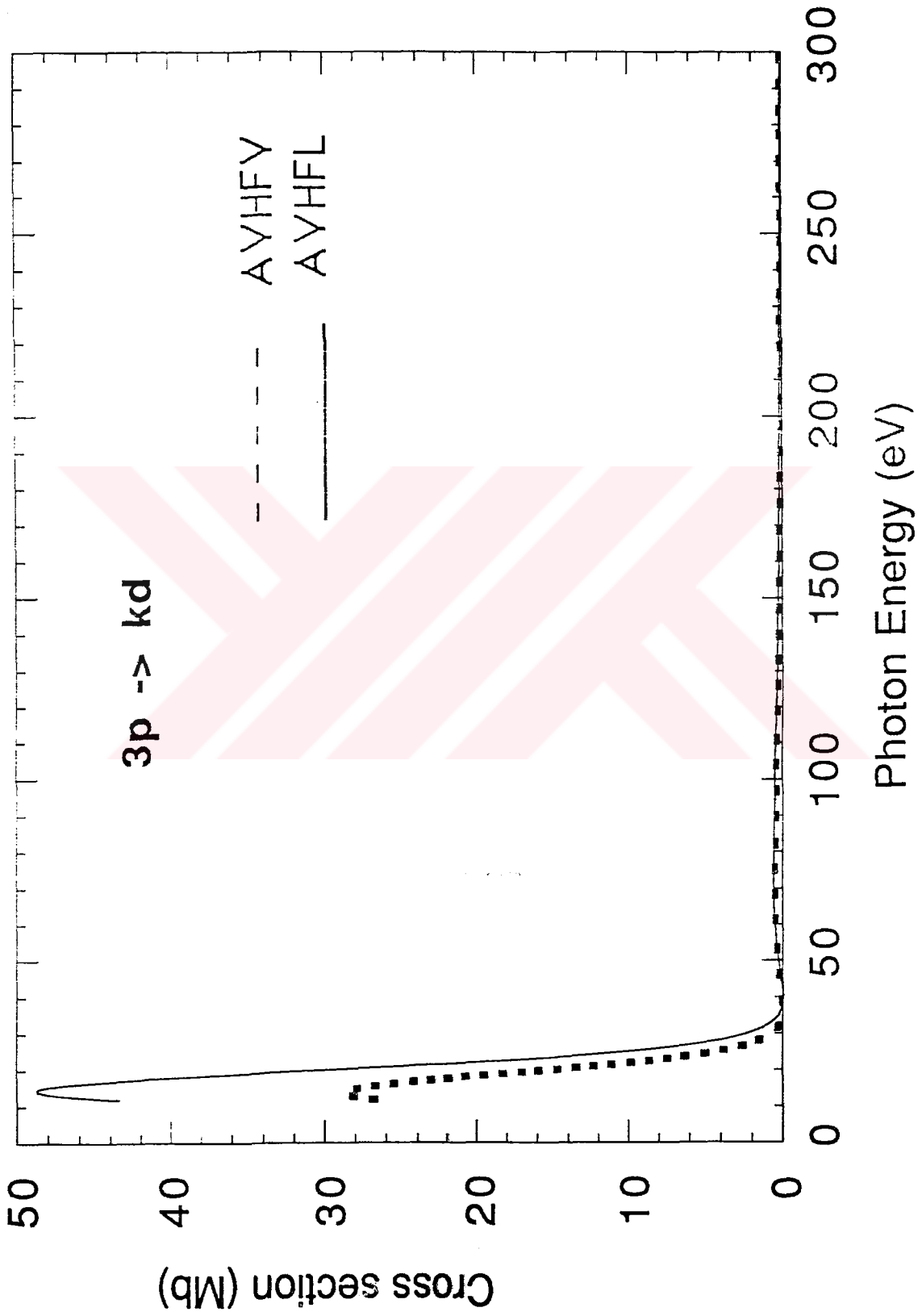
GRAFIK 9



GRAFIK 10



GRAFIK 11



TABLO 1

=====
Fotoclektron Dalga Sayisinin Fonksiyonu Olarak Uzunluk Ayar Formalizminde
Hesaplanmis 2s -> kp Dipol Gecis Matris Elemanlari
=====

