

일점전개함수에 의한 수소분자의 Force Constants의 계산

서울대학교 물리과대학 화학과

김 호 징 · 조 응 인 · 최 석 진*

(1970. 2. 19. 접수)

Calculation of Force Constants of Hydrogen Molecule by Use of One Center Function

by

Hojing Kim, Ung-in Cho, Sukjin Choi*

Department of Chemistry, College of Liberal Arts and Sciences,
Seoul National University

(Received Feb. 19, 1970)

ABSTRACT

The quadratic and cubic force constants of hydrogen molecule are calculated by use of the one center function of Bishop. The master formula on which the computation is based was suggested by the previous work of one of the present authors. The results are in good agreement with the experimental values.

1. 서 론

2 원자분자에서 원자간 포텐셜 에너지의 평형거리에서의 핵간 거리에 관한 미계수들, 즉 $E^{(2)} = (d^2E/dR^2)_{R=R_0}$ 은 분자진동에 관계되는 중요한 상수들이다. 즉 $E^{(2)}$ 은 binding energy 이며 $E^{(3)}$ 은 포텐셜커브의 평형거리에서의 기울기로서 0 이 된다. $E^{(2)}$, $E^{(3)}$, 은 각각 quadratic, cubic force constant 이라 불리우고 있으며, 이들을 모두 잘 안다는 것은 포텐셜 커브를 보다 정확히 안다는 것을 의미한다. 이들 중에서 force constant 들의 이론적 평가는 대별하여 두가지로 나눌 수 있다. 첫째 방법은 Born-Oppenheimer 근사에 따라서 여러 핵간 거리에서의 전자에너지를 계산하여 이를 각각 2 차, 3 차, 곡선과 맞추었을 때 얻는 계수

로 대표케 한다. 둘째 방법은(세부에서 약간의 차들은 있지만 결국은 모두) 섭동론에 의하여 평형거리에서 포텐셜 함수의 핵간 거리의 변화에 따르는 변화율^(3,4) 을 직접 계산하는 것이다. 어떤 꼴의 trial function 을 쓰더라도 에너지의 실험치와 계산치와의 차가 R 가 변화함에 따라 일정하지 않다는 선형적 결합에서 오는 부정확성이 전자의 방법의 약점이라 하겠다. 에너지 그 자체는 설혹 틀리더라도 위에 말한 차 인이 일정하다면 force constant 는 영향을 받지 않고 바로 실험치를 정확히 줄 것이다. 두번째 방법의 결합은 구하기 힘든 고차섭동함수를 알아야만 실지의 계산이 가능하다는데 있다.

우리는 전의 보문⁽⁵⁾에서 위의 문제점에 착안하여 근사식을 제안한 바 있으며 지금 이 보문에서는 수소분자에 적용함으로써 이 식의 유용성을 검토하고자 한다.

다음 절에서 파동함수의 선정에 있어서 고려한 일들을 설명하고 이 파동함수에 수반되는 여러 파라미터를 제시하고 계산에 사용될 working formula 를 유도하

* Department of Chemical Engineering, College of Engineering, Chonnam National University

였다.

제 3 절에서는 고속 전자계산기의 program 작성에서 유의하였던 사항과 더불어 계산결과와 실험치, 타계산치와의 비교를 하였으며, 정성적인 고찰, 반성을 덧붙였다.

2. 파동함수의 선정과 Working Formula

2원자분자에서 좋은 파동함수란 우선 실지의 평형거리에서 좋은 에너지 값과 평형거리를 주어야 할 것이다. (6) 대부분의 파동함수가 변분법에 의한 것이므로 원칙적으로는 파라미터의 수가 많으면 많을수록 위의 두가지 절은 좋을 것이 기대되나 그렇다고 하여 어떤 물리적 성질을 대표하는 근사식을 검토하자는 입장에 있는 우리로서는 계산과정에서 얻고 싶은 통찰이 어렵기에 다형이 필요하다. 적분의 평가가 용이하면서 보다 복잡한 파동함수를 쓰고자 할 때 디딤돌이 되는 과정을 거치고 싶다. 이 부류에 속하는 함수로는 두 핵 중간에 원점을 둔 채도 함수들로부터 이루어진 분자 파동함수(one center molecular wave function)가 있다. 이와 같은 이유로 우리는 Bishop의 함수(7)를 택하게 되었다. 즉

$$\Psi = \sum_{K=1}^7 C_K \Phi_K \quad (1)$$

$$\Phi_K = N_K (\phi_{K1}(1) \phi_{K2}(2) + \phi_{K1}(2) \phi_{K2}(1)) \quad (2)$$

이며 여기 N_K 는 규격화상수이고 $\phi_{Ki}(q)$ 들은 모두 분자중심에 그 원점이 있다.

$$\begin{aligned} \phi_{Ki} &\equiv (n_{Ki}, l_{Ki}, m_{Ki}; \zeta_{Ki}) \\ &\equiv \{ (2\zeta_{Ki})^{n_{Ki}+1/2} (\Gamma(2n_{Ki}+1))^{-1/2} \\ &\quad \times r^{n_{Ki}-1} e^{-\zeta_{Ki}r} Y_{l_{Ki} m_{Ki}}(\theta, \varphi) \}. \end{aligned} \quad (3)$$

이다. 제 1 표에 이들 파라미터를 수록한다.

