

Notizen

Berechnung der Spin-Spin-Koppelkonstante von HD mit nichtsingulärem Kontaktoperator

W. Sänger und J. Voitländer

Physikalisch-Chemisches Institut der Universität München

(Z. Naturforsch. **28a**, 1866–1868 [1973]; eingegangen am 3. Oktober 1973)

Calculation of the NMR Coupling Constant in HD by Using a Nonsingular Contact Operator

The Fermi contact contribution to the nuclear spin-spin coupling constant of HD is calculated variationally. Instead of the delta-function a modified nonsingular contact spatial part is used. The self-coupling energy becomes finite and the variation of the whole second-order energy due to a non-singular first-order perturbed trial function can be carried out.

Im Ramsey¹-Modell wird die NMR-Koppelkonstante J_{HD} des HD-Moleküls als störungstheoretische Größe zweiter Ordnung beschrieben und die Fermi²-Kontakt-Wechselwirkung

$$H_1 = \sum_{N,i} \lambda_N \frac{\delta(r_{iN})}{r_{iN}^2} (\mathbf{I}_N \cdot \mathbf{S}_i) \\ \lambda_N = \frac{2}{3} g_N \beta_N g \beta \quad (1)$$

als Störung zugrunde gelegt. In (1) sind g , β , \mathbf{S}_i bzw. g_N , β_N , \mathbf{I}_N g -Faktor, Magneton und Spinoperator von s-Elektron i und Kern N . Eine Berechnung von J_{HD} erfordert die (approximative) Lösung einer molekularen Störgleichung erster Ordnung. Im Stör-Variationsverfahren nach Hylleraas³ ist mit der Störfunktion erster Ordnung als Testfunktion die Energie zweiter Ordnung $E_2 = E_{\text{HH}} + E_{\text{DD}} + E_{\text{HD}}$ zu minimisieren. Die Konstante J_{HD} ist proportional zur Heterokoppelenergie E_{HD} . Der r^{-3} -singuläre Ortsteil von (1) führt zu divergierenden Selbstkoppeltermen E_{HH} und E_{DD} . Dies macht die Variation der Gesamtenergie E_2 unmöglich. Das Divergenzproblem sollte durch Schwächung der Singularität des Kontaktoperators zu lösen sein. Einen Hinweis hierzu gibt Blinder⁴. Die dreidimensionale Deltafunktion in (1) stellt eine Approximation des relativistisch korrigierten Operators

$$B(r_{iN}, r_0) = r_0 / (r_{iN} + r_0) r_{iN}^2, \quad (2) \\ r_0 = O(10^{-5}) \text{ atomare Einheiten (Abk.: a. E.)}$$

dar, der r^{-2} -singulär ist. Mit (2) werden die Selbstkoppelenergien endlich, die Variation von E_2 und

Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. J. Voitländer, Physikalisch-Chemisches Institut der Universität München, D-8000 München 2, Sophienstraße 11.

die Berechnung eines Extremalwertes von J_{HD} möglich.

Die Fermi²-Formel für die Hyperfeinaufspaltung hfs von Coulomb-s-Zuständen $|s_C\rangle$ des H-Atoms durch Kontakt-Wechselwirkung lautet

$$\text{hfs} = \lambda \langle s_C | \frac{\delta(r)}{r^2} | s_C \rangle (\mathbf{I} \cdot \mathbf{S}). \quad (3)$$

Die mit (2) gebildeten hfs-Erwartungswerte sind durch Terme der Größenordnung $r_0 \ln r_0$ (a. E.) gegenüber den Fermi²-Werten (3) relativistisch korrigiert. Man darf annehmen, daß, abhängig von der Wahl des Korrekturterms, die Konstruktion verschiedener modifizierter Kontaktoperatoren möglich ist. Diese haben wie (2) eine gegenüber dem Fermi²-Operator geschwächte Singularität und liefern hyperfeinkorrigierte Erwartungswerte.

