

## EDISON 양자화학 솔버를 이용하여 2-C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>Br 의 ZEKE/MATI 스펙트럼 이해하기

박정빈, 황지예

서울특별시 마포구 백범로 35 (신수동) 서강대학교, 화학과, 121-742

**초록** : 분자의 진동(특히, 뒤틀림 운동)은 분자의 반응성과 동역학적 특성을 결정하는 중요한 요인이다. 특히, 분자내 메틸기의 뒤틀림 운동은 매우 흔히 관찰되지만, 이 운동을 분광학 실험으로 관찰하고 이론적으로 설명하는 것은 여전히 어려운 과제이다. 여러 양자화학 소프트웨어가 상용화되어 있지만, 뒤틀림 운동과 같은 주기적인 퍼텐셜 에너지를 갖는 운동을 기술하기 위해서는 뒤틀림 운동을 위한 양자화학 솔버가 필요하다. 따라서, 우리는 EDISON의 양자화학 솔버(1차원 슈레딩거 방정식(LagChem), 작은 유기 분자의 분광 스펙트럼 분석을 위한 양자 소프트웨어(SGU-QASSO))들을 이용하여 2-C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>Br의 ZEKE/MATI (J.Chem.Phys.119,12351(2003),Zero kinetic energy/mass-analyzed threshold ionization)스펙트럼을 이해하고 해석해보았다. 2-C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>Br 분자는 메틸기의 강한 뒤틀림 운동을 관찰 할 수 있는 비교적 간단한 분자이기 때문에 뒤틀림 운동 분석을 위한 실험대상으로 적절하다(J.Chem.Phys.119,12352(2003)). 2-C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>Br 분자의ZEKE/MATI스펙트럼의 결과는 EDISON양자화학 솔버를 통해 성공적으로 재현되었다. 각 진동 전이의 진동수와 세기는 실험 결과와 일치했으며, 진동 상태에 따른 파동 함수도 구할수 있었다. 이를 바탕으로 thietane 분자와 같은 고리분자의 ring-puckering운동에 대해 이해하려 한다.

**핵심어**: 뒤틀림 운동, ZEKE/MATI 스펙트럼, 진동 전이, 슈레딩거 식

### 서론

분자의 진동 운동은 분자의 반응성과 동역학적 특성에 큰 영향을 준다. 그 중에서도 분자 내에 회전체로써 존재하는 메틸기의 뒤틀림 운동은 분자의 진동 에너지 재분포(IVR:Intramolecular energy vibrational redistribution)속도를 빠르게 함으로써 단분자 반응과 분자 내 반응의 속도를 결정한다<sup>1-3</sup>. 그렇기 때문에 메틸기 회전체가 있는 분자의 반응 메커니즘을 이해하기 위해서는 메틸기의 뒤틀림 운동을 분광학 실험으로 관찰하고, 그 실험 결과를 이론적으로 이해하는 것이 중요하다.

분자의 반응은 바닥상태에서만 일어나는 것이 아니고 분자가 여러 반응 중간체를 거쳐 일어나기

때문에 분자의 반응 메커니즘을 명확하게 이해하기 위해서는 들뜬 상태에서의 분자에 대한 정보를 얻는 것이 중요하다<sup>8</sup>. 따라서 바닥 상태의 뒤틀림 운동 뿐만 아니라 들뜬 상태의 뒤틀림 운동을 기술 할 수 있는 분광학 실험 방법들이 개발되었다<sup>9-11</sup>. 대표적인 방법이 ZEKE/MATI 분광법<sup>1</sup>이며 이 분광법은 중성 상태(바닥 상태)에서 양이온 분자(들뜬 상태)로의 전이에 대한 정보를 준다. ZEKE/MATI 분광법을 통해 분자의 정확한 이온화 에너지 값을 알 수 있고 광이온화로 인해 생성된 양이온 분자의 진동 스펙트럼을 얻을 수 있다<sup>1</sup>. 따라서, ZEKE/MATI 분광법을 이용하여 얻은 스펙트럼을 분석하면 바닥상태(바닥상태)에서 들뜬상태(양이온상태)로의 진동 전이에 대한 정보를 알 수 있고 양이온의 분자구조 또한 설명할 수 있게 된다.

# EDISON 계산화학 경진대회

현재 여러 양자화학 소프트웨어가 이러한 분광 스펙트럼을 이론적으로 해석하는데 사용하고 있지만, 뒤틀림 운동과 같은 주기적인 퍼텐셜 에너지를 갖는 운동을 완벽히 기술하기에는 어려움이 있다<sup>1</sup>. 특히, 낮은 진동수를 갖는 진동 운동을 설명하기 위해서는 기존의 솔버와는 다른 양자화학 솔버가 필요하다.

