

Birinci Sıra Atomlarda Aşırı İnce Yapı Çiftlenim Sabitlerinin Binom Katsayıları Kullanılarak Hesaplanması

Yusuf YAKAR¹, Ayhan ÖZMEN²

Özet: Bu çalışmada birinci sıra atomların(B-F) literatürde verilen spin sınırlı Hartree-Fock dalga fonksiyonları(ROHF) kullanılarak, taban durumlarının spin yoğunlukları ve aşırı ince yapı çiftlenim sabitleri hesaplanmıştır. Elde edilen sonuçların literatürde verilenlerle uyum içinde olduğu görülmüştür.

Anahtar Kelimeler: Spin yoğunluğu, aşırı ince yapı çiftlenim sabiti, spin sınırlı Hartree-Fock dalga fonksiyonu.

Calculation of Hyperfine Structure Coupling Constants by Using Binomial Coefficients in First-Row Atoms

Abstract: In this study spin density and hyperfine coupling constants have been calculated for first-row atoms(B-F) by using spin restricted open shell Hartree-Fock wave functions(ROHF) taken from the literature. Our results are in good agreement with literature.

Key words: Spin density, hyperfine coupling constant, spin restricted Hartree-Fock wave function.

Giriş

Atomlarda çekirdek spini ile çiftlenmemiş elektron spini arasındaki etkileşim aşırı ince yapı yarılmasına neden olur ve bu yarılmanın büyüklüğü aşırı ince yapı çiftlenim sabiti ile orantılıdır. Aşırı ince yapı çiftlenim sabiti izotropik (A_{izo} , Fermi kontak) ve anizotropik (A_{aniz}) olmak üzere iki bileşene ayrılabilir. İzotropik aşırı ince yapı çiftlenim sabiti çekirdek üzerindeki spin yoğunluğunun bir ölçüsünü verir ve dolayısıyla bu sabite yalnızca orbitallerin s karakteri katkıda bulunur. Anizotropik (veya dipolar) çiftlenim sabiti ise spin yoğunluğunun uzaysal dağılımının ölçüsünü ortaya koyar ve bu terime s harici atomik orbitallerden katkı gelir. Das ve Mukherjee paramanyetik

¹ SAÜ Fen-Edebiyat Fakültesi Fizik Bölümü, Serdivan-SAKARYA

² SÜ Fen-Edebiyat Fakültesi Fizik Bölümü, Kampüs-KONYA

atom ve iyonların aşırı ince yapı çiftlenim sabitlerini hesaplamıştır[1]. Bagu ve ark.[2] Gaussian tipi orbitaller kullanarak bazı nötral atomlar ve geçiş metal iyonlarının spin yoğunluklarını ve aşırı ince yapı çiftlenim sabitlerini, Feller ve Davidson[3] da tekli ve çiftli uyarılmış konfigürasyon etkileşim (CI) dalga fonksiyonlarını kullanarak birinci sıra atomların aşırı ince yapı çiftlenim sabitlerinin izotropik bileşenlerini hesapladılar. Perera ve ark.[4], Engles ve ark.[5] birinci sıra atomlar(B-F) ve BH₂ radikalinin aşırı ince yapı çiftlenim sabitlerinin izotropik değerleri için ROHF ve spin sınırsız Hartree-Fock dalga fonksiyonlarını(UHF) kullanarak analitik bir ifade türettiler ve bu ifadelerden sayısal sonuçlar hesapladılar.

Materyal ve Metot

1. ROHF ve UHF Dalga Fonksiyonları ve Spin Yoğunlukları

2m+n elektronlu bir sistemin ROHF determinant dalga fonksiyonu

$$\Psi^{\text{ROHF}} = [(2m+n)!]^{-1/2} \left[u_1(1) \bar{u}_1(2) \dots u_m(2m-1) \bar{u}_m(2m) u_{m+1}(2m+1) \dots u_{m+n}(2m+n) \right] \quad (1)$$

