

# 4. ATOM VE MOLEKÜL TAYFLARI (Devamı)

- $n = 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, \dots$
- Kabuk : K, L, M, N, O, P, Q, ...  
          l=0 l=1 l=2

Bu kabuklar, x-ışınlarıyla kesin olarak saptanmıştır. Yani, elektronların böyle kabuklar üzerindeki dağılımları röntgen spektrumlarından bulunmuş bir sonuçtur. Elementlerin periyodik cetvelinde yeni bir kabuğun başlaması, yeni bir periyodun başlamasına sebep olur.

## ➤ 4) Alkali Atomların Tayfları :

İlk kabukları dolu, en dış kabuğunda bir elektronu olan atomlar **alkali atomlardır**.  $\text{Li}_3, \text{Na}_{11}, \text{K}_{19}, \dots$  vb. Alkali atomlar, hidrojenden sonra en basit tayfları verirler. Yani bunların tayfları hidrojen tayfına benzerler. Zira doymamış kabuktaki elektron sayısı (ki o, alkali atomlarda 1 tanedir) atomun tayfını belirler. Yani alkali atomların tayfları tek elektronlu atomların tayfları gibidir.

- Kabuktaki elektron sayısı= $2n^2$   
     $n=1$ 'de  $2n^2=2$  elektron olabilir.  
     $n=2$ 'de  $2n^2=8$  elektron bulunabilir.  
     $n=3$ 'te  $2n^2=18$  elektron bulunabilir. gibi.
- Bir alkali atomun resmini çizmede, **Bohr modelini eliptik yörüngelere genelleştiren Sommerfeld'in modeli faydalıdır.** Sommerfeld, eliptik yörüngelerin küçük ekseninin büyük eksenine oranı  $k/n$  olan ( $k$  ve  $n$  sabitler) şekillerde olabileceğini göstermiştir. Burada  $n$  büyük eksenini belirler ve  $1 \leq k \leq n$ , dairesel yörüngelerde ise  $k=n$ 'dir.

## 4. ATOM VE MOLEKÜL TAYFLARI (Devamı)

- Kuantum kuramına göre, yörünge varsayımı bir tarafa bırakılsa bile elektronlar, bir açısal momentum katsayısı  $l=k-1$  olarak tanımlanır ve açısal momentum  $l$ ,  $h/2\pi$  dir.  $l=0$  olan düzeyler s durumu olarak adlandırılır.  $l=1$  olan düzeyler p durumuna,  $l=2$  olan düzeyler d durumuna ve  $l=3$  olanlar ise f durumuna karşılık gelmektedir.

$$l=0 \rightarrow s; \quad l=1 \rightarrow p; \quad l=2 \rightarrow d$$

- s düzeyleri, n sayısı arttıkça daha büyük dış merkezliği olan yörüngelere karşılık gelmektedir. Hidrojende, erke

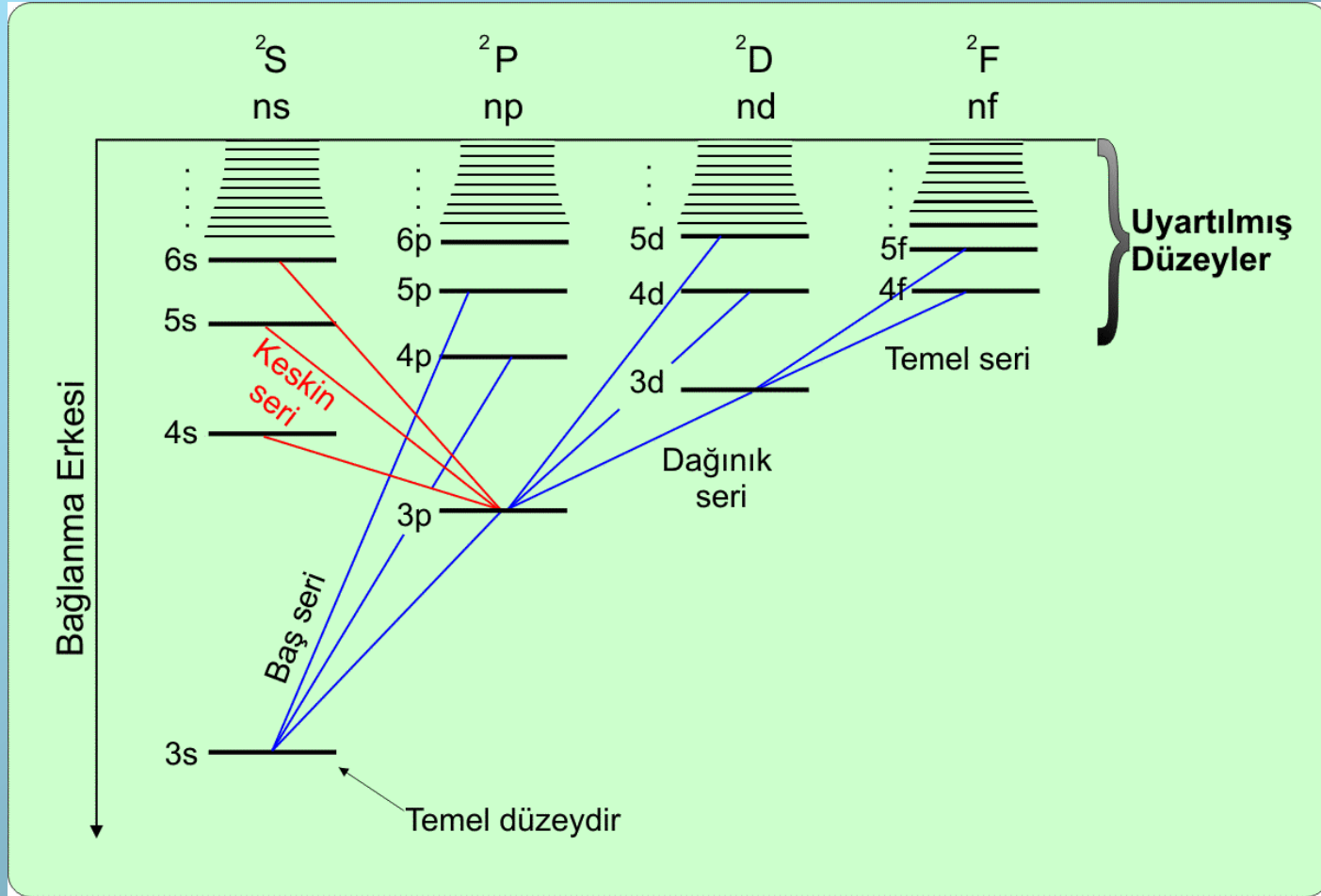
$$\left( \omega_n = -\frac{2\pi^2 m z^2 \varepsilon^4}{h^2} \cdot \frac{1}{n^2} \right) \text{ başlıca } n\text{'ye ve biraz da } l\text{'ye bağılı iken,}$$

- öbür atomlarda (alkali atom) erke n ve l'nin her ikisine birden bağlıdır. Sodyumun 3s düzeyinin ona karşılık gelen hidrojenin n=3 düzeyinin çok altına düştüğüne (20 eV kadar), 3p düzeyinin n=3 durumuna daha yakın olduğuna ve 3d düzeyinin ise n=3 düzeyine çok yakın olduğuna dikkat edilmelidir.

## 4. ATOM VE MOLEKÜL TAYFLARI (Devamı)

- Sodyumun 10 iç elektronu oldukça sıkı bağlı olan kabuklarda yer almışken, sodyumun optik tayfını veren onbirinci elektronu çok az bağlıdır. Bu elektron oldukça eliptik olan 3s yörüngesinde çoğu zaman çekirdeğe yakın bulunur; çekirdek elektronlarının ekranlaması az olduğundan çekirdeksel yükün çekimi daha büyüktür. Bu nedenle de bu elektron 3p ve 3d elektronlarına göre yörüngesinde daha büyük kuvvetle bağlıdır. Diğer yörüngeler daireye çok daha yakındırlar ve bunlar için diğer 10 elektronun ekranlaması çok daha fazladır.
- Şekil 47. Sodyumun erke düzeyleri
- Geçişler erke diyagramında her zaman ard arda kolonlar arasında ve l değerleri birbirinden 1 birim kadar farklı olan düzeyler arasında olur. Alkalilerde farklı l değerleri, farklı erkelere karşılık gelir. Sodyumun en kuvvetli çizgileri “Principal=Baş” serisinin ilk çizgisi olan 3s-3p geçişine karşılık gelir. Bu aynı zamanda bir “rezonans çizgisi” olarak bilinmektedir; çünkü bu temel düzeyle ilgilidir. Daha yüksek düzeyler arasındaki diğer geçişler, ikinci derece çizgiler olarak adlandırılır.

