

56178

3d GEÇİŞ ELEMENTLERİNDE KİMYASAL KAYMALARIN HESAPLANMASI

Abdurrahman ÇETİN

**K. S. Ü.
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
Fizik Anabilim Dalı**


YÜKSEK LİSANS TEZİ

**Kahramanmaraş
Ağustos 1996**

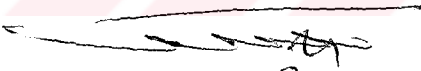
Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürlüğüne,

Bu çalışma jürimiz tarafından Fizik Anabilim Dalında Yüksek Lisans Tezi olarak kabul edilmiştir.

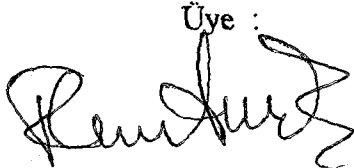
Başkan :


Y. DOÇ. DR. ADNAN KÜÇÜKÖNDER

Üye :


DOÇ. DR. ALİ DOĞAN

Üye :


Y. DOÇ. DR. FİKRET ANLI

Kod no: 0021

Yukarıdaki imzaların, adı geçen öğretim üyelerine ait olduğunu onaylım.

Prof. Dr. Nuri GÜZEL

Enstitü Müdürü



İÇİNDEKİLER

BÖLÜM I. GİRİŞ	1
BÖLÜM II. KOORDİNATİF BAĞ TEORİLERİ	3
2.1 KOORDINASYON BİLEŞİKLERİ	3
2.2. BAĞ ÇEŞİTLERİ	4
2.2.1. İyonik Bağ.....	4
2.2.2. Kovalent Bağ	5
2.2.3. Koordinatif Bağ	5
2.2.4. Metalik Bağ	5
2.3. VALANS BAĞ TEORİSİ.....	6
2.4. MOLEKÜLER ORBITAL TEORİ	6
2.5. İKİ ATOMLU MOLEKÜLLER İÇİN ATOMİK ORBITALLER.....	7
2.6. MOLEKÜLER ORBITAL YAPIM İŞLEMLERİ.....	13
BÖLÜM III. MADDENİN γ -IŞINLARIYLA ETKİLEŞMESİ	15
3.1. SAÇILMA OLAYI	16
a-İncoherent (Compton) Saçılması.....	16
b- Coherent Saçılma	18

3.2. FOTOELEKTRİK OLAYI	18
3.3. ELEKTRON ÇİFTİ MEYDANA GELMESİ.....	19
3.4. AUGER OLAYI.....	19
BÖLÜM IV. KARAKTERİSTİK X-İŞİNİ SPEKTRUMLARI	21
4.1. γ -IŞINLARI İÇİN SOĞURMA KİİYİLLERİ	21
4.2. KX- İŞİNİ SPEKTRUMUNA TESİR EDEN KİMYASAL ETKİLER.....	22
4.2.1. Karakteristik x ışını yayınlanması.....	22
4.2.2. Kimyasal Kayma	25
4.2.3. Kimyasal Durumun $K\beta/K\alpha$ Şiddet Oranlarına Etkisi (Kimyasal etki)	31
4.2.4. Atomun Kimyasal Durumunun Analizinde Kimyasal Etkinin ve kimyasal kaymanın Kullanımı	33
BÖLÜM V. ÇOK ELEKTRONLU ATOMLAR.....	35
5.1. İKİ ELEKTRONLU ATOMLAR İÇİN SCHRÖDİNGER DENKLEMİ.....	35
4.1.1. BAĞIMSIZ PARÇACIK MODELİ	37
4.2. ÇOK ELEKTRONLU ATOMLAR.....	42
4.2.1. MERKEZCİK ALAN YAKLAŞIMI	42
5.3. ELEMENTLERİN PERİYODİK SİSTEMİ	49
5.3.1. Periyodik Özellikler.....	55
5.3.1.1. Etkin çekirdek yükü.....	56
BÖLÜM VI. 3P DÜZEYİNDEKİ YARILMALARIN HESAPLANMASI.....	58
BÖLÜM VII. SONUÇ VE TARTIŞMA	63
EK-1 3P SEVİYESİNDEKİ YARILMALARINI HESAPLAYAN BİLGİSAYAR PROGRAMI.....	67
ÖZET.....	71
SUMMARY.....	72

KAYNAKLAR	73
TEŞEKKÜR	76
ÖZGEÇMİŞ	77



BÖLÜM I. GİRİŞ

Komplekslerin ve Kristallerin molekül yapıları ve valans tabakalarındaki elektron sayısı karakteristik X-ışınlarının durumunu etkiler. Bu etkiler, karakteristik X-ışını çizgisinin pozisyonunda, X-ışını çizgisinin biçiminde, X-ışını şiddetinin mutlak ve relatif şiddetlerinde değişiklikler olarak ortaya çıkar. Elde edilen X-ışını spektrumu incelenen maddedeki atomlar arasında kimyasal etkileşmelerin karakteristiklerini çalışmak için kullanılabilir.

Bir elementin madde miktarı karakteristik X-ışınlarının analiziyle bulunabilir. Relatif çizgi şiddeti ve kimyasal kayma atomun kimyasal durumuna oldukça hassastır. Bu yüzden araştırılan seri içindeki bir bileşiğin hüvviyetinin tayini için çizgi şiddetlerinin kimyasal kayması ve çizgi şiddetlerinin oranı kullanılabilir. Kimyasal etki özellikle geçiş elementlerinin valans çizgileriyle ilgilidir. Bilhassa geçiş elementleri için enerjideki kayma ve şiddet oranları kullanılarak bileşikler ayırt edilebilir. Bileşikler ayırt edilirken valans, koordinasyon sayısı, yük, bağ tipi, gibi özellikleri de bulunabilir. Bu bilgiler hem iç çizgilerin, hemde valans çizgileri yardımıyla bulunabilir

Bir atomun iç seviyelerinin enerjileri ve dolayısı ile X-ışınlarının enerjileri atomda elektron yoğunluğuna kuvvetli olarak bağlıdır. Genellikle kimyasal bileşiklerin bazı serilerinde ilgilenilen atomun K α çizgisinin enerjisindeki değişim kimyasal kayma olarak adlandırılır.

Kimyasal kaymaların hesabı ve ölçülmesi atomun kimyasal durumu hakkında detaylı bilgiler edinmemizi sağlar.

Kimyasal kayma incelenen bileşikteki elementlerin valans durumuna bağlıdır. Kimyasal kaymaların ölçülmesi ile bileşiğin hüviyeti de belirlenebilir.

İç çizgilerin kimyasal kayması numune içindeki atomların kimyasal durumunun analizinde kullanılabilceği gibi bileşik içindeki atomun çizgi kaymasına bağlı olarak bileşiğin hüviyeti de belirlenebilir. İncelenen maddenin ABC şeklinde bir bileşik mi yoksa A+B+C şeklinde bir alaşım mı olduğu bu kaymalardan anlaşılabilir.

Geçiş elementlerinde $K_{\alpha 1}$, $K_{\alpha 2}$ arasındaki yarıma çiftlenmeyen elektronlarının sayısının artması ile artar. Enerjideki kaymalar çiftlenmeyen elektronların sayısı ile orantılı olarak bulunabilir. $K\beta$ -x ışını spektrumundan da kimyasal bileşiklerin hüviyetleri tespit edilebilir. $K\beta$ çizgi yarılmasının şiddeti kuvvetli olarak kimyasal bağın tipine bağlıdır.

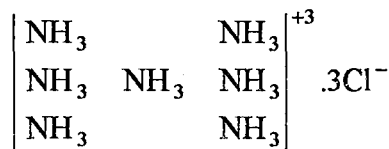
Kx ışını yayınlama çizgilerinin kimyasal kayması son yıllarda bir çok araştırmacı tarafından çalışılmıştır.

BÖLÜM II. KOORDİNATİF BAĞ TEORİLERİ

2.1 Koordinasyon bileşikleri

Şayet bir metal iyonu bir elektron verici ile bağ teşkil ederse, yeni maddeye kompleks veya koordinasyon bileşiği denir.

Werner teorisine göre belirli atomlar, belirli sayıda başka atom, molekül veya radikallerle birleşebilir. Werner bu sayıya *koordinasyon sayısı* demiştir. Bu sayı merkezdeki metal atomuna bağlı olarak bazen 6, bazen 4, seyrek olarak 2 veya 8 olabilir. Şu halde koordinasyon bileşiği, “birinci tesir sahasında” koordinasyon sayısına eşit hatta bazen daha az sayıda atom veya atom gruplarını merkez atoma direk olarak ihtiva eder. Meydana gelen kompleks başka atom veya radikalleri daha az sağlam olarak ikinci tesir sahasına bağlar. Mesela, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6].\text{Cl}_3$ bileşiğinde 6 amonyak molekülü “birinci tesir sahasında” ve cobalt etrafındadır. Bu durum köşeli parantezle ifade edilmektedir. Parantez dışında gösterilen Cl otomları “ikinci tesir sahasında”dır ve amonyak molekülüne göre daha gevşek olarak bağlanmıştır. Buna göre Co kompleksinin koordinasyon sayısı 6 olarak bulunur. Yukarıda verilen bileşik şematik olarak



şeklinde gösterilir.

2.2. Bağ Çeşitleri

Atomların oluşturduğu bağların temelinde, atomların dış yörüngelerindeki elektronlar ve bunların sayıları vardır. Metallerde bu tür elektronların sayıları bir veya iki tanedir. Aynı yorumu iç yörüngelerdeki elektronlar için yapamayız. Yani kimyasal özelliklerle iç yörüngedeki elektronların hiç bir ilişkisi yoktur. Burada yalnız geçiş metallerinin d yörüngeleri için ayrıcalıklı bir durum vardır. NaCl molekülünün oluşumunu da bu şekilde kolayca açıklayabiliriz. Eğer, sodyum ve klor atomları birbirlerine yaklaşacak olurlarsa, sodyumun en dış yörüngesindeki bir elektronu klorun en dış yörüngesine geçer ve böylece pozitif bir sodyum iyonu ile negatif bir klor iyonu oluşur. Bu iki iyon zıt elektronik yüklere sahiptirler ve birbirlerini çekmeye başlarlar. Böylece kararlı bir molekül ortaya çıkar. Benzer şekilde düşünülecek olursa, elementler iki grupta toplanabilirler; en dış yörüngelerindeki elektronu vererek kararlı dış yörünge oluşturanlar (elektropozitif elementler) ve en dış yörüngelerine elektron alarak kararlı dış yörünge oluşturanlar (elektronegatif elementler). Metaller bu gruplaşmada elektropozitif elementler grubuna dahildirler. Bir kristal, eğer knetik ve potansiyel enerjileri toplamından oluşan toplam enerjisi, kendini oluşturan atomların veya moleküllerin serbest halde bulduklarında sahip oldukları toplam enerjileri toplamından küçük ise kararlı durumdadır. Aradaki enerji farkı *bağlanma enerjisi* olarak tanımlanır.

Kimyasal bağlar dört ana grupta toplanabilir.

2.2.1. İyonik Bağ

Daha önce de kısaca temas ettiğimiz gibi, iyonik bağlanma zıt yüklü iyonların elektrostatik etkileşmesi sonucu ortaya çıkar. Bu yüzden iyonik bağlanma ile ortaya çıkan kristaller de artı ve eksi iyonlardan oluşurlar. İyonik bağlanmada bir araya gelen atomların elektrostatik yük dağılımları küresel simetri gösterirler ancak komşu atomlarla etkileştikleri bölgelerde simetrinin bozulduğu görülür. Artı ve eksi iyonlar atom yarıçapları ile karşılaştırıldığında daha büyük olan uzaklıklarda etkileşmeye girdiklerinde aralarında ortaya çıkan elektrostatik etkileşme kuvvetleri benzer yüklü iyonlar için itme, zıt yüklü iyonlar için de çekme kuvveti olarak ortaya çıkacaktır; $\pm q^2/r$ (q yük, r'de

iyonlar arasındaki uzaklıktır). İyonlar bir araya gelerek kristali oluştururken, o şekilde bir araya gelirler ki; aralarındaki çekim kuvveti, iyon korları arasında kısa uzaklıklarda ortaya çıkan itici kuvvetlerden çok büyük olur. İşte bu bir araya geliş şekli kristal yapı içerisinde atomların (yada iyonların) birbirlerine göre konumlarını yani kristalin yapısını oluşturur.

2.2.2. Kovalent Bağ

Kovalent bağlanma, iki atomun birer elektronu bağlanma olayında rol alacak şekilde iki elektronla olur. Bu elektronlar iki atomun bağlanma bölgesinde yer alırlar ve spinleri birbirlerine paralel olamazlar. Bu tür bağlanma organik kimyada incelenen klasik elektron-çifti bağlanma şeklidir. Kuvvetli bir bağlanmadır, mesela bu şekilde bağlanarak elmas kristalini oluşturan karbon atomlarını düşünecek olursak; bağlanma enerjileri 7.3 eV büyüklüğündedir. Moleküler hidrojenin bağlanması da kovalent bağlanma türüne çok güzel bir örnek teşkil eder.

Kovalent bağlanmada bağa katılan elektronlar yeni orbitaller meydana getirirler.

2.2.3. Koordinatif Bağ

Bağı teşkil eden her iki elektron aynı atomdan alınır. Ve bu bağlar kovalent karakter taşırlar.

2.2.4. Metalik Bağ

Metalik bağlanmada atomlar, ya da artı iyonlar, bir elektron bulutuna batırılmış gibi bir arada tutulurlar. Serbest elektronların içerisine batmış gibi duran artı iyonlar, bu yüzden bütün komşularına aralarındaki elektronlar vasıtası ile, eşit şekilde bağlanmış olurlar. Oluşan elektron bulutu genelde metal atomlarının en dış yörüngelerindeki tek elektrondan meydana gelir. Metal atomlarının bu şekilde bir elektron gazı içerisinde bulunması düşüncesi ilk kez *Drude*(1902) ve *Lorentz*(1916) tarafından geliştirilen serbest elektron teorisi ile ortaya atıldı. İyonlar etrafındaki elektron gazının varlığı, metallerin çok yüksek olan ısı ve elektrik iletimlerini açıklamada da kolaylık sağlar. Metallerin optik özellikleri de bu model yardımı ile açıklanabilir.

2.3. Valans Bağ Teorisi

Bu teoriye göre, bağ her atomdan bir orbital alınarak bunların birleşmesiyle teşekkül eder. Valans bağ teorisine göre metal ile ligand arasındaki bağlanma, ligandların dış yörüngelerindeki ortaklaşmamış elektron çiftleri ve metal iyonunun boş yörüngelerinin kaynaşması ile olur. Bağlanma büyük ölçüde kovalenttir. Ancak bazı faktörlerden dolayı polardır. Teori metalin valans elektronunu gösterdiği gibi, ligand tarafından doldurulan metal orbitalleri vasıtasıyla kompleksin orbital türlerini ve geometrik yapısını da belirtir.

Valans bağ teorisine göre, molekül oluşurken etkileşen atomların orijinal karakterlerinin büyük bir kısmı korunur.

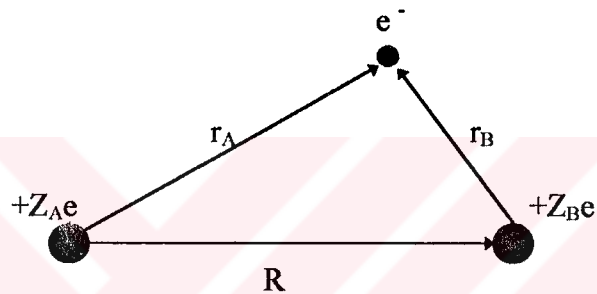
2.4. Moleküler Orbital Teori

Dalga mekaniği bakımından valans, iki atomlu bir A - B molekülünde A ve B çekirdeklerinin ikisine birden yayılan en az bir orbital olarak tarif edilir. (Bir elementin valansı aynı zamanda onun birleşme gücü olarak tarif edilir). Böyle bir orbitale moleküler orbital denir. Moleküler orbitallerin atomik orbitallerin birleşmesiyle teşekkül ettiğini ve çekirdekler uzak mesafeye gtrldklerinde tekrar atomik orbitallere bölündüklerini farz etmek gerekmektedir[2].

şayet bir atomik orbital (AO) farklı çekirdeklerdeki çok atomik orbitallerle çakışırsa o zaman daha fazla yayılmış orbital elde edilir. Dikkate alınan atomik orbital sayısı kadar moleküler orbital mevcut olacaktır. İnorganik maddelerin tartışılmasında moleküler orbital teori daha yaygınca kullanılmaktadır.

2.5. İki Atomlu Moleküller İçin Atomik Orbitaler

Aralarında R mesafesi olan iki çekirdek düşünelim. Bu çekirdeğin etrafında hareket eden Şekil 3.1 deki gibi bir elektron olsun.



Şekil 2.1 İki atomlu bir molekülde hareket halinde olan bir elektron

A atomu için normalize edilmiş atomik dalga fonksiyonu ψ_A , B atomu için normalize edilmiş dalga fonksiyonu ψ_B olsun. Bu ifade ile moleküler orbitalde moleküler dalga fonksiyonunun tarifi, B etrafında ψ_B ve A yakınlarında ψ_A yaklaşımında olacaktır. O zaman ψ_A ve ψ_B nin lineer kombinasyonu ile AB molekülü için dalga fonksiyonu

$$\begin{aligned}\psi_1 &= c_1\psi_A + c_2\psi_B \\ \psi_2 &= c_1\psi_A - c_2\psi_B\end{aligned}\tag{2.1}$$

şeklinde yazılabilir. Bu şekilde oluşturulmuş dalga fonksiyonlarına LCAO (Atomik orbitallerin lineer kombinasyonu) adı verilir[1,2].

Sistemin enerjisini belirleyen Hamiltonien operatörü

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 - \frac{Z_A e^2}{r_A} - \frac{Z_B e^2}{r_B} + \frac{Z_A Z_B e^2}{R} \quad (2.2)$$

ψ dalga fonksiyonunun normalizasyonundan

$$N^2 \int (c_1 \psi_A + c_2 \psi_B)^* (c_1 \psi_A + c_2 \psi_B) d\tau = 1 \quad (2.3)$$

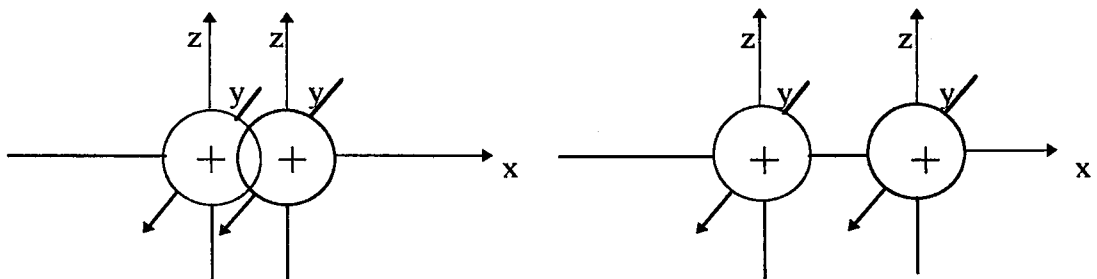
$$(c_1)^2 \int |\psi_A|^2 d\tau + (c_2)^2 \int |\psi_B|^2 d\tau + 2c_1 c_2 \int \psi_A \psi_B d\tau = \frac{1}{N^2} \quad (2.4)$$

Atomik dalga fonksiyonları normalize edilmiş olduklarından

$$(c_1)^2 + (c_2)^2 + 2c_1 c_2 \int \psi_A \psi_B d\tau = \frac{1}{N^2} \quad (2.5)$$

şeklinde yazılabilir.