Die Singularität in (1) und (2) hat ihre Ursache in der Behandlung des Kerns als elektrische Punktladung und als magnetischer Punktdipol. Zemach⁵ modifiziert Formel (3) nichtrelativistisch durch Mitnahme einer elektromagnetischen Ausdehnung des Kerns:

$$\text{hfs}_{e,m} = \lambda \langle s | f_m(r) | s \rangle (\mathbf{I} \cdot \mathbf{S}), \quad (4)$$

$f_m(r)$ sei die Verteilung des magnetischen Kernmoments und $|s\rangle$ die Schrödinger-Wellenfunktion für ein s-Elektron, das sich im (nicht notwendigerweise Coulombschen) Potential der elektrischen Ladungsverteilung $f_e(r)$ bewegt. Für den Fall, daß $f_m(r)$ und $f_e(r)$ Deltafunktionen sind, geht (4) in (3) über.

Entsprechend den Hofstadterschen⁶ Streuversuchen ist die elektrische Ladung im Proton stärker am Nullpunkt konzentriert als das magnetische Moment. Das intermediäre Modell

$$f_e(r) = \delta(r)/r^2, \\ f_m(r, a) = (2a^3)^{-1} \exp\{-r/a\} \quad (5)$$

soll diesen Tatbestand qualitativ wiedergeben. Der Parameter a beschreibt phänomenologisch die magnetische Ausdehnung des Protons. Durch Anpassung an den mittleren quadratischen Radius der experimentellen Verteilung erhält man $a = O(10^{-6})$ a. E. als Größenordnung. Mit (5) geht (4) über in

$$\text{hfs}_m = \lambda \langle s_C | f_m(r, a) | s_C \rangle (\mathbf{I} \cdot \mathbf{S}). \quad (6)$$

In Worten: Die Kontakt-Wechselwirkung mittelt die Coulomb-Dichte des s-Elektrons über den räumlich ausgedehnten Bereich des magnetischen Kernmoments.

Die Störgleichung erster Ordnung des durch den Kontaktortteil $f_m(r, a)$ gestörten H-Atoms wurde für den 1s- und 2s-Fall exakt gelöst. Die 1s-Störfunktion lautet

Aus (6) läßt sich ableiten, daß der über (5) konstruierte Kontakt-Ortsteil nichtsingulär und identisch

$$\varphi_1^{1s} = \{ (1+2a)^{-3} [-2/r + 4 \ln r + 4r + (1+2a)^2 (1/a) \exp\{-r/a\} + (2/r) \exp\{-r/a\} + 4E_1(r/a)] a + C_{1s} \} \pi^{-1/2} \exp\{-r\}. \quad (7)$$

Mit $C_{1s} = 4C - 10 + O(a)$ ist (7) orthogonal zum ungestörten 1s-Grundzustand (C = Eulersche Konstante). Im Gegensatz zu den aus $\delta(r)/r^2$ und $B(r, r_0)$ resultierenden Störfunktionen erster Ordnung des H-Atoms^{7, 8} sind die von $f_m(r, a)$ herührenden Funktionen φ_1^{1s} und φ_1^{2s} nichtsingulär. Sie haben einen sehr großen, aber endlichen negativen Wert in $r=0$. Formal kann man sie in einen im subatomaren Bereich $0 \leq r \lesssim 10 a$ rasch abfallenden (kurzreichweiten) Teil und einen in atomare Dimensionen ($1 \text{ \AA} \approx 10^6 \text{ a}$) reichenden (langreichweiten) Teil zerlegen. Die langreichweiten Teile stimmen mit den aus $\delta(r)/r^2$ gewonnenen Schwartzschen⁷ Störfunktionen überein. Das Residual R im Quotienten

$$\Delta E_{2s}/\Delta E_{1s} = \frac{1}{8} (1+R) \quad (8)$$

der Hyperfeinaufspaltung des 1s- und 2s-Zustandes von atomarem Wasserstoff⁷⁻⁹ wurde berechnet. Der Wert $R = \lambda (2 \ln 2 - 3)$ ist derselbe wie der von Schwartz⁷ mit $\delta(r)/r^2$ und von Power und Pitzer⁸ mit $B(r, r_0)$ ermittelte. R erweist sich als unabhängig davon, ob man einen singulären Kontakt-Orts- teil verwendet oder nicht.

