

변분법에 의한 간단한 분자의 편극율의 계산

安 商 雲*

호주 New South Wales대학교 물리화학과
(1977. 12. 12 접수)

Calculation of the Polarizability for Simple Molecules by the Variation Method

Sangwoon Ahn*

Department of Physical Chemistry, University of New South Wales,
Sidney, Australia

(Received Dec. 12, 1977)

요 약. 변분법을 이용하여 NH_3 , BH_3 , HCN , C_2H_2 , C_2H_4 , PO , PO^- , 및 CO 분자에 대한 편극율을 계산하였다. α_{\parallel} 값은 CNDO/2, MINDO/1, MINDO/2 보다 실험치에 가까운 값을 얻었지만 α_{\perp} 은 좋은 값을 얻지 못했다.

ABSTRACT. The polarizability tensor components for NH_3 , BH_3 , HCN , C_2H_2 , C_2H_4 , PO , PO^- and CO molecules are calculated by the variation method. The parallel components of the polarizability are closer to the experimental values than those of CNDO/2, MINDO/1 and MINDO/2, but the perpendicular components of the polarizability are not closer to the experimental values than those of the other methods.

1. 서 론

분자가 균일한 전장을 받을때 분자내 전하분포의 변화가 일어나 쌍극자모멘트가 유발된다¹.

$$\mu(\text{Ind}) = \alpha F \quad (1)$$

여기에서 $\mu(\text{Ind})$ 는 유발쌍극자모멘트이고 α 는 편극율텐서 (tensor)이다.

초기에 편극율의 계산은 수소분자에 집중되었으며 수소분자의 편극율 계산에 변분법과 섭동법이 사용되었다²⁻⁷.

편극율 계산이 수소이외의 이원자분자로 확장됨에 따라 이원자분자의 편극율을 고찰하기 위

하여 변분섭동법⁸이 사용되었다.

Rancil⁹은 SCF-LCAO-MO를 사용하여 다수의 이원자분자에 대한 편극율텐서성분을 계산하였지만 실험치에서 벗어난 결과를 얻었다.

Cohen과 Roothan¹⁰ 및 Pople 등¹¹에 의하여 발전된 finite perturbation theory가 적은 분자의 이차 및 고차의 편극율을 계산하는데 응용되었으며¹² 이방법에 의하여 얻은 결과가 실험치와 비교적 잘 일치된다고 보고 되어있다¹³⁻¹⁹. Finite perturbation theory를 적용하고 CNDO/2에 의하여 편극율을 계산 하였을때 실험치 보다 낮은 값을 얻었지만 MINDO/1 및 MINDO/2을 사용하면 보다 좋은 값을 얻을 수 있었다¹⁸.

Uncoupled Hartree-Fock approximation이 또한 몇개의 적은 다원자분자의 편극율과 고차편

*Department of Chemistry, Geonbug National University, Jeonju, Korea

극율 (higher polarizability)을 계산 하는데 적용 되었다. 이 근사법에 의하여 얻은 편극율은 실험치와 잘 일치하였다¹⁹.

근래에 partial-wave-self consistent field 법 (PWSCF)²⁰이 이원자분자의 편극율을 계산하는데 사용되었으며, 이 방법에 의하여 얻은 편극율텐서가 matrix SCF(MSCF)의 값과 일치함이 보도 되었다.

전장을 적용하지 않은 계에서 원자핵의 전하가 Z 이고 N 개의 전자로 갖은 분자의 파동방정식

$$\mathcal{H}^0 \psi^0 = E^0 \psi^0 \quad (2)$$

에 대한 크렘프된 Hamilton 연산자²²는 식 (3)이 된다.

$$\mathcal{H}^0 = \sum_i \left\{ -\frac{1}{2} \nabla_i^2 - \frac{Z}{r_i} \right\} + \sum_{i,j} \frac{1}{r_{ij}} \quad (3)$$

이 분자에 세기가 F 인 전장을 적용하면 계가 전장에 의하여 섭동이되며 섭동된 분자의 Hamilton 연산자는 식 (4)가 된다.