$\int \psi_A \psi_B d\tau$ integrali ψ_A ve ψ_B dalga fonksiyonları arasındaki girişim integrali olup S ile gösterilir. S ye girişim integrali denmesinin sebebi şekil 2.2 de görülmektedir.



Şekil 2.2. a) Girişim var

b) Girişim yok

Böylece denklem (2.5)

$$(c_1)^2 + (c_2)^2 + 2 \cdot c_1 \cdot c_2 \cdot S = \frac{1}{N^2} \quad (2.6)$$

şeklinde yazılabilir. Burada bulunan N değeri kullanılarak normalize edilmiş dalga fonksiyonu için

$$\psi = \frac{1}{\sqrt{c_1^2 + c_2^2 + 2 \cdot c_1 \cdot c_2 \cdot S}} \cdot (c_1 \psi_A + c_2 \psi_B) \quad (2.7)$$

yazılabilir. bu dalga fonksiyonu kullanılarak ilgili enerji özdeğeri için de

$$\begin{aligned} W &= N^2 \int (c_1 \psi_A + c_2 \psi_B)^* H (c_1 \psi_A + c_2 \psi_B) d\tau \\ &= \frac{c_1^2 \int \psi_A H \psi_A d\tau + c_2^2 \int \psi_B H \psi_B d\tau + 2c_1 c_2 \int \psi_A H \psi_B d\tau}{c_1^2 + c_2^2 + 2 \cdot c_1 c_2 S} \end{aligned} \quad (2.8)$$

ifadesi yazılabilir. Burada

$$H_{AA} = \int \psi_A H \psi_A d\tau \quad (2.9)$$

$$H_{BB} = \int \psi_B H \psi_B d\tau \quad (2.10)$$

$$H_{AB} = H_{BA} = \int \psi_A H \psi_B d\tau \quad (2.11)$$

dir. W c_1 ve c_2 parametrelerinin bir fonksiyonu olarak integrallerden bulunabilir.

$$W = \frac{(c_1)^2 H_{AA} + (c_2)^2 H_{BB} + 2c_1 c_2 H_{AB}}{(c_1)^2 + (c_2)^2 + 2c_1 c_2 S} \quad (2.12)$$

Buradan orbital enerjisi W yi minimum yapacak olan H_{AA} , H_{BB} , H_{AB} , R sabitleri verilen atomik dalga fonksiyonları için c_1 ve c_2 değerleri bulunur. Denklem (4.12) dan

$$W[(c_1)^2 + (c_2)^2 + 2c_1c_2S] = (c_1)^2 H_{AA} + (c_2)^2 H_{BB} + 2c_1c_2 H_{AB} \quad (2.13)$$

yazabiliriz. Bunun c_1 e göre türevi alınarak

$$\frac{\partial W}{\partial c_1} [(c_1)^2 + (c_2)^2 + 2c_1c_2S] + W(2c_1 + 2c_2S) = 2c_1 H_{AA} + 2c_2 H_{AB} \quad (2.14)$$

bulunur. Ekstremum değerler $\frac{\partial W}{\partial c_1} = 0$ ifadesinden bulunur. Buna göre

$$c_1(H_{AA} - W) + c_2(H_{AB} - W.S) = 0 \quad (2.15)$$

olur. Ayrıca denklemin c_2 ye göre türevinin alınmasıyla da

$$c_1(H_{AB} - W.S) + c_2(H_{BB} - W) = 0 \quad (2.16)$$

olur. Bu iki denklemin çözümü,

$$\begin{vmatrix} H_{AA} - W & H_{AB} - W.S \\ H_{AB} - W.S & H_{BB} - W \end{vmatrix} = 0 \quad (2.17)$$

determinantından bulunabilir. Bu determinant sistemin ψ_A ve ψ_B lineer kombinasyonunun W ekstremum enerjisini verir. Determinant açılırsa

$$(H_{AA} - W)(H_{BB} - W) - (H_{AB} - W.S)^2 = 0 \quad (2.18)$$

olur. Bu denklemin çözümünden W için iki değer bulunabilir. Homonükleer diatomik bir molekülde, $H_{AA}=H_{BB}$ olduğundan

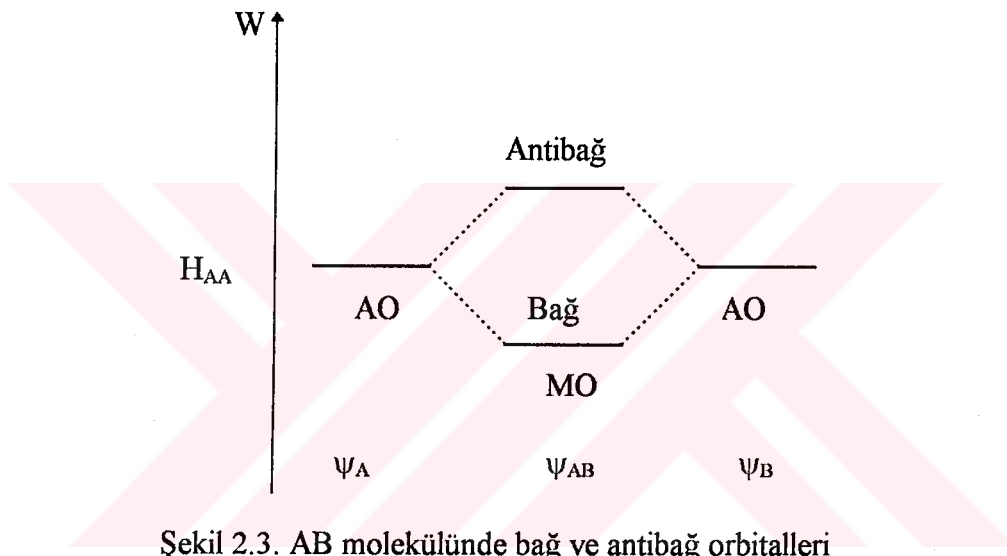
$$H_{AA} - W = \mu(H_{AB} - W.S) \quad (2.19)$$

ve sonuç olarak

$$W = \frac{H_{AA} \mu H_{AB}}{1 \mu S} \quad (2.20)$$

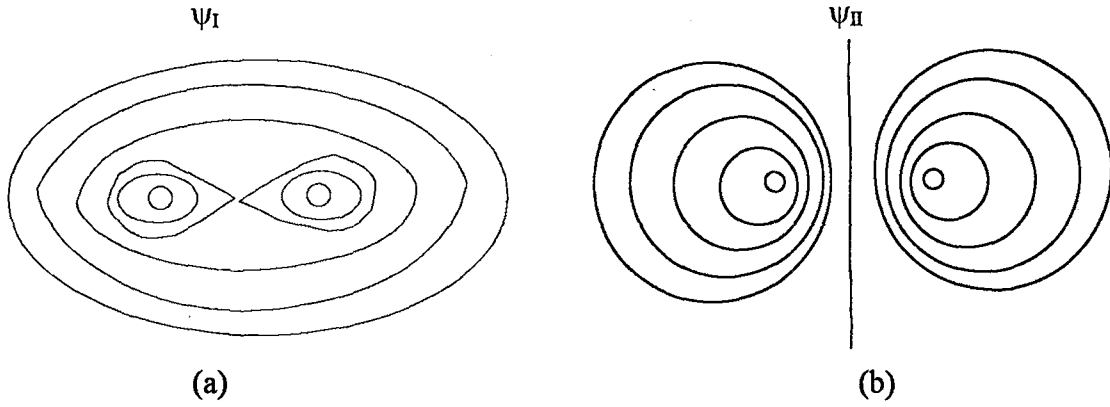
olur. Normalde S birden küçük bir sayıdır. Şayet girişim yoksa $S=0$, komple girişim varsa $S \approx 1$ dir.

Böylece farklı enerjili iki orbitalin varlığında bunlardan düşük enerjili olanı bağ orbitali, yüksek enerjili olanı ise antibağ orbitali olarak tanımlanır. Bu orbitaller Şekil 2.3 de gösterilmiştir.



Şekil 2.3. AB molekülünde bağ ve antibağ orbitalleri

Buradaki iki atomik çekirdek arasında negatif yük konsantrasyonu ne kadar büyükse sistemi ayırmak için yapılması gereken iş o kadar büyüktür. Bu sebepten iki çekirdek arasındaki negatif yük dağılımı bir bağ meydana getirir (yada bağ için bir ölçü teşkil eder) ve ψ_I bir bağ orbitalidir. İki çekirdek arasında negatif yük yoğunluğu çekirdekler arasında bir itme meydana getirir. Bu sebepten ψ_{II} moleküler orbitali bir antibağ orbitalidir.



Şekil 2.4. İki çeşit çekirdek ihtiva eden bir planda sabit yük yoğunluğu çizgileri. Çizgiler aynı elektron yoğunluğuna sahip noktalardan oluşmuştur. a) Bağ moleküler orbitali (ψ_I), b) Antibağ moleküler orbitali (ψ_{II}).

Şekil 2.4. de görüldüğü gibi ψ_I orbitalindeki bir elektron büyük bir ihtimalle çekirdekler arasındaki saha içinde bulunacaktır. Şayet elektron ψ_{II} orbitalinde ise elektronun iki çekirdek arasında bulunma ihtimali çok küçük olacaktır.

Bağ antibağ orbitallerin enerjileri R'nin bir fonksiyonudur. Genellikle valans orbitalleri arasındaki büyük bir üst üste binme kuvveti bir bağı ifade eder ve bağ kuvvetleri overlap integralinin sayısal değeri ile orantılıdır. İki atomik orbitalin birleşmeden çıkması mümkündür. Bu halde $\psi_A \cdot \psi_B = 0$ ve dalga fonksiyonları ψ_A ve ψ_B ortogonal olduğundan bütün pozisyonlarda orbitallerin çakışma integralleri sıfırdır. Bu izahlardan da anlaşıldığı gibi bir orbital diğer bir orbitalle daima birleştirilemez. S ile verilen $\int \psi_A \psi_B d\tau$ integralinden görülüyor ki, moleküler orbitalin teşekkülünde kullanılan atomik orbitaller A ve B arasındaki eksene göre aynı simetriye sahip olmalıdır. Aksi halde integral sıfır olur.

2.6. Moleküler Orbital Yapım İşlemleri

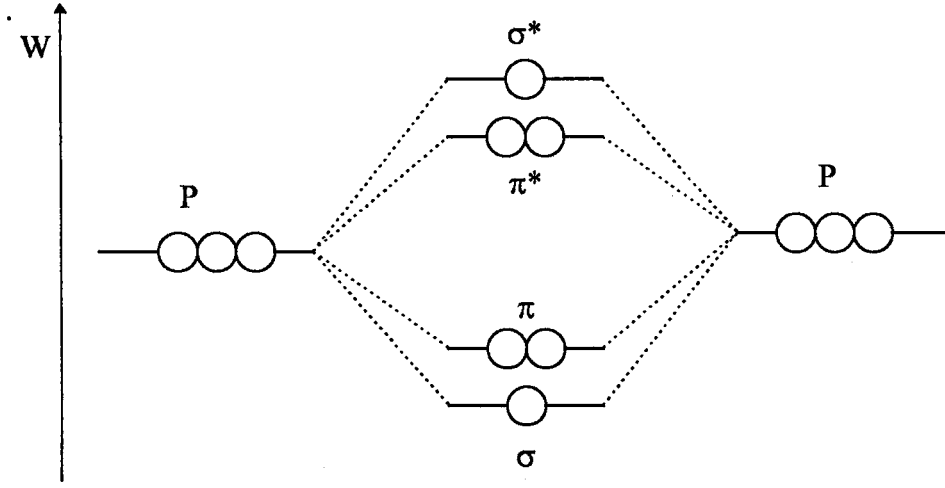
Moleküler Orbital teoriye göre bir molekül, bütün atom çekirdekleri moleküler orbitallerle sarılan bir orbital sistemidir [2,10]. Bir orbital, spinleri zıt olmak şartıyla iki elektrona ait olabilir. Ayrıca elektronlar dört tip orbital işgal ederler.

- a) İç tabaka orbitali
- b) Valans tabaka, bağ yapmayan orbital,
- c) Valans tabaka bağ orbitali,
- d) Valans tabaka antibağ orbitali.

Atomik orbitallerin kombinasyonu şu şartlara göre yapılır. MO teoriye göre

- 1) Orbitallerin enerjileri yaklaşık olarak aynı olmalıdır.
- 2) Orbitallerin hiç olmazsa bir kısmı aynı eksen etrafında aynı yeri işgal etmelidirler.
- 3) Orbitallerin girişim yapan kısımlarının dalga fonksiyonlarının işareti aynı olmalıdır.

Meydana gelen orbitallerin sayısı birleşen atomik orbitallerin sayısına eşittir. Kaide olarak yalnız valans tabakalarının atomik orbitalleri dikkate alınır. $s-s$, $s-p_z$, $p_z-d_z^2$ şeklinde bağlanan orbitallere σ orbitali denir. Şayet çakışma $p_{yA}-p_{yB}$, $p_{xA}-p_{xB}$ çizgisi boyunca düzlemde düğümleniyorsa meydana gelen orbitallere π orbitalleri adı verilir. π_x ve π_y moleküler orbitalleri aynı enerjilidirler. Bundan dolayı S_π overlapı S_σ overlapından küçüktür ve bundan dolayı π bağları σ bağlarından zayıftır. Bu da Şekil 4.5. de görüldüğü gibi π antibağ orbitallerinin enerjilerinin σ antibağ orbitallerinin enerjilerinden daha az olduğunu gösterir.



Şekil 2.5. Homonükleer iki atomlu bir molekülde p orbitallerinden meydana gelen bağ ve antibağ orbitalleri

BÖLÜM III. MADDENİN γ -IŞINLARIYLA ETKİLEŞMESİ

γ -ışınları, diğer çekirdek radyasyonu tiplerinden farklı olarak korpüsküler değildir. Bir çok bakımdan sert X-ışınları gibi, kısa dalga boylu elektromagnetik radyasyondan ibarettirler. Radyasyonun enerjisi frekanslarla orantılıdır. γ -ışınları daha büyük giriciliğe ve iyonlaştırma özelliğine sahiptir.

γ -ışınlarıyla maddenin etkileşmesi sonucunda şu olaylar meydana gelebilir:

1- Saçılma olayı.

a- İncoherent (Compton) saçılması.

b- Coherent saçılması.

2- Fotoelektrik olayı.

3- Çift yaratılma veya elektron pozitron çifti meydana gelmesi olayı.

4- Fotoelektrik olayı sonucunda olması muhtemel; Auger olayı.

γ -ışınları, maddeden geçerken fotoelektrik olay, Compton olayı ve çift yaratılma olayı sebebiyle exponansiyel olarak zayıflamaya uğrarlar.

γ -ışın demetinin ilk şiddeti I_0 , maddenin lineer soğurma katsayısı μ ise, γ -ışın demetinin madde madde içindeki X kalınlığını geçtikten sonraki şiddeti $I(x)$ ile gösterilirse:

$$I(x) = I_0 \cdot e^{-\mu(x) \cdot x} \text{ şeklinde verilir.}$$

Burada; numunenin kalınlığı, X , cm, gr/cm^2 , atom/cm^2 , $\text{elektron}/\text{cm}^2$, soğurma katsayısı $\mu(x)$, cm^{-1} , cm^2/gr , cm^2/atom , $\text{cm}^2/\text{elektron}$ alınabilir.

Toplam soğurma katsayısı:

$$\mu(x) = Z(x) + \Gamma(x) \text{ dir.}$$

Burada $Z(x)$, fotoelektrik soğurma katsayısı, $\Gamma(x)$ ise, saçılma tesir kesiti katsayısıdır.

γ -ışınları, bütün tabii radyasyonların en fazla girici olanıdır ve nötron huzmeleri ile birlikte insan vücudunda büyük tehlikelere sebep verirler.

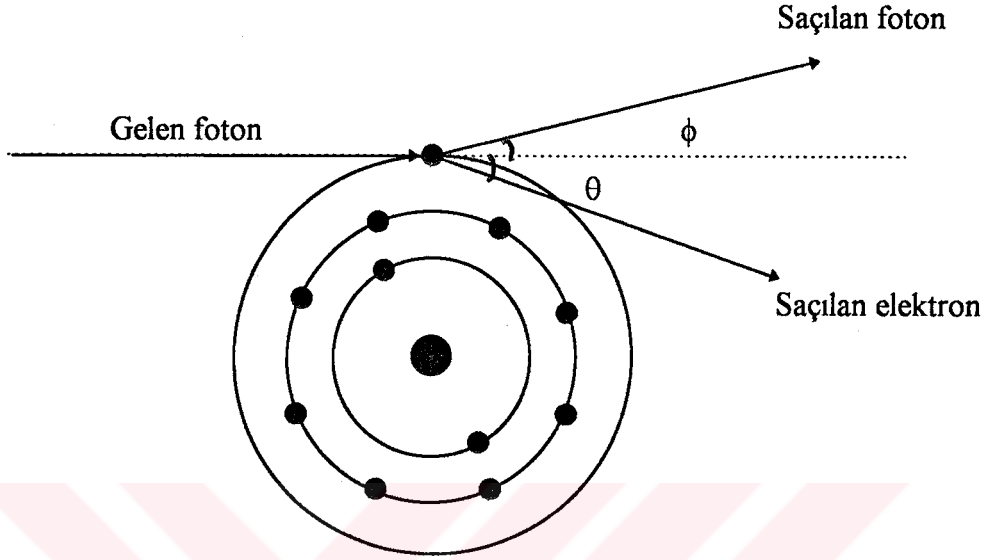
3.1. Saçılma Olayı

a-İncoherent (Compton) Saçılması

İncoherent saçılımı, atomun elektronları tarafından γ -ışınlarının saçılmasıdır. Kafi derecede yüksek enerjili γ -ışınları, atomun en dış yörüngelerindeki serbest veya çok zayıf bağlanma enerjisine sahip elektronlardan saçıldığı kabul edilebilir.

Şekil 3.1 de görüldüğü gibi, çarpışma esnek olduğundan, enerji ve momentum korunumludur. Maddeye gelen γ -ışınlarının enerjisi $h\nu$, momentumu p , saçılan ışının enerjisi $h\nu'$ ve momentumu p' dür.

Gelen foton, enerjisinin bir kısmını kaybederek saçılır. Gelen foton, saçılan foton ve kopan elektron daima bir düzlemedir.



Şekil 3.1 Incoherent Saçılma

Momentumun ve enerjinin korunumuna göre incoherent saçılma, aşağıdaki formüle uyar,

$$hv' = \frac{hv}{1 + \left(\frac{hv}{mc^2}\right) \cdot (1 - \cos\phi)}$$

Burada mc^2 , elektronun durgun kütle enerjisidir. E gelen fotonun enerjisi ve E' saçılan fotonun enerjisi ise,

$$E' = \frac{E}{1 + \frac{E}{mc^2} \cdot (1 - \cos\phi)}$$

dir. T saçılan fotonun enerjisi olmak üzere,

$$T = \frac{\frac{E}{mc^2} \cdot E \cdot (1 - \cos\phi)}{1 + \frac{E}{mc^2} (1 - \cos\phi)}$$

olur. 0,1-0.5 MeV arasında enerjiye sahip olan fotonlar, incoherent saçılmaya uğrayabilirler.

b- Coherent Saçılma

Gelen γ -ışınları, atomun enerjisinde bir değişiklik olmadan saçılırlar. Bu saçılmaya coherent saçılma denir. Coherent saçılma, enerjisi elektronun bağlanma enerjisinden daha küçük olan fotonların elektron üzerinden saçılması yolu ile meydana gelir.