## 4. ATOM VE MOLEKÜL TAYFLARI (Devamı)



Şekil 47. Sodyumun erke düzeyleri

# 4. ATOM VE MOLEKÜL TAYFLARI (Devamı)

- Sodyumun gözlenen tayf çizgileri aşağıdaki verilere aittir:
- Baş seri : 3s-np, n=3,4,5,...
- 3s-np : Geçişlerinden oluşan seri baş seridir.
- Keskin seri : 3p-ns, n=4,5,6,...
- 2. tayf serisi keskin seridir.
- Dağınık seri : 3p-nd, n=3,4,5,...
- Temel seri : 3d-nf, n=4,5,6,...
- l,  $\pm 1$  kadar değişmektedir.  $\Delta l = \pm 1$  koşulu ile bütün geçişler olasıdır. Na'nın kuvvetli, belirgin çizgileri:  
 $\lambda = 5890 \text{ \AA}$   
 $\lambda = 5896 \text{ \AA}$   
olan 3s-3p : baş serinin ilk çizgileridir.
- $\Delta E = E_1 - E_2 = h\nu$  ..... 3s-3p geçişinde neden iki çizgi oluşur? (Evrenin yapısına bkz.)
- Sodyumun s düzeyleri hariç tüm düzeyleri ikilidir. Alkali düzeylerinin göze batan bir özelliği, bunların ikili oluşudur; Uhlenbeck ve Goudomit bu ikili oluşu, yörünge hareketinin manyetik momenti ile optik elektronun spininin arasındaki etkileşmenin sonucu olduğunu ileri sürmüşlerdir. Tüm p,d,f, v.s. düzeyleri çifttirler, s düzeyi çift değildir, çünkü orada l=0 dır ve yörüngesel açısal momentum ve manyetik moment boşlanabilir.

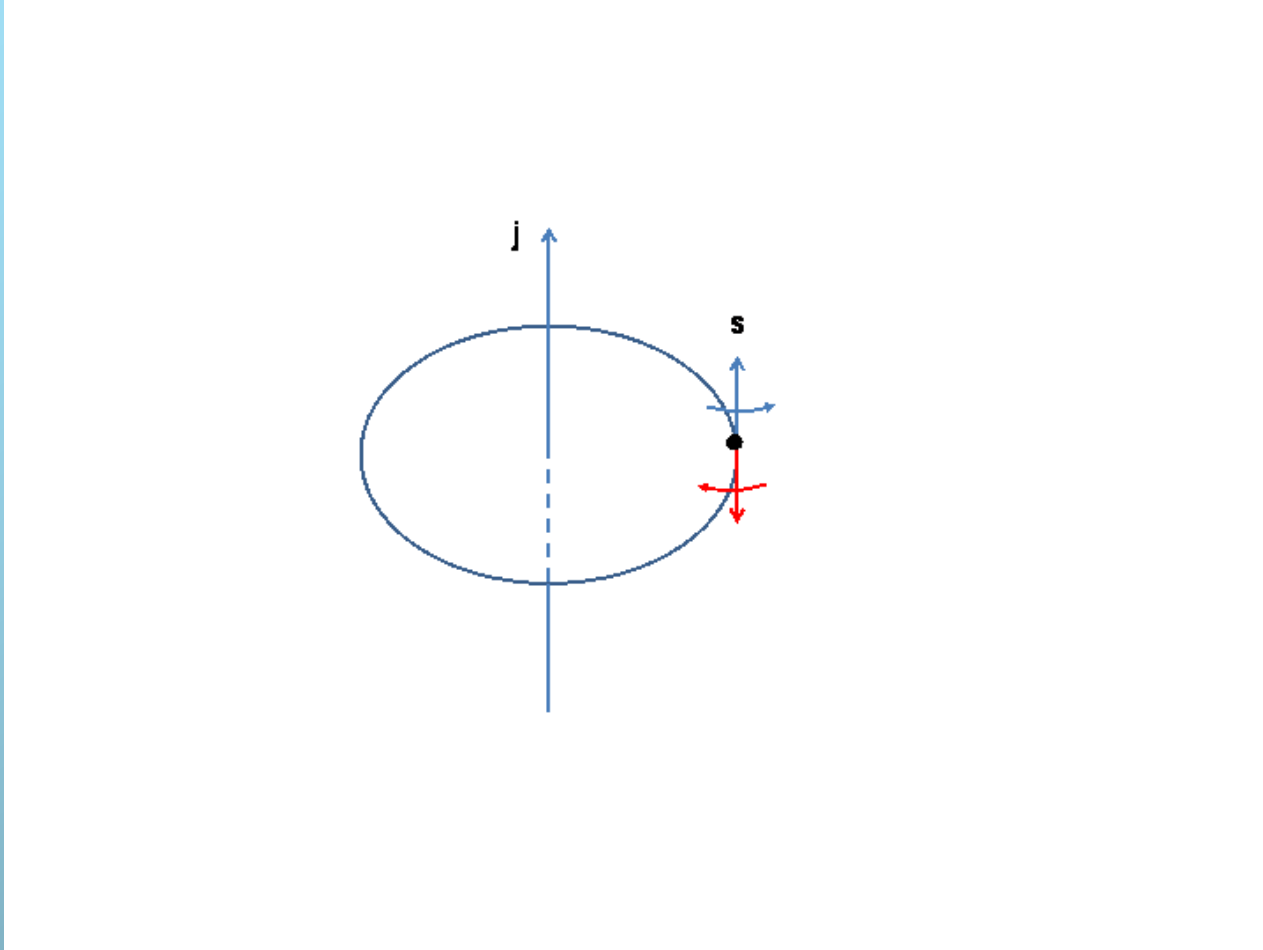
## 4. ATOM VE MOLEKÜL TAYFLARI (Devamı)

### ➤ 5) Yörünge ve Spin Açısal Momentleri

- Elektronun spiniyle görünen açısal momentum, daima sayısal  $s=(1/2) \cdot (h/2\pi) = (1/2)\hbar$  dir. Bu yörünge açısal momentumu  $l=l(h/2\pi)=l\hbar$ , önemli bir özelliğe sahiptirler. Bunlar **adi** vektörler gibi toplanıp çıkarılabilirler. Kabuktaki elektronlar için  $l$  ve  $s$  varsa, kabuğun ve giderek atomun toplam açısal momentumu sözkonusu olur. Bir alkali atomun toplam açısal momentumu olan ( $j$ ), yörüngesel ve spin açısal momentumlarının toplamı olan vektördür ve optik spektrumun üretiminde dış katmanlardaki elektronlar önemli bir rol oynar:  $j=l+s$ , yani atomun toplam açısal momenti dolu olmayan en dış kabuktaki elektronların toplam açısal momentumuna eşittir. Sayısal olarak  $j=l+s$  ve  $j=l-s$  değerlerine sahiptir. Çünkü spin, yörünge hareket vektörüne ya paralel yada antiparalel olur.(Bkz. Şekil 48).
- Bir  $s$  düzeyi için;  $s$  düzeyi ( $l=0$ ) için  $j=1/2$
- Bir  $p$  düzeyi için ise;  $p$  düzeyi ( $l=1$ ) için  $j=1/2$  ve  $j=3/2$  olacaktır.