3.163119E-02 4.457855E-02 5.429255E-02 6.222325E-02 6.893794E-02 k=0.05 - 0.25
7.473823E-02 7.981591E-02 8.430679E-02 9.191799E-02 9.816262E-02 k=0.3 - 0.6
1.034224E-01 1.079477E-01 1.119033E-01 1.153965E-01 1.184977E-01 k=0.7 - 1.1
1 212529E-01 1.236927E-01 1.258383E-01 1.277047E-01 1.293034E-01 k=1.2 - 1.6
1.317347E-01 1.331990E-01 1.337655E-01 1.335093E-01 1.325112E-01 k=1.8 - 2.6
1.308582E-01 1.286389E-01 1.259404E-01 1.194395E-01 1.119619E-01 k=2.8 - 4.0
1.040032E-01 9.594109E-02 8.049265E-02 6.680681E-02 5.521886E-02 k=4.4 - 6.4
4.564287E-02 3.147899E-02 2.214136E-02 1.592466E-02 1.170629E-02 k=7.2 - 13.0

=====
Fotoelektron Dalga Sayisinin Fonksiyonu Olarak Hiz Ayar Formalizminde
Hesaplanmis 2s -> kp Dipol Gecis Matris Elemanlari
=====

-2.784235E-01-3.925553E-01-4.784343E-01-5.488628E-01-6.088630E-01 k=0.05 - 0.25
-6.611108E-01-7.073102E-01-7.486685E-01-8.203279E-01-8.813446E-01 k=0.3 - 0.6
-9.351192E-01-9.838897E-01-1.029131E+00-1.071812E+00-1.112565E+00 k=0.7 - 1.1
-1.151799E+00-1.189777E+00-1.226664E+00-1.262558E+00-1.297517E+00 k=1.2 - 1.6
-1.364713E+00-1.428285E+00-1.488138E+00-1.544143E+00-1.596188E+00 k=1.8 - 2.6
-1.644192E+00-1.688122E+00-1.727984E+00-1.795751E+00-1.848310E+00 k=2.8 - 4.0
-1.886882E+00-1.912913E+00-1.933423E+00-1.921397E+00-1.886565E+00 k=4.4 - 6.4
-1.836464E+00-1.711255E+00-1.574103E+00-1.439024E+00-1.312442E+00 k=7.2 - 13.0

TABLO 2a

=====
Fotoelektron Dalga Sayisinin Fonksiyonu Olarak Uzunluk Ayar Formalizminde
Hesaplanmis 2p -> ks Dipol Gecis Matris Elemanlari
=====

2.367013E-02 3.339491E-02 4.074035E-02 4.679074E-02 5.196342E-02 k=0.05 - 0.25
5.647278E-02 6.044897E-02 6.398002E-02 6.995063E-02 7.475152E-02 k=0.3 - 0.6
7.862621E-02 8.174629E-02 8.423661E-02 8.618994E-02 8.767692E-02 k=0.7 - 1.1
8.875294E-02 8.946300E-02 8.984487E-02 8.993103E-02 8.975029E-02 k=1.2 - 1.6
8.869108E-02 8.685522E-02 8.440737E-02 8.149369E-02 7.824208E-02 k=1.8 - 2.6
7.476328E-02 7.115041E-02 6.748054E-02 6.020420E-02 5.328189E-02 k=2.8 - 4.0
4.690326E-02 4.114957E-02 3.153231E-02 2.416350E-02 1.859622E-02 k=4.4 - 6.4
1.440410E-02 8.843509E-03 5.605390E-03 3.663298E-03 2.462536E-03 k=7.2 - 13.0

=====
Fotoelektron Dalga Sayisinin Fonksiyonu Olarak Hiz Ayar Formalizminde
Hesaplanmis 2p -> ks Dipol Gecis Matris Elemanlari
=====

-1.533507E-01-2.164465E-01-2.642446E-01-3.037957E-01-3.378261E-01 k=0.05 - 0.25
-3.677447E-01-3.944126E-01-4.184154E-01-4.600576E-01-4.951289E-01 k=0.3 - 0.6
-5.252533E-01-5.515576E-01-5.748389E-01-5.956654E-01 6.144465E-01 k=0.7 - 1.1
-6.314800E-01-6.469854E-01-6.611271E-01-6.740308E-01-6.857953E-01 k=1.2 - 1.6
-7.062101E-01-7.228669E-01-7.361466E-01-7.463718E-01-7.538323E-01 k=1.8 - 2.6
-7.587970E-01-7.615177E-01-7.622306E-01-7.584996E-01-7.491776E-01 k=2.8 - 4.0
-7.355869E-01-7.188166E-01-6.790846E-01-6.350878E-01-5.899815E-01 k=4.4 - 6.4
-5.456561E-01-4.631911E-01-3.914312E-01-3.306508E-01-2.790395E-01 k=7.2 - 13.0