우리는 EDISON의 양자 소프트웨어를 이용하여 유기 분자의 ZEKE/MATI 스펙트럼을 해석해 보았다. 우선, 메틸기의 강한 뒤틀림 운동을 관찰할 수 있고, 회전체로써 모델링하기 쉬운 비교적 간단한 유기 분자인 2-C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>Br 분자의 ZEKE/MATI 스펙트럼을 분석하였다<sup>1</sup>. 그 결과, EDISON의 양자 소프트웨어가 ZEKE/MATI 분광 실험 결과를 성공적으로 재현했다. 바닥상태(중성상태)에서 들뜬 상태(양이온 상태)로의 진동전이 진동수와 세기가 분광 실험결과와 일치했으며, 진동 상태에 따른 파동함수도 구할 수 있었다.

## 이론 및 계산방법

### 1) 2-C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>Br 분자내 메틸기 모델링, 해밀토니안 연산자 설정

서론에서 언급한 것과 같이 2-C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>Br의 뒤틀림 운동을 이론적으로 해석하기 위해 간단하게 모델링했다. 메틸기를 강체 회전체로 모델링 하고, 메틸기의 뒤틀림 운동과 다른 진동 운동과의 짝지음 효과를 무시하였다<sup>4</sup>. 또한 분자를 과냉각 팽창시켜 전체 분자의 회전 운동을 무시했기 때문에 메틸기의 뒤틀림 운동과 분자 전체의 회전 운동의 짝지음 효과 또한 무시된다<sup>4</sup>. 메틸기의 뒤틀림 운동으로 인한 퍼텐셜 에너지는 각도( $\phi$ )에 따라 주기성( $2\pi/3$ )을 갖으며 다음과 같이 나타낼 수 있다 (식(1)).

$$V(\phi) = \frac{V_3}{2} [1 - \cos(3\phi)] \quad (1)$$

여기서  $V_3$  퍼텐셜 에너지 장벽의 크기로서 실험을 통해 얻은 값을 사용할 것이다. 바닥상태(중성상태)와 들뜬 상태(양이온 상태)에서의  $V_3$  는 각각  $928.7\text{cm}^{-1}$ ,  $80.0\text{cm}^{-1}$ 이다. 또한, 해밀토니안 연산자를 정의할 수 있다 (식(2)).

$$H = -B \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} + V(\phi) \quad (2)$$

메틸기 회전체의 내부 회전 상수 (B)의 실험값은 각각  $5.58\text{cm}^{-1}$ ,  $5.13\text{cm}^{-1}$ 이다<sup>4</sup>.

### 2) 양자 계산 방법

본 연구는 다음과 같은 방법으로 진동 준위의 에너지값을 구하고, 각 준위에 해당하는 파동함수를 구할 것이다. 단계마다의 자세한 설명은 3)부터 하도록 하겠다.

- i) N 개의 바탕함수( $\Phi$ )를 설정한다.
- ii) 해밀토니안 연산자에 바탕 함수( $\Phi$ ) 연산시키고 적분 변수 범위에 따라 적분한다(식(3)).

$$\int \Phi_m^* H \Phi_n dx = \int \left[ \Phi_m^* \left( -\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{\partial^2 \Phi_n}{\partial x^2} \right) + \Phi_m^* V(x) \Phi_n \right] dx \quad (3)$$

- iii) 식(3)의 적분값을 각각 행렬의 성분으로 하여 NxN 해밀토니안 행렬을 만든다. 해밀토니안 행렬(H)을 대각화하여 고윳값과 고유 벡터를 구한다. 이때, 고윳값은 에너지가 되고 고유 벡터와 바탕함수의 곱으로 파동함수( $\Psi$ )를 구한다.

### 3) 바탕 집합 설정, 변분원리, 슈레딩거 식 풀기

바탕 집합으로는 두 가지를 이용하였다. 첫번째로 삼각함수를, 두번째로는 조화 퍼텐셜의 해를 바탕집합으로 하여 슈레딩거 식을 풀었다. 슈레딩거 식을 푸는 방법으로 '변분원리'를 이용하였다. 변분원리란 '임의의 파동함수( $\Psi_{trial}$ )를 사용하여 계산한 에너지 값은 실제 에너지 값( $E_0$ )보다 항상 크다.'는 원리이다<sup>5-6</sup>.

$$E = \frac{\int \Psi_{trial}^* H \Psi_{trial} d\tau}{\int \Psi_{trial}^* \Psi_{trial} d\tau} = \frac{\langle \Psi_{trial} | H | \Psi_{trial} \rangle}{\langle \Psi_{trial} | \Psi_{trial} \rangle}$$

모든 시험 파동함수( $\Psi_{trial}$ )에 대해서,  $E \geq E_0$ 이다.