## 4. ATOM VE MOLEKÜL TAYFLARI (Devamı)



Şekil 48. Bir elektronun olası spin vektörlerinin durumları

## 4. ATOM VE MOLEKÜL TAYFLARI (Devamı)

- Bir enerji düzeyini,  $n^2(L)_j$  ile göstereceğiz. Burada,  $n$  baş kuantum sayısı ve  $L$  azimutal kuantum sayısı olup bir elektronlu tayflar (hidrojen ve alkaliler) için  $l$ 'ye eşittir. Üst tarafa yazılan  $2$  sayısı bu düzeyin çift olduğunu gösterir. Alt tarafa yazılan  $j$  ise (burada  $j$ 'ye eşittir) açısal momentum kuantum sayısını gösterir.  $L$  değeri ise aşağıdaki şemaya göre seçilir:
- $L$  değeri : 0 1 2 3 4 5
- İşaret : S P D F G H
- Buna göre sodyumun temel düzeyini yazacak olursak,  
 $3s^2S_{1/2}$  olarak yazılacaktır (aslında bu düzey ikili değildir). Çünkü bu durumda  $l=L=0$  ve  $J=l+(1/2)=0+(1/2)$  dir. Benzer olarak uyarılmış düzeyleri için,  
 $3p^2P_{1/2}$  ve  $3p^2P_{3/2}$  gösterimleri  $J=1/2$  ve  $J=3/2$  olan alt  $p$  düzeylerine karşılık gelir.

$$\left. \begin{array}{l} 3pP_{1/2} \\ 3pP_{3/2} \end{array} \right\} 3p^2P_{1/2,3/2}$$

$$\left. \begin{array}{l} 3s : \\ 3p : \end{array} \right\} \text{Bu yazılışlara } \underline{\text{diziliş}} \text{ denir.}$$



# 4. ATOM VE MOLEKÜL TAYFLARI (Devamı)

- Sodyumun ünlü “D” çizgileri şu geçişlerle temsil edilir:

$$3s^2S_{1/2} - 3p^2P_{3/2} \Rightarrow \lambda 5889.953 \Rightarrow \lambda \sim 5890$$

$$\underline{3s^2S_{1/2}} - 3p^2P_{1/2} \Rightarrow \lambda 5895.923 \Rightarrow \lambda \sim 5896$$



- Elektronunun bulunduğu düzey tercihen yazılır. Farklı j’lerden dolayı farklı enerji düzeyleri oluşur.

## ➤ 6) Karmaşık (Kompleks) Atomlar İçin VEKTÖR MODELİ:

- Bir optik tayf gösteren çok elektronlu atomlar için erke düzeylerinin konum sayısı ve çeşidi kuantum mekaniği ile hesaplanabilir. Buna karşın Vektör Modeli karışık atomlardaki erke düzeylerinin çeşit ve sayısını tahmin etmemize yarar.

- Her bir elektrona, onun Bohr yörüngesinin ve spininin boyut ve şekline uygun n,l,s bağımsız kuantum sayılarının verilebileceğini varsayıyoruz. Tek tek elektronların l ve s momentumunu (J) elde etmek için ekleriz. Hafif atomlar için uygun vektör kombinasyonları, tek tek l’leri toplamaktır:

$$L = \sum l_i, \quad S = \sum s_i \quad \text{dir.}$$

- Bu vektörlerin toplam (Toplam açısal momentum),  $J=L+S$  dir ki buna sözkonusu enerji düzeyindeki **LS kuplajı** denir.

- Helyum, iki elektronlu bir tayfa en basit bir örneği teşkil eder. En alt düzey, iki 1s elektronu ile temsil edilir:

- $1s^2, l_1=0, l_2=0, L=l_1+l_2=0$

- Pauli yasaklama ilkesi n=1 deki iki s elektronunun zıt yönlerde spinlere sahip olmasını gerektirir. Yani;

$$s_1=1/2, \quad s_2=-1/2; \quad S=s_1+s_2=(1/2) - (1/2) = 0$$

Aynı zamanda,  $J=L+S$ ’den  $J=0$ ’dır.

## 4. ATOM VE MOLEKÜL TAYFLARI (Devamı)

- $S=0$  olan düzeyler tekli düzeylerdir ve 1 üst indisi ile gösterilir (Erke düzeyleri bir tek düzeyden oluşmuştur). Buna göre, helyumun temel düzeyi  $1s^2\ ^1S_0$  olarak gösterilir; burada aşağı yazılan 0'ın anlamı  $J=0$  ve "S" nin anlamı da  $L=0$  olmasıdır.

$$\left[ ns^{2s+1} S_J \right] \quad \text{Genel gösterimi}$$

- Uyartılmış düzeylerin ilk takımı, temel düzeyin yaklaşık 20 eV üstüne düşer. Helyumun bir elektronu uyartılmış olsun. Bir elektronu da böylece 1s düzeyinde kalır, diğeri  $n=2$  düzeyine uyartılır.
- Uyartılmamış elektron için;  $1s$ ,  $n_1=1$ ,  $l_1=0$  ve  $s_1=1/2$
- Uyartılmış elektron için; a)  $2s$ ,  $n_2=2$ ,  $l_2=0$  ve  $s_2=1/2$  ya da  $s_2=-1/2$   
b)  $2p$ ,  $n_2=2$ ,  $l_2=1$  ve  $s_2=1/2$  ya da  $s_2=-1/2$
- $1s2s$  dizilişini göz önüne alırsak, **1s2s bileşkesi**,

$$L=l_1 + l_2 = 0 \quad (\text{S terimi})$$

verir.  $s_1$  ve  $s_2$  spinleri iki farklı türde toplanabilir.

$$S=s_1+s_2=(1/2)-(1/2)=0 \quad S=0, L=0, J=0 : 1s2s^1S_0$$

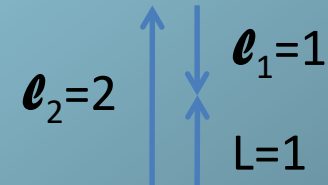
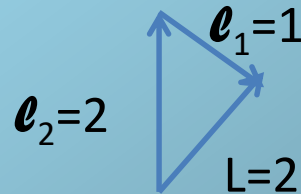
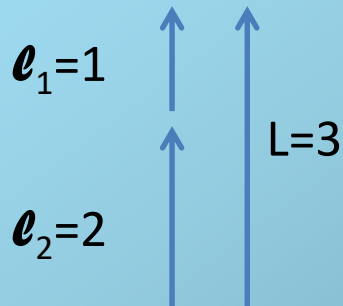
$$S=s_1+s_2=(1/2)+(1/2)=1 \quad S=1, L=0, J=1 : 1s2s^3S_1$$

## 4. ATOM VE MOLEKÜL TAYFLARI (Devamı)

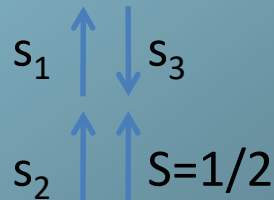
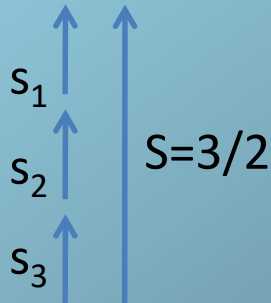
- Üçlü ve tekli terimler erke bakımından çakışmazlar. Helyumdaki tüm terimler, ya  $S=0$  olan tekli (singlet) ya da  $S=1$  olan üçlü (triplet) dür.
- $(2s+1)S_J : 2s+1=3 \Rightarrow {}^3S_J : \text{Üçlü düzey}$
- İkinci uyarılmış düzeyi, yani  $1s2p$  için ise,
- $1s2p, L=l_1+l_2=1, S=0 \Rightarrow J=1 \Rightarrow P_1$  durumunu verir  
=1,  $S=1 \Rightarrow J=0,1,2 \Rightarrow {}^3P_0, {}^3P_1, {}^3P_2$  durumlarını verir.
- $1s2p$  bileşkesi, aynı  $L$  ve  $S$ 'li fakat  $J$ 'leri farklı üç düzey kapsayan bir üçlü olan  $P$  ( ${}^3P$ ) terimiyle bir düzey kapsayan ( ${}^1P$ )  $P$  teklisinin sonucudur. Bu durumda  $L=l_1+l_2=1$  ve  $S=0$  ya da  $S=1$ 'dir.  $L=1$  ve  $S=1$  seçimiyle, vektör toplamları bize  ${}^3P_0, {}^3P_1$  ve  ${}^3P_2$  düzeylerine karşılık gelen  $J=1+1=0, 1$  ya da  $2$ 'yi verir.  $L=1$  ve  $S=0$ 'la  $J$  yalnızca  $1$  değerine sahiptir. Ve bunun sonucu olarak da yalnız bir  $P_1$  düzeyi vardır.
- $L=\sum l_i$  idi.