저자의 앞서의 보문(8)에 의하면 $(\partial^N E / \partial R^N)_{R=R_0} \equiv k_N$ 는 다음과 같이 근사적으로 주어진다.

$$E^{(N)} = (-1)^N N! (\epsilon_A \epsilon_B / R_0^{N+1}) - (-1)^N N! \epsilon_A \times \int (P_N (\cos \theta_A) / r_A^{N+1}) \rho^{(0)}(r) d\tau \quad (4)$$

여기 $\rho^{(0)}(r)$ 는 전자의 수 ν 로 규격화된 first order density matrix 이다. 이하 수소분자의 계산에서는 $\nu=2$ 이다. ϵ_A 및 ϵ_B 는 각각 A 및 B 원자의 핵하전이며 좌표계는 Fig. 1 과 같다.

제 1 표 Parameters of The One Center Function

K	i	C_K	N_K	n_{Ki}	l_{Ki}	m_{Ki}	ζ_{Ki}
1	1	0.80797	0.51476	0.9800	0	0	1.2606
	2			1.6872	0	0	1.3359
2	1	0.17914	0.59160	3.7455	0	0	4.3853
	2			2.1172	0	0	1.2923
3	1	0.15416	0.70711	1.2778	0	0	1.1964
	2			3.6762	2	0	3.6485
4	1	0.02525	0.70711	1.3134	0	0	1.2145
	2			8.3233	4	0	10.0705
5	1	-0.09692	0.50000	2.5673	1	0	2.1362
	2			2.5673	1	0	2.1362
6	1	0.06748	0.70711	2.5600	1	1	2.0306
	2			2.5600	1	-1	2.0306
7	1	-0.01157	0.70711	2.5803	1	0	2.2090
	2			4.6310	3	0	4.4649

- a. $R_0=1.38$ a. u.
- b. The parameters are defined by Eqs. (1), (2) and (3)
- c. Ref. 7

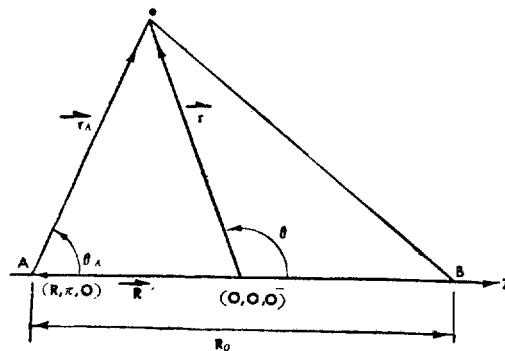


Figure 1. Coordinate System

이제

$$\begin{aligned} \rho^{(0)}(r) &= \sum_{K=1}^7 \sum_{J=1}^7 2 C_K^* C_J N_K^* N_J \{ \phi_{K1}^*(1) \phi_{J1}(1) \\ &\quad \langle \phi_{K2} | \phi_{J2} \rangle + \phi_{K2}^*(1) \phi_{J2}(1) \langle \phi_{K1} | \phi_{J1} \rangle \\ &\quad + \phi_{K1}^*(1) \phi_{J2}(1) \langle \phi_{K2} | \phi_{J1} \rangle \\ &\quad + \phi_{K2}^*(1) \phi_{J1}(1) \langle \phi_{K1} | \phi_{J2} \rangle \} \end{aligned} \quad (5)$$

여기 $\langle \phi_{K1} | \phi_{J2} \rangle$ 은 통상의 overlap integral 이다. 그러면

$$\begin{aligned} \int (P_N (\cos \theta_A) / r_A^{N+1}) \rho^{(0)}(r) d\tau &= \sum_{K=1}^7 \sum_{J=1}^7 2 C_K^* C_J \\ &\quad N_K^* N_J \{ [\langle \phi_{K1}, \phi_{J1} \rangle \langle \phi_{K2} | \phi_{J2} \rangle + \langle \phi_{K2}, \phi_{J2} \rangle \langle \phi_{K1} | \phi_{J1} \rangle \\ &\quad + \langle \phi_{K1}, \phi_{J2} \rangle \langle \phi_{K2} | \phi_{J1} \rangle + \langle \phi_{K2}, \phi_{J1} \rangle \langle \phi_{K1} | \phi_{J2} \rangle] \} \end{aligned} \quad (6)$$