이 때, 임의로 설정한 파동함수( $\Psi_{trial}$ )를 시험 파동함수라고 한다. 시험 파동함수는 바탕집합의 선형 조합으로 표현이 되는데, 선형 결합의 방식을 바꾸면서 가장 낮은 에너지를 가지는 파동함수를 구할 수 있다. 즉, 바탕 집합의 결합 계수를 조절하면서 실제 에너지에 가까운 최저의 에너지를

구할 수 있다. 이번 연구에서는 변분 원리를 이용하는 것과 슈레딩거 식을 푸는 것이 같은 과정이라는 점을 이용하여 에너지(고윳값)과 파동 함수(고유 벡터)를 구했다. 이번 연구에서는 직교하는 함수를 바탕 집합으로 사용할 것이므로 겹침 적분 함수(S)가 델타 함수 일 때, 즉 서로 직교하는 바탕 집합을 이용한 변분 원리를 이용하는 과정을 보이도록 하겠다<sup>6</sup>

시험 파동함수 ( $\Psi_{trial}$ )를 바탕 집합( $\Phi_i$ )의 선형 조합으로 나타낸다. (식 (5))

$$\Psi_{trial} = \sum_i c_i \Phi_i \quad (5)$$

$$E = \frac{\int \Psi_{trial}^* H \Psi_{trial} d\tau}{\int \Psi_{trial}^* \Psi_{trial} d\tau} = \frac{\sum_{i,j} c_i^* c_j \int \Psi_{trial}^* H \Psi_{trial} d\tau}{\sum_{i,j} c_i^* c_j \int \Psi_{trial}^* \Psi_{trial} d\tau} = \frac{\sum_{i,j} c_i^* c_j H_{ij}}{\sum_{i,j} c_i^* c_j S_{ij}} \quad (6)$$

시험 파동함수로 계산한 에너지(식(6)) 중 가장 작은 값의 에너지를 구하기 위해서는 식(7)를 만족해야 한다. 이는 계수(c)에 따라 에너지 값이 달라지는데  $c_i$ 로 편미분을 했을 때 0 이 되는 조건을 만족해야 함을 뜻한다.

$$\begin{aligned} \delta E &= \frac{\sum_{i,j} \delta c_i^* c_j H_{ij}}{\sum_{i,j} c_i^* c_j S_{ij}} - \frac{\left( \sum_{i,j} \delta c_i^* c_j H_{ij} \right) \left( \sum_{i,j} c_i^* c_j H_{ij} \right)}{\left( \sum_{i,j} c_i^* c_j S_{ij} \right)^2} \\ &= \frac{\sum_{i,j} \delta c_i^* c_j (H_{ij} - E S_{ij})}{\sum_{i,j} c_i^* c_j S_{ij}} = 0 \end{aligned} \quad (7)$$

식 (7)을 정리하면 식(8)을 만족하게 되고 결과적으로 식(9)를 만족해야 한다.

$$\frac{\delta E}{\delta c_i^*} = \frac{\sum_{i,j} c_j (H_{ij} - E S_{ij})}{\sum_{i,j} c_i^* c_j S_{ij}} = 0 \quad (8)$$

$$\sum_j c_j (H_{ij} - E S_{ij}) = 0 \quad (9)$$

식(9)을 만족하면서 해밀토니안 연산자가 해를 갖기 위해서는 영년 행렬식(secular determinant)이 0 이 되어야 한다(식(10)).

$$\det |H_{ij} - E S_{ij}| = 0 \quad (10)$$

이때  $S_{ij}$ 는 델타 함수이므로 식 (10)를 통해 에너지를 계산하는 것은 해밀토니안 행렬을 대각화하여 에너지(고윳값)을 구하는 과정과 같다. 변분 원리를 이용하여 최저의 에너지를 대각화된 해밀토니안 행렬의 고윳값은 주어진 바탕 집합들의 선형 조합 중에서 얻을 수 있는 가장 낮은 에너지이며 이 에너지는 실제 에너지에 가장 가까운 에너지이다. 또한 바탕 함수의 개수를 늘림으로써 복잡한 파동 함수의 모양을 나타낼 수 있고 실제 에너지에 가까운 에너지를 구할 수 있다.

4)바탕 집합 설정

본 연구에서는 바탕 집합으로 삼각함수와 조화 진동자의 해 함수를 사용했다.