# 4. ATOM VE MOLEKÜL TAYFLARI (Devamı)

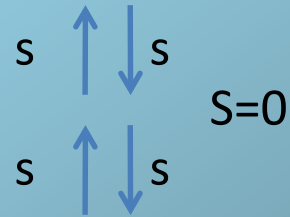
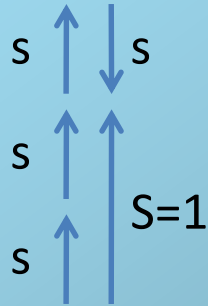
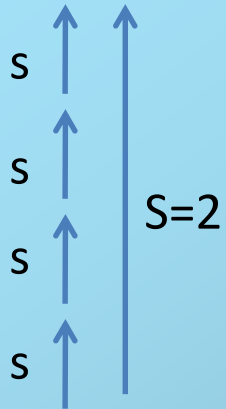
$l_1=1$  } Çift elektronlu atom için;  
 $l_2=2$  }



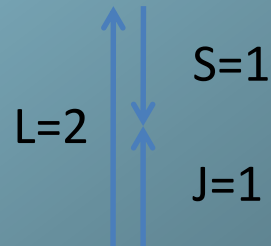
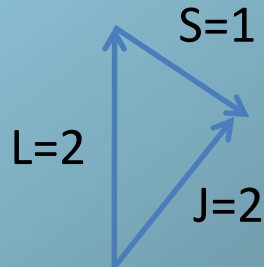
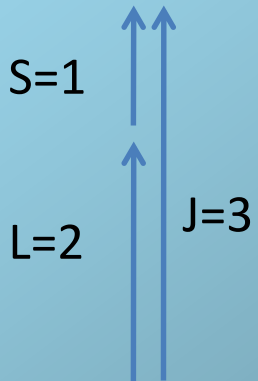
$S = \sum s_i$  idi, 3 elektron için  $s_1, s_2, s_3$



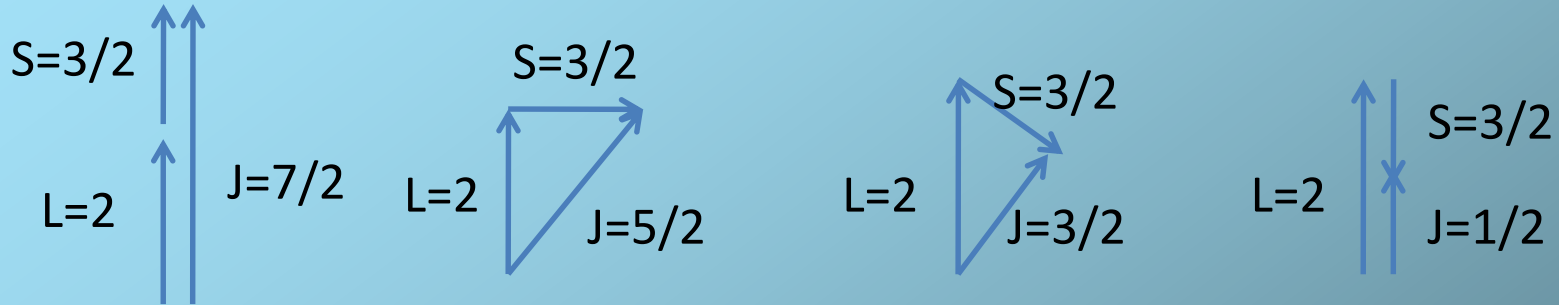
4 elektron için ise;



$L=2$  ve  $S=1$  için  $J$ 'nin alabileceği değerler;



L=2 ve S=3/2 için J'nin alabileceği değerler;



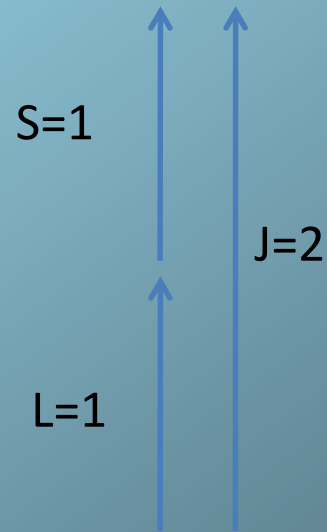
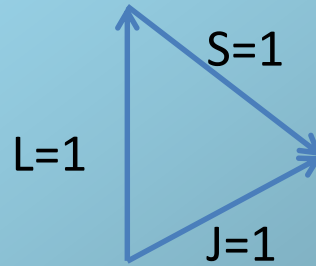
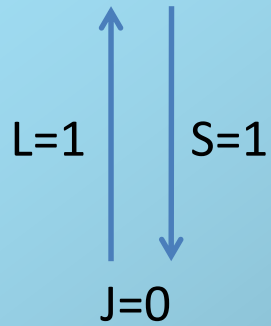
Helyumun  $1s2p$  oluşumunu ele alalım;

$L=1, S=0$  ise  $^1P$  terimi

$L=1, S=1$  ise  $^3P$  terimi ( $^3P_0, ^3P_1, ^3P_2$ ) ortaya çıkar.

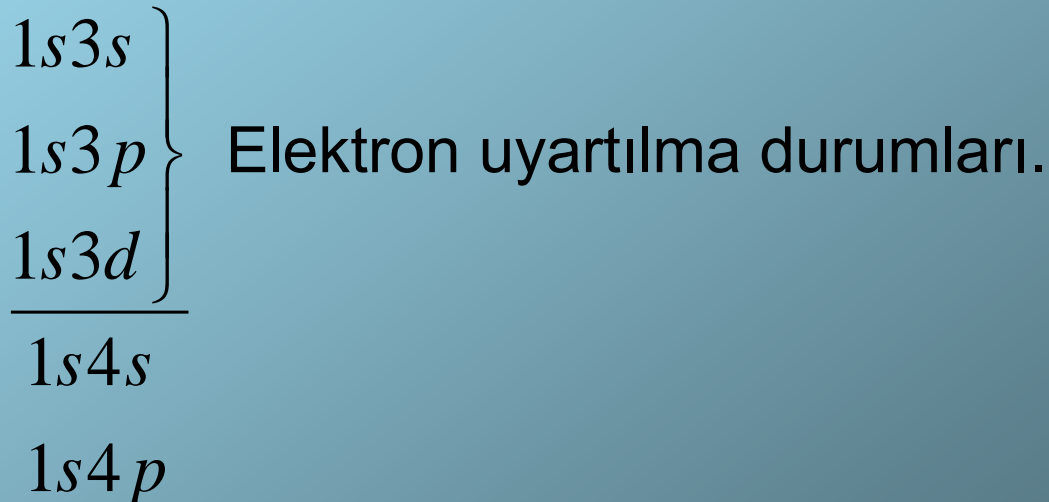


$\vec{J} = \vec{L} + \vec{S}$  L=1 ve S=1 için J'nin mümkün olan değerleri;



## 4. ATOM VE MOLEKÜL TAYFLARI (Devamı)

- $L > S$  olduğunda 1 ve 3 üst indisleri düzey sayısını gösterirler. Tek tek elektronların  $n$  ve  $l$  değerlerinin tanımının “konfigürasyon” u verdikleri söylenir. Helyumun temel durumunda konfigürasyon  $1s^2$  dir ( $1s^2$  düzeyi). Uyarılmış konfigürasyonlar ise  $ss$ ,  $sp$ ,  $sd$ , ... vb.dir; ikinci elektronun  $l$  değeri terimlerin  $L$  değerini belirler.



