

Spherical Harmonics의 전개방법에 의한 간단한 분자의 쌍극자모멘트의 계산

安商雲* · 朴炳彬**

호주 New South Wales 대학교 물리화학과

*전북대학교 문리과대학 화학과

(1978. 4. 4 접수)

Calculation of the Dipole Moments for Simple Molecules by the Expansion Method for Spherical Harmonics

Sangwoon Ahn* and Byong Bin Park**

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

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

(Received April 4, 1978)

요 약. Spherical harmonics의 전개방법에 의하여 쌍극자모멘트의 행렬요소를 계산하는 방법을 사용하여 NH_3 , HF, CO, HCHO, HCN, PO, PO^- 및 H_2O 분자의 쌍극자모멘트를 계산하였다. 이 방법에 의하여 계산한 쌍극자모멘트의 값이 다른 방법의 값보다 실험치에 가까웠다.

ABSTRACT. The dipole moments for NH_3 , HF, CO, HCHO, HCN, PO, PO^- and H_2O molecules are calculated, using the method for evaluation of the dipole moment matrix elements by the expansion method for spherical harmonics.

The calculated dipole moments in this work are closer to the experimental values than those of the other work.

1. 서 론

분자내에 있어서 양전하의 중심이 음전하의 중심으로 부터 분리되었다면 이 분자는 쌍극자모멘트를 가졌다고 말한다. 이러한 분자의 쌍극자모멘트는 벡터 표기법으로 다음과 같이 기술할 수 있다.^{1,2}

$$\mu = \sum_i e_i r_i \quad (1)$$

여기에서 r_i 는 기준점으로 부터 i 번째 전자의 변위벡터이다. 쌍극자모멘트는 다음과 같이 3 성분으로 나누어 쓸 수 있다.

$$\mu_\alpha = \sum_i e_i r_{i\alpha} \quad (2)$$

여기에서 α 는 x , y 및 z 축을 나타낸다.

분자의 상태를 파동함수 Ψ_i 로서 나타낼 수 있는 경우 분자의 쌍극자모멘트는 그 쌍극자모멘트연

**Department of Chemistry, Won-Kwang University, Iri, Korea

산자에 대한 양자역학적 평균치^{3,4}이다.

$$\begin{aligned}\mu_i &= \langle \Psi_i | \sum_j e_j r_j | \Psi_i \rangle \\ &= -2e \sum_j \langle \Psi_i | r_{ja} | \Psi_i \rangle + e \sum_k n_k R_k\end{aligned}\quad (3)$$

여기에서 R_k 는 기준점에서 부터 k 번째 원자핵까지의 거리이며 Ψ_i 는 다음과 같은 조건을 만족시키는 LCAO이다⁵.

$$\Psi_i = \sum_{\mu} C_{\mu} \phi_{\mu} \quad (4)$$

$$\langle \Psi_i | \Psi_j \rangle = \sum_{\mu} \sum_{\nu} C_{\mu} C_{\nu} \langle \phi_{\mu} | \phi_{\nu} \rangle = \delta_{\mu\nu} \quad (5)$$

기준점이 원래의 기준점으로부터 r' 만큼 옮겨졌다면 새 기준점에서의 쌍극자모멘트는 다음이 된다.⁶

$$\mu' = \sum_i e_i (r_i - r') = \mu - qr' \quad (6)$$

따라서 중성인 분자의 쌍극자모멘트는 기준점의 선택에 관계가 없음을 알 수 있다. 그러나 쌍극자모멘트를 계산함에 있어서 질량중심을 기준점으로 택 하는 것이 보통이다. 이온의 경우 전하의 중심을 가지며 이 점에서 $\mu=0$ 이다. 분자의 쌍극자모멘트가 쌍극자의 양전하를 가진 끝에서 음전하를 띤 끝쪽으로 배향하였다고 가정한다면 공간 좌표축에 관한 쌍극자모멘트의 성분은 다음 식으로 나타낼 수 있다.^{7,8}

$$\mu_x = -2e \sum_j \sum_{\mu} \sum_{\nu} C_{\mu} C_{\nu} \langle \phi_{\mu} | x_j | \phi_{\nu} \rangle + e \sum_k n_k X_k \quad (7)$$

$$\mu_y = -2e \sum_j \sum_{\mu} \sum_{\nu} C_{\mu} C_{\nu} \langle \phi_{\mu} | y_j | \phi_{\nu} \rangle + e \sum_k n_k Y_k \quad (8)$$

$$\mu_z = -2e \sum_j \sum_{\mu} \sum_{\nu} C_{\mu} C_{\nu} \langle \phi_{\mu} | z_j | \phi_{\nu} \rangle + e \sum_k n_k Z_k \quad (9)$$

x 축 방향의 쌍극자모멘트는 매트릭스 표기법으로 다음이 된다.

