



Erciyes University Journal of the Institute of Science and Technology
Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi
 ISSN 1012-2354

Cilt (Volume): 27, Sayı (Issue): 3, Temmuz/July-2011
<http://fbe.erciyes.edu.tr/>



Slater ve gauss tipi orbitallerle Li, Na ve N atomlarında elektrik dipol geçişlerinin hesaplanması

*Ahmet Emre KAVRUK, Hüseyin YÜKSEL, Ayhan ÖZMEN, Ülfet ATAV

Selçuk Üniversitesi Fen Fakültesi, Fizik Bölümü, Konya

ÖZET

Bu çalışmada Slater Tipi Orbitaller (STO) ve Gauss Tipi Orbitaller (GTO) kullanılarak Li (Lityum), Na (Sodyum) ve N (Azot) atomlarında, elektrik dipol yaklaşıklığı altında ilk uyarılmış seviyeden temel seviyeye kendiliğinden geçiş olasılıkları hesaplanmıştır. STO baz setleri kullanılarak gerçekleştirilen hesaplamalarda, öncelikle tek elektronlu atom yaklaşımı altında kendiliğinden geçiş olasılıkları için analitik ifadelerin türetilmiştir. Daha sonra bu analitik ifadeler çok elektronlu atomlara genişletilse de STO baz setleri kullanılan hesaplamalarda elektronlar arası LS çiftlenimleri ve konfigürasyon etkileşimleri hesaba katılmamıştır. Elde edilen nihai ifadeler kullanılarak geçiş olasılıkları hesabı için C bilgisayar programlama dilinde bir bilgisayar programı yazılmıştır. Yazılan bu program sayesinde STO baz setlerinin kullanıldığı hesaplamalar gerçekleştirilmiştir. Ayrıca aynı hesaplamalar GTO baz setlerini kullanan Gaussian 98 paket programı yardımı ile tekrarlanmıştır. Fakat bu hesaplamalar esnasında Gaussian 98 paket programında tekli yerleşim etkileşimlerini hesaba katan CIS hesaplama yöntemi seçilerek bir nebze de olsa yerleşim etkileşimleri hesaba katılmıştır. STO ve GTO baz setleri kullanılarak elde edilen sonuçları birbirleriyle ve literatürdeki mevcut sonuçlarla karşılaştırılmıştır. Bu sonuçlar ışığında çeşitli hesaplama teknikleri ve farklı baz setleri kullanılması arasındaki farklar tartışılmıştır.

Anahtar Kelimeler
 Elektrik dipol geçişleri, kendiliğinden geçiş olasılığı, elektrik dipol moment operatörünün beklenen değeri

Calculation of electric dipole moment transitions of Li, Na and N atoms by using slater and gaussian type orbitals

ABSTRACT

In this study, spontaneous transition probabilities from the first excited state to the ground state of Li (Lithium), Na (Sodium) and N (Nitrogen) atoms were calculated by using Slater Type Orbitals (STOs) and Gaussian Type Orbitals (GTOs) in accordance with the electric dipole approximation. For the calculations based on STO type orbitals analytic expressions were obtained for the spontaneous transition probabilities within the single electron atom approximation. Although obtained analytical expressions were extended to include many electron atoms, LS coupling among electrons and configuration interaction effects were not taken into consideration. A computer program was written in C programming language by using these analytical expressions and the calculations for STO type orbitals were performed by using this program. Also similar calculations were performed using the Gaussian-98 software in which GTO basis functions are employed. However, in the calculations with Gaussian-98 we have used CIS method which takes single configuration interactions into account. The results obtained from the calculations with STO and GTO basis sets were compared with each other and the values obtained from the literature. Considering these results, the differences between different calculation methods and different basis sets were discussed.

Keywords
 Electric dipol transitions, spontaneous transitions probability, expectation value of the electric dipole moment operator

1. Giriş

Atomla elektromanyetik dalgaın etkileşmesi sonucu ortaya çıkan çizgilere atom spektrumu denmiştir ve atom spektrumları 1859 yılında Gustav Robert Kirchhoff ve Robert Bunsen tarafından bulunmuştur. Bunun ardından yarı deneysel ve teorik olarak açıklanabilen spektrumlar, hidrojen atomunda gözlenen spektrumlar olmuştur. Daha sonra atom ve moleküllerde gözlenen soğurma ve salma spektrumları üzerine birçok çalışma yapılmıştır [1-13].

Kostelecky ve Nieto 1985'de alkali atomlardan Lityum (Li) ve Sodyum (Na) için yaptıkları hesaplarda, hidrojen benzeri atom yaklaşımını kullanmışlardır [5]. Bu araştırmacılar hesaplamalarda hidrojenik dalga fonksiyonları kullanmışlardır. Atomik kuantum kusur teorisini kullanarak hidrojenik dalga fonksiyonları için her bir atoma özel olmak üzere etkin baş kuantum sayılarını ve açılal kuantum sayılarını belirlemişler ve dalga fonksiyonlarına karşılık gelen enerji özdeğerlerini bulmuşlardır. LS çiftlenimini hesaba katmadan elektron yerleşimi seviyeleri arasındaki geçiş olasılıklarını hesaplamıştır.

Hibbert ve arkadaşları 1991'de Azot (N) için yaptıkları çalışmada ise yerleşim (konfigürasyon) etkileşmelerini ve LS çiftlenimlerini hesaba katarak kendi dalga fonksiyonlarını üretmişlerdir [6]. Elde ettikleri dalga fonksiyonlarını kullanarak geçiş olasılıklarını bulmuşlardır.

Zheng ve Wang 2002'de Azot atomu için yaptıkları hesaplamalarda zayıf bağlı elektron potansiyel modelini kullanmışlardır [13]. Bu modele göre geçiş yapacak olan elektron, en zayıf bağlı elektron olarak görülür. Bu elektron için bir potansiyel belirlenmekte ve bu potansiyelle tek elektron Schrödinger denklemi çözülmektedir. Bu denklemin çözümünden elde edilen teorik enerji değerlerinin deneysel enerji değerlerine eşitlenmesiyle, yeni hidrojenik dalga fonksiyonlarına gelen etkin baş kuantum sayısı, etkin açılal kuantum sayısı ve etkin yük değerleri bulunmaktadır. Bu işlemlerin ardından LS çiftlenimlerini de hesaba katarak geçiş olasılıkları hesaplanmaktadır.

Hidrojenden başka atomların kuantum mekaniksel durumlarını anlatan dalga fonksiyonlarını belli yaklaşımlar altında elde edebilmekteyiz. Çok elektronlu atomlarda atomun dalga fonksiyonu baz seti dediğimiz dalga fonksiyonlarının bir seri açılımı olarak elde edilmeye çalışılmaktadır. Bu baz seti dalga fonksiyonlarının en ünlülerinden birisi Slater tipi dalga fonksiyonları (STO) bir başkası Gauss tipi dalga (GTO) fonksiyonlarıdır [14-34]. Bu çalışmamızda STO ve GTO dalga fonksiyonu baz setleri kullanarak yapılan hesapların elektromanyetik dalga ile atom arasındaki etkileşmeleri tanımlama doğruluğuna bakacağız.

