FEN FAKÜLTESİ FEN DERGİSİ

Nisan (2016) 42 (1), 77-83

Araştırma Makalesi

Geliş (Recieved) :14/03/2016
Kabul (Accepted) :22/04/2016

Gerçek Küresel Harmonikler İçin Dönme Matrislerinin Hesaplanması

Erhan AKIN
Selçuk Üniversitesi, Fen Fakültesi, Fizik Bölümü, Kampüs, 42250, Konya, Türkiye
e-mail: eakin@selcuk.edu.tr

Öz: Bu çalışmada Slater-tipi orbitaller üzerinden çok-merkezli moleküler integrallerin hesaplanmasında kullanılan dönme matrisleri, matris formunda bir algoritma kullanılarak hesaplanmıştır. Sonuçlar dönme matrislerini içeren bir analitik ifade kullanılarak test edilmiş ve sonuçların birbiri ile uyumlu olduğu görülmüştür.

Anahtar kelimeler: Dönme matrisleri, Gerçek küresel harmonikler

Calculation of Rotation Matrices for Real Spherical Harmonics

Abstract: In this study, rotation matrices used in the evaluation of multicenter molecular integrals over Slater-type orbitals have been calculated by using an algorithm in the matrice form. Results have been tested by using an analytical expression containing rotation matrices and it have seen that results are in a good agreement with each other.

Keywords: Rotation matrices, Real spherical harmonics.

1. Giriş

Bilindiği gibi, küresel potansiyele sahip bir kuantum sistemi için Schrödinger denklemi tam olarak çözülebilir ve bu çözümden elde edilen dalga fonksiyonu kullanılarak sistemin fiziksel özellikleri özellikle atomik sistemler için kolaylıkla hesaplanabilir. Örneğin hidrojen atomunda elektriksel potansiyel küresel olduğu için Schrödinger denklemi tam olarak çözülebilmiştir. Bununla birlikte çok elektronlu atomlarda elektronlar arası elektriksel ve manyetik etkileşmeler nedeniyle elektriksel potansiyel küresel simetriye sahip olmadığından dalga fonksiyonu radyal ve açısal kısım çarpanlarına ayrılarak çözüm yapılamaz. Bu nedenle küresel simetrik elektriksel potansiyele sahip olmayan kuantum sistemlerinin fiziksel parametrelerinin hesaplanabilmesi için varyasyon yöntemi, pertürbasyon yöntemi, özuyumlu alan yöntemi ve bu yöntem içinde yapılan Hartree-Fock (Fock, 1930) yaklaşımı gibi bir çok yöntem kullanılmaktadır. Bu yöntemler içinde en çok kullanılan yöntem ise daha sonra Roothann (1951-1960) tarafından geliştirilen Hartree-Fock-Roothann yöntemidir. Hartree-Fock-

Roothaan yönteminde kuantum sisteminin dalga fonksiyonu, elemanları

$$u_i = \sum_p c_{ip} \chi_p \qquad (1)$$

ile verilen bir determinanttır. Burada χ ler Slater tipi atom orbitalleridir ve gerçek küresel harmonikler için

$$\chi_{n\ell m}(\zeta, r) = \frac{(2\zeta)^{n+\frac{1}{2}}}{\sqrt{(2n)!}} r^{n-1} e^{-\zeta r} S_{lm}(\theta, \varphi) \qquad (2)$$

