

일점전개함수에 의한 Heteronuclear Diatomic Molecules의 Force Constants의 계산 II. Cubic 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.

II. Cubic Force Constants

Hojing Kim and Hie-Joon Kim

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

(Received June 22, 1972)

要約 LiH, BeH, BH, CH, NH 및 OH 등의 heteronuclear diatomic molecules의 quadratic force constants를 Bishop 등의 일점전개함수에 의하여 계산하였다. 계산의 master formula는 본 저자들 중의 한 사람에 의하여 이미 제안된 바 있다. 계산 결과는 실험치와 잘 일치하였다. 일점전개함수의 전개중심에 가까이 위치하고 있는 원자핵의 주위에서의 전자분포는 실제에서 비교적 벗어나며, $P_2(\cos\theta)/r^3$ 의 전개 중심을 이 원자핵에 잡으면 제안된 식으로부터 그릇된 결과가 얻어지는 것을 발견하였다.

ABSTRACT The cubic force constants of the binary hydrides, LiH, BeH, BH, CH, NH and OH are evaluated by use of the one center function of Bishop et. al. The results are reasonably good. The master formula suggested in the previous report of the present author is found relatively insensitive to the crudities of the wave function.

1. 서 론

많은 종류의 분자에서 분자진동의 force constants와 bond lengths 사이에 잘 들어맞는다고 생각되는 Badger의 법칙¹이나 그외의 rule²⁻⁴들 및 force constants 및 dissociation energies⁵들 사이에 알려져 있는 실험적인 상호관계는 force constants의 실용적인 계산방법의 고안을 촉구

하여 왔다. 그런데 특히 전자수가 비교적 많은 분자에서는 이용 가능한 파동함수란 거의가 변분법으로 얻어지는 근사함수 뿐이고 보편 E-versus-R 상의 및 점을 계산하여서 force constant들을 계산한다는 것은 한정되고 비능률적이며 번잡한 approach일 뿐 아니라, 여러 분자들 사이에서 찾아보고 싶은 공통점을 관찰하기 힘들다. 반면, 원자핵에 작용하는 힘이나 이 힘의 핵간거리와 관한 미계수를 구한다는 것은 비교

적 쉬운 일이로되 파동함수의 세부구조에 심히 예민하다는 것이 알려져 있다.^{6,7} 예컨대 Hellmann-Feynman Theorem을 직접 적용하여 force constants를 계산하는 방법은 전자수가 비교적 적은 분자들에서 약간의 흥미있는 시도⁸⁻¹⁰가 있기는 하였으나, 일반적인 실지 적용에는 이상적이 못 된다.

우리는 평형핵간거리에서 원자핵들 사이에 작용하는 힘을 미분하였으되, 좌표계를 적절하게 세움으로써 여기서 얻어지는 여러 항들 사이에 많은 상쇄가 있는 것을 천명한 바 있다.¹¹ 이러한 (서로 항등적으로 상쇄되는) 항들은 그대로 놓아두면, 근사파동함수의 결합에 예민하게 반응을 보여서 error를 가져올 수도 있는 것이다. 그리하여 우리는 Bratoz et. al.¹²의 근사식을 보완하여 새로운 근사식을 제안한 바 있다.¹³ 이 근사식을 써서 우리는 H₂ 분자의 quadratic 및 cubic force constant를 성공적으로 평가한 바 있으며 binary hydrides인 LiH, BeH, BH, CH, NH 및 OH의 quadratic force constants의 계산에 적용한 바 있다.¹⁴ 우리는 일점 전개함수를 썼으며, 함수의 전개중심이 P₃(cosθ)/r⁴⁺¹의 좌표중심에 너무 근접하여 있으면 실험치와 심히 어긋나는 결과를 초래한다는 것도 발견하고, 이에 관하여 정성적인 분석을 한 바 있다. 이 보문에서 우리는 이들 binary hydrides의 cubic force constants를 평가하려고 한다. cubic force constants는 전자포텐셜 커브의 곡률의 변화율이어서 분자진동의 anharmonicity 항에 기여한다. 따라서 근사파동함수의 결합이 quadratic force constant의 경우보다 더욱 두드러지게 나타날 수도 있을 것이다. 그러나 반면 이러한 결합을 분석하고 천명할 수 있다면, 이는 앞으로 force constants의 이론적 평가에서 지침이 되는 것이기 때문에 의의가 있는 일이라 하겠다. 그러므로 여기서도, 앞서 quadratic force constants의 계산에서 사용하였던 Bishop et. al.의 일점전개함수를 계속 사용한다.