$$\mu_x = -etrp \sum_i \langle \phi_{\mu} | z_i | \phi_{\nu} \rangle + e \sum_k n_k Z_k \quad (10)$$

여기에서 p 는 결합차수매트릭스 이다. 분자의 쌍극자모멘트를 계산하기 위한 기준점을 다음과 같이 새로운 점으로 옮긴다면

$$z_i = z'_i + z \quad (11)$$

이며 새 기준점에 대한 그 분자의 쌍극자 모멘트는 식 (5)에 의하여 다음과 같이 된다.

$$\begin{aligned}\mu_x' &= -etrp \sum_i \langle \phi_{\mu} | (z_i - z) | \phi_{\nu} \rangle + e \sum_k n_k (Z_k - z) \\ &= \mu_x + ez \{ trp \langle \phi_{\mu} | \phi_{\nu} \rangle - \sum_k n_k \}\end{aligned}\quad (12)$$

방정식 (12)의 두번째 식의 [] 속의 첫째항은 전자의 전하를 나타내고 둘째 항은 핵 전하를 나타내므로 $\mu_x' = \mu_x$ 가 된다.⁹ 따라서 중성분자의 쌍극자모멘트는 기준점의 이동에 영향을 받지 않음을 알 수 있다.

만약 점전하 모형 (point charge model)을 채택한다면 분자의 쌍극자모멘트는 다음과 같은 식으로 나타낼 수 있다.^{10,12}

$$\mu_x = e \sum_A \left\{ \sum_{\mu} \sum_{\nu} \left[2C_{\mu}^2 + 2 \sum_{\mu \neq \nu} C_{\mu} C_{\nu} \langle \phi_{\mu} | \phi_{\nu} \rangle \right] - n_A \right\} Z_A \quad (13)$$

여기에서 식 (13)의 첫째항은 원자의 전체전하 (gross atomic charge)를 둘째항은 원자핵 A의 전하를 나타낸다. Mulliken의 방법에 따라¹² overlap된 전하를 중심 μ 와 ν 사이에 균등하게 나누어준다면 점전하모형을 사용하여 쌍극자모멘트를 쉽게 계산할 수 있다.

때때로 규격화된 원자궤도함수의 basis set 즉 Löwdin basis sets¹⁴를 얻기 위하여 unitary transformation을 하는 것이 필요하며

$$\Phi_i = \phi_i S^{-\frac{1}{2}} \quad (14)$$

인 Löwdin basis sets를 채택한다면 분자의 쌍극자모멘트는 다음과 같이 된다.

$$\begin{aligned}\mu_x &= -etrp \sum_i \langle \Phi_{\mu} | z_i | \Phi_{\nu} \rangle + e \sum_k n_k Z_k \\ &= -etrp (S^{-\frac{1}{2}} Z S^{-\frac{1}{2}}) + e \sum_k n_k Z_k\end{aligned}\quad (15)$$

여기에서 Z 는 $\sum_{\mu} \sum_{\nu} \langle \phi_{\mu} | z_i | \phi_{\nu} \rangle$ 이다.

Dixon은 맨처음 Löwdin basis sets를 사용하여 쌍극자모멘트를 계산하였다.¹⁵

식 (9)에 있어서 모든 2원자 사이의 쌍극자모멘트행렬요소를 무시하고 같은 원자의 다른 궤도함수에 대한 쌍극자모멘트 행렬요소만을 포함시킨다면 쌍극자모멘트는 다음 두 쌍극자모

멘트의 함으로 기술 할 수 있다.^{9,11}

$$\mu_z = \mu_z(1) + \mu_z(\text{hyb}) \quad (16)$$

여기에서

$$\mu_z(1) = -e \sum_{\mu} \sum_{\nu} C_{\mu\nu} C_{\nu\mu} \langle \phi_{\mu} | Z | \phi_{\nu} \rangle + e \sum_{\mu} n_{\mu} Z_{\mu} \quad (16a)$$

$$\mu_z(\text{hyb}) = -2e \sum_{\mu} \sum_{\nu} C_{\mu\nu} C_{\nu\mu} \langle \phi_{\mu} | Z | \phi_{\nu} \rangle \quad (16b)$$

이며 $\mu_z(\text{hyb})$ 를 혼성쌍극자모멘트라 하고 부른다.¹⁶ 이 혼성쌍극자모형 (hybridization dipole model)을 사용하여 CNDO법에 의한 쌍극자모멘트를 계산한다.