şeklinde tanımlanır. Buradan anlaşılacağı gibi Hartree-Fock-Roothann dalga fonksiyonları kullanılarak bir kuantum sisteminin fiziksel özellikleri hesaplanmak istendiğinde kuantum mekaniğinin beklenen değer postülasına göre Denk.(1) ile verilen bir elektronlu moleküler orbitaller dolayısıyla da Denk.(2) ile verilen Slater-tipi atom orbitalleri üzerinden moleküler integrallerle karşılaşılır. Moleküler integral içindeki Slater-tipi atom orbitalleri molekülün aynı çekirdeğinde merkezlenmişse bu integrallere bir-merkezli, farklı çekirdeklerinde merkezlenmiş ise çok-merkezli moleküler integraller adı verilir. Eğer incelenen molekül iki atomlu bir molekülse ana koordinat sisteminin z-ekseni molekülün çekirdeklerini birleştiren çizgi boyunca alınır ve çekirdekleri merkez kabul eden yerel koordinat sistemlerin z-eksenleri de ana koordinat sisteminin z-eksenine paralel seçilerek hesaplamalarda önemli kolaylıklar elde edilir. Ancak molekülün atom sayısı ikiden çoksa ve bu atomların çekirdekleri bir çizgi üzerinde yerleşmemişse (non-lined up molekül) böyle moleküllerde yapılan hesaplamalarda çalışılan küresel harmoniklerin yerel koordinat sisteminden lined-up koordinat sistemine döndürülmesi gerekir. Bu döndürme işlemini gerçekleştiren katsayılar dönme matrisleri olarak adlandırılır ve aynı zamanda bu matrisler açısal momentumun kuantum teorisinde de önemli rol oynarlar. Bu çalışmada dönme matrislerinin bilinmeyen şeklinde olduğu lineer denklem sistemleri oluşturularak bu denklem sistemleri matris teorisi ile çözülerek dönme katsayılarının sayısal değerleri elde edilecektir.

2. Materyal ve Metot

Eksenleri uzayda keyfi olarak yönelmiş bir S-koordinat sistemi ile bu koordinat sisteminin z-ekseni etrafında saatin tersi yönde bir α açısı kadar döndürüldükten sonra dönmüş y-ekseni etrafında saatin tersi yönde β açısı kadar döndürüldükten sonra dönmüş z-ekseni etrafında yine saatin tersi yönde bir γ açısı kadar döndürülerek yeni bir S’-koordinat sistemi oluşturulduğunu düşünelim. S’-koordinat sistemindeki bir gerçek küresel harmonik, S-koordinat sistemindeki gerçek küresel harmonikler cinsinden

$$S_{\ell m}(\theta',\varphi') = \sum_{m'=-\ell}^{\ell} R^{\ell}_{m'm}(\alpha,\beta,\gamma) S_{\ell m'}(\theta,\varphi) \qquad (3)$$

toplamı şeklinde ifade edilir (Nechaev, 1994). Burada $R^{\ell}_{m'm}(\alpha,\beta,\gamma)$ dönme katsayılarıdır ve gerçek küresel harmonikler $Y^{*}_{\ell m}(\theta,\varphi) = Y_{\ell -m}(\theta,\varphi)$ fazında

$$S_{\ell m}(\theta,\varphi) = P_{\ell|m|}(\cos\theta)\frac{1}{\pi(1+\delta_{m0})}\begin{cases}\cos(|m|\varphi) \to m \geq 0\, ise \\ \sin(|m|\varphi) \to m < ise\end{cases} \qquad (4)$$

biçiminde tanımlanır. Dek.(4) deki $P_{\ell|m|}(\cos\theta)$ ilgili Legendre fonksiyonlarıdır (Arfken ve ark., 2011).

Denk.(3) de $i = m' + \ell + 1$ dönüşümü yapılır ve belli bir θ , φ ; θ' , φ' takımı j ile kodlanırsa ($j = 1,2,3,...,2\ell+1$)

$$S_{\ell m}(\theta'_j,\varphi'_j) = \sum_{i=1}^{2\ell+1} R^{\ell}_{i-\ell-1m}(\alpha,\beta,\gamma) S_{\ell i-\ell-1}(\theta_j,\varphi_j) \qquad (5)$$

olur. Denk.(5) $(2\ell+1)$ tane farklı değere sahip açı takımı için tekrar tekrar yazılırsa elde edilen denklem sisteminin sol tarafı $(2\ell+1)$ elemanlı bir sütun matrisi sağ tarafı ise $(2\ell+1)\times(2\ell+1)$ boyutlu bir katsayılar matrisi ile elemanları $R^{\ell}_{m'm}$ ler olan bir sütun matrisinin çarpımı şeklinde düşünülebilir. Yani,