2. Teori

Kuantumlu bir sistemle elektromanyetik alanın etkileşmesini incelerken, tam bir çözüm için kuantumlu sistemin yanında elektromanyetik dalgaın da kuantumlu olduğu hesaba katılmalıdır. Bu çalışmamızda etkileşme hesaplanırken atom bir kuantum sistemi olarak ele alınmakla birlikte, elektromanyetik dalga klasik bir yaklaşımla ele alınacak. Hesaplamalar yarı-klasik bir yaklaşımda olacaktır.

Bildiğimiz gibi düzlem elektromanyetik dalga, birbirine dik titreşen elektrik ve manyetik alandan oluşan enine bir dalgadır. Boşlukta bu alanlar aşağıdaki şekilde ifade edilirler.

$$\vec{E}(\vec{r}, t) = E_0 \hat{\epsilon} \sin(\vec{k} \cdot \vec{r} - \omega t + \delta_\omega) \quad (1a)$$

$$\vec{B}(\vec{r}, t) = E_0 \omega^{-1} (\vec{k} \times \hat{\epsilon}) \sin(\vec{k} \cdot \vec{r} - \omega t + \delta_\omega) \quad (1b)$$

Burada $\hat{\epsilon}$ vektörü, kutuplanma doğrultusunu göstermektedir. \vec{k} yayılma vektörü, elektromanyetik dalga enine bir dalga olduğundan $\hat{\epsilon}$ kutuplanma vektörüne diktir. Denklem (1a) ve (1b) ile verilen elektromanyetik dalga monokromatik ve çizgisel kutuplu bir dalgayı gösterir. Kutupsuz ve monokromatik olmayan bir dalga monokromatik ve çizgisel kutuplu dalgalar cinsinden yazılabilir. Denklem (1a) ve (1b) ile tanımlanan monokromatik ve kutuplu dalgayla tek elektronlu atomların etkileşmesini inceleyeceğiz. Daha sonra bu durumu kutupsuz ve monokromatik olmayan dalgalara genelleştireceğiz.

Elektronla elektromanyetik alanın etkileşmesi sonucu elektrona etki eden net kuvvet

$$\vec{F} = -e(\vec{E} + \vec{v} \times \vec{B}) \quad (2)$$

biçiminde ifade edilir ve Lorentz kuvveti olarak bilinir. Ancak manyetik alandan kaynaklanan katkı elektrik alana göre çok daha küçüktür ve elektrik alanın yanında ihmal edilebilir. Bu durumda tek elektronlu atomla elektromanyetik alanın etkileşmesinden kaynaklanan kuvvet

$$\vec{F} = -e\vec{E} \quad (3)$$

şeklinde sadece elektrik alana bağlı olur.

Tek elektronlu bir atomda $n = 2$ seviyesinden $n = 1$ seviyesine geçiş için gerekli olan elektromanyetik dalgaın dalga boyu yaklaşık olarak $\lambda = (1.2/Z^2) \times 10^{-7} m$ mertebesindedir. Bu dalga boyunu atomun boyutuyla karşılaştırmak için r nin beklenen değerine $\langle r \rangle$ bakılır. $l = 0$ için $\langle r \rangle$ nin değeri, n baş kuantum sayısına bağlı olmak üzere $\langle r \rangle = (0.8n^2/Z) \times 10^{-10} m$ mertebesindedir. Görüldüğü gibi atomun boyutu elektromanyetik dalgaın dalga boyunun yanında oldukça küçük kalmaktadır. Bu durumda, atomla etkileşen elektromanyetik alanın genliği atomun boyutu içinde uzaysal açıdan çok az değişmektedir. Bu nedenle elektromanyetik alanın genliği bu küçük bölgede uzaysal olarak değişmiyor kabul edilebilir ve Denklem (1a) ile verilen elektrik alanın açılımı, $\vec{k} \cdot \vec{r}$ sabit alınabileceğinden

$$\vec{E} = E_0 \hat{\epsilon} \sin(-\omega t + \delta_\omega) = -E_0 \hat{\epsilon} \sin(\omega t - \delta_\omega) \quad (4)$$

şeklinde yazılabilir. Bu yaklaşım "dipol yaklaşıklığı" olarak adlandırılmaktadır. Dipol yaklaşıklığı, birbirlerine yakın enerji seviyeleri arasında daha iyi sonuç verir. Fakat burada dikkat edilmesi gereken nokta, bu yaklaşımın temel seviyeden çok yüksek mertebeli seviyelere geçişte geçerliliğini yitirmesidir. Yüksek seviyelere geçiş için gereken elektromanyetik dalgaın dalga boyu kısa olur ve atom boyutuna yaklaştığında dipol yaklaşımı geçersiz hale gelir.

\vec{E} alanı içindeki dipolün potansiyel enerjisi

$$V = e\vec{E} \cdot \vec{r} = -\vec{E} \cdot \vec{D} \quad (5)$$

yazılabilir. Burada $\vec{D} = -e\vec{r}$ şeklindeki dipol moment operatörüdür.

Böylece elektromanyetik dalga ile etkileşen tek elektronlu bir atomun zamana bağlı Schrödinger denklemi

$$i\hbar \frac{\partial \psi'(\vec{r}, t)}{\partial t} = [H_0 + V(t)]\psi'(\vec{r}, t) \quad (6)$$

şeklinde ifade edilebilir. Burada H_0 Hamiltoniyeni, elektromanyetik dalga ile etkileşmemiş atomun tedirgin (pertürbe) olmamış Hamiltoniyendir. Bu Hamiltoniyenin çözümleri olan dalga fonksiyonları ve enerji özdeğerlerinin tamamen bilindiğini kabul ediyoruz. Ayrıca Denk. (6) daki $V(t)$ ise tedirginlik Hamiltoniyeni olarak ele alınabilir. Burada Denk. (6) yı çözmek için zamana bağlı tedirginlik teorisi kullanılır. Elektromanyetik dalga ile etkileşmemiş atoma ait olan H_0 Hamiltoniyenin çözümleri olan dalga fonksiyonları tam bir ortogonal set oluştururlar. Böylelikle Denk. (6) nın çözümü olan $\psi'(\vec{r}, t)$ dalga fonksiyonu elektromanyetik dalga ile etkileşmemiş atomun dalga fonksiyonlarının lineer toplamı

$$\psi'(\vec{r}, t) = \sum_k c_k(t) \psi_k(\vec{r}) \exp(-iE_k t/\hbar) \quad (7)$$

şeklinde yazılabilir. Denklem (7) deki $c_k(t)$ katsayısı ise, $\psi'(\vec{r}, t)$ dalga fonksiyonuna k seviyesinin dalga fonksiyonunun katkısını gösterir ve $|c_k(t)|^2$ belli bir t anında sistemin k ncı seviyede bulunma olasılığını verir. Zamana bağlı $c_k(t)$ katsayıları

$$c_k(t) = \langle \psi_k(\vec{r}, t) | \psi'(\vec{r}, t) \rangle \quad (8)$$

dir ve

$$|c_k(t)|^2 = |\langle \psi_k(\vec{r}, t) | \psi'(\vec{r}, t) \rangle|^2 \quad (9)$$

olacaktır. Denklem (7) deki k toplamı tüm kesikli ve sürekli seviyeler üzerindedir. Elektronun tüm uzayda bulunma olasılığı **1** dir. Ancak elektronun atoma bağlı olduğunu kabul edersek

$$\sum_k |c_k(t)|^2 = 1 \quad (10)$$

yaklaşıklığını yapabiliriz.

