

일점전개함수에 의한 Heteronuclear Diatomic Molecules 의 Force Constants의 계산. I. Quadratic Force Constants

김 호 징·김 희 준

서울대학교 문리과대학 화학과

(1972. 6. 22 접수)

Calculation of the Force Constants of Heteronuclear Diatomic Molecules by Use of One Center Function. I. Quadratic Force Constants

Hojing Kim and Hie-Joon Kim

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

(Received June 22, 1972)

Abstract The quadratic force constants of heteronuclear diatomic molecules, LiH, BeH, BH, CH, NH and OH are evaluated by use of the one center function of Bishop *et. al.* 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. It is found that around the nucleus of the atom located in the close vicinity of the expansion center of the one center function, the electronic distribution is relatively unrealistic, and the suggested formula would lead an erroneous result when one takes the origin of variables of $P_2(\cos\theta)/r^3$ at the atomic nucleus.

1. 서 론

2원자 분자에서 원자간 포텐셜 에너지의 핵간거리와 관한 미계수는 분자진동에 관계되는 중요한 상수들이다. 예컨대 평형핵간 거리에서 일차미계수는 영이 되며 이차미계수는 quadratic force constant, 삼차미계수는 cubic force constant이다. 이들 미계수의 이론적 평가에는 크게 나누어 두가지 방법이 사용되고 있다. 첫째 방법에서는 여러 핵간거리에서 분자의 전자에너지를 계산하여, 이를 $k_0 + k_1E + k_2E^2 + k_3E^3 + \dots$ 과 같은 다항식에 대입하여 연립방정식을 풀어 force

constant 들을 평가한다.^{1,2} 둘째 방법에서는 섭동론³ 또는 Hellmann-Feynman theorem^{4,7} 양자역학적 virial theorem⁸ 등에 의함으로써 여러 핵간거리에서 에너지를 계산(대체로 변분법을 쓴다)한다는 번잡성을 피한다. 이 보문에서 우리가 하려는 계산은 후자의 부류에 속하며 계산의 기초를 이루고 있는 상세한 이론적 배경은 이 보문의 저자가 이미 발표한 바 있는 보문⁹에서 찾아 볼 수 있다. (앞으로 이 보문을 "보문갑"이라 부르기로 한다). 보문갑에서 저자가 제안한 근사식의 특징은 영차의 파동함수만을 필요로 한다는 점이다. 그리하여 이 근사식에 의한 pilot

calculation을 수소분자에서 성공적으로 마친 바 있다.¹⁰ 이제 우리는 보다 많은 전자를 지닌 이원자분자의 force constants를 계산함으로써 우리의 근사식의 정당성을 보다 뚜렷이 하려는 데 이 보문과 후속보문의 목적이 있다. 일반적으로 전자의 수가 증가함에 따라 근사식의 결함이(있다면) 더욱 더 명료하게 나타나기 때문이다. 뿐만 아니라 전술한 H₂의 계산¹⁰의 경우는 분자가 homonuclear인 고로 분자 중심을 대칭중심으로 하는 전자분포를 하고 있어서 이에 중심을 둔 일점 전개 함수는 적어도 정성적으로 납득할 수 있다. 그러나 여기서 우리가 계산하려는 LiH, BeH, BH, CH, NH 및 OH와 같은 heteronuclear diatomic molecule의 경우에는 이러한 대칭 중심은 없고 따라서 이 경우는 일점 전개 함수가 나타내는 전자분포에 관한 선천적 결함도 아울러 찾아볼 수 있을 것으로 기대된다.

2. 파동함수의 선정과 Working Formula

여기서 working formula라 함은 파동함수의 꼴에 따라서 보문갑에서 제안된 master formula¹¹에서 도출되는 식을 뜻하며 실지 계산에 곧 사용될 수 있는 꼴의 것을 뜻한다. 변분법으로 얻어진 근사파동 함수는 원칙적으로는 parameter의 수가 많으면 많을수록 좋은 파동함수가 되나, 에너지가 아닌 어떤 물리적성질(여기서는 force constant)을 대표하는 근사식을 검토하는 입장에 있는 우리로서는 계산과정에서 얻고싶은 통찰이 어렵기에 타협이 필요하다. 그리하여 우리는 (1) 가급적 간단한 working formula를 도출케 하는 파동함수이면서 (2) 평형거리에서 좋은 전자에너지 값을 줄 뿐 아니라 적절한 potential curve를 그린다 하는 것이 force constant의 계산으로 입증된 것을 택한다는 방침을 세웠다. 그리하여 우리는 Bishop들의 일점전개함수¹를 택하였다. 즉,