Jug^{17,18}는 분자에 있어서 상호 작용하지 않는 원자를 고려해 주는 새로운 쌍극자모멘트를 계산하는 방법을 제안했다.²⁰ 이 방법은 역장 (force field)¹⁹에 의하여 오르지 원자에게 할당된 공간에 원자전하를 분배 (assignment)하는 population analysis를 수반하며 교환인자(commutator)를 전개했을때 영차 및 일차 사절두(truncation)의 특수 경우로서 Mulliken의 population에 analysis를 포함한다.

최근 implicit perturbation theory를 2원자 분자의 쌍극자모멘트와 결합길이, 전하분포, 전하 편극을 및 전하의 겹침 (overlap) 등에 관련 시키는 쌍극자모멘트의 식을 얻는 문제에 적용하였으며²⁰ 이 방법에 의하여 계산한 할로겐화 알칼리의 쌍극자모멘트의 값이 실험치에서 약 0.33 ~ 1.5% 정도 벗어남이 보고 되었다.²¹

본 연구에서는 원자계도함수의 basis sets를 써서 모든 쌍극자모멘트행렬요소의 계산을 필요하는 방법 곧 (7)~(9)식을 사용하여 쌍극자모멘트를 계산하였다.

2. 간단한 분자의 쌍극자모멘트의 계산

Spherical harmonics의 전개방법에 의하여 쌍극자모멘트의 행렬요소를 계산하기 위하여 쌍극자모멘트연산자를 다음과 같이 바꿔 쓰는 것이 편리하다.

$$x = \left(\frac{2\pi}{3}\right)^{\frac{1}{2}} r [Y_{1-1}(\theta, \phi) - Y_{11}(\theta, \phi)] \quad (17)$$

$$y = \left(\frac{2\pi}{3}\right)^{\frac{1}{2}} ir [Y_{1-1}(\theta, \phi) + Y_{11}(\theta, \phi)] \quad (18)$$

$$z = \left(\frac{4\pi}{3}\right)^{\frac{1}{2}} r Y_{10}(\theta, \phi) \quad (19)$$

식 (17)~(19)를 (7)~(9)에 넣어주면 x , y , z 축 방향의 쌍극자모멘트행렬요소를 얻을 수 있다.

$$\langle \phi_A | x | \phi_B \rangle = \left(\frac{2\pi}{3}\right)^{\frac{1}{2}} \{ \langle \phi_A | r_2 Y_{1-1}(\theta, \phi) | \phi_B \rangle - \langle \phi_A | r_2 Y_{11}(\theta, \phi) | \phi_B \rangle \} \quad (20)$$

$$\langle \phi_A | y | \phi_B \rangle = \left(\frac{2\pi}{3}\right)^{\frac{1}{2}} i \{ \langle \phi_A | r_2 Y_{1-1}(\theta, \phi) | \phi_B \rangle + \langle \phi_A | r_2 Y_{11}(\theta, \phi) | \phi_B \rangle \} \quad (21)$$

$$\langle \phi_A | z | \phi_B \rangle = \left(\frac{4\pi}{3}\right)^{\frac{1}{2}} \langle \phi_A | r_2 Y_{10}(\theta, \phi) | \phi_B \rangle \quad (22)$$

여기에서 $\langle \phi_A | r_2 Y_{1\mu}(\theta, \phi) | \phi_B \rangle$ 는 점 A를 기준점으로 택하였을때 쌍극자모멘트행렬요소의 복소수 형이다.

$|\phi_B\rangle$ 를 기준점 A에 대하여 전개하면 다음식을 얻을 수 있다.²²

$$\begin{aligned} |\phi_B\rangle &= Nr^K \exp(-\beta r) Y_{lm}(\theta, \phi) \\ &= 4\pi N \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{l_1=0}^l \sum_{m_1=-l_1}^{l_1} \sum_{l_2=0}^{l-l_1} \sum_{m_2=-l_2}^{l_2} (-1)^{l_1} \\ &\quad \delta(l_1+l_2, l) \left\{ \frac{4\pi(2l+1)!}{(2l_1+1)(2l_2+1)} \right\}^{\frac{1}{2}} \langle l_1 l_2 m_1 m_2 | \\ &\quad | l_1 l_2 l m \rangle f_n(r_1, r_2) r_1^{l_1} r_2^{l_2} \sum_{\mu_1=-l_1}^{l_1} Y_{n\mu_1}^*(\theta_1, \phi_1) \\ &\quad Y_{l_1 m_1}(\theta_1, \phi_1) Y_{n\mu_2}(\theta_2, \phi_2) Y_{l_2 m_2}(\theta_2, \phi_2) \end{aligned} \quad (23)$$