$c_k(t)$ katsayılarını bulmak için tedirginlik teorisi kullanılırsa ve gerekli işlemler yapılsa sistemin a kararlı seviyesinden b kararlı seviyesine geçişi için 1. dereceden düzeltme terimi

$$c_b^{(1)}(t) = \frac{1}{i\hbar} E_0(\omega) \langle \psi_b(\vec{r}) | \hat{\epsilon} \cdot \vec{D} | \psi_a(\vec{r}) \rangle \int_0^t \sin(\omega t - \delta_\omega) \exp(i\omega_{ba} t) dt \quad (11)$$

şeklinde elde edilir [35]. Burada $\omega_{ba} = (E_b - E_a)/\hbar$ ve t elektromanyetik dalga ile etkileşme süresidir.

$\int_0^t \sin(\omega t - \delta_\omega) \exp(i\omega_{ab} t) dt$ integralini göz önüne alalım. $\sin(\omega t - \delta_\omega)$ için Euler açılım formu kullanılırsa integral sonucu

$$\frac{1}{2} \left[\exp(-i\delta_\omega) \frac{1 - \exp[i(\omega_{ba} + \omega)t]}{\omega_{ba} + \omega} - \exp(i\delta_\omega) \frac{1 - \exp[i(\omega_{ba} - \omega)t]}{\omega_{ba} - \omega} \right] \quad (12)$$

olur [35].

Kızılötesi bölgedeki geçişler için $|\omega_{ba}|$ yaklaşık olarak 10^{13} s^{-1} mertebesindedir. Görünür ve morötesi bölgede $|\omega_{ba}|$ değeri bu mertebeden büyüktür ve atom ile radyasyonun etkileşme süresi t ile $|\omega_{ba}|$ çarpımı **1** den oldukça büyük olur. Bu durumdan dolayı Denk. (12) deki ilk terim, $\omega_{ba} \cong -\omega$ olmadığı sürece ihmal edilebilecek ölçüde küçüktür. Aynı

nedenle, Denk. (12) deki ikinci terim de $\omega_{ba} \cong \omega$ olmadığı sürece ihmal edilebilecek ölçüde küçük kalır. O halde bu iki terimden sadece birisi kalacak, diğeri ise sıfıra gidecektir. İlk durum

$$\omega_{ba} = \frac{(E_b - E_a)}{\hbar} \cong -\omega \Rightarrow E_b = E_a - \hbar\omega \Rightarrow E_b < E_a \quad (13)$$

sonucunu verir. Yani sistem radyasyonla etkileşerek **a** seviyesinden $\hbar\omega$ enerjili bir foton salarak **b** seviyesine iner. Buna etkilemeli salma denilir. İkinci durum ise

$$\omega_{ba} = \frac{(E_b - E_a)}{\hbar} \cong \omega \Rightarrow E_b = E_a + \hbar\omega \Rightarrow E_b > E_a \quad (14)$$

sonucunu getirir. Burada sistem **a** seviyesindeyken $\hbar\omega$ enerjili bir foton soğurarak bir üst seviye olan **b** seviyesine çıkmaktadır. Bu durum ise soğurma olarak adlandırılır.

Soğurma olayını incelediğimizde, Denk. (12) nin ilk kısmı tamamen ihmal edilebilir ve denklemin sadece ikinci kısmı kalır. Dolayısıyla soğurma için $c_b^{(1)}(t)$ ifadesi

$$c_b^{(1)}(t) = \frac{1}{i\hbar} E_0(\omega) \langle \psi_b(\vec{r}) | \hat{\epsilon} \cdot \vec{D} | \psi_a(\vec{r}) \rangle \left\{ -\exp(i\delta_\omega) \frac{1 - \exp[i(\omega_{ba} - \omega)t]}{\omega_{ba} - \omega} \right\} \quad (15)$$

şeklinde olacaktır.

Atomun **a** seviyesinden bir foton soğurarak **b** seviyesine geçiş olasılığı $|c_b^{(1)}(t)|^2$ ye eşittir. Basit matematik işlemler sonucunda Denk. (15) den

$$|c_b^{(1)}(t)|^2 = \frac{I(\omega)}{\hbar^2 c \epsilon_0} |\langle \psi_b(\vec{r}) | \hat{\epsilon} \cdot \vec{D} | \psi_a(\vec{r}) \rangle|^2 F(t, \bar{\omega}) \quad (16)$$

olduğu kolayca görülür. Burada $F(t, \bar{\omega}) = (1 - \cos \bar{\omega} t) / \bar{\omega}^2$, $\bar{\omega} = \omega_{ba} - \omega$ dir ve $I(\omega) = 2^{-1} \epsilon_0 c E_0^2(\omega)$ elektrik alanın genliğine bağlı ışık şiddettir.

Doğadaki ışık tam monokromatik olmadığından ω açılal frekansın bir fonksiyonu olan şiddet dağılımına sahiptir. Denklem (16) gerçekte sadece belli bir ω açılal frekansına sahip monokromatik ışıkla etkileşen atomun **a** seviyesinden **b** seviyesine uyarılması için geçiş olasılığını verir. Işık monokromatik değil ise, atomun elektromanyetik dalga ile etkileşmesi sonucu **a** seviyesinden **b** seviyesine geçiş olasılığı, tüm ω açılal frekanslı elektromanyetik dalgalardan gelen geçiş olasılıklarının toplamıyla elde edilir. Buna göre atomun **a** seviyesinden **b** seviyesine uyarılması için gerçek geçiş olasılığı, $P_{ba}^{(1)}(t)$ Denk. (16) nın $\omega = 0$ dan ∞ kadar integrale edilmesiyle bulunur;

$$P_{ba}^{(1)}(t) = \int_0^\infty |c_b^{(1)}(t)|^2 d\omega = \frac{|\langle \psi_b(\vec{r}) | \hat{\epsilon} \cdot \vec{D} | \psi_a(\vec{r}) \rangle|^2}{\hbar^2 c \epsilon_0} \int_0^\infty I(\omega) F(t, \bar{\omega}) d\omega \quad (17)$$

Bu integralin sonucu ise

$$P_{ba}^{(1)}(t) = \frac{I(\omega_{ba}) \pi}{\hbar^2 c \epsilon_0} |\langle \psi_b(\vec{r}) | \hat{\epsilon} \cdot \vec{D} | \psi_a(\vec{r}) \rangle|^2 t \quad (18)$$

şeklinde [35].