가 되며 여기서

$$\langle \phi_{K_i}, \phi_{J_i} \rangle \equiv \int \phi_{K_i}^*(1) \{P_N(\cos \theta_A)/r_A^{N+1}\} \phi_{J_i}(1) d\tau_i \\ \equiv \langle (n \ l \ m, \ \zeta), (n' \ l' \ m', \ \zeta') \rangle \quad (7)$$

(7)식의 적분에 나오는 operator는 A핵에 중심을 둔 변수로부터 이루어졌으며 이를 우리의 좌표중심으로 옮기면⁽⁹⁾,

$$\langle \phi_{K_i}, \phi_{J_i} \rangle = \iiint_{-R}^R (n \ l \ m, \ \zeta)^* (n' \ l' \ m', \ \zeta') \{ (1/R^N) \\ \sum_{\nu=0}^n \binom{n+\nu}{\nu} (r^*/R^{*+1}) P_{\nu}(\cos(\pi-\theta)) \} d\tau \\ + \iiint (n \ l \ m, \ \zeta)^* (n' \ l' \ m', \ \zeta') Q^{(M)}(r, R) d\tau \\ \text{전공장} \\ + \iiint (n \ l \ m, \ \zeta)^* (n' \ l' \ m', \ \zeta') \{ (-1)^N / R^N \sum_{\nu=N}^{\infty} \binom{\nu}{N} \\ \times (R^*/r^{*+1}) P_{\nu}(\cos(\pi-\theta)) \} d\tau \quad (8)$$

가 된다. 여기 $\binom{\nu}{N}$ 등은 2항계수이고,

$$Q^{(2)}(r, R) = -(4\pi/3) \delta(r-R) \quad (9)$$

$$Q^{(3)}(r, R) = -(4\pi/3R) \delta(r-R) \\ - \frac{4\pi}{15} \frac{\partial}{\partial(-z)} \delta(r-R) \quad (10)$$

이며 $\delta(r-R)$ 는 Dirac의 delta function이다. 필요한 적분을 한다면,

$$\langle \phi_{K_i}, \phi_{J_i} \rangle = \delta_{mm'} \frac{(2\zeta)^{n+1/2} (2\zeta')^{n'+1/2}}{\sqrt{\Gamma(2n+1)\Gamma(2n'+1)}} \frac{\sqrt{(2l+1)(2l'+1)}}{(\zeta+\zeta')^{n+n'+1}} \\ \left\{ \sum_{\nu=0}^{\infty} \binom{l \ l' \ \nu}{-m \ m' \ \nu} \binom{u \ u' \ \nu}{N} (-1)^{u+n} \frac{\Gamma(n+n'+u+1; (\zeta+\zeta')R)}{R^{n+n'+1}(\zeta+\zeta')^n} \right. \\ \left. + \sum_{\nu=N}^{\infty} \binom{l \ l' \ \nu}{-m \ m' \ \nu} \binom{\nu}{N} (-1)^{N+u+n} R^{\nu-N} (\zeta+\zeta')^{n+1} \right. \\ \left. \Gamma(n+n'-\nu; (\zeta+\zeta')R) \right\} + T_{K_i, J_i}^{(N)} \quad (11)$$

가 되며, $R=R_0/2$,

$$T_{K_i, J_i}^{(2)} = -\left(\frac{4\pi}{3}\right) \{ (n \ l \ m, \ \zeta)(n' \ l' \ m', \ \zeta') \}_{r=R, \theta=\pi} \quad (12)$$

$$T_{K_i, J_i}^{(3)} = \left\{ -\frac{4\pi}{3R} - \frac{4\pi}{15} \left(\zeta + \zeta' - \frac{u+n'-2}{R} \right) \right\} \\ \times \{ (n \ l \ m, \ \zeta)(n' \ l' \ m', \ \zeta') \}_{r=R, \theta=\pi} \quad (13)$$

이다. $\binom{l \ u \ l'}{-m \ o \ m'}$ 등은 Three-j symbol⁽⁹⁾이며 $\Gamma(a; x)$, $\Gamma(a; x)$ 들은 incomplete Gamma function들이다.

3. 결과 및 고찰

계산은 CDC 3300 전자계산기에 의하여 이루어졌으며 subprogram 중 Gamma function은 Werner *et al.*⁽¹⁴⁾의 $\ln \Gamma(x)$ 전개식을, incomplete Gamma function은 먼저 confluent hypergeometric function으로 표시한 것을 다시 Kummer transformation⁽¹¹⁾을 해서 얻은 식을

기초로 하여 만들었으며 수표와 대조함으로써 정당성 여부를 검사하였다.