방정식 (23)에서 $K=l$ 이면 $f_n(r_1, r_2) = b_n(r_1, r_2)$ 이고 $K=l+1$ 이면 $f_n(r_1, r_2) = Z_n(r_1, r_2)$ 이다. $b_n(r_1, r_2)$ 및 $Z_n(r_1, r_2)$ 는 이미 정의되어 있다.^{22,23}

$|\phi_B\rangle$ 의 전개식과 식 (24)로 정의한 ϕ_A 를 쌍극자모멘트행렬요소의 복소수 형에 넣어주면 쌍극자모멘트행렬요소의 복소수 형에 대한 일반식을 얻을 수 있다.

$$\phi_A = Mr^* \exp(-\alpha r_2) Y_{l_3 m_3}(\theta_2, \phi_2) \quad (24)$$

$$\langle \phi_A | r_2 Y_{1\mu}(\theta_2, \phi_2) | \phi_B \rangle = NM \sum_{l_1=0}^{\infty} \sum_{l_2=0}^l \sum_{m_1=-l_1}^{l_1} \sum_{m_2=-l_2}^{l_2} \sum_{l_3=|l_1-l_2|}^{l_1+l_2}$$

$$\sum_{n=0}^{\infty} \sum_{m_1=-l_1}^{l_1} \sum_{m_2=-l_2}^{l_2} \sum_{m_3=-l_3}^{l_3} \times \sum_{m_4=-l_4}^{l_4} \sum_{\mu=-n}^n \delta(l_1+l_2, l)$$

$$(-1)^{l_2-m+h+m_3+m_4} r_1^{l_1} Y_{n\mu}^*(\theta_1, \phi_1)$$

$$\int_0^{\infty} f_n(r_1, r_2) r_2^{l_2+l_3+3} \exp(-\alpha r_2) dr_2 (2l+1)$$

$$(2n+1)(2l_5+1) \left\{ \frac{3(2l_3+1)(2l_5+1)(2l_1)!}{(2l_1)!(2l_2)!} \right\}^{\frac{1}{2}} \\ \times \begin{pmatrix} l_1 & l_2 & l \\ m_1 & m_2 & -m \end{pmatrix} \begin{pmatrix} n & l_1 & l_4 \\ -h & m_2 & m_5 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} n & l_2 & l_5 \\ h & m_2 & m_5 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} l_3 & 1 & l_5 \\ -m_3 & p & -m_5 \end{pmatrix} \\ \begin{pmatrix} n & l_1 & l_4 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} n & l_2 & l_5 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} l_3 & 1 & l_5 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad (25)$$

방정식 (25)를 (20)~(22)에 치환하여 주면 간단한 분자의 각 원자궤도함수 쌍에 대한 쌍극자모멘트행렬요소를 계산할 수 있다.

본 연구에서는 방정식 (7)~(9)와 (20)~(22)를 사용하여 간단한 분자의 쌍극자모멘트를 계산하였으며 계산결과를 Table 1에 나타내었다.

3. 핵간 거리에 따른 쌍극자모멘트의 변화

암모니아 분자에 있어서 x 및 y 축 좌표를 고정시키고 z 축 좌표를 0.361 Å에서 0.521 Å까지 변화시켜서 얻은 가상적인 암모니아 분자에 대한 extended Hückel 계산을 하여 이 분자에 대한 SCF extended Hückel 파동함수를 얻었으며

Table 1. The calculated dipole moments for simple molecules (μ_z).

Molecule	This work	Previous work	Experimental value
NH ₃	1.483	2.00 ²²	1.47
HF	1.42	0.919, 0.865 ²³ 1.44, 1.40 ²⁴	1.73
HCHO	2.184	1.1 ³⁰ , 0.983 ²⁵	2.30
HCN	2.30	2.11 ²⁶	2.95
PO	0.95	0.70 ²⁷	
PO ⁻	3.41	1.50 ²⁹	
H ₂ O	2.01	1.51 ²⁸	1.87

The principal axis is chosen as the z axis (unit: D).

Table 2. The dependence of μ_z on the internuclear distance (N-H) in the ammonia molecule.

Distance (Å)	0.381	0.381	0.381	0.361	0.401
μ_z (D)	1.484 ^a	1.95 ^b	1.591 ^c	1.519	1.517
Distance (Å)	0.441	0.481	0.501	0.511	0.521
μ_z (D)	1.319	1.269	1.100	1.060	1.143

^aThe calculated dipole moments using the SCF wave functions of Palke and Lipscomb (this work)

^bThe calculated dipole moments using the wave function of Kaplan

^cSCF extended Hückel wave function (this work)

이 파동함수를 이용하여 이 가상적인 분자의 쌍극자모멘트를 계산하여 Table 2에 나타내었다.