Atomu etkileyen elektromanyetik dalganın kutuplu olduğunu kabul etmiştik. Eğer kutuplu değil ise elektromanyetik dalganın her yönde kutuplanma vektörüne sahip olduğunu kabul edilir, $\hat{\epsilon} \cdot \vec{D}$ çarpımı için tüm katı açı üzerinden ortalama alınır. Bu işlemler sonucunda

$$|\langle \psi_b(\vec{r}) | \hat{\epsilon} \cdot \vec{D} | \psi_a(\vec{r}) \rangle|^2 = \frac{1}{3} |\vec{D}_{ba}|^2 \quad (19)$$

bulunur [35]. Burada

$$|\vec{D}_{ba}|^2 = e^2 \{ |\langle \psi_b | x | \psi_a \rangle|^2 + |\langle \psi_b | y | \psi_a \rangle|^2 + |\langle \psi_b | z | \psi_a \rangle|^2 \} \quad (20)$$

şekindedir. Denklem (18) kutupsuz ışık için tekrar yazılırsa geçiş olasılığı

$$P_{ba}^{(1)}(t) = \frac{I(\omega_{ba})\pi}{3\hbar^2 c \epsilon_0} |\vec{D}_{ba}|^2 t \quad (21)$$

halini alır [35].

Burada dikkat edilmesi gereken nokta, olasılığın hiçbir zaman 1'i aşmaması gerektiğidir. Denklem (21) den görüldüğü gibi birinci dereceden geçiş olasılığı zamanla lineer olarak artmaktadır. Geçiş olasılığının 1'i aşmaması için atomun elektromanyetik dalga ile etkileşme süresi olan t yeterince küçük olmalıdır. Bu durum birinci dereceden düzeltme teriminin yetersizliğinden kaynaklanır.

Dipol yaklaşıklığı kullanılarak ve elektromanyetik alanın manyetik etkisi göz ardı edilerek hesaplanan bu geçiş olasılığına "elektrik dipol geçiş" olasılığı denir.

Birim zamandaki geçiş olasılığı

$$W_{ba} = \frac{dP_{ba}^{(1)}(t)}{dt} \quad (22)$$

şeklinde geçiş hızı olarak tanımlanır. Buna göre soğurma için geçiş hızı

$$W_{ba} = \frac{I(\omega_{ba})\pi}{3\hbar^2 c \epsilon_0} |\vec{D}_{ba}|^2 \quad (23)$$

olacaktır. Bu çalışmada birçok araştırmacının kullandığı gibi geçiş olasılığı söylemi ile geçiş hızı kastedilecektir [1,5,6,13]. Etkilemeli salma olayında geçiş olasılığının hesaplanabilmesi için Denk. (12) nin tekrar göz önüne alınması gerekir. Burada artık soğurmanın tersine ikinci terim ihmal edilebilecek kadar küçük olur ve ilk terim kalır. Etkilemeli salma olayında artık $E_a > E_b$ dir ve atom E_b enerjili **b** seviyesinden $\hbar\omega$ enerjisine sahip bir foton salarak E_a enerjili **a** seviyesine iner. Soğurmada olduğu gibi tüm ara işlemler yapıldığında etkilemeli salma için geçiş olasılığı

$$W_{ab} = \frac{I(\omega_{ba})\pi}{\hbar^2 c \epsilon_0} |\hat{\epsilon} \cdot \vec{D}_{ab}|^2 = \frac{I(\omega_{ba})\pi}{3\hbar^2 c \epsilon_0} |\vec{D}_{ab}|^2 \quad (24)$$

şeklinde elde edilir. Burada

$$\vec{D}_{ab} = \langle \psi_a(\vec{r}) | \vec{D} | \psi_b(\vec{r}) \rangle = -e \int_{\text{tüm uzay}} \psi_a^*(\vec{r}) \vec{r} \psi_b(\vec{r}) d\vec{r} \quad (25)$$

dir. Son ifadeden

$$\vec{D}_{ab} = \vec{D}_{ba}^* \text{ ve } |\vec{D}_{ab}|^2 = |\vec{D}_{ba}|^2 \quad (26)$$

olduğu açıkça görülmektedir. Buna göre etkilemeli soğurma ve etkilemeli salma geçiş olasılıkları eşittir:

$$W_{ab} = W_{ba} \quad (27)$$

Isısal dengede bulunan çok sayıda atomdan oluşan bir sistem için, birim zamanda **a** seviyesinden **b** seviyesine geçen

atomların sayısı, **b** seviyesinden **a** seviyesine geçen atomların sayısına eşit olmalıdır.

Geçiş olasılıkları için gerçek yaklaşımın, elektromanyetik dalganın kuantumlu yapısının göz önüne alınması olmakla birlikte, 1916 yılında Einstein tarafından geliştirilmiş olan kendiliğinden geçiş olasılığını, etkilemeli salma ve soğurma geçiş olasılıklarına bağlayan istatistiksel bir yöntem mevcuttur. Gerekli işlemlerin yapılması sonucu kendiliğinden geçiş olasılığı,

$$W_{ab}^s = \frac{\hbar\omega_{ba}^3}{\pi^2 c^3} |\vec{D}_{ba}|^2 \quad (28)$$

şeklinde bulunur [35].

Buraya kadar atomun geçiş yaptığı **a** ve **b** seviyelerinin dejenere olmadığı kabul edildi. Şimdi **a** ve **b** seviyelerinin sırasıyla d_a ve d_b dejenereliğine sahip iki seviye olduğunu düşünelim. Bu durumda bir üst enerji seviyesi olan **b** seviyesinden bir alt **a** seviyesine kendiliğinden geçme olasılığı, bütün dejenere seviyeler arasındaki geçiş olasılıklarının toplamı olur. Atom, geçişin başladığı **b** seviyesindeki d_b dejenere durumlardan sadece birisinde olmalıdır. Fakat hangi seviyede olduğu bilinmediğinden atomun bu dejenere seviyelerden herhangi birisinde bulunma olasılığı $1/d_b$ olacaktır. Böylece atomun **b** seviyesindeki herhangi bir dejenere seviyeden yine dejenere **a** seviyesine kendiliğinden geçiş olasılığı

$$W_{ab}^s = \frac{\hbar\omega_{ba}^3}{\pi^2 c^3 d_b} \sum_{b,a} |\vec{D}_{ba}|^2 \quad (29)$$

şeklinde olur [35].

Tek elektronlu atomlar için yaptığımız bu işlemleri çok elektronlu atomlara genişletelim. N elektron içeren bir atom için dipol moment operatörü

$$\vec{D} = -e \sum_{i=1}^N \vec{r}_i \quad (30)$$

şeklinde. Bu durumda da yukarıda göz önüne alınan **a** ve **b** seviyeleri atomun enerji seviyelerini temsil etmelidir ve bu seviyeleri ifade eden dalga fonksiyonları da atomun dalga fonksiyonlarıdır, elektrik dipol momenti

$$\vec{D}_{ba} = \int_{\text{tüm uzay}} \psi_b^*(q_1, q_2, \dots, q_N) \vec{D} \psi_a(q_1, q_2, \dots, q_N) d\vec{v}_1 d\vec{v}_2 \dots d\vec{v}_N \quad (31)$$

biçimindedir.