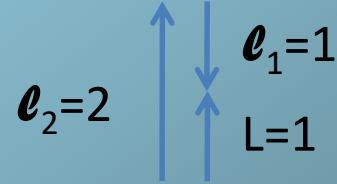
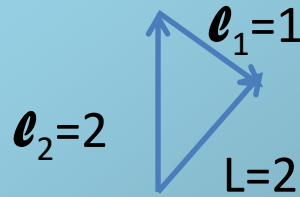
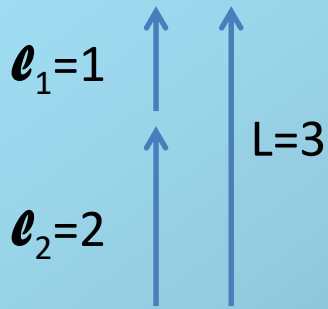
## 4. ATOM VE MOLEKÜL TAYFLARI (Devamı)

- Helyumun gözlenen geçişleri tekli terimler ya da üçlü terimler arasındaki atlamaları kapsar. Fakat tekli terimlerle üçlü terimler arasındaki atlamaları kapsamaz (**Helyumun Terim Diyagramı: Spektroskopiye Giriş shf. 61 ve 62 deki Şekil 5.2 ve Şekil 5.3'leri inceleyiniz**).
- **Geçiş Sınırlaması** :
  - 1) Geçişler tekliler arasında ve üçlüler olabilir. Tekliden üçlüye, üçlüden tekliye geçişler yoktur. Yani,  **$1S-1P$  ya da  $3S-3P$**  geçişleri vardır fakat  **$1S-3P$**  geçişleri yoktur. İki terim arasındaki geçişler bir çoklu olur. Helyumun  $1S$  teriminin  $1P$  teriminden aşağıda kaldığına dikkat ediniz.
  - 2)  **$1s2s \ ^1S - 1s^2 \ ^1S$  geçişi kesinlikle yasaktır;  $2s \ ^1S$  düzeyine “kararlı (metastable) düzey”** denir. Bu çizgiler gözlenememektedir. Helyumda yalnız LS kuplajı vardır ve  $3S$  düzeyi de kararlıdır ve atomlar bu düzeylerden, ancak daha yüksek bir düzeye kaçarak ya da bir geçen elektrona erkelerini vererek kaçabilirler.

## 4. ATOM VE MOLEKÜL TAYFLARI (Devamı)

- Şimdi daha karmaşık atomlar sorununu düşünelim. Aynı n ve l değerlerine sahip olan iki elektrona “EŞDEĞER ELEKTRONLAR” denir. Normal durumdaki karbon (C<sub>6</sub>I) ya da iki kez iyonlaşmış oksijen (O<sub>8</sub>III) dizilişi  $1s^2 2s^2 2p^2$  dir; bunun anlamı, en yakın kabukta n=1, l=0 olan iki elektronun, sonraki kabukta n=2, l=0 olan iki elektronun ve n=2, l=1 olan kabukta da iki elektronun bulunduğudır. s elektronları L=0, S=0, J=0 olan daha sıkı bağlı kabuklarda tutulurlar. 3 çift eşdeğer elektron vardır (Cl ile O III de).
- Şimdi 2p elektronlarından birinin 3d yörüngesine uyarıldığını varsayalım; bu durumda konfigürasyon  $1s^2 2s^2 2p 3d$  olur. p ve d elektronları eşdeğer değildir; bunların l’leri L’yi oluşturmak için tüm olası hallerle birleşebileceği gibi benzer olarak s’leri de S’yi oluşturmak için birleşebileceklerdir. p ve d elektronları, uyarılmış atomun L, S ve J’sini belirlerler.
  - p elektronu için  $l_1=1$
  - d elektronu için  $l_2=2$

Bunlar üç olası biçimde birleşebilirler.



Muhtemel L' ler şunlardır:

$L=1$  (P terimi),  $2$  (D terimi),  $3$  (F terimi)

## 4. ATOM VE MOLEKÜL TAYFLARI (Devamı)

- 2 elektron olduğundan  $S=s_1+s_2=1$  ( $2S+1=3$ ) [üçlüler] ya da  $S=s_1+s_2=0$  ( $2S+1=1$ ) [tekliler] ve terimler ise  ${}^3P, {}^3D, {}^3F$  ya da  ${}^1P, {}^1D, {}^1F$  dir. Tek tek düzeylerin J değerlerini elde edebilmek için her bir terimin L ve S değerlerini toplamalıyız. Buradan da şu sonuçlar çıkar:
- ${}^1P_1, {}^1D_2, {}^1F_3, {}^3P_{0,1,2}, {}^3D_{1,2,3}, {}^3F_{2,3,4}$
- Görüldüğü üzere olağan karbonun bir elektronu uyarılırsa mümkün olan 6 farklı terim ve 12 erke düzeyi elde edilmektedir. Tek tek elektronların l değerlerinin aritmetik toplamı, konfigürasyonun “parite” sini belirler. Eğer l toplamı tek ise, bu durumda “0” üst indisi kullanılır. pd konfigürasyonunda

$\sum l=1+2=3$  dür, bu nedenle düzeyler  ${}^1P_1^0, {}^1D_2^0, {}^1F_3^0, {}^3P_{2,1,0}^0, {}^3D_{3,2,1}^0, {}^3F_{4,3,2}^0$

olarak gösterilirler. Modern tayf gösterimlerinde verilen bir düzeyin yazılışı:

$$(2s+1) L_J^{0(\text{tekise})} OI$$

- şeklindedir. Burada,  $R=2s+1$  : Çokluluk terimidir. Önce, S,P,D gösterimlerine göre L için sembolü yazarız.  $2S+1$ 'e eşit olan çokluluk sol üst köşeye yazılır ve J değeri ise sağ alt köşeye eklenir. Eğer terim tek (odd) ise “o” üst gösterimi sağ üst köşeye yazılır. Bir düzeyin tam bir gösterimi, elektronların n,l değerlerini de içerir. Yani, terimi daha açık yazacak olursak önüne diziliş gelecektir. Ayrıca elementin gösterimi de yazılırsa elementin tüm durumu ayrıntısıyla belirlenmiş olur. Örneğin, karbonun temel düzeyi  $1s^2 2s^2 2p^2 {}^3P_0$  CI ve azotun (NI) ki ise,  $1s^2 2s^2 2p^3 {}^4S_{3/2}$  NI dir.



## 4. ATOM VE MOLEKÜL TAYFLARI (Devamı)

- Nötr bir atomun tayfını, onun kimya simgesinden sonra I yazarak gösteririz; II, III, IV,... v.b ard ardına iyonlaşmaları gösterir. Böylece OI nötr oksijeni, OII bir kez iyonlaşmış, OIII iki kez iyonlaşmış oksijeni gösterir.
- l'lerin ve s'lerin birbirlerine etkimleri sonucu diziliş teriminde farklılıklar ortaya çıkar. Kuantum mekaniği hesapları, verilen bir konfigürasyonun (dizilişin) terimlerinin farkının tek tek elektronlar arasındaki elektrostatik itmeden ortaya çıktığını göstermektedir. Bir terimin ince yapısı (örneğin bir  $^3P$  teriminin  $^3P_0$ ,  $^3P_1$  ve  $^3P_2$  düzeylerine yarılması) spin-yörünge etkileşmesinin manyetik etkilerinden ortaya çıkar. Sözgelimi, terimi  $^3P_{0,1,2}$  olan sp dizilişini ele alalım:

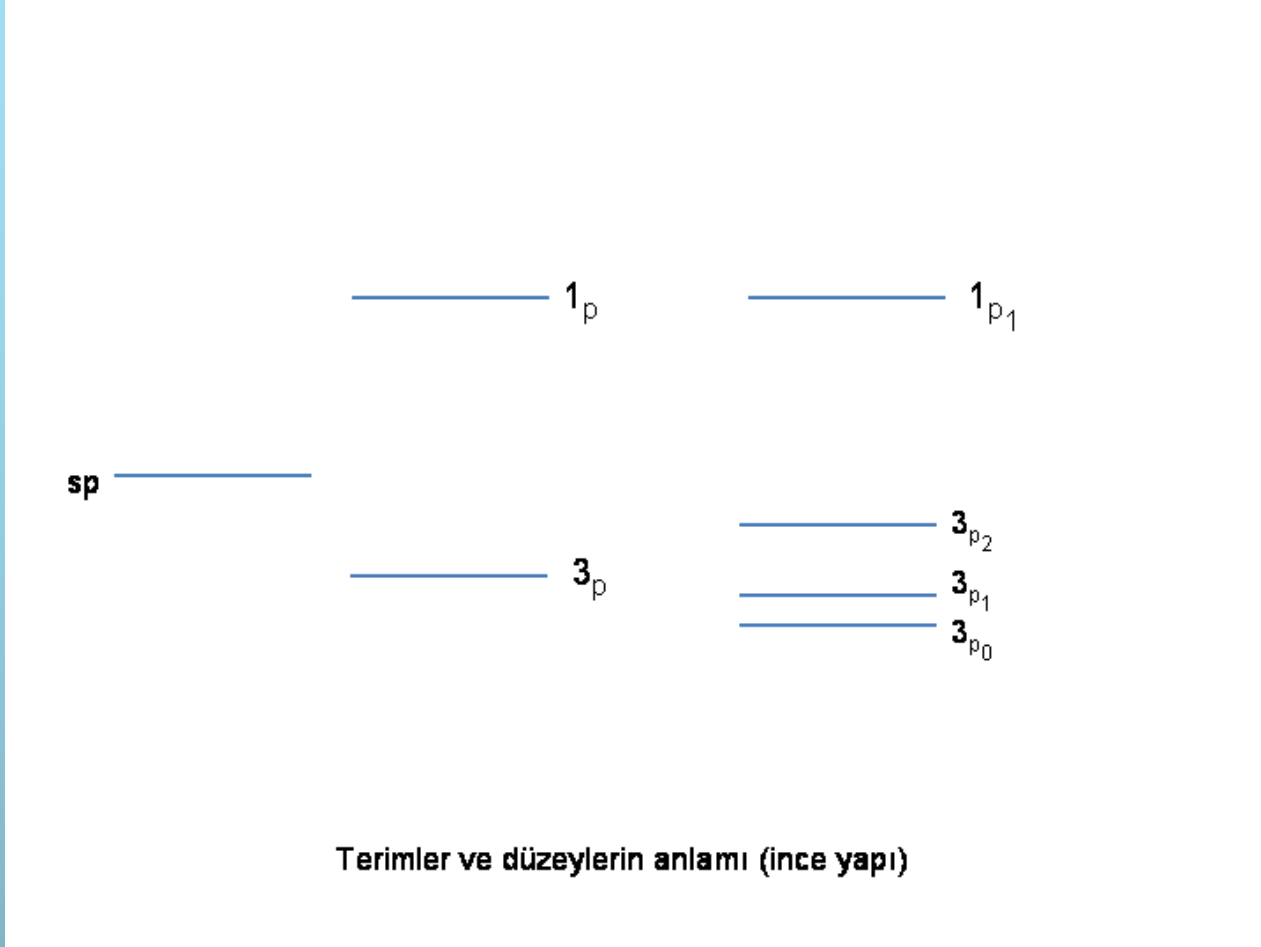
$1s2p$  ... Helyum

$1s^22s2p$  ... Be

$1s^22s^22p^63s3p$  ... gibi

$^3P_{0,1,2}$ 'yi şekil ile belirtmeye çalışırsak,

## 4. ATOM VE MOLEKÜL TAYFLARI (Devamı)



Şekil 49. Terimler ve düzeylerin anlamı (ince yapı)

## 4. ATOM VE MOLEKÜL TAYFLARI (Devamı)

- Bir atom LS kuplajı gösteriyorsa (yani,

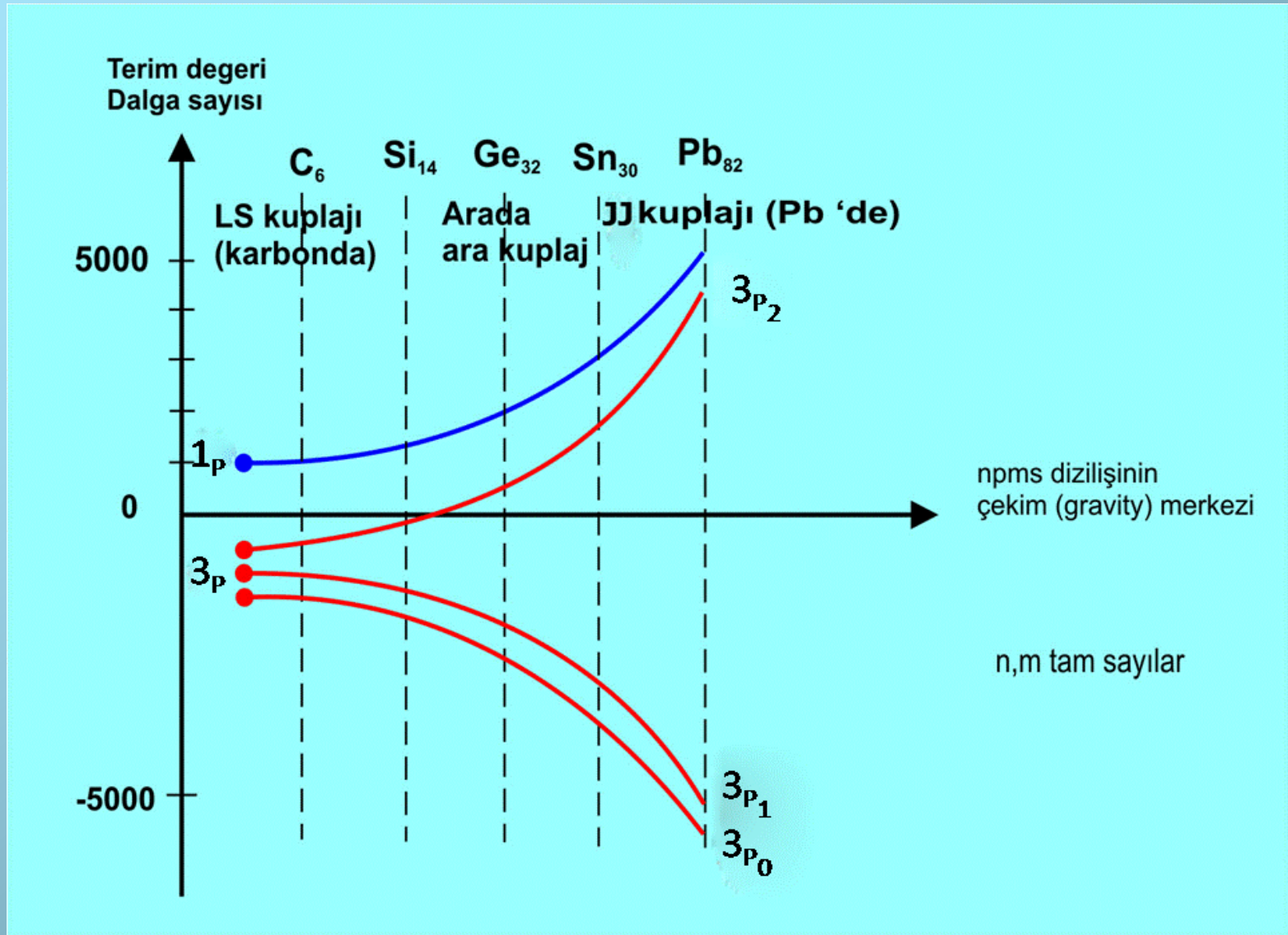
$$\vec{L} = \sum_i \vec{l}_i, \quad \vec{S} = \sum_i \vec{s}_i, \quad \vec{J} = \vec{L} + \vec{S} ) \quad \text{üçlü düzeyin}$$

yarılmasındaki erke farkları ( ${}^3P_2$  ile  ${}^3P_1$  veya  ${}^3P_1$  ile  ${}^3P_0$  arasındaki erke farkı gibi) tekli ve üçlü düzeylerin arasındaki erke farkına göre çok küçüktür. Ve eğer bu varsa LS kuplajı vardır. Terim farklarıyla, terimlerin oluşturduğu tek tek düzeyler arasındaki uzaklık farklarını karşılaştırdığımızda atomun LS kuplajına nasıl yaklaştığını görürüz. Eğer, helyumda olduğu gibi, belli bir konfigürasyonun terimler arasındaki fark (ayrıklık), düzeyler arasındaki uzaklığı çok geçerse, LS kuplajı yaklaşımı iyidir. Aksi halde, tek tek elektronların  $l$ 'leri  $L$ 'yi oluşturmak için diğeriyle tamamen birleşmez; aynı şekilde  $s$ 'leri de  $S$ 'yi oluşturmak için birleşmezler. Onun yerine, verilen bir elektronun  $l$  vektörü kendi spini ile etkileşir. Bu “ara kuplaj” şartıdır.