①삼각함수:

총 N 개의 바탕 집합( $\Phi$ )의 반은  $\sin(mx)$ , 나머지 반은  $\cos(mx)$ 로 지정했다. (m은 1~N/2 사이의 정수)

$$\begin{pmatrix} \Phi_1 \\ \Phi_2 \\ \vdots \\ \Phi_{2/N} \\ \Phi_{2/N+1} \\ \vdots \\ \Phi_N \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \sin x \\ \sin x \\ \vdots \\ \sin x \\ \cos x \\ \cos 2x \\ \vdots \\ \cos mx \end{pmatrix}$$

②조화 진동자의 해:

조화 진동자의 해는 다항식( $H_v$ )과 가우시안 함수( $e^{-y^2/2}$ )의 곱으로 나타낼수 있다.  $N_v$ 는 정규화 상수이다<sup>5</sup>.(식(11))

$$\psi_v(x) = N_v H_v(y) e^{-y^2/2}, \quad y = \frac{x}{\alpha}, \quad \alpha = \left( \frac{\hbar^2}{mk_f} \right)^{1/4} \quad (11)$$

<표 1<sup>5</sup>. 에너지 준위(v)에 따른 에르미트 다항식>

v	H(y)
0	1
1	2y
2	4y <sup>2</sup> - 2
3	8y <sup>3</sup> - 12y
4	16y <sup>4</sup> - 48y <sup>2</sup> + 12
5	32y <sup>5</sup> - 160y <sup>3</sup> + 120y
6	64y <sup>6</sup> - 480y <sup>4</sup> + 720y <sup>2</sup> - 120
⋮	⋮

각 에너지 준위마다 에르미트 다항식은 식(12)을 만족해야 한다.

$$H_v'' - 2yH_v' + 2vH_v = 0 \quad (12)$$

미분 방정식 식(12)을 풀면 에르미트 다항식을 구성하는 계수(a<sub>n</sub>)를 점화식의 형태로 구할 수 있다(식(13)).

$$a_n = \frac{2(n-k)}{(n+2)(n+1)} a_{n+2} \quad (13)$$

(각 진동 준위에서 에르미트 다항식의 최고차항 계수는 2<sup>v</sup>다.)

이 점화식을 이용하여 v에 해당하는 에르미트 다항식을 구했고 그 다항식에 가우시안 함수를 곱함으로써 조화 진동자의 해를 구할 수 있었다.

이 퍼텐셜 함수(식(1))는 2/3 π마다 퍼텐셜 우물이 있는 주기 함수이다. -π ≤ ϕ ≤ π에서의 에너지와 파동 함수를 조화 진동자의 해를 이용하여 구해보도록 하겠다. 조화 진동자의 해를 사용하기 위해서는 α와 조화 진동 상수(k<sub>f</sub>)이

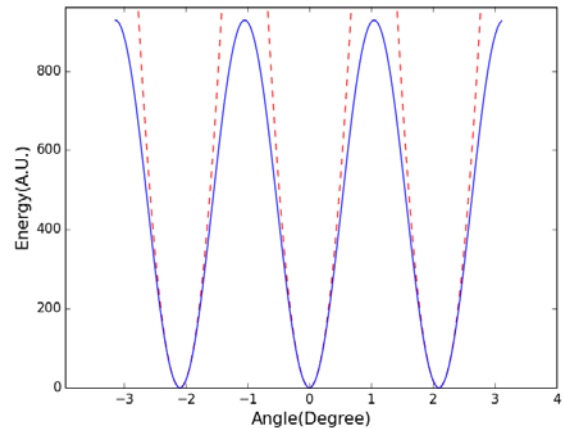
필요하다. 그렇기 때문에 조화 진동 근사를 통해 α와 진동 상수(k<sub>f</sub>)값을 구해보았다. 테일러 급수(식(14))를 이용하여 각 우물(ϕ = -2/3π, 0, 2/3π)에서의 퍼텐셜 에너지를 조화 진동 퍼텐셜로 근사했다.

$$V(x) = V(x_0) + \frac{V'(x_0)(x-x_0)}{1!} + \frac{V''(x_0)(x-x_0)^2}{2!} + \dots = \frac{V''(x_0)(x-x_0)^2}{2!}$$