Burada atomun dalga fonksiyonları $\psi(q_1, q_2, \dots, q_N)$ ler, tek elektron spin-yörünge dalga fonksiyonları $u_\nu(q_i)$ cinsinden

$$\psi(q_1, q_2, \dots, q_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} u_\alpha(q_1) & u_\beta(q_1) & u_\gamma(q_1) & \dots & u_\nu(q_1) \\ u_\alpha(q_2) & u_\beta(q_2) & u_\gamma(q_2) & \dots & u_\nu(q_2) \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \\ u_\alpha(q_N) & u_\beta(q_N) & u_\gamma(q_N) & \dots & u_\nu(q_N) \end{vmatrix} \quad (32)$$

şeklindeki Slater determinanı ile veya bu determinantların lineer toplamı ile verilir. Buradaki $\alpha, \beta, \gamma, \dots, \nu$ değerleri elektronların işgal ettiği yörüngelerin n, l, m_l ve m_s kuantum sayılarının özel bir takımını ifade etmektedir. Slater determinanı açılırsa, kuantum sayıları takımı üzerinden

gerçekleştirilen permutasyon toplamının $N!$ sayıda eleman vereceği görülür, bu durumda herhangi bir yerleşime karşılık gelen çok elektron dalga fonksiyonu

$$\psi(q_1, q_2, \dots, q_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \sum P(-1)^P u_\alpha(q_1) u_\beta(q_2) u_\gamma(q_3) \dots u_\nu(q_N) \quad (33)$$

şeklinde açılımla da yazılabilir. Atomdaki elektronların $(\alpha, \beta, \gamma, \dots, \nu)$ ilk yerleşimine sahip olduklarını ve bu yerleşime karşılık gelen dalga fonksiyonuna ψ_α dalga fonksiyonu dersek Denk. (33)'den direk olarak bu dalga fonksiyonunu

$$\psi_\alpha(q_1, q_2, \dots, q_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \sum P(-1)^P u_\alpha(q_1) u_\beta(q_2) u_\gamma(q_3) \dots u_\nu(q_N) \quad (34)$$

şeklinde yazılabilir. Burada bir tek elektronun bir seviyeden diğer bir seviyeye geçtiği kabul edilmiştir. Buna göre α kuantum sayıları setiyle tanımlanan bir durumda bulunan bir elektronun α' durumuna geçtiğini düşünelim. Bu durumda $(\alpha', \beta, \gamma, \dots, \nu)$ son yerleşimine ait ψ_b dalga fonksiyonu

$$\psi_b(q_1, q_2, \dots, q_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \sum P(-1)^P u_{\alpha'}(q_1) u_\beta(q_2) u_\gamma(q_3) \dots u_\nu(q_N) \quad (35)$$

şeklinde ifade edilebilir. Denklem (34) ve (35) ile verilen dalga fonksiyonları kullanılarak Denk. (30) ile ifade edilen elektrik dipol momentinin Denk. (31) ile verilen beklenen değeri, $u(q)$ tek elektron dalga fonksiyonlarının tam bir ortanormal set oluşturduğu düşüncesi ile hesaplandığında

$$\vec{D}_{ba} = -e \langle U_{\alpha'}(q) | \vec{r} | u_\alpha(q) \rangle \quad (36)$$

sonucuna ulaşılır [35].

Bundan sonra yapılması gereken tek elektron dalga fonksiyonlarının yazılmasıyla Denk. (36) dan ilgili geçiş için elektrik dipol moment operatörünün beklenen değerinin hesaplanmasıdır. Tek elektron dalga fonksiyonları ise hem STO hem de GTO baz setleri cinsinden yazılabilir.

Bu çalışmada STO'lar için yaptığımız hesapta tek elektron dalga fonksiyonlarının açılmal kısmının hidrojen atomunda olduğu gibi küresel harmonik, radyal kısmının ise sadece bir tek STO fonksiyonundan oluştuğu kabul edilmiştir. Böylece tek elektron dalga fonksiyonu

$$u_{nlm_l m_s}(q) = R_{nl}(r) Y_{lm_l}(\theta, \varphi) X_{m_s} \quad (37)$$

radyal, küresel harmonik ve spin dalga fonksiyonlarının çarpımı biçiminde ifade edilebilir. Denklem (36) da kullanılan elektrik dipol geçiş operatörü spini etkilemediği için spin dalga fonksiyonlarının integrali ya 0 ya da 1 değerini alır ve $\Delta S = 0$ seçim kuralı ortaya çıkar. Bu durumda Denk. (36) ile verilen elektrik dipol moment geçiş matris elemanı için

$$\vec{D}_{ba} = -e \int_{\text{tüm uzay}} R_{n'l'}^*(r) Y_{l'm_l'}^*(\theta, \varphi) \vec{r} R_{nl}(r) Y_{lm_l}(\theta, \varphi) d\vec{r} \quad (38)$$

yazılabilir. Bu integral radyal integral

$$J = \int_0^\infty R_{n'l'}^*(r) r^3 R_{nl}(r) dr \quad (39)$$

ve açılmal integraller

$$I_x = \int Y_{l'm_l'}^*(\theta, \varphi) \sin\theta \cos\varphi Y_{lm_l}(\theta, \varphi) d\Omega \quad (40a)$$

$$I_y = \int Y_{l'm_l'}^*(\theta, \varphi) \sin\theta \sin\varphi Y_{lm_l}(\theta, \varphi) d\Omega \quad (40b)$$

$$I_z = \int Y_{l'm_l'}^*(\theta, \varphi) \cos\theta Y_{lm_l}(\theta, \varphi) d\Omega \quad (40c)$$

olmak üzere ayrılabilir.

Küresel harmonikler olarak adlandırılan dalga fonksiyonları

$$Y_{lm_l}(\theta, \varphi) = (-1)^m \sqrt{\frac{2l+1}{4\pi} \frac{(l-m)!}{(l+m)!}} e^{im_l\varphi} P_l^m(\cos\theta) \quad (41)$$

şeklinde verilmektedir. Dolayısıyla Denk. (40a), (40b) ve (40c)

deki I_x, I_y ve I_z integralleri hesaplanırsa

$$\begin{aligned} I_x(l'm'_l, lm_l) &= -\frac{1}{2} \left[\frac{(l+m_l+2)(l+m_l+1)}{(2l+3)(2l+1)} \right]^{\frac{1}{2}} \delta_{l',l+1} \delta_{m',l,m_l+1} \\ &+ \frac{1}{2} \left[\frac{(l-m_l+2)(l-m_l+1)}{(2l+3)(2l+1)} \right]^{\frac{1}{2}} \delta_{l',l+1} \quad (42a) \\ &- \frac{1}{2} \left[\frac{(l+m_l)(l+m_l-1)}{(2l+1)(2l-1)} \right]^{\frac{1}{2}} \delta_{l',l-1} \delta_{m',l,m_l-1} \\ &+ \frac{1}{2} \left[\frac{(l-m_l)(l-m_l-1)}{(2l+1)(2l-1)} \right]^{\frac{1}{2}} \delta_{l',l-1} \delta_{m',l,m_l+1} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} I_y(l'm'_l, lm_l) &= \frac{i}{2} \left[\frac{(l+m_l+2)(l+m_l+1)}{(2l+3)(2l+1)} \right]^{\frac{1}{2}} \delta_{l',l+1} \delta_{m',l,m_l+1} \\ &+ \frac{i}{2} \quad (42b) \\ &- \frac{i}{2} \left[\frac{(l+m_l)(l+m_l-1)}{(2l+1)(2l-1)} \right]^{\frac{1}{2}} \delta_{l',l-1} \delta_{m',l,m_l-1} \\ &- \frac{i}{2} \left[\frac{(l-m_l)(l-m_l-1)}{(2l+1)(2l-1)} \right]^{\frac{1}{2}} \delta_{l',l-1} \delta_{m',l,m_l+1} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} I_z(l'm'_l, lm_l) &= \left[\frac{(l+m_l+1)(l-m_l+1)}{(2l+3)(2l+1)} \right]^{\frac{1}{2}} \delta_{l',l+1} \delta_{m',l,m_l} \quad (42c) \\ &+ \left[\frac{(l+m_l)(l-m_l)}{(2l+1)(2l-1)} \right]^{\frac{1}{2}} \delta_{l',l-1} \delta_{m',l,m_l} \end{aligned}$$

bulunur [35]. Buradan çıkan seçim kuralları ise $\Delta l = \pm 1$ ve $\Delta m_l = 0, \pm 1$ şeklindedir.