Zur Berechnung der Koppelkonstante J_{HD} wurden für das HD-Molekül der ungestörte Einteilchen-Hamilton-Operator

$$H_0 = \sum_{N,i} \left(-\frac{1}{2} \Delta_i - \frac{1-\sigma}{r_{iN}} \right) + \frac{1}{R} \quad (9)$$

mit abgeschirmtem Potential¹⁰ ($\sigma = 0,2$) und festem Kernabstand $R = 1,4 \text{ a.E.}$ sowie der nichtsinguläre Kontakt-Störoperator

$$H_1 = \sum_{N,i} \lambda_N f_m(r_{iN}, a) (I_{zN} S_{zi}) \quad (10)$$

angewendet. Im ungestörten Singulett-Grundzustand

$$\Psi_0 = \Phi_0(1) \Phi_0(2) [\alpha \beta - \beta \alpha] 1/\sqrt{2} \quad (11)$$

ist Φ_0 ein Coulson¹⁰-MO (Einteilchen-LCAO-MO-Bild). In Eindeterminanten-Darstellung wird die durch (10) gestörte Molekülfunktion aus verschiedenen Ortsteilen für α - und β -Spin aufgebaut¹¹. Die

mit der in $r=0$ endlichen Verteilung des magnetischen Kernmoments ist. Man kann zeigen, daß der in (6) wirksame Kontaktoperator mit dem Zemach⁵-Modell verträglich ist und Hyperfeinkorrektur-Terme der Größenordnung a liefert.

$$\varphi_1^{1s} = \{ (1+2a)^{-3} [-2/r + 4 \ln r + 4r + (1+2a)^2 (1/a) \exp\{-r/a\} + (2/r) \exp\{-r/a\} + 4E_1(r/a)] a + C_{1s} \} \pi^{-1/2} \exp\{-r\}. \quad (7)$$

Mit (10) verbundene Elektronenspin-Polarisation bewirkt die Beimischung einer triplattartigen Störfunktion erster Ordnung

$$\tilde{\Psi}_1 = [\tilde{\Phi}_1 \Phi_0 - \Phi_0 \tilde{\Phi}_1] (a \beta + \beta a) 1/\sqrt{2} \quad (12)$$

zum Grundzustand Ψ_0 . Das Stör-MO erster Ordnung $\tilde{\Phi}_1$ wird als kernspinabhängige Testfunktion

$$\tilde{\Phi}_1 = c_{\text{DH}} \lambda_{\text{H}} (\varphi_1^{\text{H}} + \varphi_0^{\text{D}}) I_{z\text{H}} + \tilde{c}_{\text{DH}} + \tilde{c}_{\text{D}} \lambda_{\text{D}} (\varphi_1^{\text{D}} + \varphi_0^{\text{H}}) I_{z\text{D}} \quad (13)$$

mit den linearen Variationsparametern \tilde{c}_{H} und c_{D} formuliert. φ_0^{N} sind ungestörte 1s-AOs, die Stör-AOs erster Ordnung φ_1^{N} werden durch

$$\varphi_1^{\text{N}} = [- (1/a) \exp\{-k_1(r_{\text{N}}/a)\} (k_1(r_{\text{N}}/a) + 1) + k_2 r_{\text{N}}] \varphi_0^{\text{N}} \quad (14)$$

beschrieben. (14) ist ein der Lösung (7) des atomaren 1s-Störproblems angepaßter nichtsingulärer Ansatz ($k_1 = 1/3$, $k_2 = 10$). (14) ist mit (7) prinzipiell verlaufsgleich und besteht ebenfalls aus einem kurz- bzw. einem langreichweiten Teil.