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}^0 + \mathcal{H}' \quad (4)$$

여기에서

$$\mathcal{H}' = e r F \quad (5)$$

따라서 전장을 적용한 분자의 파동방정식은 식 (6)이 된다.

$$\begin{aligned} \mathcal{H} \psi &= E \psi \\ [\mathcal{H}^0 + e r F] \psi &= E \psi \end{aligned} \quad (6)$$

본 연구에서는 변분법에 의하여 각 분자에 세기가 다른 여러가지 전장을 적용했을때의 파동식 (6)을 minimum basis sets를 사용하여 풀었고, 이로부터 얻은 파동함수로부터 쌍극자모멘트를 계산한다음 μ_q vs. F_q 그래프의 기울기로부터 편극율텐서를 계산하였다.

2. 간단한 분자의 편극율 계산

Buckingham 및 Pople 등이^{23~25} 설명한 것처럼 임의의 축과 평행한 방향의 쌍극자모멘트는 식 (7)과 같이 기술할 수 있다.

$$\mu_i = \mu_i^0 + \alpha_{ij} F_j + \frac{1}{2} \beta_{ijk} F_j F_k + \frac{1}{6} \gamma_{ijkl} F_j F_k F_l \quad (7)$$

여기에서 μ_i^0 는 분자의 영구쌍극자모멘트이고 α_{ij} 는 편극율텐서 성분이며 β_{ijk} 및 γ_{ijkl} 는 삼차 및 사차 편극율텐서를 나타낸다^{26,27}.

만일 고차 편극율텐서를 무시한다면 식 (7)은 다음과 같이 간단히 쓸 수 있다.

$$\mu_i = \mu_i^0 + \alpha_{ij} F_j \quad (8)$$

여기서 i 및 j 는 x, y 및 z 축이고 F 는 적용한 전장의 세기이다.

벡터(vector) 표기법으로 나타내면 균일한 약전장속에서 분자의 쌍극자모멘트는 다음과 같이 기술할 수 있다^{28,29}.

$$\underline{\mu} = \underline{\mu}^0 + \underline{\alpha} F \quad (9)$$

여기에서

$$\underline{\mu} = \begin{pmatrix} \mu_x \\ \mu_y \\ \mu_z \end{pmatrix}, \quad \underline{\mu}^0 = \begin{pmatrix} \mu_x^0 \\ \mu_y^0 \\ \mu_z^0 \end{pmatrix} \quad (10)$$

그리고

$$\underline{\alpha} = \begin{pmatrix} \alpha_{xx} & \alpha_{xy} & \alpha_{xz} \\ \alpha_{yx} & \alpha_{yy} & \alpha_{yz} \\ \alpha_{zx} & \alpha_{zy} & \alpha_{zz} \end{pmatrix} \quad (11)$$

이다. 규격화 조건을 따르는 LCAO-MO를 사용하면 전장을 적용했을때 분자의 바닥상태는 다음 식으로 나타낼수있다.

$$\phi_i = \sum_{\mu} C_{\mu i} \phi_{\mu} \quad (12)$$

$$\langle \phi_i | \phi_j \rangle = \sum_{\mu} \sum_{\nu} C_{\mu i}^* C_{\nu j} S_{\mu\nu} = \delta_{ij} \quad (13)$$

$$E = \frac{\sum_{\mu} \sum_{\nu} C_{\mu}^* C_{\nu} [H_{\mu\nu} + e \langle \phi_{\mu} | r | \phi_{\nu} \rangle F]}{\sum_{\mu} \sum_{\nu} C_{\mu}^* C_{\nu} S_{\mu\nu}} \quad (14)$$

여기에서 $H_{\mu\nu}$ 는 전장을 적용하지 않았을때 바닥상태의 Hamilton의 행렬요소이고 $e \langle \phi_{\mu} | r | \phi_{\nu} \rangle$ 는 전장에 대한 보정항이다.