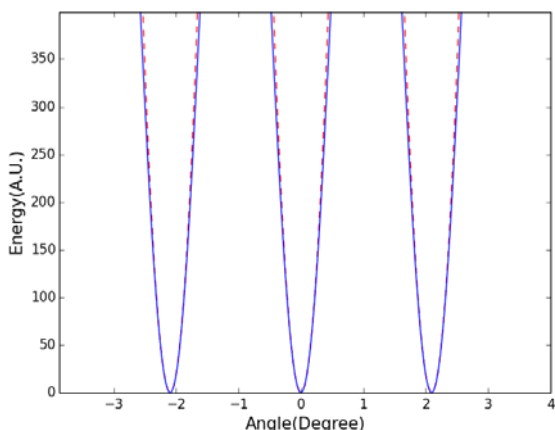
(14)

$$V(\phi) \approx \frac{V''(\phi_0)}{2} (\phi - \phi_0)^2 = \frac{1}{2} k_f (\phi - \phi_0)^2 \quad (15)$$

이때 ϕ<sub>0</sub> = -2/3π, 0, 2/3π이다. 그리하여 퍼텐셜 함수에서 세 개의 퍼텐셜 우물을 각각 이차 함수로 근사할 수 있다(그림 2-1, 2-2). 조화 진동 근사를 통해서 조화 진동 상수(k<sub>f</sub>)를 구했다(식(15)). 또한 ħ<sup>2</sup>/2μ의 값을 임의로 정하고 식(11)을 이용해 α값을 구하고, 조화 퍼텐셜의 해를 표현했다.



<그림 2-1. 파란 선 그래프는 2-C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>Br 분자의 뒤틀림 각도에 따른 퍼텐셜 에너지 함수이고, 빨간 점선 그래프는 조화 진동 퍼텐셜로 근사한 세개의 이차 함수이다.>



<그림 2-2. 그림 2 의 낮은 에너지 준위 영역을 확대한 모습이다.>

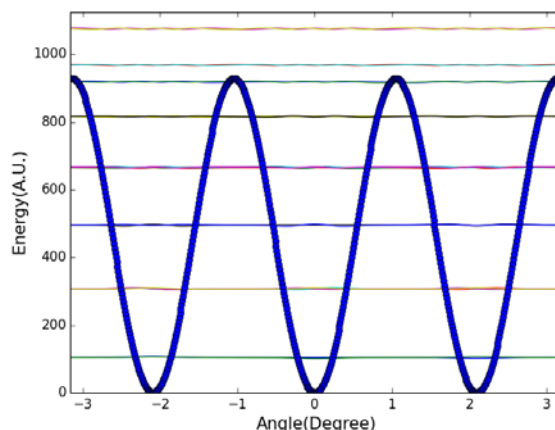
**결과 및 토의**

1) 2-C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>Br 뒤틀림 운동 스펙트럼 해석

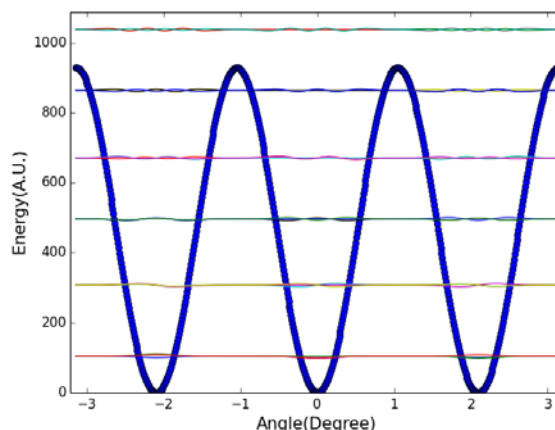
2-C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>Br 분자 내의 메틸기의 뒤틀림 운동은 퍼텐셜 에너지 장벽을 기준으로 아래의 에너지 준위에서는 진동 운동의 특성을, 위의 에너지 준위에서는 회전 운동의 특성을 갖는다<sup>1</sup>.

우선 바탕 집합으로 삼각함수를 사용한 경우와 조화 진동 퍼텐셜을 사용한 경우로 나누어 각각 중성 상태 분자와 양이온 상태 분자의 진동 준위에 따른 에너지를 계산하고 파동함수를 그려보았다.