şeklinde verilir[6]. Burada üzeri çizgili olan orbitaller spin aşağı (çizgisiz olan spin yukarı) durumu göstermektedir. Bu modelde elektronlar enerji seviyelerini Şekil.1(a) daki gibi doldurur. ROHF dalga fonksiyonunda spini yukarı olan elektrondan gelen katkı, ortağı durumundaki spini aşağı olan elektrondan gelen katkıya özdeş olacağından ikili olarak işgal edilmiş atomik orbitallerden $u_1 \dots u_m$, spin yoğunluğuna herhangi bir katkı gelmez. Bunun sonucu spin yoğunluğu tekli olarak işgal edilmiş atomik orbitallerin olasılık dağılımlarının toplamından ileri gelir ve

$$\delta(r)^{\text{ROHF}} = \sum_{j=1}^n |u_{m+j}(r)|^2 \quad (2)$$

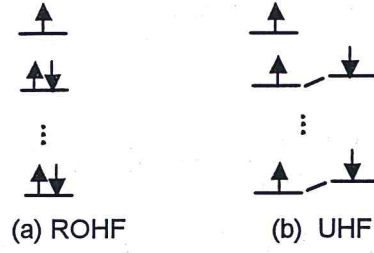
ile verilir. Burada n çiftlenmemiş elektronların sayısını göstermektedir. Spin polarizasyon etkisi ancak UHF dalga fonksiyonlarıyla belirlenebilir. 2m+n elektronlu bir sistemin UHF determinant dalga fonksiyonu

$$\Psi^{\text{UHF}} = [(2m+n)!]^{-1/2} \left[u_1^\alpha(1) \bar{u}_1^\beta(2) \dots u_k^\alpha \bar{u}_k^\beta \dots u_m^\alpha(2m-1) \bar{u}_m^\beta(2m) u_{m+1}^\alpha(2m+1) \dots u_{m+n}^\alpha(2m+n) \right] \quad (3)$$

şeklinde verilir[6]. Burada α ve β sırasıyla elektronların spin yukarı ve spin aşağı bulunma olasılıklarını göstermektedir. Bu modelde enerji seviyeleri Şekil 1(b) deki gibi doldurulur. Bir elektron çiftinin, u_k^α ve u_k^β , atomik orbitallerinin spin yoğunlukları farklı olduğundan tam olarak birbirlerini yok etmezler. Bu durumda toplam spin yoğunluğu

$$\delta(r) = \sum_{j=1}^n |u_{m+j}^\alpha(r)|^2 + \sum_{k=1}^m \left(|u_k^\alpha(r)|^2 - |u_k^\beta(r)|^2 \right) \quad (4)$$

şeklinde verilir[2]. Burada eşitliğin sağındaki ilk toplam çiftlenmemiş elektronlardan gelen direk katkıyı bir başka ifadeyle ROHF dalga fonksiyonundan gelen katkıyı, ikinci toplam da spin polarizasyonundan gelen katkıyı gösterir.



Şekil 1. ROHF ve UHF dalga fonksiyonlarında enerji seviyelerinin şematik gösterimi ve elektronların yerleşimi.

Tek elektron spin orbitallerinin uzaysal kısmı, $u_i(\vec{r})$, Slater orbitallerinin lineer toplamı şeklinde

$$u_i = \sum_p c_{ip} \chi_p \quad (5)$$

yazılabilir. Denklem(5) deki c_{ip} ler lineer toplam katsayılarını, i atomik orbitalin numarasını, p de $n\ell m$ kuantum sayılarını göstermektedir. Slater orbitalleri reel küresel harmonikler cinsinden

$$\chi_{n\ell m}(\zeta, r\theta\phi) = \frac{(2\zeta)^{n+1/2}}{\sqrt{(2n)!}} r^{n-1} \exp(-\zeta r) S_{\ell m}(\theta\phi) \quad (6) \text{ ile}$$

ile verilir. Reel küresel harmonikler de

$$S_{\ell|m|}(\theta\phi) = \frac{1}{\sqrt{\pi(1+\delta_{m0})}} P_{\ell|m|}(\cos\theta) \begin{cases} \cos|m\phi|, & \text{için } m \geq 0 \\ \sin|m\phi|, & \text{için } m < 0. \end{cases} \quad (7)$$

dir. Burada $P_{\ell|m|}(\cos\theta)$, normalize assosiy Legendre polinomudur.

2. Spin Yoğunluk İntegrali

Bir atomun çekirdeği üzerinde bir elektronun oluşturacağı manyetik alana karşılık gelen operatör atomik birimlerde

$$\hat{F}_{ij}^a = \frac{3x_i x_j - \delta_{ij} r^2}{r^5} \quad (8)$$

ile verilir[7]. Burada $-1 \leq i \leq 1$ ve $-1 \leq j \leq 1$ şeklinde olup elektronun koordinat bileşenlerini kodlamak için kullanılır. Tensör operatörünün z-bileşeni reel küresel harmonikler cinsinden