TABLO 2b

=====
Fotoelektron Dalga Sayisinin Fonksiyonu Olarak Uzunluk Ayar Formalizminde
Hesaplanmis 2p -> kd Dipol Gecis Matris Elemanlari
=====

7.987211E-02 1.119493E-01 1.352004E-01 1.533414E-01 1.679568E-01 k=0.05 - 0.25
1.800057E-01 1.901687E-01 1.989554E-01 2.138345E-01 2.266350E-01 k=0.3 - 0.6
2.383440E-01 2.493736E-01 2.598335E-01 2.696903E-01 2.788539E-01 k=0.7 - 1.1
2.872222E-01 2.947039E-01 3.012280E-01 3.067469E-01 3.112358E-01 k=1.2 - 1.6
3.171217E-01 3.190413E-01 3.173371E-01 3.124610E-01 3.049147E-01 k=1.8 - 2.6
2.952092E-01 2.838348E-01 2.712435E-01 2.439639E-01 2.159333E-01 k=2.8 - 4.0
1.888794E-01 1.638300E-01 1.214175E-01 8.925497E-02 6.567989E-02 k=4.4 - 6.4
4.863850E-02 2.746310E-02 1.621504E-02 1.000802E-02 6.433064E-03 k=7.2 - 13.0

=====
Fotoelektron Dalga Sayisinin Fonksiyonu Olarak Hiz Ayar Formalizminde
Hesaplanmis 2p -> kd Dipol Gecis Matris Elemanlari
=====

-4.852707E-01-6.807262E-01-8.232384E-01-9.354644E-01-1.027062E+00 k=0.05 - 0.25
-1.103858E+00-1.169973E+00-1.228486E+00-1.331382E+00-1.424636E+00 k=0.3 - 0.6
1.514338E+00-1.603132E+00-1.691828E+00-1.780326E+00-1.868121E+00 k=0.7 - 1.1
1.954568E+00-2.039018E+00-2.120883E+00-2.199657E+00-2.274922E+00 k=1.2 - 1.6
2.413678E+00-2.535358E+00-2.639095E+00-2.724703E+00-2.792496E+00 k=1.8 - 2.6
2.843154E+00-2.877636E+00-2.897097E+00-2.896184E+00-2.851363E+00 k=2.8 - 4.0
2.773457E+00-2.672243E+00-2.431220E+00-2.175016E+00-1.929024E+00 k=4.4 - 6.4
1.704670E+00-1.331331E+00-1.048854E+00-8.767915E-01-6.765781E-01 k=7.2 - 13.0

TABLO 3

=====
Fotoelektron Dalga Sayisinin Fonksiyonu Olarak Uzunluk Ayar Formalizminde
Hesaplanmis $3s \rightarrow kp$ Dipol Gecis Matris Elemanlari
=====

4.979586E-02	7.127799E-02	8.899145E-02	1.053714E-01	1.213361E-01	k=0.05	-	0.25
1.372769E-01	1.533235E-01	1.694505E-01	2.014013E-01	2.316331E-01	k=0.3	-	0.6
2.585168E-01	2.807706E-01	2.976608E-01	3.090057E-01	3.150722E-01	k=0.7	-	1.1
3.164316E-01	3.138150E-01	3.079974E-01	2.997235E-01	2.896656E-01	k=1.2	-	1.6
2.663982E-01	2.416039E-01	2.173478E-01	1.947169E-01	1.741924E-01	k=1.8	-	2.6
1.558835E-01	1.397092E-01	1.254906E-01	1.020830E-01	8.401842E-02	k=2.8	-	4.0
6.994681E-02	5.884182E-02	4.276776E-02	3.198652E-02	2.446014E-02	k=4.4	-	6.4
1.904301E-02	1.205171E-02	7.992834E-03	5.509841E-03	3.921457E-03	k=7.2	-	13.0