2. 계 산

계자가 앞서 제안한 바에 의하면,¹¹ cubic force

constant는

$$E^{(3)} \equiv \left. \frac{\partial^3 E}{\partial R^3} \right|_{R=R_0} = E_N^{(3)} + E_e^{(3)} \quad (1)$$

로 표시되며, 여기서

$$E_N^{(3)} \equiv -6 \frac{\xi_A \xi_B}{R_0^4} \\ E_e^{(3)} \equiv 6 \xi_A \int \frac{P_3(\cos\theta_A)}{r_A^4} \rho^{(0)}(\vec{r}) d\tau \quad (2)$$

이다, A 및 B는 각각 A 원자 및 B 원자의 핵하전이며, R₀는 평형핵간거리이며, ρ⁽⁰⁾(\vec{r})는 first order density matrix이고, 좌표계의 원점은 A 원자의 핵에 두고 있다.¹⁵ E_N⁽³⁾는 순전히 핵과 핵의 반발에 기인하는 항이고, 따라서 이용하는 파동함수의 근사성에 무관하게 언제나 정확한 값을 준다. 이에 반하여 E_e⁽³⁾는 전자분포에 의존하는 항이어서 사용하는 파동함수에 예민하게 좌우된다. 이제 Bishop의 함수¹⁶를

$$\Psi = |\phi_1(1)\phi_2(2)\cdots\phi_n(n)| \quad (3)$$

라 쓰면

$$E_e^{(3)} = 6 \xi_A \sum_{i=1}^n (\phi_i, \phi_i) \quad (4)$$

가 되며, 여기서 (φ_i, φ_i)는

$$(\phi_i, \phi_i) \equiv \int \phi_i(\vec{r}) \frac{P_3(\cos\theta)}{r^4} \phi_i(\vec{r}) d\tau \quad (5)$$

로 정의된다. eq (5)의 적분은 Pitzer et. al.¹⁷의 방법에 의하여 처리하였으며, 적분 자체를 위한 좌표계는 Fig. 1과 같이 세웠다. 그리고 H atom과 heavy atom의 핵을 각각 A로 하여서 계산하였다. Exact wave function과 force constant의 exact formula를 사용한다면 A를 어떤 원자의 핵으로 취하는가에 따라서 물리적 성질인 force constant의 값이 다를 리는 없다. 그러나 one center function은 diatomic molecule에 있어서 양쪽 핵 근처에서 실지의 전자분포를 똑같은 정도의 근사성을 유지하면서 묘사하지는 못하리라는 것이 예측되며 더우기 우리의 근사

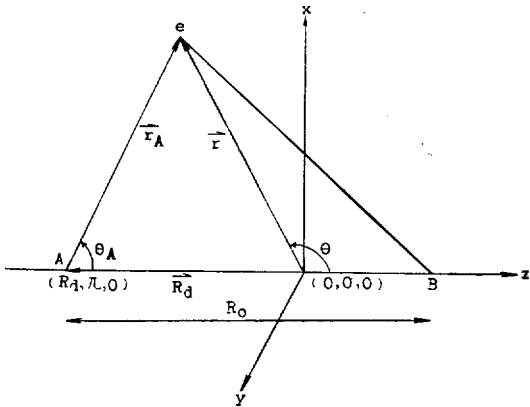


Fig 1. Coordinate system. The origin is located at the expansion center of the one center function.

식이 무시하는 전자분포는 ρ_D (핵간 거리의 변화에 따라 쉽게 변화하거나, 또는 A 및 B 핵 주위에서 spherically symmetric 하지 않은 charge 들¹¹⁾ 만의 일부 뿐이므로, $E_e^{(3)}$ 의 계산에서 $P_3(\cos\theta)/r^4$ 의 원점을 핵에서 하느냐, heavy atoms 의 핵에서 하느냐에 따라서 그 값은 달라짐이 당연할 것이다.¹⁸ 우리는 앞서의 quadratic force constants 의 계산¹⁴에서 이미 이 사실을 확인한 바 있다. Eq. (5) 의 working formula 는

$$\begin{aligned}
 \langle \phi_i, \phi_i \rangle = & \iiint_{r=0}^{\infty} \int_{\pi=0}^{\pi} \int_{\theta=0}^{\pi} \phi_i \left\{ \frac{1}{R_d^3} \sum_{l=0}^{\infty} \binom{l+3}{3} \frac{r^l}{R_d^{l+1}} \right. \\
 & P_l(\cos(\pi-\epsilon)) \left. \right\} \phi_i d\tau \\
 & + \iiint_{\text{전공간}} \phi_i \left\{ -\frac{4\pi}{3R_d} \delta(\vec{r}-\vec{R}_d) \right. \\
 & \left. - \frac{4\pi}{15} \frac{\partial}{\partial(-z)} (\vec{r}-\vec{R}_d) \right\} \phi_i d\tau \\
 & + \iiint_{r_d}^{\infty} \phi_i \left\{ \frac{-1}{R_d^3} \sum_{l=3}^{\infty} \binom{l}{3} \frac{R_d^l}{r^{l+1}} \right. \\
 & \left. P_l(\cos(\pi-\theta)) \right\} \phi_i d\tau
 \end{aligned}$$