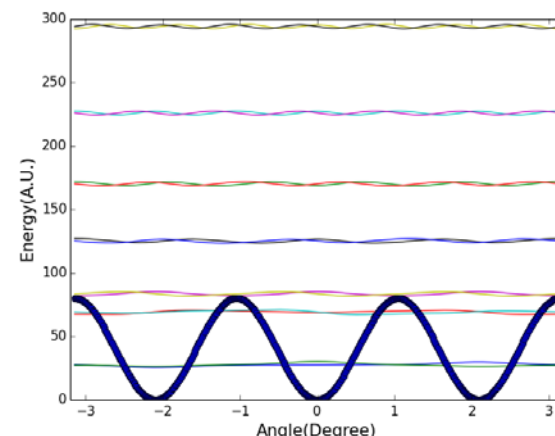
그 결과, 중성 상태 일 때 삼각함수를 사용한 경우와 조화 퍼텐셜의 해를 사용한 경우 에너지 값이 같게 나왔다<그림 3-1,3-2>. 반면 양이온 상태에서는 삼각함수를 사용한 경우와 조화 퍼텐셜의 해를 사용한 경우 에너지 값과 파동함수의 모양이 크게 달랐다(바탕 집합의 갯수는 동일)<그림 4-1,4-2>. 이는 조화 진동 근사가 2-C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>Br 분자내 메틸기의 뒤틀림 운동을 설명하기에 한계가 있기 때문이다. 즉, 2-C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>Br 분자내 메틸기의 뒤틀림 운동은 앞서 언급한 것과 같이 퍼텐셜 장벽 위의 에너지 영역에서는 진동 운동이 아닌 회전 운동의 특성을 갖는다. 따라서, 조화 진동자의 해로는 퍼텐셜 장벽 위의 영역에서 양자 계산하는데 효율적이지 못하며 특히 적은 바탕 집합의 수로는 더욱 그러하다. 그러므로 2-C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>Br 분자 내 메틸기의 뒤틀림 운동을 효과적으로 기술하기 위해서는 바탕 집합으로 삼각함수로 사용하는 것이 적합하다.



<그림 3-1. 중성 상태 진동 준위에 따른 에너지, 파동 함수. 바탕 집합으로 삼각함수 사용 >

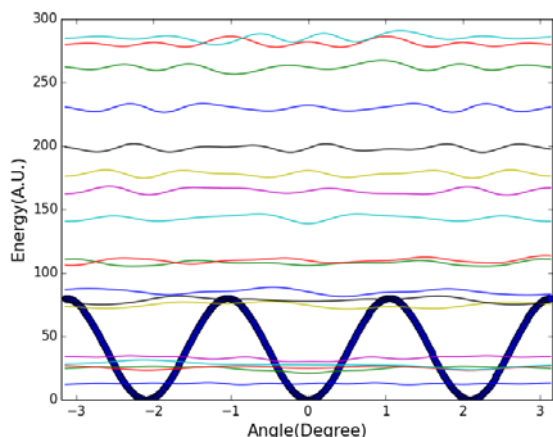


<그림 3-2. 중성 상태 진동 준위에 따른 에너지, 파동 함수, 바탕 집합으로 조화 진동자의 해 사용 >



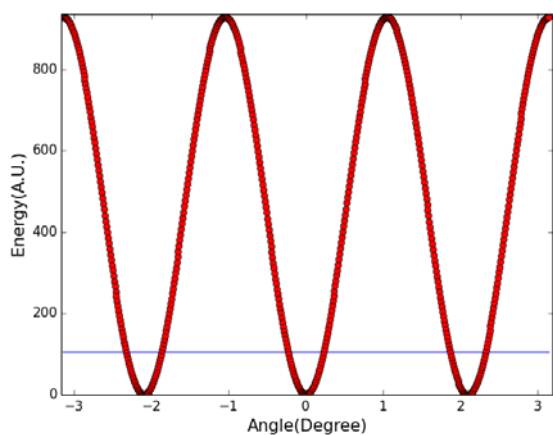
# EDISON 계산화학 경진대회

<그림 4-1. 양이온 상태 에너지 준위에 따른 에너지, 파동 함수. 바탕 집합으로 삼각함수 사용 >



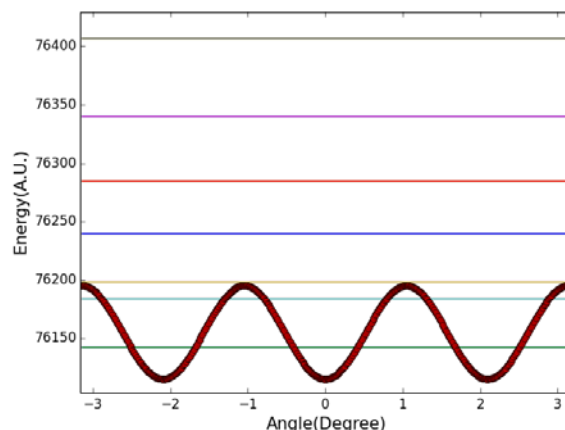
<그림 4-2. 양이온 상태 에너지 준위에 따른 에너지, 파동 함수. 바탕 집합으로 조화 진동자의 해 사용 >