=====
Fotoelektron Dalga Sayisinin Fonksiyonu Olarak Hiz Ayar Formalizminde
Hesaplanmis $3s \rightarrow kp$ Dipol Gecis Matris Elemanlari
=====

-2.706621E-02	-3.922919E-02	-4.996476E-02	-6.073899E-02	-7.217745E-02	k=0.05	-	0.25
-8.460610E-02	-9.819450E-02	-1.130111E-01	-1.462577E-01	-1.837386E-01	k=0.3	-	0.6
-2.243642E-01	-2.668585E-01	-3.099672E-01	-3.525871E-01	-3.938290E-01	k=0.7	-	1.1
-4.330328E-01	-4.697518E-01	-5.037215E-01	-5.348233E-01	-5.630493E-01	k=1.2	-	1.6
-6.112095E-01	-6.492931E-01	-6.787150E-01	-7.009049E-01	-7.171636E-01	k=1.8	-	2.6
-7.286109E-01	-7.361824E-01	-7.408470E-01	-7.428247E-01	-7.382052E-01	k=2.8	-	4.0
-7.287358E-01	-7.187158E-01	-6.924793E-01	-6.636779E-01	-6.340758E-01	k=4.4	-	6.4
-6.044967E-01	-5.470785E-01	-4.935654E-01	-4.449531E-01	-4.015224E-01	k=7.2	-	13.0

TABLO 4a

=====
Fotoelektron Dalga Sayisinin Fonksiyonu Olarak Uzunluk Ayar Formalizminde
Hesaplanmis 3p -> ks Dipol Gecis Matris Elemanlari
=====

4.204576E-01 5.869241E-01 7.035945E-01 7.388716E-01 8.500155E-01 k=0.05 - 0.25
8.912474E-01 9.157175E-01 9.261095E-01 9.141110E-01 8.719172E-01 k=0.3 - 0.6
8.125248E-01 7.452993E-01 6.784642E-01 6.098229E-01 5.474727E-01 k=0.7 - 1.1
4.903896E-01 4.388517E-01 3.927390E-01 3.517108E-01 3.153280E-01 k=1.2 - 1.6
2.548287E-01 2.070994E-01 1.697570E-01 1.402527E-01 1.167811E-01 k=1.8 - 2.6
9.797708E-02 8.279376E-02 7.044898E-02 5.199830E-02 3.928800E-02 k=2.8 - 4.0
3.030282E-02 2.380157E-02 1.537108E-02 1.042402E-02 7.337954E-03 k=4.4 - 6.4
5.321280E-03 2.984171E-03 1.788836E-03 1.135965E-03 7.087427E-04 k=7.2 - 13.0

=====
Fotoelektron Dalga Sayisinin Fonksiyonu Olarak Hiz Ayar Formalizminde
Hesaplanmis 3p -> ks Dipol Gecis Matris Elemanlari
=====

-1.820536E-01-2.582878E-01-3.115410E-01-3.560618E-01-3.930262E-01 k=0.05 - 0.25
-4.240943E-01-4.503136E-01-4.724331E-01-5.066096E-01-5.302181E-01 k=0.3 - 0.6
-5.458818E-01-5.555621E-01-5.607231E-01-5.624507E-01-5.615490E-01 k=0.7 - 1.1
-5.586164E-01-5.541028E-01-5.483504E-01-5.416246E-01-5.341355E-01 k=1.2 - 1.6
-5.175104E-01-4.994911E-01-4.807814E-01-4.618833E-01-4.431384E-01 k=1.8 - 2.6
-4.248506E-01-4.071378E-01-3.901315E-01-3.584635E-01-3.300185E-01 k=2.8 - 4.0
-3.046657E-01-2.821349E-01-2.442469E-01-2.138985E-01-1.891160E-01 k=4.4 - 6.4
-1.684663E-01-1.358681E-01-1.112039E-01-9.195459E-02-7.664887E-02 k=7.2 - 13.0

TABLO 4b

=====
Fotoelektron Dalga Sayisinin Fonksiyonu Olarak Uzunluk Ayar Formalizminde
Hesaplanmis 3p -> kd Dipol Gecis Matris Elemanlari
=====