## 4. ATOM VE MOLEKÜL TAYFLARI (Devamı)

- Çok elektronlu atomlarda bazı elektronlar için LS kuplajı ve bazıları için aşağıda belirtilen JJ kuplajı varsa bir ara kuplaj sözkonusudur. En az olası olan ise “JJ kuplajı”dır; burda her elektronun l ve s vektörleri tek tek j’leri oluşturmak için birleşirler, bunlar da J’yi oluştururlar. Yani, eğer elektron sayısı 3,4,5,... gibi ise onların l ve s’leri  $j=l+s$ ’leri ve j’ler de  $J=\sum j$ ’leri verir ki bu bağlantı türüne JJ kuplajı denir. JJ kuplajında düzeyler arasındaki uzaklık LS kuplajındakinden büyük olup terimlerin oluşturduğu uzaklıkla kıyaslanabilir düzeydedir. LS kuplajından ayrılmalar, ağır elementlerde ve asil gazlarda önemli duruma gelirler. Bazen, karbonda olduğu gibi, tek bir atom LS kuplajından JJ kuplajına geçiş gösterir; en düşük düzey iyi bir LS kuplajındayken daha yüksek ayrılmalar gösterirler (Bkz. Şekil 50 LS kuplajından ayrılmalar)
- **Şekil 50** . LS kuplajından ayrılmalar: C, Si, Ge, Sn ve Pb’daki ilk uyarılmış  $^1P$  ve  $^3P$  terimlerinin (konfigürasyonları sırasıyla  $3p3s$ ,  $3p4s$ ,  $4p5s$ ,  $5p6s$  ve  $6p7s$ ’dir) düzey ayrılmaları LS kuplajından daha çok JJ kuplajına bir geçiş gösterirler.

# 4. ATOM VE MOLEKÜL TAYFLARI (Devamı)



Şekil 50. LS kuplajından ayrılmalar



## 4. ATOM VE MOLEKÜL TAYFLARI (Devamı)

- Karbondaki üçlü-tekli ayrıklığının  $^3P$  teriminin yarılmasından çok daha büyük olduğuna ve ağır atomlarda  $^3P_0$  ve  $^3P_1$ 'in bir doğrultuda saptığına dikkat edilmelidir. Yatay çizgi, konfigürasyonun ortalama erkesini göstermektedir. Erkeler, dalga sayısı biriminde işaretlenmiştir.
- $p^2$  dizilişi gösteren atomlar:
- $C_6$  :  $1s^2 2s^2 2p^2 \rightarrow 1s^2 2s^2 2p^3 s$
- $Si_{14}$  :  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^2 \rightarrow 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^4 s$
- $Ge_{32}$  :  $1s^2 2s^2 2p^6 \dots 4s^2 4p^2 \rightarrow 1s^2 2s^2 \dots 4p^5 s$  (Germanyum)
- $Sn_{50}$  :  $1s^2 2s^2 \dots 5s^2 5p^2 \rightarrow 1s^2 2s^2 \dots 5p^6 s$
- $Pb_{82}$  :  $1s^2 2s^2 \dots 6s^2 6p^2 \rightarrow 1s^2 2s^2 \dots 6p^7 s$
- Uyarılmalardan  $^1P$  ve  $^3P$  olan iki tür terim oluşmaktadır. Şekilden bir tekli ve üçlülerin aldığı durumlar incelenebilir. Tekli ve üçlü arasındaki fark büyükse LS kuplajı küçükse JJ kuplajı vardır (örneğin  $^1P$  ile  $^3P_2$  arasındaki fark gibi).



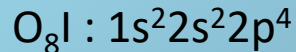
# 4. ATOM VE MOLEKÜL TAYFLARI (Devamı)

## ➤ 7) Çokluların Değişimi Yasası, Pauli Yasaklama İlkesi :

### ● Çokluların Değişimi Yasası :

$$\overbrace{(2s+1)}^R (L)_J$$

- Birden fazla elektron varsa terimlerde çokluluk ortaya çıkar. **S spin vektörünün değeri ve buradan çokluluk, 2S+1, tayfın oluşturulmasından sorumlu olan elektronların sayısına bağlıdır. İki elektron, tekli ve çoklular verirler.** Üç elektron durumunda, s vektörleri paralel ve antiparalel doğrultuda toplanabileceklerinden, S=3/2 ve 1/2 olabileceğini görürüz. Dört elektron ise S=2,1 ya da 0 ve dolayısıyla beşli, üçlü ve tekliler verecektir. **Oksijen bize güzel bir örnek verir.**



- 4 elektron, tekli, üçlü ve beşlileri verir.
- **O I temel düzeyi  $1s^2 2s^2 2p^4$   $^3P_2$  dir; fakat 2p elektronlarından birinin uyarılması bize  $2p^3 3d$  ...v.b konfigürasyonlarını verecektir.** En yakın kabuk olan  $1s^2 2s^2$  kabuğunu bırakıyoruz, çünkü onların hiç bir etkisi yoktur. Geri kalan dört elektronla ilgileniyoruz ve **onlar beşli, üçlü ve tekliler verirler.** Eğer O II'yi gözönüne alırsak, O II :  $1s^2 2s^2 2p^3$  olur. 3 elektron, ikili ve dörtlü terimleri verir. **Yani, bir kez iyonlaşmış oksijen 3 optik elektron içerir ve dörtlü ve ikililer oluşturur; iki kez iyonlaşmış oksijen ise [(O III),  $1s^2 2s^2 2p^2$ ] 2 optik elektron içerir ve yalnızca üçlü ve teklilere sahiptir.**

