

## EDISON 을 활용한 계산화학 tutorial 제작

김현수<sup>†</sup>, 임재창<sup>†</sup>, 김우연<sup>\*</sup><sup>†</sup>34141 대전광역시 유성구 대학로 291 한국과학기술원(KAIST)

화학, 물리, 재료, 공학 등 여러 분야에서 계산의 중요성이 증가함에 따라 대학 학부 수업에서 계산을 가르치는 학교들이 늘어나고 있다. 수업에서 진행되는 tutorial 의 경우, Gaussian, Spartan, Hyperchem 과 같은 상업용 프로그램을 이용하여 간단한 이론들을 시뮬레이션 하는 방식으로 진행된다. 이번 연구에서는 EDISON 프로그램을 활용하여 계산화학을 처음 접하는 학생들을 위한 tutorial 을 개발하였다. EDISON S/W 를 기반으로 한 이 tutorial 이 교과서에서 배우던 개념들을 이해하는데 도움이 되며, 실제 수업시간에 사용될 수 있음을 보여주고자 한다.

**핵심어:** 계산화학, tutorial

## 서론

20 세기 후반부터 이어진 컴퓨터의 급격한 발전은 계산의 영역을 광범위 하게 확장시켰다. 그 영향으로 화학, 물리, 재료, 공학 등 여러 분야에서 계산이 활용되고 있으며 화학분야에서도 계산화학은 하나의 연구 방법으로 자리잡게 되었다. 계산으로 할 수 있는 영역이 늘어나면서 전세계적으로 여러 대학에서 학부과정에서 계산을 가르치고 있다.

우리나라 역시 여러 대학 학부 과정보다 계산을 가르치고 있는데, 주로 Gaussian<sup>1</sup>, Spartan<sup>2</sup>, Hyperchem<sup>3</sup> 과 같은 외산 프로그램에 의존하고 있다. 처음 계산화학을 접할 때부터 외산 프로그램에 의존 하게 되다면 그 학생이 후에 연구를 할 때에도 계속해서 외산 프로그램을 사용할 가능성이 높다. 때문에 국산 계산프로그램을 널리 보급하고 사용자 층을 늘리기 위해서 수업시간부터 국산 프로그램으로 수업 하는 것이 중요하다. 하지만 현재 대학 학부 수업 시간에 사용할 수 있는 국산 계산 화학 프로그램은 전 무한 실정이다. 이에 본 연구에서는 EDISON 에 있는 프로그램을 이용한 계산화학 tutorial 을 개발하고자 하였

다. 궁극적으로는 국산 계산화학 프로그램의 보편화 에 기여하고자 한다.

## 이론 및 계산방법

본 연구에서는 EDISON 에 등록되어있는 ACE-Molecule(KDFT)<sup>4</sup>을 사용하였다. ACE-Molecule 은 real-space grid 에서 Density Functional Theory(DFT) 와 Time-Dependent-Density-Functional-Theory 계산을 할 수 있는 양자코드이다. 먼저 계산화학을 처음 접하는 학생들에게 익숙한 아래와 같은 다섯 가지 system 을 정했다. 각각의 system 에 대해서 정확성과 계산량을 고려하여 Table 1 과 같은 계산조건을 정하였다. 계산을 돌리는 자세한 방법은 EDISON 설명서에 나와있다.

1. H<sub>2</sub> 와 N<sub>2</sub> 의 결합길이에 따른 에너지 변화 (dissociation curve 계산).
2. NH<sub>3</sub> 의 반전장벽(inversion barrier).
3. ethane 의 회전장벽(rotation barrier).

Running Title ((please provide a Running Title))

	결합분리		반전장벽	Conjugation			cyclohexane	
분자	H <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	NH <sub>3</sub>	ethene	C <sub>3</sub> H <sub>5</sub>	E-butadiene	chair	boat
점들 사이 간격(Bohr)	0.25					0.4		
Box 크기(Bohr)	10	10		14			Grid Atoms	
CPU 개수	4	4		4			4	
수렴기준	0.005	0.001	0.0001	0.0001	0.0001	0.0001	0.0001	

Table 1. 5 개의 system 에 대한 계산 조건

4. C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>, E-butadiene 의 Highest Occupied Molecular Orbital(HOMO)와 Lowest Occupied Molecular Orbital(LUMO) energy gap 확인

4. cyclohexane 의 의자형(chair)과 보트형(boat)의 에너지 비교.