$$\begin{aligned}
 \psi_{LiH} &= |s(1)s(2)s^*(3)s^*(4)|, & (1\Sigma^+) \\
 \psi_{BeH} &= |s(1)s(2)s^*(3)s^*(4)p_x(5)|, & (2\Sigma^+) \\
 \psi_{BH} &= |s(1)s(2)s^*(3)s^*(4)p_x(5)\bar{p}_y(6)|, & (1\Sigma^+) \\
 \psi_{CH} &= |s(1)s(2)s^*(3)s^*(4)p_x(5)\bar{p}_x(6)p_y(7)|, & (2\Pi^-) \\
 \psi_{NH} &= |s(1)s(2)s^*(3)s^*(4)p_x(5)\bar{p}_x(6)p_y(7)p_x(8)|, & (3\Sigma^-) \\
 \psi_{OH} &= |s(1)s(2)s^*(3)s^*(4)p_x(5)\bar{p}_x(6)p_y(7)\bar{p}_y(8)p_x(9)|, & (2\Pi)
 \end{aligned} \tag{1}$$

여기서

$$\begin{aligned}
 s &= N_s r^{n-1} \exp(-\zeta_s r) \\
 s' &= N'_s r^{n'-1} \exp(-\zeta'_s r) \\
 p_x &= N p r^{n-1} \exp(-\zeta r) \sqrt{3} x/r \\
 p_y &= N p r^{n-1} \exp(-\zeta r) \sqrt{3} y/r \\
 p_z &= N_s r^{n-1} \exp(-\zeta r) \sqrt{3} z/r \\
 s^* &= (1-S^2)^{-1/2} (s' - S_s) \\
 S &\equiv \langle s | s^* \rangle
 \end{aligned} \tag{2}$$

이다. 그리고 parameter들은 Table 1에 수록하였다.

보문갑의 eq. (35)에 의하면

$$\begin{aligned}
 E^{(k)} &\equiv \left. \frac{\partial^k E}{\partial R^k} \right|_{R=R_0} \\
 &\equiv (-1)^k k! \frac{\zeta_A \zeta_B}{R_0^{k+1}} - (-1)^k k! \zeta_A \int \frac{P_k(\cos\theta)}{r^{k+1}} \\
 &\quad \rho^{(0)}(\vec{r}) d\tau
 \end{aligned} \tag{3}$$

이며, quadratic force constant는 $k=2$ 의 경우에 해당한다. (보문갑의 Fig. 1 참조)

여기서 ζ_A, ζ_B 는 각각 원자 A 및 B의 핵하전이며, R은 핵간거리, R₀는 평형핵간거리이다. 일반적으로 $\rho^{(m)}(\vec{r})$ 은

$$\rho^{(m)}(\vec{r}) \equiv \left[\frac{\partial^m}{\partial x_A^m} \rho(\vec{r}; z_A) \right]_{z_A=0} \tag{4}$$

로 정의되고 있으며, $\rho(\vec{r}; z_A)$ 는 first-order density matrix¹²이다. 여기 주의할 것은 보문갑의 Fig. 1에 주어진 좌표계의 중심은 Bishop 함수들의 전개중심과 일치하지 않는다는 점이다.

(Table 1 참조) 이제 eq. (1)의 파동함수들을 일반적으로

$$\psi = |\phi(1) \phi(2) \dots \phi_n(\omega)| \tag{5}$$

라 쓰면

Table 1. Bishop function parameters for the given internuclear distances (R_0). All results are quoted in atomic units; lengths in units of $a_0=0.52917\text{\AA}$, energies in units of $e^2/a_0=27.210\text{ev}$. l the distance between expansion center and heavy atom.

	R_0	n_1	$(n/\zeta)_1$	n_1'	$(n/\zeta)_1'$	n_2	$(n/\zeta)_{p^x}$	n	$(n/\zeta)_{p^x}$	l
LiH	3.6971	0.9718	0.3718	2.4635	3.2244					0.0011
BeH	2.9714	0.9793	0.2714	2.2388	2.1710	1.8870	2.4018			0.0007
BH	2.4190	0.9836	0.2137	2.1675	1.6056	1.6706	1.8027			0.0005
CH	2.1689	0.9864	0.1763	2.1081	1.2831	1.5844	1.4478	1.5992	1.3367	0.0004
NH	1.9735	0.9883	0.1501	2.0736	1.0689	1.5385	1.2082	1.5948	1.0864	0.0003
OH	1.8463	0.9898	0.1307	2.0550	0.9132	1.5161	1.0224	1.5613	0.9405	0.0002