NH₃, HCN, C₂H₂, BH₃, C₂H₄, FO, PO⁻ 및 CO 분자에 대하여 minimum basis sets의 SCF Hamilton의 행렬요소를 $H_{\mu\nu}$ 로서 택하였으며^{30~32} 식 (14)의 전장에 대한 보정항의 쌍극자모멘트행렬요소는 spherical harmonics의 전개방법에 의하여 계산하였다.^{41,42}

주어진 전장속에서 이들 분자의 바닥상태의 파동함수를 다음 영년방정식을 풀어서 얻었다.

$$[H_{\mu\nu} + e\langle\phi_\mu|r|\phi_\nu\rangle]F - ES_{\mu\nu} = 0 \quad (15)$$

본연구에서 x, y 및 z 축 방향으로 $F=8.01, 16.02, 24.03$ 및 $48.06 \times 10^7 \text{V/cm}$ 되게 택하였다. 전장을 적용했을때 바닥상태의 분자에 대한 쌍극자모멘트를 다음 식을 사용하여 계산하였다.^{33,34}

$$\mu_x = -2e \sum_i \sum_j \sum_k C_{\mu i} C_{\nu j} \langle\phi_\mu|x_i|\phi_\nu\rangle + e \sum_k n_k X_k \quad (16)$$

$$\mu_y = -2e \sum_i \sum_j \sum_k C_{\mu i} C_{\nu j} \langle\phi_\mu|y_i|\phi_\nu\rangle + e \sum_k n_k Y_k \quad (17)$$

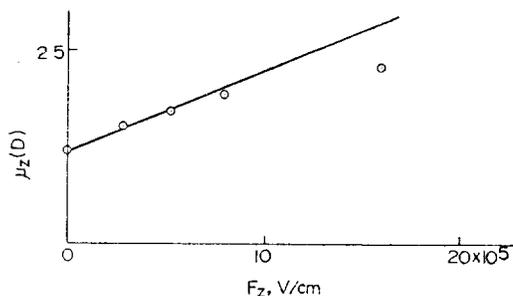


Fig. 1. The plot of μ_z vs. F_z for NH_3 molecule. $\alpha_{zz} = \text{slop} = 8.14 \times 10^{-25} \text{cm}^3$. The principal axis is along the z axis (10^{-25}cm^3).

$$\mu_z = -2e \sum_i \sum_j \sum_k C_{\mu i} C_{\nu j} \langle\phi_\mu|z_i|\phi_\nu\rangle + e \sum_k n_k Z_k \quad (18)$$

약한전장을 적용했을때 편극율텐서 성분은 $\mu^i(q)$ vs. F_q 그래프의 기울기로부터 얻을수있다. NH_3 분자의 μ_z vs. F_z 그래프를 Fig.1 에 나타내었다.

3. 결과 및 고찰

$\mu_i(q)$ vs. F_q 의 그래프로부터 계산한 $\text{NH}_3, \text{BH}_3, \text{HCN}, \text{C}_2\text{H}_2, \text{C}_2\text{H}_4, \text{PO}, \text{PO}^-$ 및 CO 분자의 편극율텐서 성분을 Table 1에 제시하였다.

Table 1에 나타난것 처럼 본연구에서 사용한 방법에 의하여 계산한 편극율의 수평성분은 $\text{NH}_3, \text{C}_2\text{H}_2, \text{C}_2\text{H}_4$ 분자의 경우 CNDO/2, MINDO/1 및 MINDO/2를 사용하여 계산한 값보다 실험치에 가까운 값을 얻을 수 있었다. 그러나 CO 와 HCN 분자의 경우 CNDO/2 단의 값보다 실험치에 가까운 값을 얻을 수 있었다.

편극율의 수직성분을 계산하는데에는 본 연구에서 사용한 방법이 일반적으로 다른 방법보다 좋은 결과를 얻지 못하였다.

BH_3, PO 및 PO^- 분자의 편극율에 대한 실험치 및 계산치는 아직 보고 되지않았다. PO 및

Table 1. The polarizability tensor components. The principal axis is along the z axis (10^{-25}cm^3).