가 되며, 여기서 $\delta(\vec{r}-\vec{R}_d)$ 는 Dirac 의 delta function 이며, P_l 은 Legendre's polynomial 이고, R_d 는 one center function 의 전개중심에 대한 A 원자핵의 위치 vector 이다. 실제 계산은 IBM 1140 전자 계산기에 의하여 이루어졌으며 필요한

subprogram 은 앞서의 quadratic force constants 의 계산에 사용하였던 것들이다. H atom 의 핵을 A 로 하였을 때의 결과는 Table 1 에 수록하였다. H atom 의 핵을 B 로 하였을 때는 실험치와 order of magnitude 조차도 다른 결과를 얻었다. 이는 eq. (1) 의 $E_e^{(3)}$ 가 무시하는 term 들¹⁹ 로 부터의 기여가 실지에 있어서 적지 않다는 것을 뜻한다. 즉 $Q_D^{(3)}$ (무시된 term 들의 합)¹¹ 에는 delta function 의 term 들이 있으며 이는 A 점 (이 경우 heavy atom 의 핵) 근처에서의 전자 분포에 지극히 예민할 것인데, 우리의 one center function 이 바로 이 근처에서 전개되므로 전자 밀도가 과장되어온 결과라고 하겠다. 그 결과 eq. (1) 의 $E_e^{(3)}$ 는 비현실적으로 큰 값을 나타낸다. 우리가 사용한 one center function 을 계산한 Bishop 는, 그의 논문에서¹⁶ E-versus-R 상의 3점만을 보고하고 있으므로 polynomial 에 fitting 시켜서 cubic force constant 를 계산함으로써

Table 1. Cubic force constants of the binary hydrides(a. u.)

	calc. value ¹ .	exp. value ² .
LiH	-0.0319	-0.122
BeH	-0.1124	-0.337
BH	-0.3120	-0.540
CH	-0.5745	-0.907
NH	-0.9519	-1.346
OH	-1.3037	-1.840

1. H atomic nucleus is taken as A (see Fig. 1.)
2. D. R. Herschbach et. al., University of California, Rept. UCRL 9694, 1961.

Table 1 의 계산값과 비교할 수는 없으나, quadratic force constants 의 경우¹⁴에서 유추하여 대체로 대동소이할 것으로 판단된다. 즉 A 점에서 $P_3(\cos\theta_A)$ 와 결합하는 sf_o 또는 p_od_o 성분이 적절하지 않음을 뜻하고 있다. 수치의 계량을 위하여는 예컨대 configuration interaction 이 된 파동함수를 쓴다는 것도 한가지 방법이 될 것이다. 그러나 현재로 확실한 것은 A 점이 함수의 전개 중심에 너무 근접만 되어 있지 않은한, 제안된

force constants의 근사식¹³은 파동함수의 crudities에 대하여는 비교적 insensitive하다는 것이다. 끝으로 이 연구를 뒷받침하여 준 과학기술처 당국에 사의를 표명하며 보문을 쓰는데 애써 준 이영경 양에게 감사하는 바이다.

인 용 문 헌

1. R. M. Badger, *J. Chem. Phys.*, **2**, 128 (1934); **3**, 710 (1935).
2. D. R. Herschbach and V. W. Laurie, *J. Chem. Phys.*, **35**, 458 (1961)
3. H. S. Johnston, *J. Amer. Chem. Soc.*, **86**, 1643 (1964).
4. J. W. Linnett, *Quart. Rev. (London)*, **1**, 73 (1947).
5. Y. P. Varshni, *Rev. Mod. Phys.*, **29**, 664 (1957)
6. A. C. Hurley, *Proc. Roy. Soc. (London)*, **A226**, 170, 179, 193 (1954); 224 (1956).
7. L. Salem and E. B. Wilson, *J. Chem. Phys.*, **36**, 3421 (1962).
8. R. B. W. F. adar, *Can. J. Chem.*, **38**, 2117 (1960).
9. L. Salem and M. Alexander, *J. Chem. Phys.*, **39**, 2994 (1963).
10. W. L. Clinton and W. C. Hamilton, *Rev. Mod. Phys.*, **32**, 422 (1960).
11. H. Kim, *J. Chem. Phys.*, **48**, 301 (1968).
12. S. Bratoz, et al., *Rev. Mod. Phys.*, **32**, 412 (1960).
13. See eq. (35) of ref. 11.
14. Paper I of this series.
15. See Fig. I of ref. 11.
16. D. M. Bishop and J. R. Hoyland, *Mol. Phys.*, **7**, 161 (1963).
17. R. M. Pitzer, C. W. Kern, and W. N. Lipscomb, *J. Chem. Phys.*, **37**, 267 (1962).
18. See eq. (32) of ref. 11. The right of the equation does contain the terms having delta function, and the terms therefore must be heavily dependent solely on the nature of the electronic distribution at the nucleus A.
19. See eq. (32) of ref. 11.