결합축을 z 축으로 택한 z 축상에 위치하고 있는 CO분자에 대하여 산소의 위치를 고정시키고 탄소의 z 좌표를 1.10 Å에서부터 1.40 Å까지 변화시키면서 연분 계산을 하였으며 다음의 영년 방정식을 풀어 이 가상적인 분자의 minimum basis sets 파동함수를 얻었다.

$$|H_{\mu\nu} - ES_{\mu\nu}| = 0 \quad (26)$$

위식의 diagonal 항은 Sahni의 SCF Hamilton 매트릭스³¹로 부터 취하였으며 off-diagonal 항은 Wolfsberg 및 Helmholtz 방정식³²을 사용하여 계산하였다.

$$H_{\mu\nu} = 1.75 \left[\frac{H_{\mu\mu} + H_{\nu\nu}}{2} \right] S_{\mu\nu} \quad (27)$$

바닥상태의 CO분자에 대하여 식 (27)에 의하여 산소 및 탄소 원자의 1s 궤도함수와 다른 minimum basis sets 궤도함수 사이의 off-diagonal Hamilton 매트릭스를 계산하여 식 (26)에 넣어주고 영년방정식을 풀어 바닥상태의 CO 분자에 대한 minimum basis sets 파동함수를 얻었다. 바닥상태를 포함하는 가상적인 CO 분자의 minimum basis sets 파동함수를 사용하여 이 분자의 쌍극자모멘트를 계산하여 Table 3에 기술하였다.

4. 결과 및 고찰

4.1 쌍극자 모멘트의 계산.

NH₃분자. Palke 및 Lipscomb²⁸의 SCF 파동함수를 NH₃분자에 대한 z 축 방향의 쌍극자모멘트를 계산하는데 사용하였으며 z 축을 주축 그리고 질소원자를 기준점으로 택하였다. 바닥상태 NH₃ 분자의 N-H 결합길이는 1.0142 Å 임이 보고되었다. Table 1에 나타난 것처럼 본 연구에서 계산한 NH₃ 분자의 쌍극자모멘트의 값이 이미 보고된 계산값보다 실험치에 가깝다.

HF분자. Ransil의 SCF 파동함수²⁶를 HF 분자의 쌍극자모멘트를 계산하는데 사용하였으며 수소원자를 기준점으로 택하였다. 바닥상태 HF 분자의 H-F 결합길이는 0.9171 Å 임이 보고되

Table 3. The dipole moments for the hypothetical carbon monoxide molecule.

Distance (Å)	1.10	1.12	1.14	1.16	1.1616*
μ_z (D)	1.25	0.263	0.103	0.170	0.119
Distance (Å)	1.20	1.30	0.40		
μ_z (D)	0.068	0.310	0.476		

*The ground state for the carbon monoxide molecule.

었다. 본 연구에서 바닥상태의 HF 분자에 대한 쌍극자모멘트의 계산값이 best basis sets 값 1.44와 1.40D에 가깝지만 실험치 보다는 작다.

PO 분자. Lipscomb의 SCF 파동함수²³를 사용하여 P-O 결합길이가 1.4489 Å인 바닥상태의 분자에 대한 쌍극자모멘트를 계산하였으며 질량중심을 기준으로 택하였다.

열린전자껍질의 전자배치 (open shell electron configuration)를 하고있는 PO 분자에 대한 쌍극자모멘트의 계산치 0.95D는 Lipscomb의 계산값 0.70D보다 약간 크다. PO 분자에 대한 쌍극자모멘트의 실험치는 보고되지 않았다.

PO⁻이온. Lipscomb의 SCF 파동함수를 사용하고 질량중심을 기준으로 택하여 가상적인 PO⁻이온의 쌍극자모멘트를 계산하였다. 열린 껍질전자배치를 하고있는 PO⁻의 바닥상태는 3²T⁻ term으로 나타낼 수 있음이 보고되었다²⁹. 바닥상태의 PO⁻에 대하여 계산한 값인 3.41D는 Lipscomb의 값 1.50D보다 크며 이러한 차이의 원인은 본계산에서는 Lipscomb의 값²⁹과 다른 핵간거리 1.523 Å을 사용했을 뿐 아니라 3d 궤도함수의 Slater 상수로서 최적값 1.10²⁹ 대신 1.4를 사용했기 때문이 아닌가 생각된다. PO⁻에 대한 쌍극자모멘트의 실험치는 보고되지 않았다.

H₂O 분자. Ellison과 Shull의 파동함수를 사용하여 산소원자가 좌표의 원점에 그리고 결합각 105°를 가진 두 수소원자가 YZ 평면에 위치한 H₂O 분자의 쌍극자모멘트를 계산하였다. 이때 z축을 주축으로 택하였다. 물 분자에 대하여 계산한 z축 방향의 쌍극자모멘트는 2.01D이었고 이 값은 실험치 1.87D보다 크지만 Shull의 계산치 1.51D보다 실험치에 가까운 값이다. Shull의 값과 본 연구의 계산값 사이의 차는 쌍

극자모멘트행렬요소를 계산하는 방법이 다르기 때문이라고 생각한다.