Molecule	Polarizability	This work	Expt.	CNDO/2	MINDO		Empirical
					1	2	
NH_3	α_{zz}	11.07	21.2 ²⁶	6.5 ²⁶ 10.45 ³⁵	18.8 ²⁶	8.3 ²⁶	17.42 ¹²
	α_{xx}	8.14	24.20 ²⁶	2.10 ²⁶ 6.51 ³⁵	5.30 ²⁶	5.30	16.24 ¹²
BH_3 $\begin{matrix} x \\ \\ y \end{matrix}$	α_{zz}	20.19					
	α_{yy}	12.40					
	α_{xx}	3.23					
HCN	α_{\perp}	7.69	19.2 ²⁶	3.3 ²⁶ 0.2 ³⁵	9.7 ²⁶	7.7 ²⁶	18.31 ³⁷
	α_{\parallel}	29.74	39.2 ²⁶	15.2 ²⁶ 18.6 ²⁵	47.1 ²⁵	33.6 ²⁶	18.45 ¹⁹

C ₂ H ₂	α_{\perp}	4.38	24.3 ³⁶	3.3 ²⁶ 0 ²⁴	7.3 ²⁶	5.4 ²⁶	
	α_{\parallel}	50.98	51.21 ²⁴		50.9 ²⁶	38.6 ²⁶	
PO	α_{\perp}	35.71					
	α_{\parallel}	106.25					
C ₂ H ₄ z ↑ →x	α_{xx}	23.32		11.0 ²⁶	37.2 ²⁶	20.0 ²⁶	39.6 ³⁹ 11.0 ³⁹
	α_{yy}	3.93		5.0 ²⁶	10.2 ²⁶	7.9 ²⁶	5.0 ³³ 33.8 ³⁹
	α_{zz}	44.33		24.6 ²⁵	54.5 ²⁵	42.9 ²⁵	42.0 ⁴⁰ 29.0 ³⁸
PO ⁻	α_{\perp}	56.03					
	α_{\parallel}	96.59					
CO	α_{\perp}	2.65	18.0 ³⁶	7.09 ²⁴	9.5 ²⁵	9.0 ²⁶	15.5 ⁸ 20.13 ¹⁹
	α_{\parallel}	17.53	23.30 ³⁶	10.70 ²⁴	28.5 ²⁵	22.6 ²⁶	32.5 ¹⁹

Table 2. The mean polarizability (10^{-26} cm³),
 $\alpha = (\alpha_{xx} + \alpha_{yy} + \alpha_{zz})/3$

Molecule	This work	Expl.	CNDO/2	MINDO		Empirical
				1	2	
NH ₃	8.83	22.20 ³⁶	5.0 ²⁶ 9.14 ³⁵	14.3 ²⁶	7.30 ²⁶	17.03 ¹²
BH ₃	11.94					
HCN	15.04	25.90 ³⁶ 8.10 ²⁶	6.37 ³⁵	22.20 ²⁵	16.30 ²⁶	18.45 ¹⁹
C ₂ H ₂	19.91	34.0 ³⁶	9.27 ²⁶ 7.07 ³⁶	21.80 ²⁶	16.50 ²⁶	
C ₂ H ₄	23.86	42.20 ³⁶	13.50 ²⁶	34.0 ²⁶	23.60 ²⁶	13.30 ³⁸
PO	59.22					
PO ⁻	69.55					
CO	6.92	19.5 ³⁶	8.29 ³⁵	15.8 ²⁶	13.5 ²⁶	24.40 ⁸

PO⁻ 분자의 α_1 가 큰값을 가지는 것은 P원자의 3p_x 및 3d_x 원자궤도함수가 화학결합에 참여하였기 때문이다³¹. 따라서 분자에 균일한 전장을 적용 하였을때 전장의 영향을 섭동으로 생각하고 전장의 보정항을 포함하는 Hamilton 행렬식을 영차의 minimum basis sets를 사용하여 변분계산 (variation Calculation)을 해도 CNDO/2, MINDO/1 및 MINDO/2 값보다 실험치에 가까운 α_1 의 값을 얻을수 있음을 알았다.

본연구는 호주 University of New South Wales 의 물리화학과에서 행하였으며 본연구를 지도하여 주시고 결과를 검토하여주신 물리화학과 과장 Prof. R. M. Golding에게 감사하는 바이다.