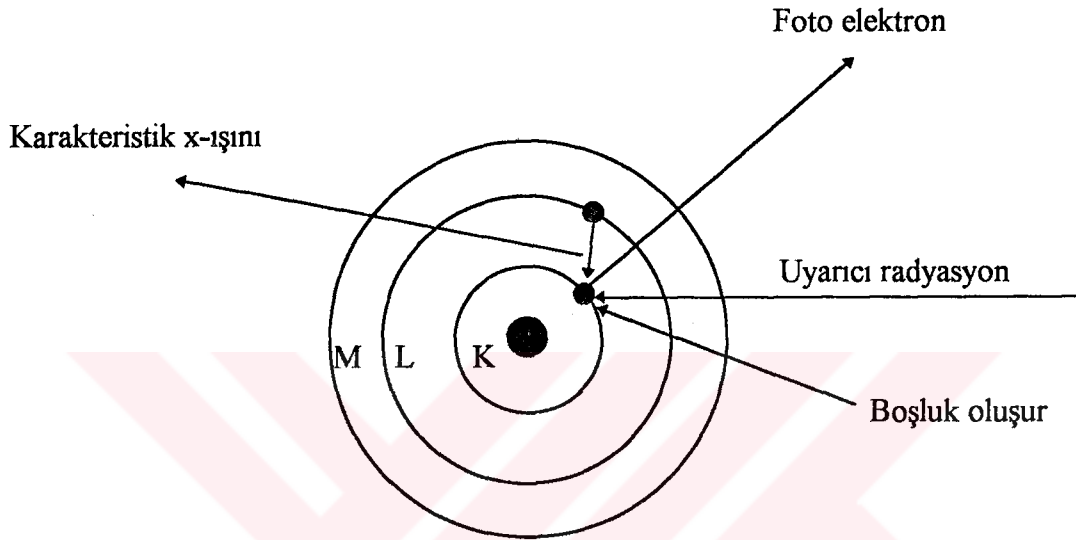
İncoherent saçılmada olduğu gibi, coherent saçılmada da, gelen foton enerjilerinin 0,1-0,5 MeV arasında olması gerekmektedir.

3.2. Fotoelektrik olayı

Bu olayda γ -ışınları, hedef atomlarının elektronları ile etkileşirler. $h\nu$ enerjili γ -fotonu, madde atomunun bağlı elektronlarından birine vererek, bu elektronu söker. Sökülen elektron tamamen serbest hale geçer. Bu olaya fotoelektrik olay, sökülen elektrona da fotoelektron adı verilir. Fotoelektrik olayın meydana gelmesi için, gelen foton enerjilerinin 0,001-0,5 MeV arasında olması lazımdır. Serbest hale geçen elektronun kinetik enerjisi,

$$E_e = h\nu - E_b$$

ile verilir. Burada E_b , elektronun atoma bağlanma enerjisi, $h\nu$ ise, gelen fotonun enerjisidir. Serbest elektronlar fotoelektrik olay meydana getirmezler. Şekil 3.2. de, fotoelektrik olay ile karakteristik X ışınlarının meydana gelişi gösterilmiştir.



Şekil 3.2. X-Işını meydana gelmesi

3.3. Elektron Çifti Meydana Gelmesi

1,02 MeV den büyük enerjili bir foton atom numarası büyük bir elementin çekirdeğinin yakınında yok olmasıyla birlikte, bir elektron pozitron çifti meydana gelir.

3.4. Auger Olayı

γ -ışınlarının maddeyle etkileşmesi sonucu, atomun iç tabakalarından bir elektron söküldüğü zaman meydana gelen boşluk, atomun üst tabakalarından bir elektron tarafından doldurulur. Bu esnada bir X-ışını yayınlanacaktır. Auger olayında ışın

yayınlanayıp, yayınlanması gereken ışın, atomun üst tabakalarından bir elektron sökebilir. böylece atom iki defa iyonlaşmış olur. Bu olaya “Auger Olayı”, sökülen elektrona ise “Auger Elektronu” denir



BÖLÜM IV. KARAKTERİSTİK X-IŞINI SPEKTRUMLARI

4.1. γ -Işınları İçin Soğurma Kıyıları

Atomun soğurma kıyıları, herhangi bir yörüngesinden bir elektron sökebilmek için gereken en küçük foton enerjisi, atomun o seviyesinin soğurma kıyısı olarak tanımlanır. Elementlerin her birinin farklı farklı soğurma kıyıları vardır. Her tabakaya ait $(2n-1)$ sayıda alt tabaka mevcuttur. Mesela; K kabuğunun soğurma kıyısı K_{ab} olarak bilinir. L kabuğunun soğurma kıyıları L_{Iab} , L_{IIab} , L_{IIIab} olmak üzere üç tanedir. M kabuğunun soğurma kıyısı beş tanedir. Bunlar $(M_{Iab}, M_{IIab}, M_{IIIab}, M_{IVab}, M_{Vab})$ dirler. N kabuğunda ise yedi tane soğurma kıyısı vardır. Bunlar $N_{Iab}, N_{IIab}, N_{IIIab}, N_{IVab}, N_{Vab}, N_{VIab}, N_{VIIab}$ olarak bilinirler. Şekil 3.1.'de K, L_I , L_{II} , L_{III} , tabakalarına ait soğurma kıyıları dalga boyunun, kütle soğurma katsayısına karşı olarak çizimi gösterilmiştir.

Burada kütle soğurma katsayısı:

$$\mu_k = \mu/\rho \text{ (cm}^2/\text{gr)} \quad \text{olmak üzere}$$

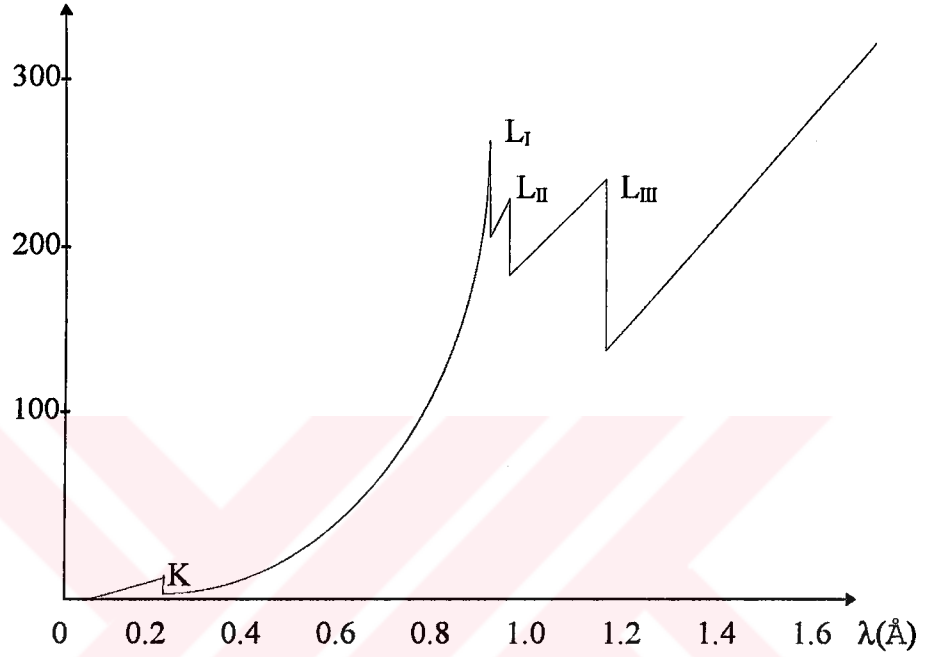
$$\mu/\rho = Z/\rho + \Gamma/\rho \quad \text{ile verilir.}$$

Z/ρ → Fotoelektrik kütle soğurma katsayısı.

Γ/ρ → Saçılma kütle soğurma katsayısıdır.

$$(Z/\rho)_E = (Z/\rho)_{E,K} + (Z/\rho)_{E,L_I} + (Z/\rho)_{E,L_{II}} + (Z/\rho)_{E,L_{III}} + \dots$$

Kütle Soğurma Katsayısı

Şekil 4.1. K, L_I, L_{II}, L_{III}, tabakalarına ait soğurma kıyıları

Karakteristik bir X-Işını çizgisinin oluşabilmesi için ilgili seviyede elektron boşluğu olmalı ve yukarıdaki seviyelerden oraya atlamalar (geçişler) olmalıdır. Bütün bu geçişler,

$$\Delta l = \pm 1$$

$$\Delta j = 0, \pm 1$$

koşullarını sağlamalıdır.

4.2. KX- Işını Spektrumuna Tesir Eden Kimyasal Etkiler

4.2.1. Karakteristik x ışını yayınlanması

X-ışını yayımlama çizgilerinin tarifinde kullanılan terminoloji, ilk boşluğun isminden türetilir. Mesela, K tabakasında oluşturulan bir boşluğun doldurulmasıyla K α , L tabakasında oluşturulan bir boşluğun doldurulmasıyla L α ışınları meydana gelir (Şekil 4.2.).

X-ışını yayımlama şiddetlerinin büyük çoğunluğu ya tam dolu ya da bir boşluğa sahip iç orbitaller arasındaki geçişlerden ortaya çıkar[39]. s orbitali dışında meydana getirilen boşlukla ilgili iki mümkün spin durumu(state) vardır. Ancak s orbitalindeki boşluk için sadece bir mümkün spin durumu vardır. j nin iki mümkün değeri orbital ve spin çiftlenmesine(coupling'ine) bağlıdır. Şayet atom çiftlenmeyen elektronlara sahipse iç orbitallerle onların etkileşmesi sonucu mümkün durumların sayısının artmasına sebep olacaktır. Gözlenen x ışını piklerinde böyle kompleks yapılar olabilir. Spektrumlardan anlaşılacağı gibi geçişlerin çoğunluğu diyagram çizgileriyle ilişkilidir. Yüksek enerji piklerinin kenarlarındaki pikler daha az şiddetli ve tamamen detaylıdır; bu bölgelerdeki bulunan piklere yüksek enerjili "satelliteler" adı verilir[39]

Satellite çizgileri ana diyagram çizgisinin yanında hem kısa dalga boyu kenarlarında (kısa dalga boylu satelliteler) hem de uzun dalga boyu kenarlarında (uzun dalga boylu satelliteler) olmak üzere ayırt edilebilir. Satelliteler maddenin yapısına duyarlıdır. Ayrıca maddenin geometrik yapısıyla ve elektronik durumuyla ilgilidir. Şu ana kadar satellitelerin meydana geliş sebepleri hakkında çeşitli fikirler ortaya atılmıştır. Satellitelerin önemli bir sayısı çoklu iyonize olmuş atom ve iyonlarda elektronik geçişin bir sonucu olarak ortaya çıkar, "kısa dalga boyu satelliteler" LS çiftleniminin bir sonucu olarak ortaya çıkan bu tür geçişlere iyi bir örnek teşkil eder. Bu tür geçişlerden K α_3 ve K α_4 $1s^1 2s^2 2p^5 \rightarrow 1s^2 2s^2 2p^4$ geçişleriyle ortaya çıkmaktadır.

Kimyasal durum elektron seviyelerinin pozisyonlarını kuvvetlice etkiler; satellitelerin enerji pozisyonu atomun kimyasal durumuna çok hassastır. Oksidasyon

İyonizasyon Limiti	Alt Tabaka	Kuantum Sayıları				Elek. Sayısı
		n	l	j	m_j	
	N_{VII}	4	3	$7/2$	$\pm 1/2, \pm 3/2, \pm 5/2, \pm 7/2$	8
	N_{VI}	4	3	$5/2$	$\pm 1/2, \pm 3/2, \pm 5/2$	6
	N_V	4	2	$5/2$	$\pm 1/2, \pm 3/2, \pm 5/2$	6
	N_{IV}	4	2	$3/2$	$\pm 1/2, \pm 3/2$	4
	N_{III}	4	1	$3/2$	$\pm 1/2, \pm 3/2$	4
	N_{II}	4	1	$1/2$	$\pm 1/2$	2
	N_I	4	0	$1/2$	$\pm 1/2$	2
					$L_{\beta 2}$	
	M_V	3	2	$5/2$	$\pm 1/2, \pm 3/2, \pm 5/2$	6
	M_{IV}	3	2	$3/2$	$\pm 1/2, \pm 3/2$	4
	M_{III}	3	1	$3/2$	$\pm 1/2, \pm 3/2$	4
	M_{II}	3	1	$1/2$	$\pm 1/2$	2
	M_I	3	0	$1/2$	$\pm 1/2$	2
					$K_{\beta 1}, K_{\beta 3}, L_{\alpha 1}, L_{\beta 1}, L_{\beta 3}, L_{\beta 6}, L_{\alpha 2}, L_{\beta 4}$	
	L_{III}	2	1	$3/2$	$\pm 1/2, \pm 3/2$	4
	L_{II}	2	1	$1/2$	$\pm 1/2$	2
	L_I	2	0	$1/2$	$\pm 1/2$	2
					$K_{\alpha 1}, K_{\alpha 2}, K_{\beta 2}, K_{\beta 4}$	
		1	0	$1/2$	$\pm 1/2$	2
	Çekirdek					

Şekil 4.2. Enerji seviyeleri diyagramı

sayısı arttıkça satellitelerin kimyasal kaymasında artar. Hasıl olan relatif x ışını satellite çizgisinin şiddeti atomun kimyasal durumuna çok hassastır.

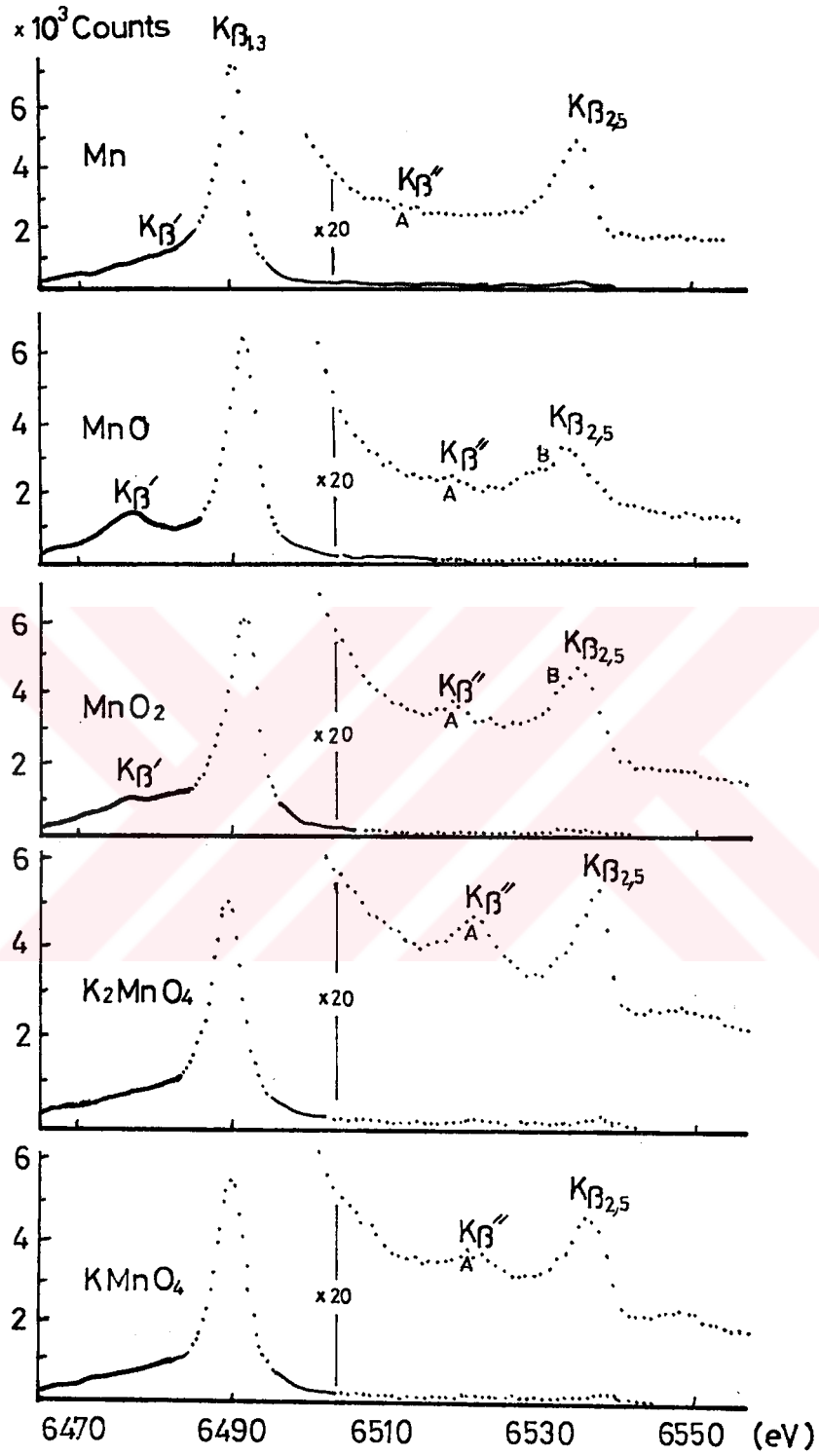
4.2.2. Kimyasal Kayma

Kompleksler ve kristallerin molekül yapıları karakteristik x ışını çizgisinin durumunu etkiler. Kimyasal bağa bir atomun katılması onun elektron yoğunluğunda bir değişime sebep olur ve valans elektron yoğunluğu önemli derecede değişir kristal veya moleküldeki atomların birbirine yakınlığı ile bağın tipine bağlı olarak elektron yoğunluğu artar veya azalır. İç seviyelerin enerjileri ve dolayısıyla x ışınlarının enerjileri atomda elektron yoğunluğuna kuvvetli olarak bağlıdır. Bu maksatla genellikle kimyasal bileşiklerin bazı serilerinde ilgilenilen atomun K α çizgisinin enerjisindeki değişim kimyasal kayma olarak adlandırılır. Bu incelenen bileşiklerin serisi içinde elektron yoğunluğunun değişiminin tabiatının analizine müsaade eder ve atomun belirli kimyasal durumları hakkında bilgi sağlar.

3d geçiş elementlerinin K β emisyon spektrumu diyagram K $\beta_{1,3}$, K $\beta_{2,5}$ ve nondiyagram K β' , K β'' çizgilerini ihtiva eder. Bu çizgiler Tsutsumi[36]'nin deneysel olarak çalıştığı Mn ve bileşikleri için şekil-4.3 de gösterilmiştir.

K $\beta_{1,3}$ piki 3p \rightarrow 1s geçişleriyle ortaya çıkar. İç tabaka orbitallerinden geçişlerden ortaya çıkan bu K $\beta_{1,3}$ pikinin sol tarafında valansın azalmasıyla artan K β' düşük enerjili satellitelerin varlığı gözlenmiştir[39]. Çiftlenmeyen 3d elektronlarının yokluğunda K β' piki gözlenememektedir. Çiftlenmeyen 3d elektronlarının sayısının artmasıyla K β' relatif şiddeti artmaktadır(Şekil 4.3).

Valans tabakasından iç orbitallere geçişlerden K β'' ve K $\beta_{2,5}$ pikleri ortaya çıkar ve yine K β'' ve K $\beta_{2,5}$ piklerinin şiddetleri tamamen ligantlara bağlı olarak değişir. Oksidasyon durumu arttıkça K β'' pikinin şiddeti de artar. T_d simetrik bileşiklerde K $\beta_{2,5}$ ve K β'' den K β /K α ya önemli katkılar gelir(Şekil 4.3).



Şekil-4.3 Mn ve Oksitlerinin K β Spektrumu

Küçük $K\beta''$ (A) piki $K\beta_{2,5}$ bandının düşük enerji kenarına düşer. Maddenin oksidasyonunun artması ile şiddet artar. A piki oktahedral komplekslerde $[t_{1u}(\sigma), e_g(\sigma), a_{1g}(\sigma)] \rightarrow 1s$ (şekil 4.4), tetrahedral komplekslerde $[t_2, 1a_1] \rightarrow 1s$ geçişleriyle meydana gelir (şekil 4.5).