이제 우리의 계산 결과와 더불어 다른 사람들의 계산결과 및 실험치를 제 2표에 수록하였다.

제 2표 Force Constants of Hydrogen Molecule(a. u.)

Wave function	Method	$k_1 = \left(\frac{\partial^2 E}{\partial R^2}\right)_{R=R_0}$	$k_2 = \left(\frac{\partial^3 E}{\partial R^3}\right)_{R=R_0}$
Mclean	Interpolation	0.4009 ^a	
Leies		0.4013 ^a	
Goodisman		0.3795 ^c	
Dvoráček and Horák		0.4383 ^b	
Empedocles	Perturbation Treatment	0.34 ^e	-1.02 ^e
Coulson		0.217 ^d	-1.21 ^d
Wang		0.265 ^d	-0.92 ^d
Weinbaum		0.290 ^d	-1.02 ^d
Bishop	Present Treatment	0.359	-0.994
Experiment		0.369 ^e	-1.25 ^e

a. See Ref. 1, b. See Ref. 2, c. See Ref. 3, d. See Ref. 4 e. G. Herzberg, Spectra of Diatomic Molecules (D. Van Nostrand Co., Inc., New York, 1930)

첫째로 우리의 k_2 값은 실험치에 대단히 가까우며 이는 우리가 사용한 근사식이 뜻하고 있는 저차항과 고차항의 상쇄를 입증한 셈이다⁽⁹⁾. 즉 k_2 에 기여하는 것은 두핵의 반발에 의한 항(term)과 A원자에 중심을 둔 p_z^2 전자분포가 거의 대부분을 차지한다. 그리고 우리가 사용한 분자 중심에 원점을 둔 Bishop의 함수가 A원자 근처에 p_z^2 전자 밀도를 충분히 집적(build up)시켜 줄을 뜻하고 있다.

둘째로, k_2 의 계산값은 k_1 와 같이 좋지는 못하나 다른 사람들의 계산값과 거의 맞먹는 정도의 오차를 나타내고 있다. 다른 사람들의 계산이 고차항들을 모두 고려에 넣은 점을 고려하면 영차의 함수만에 의한 우리의 근사식의 결과는 앞서의 주장(저차항과 고차항의 상쇄)을 재확인하면서, 또 한편으로는 근사식을 그대로 받아들인다면 (7)식에 의하여 $p_2(\cos \theta_A)$ 와 결합할 sf , 또는 $p_0 d_0$ 성분이 A원자에 적절하게 집적되지 않은 것으로 판단된다. Homonuclear Diatomic Molecule에서는 함수들의 전개중심(expansion center)이 (대칭성때문에) 분자중심에 고정되어야만 한다. 수소분자에서는 0.7 a.u. 나 떨어진 곳에 A수소원자가 있어서 적절한 charge의 집적을 위하여는 심히 복잡한 함수(그러면서도 에너지의 강하에는 그리 기여하지 않을것

으로 기대되는)만이 보다 나은 값을 줄 수 있을 것이다.

따라서 이 방법에 의한 계산은 A 핵근처에서의 전자 밀도의 기술이 보다 정확하다고 생각되는⁽²³⁾(일점전계를 할때) Heteronuclear Diatomic Molecule에서 시도해볼 만하다.

끝으로 이 계산을 통하여 여러가지 협력을 하여주신 윤경근양과 한국과학기술연구소 전자계산실의 최 덕규 씨등 여러분에게 감사의 뜻을 표한다.

REFERENCES

- 1) J. Gerratt and I. M. Mills, *J. Chem. Phys.* **49**, 1719 (1968)
- 2) Z. Dvořáček and Z. Horák, *J. Chem. Phys.* **47**, 1211 (1967)
- 3) P. Empedocles, *J. Chem. Phys.* **46**, 4744 (1967)
- 4) M. Benston and B. Kirtmann, *J. Chem. Phys.* **44**, 126 (1966)
- 5) Hojing Kim, *J. Chem. Phys.* **48**, 301 (1968)
- 6) W. Kolos and L. Wolniewicz, *J. Chem. Phys.* **41**, 3663 (1964)
- 7) D. M. Bishop, *Mol. Phys.* **6**, 305 (1963)
- 8) R. Pitzer, C. Kern and W. Lipcomb, *J. Chem. Phys.* **37**, 267 (1962)
- 9) A. R. Edmond, *Angular Momentum in Quantum Mechanics*, Princeton University Press, Princeton, N. J. (1957)
- 10) H. Werner and R. Collinge, *Math. Compt.* **15**, 195 (1961)
- 11) Harry Bateman, *Higher Transcendental Functions*, McGraw Hill (1953) Vol. 1 (p. 266)
- 12) D. M. Bishop and J. R. Hoyland, *Mol. Phys.* **7**(No. 2), 161 (1963)