## 4. ATOM VE MOLEKÜL TAYFLARI (Devamı)

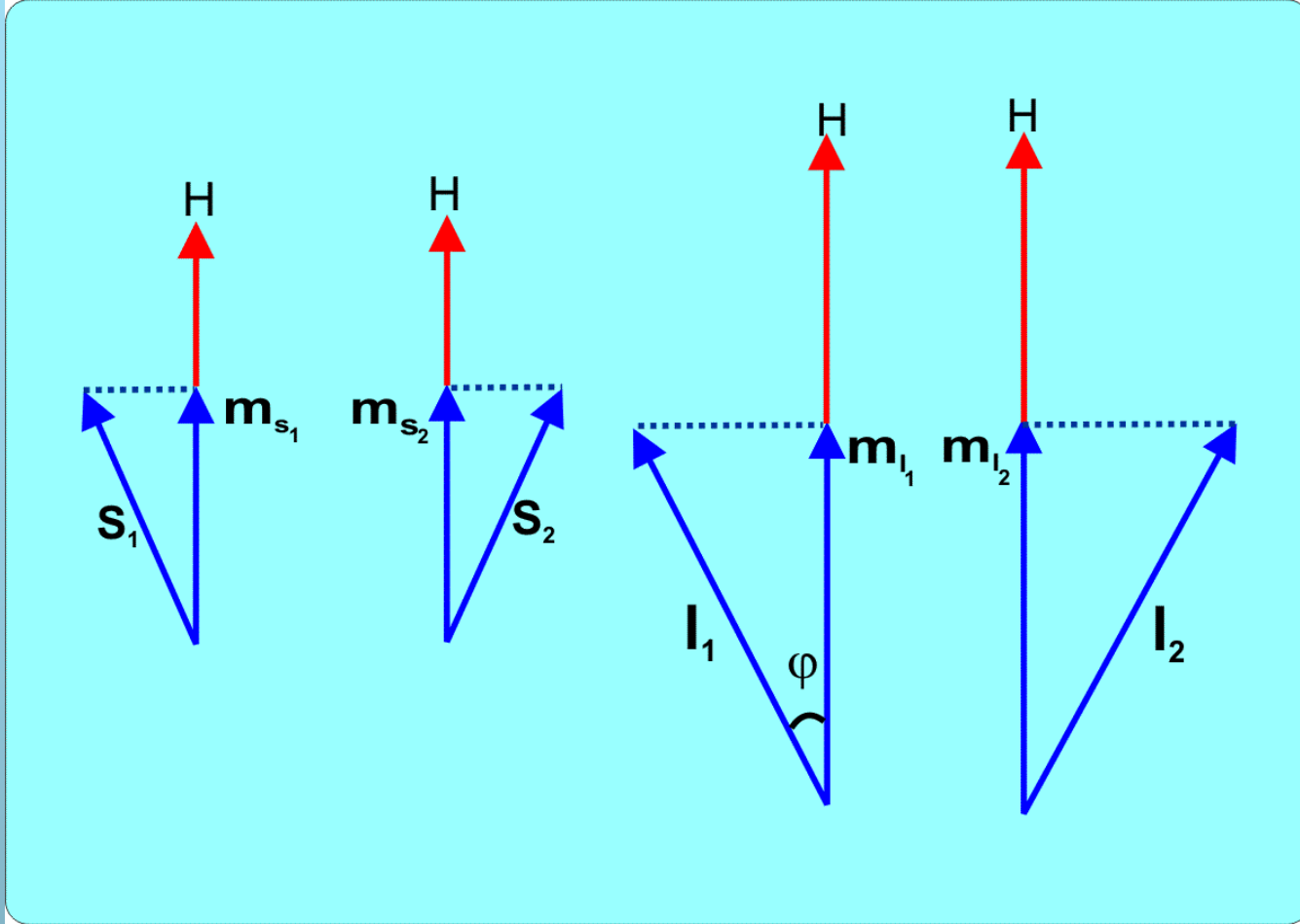
- Eğer üç kez iyonlaşmış atomu düşünecek olursak onda ancak 2p elektronu uyarıldığında çiftliler olacaktır. Elektronların sayısı optik tayf değişiminin oluşturulmasında etkin olduklarından, çoklular değişerek çift (dörtlü, ikili,...v.b) ve tek (üçlü, tekli...v.b) dir. Görüldüğü üzere aynı element iyonlaştıkça çokluluk azalır. Çokluların neliği elektron sayısına bağlıdır. **Buna çokluların değişimi yasası denir.** İyonların tayfları dış elektron sayısı aynı olan atomların tayflarına benzer. **Yani, iyonların tayfları, dış elektron sayıları aynı olan bir diğer atomunkine terimlerin cinsinden benzerdir; yalnız bir tek fark atom sayısı arttıkça tayf çizgileri giderek daha yüksek frekanslara doğru kayarlar.** Dış elektronları aynı olan iyonlar serisinin (dizisinin) bir **“eş elektronik sıra”** oluşturdukları söylenir. Böylece  $1s^22s^22p^2$  eş-elektronik sırası (serisi), Cl, NII, OIII, FIV ve NeV içerir. Yani bu elementler eş-elektronik dizidedirler.

# 4. ATOM VE MOLEKÜL TAYFLARI (Devamı)

## ➤ Pauli Yasaklama İlkesi:

- **Vektör modelimiz, eşdeğer olmayan elektronlar için terimlerin hesaplanmasına izin verir.** Böylece bir  $2p3p$  düzeni (dizilişi),  
 $S=0, \quad {}^1S_{J=0}, \quad {}^1P_{J=0}, \quad {}^1P_{J=1}, \quad {}^1D_{J=2}$  ve  
 $S=1, \quad {}^3S_0, \quad {}^3P_1, \quad {}^3D_2$  terimlerini verecektir.
- Fakat  $2p^2$  dizilişi için veya genel olarak bir  $p^2$  konfigürasyonu (dizilişi) için gözlenen terimler  
 ${}^1S_1, \quad {}^1D$  ve  ${}^3P$
- dir. İzinli terimlerin sayısı, Pauli çıkarma ilkesiyle sınırlıdır. Eğer bir atom kuvvetli bir manyetik alan içerisinde bulunuyorsa, atomun  $l$ 'si ve  $s$ 'si manyetik alanla etkileşir. Bir atomun, çok kuvvetli bir manyetik alan içine yerleştirildiğini ve  $S$ 'yi oluşturan tek tek spinler arasındaki ve  $L$ 'yi oluşturan  $l$ 'ler arasındaki kuplajın bozulduğunu düşünelim. Her bir  $l$  ve  $s$  alan etrafında bağımsız olarak presesyon yapacaktır.  $l$ 'nin alan üzerindeki izdüşümüne  $m_l$  ve  $s$ 'nin alan üzerindeki izdüşümüne ise  $m_s$  diyelim **(Bkz Şekil 51)**.
- Şekil 51. Bir manyetik alan üzerindeki  $l$  ve  $s$  vektörlerinin izdüşümü: Manyetik alanın doğrultusu düşeydir ve yeğinliğinin,  $L$ 'yi oluşturan  $l$ 'ler ve  $S$ 'yi oluşturan  $s$ 'ler arasındaki kuplajı **kıracak** kadar büyük olduğu kabul edilmektedir.
- **Pauli ilkesi, aynı atomda 4 kuantum sayısı ( $n, l, m_l, m_s$ ) aynı olan iki elektronun bulunamayacağını belirtir.**

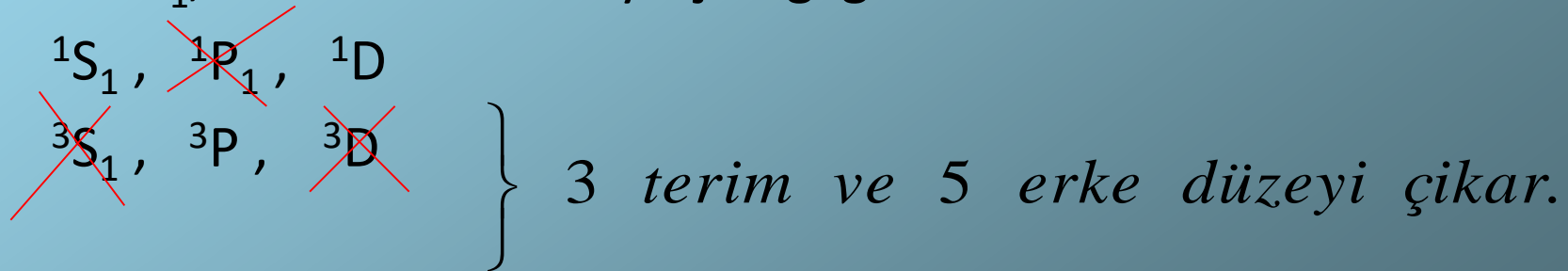
## 4. ATOM VE MOLEKÜL TAYFLARI (Devamı)



Şekil 51. s spini ile l yörünge açısai momentum kuamtum sayısının H manyetik alanı ile etkileşimi

## 4. ATOM VE MOLEKÜL TAYFLARI (Devamı)

- Helyumun temel düzeyindeki  $1s^2$  elektronları
- $n=1, l=0, m_s=1/2$   
 $m_s=-1/2$  }  $^1S_0$
- Karışık atomlarda eşdeğer elektronlarda ilgili izinli terimlerin sayısı, büyük çapta azalır.  $p^2$  dizilişi yani eşdeğer iki elektron için sadece  $^1S_1, ^1D$  ve  $^3P$ 'nin ortaya çıktığı gibi.



- Pauli yasaklama ilkesi, kabuklardaki elektronların gruplaşmalarını ve buradan da periyodik cetveli açıklar.