$K\beta_{2,5}$ bandı tetrahedral komplekslerde

$(t_1, 3t_2, 2a_1, 2t_2, 1e) \rightarrow 1s$, oktahedral komplekslerde $[t_{1g}(\pi), t_{2u}(\pi), t_{1u}(\pi), t_{2g}(\pi), t_{1u}(\sigma), e_g(\sigma), a_{1g}(\sigma)] \rightarrow 1s$ geçişlerinden meydana gelir.

Genelleştirecek olursak $K\beta_{2,5}$ bandı $4p(\pi, \sigma) \rightarrow 1s$ geçişlerinden meydana gelir

$K\beta'$ çizgisi, diğer nondiyagram çizgilerden farklı ilginç karakterlere sahip olduğu için bir çok araştırmacı tarafından çalışıldı. Bu karakterler şöyle özetlenebilir.

1. $K\beta_{1,3}$ çizgisinin düşük enerji kenarında (uzun dalga boyu kenarında) görünür.
2. $K\beta'$ nün şiddeti diğer nondiyagram çizgileriyle karşılaştırıldığında çok büyüktür.
3. $K\beta'$, madde yüksek bir magnetik susceptibility (alınanlık) sahip bir kimyasal bileşiğe sahip olduğu zaman ortaya çıkar.

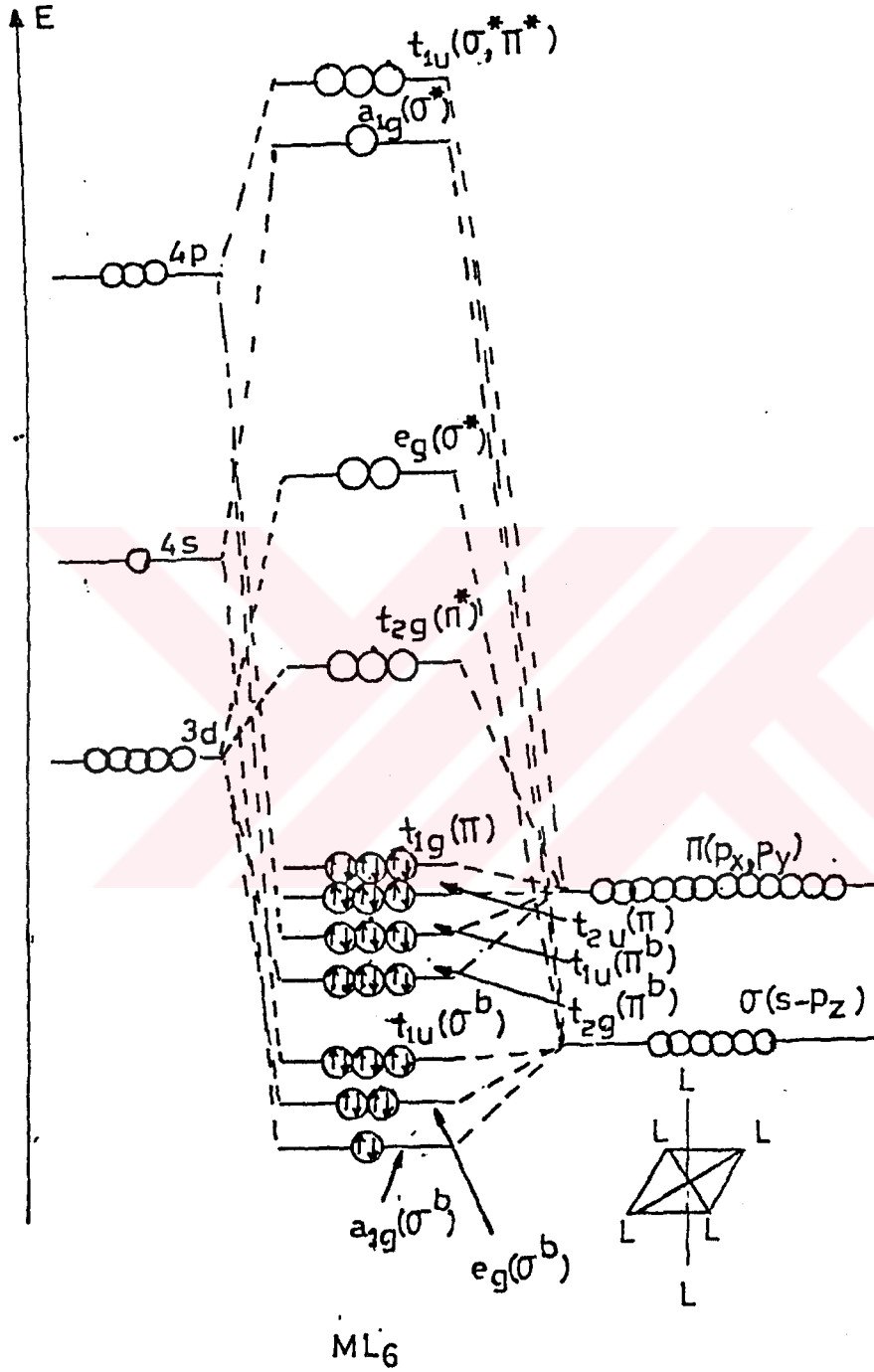
İç tabaka orbitalleri arasındaki geçişlerde enerji değişimi küçüktür. Bir atomun çevresinde büyük kimyasal değişiklikler iç tabaka geçişleri ile meydana getirilen x ışınlarının enerjilerinde çok küçük bir etki getirir.

Etkin atomik yük ve $K\alpha$ çizgisinin pozisyonu arasındaki basit ilişki

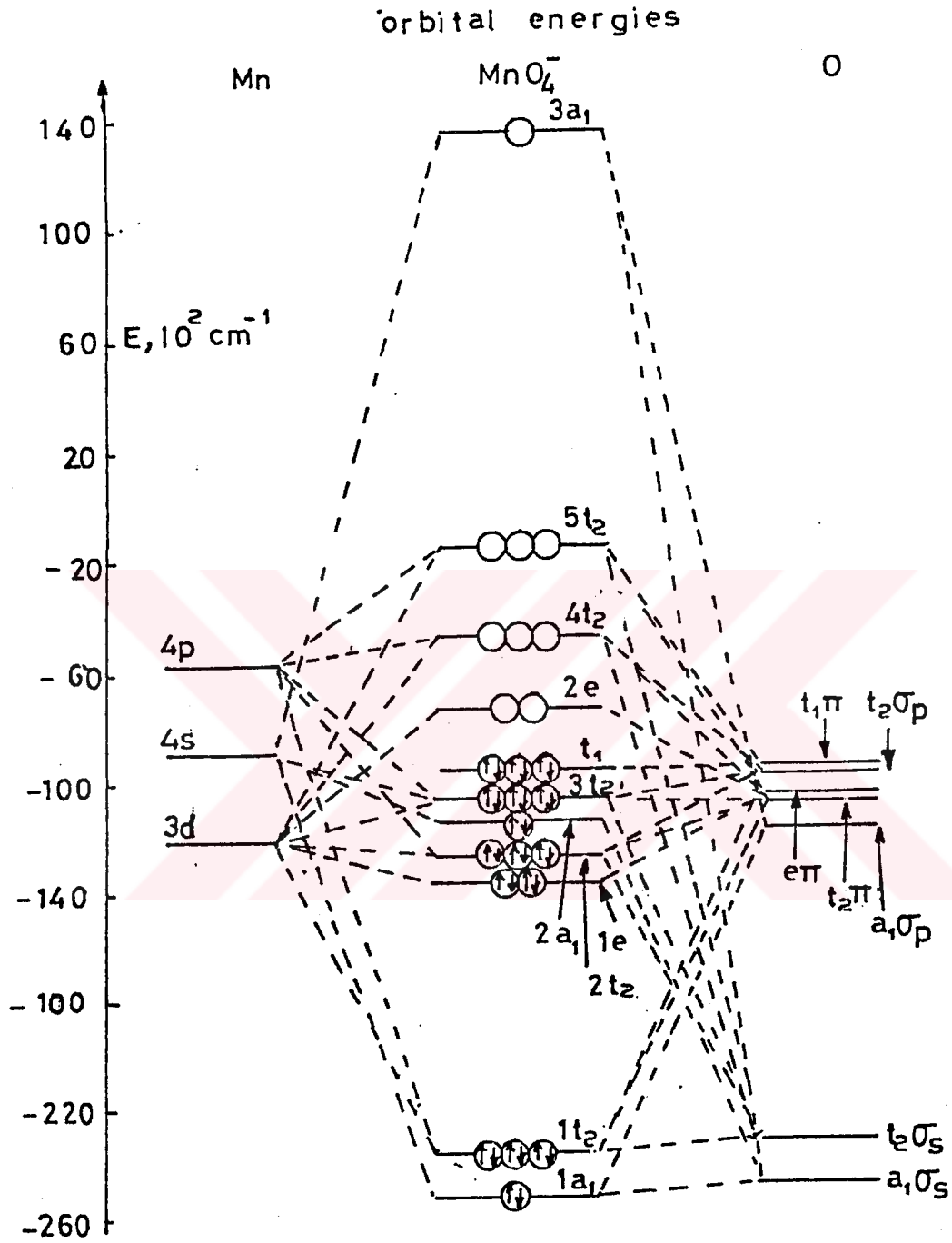
$$\Delta E = \kappa (Z - \sigma)^2 \quad (4.1)$$

ile verilir[19].

Burada ΔE çizginin enerjisi, κ n_i n_j baş kuantum sayılarına bağlı olan bir sabit ve σ ortalama perdeleme sabitidir. σ sabiti kimyasal bağların şekline bağlıdır.



Şekil 4.4. - Oktahedral Simetrlili Komplekslerde Orbital Enerji Düzeyleri



Şekil 4.5. Tetrahedral Simetridli Komplekslerde Orbital Enerji Düzeyleri

ve sonuçta x ışını çizgisinin kimyasal kayması meydana gelir. Kimyasal kayma pozitif yük ile ilişkilidir.

$$\Delta_{\text{chem}} \sim kq \quad (4.2)$$

Burada k hem teorik hesaplamalarla hem de deneysel, verilerle belirlenebilir. Görüldüğü gibi kimyasal kayma incelenen bileşikteki elementlerin valans durumuna bağlıdır.

K α çizgisinin kayması,

$$\Delta E_{K\alpha} \sim kn^2 \quad (4.3)$$

ile orantılıdır[20]. Burada n valans elektronların sayısı k ise ligandın(*) tipine bağlı olan bir sabittir.

İç çizgilerin kimyasal kayması numune içindeki atomların kimyasal durumunun analizinde kullanılabileceği gibi bileşik içindeki atomun çizgi kaymasına bağlı olarak bileşiğin hüviyeti de belirlenebilir. İncelenen maddenin ABC şeklinde bir bileşik mi yoksa A+B+C şeklinde bir alaşım mı olduğu bu kaymalardan anlaşılabilir.

Geçiş elementlerinde K α_1 , K α_2 arasındaki yarıлма çiftlenmeyen elektronlarının sayısının artması ile artar. Enerjideki kaymalar çiftlenmeyen elektronların sayısı ile orantılı olarak bulunabilir. K β -x ışını spektrumundan da kimyasal bileşiklerin hüviyetleri tespit edilebilir. K β çizgi yarıłmasının şiddeti kuvvetli olarak kimyasal bağın tipine bağlıdır.

K $\beta_{1,3}$ - K β' yarıłması spin orbit çiftlenme Σ sabitine ve kimyasal bağdaki 3d elektronlarının katılma derecesine bağlıdır[19].

(*) Ligantlar bir molekül içinde metele bağlı guruplardır

$$E(K\beta_{1,3} - K\beta') \sim \frac{3}{2} \Sigma_{3p} \sim (Z - \sigma)^4 \quad (4.4)$$

K α ışını yayımlanma çizgilerinin kimyasal kayması dalga boyu ayrımlı spektrometreler yardımıyla çeşitli araştırmacılar tarafından çalışılmıştır [8,12,27,29,30,37,38].

4.2.3. Kimyasal Durumun $K\beta/K\alpha$ Şiddet Oranlarına Etkisi (Kimyasal etki)

Kimyasal etki maddenin kimyasal durumuna bağlı olarak analitin x ışını çizgisinin biçimine ve x ışını şiddetinin mutlak ve relatif şiddetlerinde bazı değişiklikler meydana getirir.

Kimyasal etki her ana grup için farklıdır[26]. En Fazla kimyasal etki 3d ana grup elementlerinde gözlenmiştir[4,20,21,24,26,35]. Kimyasal etki kısmen doldurulmuş valans orbitalleri[20] ve çiftlenmemiş d elektronlarının sayısı ile ilgilidir[39]. Kimyasal durumun değişmesi $K\beta/K\alpha$ x ışını şiddet oranlarını da değiştirecektir. $K\beta/K\alpha$ x ışını şiddet oranı valansın artmasıyla artar. $K\beta$ x ışını şiddeti valans elektronlarının sayısı ile yani elektron yoğunluğu ile ilgilidir. 3d elementlerinin bileşiklerinde 3p elektronları kimyasal bağlara katılmazlar. Bu yüzden 3p seviyesinin yoğunluğu valans durumunun değişmesiyle değişmez[20].

Bu güne kadar bazı araştırmacılar kimyasal etkilerle ilgili bazı çalışmalar yaptılar. Küçükönder[13-17,34], Kataria[11], Mukoyama[21], Paic[24], Rao[26] ve arkadaşları yaptıkları çalışmalarda relatif X ışını şiddetlerindeki kimyasal etkileri deneysel olarak çalıştılar. Bu çalışmalarda $K\beta/K\alpha$ X -Işını şiddet oranlarının valans, koordinasyon sayısı ve uyarma durumuna bağlı olduğunu gösterdiler

Ortalama bağ uzunluğu valansın artmasıyla azalır. Bağ uzunluğunun azalmasıyla birlikte metal ligand etkileşimleri fazlalaşacak ve $K\beta$ ların sayısında bir artma olacaktır. 3p seviyesinin yoğunluğunun değişmemesinden dolayı metalin 3p dalga fonksiyonundaki değişim çok az olacak ve geçiş ihtimalatıyla de hemen hemen aynı kalacaktır[13].

1s kabuğundaki elektronların uyarılmasıyla 3p \rightarrow 1s geçişi sırasında ilave bir potansiyel meydana gelir. Taşınan elektronlarla bu potansiyel perdelenir. Perdeleme

etkisi Fermi seviyesinde ki 3d elektronlarının sayısına kuvvetlice bağlıdır. Dolayısıyla geçiş ihtimaliyetinde bu elektronların önemli katkıları vardır.

Elementlerin valans tabakalarından iç orbitallere geçişlerden ortaya çıkan $K\beta$ x ışını spektrumlarında satellite çizgi şiddetlerinin %(10-25) arasında olduğu gözlemlendi[4,20,24,35,38]. Satellite piklerin farklılığı, tamamen ligandların bir fonksiyonu olarak gözükmemektedir. MO teoriye göre ligandlar genellikle ya tetrahedron ya da oktahedron atom yaklaşıklığında düzenlenerek enerji seviye diyagramlarının şekli basitleştirilebilir.

$K\beta/K\alpha$ şiddet oranı farklı simetri gruplarına göre de değişmektedir[21]. $K\beta$ şiddeti spin durumunun korelasyonu ile de ilgilidir. $K\beta/K\alpha$ oranının değişimi 3d orbitallerinin farklılığı ile ilgilidir. Mesela 3d elektronlarının yerleşimi O_h ve T_d simetrlili bileşiklerde farklıdır ayrıca T_d simetrlili bileşiklerin bağlanma kuvvetlerinin O_h simetrlili bileşiklerin bağlanma kuvvetlerinden daha küçük olduğu düşünülürse $K\beta$ x ışını sayılarının T_d simetrlili bileşiklerde fazla gelmesi beklenir[13].

Diğer taraftan yükler O_h simetri içinde satellite çizgi şiddetleriyle beraber metalin 3p valans elektronlarıyla yüklerin perdelenmesine atfedilmektedir[21].

Bu faktörlerden dolayı T_d simetrlililerde $K\beta/K\alpha$ oranı genellikle O_h simetrlililerden daha büyüktür. T_d simetrlililerde kimyasal bağlar O_h simetrlililerden daha kovalenttir ve T_d simetrlili ligantlarda merkez metal atomu arasında etkileşme daha kuvvetlidir[21].

Bileşiği meydana getiren 3d elementlerinin $K\beta/K\alpha$ x-ışını şiddet oranları uyarma türüyle de değişmektedir[4]. Fotoiyonizasyon ve elektron yakalaması yoluyla elde edilen $K\beta/K\alpha$ x-ışını şiddet oranları arasındaki fark \approx %10 kadardır.

4.2.4. Atomun Kimyasal Durumunun Analizinde Kimyasal Etkinin ve kimyasal kaymanın Kullanımı

Relatif çizgi şiddeti atomun kimyasal durumuna oldukça hassastır. Bu yüzden araştırılan seri içindeki bir bileşiğin hüviyetinin tayini için çizgi şiddetlerinin kullanılabilir. Kimyasal etki özellikle geçiş metallere valans çizgileriyle ilgilidir. Bilhassa geçiş metalleri için şiddet oranları kullanılarak bileşikler ayırt edilebilir[19]. Oksitli ince filmlerin kalınlıkları diyagram ve satellite çizgilerinin şiddet oranlarından istifadeyle çizilen, kalibrasyon eğrileri kullanılarak bulunabilir[19].

Aynı şekilde diyagram ve satellite çizgilerinin kimyasal kayması, bileşiklerin hüviyetinin tespitinde kullanılabilir.

Kimyasal etkiler özellikle geçiş metallere geometrik şartlarına çok hassastır. Ayırma gücü yüksek sayaçlar kullanılarak bulunan, bileşiklerin şiddet oranları ve kimyasal kaymasından koordinasyon sayıları tespit edilebilir.

$K\alpha$ ve $K\beta$ çizgilerinin kimyasal kaymaları, şiddet oranları ve yarı genişliklerin ölçümü ile valansın belirlenmesi mümkündür. Çünkü şiddet oranları, kimyasal kayma ve çizgi genişliği elektronegatiflikle^(*) ve iyonik bağ karakteri ile ilgilidir.

Bir elementin madde miktarı karakteristik X-ışınlarının analiziyle bulunabilir. Relatif çizgi şiddeti[11,13-17,18,19,21,24,26,33,34,39] ve kimyasal kayma [5,8,23,27,29,30,31,32,35,37,] atomun kimyasal durumuna oldukça hassastır. Bu yüzden araştırılan seri içindeki bir bileşiğin hüviyetinin tayini için çizgi şiddetlerinin kimyasal kayması ve çizgi şiddetlerinin oranı kullanılabilir. Kimyasal etki özellikle geçiş elementlerinin valans çizgileriyle ilgilidir[39]. Bilhassa geçiş elementleri için enerjideki kayma ve şiddet oranları kullanılarak bileşikler ayırt edilebilir. Bileşikler ayırt edilirken valans, koordinasyon sayısı, yük, bağ tipi, gibi özellikleri de bulunabilir. Bu bilgiler hem iç çizgilerin, hemde valans çizgileri yardımıyla bulunabilir.

(*) Bir molekül içindeki bir atomun, elektronları kendisine doğru çekme yeteneği o atomun elektronegatifliği olarak tanımlanır.