1,2 번 계산에서는 원자의 에너지와 각 거리에서 분자의 에너지를 계산한 뒤 둘의 차이를 계산하여 결합에너지를 구하였다. 나머지의 경우는 ΔE 만 필요하기 때문에 원자의 에너지는 계산하지 않았다. NH<sub>3</sub> 의 경우는 결합각도를 바꿔가며 반전장벽(inversion barrier)를 구하였다. Ethane 의 경우 한쪽 CH<sub>3</sub> 를 고정 시킨 뒤 다른 쪽 CH<sub>3</sub> 를 돌려가면서 회전 장벽 에너지를 구하였다. Cyclohexane 의 경우, 뒤틀린 보트 형 등 여러 가지 구조가 있으나, 대표적인 chair 형과 boat 형의 에너지를 구하여 어느 구조가 안정한지 판단하였다. 이번 연구에서 사용된 모든 시간은 CPU 시간이다.

### 결과 및 토의

#### 1. H<sub>2</sub>와 N<sub>2</sub>의 결합길이에 따른 에너지 변화

H<sub>2</sub>와 N<sub>2</sub>의 결합에너지는 <sup>5</sup> 범함수를 이용한 PBE 일반화된 기울기 근사법(GGA)과 PZ<sup>6</sup> 범함수를 이용한 국소밀도 근사법(LDA), 2 가지 경우에 대해서 계산을 하였다.

계산 시간은 Table 2 와 같이 얻어졌다. LDA 에 비해 서 GGA 의 시간이 더 많이 필요한 것은 밀도의 미분 값이 필요하기 때문이고, N<sub>2</sub>가 H<sub>2</sub>보다 오래 걸리는 것은 N<sub>2</sub>의 전자가 많아서 더 많은 orbital 을 계산해 야 하기 때문이다. CPU 를 4 개로 LDA 계산을 할 때 10 개의 지점에 대해서 계산한다면 H<sub>2</sub>는 약 4 분 30 초, N<sub>2</sub>는 17 분 정도가 필요하다.

	H2	N2
LDA	28 s	104 s
GGA	43 s	143 s

Table 2. H2, N2 dissociation 계산 시간

계산으로 구한 H<sub>2</sub>의 결합에너지는 GGA(PBE)의 경우 109 kcal/mol 이고 LDA(PZ)의 경우 117

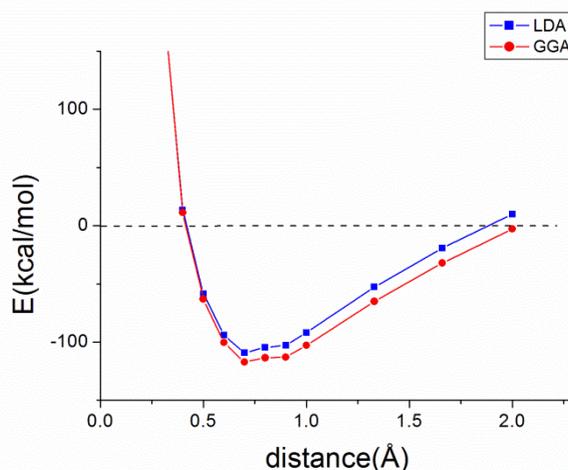


Figure 1. H<sub>2</sub>의 dissociation curve

김현수 *et al.*

이 걸린다.

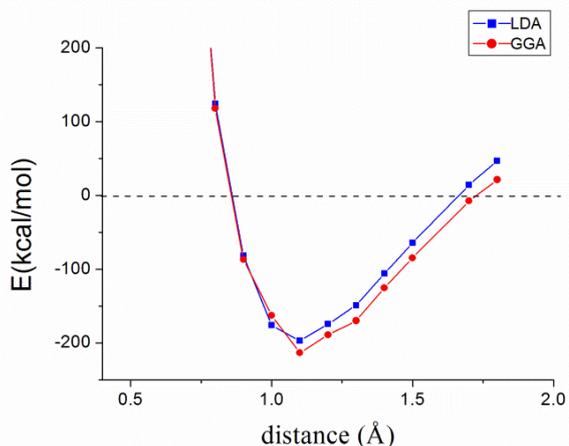


Figure 2. N<sub>2</sub>의 dissociation curve

kcal/mol 이었다. 그리고 실제 값은 104kcal/mol 이다. 또한, 계산된 결합길이는 두 방법 모두 0.7 Å (실제 값 0.74 Å)로 결합길이와 결합에너지 모두 실제 값과 상당히 일치함을 알 수 있다. H<sub>2</sub>의 dissociation 그래프는 Figure 1에 나타나있다.