$$\rho^{(\omega)}(\vec{r}) = \frac{1}{(\omega-1)!} \int \psi^* \phi d\tau_2 d\tau_3 \dots d\tau_\omega$$

$$= \sum_{i=1}^{\omega} \phi_i^*(1) \phi_i(1) \quad (6)$$

이 되며 따라서 $\rho^{(\omega)}(\vec{r})$ 는 전자수 ω 로 규격화 되어 있다. 그리하여

$$[\phi_i, \phi_j] \equiv \int \phi_i(\vec{r}) \frac{P_2(\cos\theta_c)}{r_c^3} \phi_j(\vec{r}) d\tau \quad (7)$$

라고 하면

$$E^{(2)} = \frac{2\zeta_A \zeta_B}{R_0^3} - 2\zeta_A \sum_{i=1}^{\omega} [\phi_i, \phi_i] \quad (8)$$

$$[\phi_i, \phi_i] = \int \phi_i(\vec{r}) \frac{P_2(\cos\theta_A)}{r_A^3} \phi_i(\vec{r}) d\tau = \iiint_{\tau=0}^{R_d} \phi_i^2(\vec{r}) \left\{ \frac{1}{R_d^2} \sum_{l=0}^{\infty} \binom{l+2}{2} \frac{r^l}{R_d^{l+1}} P_l(\cos(\pi-\theta)) \right\} d\tau$$

$$+ \iiint_{\text{전공간}} \phi_i^2(\vec{r}) \left\{ -\frac{4\pi}{3} \delta(r-R_d) \right\} d\tau + \iiint_{-R_d}^{\infty} \phi_i^2(\vec{r}) \left\{ \frac{(-1)^2}{R_d^2} \sum_{l=0}^{\infty} \binom{l}{2} \frac{R_d^l}{r^{l+1}} P_l(\cos(\pi-\theta)) \right\} d\tau \quad (9)$$

이 된다. 여기서 $\binom{l}{2}$ 는 2항계수이고, R_d 는 ϕ_i 의 전개중심과 A원자핵사이의 거리이며 P_l 은 Legendre 함수이며, δ 는 Dirac function이다. 이는 비교적 다루기 쉬운 working formula이다. 적분수행의 편리상 좌표계를 Fig. 1과 같이 세워서, $\frac{P_2(\cos\theta_A)}{r_A^3}$ 를 이 좌표계의 중심(= ϕ_i 들의 전개중심)에서 전개하였으나¹³ 전공간에서 행한 정적분이므로 $\frac{P_2(\cos\theta_A)}{r_A^3}$ 는 그대로 두고 ϕ_i 를 A원자핵에서 전개하여도 같은 결과가 될 것이다. 이런 뜻으로 우리는 앞으로 이를 A원자에서 전개한 것으로 부르기로 한다.

가 된다. 여기서 r_c 와 θ_c 는 보문감의 Fig. 1의 좌표중심에서 전자까지의 거리 및 각(보문감의 Fig. 1에서는 r 와 θ 에 해당)을 나타내며 subscript c 는 이를 강조하기 위하여 달았다. 이에 반하여 $\phi_i(\vec{r})$ 중의 \vec{r} 는 체도함수의 전개중심에 대한 전자의 위치벡터이다. 이제 적분계산을 위하여 좌표계를 Fig. 1과 같이 세웠다. 좌표중심은 파동함수의 전개중심에 두었다. 그러면 eq. (7)의 r_c , θ_c 는 Fig. 1에서는 r_A , θ_A 에 해당하며 $\phi_i(\vec{r})$ 중의 r 는 여기서도 역시 r 가 된다. 그러면

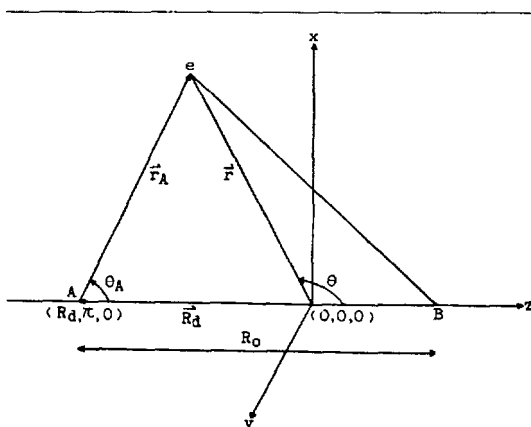


Fig. 1. Coordinate system. The origin is located at the expansion center of the one center function.