$$\hat{F}_{zz} = \sqrt{\frac{16\pi}{2m+1}} \frac{S_{20}(\theta\phi)}{r^3} \quad (9)$$

yazılabilir. Denklem(5), Denklem (6) ve Denklem(9) dan spin yoğunluk integrali

$$\langle \delta(r) \rangle_{n\ell m, n'\ell' m'} = \sum_i \sum_{L=\max\{\ell-\ell', |m-m'|\}}^{\ell+\ell'} \sum_{M=-L}^L \sum_{n\ell m} \sum_{n'\ell' m'} c_i c_i' V_{n\ell m, n'\ell' m', NLM}(\zeta, \zeta', \zeta) J_{NLM}(\zeta, r\theta\phi) \quad (10)$$

elde edilir. Burada

$$V_{n\ell m, n'\ell' m', NLM}(\zeta_n, \zeta_{n'}, \zeta) = \sqrt{\frac{(2N)!}{(2n)!(2n')}} \beta_{nn'}(t) \frac{\zeta^{3/2}}{2^{N+1/2}} \sum_{L=\max\{\ell-\ell', |m-m'|\}}^{\ell+\ell'} \sum_{M=-L}^L \sqrt{\frac{2L+1}{4\pi}} \times \frac{\sqrt{(2\ell+1)(2\ell'+1)}}{2L+1} C_{m-m'M}^{\ell\ell'L} C_{000}^{\ell\ell'L} A_{mm'}^M \quad (11)$$

biçiminde tanımlı taşıma katsayısı, $\beta_{nn'}(t) = (1+t)^{n+1/2} (1-t)^{n'+1/2}$, $\zeta = \zeta_n + \zeta_{n'}$, $t = \frac{\zeta_n - \zeta_{n'}}{\zeta_n + \zeta_{n'}}$,

$N = n + n'$ ve $|M| = |m - m'|$ dir. $C_{m-m'M}^{\ell\ell'L}$, Clebsch-Gordon katsayıları olup binom katsayıları kullanılarak hesaplanması ref.[8] de verilmiştir. $A_{mm'}^M$ katsayıları da

$$A_{mm'}^M = \frac{1}{\sqrt{2}} \left(2 - |n_{mm'}^{m-m'}| \right)^{1/2} \delta_{M, |m-m'|} + \frac{1}{\sqrt{2}} n_{mm'}^{m+m'} \delta_{M, |m+m'|} \quad (12)$$

ile verilir[9]. $J_{NLM}(\zeta, r\theta\phi)$ integrali

$$J_{NLM}(\zeta, r\theta\phi) = \int \chi_{NLM}^*(\zeta, r\theta\phi) \hat{F}(r\theta\phi) d\tau \quad (13)$$

şeklinde tanımlanmıştır. Buradan aşırı ince yapı çiftlenim sabiti SI birim sisteminde

$$A_{aniz} = - \left(g_e g_N \mu_B \mu_N \mu_0 / 4\pi \hbar^2 \right) \chi(r) \quad (14)$$

ile verilir. Burada g_e serbest elektron için lande g çarpanı olup değeri $g_e = 2.00023$, g_N çekirdek için lande- g çarpanıdır. $\mu_B = 9.27408 \times 10^{-24} \text{ JT}^{-1}$ Bohr manyetonu, $\mu_N = 5.050824 \times 10^{-27} \text{ JT}^{-1}$ çekirdek manyetonu, $\mu_0 = 4\pi \times 10^{-7} \text{ Hm}^{-1}$ boş uzayın geçirgenliği ve \hbar Planck sabitidir. Burada verilen operatorün yalnızca F_{xx} , F_{yy} , F_{zz} bileşenleri sıfırdan farklı olup bu üç bileşenden F_{zz} nin hesaplanması hesaplamalardaki kolaylık bakımından alışılmalıdır. Bu yüzden biz de hesaplamamızda bu tensör operatörünün z-bileşenini göz önüne aldık.