$$AX = B \qquad (6)$$

yazılabilir. Burada B matrisinin elemanları $S_{\ell m}(\theta'_j,\varphi'_j)$ ler, katsayılar matrisi adı verilen A matrisinin elemanları ise $S_{\ell\, i-\ell-1}(\theta_j,\varphi_j)$ lerdir. Buna göre Denk.(6) ile verilen deklem sistemi herhangi bir yöntemle çözülerek $R^{\ell}_{m'm}$ ler kolaylıkla hesaplanabilir.

3. Araştırma Sonuçları ve Tartışma

Bu çalışmada küresel harmoniklerin Denk.(5) ile verilen döndürülme bağıntısından yararlanılarak $(2\ell+1)$ sayıda farklı (θ,φ) açısı kullanılarak $(2\ell+1)$ sayıda lineer denklem elde edilmiştir. S-koordinat sistemindeki açılar bu koordinat sisteminde keyfi olarak seçilen bir p noktasının Kartezyen koordinatları $(x\,,\,y,\,z)$ kullanılarak kartezyen ve küresel koordinat sistemleri arasındaki dönüşüm bağıntılarından elde edilmiştir. P noktasının dönmüş S'-koordinat sistemindeki kartezyen koordinatları

$$\begin{pmatrix} x' \\ y' \\ z' \end{pmatrix} = R(\alpha\beta\gamma) \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix} \quad (7)$$

bağıntısından elde edilmiştir. Buradaki $R(\alpha\beta\gamma)$ Euler dönme matrisidir (Arfken ve ark., 2011). Bu şekilde elde edilen (x', y', z') kullanılarak dönmüş S'-koordinat sistemindeki açılar kartezyen ve küresel koordinat sistemleri arasındaki dönüşüm bağıntılarından elde edilmiştir. Bu işlemler sonucunda elde edilen $(2\ell+1)$ adet denklemden $R^{\ell}_{m'm}$ lerin bulunması için Gauss yok etme yöntemi kullanılmıştır (Arfken ve ark., 2011). Yapılan bilgisayar programında $[(2\ell+1)+1]$ tane (x, y, z) koordinat değeri önceden hazırlanmış bir veri kütüğünde depolanmıştır. Bu verilerden $(2\ell+1)$ tanesi $R^{\ell}_{m'm}$ leri hesaplamak için kalan bir veri ise elde edilen $R^{\ell}_{m'm}$ lerin doğruluğunu Denk.(5) den yararlanarak görmek için kullanılmıştır. Denk.(6) ile gösterilen matris denklemini oluşturmak için gerekli gerçek küresel harmoniklerin sayısal değerlerini hesaplamak için ise Weniger ve Steinborn (1982)'un algoritmalarından yararlanılmıştır. $\ell = 5$ değerine karşılık gelen dönme matrisleri Çizelge 1 de verilmiştir.

Denk.(5) ile yapılan test sonuçları ise Çizelge 2 de verilmiştir. Bu sonuçlardan görüldüğü gibi bu çalışmada önerilen yöntemle dönme katsayıları başarılı bir şekilde hesaplanabilmektedir.