3. 계산과 고찰

계산은 IBM 1140 전자계산기에 의하여 이루어졌으며 subprogram 중 Gamma function은 먼저 confluent hypergeometric function으로 표시한 것을 다시 Kummer transformation^{14,15}을 해서 얻은 식을 기초로 하여 만들었으며 수표와 대조함으로써 정당성 여부를 검사하였다. 계산은 light atom과 heavy atom에 각각 전개중심을 두고 하였으며 결과는 Table 2에 수록하였다. 이에 의하면 (1) 우리의, 수소 원자에서 전개하였을 때의 계산치는 실험치보다 언제나 low value를 준다. 그리고 (2) light atom인 수소원자에서 전개하였을 때의 값은 실험치와 납득할만한 일치를 보여주고 있는 반면 heavy atom에서 전개한 것은 부호조차 다르다. 이제 이 현상을 분석하기 위하여, eq. (8)의 우변에서 제 1항과

제 2항의 기여를 밝혀보면 Table 3과 같이 된다.

여기서 $2\frac{\zeta_A\zeta_B}{R_0^3}$ 의 항(이를 앞으로 $E_N^{(2)}$ 라 부르기로 함)은 순전히 핵과 핵의 반발에서 온 기여이므로 이것이 전부일 뿐 아니라 파동함수의 정확성 여부에 전혀 무관하다. 그런데 $-2\zeta_A \int \frac{P_2(\cos\theta)}{r^3} \rho^{(0)}(\vec{r})d\tau$ 의 항(이를 앞으로 $E_e^{(2)}$ 라 부르기로 함)은 전자분포에 따르는 기여가 되므로 eq.(8)의 근사성과 파동함수의 정확성에 심히 의존하는 항이다. 그러므로 우리의 force constant의 계산치가 low value를 준다는 것은 $E_e^{(2)}$ 의 절대치가 실지보다 일반적으로 크다는 것을 뜻한다. 보문갑에서 우리는 전자의 밀도 ρ 를 ρ_A, ρ_B 및 ρ_D 로 분류하였으며, 이 중 force constant에 실지로 기여하는 것은 ρ_B 와 ρ_D 이며, eq. (8)의 근사는 대체로 ρ_B 와 ρ_D 대신 $\rho_B^{(0)}$ 와 $\rho_D^{(0)}$ 만을 고려에 넣는 것이었다. Bishop의 함수의 전개중심이 거의

Table 2. Calculated force constants for the heteronuclear diatomic molecules

	$k_2(\text{exp.})^{1,2}$	$k_2(\text{calc. by Bishop et. al.})^{2,3}$	$k_2(\text{present calc.})^3$
LiH	0.0682	0.0251	0.0255(-8.2967)
BeH	0.1452	0.0796	0.0669(-2.0647 × 10)
BH	0.1953	0.2068	0.1471(-4.4535 × 10)
CH	0.2807	0.3186	0.2275(-7.8611 × 10)
NH	0.3873	0.4548	0.3257(-1.2265 × 10 ²)
OH	0.4984	0.5537	0.3905(-1.7235 × 10 ²)

1. Herzberg, G., "Spectra of Diatomic Molecules", P. 501, Van Nostrand, 1950.
2. D.M. Bishop et. al., *Molecular Physics*, 7, 161 (1963).
3. 괄호안 숫자는 heavy atom의 핵에서 전개한 경우(단위는 atomic unit)

Table 3. The nuclear charge ($E_N^{(2)}$) and electronic($E_e^{(2)}$) contribution to the force constants(in atomic units)

	$2\frac{\zeta_A\zeta_B}{R_0^3} \equiv E_N^{(2)}$	$-2\zeta_A \int \frac{P_2(\cos\theta)}{r^3} \rho^{(0)}(\vec{r})d\tau \equiv E_e^{(2)}$	
		center at H	center at the heavy atom
LiH	0.1187	-0.0932	-8.4154
BeH	0.3049	-0.2380	-2.0952 × 10
BH	0.7065	-0.5594	-4.5242 × 10
CH	1.1761	-0.9486	-7.9837 × 10
NH	1.8214	-1.4957	-1.2447 × 10 ²
OH	2.5422	-2.1517	-1.7489 × 10 ²