Tsutsumi'ye göre, $K\beta'$ çizgisinin orjini $K\beta_{1,3}$ (M_{II} , M_{III}) çizgisinin emisyonuna sebep olan tamamlanmamış (eksik olan) 3p tabakalarındaki hole ve birinci geçiş serilerindeki elementlerin tamamlanmamış 3d tabakasındaki elektronlar arasındaki exchange etkileşmesinden meydana gelir. Şöyleki, $K\beta_{1,3}$ ve $K\beta'$ çizgileri $S+1/2$ ve $S-1/2$ ye eşit toplam spine sahip olan geçişlerle yayınlanır. Burada S, tamamlanmamış 3d elektronlarının toplam spini ve $1/2$ $K\beta$ çizgisinin emisyonuyla dolu 3p kabuğundan 1s kabuğuna bir elektronun geçmesi suretiyle 3p tabakasındaki boşluğa sahip son durumdaki 3p kabuğunun toplam spinidir. O zaman $K\beta_{1,3}$ ve $K\beta'$ arasındaki enerji farkı $S+1/2$ ve $S-1/2$ için exchange enerjileri arasındaki farka tekabül eder.

Deneysel olarak $K\beta'$ ve $K\beta_{1,3}$ arasındaki enerji farkı ligand, valans durumlarına göre 15 ± 2 eV dir [32].

3d elektronlarının bulunmadığı durumlarda $K\beta'$ gözlenememiştir[29,37,38,39].

İyonik bağ karakteri, atom içindeki elektron dağılımıyla ilgilidir. İyonik karakter atomun efektif yükü ile ilişkilidir. İyonik karakter elektronegatiflik yardımıyla bulunabilir. Bu yüzden x ışını spektral çizgilerine kimyasal etki elektronegatiflikle ilgilidir.

İyonik bağ karakteri f_i kimyasal bağlara katılan atomların X elektronegatifliği ile belirlenir.

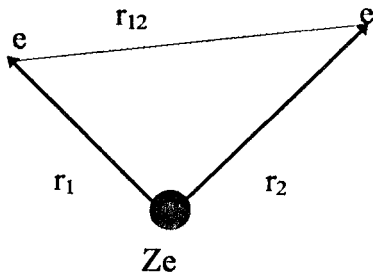
$$f_i = 1 - \frac{W}{N} e^{-0.25(X_A - X_B)^2} \quad (4.5)$$

Burada W valans, N koordinasyon sayısıdır. Bileşik içinde bulunan bir elementin şiddet oranı ve kimyasal kayması tamamıyla elektronegatiflikle ilgilidir. Elektronegatifliğin değişmesiyle bunlarda değişir.

BÖLÜM V. ÇOK ELEKTRONLU ATOMLAR

5.1. İki Elektronlu Atomlar İçin Schrödinger Denklemi

Yükü Z_e ve kütlesi M olan çekirdek ile m kütleli iki elektrondan oluşan bir atom yada iyon göz önüne alalım. Bir elektronlu atomlar halinde olduğu gibi, fakat tüm parçacıklar arası Coulomb etkileşmesini ihmal ederek ve bağıl hareketi tanımlayan dalga fonksiyonu için Schrödinger denklemini yazarak işlemimize başlayacağız. Üç cisim problemi ile uğraştığımız için Kütle merkezi hareketini ayırma, bir elektronlu atomlar halinde olduğundan daha karmaşıktır. İki elektronun çekirdeğe göre koordinatlarını r_1 ve r_2 ile gösterelim



Şekil 5.1 İki elektronlu bir atomun konum vektörleri

Bu durumda iki elektronlu sistem için bağıl hareketi tanımlayan dalga fonksiyonunun $\psi(r_1, r_2)$ uzay kısmının Schrödinger denkleminin,

$$\left[\begin{array}{l} -\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla_{r_1}^2 - \frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla_{r_2}^2 - \frac{\hbar^2}{M} \nabla_{r_1} \cdot \nabla_{r_2} \\ -\frac{Ze^2}{(4\pi\epsilon_0)r_1} - \frac{Ze^2}{(4\pi\epsilon_0)r_2} + \frac{e^2}{(4\pi\epsilon_0)r_{12}} \end{array} \right] \psi(r_1, r_2) = E\psi(r_1, r_2) \quad (5.1)$$

olduğunu görüyoruz. Burada $\mu = \frac{mM}{(m+M)}$ çekirdeğe göre elektronun indirgenmiş kütesidir ve $r_{12} = |r_1 - r_2|$ dir.

Önce, (i) $\mu = m$ ve (ii) $(-\frac{\hbar^2}{M})\nabla_{r_1} \cdot \nabla_{r_2}$ “kütle kuplajlanması” teriminin ihmal edildiği “sonsuz ağır” çekirdek ($M = \infty$) durumunu ele alacağız. Hamiltonien’in

$$H = -\frac{1}{2} \nabla_{r_1}^2 - \frac{1}{2} \nabla_{r_2}^2 - \frac{Z}{r_1} - \frac{Z}{r_2} + \frac{1}{r_{12}} \quad (5.2)$$

ve $\psi(r_1, r_2)$ için Schrödinger denkleminin,

$$\left[-\frac{1}{2} \nabla_{r_1}^2 - \frac{1}{2} \nabla_{r_2}^2 - \frac{Z}{r_1} - \frac{Z}{r_2} + \frac{1}{r_{12}} \right] \psi(r_1, r_2) = E\psi(r_1, r_2) \quad (5.3)$$

biçiminde yazılabildiği atomik birimlerde (a.b.) çalışacağız

Bu denklem, iki elektronun koordinatları yer değiştiği zaman değişmez. İki elektronun uzay koordinatları yer değiştirdiğinde uzay kısmı değişmeden kalan dalga fonksiyonlarına *uzaya göre simetrik* denir ve $\psi_+(r_1, r_2)$ ile gösterilir. İki elektronun

uzay koordinatları aralarında değiştirildiğinde uzay kısmı değişen dalga fonksiyonlarına *uzaya göre antisimetrik* denir ve $\psi(r_1, r_2)$ ile gösterilir.

Dejenere öz değerler için yukarıdaki Schrödinger dalga denkleminin öz fonksiyonları $\psi(r_2, r_1) = \pm \psi(r_1, r_2)$ sağlayacak şekilde seçilebilir. İki elektronlu atomların öz fonksiyonları, uzaya göre simetrik veya uzaya göre antisimetrik olarak sınıflandırılabilir. Simetrik dalga fonksiyonları ile tanımlanan para durumlar, uzaya göre antisimetrik dalga fonksiyonlarına karşılık gelenler ise orto durumlar olarak bilinir[3].

4.1.1. BAĞIMSIZ PARÇACIK MODELİ

İki elektronlu atomların taban durumu ve değişik uyarılmış durumlarını ayrıntılı olarak tartışmadan önce bu bölümde bunların spektrumlarının ana özelliklerinin nitel bir anlamını veren ve çok elektronlu atomların incelenmesi içinde yol gösteren basit bir yaklaşım geliştireceğiz.

Temel Hamiltonien'i

$$H = H_0 + H' \quad (5.4)$$

yazarak başlayalım. Burada “pertürbe olmamış” Hamiltonien,

$$H_0 = -\frac{1}{2} \nabla_{r_1}^2 - \frac{Z}{r_1} - \frac{1}{2} \nabla_{r_2}^2 - \frac{Z}{r_2} \quad (5.5)$$

ve “pertürbasyon” Hamiltonien'i

$$H' = \frac{1}{r_{12}} \quad (5.6)$$

dir. Pertürbe olmamış hamiltonien'in (H_0) iki hidrojen tipi hamiltonien'in toplamı olduğunu görüyoruz yani

$$H_0 = \hat{h}_1 + \hat{h}_2 \quad (5.7)$$

dır. Burada,

$$\hat{h}_i = -\frac{1}{2} \nabla_{r_i}^2 - \frac{Z}{r_i} \quad i = 1, 2 \quad (5.8)$$

Bu denklemde hidrojen tipi hamiltonien'de enerji öz değerlerini E_n ile ve normalize edilmiş öz fonksiyonlarını

$$\psi_{n_i l_i m_i}(r_i) \quad (5.9)$$

ile göstereceğiz. Buna göre,

$$\hat{h}_i \psi_{n_i l_i m_i}(r_i) = E_{n_i} \psi_{n_i l_i m_i}(r_i) \quad (5.10)$$

ve

$$E_{n_i} = -\frac{1}{2} \frac{Z^2}{n_i^2} \quad (\text{a. b. cin sin den}) \quad (5.11)$$

dir.

Şimdilik elektron-elektron itme terimini ihmal edelim. O zaman iki elektronlu dalga fonksiyonunun uzaysal kısmı için Schrödinger denklemi "sıfıncı mertebe",

$$H_0 \psi^{(0)}(r_1, r_2) = E^{(0)} \psi^{(0)}(r_1, r_2) \quad (5.12)$$

denkleme indirgenir. Bu denklem ayrılabilir ve öz fonksiyonları hidrojen tipi dalga fonksiyonlarının çarpımı şeklinde yazılabilir. Özellikle kesikli durumlar için,

$$\psi^{(0)}(r_1, r_2) = \psi_{n_1 l_1 m_1}(r_1) \psi_{n_2 l_2 m_2}(r_2) \quad (5.13)$$

dir. Kesikli enerjiler ise (a.b. de)

$$E_{n_1 n_2}^{(0)} = E_{n_1} + E_{n_2} = -\frac{Z^2}{2} \left(\frac{1}{n_1^2} + \frac{1}{n_2^2} \right) \quad (5.14)$$

ile verilir. Dalga fonksiyonundan sadece elektronun yer değiştirmesi kadar farklı olan

$$\psi^{(0)}(r_2, r_1) = \psi_{n_2 l_2 m_2}(r_1) \cdot \psi_{n_1 l_1 m_1}(r_2) \quad (5.15)$$

dalga fonksiyonu da aynı $E_{n_1 n_2}^{(0)}$ enerjisine karşılık gelir. Elektron numaralarının

değişimine göre bu özel dejenereliğe *yer değiştirme dejenereliği* denir. İki elektronlu atomların özel dalga fonksiyonları, iki elektronun r_1 ve r_2 koordinatlarının yer değiştirmelerine göre simetrik veya antisimetrik olmalıdır. Basit bağımsız parçacık modelimizin uygun (sıfıncı mertebeye) uzay dalga fonksiyonları bu nedenle simetrik (+) ve antisimetrik (-) fonksiyonların lineer bileşimi olmalıdır.

$$\psi_{\pm}^{(0)}(r_1, r_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{bmatrix} \psi_{n_1 l_1 m_1}(r_1) \cdot \psi_{n_2 l_2 m_2}(r_2) \\ \pm \psi_{n_2 l_2 m_2}(r_1) \cdot \psi_{n_1 l_1 m_1}(r_2) \end{bmatrix} \quad (5.16)$$

Burada $2^{-1/2}$ çarpanı $\psi_{\pm}^{(0)}$ fonksiyonlarının normalize olduklarını garanti eder. $\psi_{+}^{(0)}$ fonksiyonları para dalga fonksiyonlarının yaklaşık biçimi ve $\psi_{-}^{(0)}$ fonksiyonları ise orto dalga fonksiyonlarının yaklaşık biçimidir. L toplam yörüngesel kuantum sayısının $L = |l_1 - l_2|, \dots, l_1 + l_2$ değerlerini, M_L kuantum sayısının ise $M_L = -L, -L+1, \dots, +L$ değerini alabildiğini görmekteyiz. Bu kaba modelimizde iki durum, $\psi_{\pm}^{(0)}$ aynı $E_{n_1 n_2}^{(0)}$ enerjisine karşılık gelir. Aşağıda elektron-elektron itme terimi $\frac{1}{r_{12}}$ 'nin bu dejenereliği ortadan kaldırdığını göreceğiz.

$\psi_{\pm}^{(0)}(r_1, r_2)$ fonksiyonuna bir istisnayı, elektronların 1s durumunda oldukları (yani $n_1=n_2=1$, $l_1=l_2=0$, $m_1=m_2=0$) taban durumu oluşturur. Bu halde orto durumları için $\psi_{-}^{(0)}$ dalga fonksiyonunun, iki elektron tamamen aynı kuantum durumunda olamazlar biçiminde ifade edilen Pauli ilkesinin orijinal ifadesine uygun olarak, sıfır olur. Gerçekten iki elektronun uzaysal kuantum sayıları $n=1$, $l=0$ ve $m=0$ biçiminde değerlere sahipse bu iki elektronun spin kuantum sayıları farklı olmalı yani antiparalel spine sahip olmalıdırlar ve bundan ötürü sadece tekli(para) durumu izinli olur.

İki elektronlu atomların taban durumu için normalize edilmiş sıfıncı mertebe uzaysal dalga fonksiyonu, bu nedenle,

$$\psi_0^{(0)}(r_1, r_2) = \psi_{1s}(r_1) \psi_{1s}(r_2) = \frac{Z^3}{\pi} e^{-Z(r_1 + r_2)} \quad (5.17)$$

basit, simetrik (para) dalga fonksiyonu ile verilir. Buradaki alt indis taban durumu ile ilgilendiğimizi ifade eder ve hidrojen tipi hamiltonienin taban durumu dalga fonksiyonunun,

$$\psi_{100}(r_1) \equiv \psi_{1s}(r_1) = \left(\frac{Z^3}{\pi} \right)^{\frac{1}{2}} e^{-Zr_1} \quad (5.18)$$

olduğu gerçeğini kullandık. İki elektronlu atomların taban durumu uzaysal dalga fonksiyonuna karşılık gelen taban durumu enerjisi,

$$E_0^{(0)} = E_{n_1=1, n_2=1}^{(0)} = -Z^2 \quad \text{a. b.} \quad (5.19)$$

dir. Buna göre ($Z=2$) için $E_0^{(0)} = -4$ a. b. ($= -108.8$ eV) buluruz ve bu da

$I_p^{(0)} = 2$ a. b. (54.4 eV) iyonlaşma potansiyeline karşılık gelir. Deneysel değerler,

$E_0^D = -2.90$ a. b. ($= -79.0$ eV ve $I_p = 0.90$ a. b. ($= 24.6$ eV) dir. Beklediğimiz üzere

kaba modelimiz, enerji düzeyini yükselten iki elektron arasındaki itme terimini ihmal ettiğimizden önemli ölçüde düşük olan bir enerji vermektedir. Basit bağımsız parçacık yaklaşımının Z arttığında daha iyi sonuç vereceği açıktır, Çünkü bu durumda ihmal edilen $\frac{1}{r_{12}}$ teriminin bağıl önemi küçüktür. Örneğin, $Z=6$ ya karşılık gelen C^{4+} iyonu

halinde yaklaşık $E_0^{(0)} = -36$ a. b. ($\cong 980$ eV) verir. Deneysel değerleri ise

$E_0^D = -32.4$ a. b. ($\cong -882$ eV) [3]

4.2. Çok Elektronlu Atomlar

İki elektronlu atomlar konusunu incelerken iki elektronlu atomlar için Schrödinger denkleminin tam olarak çözülemediğini, yaklaşık yöntemlerin yapılması gerektiği görüldü Rayleigh-Ritz varyasyonel yöntemin kullanılmasıyla helyum benzeri atomların dalga fonksiyonları ve enerji düzeylerinin çok daha sağlıklı biçimde elde edilebileceği görüldü. Fakat bu yaklaşım atomdaki elektron sayısı artarken artma eğilimi gösterir. Çok elektronlu atomları incelerken, basitleştirmek için yapılan varsayımlar pahasına bazı genel yöntemler geliştirilmiştir.

Çok elektronlu atomlar üzerindeki tüm hesaplamaların başlangıç noktası iki elektronlu atomlar için ele alınan *merkezcil alan yaklaşımı*dır. Bu yaklaşımdaki temel düşünce, atomik elektronların, çekirdek ve diğer tüm elektronların oluşturdukları etkin, küresel olarak simetrik $V(r)$ potansiyelinde hareket etmeleridir. Bu bölümde önce bu merkezcil potansiyelin bazı genel özelliklerini izah edecek ve kimyasal elementlerin özelliklerinin periyodikliğini içeren çok elektronlu atomların nitel özelliklerinin, bu merkezcil alan ayrıntılı bilinmeden anlaşılabilirliğini göstereceğiz. $V(r)$ potansiyelinin bulunması için Hartre-Fock merkezcil alan yaklaşımını ele alacağız[3].

4.2.1. MERKEZCİK ALAN YAKLAŞIMI

Z_e yüklü olan çekirdek ile N elektronu olan bir atomu veya iyonu düşünelim. Bu sistemin ayrıntılı incelenmesinde aşağıdaki nicelikler hesaba katılmalıdır.

1. Çekirdeğin (nokta gibi ve sonsuz kütleli kabul edilecek) elektrostatik ve Coulomb etkileşme alanında elektronun kinetik ve potansiyel enerjileri.
2. Elektronlar arası elektrostatik (Coulomb) itme.
3. Elektron spinlerinin, yörüngesel hareketleriyle olan manyetik etkileşmeleri (spin-yörünge etkileşmeleri).
4. Elektronlar arasındaki spin-spin etkileşmeleri gibi birkaç küçük etki, çeşitli görelilik etkileri, ışınımlı düzeltmeler ve çekirdek düzeltmeleri (çekirdeğin sonlu

kütlesi, sonlu boyutu, çekirdek manyetik dipol momenti nedeniyle olan düzeltmeler).

Çok elektronlu bir atomun böyle ayrıntılı incelenmesinin çok zor bir iş olduğu, yaklaşıklık yapılması gerektiği açıktır. Biz hesaplamalarımızda 4. maddede belirtilen tüm küçük etkileri ihmal edeceğiz.

Buna göre elektronla çekirdek arasındaki (çekirdeği sonsuz ağır varsayıyoruz) çekici Coulomb etkileşmelerini ve elektronlar arasındaki Coulomb itmelerini göz önünde bulundurarak, dış alan yokken N elektronlu atomun hamilyonienini,

$$H = \sum_{i=1}^N \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_{r_i}^2 - \frac{Ze^2}{(4\pi\epsilon_0)r_i} \right) + \sum_{i<j=1}^N \frac{e^2}{(4\pi\epsilon_0)r_{ij}} \quad (5.20)$$

olarak yazabiliriz. Burada r_i çekirdeğe göre i elektronunun bağıl koordinatını gösterir. $\frac{1}{r_{ij}} = \frac{1}{|r_i - r_j|}$ ve son toplam tüm elektron çiftleri üzerindedir. Önceki

bölümde yaptığımız gibi atomik birimleri kullanmak elverişlidir. Böylece hamiltonien

$$H = \sum_{i=1}^N \left(-\frac{1}{2} \nabla_{r_i}^2 - \frac{Z}{r_i} \right) + \sum_{i<j=1}^N \frac{1}{r_{ij}} \quad (5.21)$$

ve N elektronlu atom için dalga fonksiyonu $\Psi(q_1, q_2, \dots, q_N)$ olmak üzere Schrödinger denklemi,

$$\left[\sum_{i=1}^N \left(-\frac{1}{2} \nabla_{r_i}^2 - \frac{Z}{r_i} \right) + \sum_{i<j=1}^N \frac{1}{r_{ij}} \right] \Psi(q_1, q_2, \dots, q_N) = E\Psi(q_1, q_2, \dots, q_N) \quad (5.22)$$

biçiminde olur. Burada q_i ler i elektronunun r_i (sürekli) uzay koordinatlarını ve kesikli spin koordinatları topluluğunu gösterir. N ayırt edilemez parçacığı ihtiva eden sistemle ilgilendiğimizden hamiltonien, herhangi iki parçacığın (uzay ve spin) koordinatlarının değiş-tokuşu altında değişmemelidir. Bu durum, elektron spinlerinden bağımsız ve uzay koordinatlarına göre simetrik olan yukarıdaki hamiltonien için böyledir. Bundan başka elektronlar $1/2$ spine sahip olduklarından Pauli'nin dışarlama ilkesi toplam dalga fonksiyonu $\Psi(q_1, q_2, \dots, q_N)$ nin tamamen antisimetrik olmasını, yani herhangi iki elektronun koordinatları (uzay ve spin) aralarında değişirse, işaretinin değişmemesini gerektirir.