Denklem (39) ile verilen radyal integrallerdeki dalga fonksiyonları için bir tek STO dalga fonksiyonu kullanıldı. Bu STO dalga fonksiyonu

$$R_n(r) = Nr^{n^*-1}e^{-Z^*r/a_0n^*} \quad (43)$$

şeklinde. Burada N

$$N = \left[\frac{(2\alpha)^{2n^*+1}}{\Gamma(2n^*+1)} \right]^{1/2} \quad (44)$$

biçiminde verilen normalizasyon katsayısı, $\alpha = Z^*/a_0n^*$ dir. Denklem (43) deki Z^* ise

$$Z^* = Z - \sigma \quad (45)$$

ile tanımlanan "etkin yük"tür. Buradaki σ perdeleme terimi ise

$$\sigma = \sum_j \frac{q_j - e\delta_{ij}}{\left[\left(\frac{3n_j^2 - l_j(l_j+1)}{3n_i^2 - l_i(l_i+1)} \right)^2 + 1 \right]^{3/2}} \quad (46)$$

formülüyle hesaplanmaktadır [15]. Denklem (43) deki n^* ise "etkin baş kuantum sayısı" olarak adlandırılır ve n baş kuantum sayısına göre alacağı değerler Tablo 1' de verilmiştir [36].

Tablo 1 Etkin baş kuantum sayılarının değerleri.

n	1	2	3	4	5	6
n^*	1	2	3	3.7	4.0	4.2

Sonuç olarak bir elektronun n_1 baş kuantum sayılı bir seviyeden n_2 baş kuantum sayılı başka bir seviyeye geçmesi sonucu, radyal integralin değeri

$$J(n_1, n_2) = \left[\frac{(2\alpha_1)^{2n_1^*+1}(2\alpha_2)^{2n_2^*+1}}{\Gamma(2n_1^*+1)\Gamma(2n_2^*+1)} \right]^{1/2} \frac{\Gamma(n_1^* + n_2^* + 2)}{(\alpha_1 + \alpha_2)^{n_1^*+n_2^*+2}} \quad (47)$$

olarak bulunur [35]. Burada $\Gamma(n)$ ler bilinen gama fonksiyonlarıdır. Bu integral sonucu n baş kuantum sayısı için bir seçim kuralı ortaya çıkmamaktadır.

3. Hesaplama Yöntemi

STO lar ile yapılan hesaplar için C-programlama dilinde yazdığımız bilgisayar programını kullandık. Ana program çalıştırılmaya başlayınca ilk olarak ilgilenilen atomun atom numarası ve elektron sayısının girilmesi istenir. Bu veriler girildikten sonra program, Hund kurallarına uygun olarak atomun temel seviye elektron yerleşimini oluşturur ve hangi seviyeler arasında geçiş olacağını sorar. Temel seviyenin ve uyarılmış seviyenin baş kuantum ve açılal kuantum sayıları girilerek geçiş yapılacak seviyeler belirtilir. Bu verilerin girilmesinden sonra, geçiş olacak seviyelerin perdeleme terimleri Denk. (46) kullanılarak hesaplanır. Hesaplanan perdeleme terimi değerleri kullanılarak radyal integralin sonucunu Denk. (47) yardımıyla belirlenir. Etkin baş kuantum sayıları nedeniyle Denk. (47) de karşılaşılan kesirli gamma fonksiyonları ise Maclaurin seri açılımı kullanılarak hesaplanır [37]. Bu işlemlerin ardından, program manyetik kuantum sayılarına dayalı olarak iki seviye arasında kaç farklı geçiş olabileceğini belirler ve manyetik kuantum sayılarına bağlı olarak, aralarında geçiş olan seviyelerin dejenereliği tayin edilir. Bu işlemler sonucu, her bir geçiş için açılal integrallerin değerleri Denk. (42) takımı yardımıyla hesaplanır. Son olarak geçiş olan iki seviye arasındaki enerji farkı Angstrom cinsinden

istenir. Bu değer girildikten sonra, Denk. (29) kullanılarak s^{-1} cinsinden geçiş olasılığı hesaplanarak çıkış olarak verilir.

Gauss Tipi Orbitaler (GTO) ile yapılan hesaplamalar için Gaussian-98 paket programı kullanılmıştır [38]. Bu program yardımıyla, hem geçiş yapılan seviyeler arasındaki enerji farkları hem de geçişler için elektrik dipol momentleri elde edilmiştir. Uyarılmış seviyelerin gerçekçi hesabı için tüm yerleşim etkileşmelerinin hesaba katılması gerekir. Fakat bu durum binlerce olası yerleşim içereceği için oldukça uzun ve karmaşık hesaplamalar gerektirir. Bu nedenle birçok çalışmada karmaşık hesaplamalardan mümkün olduğunca kaçınmak için yerleşim etkileşmeleri hesaplanırken hesaplamalar belli bir noktada kesilir [11,12]. Yerleşim etkileşmelerinde (Configuration Interaction, CI) sadece tekli uyarılmalarla ilgileniliyorsa bu duruma "tekli yerleşim etkileşmeleri (CIS)" denir. Tekli uyarılmalara ikili uyarılmalar da katılırsa bu duruma "ikili yerleşim etkileşmeleri (CID)" denir. Gaussian-98 programı yardımıyla elektrik dipol geçişleri için yaptığımız hesaplamalarda karmaşık hesaplamalardan kaçınmak adına sadece tekli uyarılmaları hesaba katan CIS hesaplama metodu ile 3-21G Gaussian baz seti kullanılmıştır. Sonuçta elde edilen elektrik dipol moment değerleri Denk. (29) da kullanılarak geçiş olasılıkları s^{-1} cinsinden belirlenmiştir.