HCHO 분자. 이 분자는 minimum basis sets LCAO SCF MO 파동함수³²를 사용하고 Forster와 Boys³²의 평형구조를 택하여 쌍극자모멘트를 계산하였다. 탄소원자를 기준으로 택하였을 때 계산한 쌍극자모멘트의 값 2.184D는 Forster 및 Boys의 계산값보다 실험치 2.30D에 가깝다.

CO 분자. 이미 설명한 것처럼 Sahni³¹의 SCF Hamilton 매트릭스를 사용하고 변분 계산하여 얻은 minimum basis sets 파동함수를 써서 C-O 결합길이가 1.1616 Å인 바닥상태 CO 분자의 쌍극자모멘트를 계산하였다. 질량중심을 기준으로 택하였을 때 계산한 값은 0.119D였다. Sahni의 SCF 파동함수를 사용하고 질량중심을 기준으로 택하여 계산한 쌍극자모멘트의 값은 0.562D였다. 본 연구에서 바닥상태의 CO 분자에 대하여 계산한 쌍극자모멘트 0.119D는 실험치 0.118D와 일치하며 Sahni의 SCF 파동함수를 사용하였을 때 얻은 값 0.562D도 Sahni의 계산값 1.001D³¹보다 실험치에 가깝다. CO 분자의 쌍극자모멘트를 계산하는데 사용한 쌍극자모멘트의 행렬요소 및 overlap 매트릭스는 Table 4에 나타내었다. 그러나 Ransil의 SCF 파동함수²⁶ 및 Best LCAO MO 를 사용하고 역시 질량중심을 기준으로 택하여 쌍극자모멘트를 계산했을 때 Table 5에 나타난 것처럼 쌍극자모멘트의 부호가 바뀌었을 뿐만 아니라 실험치에서 크게 벗어난 값을 얻었다. Ransil의 SCF 파동함수 및 Best LCAO MO를 사용하여 계산한 쌍극자모멘트의 값은 보도되지 않았다.

그밖에 CO⁺이온의 쌍극자모멘트를 Sahni의 SCF³⁵ 파동함수를 사용하고 질량중심을 기준으로 택하여 계산하였으며 그 값을 Table 5에 나타내었다.

4.2 쌍극자 모멘트의 핵간 거리의 영향

Table 2에 나타난 것처럼 z축 방향의 핵간 거리가 변함에 따라 암모니아 분자의 쌍극자모멘트의 계산치가 예민하게 변하며 쌍극자모멘트의 극소치가 0.511 Å에서 나타났다. 뿐만 아니라

Table 4(a). The dipole moment matrix elements for CO molecule along the z axis. The principal axis is chosen along the z axis.

	$1s_0$	$2s_0$	$2p_{z0}$	$2p_{x0}$	$1s_c$	$2s_c$	$2p_{zc}$	$2p_{xc}$
$1s_0$	0	0	0.0540	0	0.0001	0.0034	-0.0572	0
$2s_0$		0	0.6345	0	0.0840	0.3233	-0.2141	0
$2p_{z0}$			0	0	0.1423	0.5182	-0.3963	0
$2p_{x0}$				0	0	0	0	0.2061
$1s_c$					2.195	0.4840	0.0695	0
$2s_c$						2.195	0.8882	0
$2p_{zc}$							2.195	0
$2p_{xc}$								2.195

Oxygen atom is taken as the reference point.

Table 4(b). The overlap matrix for CO molecule.

	$1s_0$	$2s_0$	$2p_{z0}$	$2p_{x0}$	$1s_c$	$2s_c$	$2p_{zc}$	$2p_{xc}$
$1s_0$	1	0.2335	0	0	0.0001	0.0478	-0.0827	0
$2s_0$		1	0	0	0.0458	0.4502	-0.4854	0
$2p_{z0}$			1	0	-0.0793	0.1863	-0.3018	0
$2p_{x0}$				1	0	0	0	0.2407
$1s_c$					1	0.2205	0	0
$2s_c$						1	0	0
$2p_{zc}$							1	0
$2p_{xc}$								1

Oxygen atom is taken as the reference point.

Table 5. The calculated dipole moment for CO and CO^+ molecule. Oxygen atom is taken as the reference point.