heavy atom인 Li, Be, ... O의 핵에 심히 근접되어 있으므로(Table 1의 I) 이들 heavy atom의 핵을 Fig. 1에서 B로 취하였을 때(즉 H atom의 핵을 A로 취하였을 때)는 $\rho_B^{(0)}$ 는 대체로 inner shell을 구성하고 있는 s 와 s^* electron에 해당하며 $\rho_B^{(0)}$ 가 나머지 부분이다. 그런데 LiH의 경우를 보면 s 와 s^* 밖에 없으므로 인하여 Li atom의 핵이 거의 shielding 되어 있으므로(보문간의 eq. (38)에 의하면 100% shielding이 되면 $E_N^{(2)}$ 의 절대치가 $E_N^{(2)}$ 와 같아져서 force constant는 zero가 된다) $\rho_B^{(0)}$ 는 과잉으로 강조되어 있다. 반면 $\rho_D^{(0)}$ 는 Li핵 근처에 중심을 둔 s 와 s^* 의 전자분포중 H핵의 좌측(Fig. 1에서 A의 좌측)에 있는 부분만이므로 너무 소홀히 다루어져 있다. 그 결과 LiH의 경우는 계산치의 실험치에 대한 상대오차가 비교적 크다. Bishop의(다항식에 대입하여 얻은)값이 우리의 계산치와 거의 같다는 것은 이러한 견해를 뒷받침 한다. BeH, ... OH에서는 s 와 s^* 전자는 inner shell을 구성하고 있어서 p 전자의 영향이 두드러지게 나타나므로 이들이 $\rho_D^{(0)}$ 에 기여함으로써 계산치의 상대오차가 줄어들고 있다. 사실 s 와 s^* 전자에서 오는 error를 LiH의 실험치와 계산치와의 차로 보고($0.0682 - 0.0255 = 0.0427$), 이를 우리의 계산치들에 더함으로써 보정한다면 BeH, ... OH의 값은 실험치와 훨씬 잘 일치함을 알 수 있다. 반대로 heavy atom에 center를 두었을 때는 $\rho_B^{(0)}$ 는 소홀히 되나, $\rho_D^{(0)}$ 는 너무도 강조된다. 사실 이때는 A(heavy atom의 핵의 위치)와 좌표의 원점(Fig. 1 참조)이 가까워서 원점에 위치한 s, s^* 전자까지도 A의 위치에서는 일부가 p_z^2 분포로 작용하므로 $\rho_D^{(0)}$ 에 들어간다. 그 결과 $E_N^{(2)}$ 는 그 절대치가 비현실적으로 커졌다.

결론으로, eq. (8)은 $\rho_B^{(0)}$ 와 $\rho_D^{(0)}$ 가 모두 적절하게 표현되는 파동함수에서는 보다 좋은 결과를 기대할 수 있다고 말할 수 있다. 그리고 일점전

개함수는 함수의 전개중심에서 비교적 먼 원자의 핵에서 전자 분포가 적절하게 나타나는 것으로 판단된다.

감 사

이 연구는 1972년도 과학기술처 연구 개발사업 기금으로 뒷받침 되었음을 밝히며 우리들은 과학기술처의 관계자 여러분께 감사의 뜻을 표한다.

인 용 문 헌

1. D. M. Bishop and J. R. Hoyland, *Mol. Phys.*, **7**, 161 (1963).
2. H. Kim and R. G. Parr, *J. Chem. Phys.*, **49**, 3071 (1968).
3. W. Byers Brown, *Proc. Cambridge Phil. Soc.*, **54**, 251 (1958).
4. H. Hellmann, "Einführung in die Quantenchemie" P. 285, Franz Deuticke, Leipzig, Germany 1937; R. P. Feynman, *Phys. Rev.*, **56**, 340 (1939).
5. T. Berlin, *J. Chem. Phys.*, **19**, 208 (1951)
6. L. Salem, *J. Chem. Phys.*, **38**, 1227 (1963).
7. R. H. Schwendeman, *J. Chem. Phys.*, **44**, 556 (1966).
8. W. L. Clinton, *J. Chem. Phys.*, **33**, 1603(1960); **36**, 555 (1962); **38**, 2339 (1963).
9. H. Kim, *J. Chem. Phys.*, **48**, 301 (1968).
10. H. Kim, U. Cho and S. Choi, *J. Korean Chem. Soc.*, **14**, 133 (1970).
11. eq. (35) of Ref. 9.
12. P. O. Löwdin, *Phys. Rev.*, **97**, 1474 (1955).
13. R. M. Pitzer, C. W. Kern and W. N. Lipscomb, *J. Chem. Phys.*, **37**, 267 (1962).
14. H. Werner and R. Collinge, *Math. Compt.*, **15**, 195 (1961).
15. H. Bateman, "Higher Transcendental Functions," Vol. 1, P. 266, McGraw Hill, 1953.