-1.040811E+00	-1.473450E+00	-1.806575E+00	-2.096728E+00	-2.329704E+00	k=0.05	- 0.25
-2.541243E+00	-2.722481E+00	-2.872059E+00	-3.063559E+00	-3.081693E+00	k=0.3	- 0.6
-2.893673E+00	-2.502948E+00	-1.979091E+00	-1.431557E+00	-9.467779E-01	k=0.7	- 1.1
-5.602022E-01	-2.706009E-01	-6.181739E-02	8.455746E-02	1.844340E-01	k=1.2	- 1.6
2.913986E-01	3.254038E-01	3.224916E-01	3.020484E-01	2.744470E-01	k=1.8	- 2.6
2.451460E-01	2.168853E-01	1.909260E-01	1.473127E-01	1.140813E-01	k=2.8	- 4.0
8.914630E-02	7.042022E-02	4.538640E-02	3.038539E-02	2.098230E-02	k=4.4	- 6.4
1.486607E-02	7.842294E-03	4.537636E-03	2.789245E-03	1.731666E-03	k=7.2	- 13.0

=====
Fotoelektron Dalga Sayisinin Fonksiyonu Olarak Hiz Ayar Formalizminde
Hesaplanmis 3p -> kd Dipol Gecis Matris Elemanlari
=====

3.583536E-01	5.109993E-01	6.340422E-01	7.444630E-01	8.484106E-01	k=0.05	- 0.25
9.482922E-01	1.044588E+00	1.136497E+00	1.298841E+00	1.409255E+00	k=0.3	- 0.6
1.431702E+00	1.338767E+00	1.137994E+00	8.734446E-01	5.956727E-01	k=0.7	- 1.1
3.372692E-01	1.112432E-01	-8.083498E-02	-2.420627E-01	-3.767402E-01	k=1.2	- 1.6
-5.824175E-01	-7.240394E-01	-8.196018E-01	-8.815365E-01	-9.187218E-01	k=1.8	- 2.6
-8.378649E-01	-8.431726E-01	-8.388082E-01	-8.112827E-01	-8.684472E-01	k=2.8	- 4.0
-8.216050E-01	-7.722517E-01	-6.773593E-01	-5.925500E-01	-5.187907E-01	k=4.4	- 6.4
-4.551712E-01	-3.532524E-01	-2.775308E-01	-2.208897E-01	-1.781241E-01	k=7.2	- 13.0

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-Wick, G.C, Phys. Rev. 80, 268 (1950).
- 10-U.Fano and J.W. Cooper, Rev. Mod. Phys. 40, 441 (1968).
- 11-Fetter A.L. and Walecka J.D. "Quantum Theory of Many-
Particle Systems". (McGraw-Hill, New York (1971)).
- 12-K.A. Brueckner, Phys. Rev. 97, 1353 (1955).
- 13-K.A. Brueckner, "The Many Body Problem".
(Wiley, New York (1968)).
- 14-Kelly H.P., Adv. Theor. Phys. 2, 75 (1968).

- 15-Weissbluth M. "Atoms and Molecules".
(Academic Press, New York).
- 16-Condon, E.U. Shortly, G.H. (1935). "The Theory of Atomic Spectra". (Cambridge University Press, Cambridge).
- 17-H.J. Silverstone and M.L.Yin.J. Chem.Phys. 49, 2026 (1968).
- 18-S. Huzinaga and G.Arnau, Phys.Rev. A 20, 1285 (1970).
- 19-A.F. Starace, Theory of Atomic Photoionization in Corpuscles and Radiation in Matter. I. (1982).
- 20-Kelly H.P., In Photoionization and Other Probes of Many Electron Interactions, edited by F. Walleamier (Plenum New York (1976)).
- 21-Fano U. and Cooper J.W. Spectral Distribution of Atomic Oscillator Strengths. (Modern Phys. Rev. Vol.40, No. 3,441-507, (1968)).
- 22-Bethe H.A. and Salpeter E.E. Quantum Mechanics of One and Two Electron Atoms. (Plenum Pub., New York (1977)).
- 23-Brown E.R., Carter S.L., and Kelly H.P., Phys. Rev. A. 16, 1525 (1977).
- 24-Kelly H.P. and Altun Z., in Giant in Atoms, Molecules, and Solids, Vol. 151 of NATO Advanced Study Institute, Series B: Physics edited by J.P. Connerade (Plenum, New York, (1986)).
- 25-Carter S.L. and Kelly H.P., Phys.Rev. A 24, 170, (1981).

T.C. YÜKSEKÖĞRETİM KURULU
DOKÜMANTASYON MERKEZİ