Figure 2는 N<sub>2</sub>의 dissociation curve를 나타낸다. N<sub>2</sub>의 결합에너지는 GGA(PBE)의 경우, 213 kcal/mol 이고, LDA(PZ)의 경우, 197 kcal/mol 이었으며 실제 값은 226 kcal/mol 이다. 결합길이의 경우 두 방법 모두 1.1 Å 부근으로(실제 값 : 1.1 Å)으로 H<sub>2</sub>와 마찬가지로 N<sub>2</sub> 역시 계산 값과 실제 값이 상당히 일치함을 알 수 있다. H<sub>2</sub>와 N<sub>2</sub> 모두 거리가 증가함에 따라서 에너지가 양수로 발산함을 알 수 있는데, 이는 2개의 전자가 같은 orbital에 들어간다고 가정하고 spin-restricted DFT 계산을 하였기 때문이다.

## 2. NH<sub>3</sub>의 반전장벽 (inversion barrier)

Figure 3는 NH<sub>3</sub>의 결합각도에 따라서 NH<sub>3</sub>의 에너지가 어떻게 변하는지를 보여주는 그래프이다. NH<sub>3</sub>의 경우, 한 점에 대해서 계산하는데 평균적으로 약 197 s 걸렸다. 최저에너지와 최대에너지의 에너지 차는 4.3 kcal/mol로 계산되었다. (실제 값 : 4.575 kcal/mol). 계산된 가장 안정할 때의 H-N-H 각도는 107 도였으며, 이 역시 실제 값과 일치한다. 7개의 points에 대해서 inversion barrier를 계산하면 23분

## 3. ethane의 회전장벽(rotational barrier)

Ethane의 경우, 한 점에 대해서 필요한 평균 계산 시간은 310.39 s였고 7개의 점에 대해서 구하는데는 46분이 걸렸다. Figure 4는 ethane의 rotational barrier를 보여주는 그림이다. Figure 4를 보면 0, 120도에서 가장 불안정하고, 60, 180도에서 가장 안정한데, 이는 완전히 가려진 형태(eclipsed form)가 불안정하고 엇갈린 형태(staggered form)일 때 가장 안정하다는 것으로 실제와 같은 경향성을 보인다.

## 4. Conjugation system

pi-conjugated system의 경우, 계산 시간이 ethene는 137s, allyl은 456s, 그리고 butadiene은 380s가

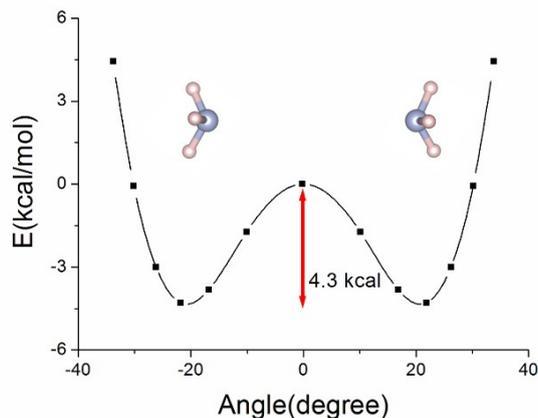


Figure 3. NH<sub>3</sub>의 inversion barrier

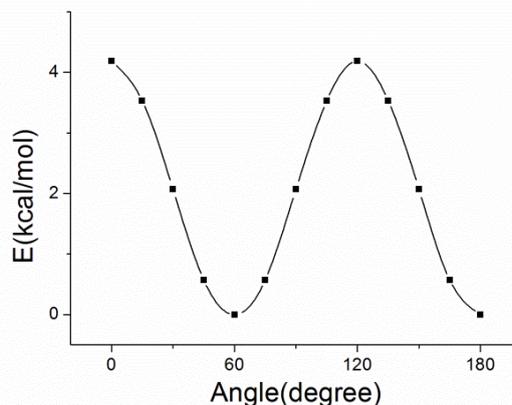


Figure 4. ethane의 rotational barrier

소요되었다. 하나의 point 에서 에너지를 구할 때는 점과 점 사이(scaling)를 작게 하지 않아도 되기 때문에 점과 점 상의 거리를 0.4 Bohr 로 하였으며 앞 의 분자들에 비해서 크기가 크기 때문에 14 Bohr 크 기의 상자를 사용하였다.