Die Test-Störfunktion $\tilde{\Psi}_1$ wurde zu Ψ_0 räumlich orthogonal gemacht. Dadurch ist die gestörte Gesamtwellenfunktion bis zur zweiten Ordnung im Störparameter λ_{N} normiert.

Über das Hylleraas³-Funktional

$$\langle \tilde{\Psi}_1 | H_0 - E_0 | \tilde{\Psi}_1 \rangle + 2 \langle \tilde{\Psi}_1 | H_1 | \Psi_0 \rangle = \tilde{E}_{\text{HH}} + \tilde{E}_{\text{DD}} + \tilde{E}_{\text{HD}} - \tilde{E}_2 \quad (15)$$

und

$$\partial \tilde{E}_2 / \partial \tilde{c}_{\text{N}} = 0$$

wurde die Gesamtenergie E_2 variiert und die daraus entstammende Heterokoppelennergie \tilde{E}_{HD} zur Bestimmung der Koppelkonstanten J_{HD} herangezogen (J_1). Zum Vergleich wurde auch gemäß Das und Bersohn¹² einer der Selbstkoppelennergierterme in (15) variiert und die aus dieser Variation hervorgehende Heterokoppelennergie zur J_{HD} -Berechnung verwendet (J_2). Schließlich wurde die (physikalisch nicht relevante) Variation des Kreuzterms von (15) vorgenommen (J_3). Die aus den genannten drei Variationsverfahren resultierenden Zahlenwerte für die

Koppelkonstante J_{HD} sind in Hz-Einheiten

$$J_1 = 26,44 [1 + O(a)],$$

$$J_2 = 16,93 [1 + O(a)],$$

$$J_3 = 39,01 [1 + O(a)],$$

$$J_{\text{exp.}} = 42,94 \pm 0,1 \text{ Hz} \text{ (Benoit und Piejus¹³)}$$

In J_1 und J_2 sind bei der Ortsintegration kurz- und langreichweitiger Teil der Test-Störfunktion erster Ordnung wirksam. Dagegen treten in J_3 nur Integrale über den langreichweitigen Teil auf. Formal

geht J_3 (Variation der Heterokoppelenergie) aus J_1 (Variation der Gesamtenergie) durch Nullsetzen der Integrale über den kurzreichweiten Teil hervor. In der (unvollständigen) Kreuztermvariation wird somit der kurzreichweite, kernnahe Bereich der Koppelung unterdrückt.

Eine ausführliche Veröffentlichung dieser Arbeit ist in Vorbereitung.

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft für finanzielle Unterstützung des einen von uns (W.S.).

¹ N. F. Ramsey, Phys. Rev. **91**, 303 [1953].

² E. Fermi, Z. Phys. **60**, 320 [1930].

³ J. O. Hirschfelder et al., Adv. Quant. Chem. **1**, 256 [1964].

⁴ S. M. Blinder, Adv. Quant. Chem. **2**, 47 [1965].

⁵ A. C. Zemach, Phys. Rev. **104**, 1771 [1956].

⁶ A. A. Sokolow, Elementarteilchen, Akademie-Verlag, Berlin 1968.

⁷ C. Schwartz, Ann. Phys. N. Y. **6**, 156 [1959].

⁸ J. D. Power u. R. M. Pitzer, Chem. Phys. Letters **8**, 615 [1971].

⁹ M. Gregson et al., J. Phys. B: Atom. Mol. Phys. **3**, 1195 [1970].

¹⁰ C. A. Coulson, Trans. Faraday Soc. **33**, 1479 [1937].

¹¹ R. Ditchfield et al., Mol. Phys. **18**, 433 [1970].

¹² T. P. Das u. R. Bersohn, Phys. Rev. **115**, 897 [1959].

¹³ H. Benoit u. P. Piejus, C. R. Acad. Sci. Paris **265 B**, 101 [1967].