Burada Ψ özfonksiyonu, $\psi(r_1, r_2, \dots, r_N)$ uzay kısmı ile $\chi(1, 2, \dots, N)$ spin kısmına ayrılabilir. Buna göre

$$\Psi(q_1, q_2, \dots, q_N) = \psi(r_1, r_2, \dots, r_N) \cdot \chi(1, 2, \dots, N) \quad (5.23)$$

yazılabilir. Burada dalga fonksiyonunun uzay kısmı,

$$\left[\sum_{i=1}^N \left(-\frac{1}{2} \nabla_{r_i}^2 - \frac{Z}{r_i} \right) + \sum_{i < j=1}^N \frac{1}{r_{ij}} \right] \psi(r_1, r_2, \dots, r_N) = E \psi(r_1, r_2, \dots, r_N) \quad (5.24)$$

Schrödinger denklemini sağlar.

Bu denklemin, elektronların r_1, r_2, \dots, r_N koordinatlarını ihtiva eden $3N$ boyutlu bir kısmi diferansiyel denklem olduğunu görüyoruz. Elektronların karşılıklı itmelerini ifade eden $\frac{1}{r_{ij}}$ teriminin varlığından ötürü bu denklem değişkenlerine ayrılamaz. Helyum benzeri atomları incelerken de bu durumla karşılaşıldı. Buna rağmen,

$\frac{1}{r_{12}}$ teriminin pertürbasyon kuramı ile türetilbildiği iki elektronlu atomlar durumunun

aksine $\sum_{i<j} \frac{1}{r_{ij}}$ terimi genel olarak bir pertürbasyon olarak alınamayacak ölçüde çok

büyükür, Z nin oldukça büyük değerleri için bile $\frac{1}{r_{ij}}$ teriminin herhangi biri $\frac{Z}{r_i}$ yanında

küçüktür, ayrıca birçok $\frac{1}{r_{ij}}$ terimi vardır ve bunların toplam etkisi, i. elektron ile

çekirdek arasındaki etkileşme ile aynı mertebede olabilir. Buna göre bu probleme

anamlı bir biçimde pertürbasyon kuramını uygulamak istersek $\sum_i \left(-\frac{1}{2} \nabla_{r_i}^2 - \frac{Z}{r_i} \right)$

hidrojen tipi hamiltonienin toplamı olmayan fakat, en azından yaklaşık olarak elektronlar arasında karşılıklı itmeyi içeren, yeni pertürbasyon olmamış hamiltonieni tanımlayacağız. Bu pertürbe olmamış hamiltonien, yeterince basit olmalı ve buna karşılık gelen schrödinger denklemi izlenebilmelidir.

Bu probleme Hartre ve Slater tarafından önerilen cevap, merkezci alan yaklaşımını kullanmaktır. Bu yaklaşıklık, her elektronun, çekirdeğin çekimi ve bir elektron ile diğer (N-1) elektron arasında itme etkileşmelerinin ortalama etkisini gösteren, bir etkin potansiyelde hareket ettiği düşünülen bağımsız parçacık modelini temel alır. Bundan başka, (N-1) elektronun toplam etkisi elektron ve çekirdek arasındaki

merkezci Coulomb çekimini perdelemek olduğundan $\sum_{i<j} \frac{1}{r_{ij}}$ elektronlar arası itme

teriminin $\sum_i S(r_i)$ olarak yazacağımız, büyük küresel simetrik bileşeni ihtiva ettiği

görülmektedir. Bir elektronun etkin potansiyel enerjisine iyi bir yaklaşıklık, bu nedenle,

$$V(r) = -\frac{Z}{r} + S(r) \quad (5.25)$$

küresel simetrik potansiyelle sağlanır.

Büyük ve küçük $V(r)$ nin biçimini kolayca elde edebiliriz. Önce diğer $(N-1)$ elektrona ait r_j uzaklığına kıyasla çekirdekten r_i uzaklığı büyük olan bir i elektronu göz önüne alalım. Bu durumda $r_{ij} \cong r_i$ ve $\frac{1}{r_{ij}} \cong \frac{1}{r_i}$ dir. Buna göre i elektronu yaklaşık olarak,

$$-\frac{Z}{r_i} + \sum_{j=1}^{N-1} \frac{1}{r_i} = -\frac{Z-N+1}{r_i} \quad (5.26)$$

ile verilen potansiyelde hareket eder ve bu potansiyel diğer $(N-1)$ elektron tarafından perdelenen çekirdeğin Coulomb alanına karşılık gelir. r_i uzaklığı azaldığı zaman bu perdeleme etkisi daha az belirgin olur. Gerçekten, i elektronu çekirdeğe yakın iken $r_{ij} \approx r_j$ olur ve bu elektron tarafından perdelenen potansiyel yaklaşık olarak,

$$-\frac{Z}{r_i} + \left\langle \sum_{j=1}^{N-1} \frac{1}{r_j} \right\rangle = -\frac{Z}{r_i} + C \quad (5.27)$$

ile verilir. Buna göre $r_i \rightarrow 0$ sınırında i elektronu üzerine etki eden etkin potansiyelin, çekirdeğin neden olduğu $-Z/r_i$ perdelenmemiş Coulomb potansiyeli olduğunu görürüz. Bu nedenle $V(r)$ etkin merkezci potansiyelin,

$$V(r) \rightarrow -\frac{Z}{r}, \quad r \rightarrow 0 \quad (5.28.a)$$

$$V(r) \rightarrow -\frac{Z-N+1}{r}, \quad r \rightarrow \infty \quad (5.28.b)$$

olması gerekir. Özel olarak, nötr bir atom için ($Z=N$ olacağından)

$$V(r) \rightarrow -\frac{1}{r}, \quad r \rightarrow \infty \quad (5.28.c)$$

bağıntısı vardır.

Orta büyüklükteki uzaklıklarda etkin potansiyelin bulunması çok daha zor bir problemdir. Çekirdeğin çekimi ve diğer elektronların ortalama itmesinin toplamını gösteren $V(r)$ potansiyelinin, r nin orta büyüklükteki değerleri için elektronların yük dağılımlarının ayrıntılarına yani elektronların dinamik durumuna bağlıdır. Sonuç olarak, etkin potansiyel $V(r)$ bir kompleks atomun (veya iyon) tüm spektrumunun nedenlerini veremez. Bununla birlikte dikkatimizi taban durumu ve ilk uyarılmış durumlarına sınırlarsak belirli bir $V(r)$ merkezci potansiyelinin bir başlangıç olarak kullanılabileceğini varsaymak uygundur. Karmaşık atom veya iyonların yapısı ile ilgili çok önemli özelliklerin, $V(r)$ merkezci potansiyelinin ayrıntılı bilinmesine gerek kalmaksızın ve sadece (4.28) denklemlerindeki bilgiyi kullanarak elde edilebilir.

Şimdi (4.20) hamiltonienine dönelim. H nin bir pertürbe olmamış kısım ve birde pertürbe edici olmak üzere anlamlı bir ayırmanın,

$$H = H_c + H_1 \quad (5.29)$$

yazılarak gerçekleştirilebildiği açıktır. Burada,

$$H_c = \sum_{i=1}^N \left(-\frac{1}{2} \nabla_{r_i}^2 + V(r_i) \right) = \sum_{i=1}^N h_i \quad (5.30)$$

$$\text{ve } h_i = -\frac{1}{2} \nabla_{r_i}^2 + V(r_i)$$

merkezci alan yaklaşımına karşılık gelen hamiltoniendir, ve

$$H_1 = \sum_{i<j=1}^N \frac{1}{r_{ij}} - \sum_{i=1}^N \left(\frac{Z}{r_i} + V(r_i) \right) = \sum_{i<j=1}^N \frac{1}{r_{ij}} - \sum_{i=1}^N S(r_i) \quad (5.31)$$

ise tüm hamiltonien (4.20) nin elektronik itme teriminin geriye kalan küresel ve küresel olmayan kısmını içeren parçasıdır. Bütün yapılan $\Sigma V(r_i)$ ifadesini (4.20) ye eklemek ve çıkarmaktır, fakat (4.31) ile tanımlanan H_1 pertürbasyonu, şimdi, elektronlar arasındaki toplam karşılıklı itmeyi gösteren $\sum_{i<j} \frac{1}{r_{ij}}$ teriminden çok daha küçüktür.

İşe H_1 pertürbasyonunu ihmal ederek başlayalım ve dikkatimizi kinetik enerji, çekirdeğin alanındaki potansiyel enerji ve ortalama (küresel) elektron itme enerjisini içeren H_0 merkezci alan hamiltonieninde toplayalım. N elektronlu merkezci alan dalga fonksiyonunun uzaysal kısmı $\psi_c(r_1, r_2, r_3, \dots)$ ye karşılık gelen Schrödinger denklemi,

$$H_c \psi_c = \sum_{i=1}^N \left[-\frac{1}{2} \nabla_{r_i}^2 + V(r) \right] \psi_c = E_c \psi_c \quad (5.32)$$

olur ve her elektron için bir tane olmak üzere N denkleme ayrılabilir. Ve denklemin bir çözümü

$$\psi_c = u_{a_1}(r_1) u_{a_2}(r_2) u_{a_3}(r_3) \dots u_{a_N}(r_N) \quad (5.33)$$

olarak yazılabilir. Burada (normalize edilmiş) $u_{a_1}(r_1)$, $u_{a_2}(r_2)$, bireysel elektron yörüngeleri

$$\left[-\frac{1}{2} \nabla_r^2 + V(r) \right] u_{nlm_l}(r) = E_{nl} \cdot u_{nlm_l}(r) \quad (5.34)$$

biçimine sahip bir denklemin çözümleridir ve (4.33) teki a_i gösterimi i. elektronun (n, l, m_l) kuantum sayılarını gösterir[3].

5.3. Elementlerin Periyodik Sistemi

Z atom numaralı (çekirdek yükü) atomun Z elektronu Pauli'nin dışarlama ilkesine uygun olarak en düşük enerji düzeylerini işgal eder. Atomun taban durumu yerleşimi Z elektronu, alt kabukların belli bir f sayısı arasında dağıtarak elde edilir. Önce ilk (f-1) alt kabuğu doldurulur ve en son en yüksek enerjiye ait olan gelir fakat bu belli atomlar dışında genellikle dolmaz, dolanlar ise (2, 4, 10, 12, 18, vb) biçiminde yerleşirler en az bağlı elektronlar en yüksek enerji alt kabuğundadırlar ve başka kapalı kabuk oluşturmak için eksik sayıda olan bu elektronlara değerlik elektronları denir. Atom numarası Z olan bir atomdan Z+1 atom numaralı olana giderken elektronların sayısı bir artar ve (Z+1) elektron, dışarlama ilkesince izin verildiği en düşük enerji düzeylerini işgal eder. Bu şekilde alt kabuklar ardı sıra doldurulur. Bu, nötr atomların taban durumunun elektron yerleşimini veren tablo 4.1. de gösterilmiştir.

Tablo taban durumu yerleşimi 1s olan hidrojenle başlar. İyonlaşma potansiyeli 13.6 eV ve $L(=l)=0$, $S(=s)=1/2$ ve $J(=j)=1/2$ olduğu için taban terimi açıkça $^2S_{1/2}$ dir.

Sonraki element helyum, $1s^2$ yerleşimine sahiptir. Bu halde $l=0$ ve $s=0$ olduğu için taban terimi 1S_0 dır. Tablo 4.1. e bakarak helyumun iyonlaşma potansiyelinin en büyük ve (24.59 eV) olduğunu görürüz. Helyumun iki elektronu K kabuğunu ($n=1$) doldurur.

Üçüncü element olan Lityum $1s^2 2s^1$ [tabloda(He) 2s biçiminde kısaltılmıştır] taban durumu yerleşimine sahiptir, Çünkü $1s^3$ yerleşimi dışarlama ilkesi ile yasaklanmıştır. Lityumun taban terim değeri kapalı kabuk dışında bir elektrona sahip olduğu için $^2S_{1/2}$ dir. İki iç 1s elektronunun çekirdek yükünü perdelemesi tam ise, dış elektron o zaman $Z_e=1$ etkin yükünü hisseder ve buna karşılık gelen, iyonlaşma potansiyeli $13.6/4=3.4$ eV olur. Gerçekte perdeleme mükemmel değildir ve sonuç olarak, iyonlaşma potansiyeli 5.39 eV olup biraz daha büyüktür.

Sonraki element olan Berilyumun ($Z=4$) alt kabuğu doldurur ve taban durumu yerleşimi $1s^2 2s^2$ dir. Helyumdaki gibi kapalı alt kabuğu bulunduğu için taban terimi 1S_0 dir. İyonlaşma potansiyeli, (9.32 eV), çekirdeğin yükü arttığı için lityumunkinden daha büyüktür.

Borla başlayarak 2p alt kabuğu ($Z=5$, taban durumu yerleşimi $1s^2 2s^2 2p$) Neona kadar ($Z=10$, taban durum yerleşimi $1s^2 2s^2 2p^6$) devamlı dolar. 2p enerji düzeyi 2s düzeyinden biraz daha yüksek olduğu için, borun iyonlaşma potansiyeli (8.3 eV) berilyumunkinden daha küçüktür. Neon için iyonlaşma potansiyeli helyumun dışında, diğer herhangi durumdan daha büyük olan 21.56 eV değerine ulaşır. 2p alt kabuğu neon için kapalıdır ve taban terimi 1S_0 dir. Gerçekten neon $n=2(L)$ kabuğunda izinli maksimum sayıda elektrona sahiptir.

$Z=11$ olan Sodyumun 11. elektronu 3s alt kabuğuna girmelidir. Sodyumun iyonlaşma potansiyeli (5.14 eV) bu yüzden neonunkinden çok daha küçüktür. $Z=11$ den $Z=18$ e 3s ve 3p kabukları peşi sıra doldurulur. Argonun ($Z=18$) taban durumu yerleşimi $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$ dir.

$n=3$ durumlarını doldurma işlemi $Z=19$ (potasyum) da geçici olarak kesintiye uğrar. Tablo 4.1. e bakarak 3p alt kabuğu dolduktan sonra n 'nin en küçük değerine ait düzenden ilk ayrılmanın meydana geldiğini görürüz. Potasyum ($Z=19$) ve kalsiyumdaki ($Z=20$) ilave elektronlar böylece 3d alt kabuğundan çok 4s e girerler. Daha az enerjili olan 3d düzeyi, (Ar) argon çekirdeği tarafından perdelendiğinden dolayı daha az tercih edilir.

3d kabuğunun dolması, bu yüzden taban durumu yerleşimi $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d$ [veya kısaltılmış gösterimde (Ar) $4s^2 3d$] olan ($Z=21$) scandiuma kadar ertelenmiştir. Scandium $Z=21$ den $Z=30$ a (çinko) kadar uzanan birinci geçiş veya demir grubunun ilk elementidir. 4s ve 3d durumları enerjice birbirlerine çok yakın oldukları için, bu iki durum arasında bir yarışma oluşur ve dolma olayı, ilk alt kabuklar kadar düzenli değildir.

Böylece, eklenen elektronlar ($Z=21$) scandiumdan vanadyuma ($Z=23$) kadar $4s^2 3d$, $4s^2 3d^2$ ve $4s^2 3d^3$ durumlarını işgal eder, fakat krom ($Z=24$) enerji bakımından $4s^2$

$3d^4$ den daha çok tercih edilen $4s^1 3d^5$ durumlu bir 4s elektrona sahiptir. Mangenezde ($Z=25$) ise, ilave elektron, kromda serbest bırakılan 4s durumunu işgal etmelidir.

Z	Element	Elektronların		İyonlaşma Potansiyeli(eV)
		Yerleşimi	Terim	
1	H Hydrojen	1s	$^2S_{1/2}$	13.6
2	He Helium	1s ²	1S_0	24.59
3	Li Lithium	[He]2s	$^2S_{1/2}$	5.39
4	Be Beryllium	[He]2s ²	1S_0	9.32
5	B Boron	[He]2s ² 2p	$^2P_{1/2}$	8.30
6	C Carbon	[He]2s ² 2p ²	3P_0	11.26
7	N Nitrojen	[He]2s ² 2p ³	$^4S_{3/2}$	14.53
8	O Oxygen	[He]2s ² 2p ⁴	3P_2	13.62
9	F Fluorine	[He]2s ² 2p ⁵	$^2P_{3/2}$	17.42
10	Ne Neon	[He]2s ² 2p ⁶	$^4S_{3/2}$	21.56
11	Na Sodium	[Ne]3s	$^2S_{1/2}$	5.14
12	Mg Magnesium	[Ne]3s ²	1S_0	7.65
13	Al Aluminium	[Ne]3s ² 3p	$^2P_{1/2}$	5.99
14	Si Silicon	[Ne]3s ² 3p ²	3P_0	8.15
15	P Phosphorus	[Ne]3s ² 3p ³	$^4S_{3/2}$	10.49
16	S Sulphur	[Ne]3s ² 3p ⁴	3P_2	10.36
17	Cl Chlorine	[Ne]3s ² 3p ⁵	$^2P_{3/2}$	12.97
18	Ar Argon	[Ne]3s ² 3p ⁶	$^4S_{3/2}$	15.76
19	K Potassium	[Ar]4s	$^2S_{1/2}$	4.34
20	Ca Calcium	[Ar]4s ²	1S_0	6.11
21	Sc Scandium	[Ar]4s ² 3d	$^2D_{3/2}$	6.54
22	Ti Titanium	[Ar]4s ² 3d ²	3F_2	6.82
23	V Vanadium	[Ar]4s ² 3d ³	$^4F_{3/2}$	6.74

Z	Element	Elektronların		İyonlaşma
		Yerleşimi	Terim	Potansiyeli(eV)
24	Cr Chromium	[Ar]4s ¹ 3d ⁵	⁷ S ₃	6.77
25	Mn Manganese	[Ar]4s ² 3d ⁵	⁶ S _{5/2}	7.44
26	Fe Iron	[Ar]4s ² 3d ⁶	⁵ D ₄	7.87
27	Co Cobalt	[Ar]4s ² 3d ⁷	⁴ F _{9/2}	7.86
28	Ni Nickel	[Ar]4s ² 3d ⁸	³ F ₄	7.64
29	Cu Copper	[Ar]4s ¹ 3d ¹⁰	² S _{1/2}	7.73
30	Zn Zinc	[Ar]4s ² 3d ¹⁰	¹ S ₀	9.39
31	Ga Gallium	[Ar]4s ² 3d ¹⁰ 4p	² P _{1/2}	6.00
32	Ge Germanium	[Ar]4s ² 3d ¹⁰ 4p ²	³ P ₀	7.90
33	As Arsenic	[Ar]4s ² 3d ¹⁰ 4p ³	⁴ S _{3/2}	9.81
34	Se Selenium	[Ar]4s ² 3d ¹⁰ 4p ⁴	³ P ₂	9.75
35	Br Bromine	[Ar]4s ² 3d ¹⁰ 4p ⁵	² P _{3/2}	11.81
36	Kr Krypton	[Ar]4s ² 3d ¹⁰ 4p ⁶	¹ S ₀	14.00
37	Rb Rubidium	[Kr]5s	² S _{1/2}	4.18
38	Sr Strontium	[Kr]5s ²	¹ S ₀	5.70
39	Y Yttrium	[Kr]5s ² 4d	² D _{3/2}	6.38
40	Zr Zirconium	[Kr]5s ² 4d ²	³ F ₂	6.84
41	Nb Niobium	[Kr]5s4d ⁴	⁶ D _{1/2}	6.88
42	Mo Molybdenum	[Kr]5s4d ⁵	⁷ S ₃	7.10
43	Tc Technetium	[Kr]5s ² 4d ⁵	⁶ S _{5/2}	7.28
44	Ru Ruthenium	[Kr]5s4d ⁷	⁵ F ₅	7.37
45	Rh Rhodium	[Kr]5s4d ⁸	⁴ F _{9/2}	7.46
46	Pd Palladium	[Kr]4d ¹⁰	¹ S ₀	8.34
47	Ag Silver	[Kr]5s4d ¹⁰	² S _{1/2}	7.58
48	Cd Cadmium	[Kr]5s ² 4d ¹⁰	¹ S ₀	8.99
49	In Indium	[Kr]5s ² 4d ¹⁰ 5p	² P _{1/2}	5.79
50	Sn Tin	[Kr]5s ² 4d ¹⁰ 5p ²	³ P ₀	7.34