그러므로 삼각 함수를 바탕 집합로 하여 ZEKE/MATI 스펙트럼을 분석하고자 한다. 2-C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>Br 분자의 중성 상태의 가장 낮은 진동 준위(v=0)(<그림 5>)에서 양이온 상태의 가장 낮은 진동 준위 (v=0)으로의 전이(0-0 띠) 에너지를 이온화 에너지의 값 (76115cm<sup>-1</sup>)으로 하였다. 그 다음 바닥상태에서의 가장 낮은 준위(v=0)(<그림 5>)에서 양이온의 진동 준위로의 전이 에너지를 구하고(<그림 6>), ZEKE/MATI 분광 스펙트럼의 결과와 비교하였다. 결과 비교는 1) 스펙트럼의 피크를 지정하는 것과 2) 그 피크의 크기를 비교하는 것으로 나누었다.(0-0 띠 전이의 피크의 위치와 전이의 세기를 기준으로 함)



<그림 5. 바닥 상태(중성 상태)에서의 퍼텐셜

에너지와 v=0 일때의 에너지>



<그림 6. 들뜬 상태(양이온 상태)에서의 퍼텐셜 에너지와 v=0~7 일때의 에너지 >

(1) ZEKE/MATI 스펙트럼의 전이 피크 지정.

양이온의 에너지준위에 따른 에너지 값은 <표 2>에 나온 것과 같다. 이때 준위마다 계산한 에너지(v)에서 v=0 에서의 에너지를 빼면 최저 진동 에너지에서부터 해당 진동 준위(v)까지의 에너지 간격을 알 수 있다. 계산 결과 나온 에너지의 단위는 cm<sup>-1</sup> 이므로 계산한 에너지 값은 분광 스펙트럼에 나타나는 진동수(cm<sup>-1</sup>)와 같은 값이다. 그러므로 ZEKE/MATI 분광스펙트럼의 피크에서 0-0 띠 전이 피크를 중심으로 각각 42 cm<sup>-1</sup>, 56 cm<sup>-1</sup>, 98 cm<sup>-1</sup>, 142 cm<sup>-1</sup>, 198 cm<sup>-1</sup>, 264 cm<sup>-1</sup> 떨어진 피크를 중성상태의 최저 진동 준위에서 양이온 상태의 해당하는 준위(v)로의 전이로 지정 할 수 있다. 계산 결과를 통해 피크를 지정한 결과와 ZEKE/MATI 분광스펙트럼의 결과 및 선행 논문 (J. Chem. Phys. .119,12351(2003))의 계산결과와 잘 맞음을 확인할 수 있었다.<표 3>

<표 2. 계산 결과 나온 양이온에서의 에너지 준위(v)에 따른 에너지 및 v=0 을 기준으로 한 에너지 간격>

v	에너지[cm <sup>-1</sup> ]	(에너지 - 에너지(v <sub>0</sub> )[cm <sup>-1</sup> ])
0	76142.544	0
1	76184.043	41.4990
2	76198.319	55.775
3	76240.03	97.486

4	76284.996	142.452
5	76340.798	198.254
6	76407.206	264.662

<표 3'. 계산 결과(계산#) 와 ZEKE 실험(실험\*) 및 선행 계산 결과(계산+) 비교>

v	피크	실험*	계산+	계산#
0	0a1	0	0	0
	1e		1	
1	2e	42	43	42
	3a2		57	56
2	3a1	73	71	
	4e		99	98
3	5e	142	144	143
	6a2		200	
4	6a1	200	200	198
	7e		266	265

(2) ZEKE/MATI 스펙트럼 피크의 세기 비교.

전이의 세기(intensity)는 Frank-Condon 인자를 통해 비교했다. Frank-Condon 인자는 전이 후 파동함수( $\Psi_{cation}$ )와 전이 전 파동함수( $\Psi_{neutral}$ )의 겹침 함수 적분값의 제곱으로 나타낸다. <그림 5,그림 6>의 에너지에 해당되는 파동함수를 구하고 식(15)를 이용하여 Frank-Condon 인자의 값을 구한다.

$$FC = \left| \langle \Psi_{cation} | \Psi_{neutral} \rangle \right|^2 \quad (15)$$

두 파동함수의 겹침이 커질 수록 전이의 흡광 세기가 커지기 때문에 스펙트럼 피크의 크기가 커진다. 0-0 띠 전이의 Frank-Condon 인자의 값을 1로 하고 다른 전이의 세기를 상대적인 값으로 나타냈다. ZEKE/MATI 분광스펙트럼의 결과 및 선행                      논문 (J. Chem. Phys. .119,12351(2003))에서 행한 계산결과와 차이가 있음을 발견하였다(<표 4>).