REFERENCE

1. C. J. E. Bottcher, "Theory of Electric Polarization", 2nd Ed., Elsevier, P.86, 1973.
2. J. D. Hirschfelder, *J. Chem. Phys.*, **3**, 555 (1935).
3. J. G. Kirkwood, *Phys. Z.*, **33**, 57 (1932).
4. C. J. Slater and J. G. Kirkwood, *Phys. Revs.*, **37**, 632 (1931).
5. G. Steinholt, *Phil. Mag.*, **38**, 748 (1947).
6. R. S. Mulliken and C. Rieke, *Rep. Proy. Phys.*, **8**, 231 (1941).
7. E. Ishiguro, T. Arai, M. Mizushima and M. Kotani, *Proc. Phys. Soc.*, **65A**, 178 (1952).
8. J. H. Kalker and M. Karplus, *J. Chem. Phys.*, **39**, 2011 (1963).
9. B. J. Ransil, *Rev. Modern Phys.*, **32**, 245 (1960).
10. H. D. Cohen and C. C. J. Roothan, *J. Chem. Phys.*, **43**, 534 (1965).
11. J. A. Pople, *J. Chem. Phys.*, **49**, 2960 (1968).
12. R. Moccia, *Theoret. Chim. Act.*, **8**, 192 (1967).
13. H. D. Cohen, *J. Chem. Phys.*, **45**, 533 (1968).
14. A. Schweig, *Mol. Phys.*, **14**, 533 (1968).
15. A. Schweig, *Nal. Phys.*, **15**, 1 (1968).
16. N. S. Hush and M. L. Williams, *Theoret. Chim. Act. (Berlin)*, **25**, 346 (1972).
17. J. A. Pople and D. L. Beveridge, "Approximate Molecular Orbital Theory", McGraw Hill, 1970.
18. M. J. S. Dewar, "Molecular Orbital Theory of Organic Chemistry", McGraw Hill, 1969.
19. G. P. Liebman and J. W. Maskowitz, *J. Chem. Phys.*, **54**, 3622 (1971).
20. E. A. McGullough, Jr., *J. Chem. Phys.*, **63**, 1991 (1975).
21. E. A. McGullough, Jr., *J. Chem. Phys.*, **63**, 5050 (1975).
22. W. Kolos and L. Walniewicz, *J. Chem. Phys.*, **46**, 1426 (1967).
23. A. Schweig, *Chem. Phys. Letters*, **1**, 195 (1967).
24. N. S. Hush and M. L. Williams, *Chem. Phys. Letters.*, **5**, 707 (1970).
25. A. D. Buckingham and J. A. Pople, *Proc. Roy. Soc.*, **68A**, 905 (1955).
26. H. Meyer and A. Schweig, *Theoret. Chim. Act. (Berlin)*, **29**, 375 (1973).
27. A. D. McLean and Y. Yoshimine, *J. Chem. Phys.*, **29**, 375 (1973).
28. A. Schweig, *Chem. Phys. Letters*, **1**, 163 (1967).
29. A. Schweig, *Z. Naturforsch.*, **22A**, 924 (1967).
30. W. E. Palke and W. N. Lipscomb, *J. Amer. Chem. Soc.*, **88**, 2384 (1966).
31. D. B. Bogd and W. N. Lipscomb, *J. Chem. Phys.*, **46**, 910 (1967).
32. R. C. Sahni, *Trans. Faraday. Soc.*, **49**, 1246 (1953).
33. A. Schweig, *Z. Naturforsch.*, **22A**, 724 (1967).
34. J. M. Sichel and M. A. Whitehead, *Theoret. Chim. Acta (Berlin)*, **11**, 254 (1968).
35. N. S. Hush and M. L. Williams, *Chem. Phys. Letter*, **6**, 163 (1970).
36. N. J. Bridge and A. D. Buckingham, *Proc. Roy. Soc.*, **A295**, 334 (1966).
37. G. P. Arrighini, *J. Chem. Phys.*, **49**, 2224 (1968).
38. D. W. Davies, *Mol. Phys.*, **17**, 374 (1969).
39. K. G. Denbigh, *Trans. Faraday Soc.*, **36**, 836 (1940).
40. H. Navangal and H. Labhart, *Theoret. Chim. Acta (Berlin)*, **17**, 239 (1970).
41. S. Ahn, *J. Korean. Chem. Soc.* submitted for publication.
42. S. Ahn, *J. Korean. Chem. Soc.* submitted for publication.