Molecule	This work	Previous work	Experimental value
CO^a	0.119		0.118
CO^b	0.562	1.001 ¹⁰	0.118
CO^c	-3.671	-0.274 ^b	0.118
CO^d	-2.561	-0.153 ^f	0.118
CO^{+e}	-8.519		
CO^{+f}	-7.475	-3.467 ^g -3.320 ^h	
CO^{+g}	-5.463		

^a Variation wave function of this work.

^b Sahni SCF wave function.³¹

^c Ransil SCF wave function.²⁶

^d Best LCAO MO for $\text{CO}(X^1\Sigma^+)$ state.³⁴

^e Minimum basis sets SCF wave function³⁵ for $\text{CO}^+(B^2\Sigma^+)$.

^f Minimum basis sets SCF wave function³⁵ for $\text{CO}^+(X^2\Sigma^+)$.

^g Minimum basis sets SCF wave function for CO^+

($A^2\Pi$).

^h Two term Gaussian expansion of Slater type polarization orbitals.³⁷

ⁱ Gaussian basis sets consisting of the double zeta sets augmented by 3d polarization orbitals.³⁶

^j Double zeta basis.³⁶

^k Double zeta + polarization basis.³⁶

질소의 z 축 좌표가 0.381 Å에서 0.511 Å으로 변함에 따라 μ_z 값이 감소 하였으며 0.521 Å로 커지면 μ_z 가 다시 증가 하였다. 그러나 z 축 좌표가 0.361 Å 일때 μ_z 의 값이 다시 감소하였다. 쌍극자모멘트는 쌍극자모멘트의 핵분과 전자분의 합이며¹⁴ 핵간 거리가 변함에 따라 쌍극자모멘트의 값 변화는 핵분과 전자분의 상대적 변화 크기에 의하여 결정된다.

$$\mu_x = \mu_e + \mu_N \quad (28)$$

여기에서

Table 6. The dependence of the dipole moment matrix elements on R .

$\langle \phi_i z \phi_j \rangle$	R (Internuclear distance between C and O atoms.)					
	0.30	0.50	0.70	1.00	1.20	1.50
$\langle 1s_0 z 1s_0 \rangle$	0.04814	0.01348	0.00262	0.00016	0.00002	0
$\langle 2s_0 z 1s_0 \rangle$	0.17372	0.21420	0.19271	0.11993	0.07696	0.03512
$\langle 2p_{z0} z 1s_0 \rangle$	0.19483	0.33830	0.31433	0.20069	0.12999	0.05982
$\langle 2s_0 z 2s_0 \rangle$	0.18043	0.27300	0.33000	0.34424	0.31623	0.24601
$\langle 2p_{z0} z 2s_0 \rangle$	0.67839	0.69490	0.64266	0.57395	0.50348	0.37946
$\langle 2p_{z0} z 2p_{z0} \rangle$	0.06835	-0.00940	-0.15116	-0.34210	-0.40216	-0.39122
$\langle 1s_0 z 2p_{z0} \rangle$	0.00957	-0.00359	-0.00662	-0.00712	-0.00532	-0.00300
$\langle 2s_0 z 2p_{z0} \rangle$	0.53999	0.32603	0.10144	-0.14446	-0.22462	-0.24511
$\langle 1s_0 z 2s_0 \rangle$	0.00343	0.02124	0.02641	0.02075	0.01512	0.00839
$\langle 2p_{z0} z 2p_{z0} \rangle$	0.19524	0.26646	0.28420	0.24332	0.19685	0.12835

$$\mu_e = +4.802 \sum_i \sum_j \sum_k 2 \langle \phi_i | z | \phi_j \rangle \cdot 0.5292$$

$$\mu_N = -4.802 \sum_k n_k Z_k \cdot 0.5292$$

이다. 쌍극자모멘트의 전자분은 원자궤도함수의 쌍극자모멘트행렬요소의 값에 달렸으며 핵간거리가 변함에 따라 쌍극자모멘트행렬요소의 값이 변하는 양상이 σ 형궤도함수와 π 형궤도함수에 대하여 다르다(Table 6 참조).

그러나 쌍극자모멘트의 핵분은 핵간 거리가 증가함에 따라 증가한다. CO 분자에 대하여 핵간 거리가 변함에 따라 전체 분자 에너지의 변화에 대한 면밀한 고찰이 Sahni³⁵ 등에 의하여 행하여졌다. Table 3에 나타난 것처럼 가상적인 CO 분자에 대하여 계산한 쌍극자모멘트의 값은 C-O 핵간 거리가 1.20 Å 일때 극소값을 가지며 핵간거리가 증가함에 따라 증가하였다. 이와 같은 현상은 extended basis sets를 사용하여 계산한 쌍극자모멘트의 값에도 나타나 핵간거리 1.1282 Å에서 CO의 쌍극자모멘트가 -0.274D 이었으며 1.2092 Å일때 -0.707D 이었다.