4. Sonuçlar ve Tartışmalar

Elektrik dipol geçiş olasılıklarının belirlenmesi oldukça hassas hesaplama gerektirdiğinden atomlarda elektrik dipol geçiş olasılıklarının hesabı için birçok yöntem geliştirilmiştir [1-13]. Fakat bu yöntemlerin çoğu deneysel değerlerle yeterince iyi bir uyum içinde değerler vermemiş, farklı yöntemlerle bulunan değerler arasında farklılık gözlenmiştir. Yerleşim etkileşmelerinin hesaba katıldığı yöntemler deneysel değerlerle yeterince iyi uyuşan sonuçlar vermelerine rağmen, oldukça karmaşık hesaplar içermektedir [3]. Bazı yöntemlerde ise karmaşık hesaplardan mümkün olduğunca kaçınılmış, tek elektronlu atom yaklaşımı yani hidrojen benzeri atom yaklaşımı kullanılmıştır. Bu çalışmada da tek elektronlu atom yaklaşımı kullanılmış ve bir seviyeden diğer seviyeye geçiş yapan elektronla ilgilenilerek elektronlar arası etkileşmeler ihmal edilir. Bekleneceği gibi bu yaklaşım az elektronlu alkali atomlarda, Tablo 2 de görüldüğü gibi iyi sayılabilecek sonuçlar vermesine rağmen, çok elektronlu diğer atomlarda oldukça kötü sonuçlar vermektedir. Bunun nedeni ise uyarılan elektronun dışında kalan elektronlardan kaynaklanan kutuplanma etkisinin elektron sayısı arttıkça önem kazanmasıdır [7].

Tablo 2' de görüldüğü gibi Lityum (Li) için literatürle oldukça iyi uyuşan sonuçlar elde edilmiştir. Lityum, 3 elektrona sahiptir ve $1s^2 2s^1$ temel yerleşimi ile çok elektronlu atomlar arasında Hidrojen atomuna en yakın atom olma özelliğine sahiptir. Bu nedenle Li için elde edilen sonuçlar oldukça tutarlıdır. Ayrıca, yerleşim etkileşmelerinin hesaba katıldığı yöntemlerde de hesaplamalar hem daha kolay olmakta hem de daha iyi sonuç vermektedir [12].

Sodyum (Na) ise 11 elektrona sahip olduğu için $1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$ elektron yerleşimine sahiptir ve bir alkali metaldir. Yani kapalı kabukları dışında kalan açık kabuğunda bir elektrona sahiptir ve Hidrojen atomuna benzer bir yapı gösterir. Tablo 2 de görüldüğü gibi tek elektron yaklaşımı ile Sodyum için de iyi sonuçlar elde edilmiştir. Fakat bu sonuçlar Li için bulunan sonuçlara kıyasla daha az hassastır. Bunun nedeni ise, Lityum'

da açık kabuk dışında kalan kapalı kabuğunda 2 elektron bulundurmasına rağmen Sodyum açık kabuğu dışında kalan kapalı kabuklarında $1s^2 2s^2 2p^6$ olmak üzere 10 elektron bulundurmaktadır. Bu nedenle Lityum' a göre Sodyum' da

elektronlar arası etkileşmeler daha büyük bir önem arz etmektedir [7].

Tablo 2 Li, Na ve N nötr atomların ilk uyarılmış seviyeden temel seviyeye kendiliğinden geçiş olasılıkları. Bu tabloda verilen geçiş olasılıkları 10^8 Hz mertebesindedir.

Atom	Geçiş olan seviyeler	Seviyeler arası enerji farkı (Å)	Seviyeler arası enerji farkı		Diğer teorik sonuçlar
			STO	GTO	
Li	$1s^2 2p \rightarrow 1s^2 2s$	6839.7	0.360	0.376	0.327 ^[5] 0.372 ^[11]
Na	$1s^2 2s^2 2p^6 3p \rightarrow 1s^2 2s^2 2p^6 3s$	6352.1	0.40	0.550	0.453 ^[5] 0.629 ^[11]
N	$1s^2 2s^2 2p^2 3s \rightarrow 1s^2 2s^2 2p^3$	1089.6	2.98	3.48	3.294 ^[13] 3.893 ^[6]

Alkali atomlar haricindeki atomlar açık kabuklarında birden fazla elektron bulundurduğu için LS çiftlenimleri önem arz etmektedir. Bu tip atomlar için hidrojen benzeri tek elektronlu atom yaklaşımı oldukça kötü sonuç vermektedir. Tablo 2 de verilen Azot (N), 7 elektrona sahiptir. Temel seviyenin elektron yerleşimi ise $1s^2 2s^2 2p^3$ şeklindedir. Bu atom için kapalı kabuklar dışında kalan açık kabukta 3 elektron içerir bu nedenle, LS çiftlenimleri önem gösterir. Tablo 2 incelendiğinde, N için elde edilen sonuçlar alkali metal atom olan Li ve Na için elde edilen sonuçlara kıyasla daha az hassastır.

LS çiftlenimlerinin hesaba katılabilmesi için elektron yerleşiminin olası tüm durumları hesaba katılmalıdır. Özellikle uyarılmış seviyelerin dalga fonksiyonlarını elde etmek için ise binlerce yerleşim çeşitliliği ortaya çıkmakta ve genelde yapılan hesaplamalarda bunlardan sadece bir kaç yüz tanesi hesaba katılabilmektedir [11,12]. Buna rağmen, deneysel değerlerle çok iyi uyum sağlayan sonuçlar elde edilebilmektedir. Elektrik dipol geçişlerinin hesabında hassasiyeti sağlamak için birçok ilave faktör hesaba katılmaya çalışılmaktadır. Bunlardan en önemlileri görelî etkiler ve çok parçacıklı sistemlerin tedirginlik (pertürbasyon) teorileridir [3,7]. Aslında elektrik dipol geçişlerinin hesabında hassasiyeti sağlamada en önemli faktör çok elektronlu atomu ifade eden dalga fonksiyonlarının en doğru şekilde tespit edilmesidir.

Bunlara ek olarak, elektrik dipol geçişlerin geçiş olasılığı hesaplarında hassasiyeti bozan diğer önemli bir etken ise, temel ve uyarılmış seviyelerin enerji değerleridir. Bir geçiş esnasında iki seviye arasındaki geçiş olasılığı hesabı, Denk. (29) da görüldüğü gibi, ilgili iki seviye arasındaki enerji farkının küpünü içermektedir. Bu nedenle bu enerji seviyelerindeki hassasiyet bozukluğu elektrik dipol geçişlerin hesabında ciddi problemlere yol açmaktadır. Dolayısıyla bazı araştırmacılar elektrik dipol geçişlerin hesabında seviyeler için kendi buldukları enerji değerleri yerine deneysel enerji değerlerini kullanmışlardır [12]. Bu çalışmamızda ise, seviyeler arası enerji farkı için Gaussian 98 programından elde edilen değerleri kullanılmıştır.

Tablo 2 incelendiğinde, STO ile yapılan hesapların GTO ile yapılanlara göre biraz daha küçük olduğu görülmektedir. STO ile yapılan hesaplamalarda bir seviyeyi ifade etmek için bir tek STO fonksiyonu kullanılmıştır. Bir tek STO fonksiyonu yerine birden fazla STO fonksiyonu kullanılırsa, STO ile yapılan hesaplar daha hassas hale gelecektir. GTO ile yapılan hesaplamalarda sadece tekli uyarılmalar göz önüne alınsa bile yerleşim etkileşmeleri hesaba katılmaktadır. Sonuç olarak elde edilen değerler ve yapılan yaklaşımlar çerçevesinde, STO ile yapılan hesapların GTO ile yapılan hesaplamalara göre daha doğru sonuç verdiğini rahatlıkla söyleyebiliriz. Bunun en büyük nedeni olarak STO dalga fonksiyonlarının atomun gerçek doğasına daha yakın tipte dalga fonksiyonları olması gösterilebilir. STO ile yapılan hesaplamalarda daha hassas sonuçların elde edilebilmesi için, elektronlar arası etkileşmelerin ihmal edilmemesi gerektiği açıktır. Ayrıca, LS çiftlenimleri ve çok parçacıklı sistemlerin tedirginlik teorisi de kullanılarak elde edilen dalga fonksiyonları enerji seviyelerini daha iyi ifade edecektir. Bu tip dalga fonksiyonları ile bulunacak olan enerji özdeğerleri ve geçiş olasılıkları gerçeğe daha yakın olacaktır.