Çizelge 1: $R^{5}_{mm'}(10,30,60)$ nin Matris eleman değerleri

m' \ m	-5	-4	-3	-2	-1	0
-5	0.696288066936	0.204915657945	-0.218966229780	-0.146998876158	-1.432945414967E-02	1.679458505384E-02
-4	-0.562960835324	4.359878967890E-02	-0.439785470141	-0.413745774198	-1.460808430049E-02	7.718687096991E-02
-3	0.294903260726	1.011965672930E-03	-3.382911733503E-03	-0.428810914244	9.073776550571E-02	0.187921685647
-2	-0.114007116437	-7.154868935777E-02	0.436053859755	0.125477674707	0.293566089543	0.237119350235
-1	3.524574593215E-02	9.252376405336E-02	-0.573408299829	0.374333644111	0.247134884027	9.720254104503E-02
0	-1.898654501487E-02	0.103993589937	-2.238083352489E-14	-0.600407271443	0.484772549810	-0.223272174413
1	3.689536932294E-02	-0.189472028849	0.101107354222	6.123271149649E-02	0.569249278386	0.551263003849
2	-9.653163422279E-02	0.436443813157	-0.158710625488	-2.072847211600E-02	-0.240195905754	0.651480060487
3	0.170136449948	-0.572346382504	1.953124999973E-03	-0.278683465156	-0.425091627101	0.325489907385
4	-0.204915657945	0.246424492590	0.369023825793	-0.156258923987	-0.210349472317	9.198773077941E-02
5	0.122773186391	0.562960835324	0.260953790998	-2.659528928744E-02	-4.897139601394E-02	1.409233012451E-02

m' \ m	1	2	3	4	5
-5	5.028832503691E-02	2.515180725172E-02	-0.260760706405	-0.562955306789	-0.122775721392
-4	0.227837521797	0.144145987450	-0.367521608899	-0.246309755680	0.204884304064
-3	0.529866573782	0.216464728384	5.074367600285E-03	0.573514899811	-0.170388503982
-2	0.607444846503	-0.198821324513	0.179990686756	-0.428537655332	9.501884986254E-02
-1	0.186026354871	-0.598114745956	-6.471939710945E-02	0.228641134490	-4.402189665814E-02
0	-0.279883562128	-0.346645299791	0.375843371295	-6.004072714432E-02	-1.096188687532E-02
1	-0.386616621275	0.178924564255	-0.367041940203	5.965698195692E-02	3.265190210845E-02
2	-0.144104154972	8.676512195256E-02	0.494520347575	-8.097088134975E-02	-0.114273861135
3	-9.073776550583E-02	-0.428810914243	8.789062500011E-03	-1.011965672960E-03	0.294903260726
4	-6.265610535703E-02	-0.411609936671	-0.437995197761	4.328355261034E-02	-0.562955306789
5	-2.179812977456E-02	-0.146473491663	-0.218804212570	0.204884304064	0.696288989601

Çizelge 2: Denk.(5) ile gerçekleştirilen test sonuçları

($\theta = 62.0616472704^{o}$, $\varphi = 45^{o}$, $\theta' = 39.8618419177^{o}$, $\varphi' = -7.75818706979^{o}$)

ℓ m	Denk.(5) in Sol Tarafı	Denk.(5) in Sol Tarafı
5 -5	-4.447810706386E-02	-4.447810706386E-02
5 -4	-0.138613348931	-0.138613348931
5 -3	-0.219011657555	-0.219011657555
5 -2	-0.155191054903	-0.155191054903
5 -1	-1.625015703935E-03	-1.625015703934E-03
5 0	-0.392577554457	-0.392577554457
5 1	1.192763402030E-02	1.192763402030E-02
5 2	0.558980485858	0.558980485858
5 3	0.509161530781	0.509161530781
5 4	0.230392965976	0.230392965976
5 5	5.533753398136E-02	5.533753398136E-02

Kaynaklar

Arfken GB, Weber HJ, Harris FE (2011). Mathematical methods for physicists: A comprehensive guide, *Academic press*.

Fock V (1930). Näherungsmethode zur lösung des quantenmechanischen mehrkörperproblems, *Zeitschrift für Physik* 61(1-2), 126–148.

Nechaev VV (1994). Calculation of rotation matrices for real spherical harmonics, *Journal of Structural Chemistry* 35(1), 115–117.

Roothaan CCJ (1951). New developments in molecular orbital theory, *Reviews of Modern Physics* 69.

Roothaan CCJ (1960). Self-consistent field theory for open shells of electronic systems, *Reviews of Modern Physics* 32(2), 179.

Weniger EJ, Steinborn EO (1982). Programs for the coupling of spherical harmonics, *Computer Physics Communications* 25(2), 149–157.