결론

Spherical harmonics의 전개방법에 의하여 쌍극자모멘트의 행렬요소를 계산하고 쌍극자모멘트행렬요소를 모두 계산해 주는 방법을 사용하여 쌍극자모멘트를 계산 했을때 같은 basis sets 파동함수에 대하여 다른 방법에서 얻은 쌍극자모멘트의 계산값보다 실험치에 가까웠다.

감사

본 연구의 일부는 호주 University of New South Wales 물리화학과에서 행하여졌으며 본 연구를 지도하여 주신 R. M. Golding교수에게 감사하는 바이다. 본 논문의 수정을 위하여 H. P. 9830 A Computer를 사용케한 국립지리원 당국에 또한 감사한다.

REFERENCE

1. A. D. Buckingham, "Phys. Chem.", Vol. IV, Academic press, 351, 1970
2. A. M. Karo and A. R. Ollson, *J. Chem. Phys.*, **30**, 1380 (1959).
3. W. C. Hamilton, *J. Chem. Phys.*, **26**, 345 (1957).
4. A. M. Karo and L. C. Allen, *J. Chem. Phys.*, **31**, 968 (1959).
5. E. Gey, *Theoret. Chim. Act.*, **5**, 187 (1966).
6. Reference (1) P.352 Fig.1.
7. A. Schweig, *Z. Naturforsch.*, **22A**, 724 (1961).
8. J. M. Sichel and M. A. Whitehead, *Theoret. Chim. Act. (Berlin)*, 254 (1968).
9. J. A. Pople and G. A. Segal, *J. Chem. Phys.*, **44**, 3288 (1966).
10. S. P. McGlynn, et. al., "Introduction to Applied Quantum Chemistry", P.324, Holt, 1972.
11. J. A. Pople and O. L. Bereridge, "Approximate-Molecular Orbital Theory", P.87, McGraw-Hill,

- 1970.
12. R. S. Mulliken, *J. Chem. Phys.*, **23**, 1833 (1955).
13. A. M. Karo, *J. Chem. Phys.*, **30**, 1232 (1959).
14. F. L. Pillar, "Elementary Quantum Chem.", P. 563, McGraw-Hill, 1968.
15. R. N. Dixon, *Molecular Phys.*, **12**, 83 (1967).
16. J. A. Pople, *et. al.*, *J. Chem. Phys.*, **43**, 912 (1965).
17. K. Jug, *Theoret. Chim. Act. (Berlin)*, **31**, 63 (1973).
18. K. Jug, *Theoret. Chim. Act. (Berlin)*, **39**, 301 (1975).
19. R. F. W. Bafer and W. H. Hanneker, *J. Amer. Chem. Soc.*, **88**, 280 (1966).
20. R. L. Matcha and S. C. King Jr., *J. Amer. Chem. Soc.*, **98**, 3420 (1976).
21. R. L. Matcha and S. C. King Jr., *J. Amer. Chem. Soc.*, **98**, 3415 (1976).
22. S. Ahn, *J. Korean Chem. Soc.* in press
23. S. Ahn, *J. Korean Chem. Soc.* in press
24. H. Kaplan, *J. Chem. Phys.*, **26**, 1074 (1957).
25. S. Drago and B. J. Ransil, *J. Chem. Phys.*, **37**, 1127 (1962).
26. B. J. Ransil, *Rev. Mod. Phys.*, **32**, 245 (1960).
27. M. D. Newton and W. E. Palke, *J. Chem. Phys.*, **45**, 2329 (1966).
28. W. E. Palke and W. N. Lipscomb, *J. Amer. Chem. Soc.*, **88**, 3384 (1966).
29. D. B. Boyd and W. N. Lipscomb, *J. Chem. Phys.*, **46**, 910 (1966).
30. F. O. Ellison and H. Shull, *J. Chem. Phys.*, **21**, 1420 (1953).
31. C. Sahni, *Trans Faraday Soc.*, **49**, 1246 (1953).
32. J. M. Foster and S. F. Boys, *Rev. Modern Phys.*, **32**, 303 (1960).
33. M. Wolfsberg and L. Helmholz, *J. Chem. Phys.*, **20**, 837 (1952).
34. R. C. Sahni, C. D. Sahni, C. D. Buddle and B. C. Sawhney, *Trans. Faraday Soc.*, **62**, 1993 (1966).
35. R. C. Sahni and B. C. Sawhney, *Trans Faraday Soc.*, **63**, 1 (1967).
36. P. R. Certain, *J. Chem. Phys.*, **58**, 5837 (1973).
37. W. Huo, *J. Chem. Phys.*, **43**, 624 (1965).