Kaynaklar

1. Bates, D. R. and Damgaard, A., The calculation of the absolute strengths of spectral lines, Philos. Trans. R. Soc. London Ser. A, 242, 101-122, 1949.
2. Kelly, P. S., Transition probabilities in nitrogen and oxygen from Hartree-Fock-Slater wave functions, J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer., 4, 117-148, 1964.
3. Beck, D. R. and Nicolaides, C. A., Theoretical oscillator strengths for the NI and OI resonance transitions, J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer., 16, 297-300, 1976.
4. Bell, K. L. and Berrington, K. A., Photoionization of the $4s^0$ ground state of atomic nitrogen and atomic nitrogen $4s^0-4p$ oscillator strengths, J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys, 24, 933-941, 1991.
5. Kostelecky, V. A. and Nieto, M. M., Evidence from alkali-metal-atom transition probabilities for a

- phenomenological atomic supersymmetry, *Phys. Rev. A*, 32, 1293-1298, 1985.
6. Hibbert, A., et al., New accurate transition probabilities for astrophysically important spectral lines of neutral nitrogen, *Astron. Astrophys. Suppl. Ser.*, 88, 505-524, 1991.
 7. Langhoff, S. R., et al, Theoretical transition probabilities between the lowest 2S , 2P and 2D states of Na, K, Rb and Cs, *J. Phys. B: At. Mol. Phys.*, 18, 13-21, 1985.
 8. Liaw, S. S., Energy levels and transition amplitudes for alkali-metal atoms in the Brueckner approximation, *Phys. Rev. A*, 48, 3555-3560, 1993.
 9. Liaw, S. S. and Chiou, F. Y., Gauge-invariant approach to the calculation of transition probabilities for many-electron atoms, *Phys. Rev. A*, 49, 2435-2440, 1994.
 10. Marxer, H. and Spruch, L., Semiclassical estimation of the radiative mean lifetimes of hydrogenlike states, *Phys. Rev. A*, 43, 1268-1274, 1991.
 11. Robinson, D. J. R. and Hibbert, A., Quartet transitions in neutral nitrogen, *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys*, 30, 4813-4825, 1997.
 12. Tong, M., et al, Systematic transition probability studies for neutral nitrogen, *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.*, 27, 4819-4828, 1994.
 13. Zheng, N. W. and Wang, T., Theoretical resonance transition probabilities and lifetimes for atomic nitrogen, *Chem. Phys.*, 282, 31-36, 2002.
 14. Kostelecky, V. A. and Nieto, M. M., Analytical wave functions for atomic quantum-defect theory, *Phys. Rev. A*, 32, 3243-3246, 1985.
 15. Clementi, E. and Raimondi, D.L., Atomic screening constants from SCF functions, *J. Chem. Phys.*, 38, 2686-2689, 1963.
 16. Clementi, E., et al, Accurate analytical self-consistent field functions for atoms. II. lowest configurations of the neutral first row atoms, *Phys. Rev.*, 127, 1618-1620, 1962.
 17. Hartmann, H. and Clementi E., Relativistic correction for analytic Hartree-Fock wave functions, *Phys. Rev.*, 133, A1295-A1299, 1964.
 18. Hartree, W., et al, Self-consistent field calculations for Zn, Ga, Ga^+ , Ga^{++} , As, As^+ , As^{++} , As^{+++} , *Phys. Rev.*, 59, 299-305, 1941.
 19. Hartree, W., et al, Self-consistent field calculations for Ge^{++} and Ge, *Phys. Rev.*, 59, 306-307, 1941.
 20. Hartree, W., et al, Self-consistent field, with exchange, for Si IV and Si V, *Phys. Rev.*, 60, 857-865, 1941.
 21. Hartree, D. R., Variation of atomic wave functions with atomic number, *Rev. Mod. Phys.*, 30, 63-68, 1958.
 22. Roothaan, C. C. J., et al, Analytical self-consistent field wave functions for the atomic configurations $1s^2$, $1s^2 2s$, and $1s^2 2s^2$, *Rev. Mod. Phys.*, 32, 186-194, 1960.
 23. Roothaan, C. C. J., New developments in molecular orbital theory, *Rev. Mod. Phys.* 23, 69-89, 1951.
 24. Roothaan, C. C. J., Self-consistent field theory for open shells of electronic systems, *Rev. Mod. Phys.*, 32, 179-185, 1960.
 25. Slater J. C., The self consistent field and the structure of atoms, *Phys. Rev.*, 32, 339-348, 1928.
 26. Slater J. C., Atomic shielding constants, *Phys. Rev.*, 36, 57-64, 1930.
 27. Slater J. C., Analytic atomic wave functions, *Phys. Rev.*, 42, 33-43, 1932.
 28. Slater J. C., A simplification of the Hartree-Fock method, *Phys. Rev.*, 81, 385-390, 1951.
 29. Weinstein D. H., A lower limit for the ground state of the helium atom, *Phys. Rev.*, 40, 797-799, 1932.
 30. Zener, C., Analytic atomic wave functions, *Phys. Rev.*, 36, 51-56, 1930.
 31. Jones, M. D., et al, Theoretical atomic volumes of the light actinides, *Phys. Rev. B*, 61, 4644-4650, 2000.
 32. Stanke, M., et al, Accuracy limits on the description of the lowest S excitation in the Li atom using explicitly correlated Gaussian basis functions, *Phys. Rev. A*, 78, 052507-052514, 2008.
 33. Tachikawa, M. and Shiga, M., Evaluation of atomic integrals for hybrid Gaussian type and plane-wave basis functions via the McMurchie-Davidson recursion formula, *Phys. Rev. E*, 64, 056706-056709, 2001.
 34. Winter, T. G., and Lin C. C., Electron capture by protons in helium and hydrogen atoms at intermediate energies, *Phys. Rev. A*, 10, 2141-2155, 1974.
 35. Kavruk, A. E., Slater ve Gaussian Tipi Orbitalleri Kullanarak Bazı Atomların Elektrik Dipol Geçişlerinin İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Selçuk Üniversitesi, Konya, 2003.
 36. Atkins, P. and Friedman, R., *Molecular Quantum Mechanics*, p. 233, Oxford University Press, New York, 2005.
 37. Arfken, G. B. and Weber, H. J., *Mathematical Methods for Physicists*, p. 644, Academic Press, Orlando, 2001.
 38. Frisch, M. J., et al, GAUSSIAN98, Revision A.7, Gaussian Inc., Pittsburgh, PA, 1998.