<표 4'. 계산 결과(계산#) 와 ZEKE 실험(실험\*) 및 선행 계산 결과(계산+) 비교>

v	피크	실험*	계산+	계산#
0	0a1	1.000	0.488	1.000
	1e		0.510	
1	2e	0.024	0.008	0.0157
	3a2		0	
2	3a1	0.091	0.088	
	4e		0.052	0.170
3	5e	0.028	0.031	0.063
	6a2		0	
4	6a1	0.035	0.034	0
	7e		0.09	0.018

결론

이번 연구의 목적은 2-C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>Br 분자의 ZEKE/MATI 분광 스펙트럼 결과를 EDISON의 양자 솔버를 이용하여 이해해 보는 것이었다. 또한 양자 계산(진동 준위의 에너지 계산, 파동 함수 구하기)에 있어서 변분 원리, 해밀토니안 행렬 대각화, 조화 진동자 등의 내용을 사용하여 실제 분광 스펙트럼의 결과를 재현해보았다. 우선, 2-C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>Br 분자 내의 메틸기의 뒤틀림 운동을 자유 회전체로 모델링 했다. 자유 회전체로 모델링 한 메틸기의 뒤틀림 운동은 주기적인 퍼텐셜 에너지를 갖는다. 그래서 바탕 집합으로는 삼각 함수를 이용하여 효과적으로 메틸기의 뒤틀림 운동으로 인한 에너지를 계산하고자 했다. 그 후 행렬 대각화 과정을 통해 해밀토니안의 고유값(에너지)과 고유 함수를 구했다(변분원리). 각 진동 준위에 따른 에너지를 계산하고 실제 ZEKE/MATI 스펙트럼에 나오는 피크와 비교해 보았다. 또한 Frank-Condon 인자를 계산하고 피크의 크기도 구해보고 이를 실험 값과 비교해보았다. 그 결과 중성 상태에서 양이온 상태로의 진동 전이의 피크를 성공적으로 지정할 수 있었다. 선행 실험 값과는 차이가 있었지만 Frank-Condon 인자를 계산하여 각 전이의 세기도 비교해볼 수 있었다.

또한 바탕 집합에 따라 효과적으로 기술할 수 있



## EDISON 계산화학 경진대회

는 분자 운동이 있음을 알 수 있었다. 퍼텐셜 에너지 벽이 높은 경우(중성 상태) 조화 진동자 해의 조합으로 진동 준위에서의 파동함수와 에너지를 잘 구할 수 있지만 퍼텐셜 에너지 벽이 낮은 경우(양이온 상태) 터널링 현상으로 인해 바뀌는 파동함수의 모양을 표현하기 어렵다는 것을 알 수 있었다. 우리는 이를 바탕으로 thietane 분자( $C_3H_6S$ )의 ring-puckering 운동을 분석할 예정이다. Thietane 분자( $C_3H_6S$ )의 VUV/MATIS 스펙트럼을 보면 0-0 띠 전이의 피크가 갈라져(splitting) 나온 것을 발견할 수 있다. 이를 설명하기 위해서는 들뜬 상태에서의 터널링에 대한 연구가 더 필요하다고 생각한다.

**감사의 말.** 이 연구는 EDISION 과제를 통해 지원받아 수행되었습니다.

### 참고문헌

1. M. N. Lee and M.S.Kim, J. Chem. Phys. **119**, 12352 (2003).
  2. D. B. Moss and C. S. Parmenter, J. Chem. Phys. **98**, 6897 (1993)
  3. P. J. Timbers, C. S. Parmenter, and D. B. Moss, J. Chem. Phys. **100**, 1028 (1994)
  4. C. C. Lin and J. D. Swalen, Rev. Mod. Phys. **31**, 841 (1959)
  5. Peter Atkins and Julio De Paula, *Atkin's Physical Chemistry*, Oxford, 9th
  6. Peter Atkins and Ronaldo Friedman, *Molecular Quantum Mechanics*, Oxford 5th
  7. J. Michael Hollas. *Modern Spectroscopy*, WILEY, 4th,
  8. Carey, Francis A.; Sundberg, Richard J, (1984). *Advanced Organic Chemistry Part A Structure and Mechanisms*. New York N.Y.: Plenum Press.
  9. J. A. Ruiz-Santoyo, J. Wilke, M. Wilke, J. T. Yi, D. W. Pratt, M. Schmitt and L. Alvarez-Valtierra, J. Chem. Phys. **144**, 044303 (2016)
  10. F. Gmerek, B. Stuhlmann, L. Alvarez-Valtierra, D. W. Pratt and M. Schmitt, J. Chem. Phys. **144**, 084304 (2016)
  11. D. R. Borst and D. W. Pratt, J. Chem. Phys. **113**, 3658 (2000)
- 참고문헌이 기 출판된 문헌이 아닐 경우라도 심사를 위해 참고문헌에 표기한다.