Z	Element	Elektronların		İyonlaşma Potansiyeli(eV)
		Yerleşimi	Terim	
51	Sb Antimony	[Kr]5s ² 4d ¹⁰ 5p ³	⁴ S _{3/2}	8.64
52	Te Tellurium	[Kr]5s ² 4d ¹⁰ 5p ⁴	³ P ₂	9.01
53	I Iodine	[Kr]5s ² 4d ¹⁰ 5p ⁵	² P _{3/2}	10.45
54	Xe Xenon	[Kr]5s ² 4d ¹⁰ 5p ⁶	¹ S ₀	12.13
55	Cs Cesium	[Xe]6s	² S _{1/2}	3.89
56	Ba Barium	[Xe]6s ²	¹ S ₀	5.21
57	La Lanthanium	[Xe]6s ² 5d	² D _{3/2}	5.58
58	Ce Cerium	[Xe](6s ² 4f5d)	(¹ G ₄)	5.47
59	Pr Praseodymium	[Xe](6s ² 4f ³)	(⁴ I _{9/2})	5.42
60	Nd Neodymium	[Xe]6s ² 4f ⁴	⁵ L ₄	5.49
61	Pm Promethium	[Xe](6s ² 4f ⁶)	(⁶ H _{5/2})	5.55
62	Sm Samarium	[Xe]6s ² 4f ⁶	⁷ F ₀	5.63
63	Eu Europium	[Xe]6s ² 4f ⁷	⁸ S _{7/2}	5.67
64	Gd Gadolinium	[Xe]6s ² 4f ⁷ 5d	⁹ D ₂	6.14
65	Tb Terbium	[Xe](6s ² 4f ⁹)	⁶ H _{15/2}	5.85
66	Dy Dysprosium	[Xe](6s ² 4f ¹⁰)	(⁵ I ₈)	5.93
67	Ho Holmium	[Xe](6s ² 4f ¹¹)	(⁴ I _{15/2})	6.02
68	Er Erbium	[Xe](6s ² 4f ¹²)	(³ H ₆)	6.10
69	Tm Thulium	[Xe]6s ² 4f ¹³	² F _{7/2}	6.18
70	Yb Ytterbium	[Xe]6s ² 4f ¹⁴	¹ S ₀	6.25
71	Lu Lutetium	[Xe]6s ² 4f ¹⁴ 5d	² D _{3/2}	5.43
72	Hf Hafnium	[Xe]6s ² 4f ¹⁴ 5d ²	³ F ₂	7.00
73	Ta Tantalum	[Xe]6s ² 4f ¹⁴ 5d ³	⁴ F _{3/2}	7.89
74	W Tungsten	[Xe]6s ² 4f ¹⁴ 5d ⁴	⁵ D ₀	7.98
75	Re Rhenium	[Xe]6s ² 4f ¹⁴ 5d ⁵	⁶ S _{5/2}	7.88
76	Os Osmium	[Xe]6s ² 4f ¹⁴ 5d ⁶	⁵ D ₄	8.7
77	Ir Iridium	[Xe]6s ² 4f ¹⁴ 5d ⁷	(⁴ F _{9/2})	9.1

Z	Element	Elektronların		İyonlaşma
		Yerleşimi	Terim	Potansiyeli(eV)
78	Pt Platinum	[Xe]6s4f ¹⁴ 5d ⁹	³ D ₃	9.0
79	Au Gold	[Xe]6s4f ¹⁴ 5d ¹⁰	² S _{1/2}	9.23
80	Hg Mercury	[Xe]6s ² 4f ¹⁴ 5d ¹⁰	¹ S ₀	10.44
81	Tl Thallium	[Xe]6s ² 4f ¹⁴ 5d ¹⁰ 6p	² P _{1/2}	6.11
82	Pb Lead	[Xe]6s ² 4f ¹⁴ 5d ¹⁰ 6p ²	³ P ₀	7.42
83	Bi Bismuth	[Xe]6s ² 4f ¹⁴ 5d ¹⁰ 6p ³	⁴ S _{3/2}	7.29
84	Po Polonium	[Xe]6s ² 4f ¹⁴ 5d ¹⁰ 6p ⁴	³ P ₂	8.42
85	At Astatine	[Xe]6s ² 4f ¹⁴ 5d ¹⁰ 6p ⁵	² P _{3/2}	9.5
86	Rn Radon	[Xe]6s ² 4f ¹⁴ 5d ¹⁰ 6p ⁶	¹ S ₀	10.75
87	Fr Francium	[Rn]7s	² S _{1/2}	4.00
88	Ra Radium	[Rn]7s ²	¹ S ₀	5.28
89	Ac Actinium	[Rn]7s ² 6d	² D _{3/2}	6.9
90	Th Thorium	[Rn]7s ² 6d ²	³ F ₂	
91	Pa Protactinium	[Rn](7s ² 5f ² 6d)	(⁴ K _{11/2})	
92	U Uranium	[Rn]7s ² 5f ³ 6d	⁵ L ₆	4.00
93	Np Neptunium	[Rn]7s ² 5f ⁴ 6d	⁶ L _{11/2}	
94	Pu Plutonium	[Rn]7s ² 5f ⁶	⁷ F ₀	5.8
95	Am Americium	[Rn]7s ² 5f ⁷	⁸ S _{7/2}	6.00
96	Cm Curium	[Rn]7s ² 5f ⁷ 6d	⁹ D ₂	
97	Bk Berkelium	[Rn]7s ² 5f ⁸ 6d	⁸ H _{17/2}	
98	Cf Californium	[Rn]7s ² 5f ¹⁰	⁵ I ₈	
99	Es Einstenium	[Rn]7s ² 5f ¹¹	⁴ I _{15/2}	
100	Fm Fermium	[Rn](7s ² 5f ¹²)	(³ H ₆)	
101	Md Mendeleevium	[Rn](7s ² 5f ¹³)	(² F _{7/2})	
102	No Nobelium	[Rn](7s ² 5f ¹⁴)	(¹ S ₀)	
103	Lw Lawrencium	[Rn]7s ² 5f ¹⁴ 6d	(² D _{3/2})	

Böylece Mn, (Ar) $4s^2 3d^5$ taban durumu yerleşimine sahiptir. 3d kabuğu bundan sonra düzenli olarak demir ($Z=26$, taban durumu yerleşimi (Ar) $4s^2 3d^6$), kobalt ($Z=27$, taban durumu yerleşimi (Ar) $4s^2 3d^7$) ve nikel ($Z=28$, taban durumu yerleşimi (Ar) $4s^2 3d^8$) ile sürekli dolar. Ancak bu düzenlilik, 4s de yalnız bir elektronu bulunan (kromda olduğu gibi) bakırda, ($Z=29$), tekrar bozulur ve taban durumu yerleşimi (Ar) $4s 3d^{10}$ yerleşimine sahiptir.

Birinci geçiş grubu elementleri, en dış elektronlarının $n=3$ olmak üzere $(n+1)s^2 nd^x$ veya $(n+1)s^2 nd^{x+1}$ tipindeki durumları işgal ettiği taban durumu yerleşimine sahiptir. Geçiş elementlerinin diğer ikinci geçiş veya palladyum grubu ($Z=39$ dan $Z=48$ 'e) ve üçüncü geçiş veya platin grubu ($Z=71$ den $Z=80$ e) benzer durumlara sırasıyla $n=4$ ve $n=5$ dir. Burada tekrar nd ve $(n+1)s$ düzeyleri arasında yarış başlar ve alt kabukların doldurulmasında düzensizlikler oluşur.

Nadir toprak elementleri veya Lantanitler, 4s alt kabuğu tamamen dolu olan, 4f alt kabuğunu dolduran lantanyum ile başlayan 14 elementtir. 4f alt kabuğunun dolması, 4f ve 5d düzeyleri arasında yer alan yarışma sonucu düzensizdir. Nadir toprak elementlerine benzer olarak 5s alt kabuğu tamamlanmış ve 6f ve 6d durumları arasında yarışın olduğu aktinyum ($Z=89$) ile başlayan elementler aktinitlerdir.

Büyük Z li atomların yerleşimini yukarıda geliştirilen basit nitel düşüncelere dayanarak açıklamak zordur. Yukarıda belirttiğimiz üzere, enerjice birbirine çok yakın değişik enerji düzeyleri vardır. Bundan başka, büyük Z ler için göreceli etkiler (spin - yörünge kuplajı gibi) dalga fonksiyonlarının uzay ve spin kısımlarının basit kuplaj çözünmesini engeller[3].

5.3.1. Periyodik Özellikler

Elementlerin fiziksel ve kimyasal özellikleri genellikle elektron dizilişine bağlıdır ve kimi özellikler diğerlerine göre daha dikkat çekicidir: Atom yarıçapı, iyonlaşma

enerjisi, elektron ve proton ilgisi, elektronegativite, kristal örgü enerjisi, redoks potansiyeli, sertlik, ergime ve kaynama noktası, buharlaşma ısı, manyetik özellikler vs. gibi. Bu özelliklerin hepsi elektronların atom çekirdeğine bağlanma derecesi ile ilişkilidir.

5.3.1.1. Etkin çekirdek yükü

Bohr modeline göre atomdaki bir elektronun enerjisi Z^2/n^2 ile orantılıdır. Dolayısı ile en dıştaki (atoma en gevşek bağlı) elektronun enerjisi baş kuantum sayısı n ye çok bağlıdır. Örneğin hidrojenin iyonlaşma enerjisi ($I_H = 13.6$ eV) ile çok elektronlu kimi elementlerin $I_H = Z^2/n^2$ bağıntısından hesaplanan ve ölçülen iyonlaşma enerjileri karşılaştırıldığında, hesaplanan değerlerin deneyle bulunanlardan daha küçük olduğu görülür.

Element: e dizilişi	Z^2/n^2	Ölçülen İyonlaşma Enerjisi(eV)
He: $1s^2$	4/1	1.82
Li : $1s^2 2s^1$	9/4	0.397
Be: $1s^2 2s^2$	16/4	0.686

Demek ki çok elektronlu atomlarda, dış elektronların hissettiği çekirdek yükü “etkin yük”, Z^* , azalmıştır. Etkin çekirdek yükü $Z^*=Z - \sigma$ bağıntısı ile hesaplanır. Perdeleme sabiti adı verilen σ iki değer arasındaki farkı yansıtır. Örneğin lityumda ($1s^2 2s^1$) $1s$ elektron çifti çekirdekle dış elektron arasındadır. Elektrostatik bilgilere göre $1s$ elektronları çekirdek yükünü iki birim küçültür. Buna göre etkin çekirdek yükü 1.00

dir. 2s yörüngecininin 1s içine sızdığını da düşünürsek, çekirdek yükündeki azalmanın 2 birimden daha küçük olduğunu söyleyebiliriz. Doğal olarak, bir atomda, içteki elektronların perdele sabitine katkısı daha büyüktür. Slater, σ nın hesabı için bazı deneysel kurallar vermiştir. Slater kuralları adı verilen bu kurallar şöyle özetlenebilir:

I.- Bütün yörüngeçler (1s), (2s,2p), (3s,3p), 3(d), (4s,4p), (4d,4f), (5s,5p)... şeklinde gruplandırılır.

II.- Perdeleme etkisi araştırılan elektron n kabuğunda ise, bunun dışındaki kabukların σ ya katkısı yoktur. Aynı kabuktaki elektronlar %35, (n-1) kabuğundaki elektronlar %85, daha içerdeki %100 katkıda bulunur. Fakat 1s elektronunun diğer 1s elektronunu perdeleme etkisi %30 dur. Örneğin helyumun etkin çekirdek yükü $Z^*=2-0.3 \times 1=1.7$ dir.

III.- d ve f elektronları diğer elektronlar tarafından %100 perdelenir.

Etkin çekirdek yükünden yararlanılarak lityumun 2s elektronu için iyonlaşma enerjisi hesaplandığında, $I = (Z^*)^2 / n^2 = 0.423$ eV bulunur. Gerçekte Slater n yerine n^* (etkin baş kuantum sayısı) kullanmıştır. Örneğin $n=4$ ise $n^*=3.7$, $n=5$ ise $n^*=4.2$, $n=6$ ise $n^*=5$ dir. n ve n^* arasındaki farka kuantum sapması denir.

BÖLÜM VI. 3p DÜZEYİNDEKİ YARILMALARIN HESAPLANMASI

3d geçiş elementlerinde ve onların bileşiklerinde diyagram ve nondiyagram çizgileri arasındaki ΔE enerji yarılması ve $K\beta'/K\beta_{1,3}$ relatif geçiş ihtimalleri her bir element ve onun değişik valans durumları için hesaplandı ve tablo 6.1.- tablo 6.9. de gösterildi.

3p düzeyindeki bir boşluk ve kısmen doldurulmuş 3d seviyesi arasındaki exchange etkileşmesine sebep olan enerji yarılması ($K\beta'$ ve $K\beta_{1,3}$ çizgileri arasındaki enerji yarılmaları),

$$\Delta E = J(2S+1)$$

ile verilir[29,37,38]. Burada S, 3d elektronlarının toplam spinidir, J ise 3p ve 3d tabakalarındaki elektronlar arasındaki exchange integralidir, ve

$$J = \left[\frac{2}{15} G^1(3p3d) + \frac{3}{15} G^3(3p3d) \right]$$

ile verilir[29].

G^1 ve G^3 Hartre-Fock-Slater integralleridir. Ve Hartre-Fock-Slater integralleri,

$$G^k(n^a l^a, n^b l^b) = 2 \cdot e^2 \int_0^\infty dr_2 \int_0^{r_2} \frac{r_1^k}{r_2^{k+1}} R_1(n^a l^a) R_1(n^b l^b) R_2(n^a l^a) R_2(n^b l^b) dr_1$$

şeklinde verilir[5].

Hesaplarımızda açısal momentumdan ve kristal alanlarından kaynaklanan etkileri ihmal ettik. 3d ve 3p elektronları için hidrojenimsi dalga dalga fonksiyonları kullanıldı ve Slater kurallarıyla etkin yük ($Z - \sigma$) düzeltilmesi yapıldı.

Ve $K\beta'$ şiddetinin $K\beta_{1,3}$ şiddetine oranı

$$\frac{I'}{I} = \frac{2S}{2S+2}$$

ile verilir[29,38].

Madde	3d elektronlarının	$Z - \sigma_{3d}$	$Z - \sigma_{3p}$	ΔE (eV)	I'/I
	Toplam Spini				
Sc	1/2	4.00	10.10	1.80	1/3
Sc ²⁺	1/2	4.00	10.10	1.80	1/3

Tablo 6.1. Sc elementi ve bileşikleri için ΔE enerji ayrılımı ve I'/I şiddet oranları

Madde	3d elektronlarının	$Z - \sigma_{3d}$	$Z - \sigma_{3p}$	ΔE (eV)	I'/I
	Toplam Spini				
Ti	1	4.65	11.10	3.72	1/2
Ti ²⁺	1	3.65	11.10	3.72	1/2
Ti ⁴⁺	0	-	11.10	0.00	0

Tablo 6.2. Ti elementi ve bileşikleri için ΔE enerji ayrılımı ve I'/I şiddet oranları

Madde	3d elektronlarının		$Z - \sigma_{3d}$	$Z - \sigma_{3p}$	ΔE (eV)	I'/I S/S+1
	Toplam Spini					
V	3/2		5.30	12.10	6.06	3/5
V ²⁺	3/2		5.30	12.10	6.06	3/5
V ³⁺	1		5.65	12.10	5.30	1/2
V ⁴⁺	1/2		6.00	12.10	4.02	1/3

Tablo 6.3. V elementi ve bileşikleri için ΔE enerji yarılması ve I'/I şiddet oranları

Madde	3d elektronlarının		$Z - \sigma_{3d}$	$Z - \sigma_{3p}$	ΔE (eV)	I'/I S/S+1
	Toplam Spini					
Cr	5/2		5.60	13.10	9.25	5/7
Cr ²⁺	2		5.95	13.10	8.96	2/3
Cr ³⁺	3/2		6.30	13.10	8.17	3/5

Tablo 6.4. Cr elementi ve bileşikleri için ΔE enerji yarılması ve I'/I şiddet oranları

Madde	3d elektronlarının		$Z - \sigma_{3d}$	$Z - \sigma_{3p}$	ΔE (eV)	I'/I S/S+1
	Toplam Spini					
Mn	5/2		6.6	14.1	12.41	5/7
Mn ²⁺	5/2		6.6	14.1	12.41	5/7
Mn ³⁺	2		6.95	14.1	11.58	2/3
Mn ⁴⁺	3/2		7.3	14.1	10.22	3/5

Tablo 6.5. Mn elementi ve bileşikleri için ΔE enerji yarılması ve I'/I şiddet oranları

Madde	3d elektronlarının		$Z - \sigma_{3d}$	$Z - \sigma_{3p}$	ΔE (eV)	I'/I S/S+1
	Toplam Spini					
Fe	2		7.25	15.10	11.72	2/3
Fe ²⁺	2		7.25	15.10	11.72	2/3
Fe ³⁺	5/2		7.60	15.10	15.53	5/7

Tablo 6.6. Fe elementi ve bileşikleri için ΔE enerji yarılması ve I'/I şiddet oranları

Madde	3d elektronlarının		$Z - \sigma_{3d}$	$Z - \sigma_{3p}$	ΔE (eV)	I'/I S/S+1
	Toplam Spini					
Co	3/2		7.9	16.10	10.48	3/5
Co ²⁺	3/2		7.9	16.10	10.48	3/5
Co ³⁺	2		8.25	16.10	14.30	2/3

Tablo 6.7. Co elementi ve bileşikleri için ΔE enerji yarılması ve I'/I şiddet oranları

Madde	3d elektronlarının		$Z - \sigma_{3d}$	$Z - \sigma_{3p}$	ΔE (eV)	I'/I S/S+1
	Toplam Spini					
Ni	1		8.55	17.10	8.65	1/2
Ni ²⁺	1		8.55	17.10	8.65	1/2

Tablo 6.8. Ni elementi ve bileşikleri için ΔE enerji yarılması ve I'/I şiddet oranları

Madde	3d elektronlarının		$Z - \sigma_{3d}$	$Z - \sigma_{3p}$	ΔE (eV)	I'/I S/S+1
	Toplam Spini					
Cu	0		8.85	18.10	0	0
Cu ¹⁺	0		8.85	18.10	0	0
Cu ²⁺	1/2		8.2	18.10	6.33	1/3

Tablo 6.9. Cu elementi ve bileşikleri için ΔE enerji yarılması ve I'/I şiddet oranları

BÖLÜM VII. SONUÇ VE TARTIŞMA

Bulduğumuz sonuçlar daha önce bulunan deneysel ve teorik sonuçlarla karşılaştırıldı.