Sonuç ve Tartışma

Koga ve arkadaşlarının[10] hesapladığı STO bazlı ROHF dalga fonksiyonlarını kullanarak birinci sıra atomların taban durumları için hesapladığımız aşırı ince yapı çiftlenim sabitlerinin değerleri literatürle karşılaştırmalı olarak Çizelge 1 de verilmiştir. Bizim değerlerimizle Morton ve Preston[11] hesapladığı değerler arasındaki farkın sebebi Morton ve Preston hesaplamalarında GTO bazlı UHF dalga fonksiyonlarını kullanması sonucunda spin polarizasyon etkilerini de hesaba katmalarından ileri gelir. Perera ve ark.[4] da aynı tip baz fonksiyonlarını kullanmışlar ayrıca elektron korelasyon etkilerini de hesaba katmışlardır. Bizim sonuçlarımızın Morton ve Preston'un sonuçlarından daha çok Perera ve arkadaşlarının verdiği sonuçlara daha yakındır. Bunun nedeni elektron korelasyon etkisinin spin polarizasyon etkisinin tam tersine, sonuçlara azaltıcı bir etki getirmesinden kaynaklanmaktadır. Desclaux[12] ile Das ve Mukherjee[1] nin GTO bazlı ROHF dalga fonksiyonlarını kullanarak bulduğu sonuçlar bizim sonuçlarımıza en yakındır. Hesaplanan değerler literatürle uyumludur.

Hesaplamamız Workstation bilgisayarda Absoft Pro Fortran kullanılarak yapılmıştır. Gaunt katsayıları ve diğer faktöriyelli ifadeler binom katsayıları ile ifade edilmiş, binom katsayıları bir defa hafızaya yüklenerek hesaplamalarda kullanılmış böylece önemli bir kolaylık ve hız sağlanmıştır.

Çizelge 1. Birinci sıra atomların spin yoğunlukları, $\delta(r)$, ve aşırı ince yapı çiftlenim sabiti, A_{aniz} değerleri

Atom	$\delta(r)[a.b.]$	A_{aniz} [MHz]			
$^{13}\text{B}(^2\text{P})$	0.6025	53.12	53.1 ^a	63.6 ^c	56.8 ^d
$^{13}\text{C}(^3\text{P})$	1.3535	90.82	89.1 ^a	107.4 ^c	95.3 ^d
$^{14}\text{N}(^4\text{S})$	2.4799	47.82	48 ^b		
$^{17}\text{O}(^3\text{P})$	3.9796	-143.98	-143.2 ^a	-168.4 ^c	-149.3 ^d
$^{19}\text{F}(^2\text{P})$	6.0166	1515.87	1514.5 ^a	1760 ^c	1577.1 ^d

^a ref.[12], ^b ref.[1], ^c ref.[11] ^d ref.[4]

Referanslar

- [1] Das, T.P. and Mukherjee, A., Variational calculation of magnetic hyperfine interaction nitrogen atom. *J. Chem. Phys.* **33**, 1808, 1960.
- [2] Bagus, P.S., Liu, B. and Schaefer, H.F., Study of the contact-term contribution to the hyperfine structure obtained from spin-unrestricted Hartree-Fock wave functions. *Phys. Rev. A* **2**, 555, 1970.
- [3] Feller, D. and Davidson, E.R., A multireference CI determination of the isotropic hyperfine constants for first row atoms B-F. *J. Chem. Phys.* **88**, 7580, 1988.
- [4] Perera, S. A., Watts, J. D., Bartlett, R. J., A theoretical study of hyperfine coupling constants. *J. Chem. Phys.* **100**, 1425, 1994.
- [5] Engles, B., Peyerimhof, S. D., Davidson, E.R., Calculation of hyperfine coupling constants an ab-initio MRD-CI study for nitrogen to analyse the effects of basis sets and CI parameters. *Mol. Phys.* **62**, 109, 1987.
- [6] Chipman, D. M., The spin polarization model for hyperfine coupling constants. *Theor. Chim. Acta* **82**, 93, 1993.
- [7] Guseinov, I.I., and Imamov, E.M., Analytical evaluation of one-and two-center spin-spin nuclear attraction integrals over Slater-type orbitals. *J. Phys. B: Atom. Molec. Phys.* **11**, 475, 1978.
- [8] Guseinov, I.I., Atay, Ü., Özmen, A., Yüksel, H., Computation of Clebsch- Gordan and Gaunt coefficients using binomial coefficients. *Int. J. Quant. Chem.* **67**, 199, 1988.
- [9] Guseinov, I.I., Analytical evaluation of two-centre coulomb, hybrid and one-electron integrals for Slater-type orbitals. *J. Phys. B: Atom. Molec. Phys.* **3**, 1399, 1970.
- [10] Koga, T., Tatewaki and Thakkar, A.J., Re-optimized Clementi-Roetti wave functions. *Phys. Rev. A.* **47**, 4510, 1993.
- [11] Morton, J.R., and Preston, K.F., *J. Mag. Res.* **30**, 577, 1978.
- [12] Desclaux, J.P., *At. Data Nucl. Data Tables* **12**, 311, 1973.