Madde	Hesap	Hesap	Deneysel		Daha Önce Hesap.	
	ΔE (eV)	I'/I	ΔE (eV)	I'/I	ΔE (eV)	I'/I
Ti	3.72	1/2	$7.08 \pm 0.71^{[29]}$	$0.102 \pm 0.01^{[29]}$	$6.22^{[29]}$	$1/2^{[29]}$
Ti ²⁺	3.72	1/2	-	-	-	-
Ti ⁴⁺	0.00	0.0	$5.80 \pm 0.70^{[29]}$	$0.183 \pm 0.027^{[29]}$	-	-

Tablo 7.1. Ti elementi için ΔE ve I'/I karşılaştırılması

Madde	Hesap	Hesap	Deneysel		Daha Önce Hesap.	
	ΔE (eV)	I'/I	ΔE (eV)	I'/I	ΔE (eV)	I'/I
V	6.06	3/5	$10.24 \pm 1.09^{[29]}$	$0.163 \pm 0.016^{[29]}$	$9.07^{[29]}$	$3/5^{[29]}$
V ²⁺	6.06	3/5	$9.51^{[29]}$	$0.250 \pm 0.025^{[29]}$	-	-
V ³⁺	5.30	1/2	-	-	-	-
V ⁴⁺	4.02	1/3	-	-	-	-

Tablo 7.2. V elementi için ΔE ve I'/I karşılaştırılması

Madde	Hesap	Hesap	Deneysel		Daha Önce Hesap.	
	ΔE (eV)	I'/I	ΔE (eV)	I'/I	ΔE (eV)	I'/I
Cr	9.25	5/7	$11.04 \pm 1.11^{[29]}$	$0.234 \pm 0.023^{[29]}$	$13.35^{[29]}$	$5/7^{[29]}$
			-	-	$8.3^{[38]}$	$0.26^{[38]}$
Cr ²⁺	8.96	2/3	-	-	$13.4^{[38]}$	$0.47^{[38]}$
Cr ³⁺	8.17	3/5	$10.62 \pm 1.1^{[25]}$	$0.292 \pm 0.029^{[25]}$	-	-
			-	-	$12.8^{[38]}$	$0.39^{[38]}$

Tablo 7.3. Cr elementi için ΔE ve I'/I karşılaştırılması

Madde	Hesap	Hesap	Deneysel		Daha Önce Hesap.	
	ΔE (eV)	I'/I	ΔE (eV)	I'/I	ΔE (eV)	I'/I
Mn	12.41	5/7	$12.28 \pm 1.2^{[29]}$	$0.302 \pm 0.030^{[29]}$	$15.65^{[29]}$	$5/7^{[29]}$
			$9.02^{[14]}$	$0.11^{[14]}$	$3.55^{[14]}$	$0.34^{[14]}$
Mn ²⁺	12.41	5/7	$15.18^{[14]}$	$0.19^{[14]}$	$10.44^{[14]}$	$0.71^{[14]}$
Mn ³⁺	11.58	2/3	-	-	-	-
Mn ⁴⁺	10.22	3/5	$12.87 \pm 1.3^{[29]}$	$0.326 \pm 0.033^{[29]}$	-	-

Tablo 7.4. Mn elementi için ΔE ve I'/I karşılaştırılması

Madde	Hesap	Hesap	Deneysel		Daha Önce Hesap.	
	ΔE (eV)	I'/I	ΔE (eV)	I'/I	ΔE (eV)	I'/I
Fe	11.72	2/3	$11.71 \pm 1.2^{[29]}$	$0.344 \pm 0.034^{[29]}$	$13.84^{[29]}$	$2/3^{[29]}$
Fe ²⁺	11.72	2/3	-	-	-	-
Fe ³⁺	15.53	5/7	$13.36 \pm 1.3^{[29]}$	$0.394 \pm 0.039^{[29]}$	-	-

Tablo 7.5. Fe elementi için ΔE ve I'/I karşılaştırılması

Madde	Hesap	Hesap	Deneysel		Daha Önce Hesap.	
	ΔE (eV)	I'/I	ΔE (eV)	I'/I	ΔE (eV)	I'/I
Co	10.48	3/5	$11.54 \pm 1.1^{[29]}$	$0.157 \pm 0.016^{[29]}$	$11.69^{[29]}$	$3/5^{[29]}$
Co ²⁺	10.48	3/5	-	-	-	-
Co ³⁺	14.30	2/3	$12.19 \pm 1.2^{[29]}$	$0.255 \pm 0.026^{[29]}$	-	-

Tablo 7.6. Co elementi için ΔE ve I'/I karşılaştırılması

Madde	Hesap	Hesap	Deneysel		Daha Önce Hesap.	
	ΔE (eV)	I'/I	ΔE (eV)	I'/I	ΔE (eV)	I'/I
Ni	8.65	1/2	$12.98 \pm 1.9^{[29]}$	$0.112 \pm 0.020^{[29]}$	$9.22^{[29]}$	$1/2^{[29]}$
Ni ²⁺	8.65	1/2	$11.29 \pm 1.7^{[29]}$	$0.062 \pm 0.02^{[29]}$	-	-

Tablo 7.7. Ni elementi için ΔE ve I'/I karşılaştırılması

Madde	Hesap	Hesap	Deneysel		Daha Önce Hesap.	
	ΔE (eV)	I'/I	ΔE (eV)	I'/I	ΔE (eV)	I'/I
Cu	0.00	0.00	$12.34 \pm 2.4^{[29]}$	$0.062 \pm 0.020^{[29]}$	$0.00^{[29]}$	$0.00^{[29]}$
Cu ¹⁺	0.00	0.00	-	-	-	-
Cu ²⁺	6.33	1/3	$12.81 \pm 2.5^{[29]}$	$0.063 \pm 0.02^{[29]}$	-	-

Tablo 7.8. Cu elementi için ΔE ve I'/I karşılaştırılması

Hesaplanan sonuçlar daha önce yapılmış deneysel ve teorik sonuçlarla genelde uyum içindedir. Hesaplanan I'/I şiddet oranları oksidasyon sayısının artmasıyla artmaktadır. $K\beta_{1,3}$ - $K\beta'$ arasındaki enerji yarılması Ti =3.72 eV, Cr =8.17, Mn =14.1, Ni =8.65.... gibi değişmekte ve bunların oksidasyon durumuna bağlı olarak farklı çıkmaktadır. 3d tabakasında çiftlenmeyen elektronu bulunmayan komplekslerde $K\beta_{1,3}$ - $K\beta'$ yarılması olmadığı yapılan hesaplarda gösterilmiştir.

Bundan sonraki çalışmalarımızda hesaba katılmayan bazı etkileri de hesaba katarak deneysel sonuçlarla daha iyi uyuşan sonuçlar elde edeceğimizi umuyoruz.



EK-1 3P SEVİYESİNDEKİ YARILMALARI HESAPLAYAN BİLGİSAYAR PROGRAMI

```

DEFINT I-N
DECLARE SUB INTEGRAL (N, C, M, D, sonuc)
DECLARE FUNCTION FAKT! (K)
DECLARE SUB cerceve (satir1%, sutun1%, satir2%, sutun2%)
DIM SHARED a(1 TO 12)
DIM SHARED b(1 TO 12)
DIM G(1 TO 3)
DIM SHARED sonuc(1 TO 4)
tekrar:
COLOR 15, 9
CLS
cerceve 8, 20, 18, 60
LOCATE 10, 22
INPUT "Atom Numarasını Giriniz :", Z
LOCATE 12, 22
INPUT "Toplam Spin Sayısını Giriniz :", S
LOCATE 14, 22
INPUT "σ 3d'yi giriniz :", d3
LOCATE 16, 22
INPUT "σ 3p'yi giriniz :", p3
Z1 = Z - p3
Z2 = Z - d3
AB = (16 / 27) * Z1 * Z1 * ((Z1 / 24) ^ .5)
BA = (8 / 81) * (Z2 ^ 3) * ((Z2 / 120) ^ .5)

INTEGRAL 6, (Z1 + Z2) / 3, 3, (Z1 + Z2) / 3, sonuc
sonuc(1) = sonuc

INTEGRAL 7, (Z1 + Z2) / 3, 3, (Z1 + Z2) / 3, sonuc
sonuc(2) = -(Z1 / 6) * sonuc

INTEGRAL 6, (Z1 + Z2) / 3, 4, (Z1 + Z2) / 3, sonuc
sonuc(3) = -(Z1 / 6) * sonuc

```


INTEGRAL 7, $(Z1 + Z2) / 3$, 4, $(Z1 + Z2) / 3$, sonuc
 sonuc(4) = $((Z1 / 6) ^ 2) * sonuc$

$G(1) = 2 * AB * BA * AB * BA * (sonuc(1) + sonuc(2) + sonuc(3) + sonuc(4))$

INTEGRAL 8, $(Z1 + Z2) / 3$, 1, $(Z1 + Z2) / 3$, sonuc
 sonuc(1) = sonuc

INTEGRAL 9, $(Z1 + Z2) / 3$, 1, $(Z1 + Z2) / 3$, sonuc
 sonuc(2) = $-(Z1 / 6) * sonuc$

INTEGRAL 8, $(Z1 + Z2) / 3$, 2, $(Z1 + Z2) / 3$, sonuc
 sonuc(3) = $-(Z1 / 6) * sonuc$

INTEGRAL 9, $(Z1 + Z2) / 3$, 2, $(Z1 + Z2) / 3$, sonuc
 sonuc(4) = $((Z1 / 6) ^ 2) * sonuc$

$G(3) = 2 * AB * BA * AB * BA * (sonuc(1) + sonuc(2) + sonuc(3) + sonuc(4))$
 CLS

cerceve 6, 20, 11, 60

LOCATE 8, 25

COLOR 12, 9

PRINT "DELTA E="; $(2 * S + 1) * (2 * G(1) / 15 + 3 * G(3) / 15) * 27.192$; "eV"
 COLOR 13, 9

cerceve 14, 20, 19, 60

COLOR 31, 9

LOCATE 16, 25: PRINT "BAŞKA HESAPLANACAK VARMI (E / H)";

DO

cevap\$ = INPUT\$(1)

IF UCASE\$(cevap\$) = "E" THEN

EXIT DO

ELSEIF UCASE\$(cevap\$) = "H" THEN

COLOR 7, 0

END

END IF

LOOP

GOTO tekrar

'Çerçeve Alt Programı

DEFDBL A-G

SUB cerceve (satir1%, sutun1%, satir2%, sutun2%)

FOR i% = sutun1% + 1 TO sutun2%

LOCATE satir1%, i%: PRINT CHR\$(177)

LOCATE satir2%, i%: PRINT CHR\$(177)

LOCATE satir2% + 1, i%: PRINT CHR\$(219)

NEXT i%

LOCATE satir2% + 1, sutun1%: PRINT CHR\$(219)

LOCATE satir2% + 1, i% - 1: PRINT CHR\$(219)

FOR i% = satir1% TO satir2%

LOCATE i%, sutun1%: PRINT CHR\$(177)

LOCATE i%, sutun2%: PRINT CHR\$(177)

LOCATE i%, sutun2% + 1: PRINT CHR\$(219)

NEXT i%

LOCATE i%, sutun2% + 1: PRINT CHR\$(219)

END SUB

'Faktoriyel Alt Programı

DEFSNG A-G

FUNCTION FAKT (K)

sonuc = 1

IF K = 0 THEN

FAKT = sonuc

ELSEIF K > 0 THEN

FOR i = K TO 1 STEP -1

sonuc = sonuc * i

NEXT i

FAKT = sonuc

ELSEIF K < 0 THEN

PRINT "FAKTORİYEL TANIMSIZ"

END

END IF

END FUNCTION

'Integral Alt Programı

SUB INTEGRAL (N, C, M, D, sonuc)

FOR i = 0 TO N

'PRINT -(FAKT(N) / FAKT(N - i)) / C ^ (i + 1); ". "; "r^"; N - i; ".e^-"; C; "t"

a(i + 1) = -(FAKT(N) / FAKT(N - i)) / C ^ (i + 1)

b(i + 1) = N - i

NEXT i

a(N + 2) = (FAKT(N) / FAKT(N - i + 1)) / C ^ (i)

'PRINT "+"; a(n + 2)

sonuc = 0

FOR i = 1 TO N + 1

sonuc = sonuc + a(i) * (1 / (C + D)) ^ (b(i) + M + 1) * FAKT(b(i) + M)

NEXT i

sonuc = sonuc + a(N + 2) * ((1 / D) ^ (M + 1)) * FAKT(M)

END SUB

ÖZET

Bu çalışmada $21 \leq Z \leq 29$ bölgesinde olan 3d geçiş elementlerinin 3p seviyesindeki yarılmaların teorik hesabı yapıldı.

Bu yarılmalarındaki enerji kayması ΔE , 3d seviyesindeki çiftlenmemiş elektronların sayısının artmasıyla artmaktadır. 3d seviyesinde çiftlenmeyen elektron bulunmaması durumunda enerji kayması $\Delta E=0$ olmaktadır. 3p seviyesindeki yarılmalar atomun valans durumuyla ilgilidir.

Atomun değişik oksidasyon durumuna göre ΔE enerji kaymaları hesaplandı ve daha önceki deneysel ve teorik hesaplarla karşılaştırıldı.

SUMMARY

In this study, the theoretical calculation of 3p splitting of 3d transition elements, *was made* in the range of $21 \leq Z \leq 29$

The energy shift ΔE , of these splitting increases with the number of unpaired electrons in 3d level. In the case of the absence of unpaired electrons in 3d level ΔE becomes zero. The 3p splitting are related to valance state of atom.

Here ΔE values were calculated for various oxidation states and compared with previous experimental and theoretical data.

KAYNAKLAR

- [1] Ballhausen, C.J., Gray, H.B., 1964, Molecular Orbital Theory, W.A. Benjamin, Inc., New York.
- [2] Bekaroğlu, Ö., 1972, Koordinasyon Kimyası, Birinci baskı, İstanbul.
- [3] Bransden, B.H., Joachain, C.J. Atomic and Molecular Physics, New York
- [4] Brunner, G., Negel, M., Hartmann, E. and Ardt E., 1982, J.Phys.B: At. Mol. Phys., 15,4517.
- [4] Condon, E.U., Shortley, G. H., The Theory of Atm. Spect., Camb. Univ. Press (1987)
- [5] Dhal, B. B., Padhi, H. C., Phys. Rev. A, Vol. 50, No. 2, 1096-2000(1994)
- [6] Durlu, T., N., 1989, Katihal Fizigine Giriş, Ankara.
- [7] Genz, H., Löw, W., Richter, A., Schafer, W., J. Mag. and Mag. Materials, 45, 309-314(1984)
- [8] Halmeier, K.H., Szargan, R., Fitsche, K. and Meisel, A., 1987, Phys. Scripta, 35, 827.
- [9] Huhey, J.E., 1978, Inorganic Chemistry, Second Edition, Harper Row, Publishers, New York.
- [10] Kataria, S. K., Govil R., and Saxena, A., Bajpei, H. N., X-Ray Spect., Vol. 15,49-53(1986)
- [11] Kawai, J., Satoko, C. Fujisawa, K. and Gohshi, Y., 1986, Phys. Rev. Lett., 57, (8),988.
- [12] Küçükönder, A., Doktora Tezi, Atatürk Ün. Fen Bil. Ens., 1992
- [13] Küçükönder, A., Şahin, Y., Büyükkasap, E., H. Erdoğan, J. Radional. Nucl. Chem., Letters 186(6) 471-475 (1994)

- [14] Küçükönder, A., Şahin, Y., Büyükkasap, E., *II Nuovo Cimento*. 15, 1295(1993)1295-1300
- [15] Küçükönder, A., Şahin, Y., Büyükkasap, E., *J. Radionalytical Chem. Articles*, Vol. 170, No.1(1993) 125-132
- [16] Küçükönder, A., Şahin, Y., Büyükkasap, E., Kopya, A., *J. Phys. B*, 26(1993) 101-105
- [17] Lee, P. L., Boehm, F., Vogel, P., *Phys. Rev. A*, Vol. 9, No. 2, 614-621(1974)
- [18] Mazalaov, N.N., Treiger, B.A., 1983, *J. Struct. Chem.*, 24,(2), 276.
- [19] Möser, B., 1985, *Cryst. Res. Technol.*, 20, (11), 1503.
- [20] Mukoyama, T., Taniguchi, K., Adachi, H., *Phys. Rev. B*, Vol. 34, No. 6, 3710-3715(1986)
- [21] Mukoyama, T., Taniguchi, K. and Adachi, H., 1987, *J. de Phys.*, 48,C9-557.
- [22] Nayak, R.M., Padalia, B. D., *Phys. Stat. Sol. (B)*96, 259-262(1979)
- [23] Paic-Mazzilli B., Urch, D. S., *Innershell and X-Ray Phys. of Atoms and Solids*, (Plenum, New York, N. Y., 1981)
- [24] Rao, N. V., Reddy, S. B., Satyanarayana, G., Sastry, D. L., *Physica* 138 C (1986) 215
- [25] Rao, N.V., Reddy, S.B., Raghavaiah, C.V., Vankataratman. S. and Sastry, D.L., 1986, *Portgal. Phys.*, 17, 3-4, 143
- [26] Salaneck, W. R., Lipari, N. O., McCain, W., LaForce, R., *Solid State Comm.*, Vol. 15, pp. 1453-1457, 1974
- [27] Salem, S. I., Chang, C. N., Nash, T. J., *Phys. Rev. B*, Vol. 18, No. 10, 5168-5173(1978)
- [28] Salem, S. I., Hockney, G. M., Lee, P. L., *Phys. Rev. A*, Vol. 13, No.1, 330-334(1976)
- [29] Salem, S. I., Scott, B.L., *Phys. Rev. A*, Vol. 9, No.2, 690-696(1974)
- [30] Saltmarsh, M. J., A. van der Woude and Ludemann, C. A., *Phys. Rev. Lett.* Vol. 29, No. 6, 329-333(1972)
- [31] Sarode, P. R., *X-Ray Spectrometry*, Vol. 22, 138-144(1993)

- [32] Slivinsky, V. W., Ebert, P. J., Phys. Rev. A, Vol. 5, No.4, 1581-1586(1972)
- [33] Söğüt, Ö., Büyükkasap, E., Küçükönder, A., Ertuğrul, M., Şimşek, Ö., App. Spec. Rev. 30(3), 175-180(1995)
- [34] Tamaki, Y., Omari, T. and Shiokawa, t., 1975, Radiochem. Radional., Lett., 20, 255
- [35] Tsutsumi, K., J. Phys. Soc. Jpn. 14, 1959; J. Phys. Soc. Jpn. 25, 1968
- [36] Tsutsumi, K., Nakamori, H., Ichikawa, K., Phys. Rev. B, Vol. 13, No.2, 929-933(1976)
- [37] Tsutsumi, K., Nakamori, H., J. Phys. Soc. of Japan, Vol. 25, No. 5, 1418-1423(1968)
- [38] Urch, D.,S., 1979, Electron Spectroscopy: Theory, Tecniques and Applications, Academic New York 3,1.

TEŞEKKÜR

Tez alıŐma konusunu veren, çalıŐmalarım sũresince ilgi ve yardımlarını esirgemeyen saygıdeğer hocam Yrd. Doç. Dr. Adnan KÜÇÜKÖNDER'e teŐekkũrlerimi sunarım. Ayrıca çalıŐmayı destekleyen K. S. Ő. Araştırma Fonu'na ve fizik bũlũmũndeki tũm araştırma gũrevlilerine teŐekkũr ederim.



ÖZGEÇMİŞ

Adı ve Soyadı : Abdurrahman ÇETİN

Baba Adı : Ali

Ana Adı : Hatice

Doğum Yeri : İslahiye

Doğum Tarihi : 03.01.1968

İlk ve orta öğrenimini Gaziantep ve Adana'da tamamladı. Yüksek öğrenimini Ankara Gazi Üniversitesi Eğitim Fakültesi Fizik Bölümü'nde tamamladı. 1993 yılında Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi Fizik Bölümünde Araştırma Görevlisi olarak çalışmaya başladı ve halen bu görevine devam etmektedir.