Allyl radical 의 계산 시간이 다른 분자에 비해서 오래 걸리는 이유는 홀 전자를 가지고 있어서 spin- unrestricted 계산을 해야 하기 때문이다 (spin unrestricted 계산을 spin restricted 계산에 비해서 약 2 배정도 오래 걸린다). Figure 5 는 ethane, allyl radical, 1,3-butadiene 분자들의 HOMO 와 LUMO 의 에너지 차이를 나타내 보여주는데, 실제 마찬가지로 ethene 에서 1,3-butadiene 으로 갈수록 HOMO- LUMO gap 이 작아지는 것을 알 수 있다. 또한 이는 “상자 속의 입자 모델”에서 상자의 크기가 커질수록 에너지 간격이 줄어드는 것과도 일치한다.

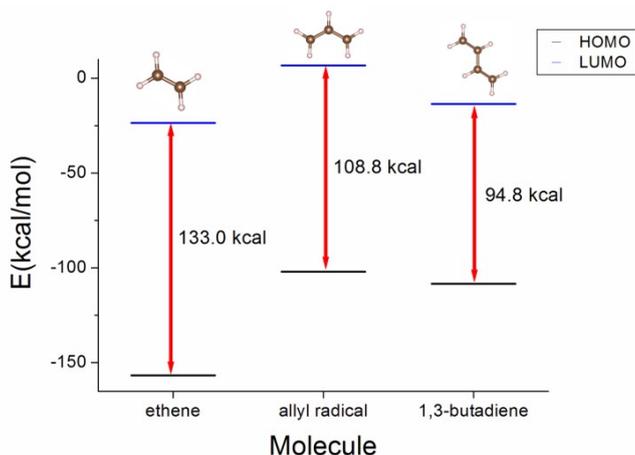
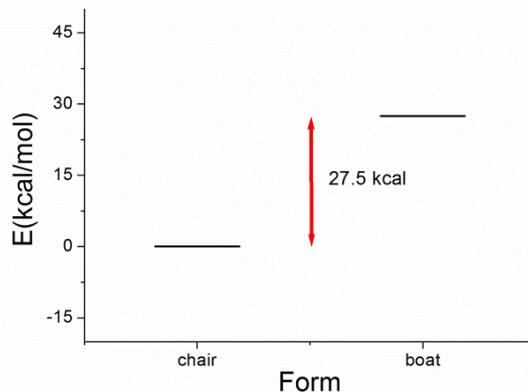


Figure 5. Energy diagram of ethane, allyl radical and 1,3-butadiene

### 5. Cyclohexane 의 모양

Figure 6 은 cyclohexane 의 의자형태와 보트형태의 에너지를 보여준다. Cyclohexane 의 경우, 의자형은 83 초, boat 형은 95 초의 계산시간이 소요되었다. 의자 형이 보트형보다 에너지가 낮게 나왔으며, 이 역시 이론과 동일하다.



### 결론

이 연구에서는 EDISON 에 있는 ACE-Molecule 을 활용한 계산화학 tutorial 개발에 대해서 탐구하였다. 계산화학을 처음 접하는 학생들에게도 익숙한 5 가지 system 을 정하여, 정확성과 계산량 사이에서 적절한 조건을 찾아서 계산을 수행하였다. 그 결과 H<sub>2</sub> dissociation, conjugation system, cyclohexane 은 적 절한 시간 안에 적절한 결과를 주기 때문에 tutorial 로 충분히 사용할 수 있다. N<sub>2</sub> dissociation, NH<sub>3</sub> inversion barrier, ethane rotation barrier 는 수업 시 간에는 힘들더라도 숙제로는 가능 할 것으로 보인다. 전반적으로 다른 상업용 프로그램에 비하면 여러 가 지 기능들이 부족하지만 제한된 경우에 대해서 EDISON 의 ACE-Molecule 을 계산화학 수업시간에 tutorial 로 사용할 수 있을 것이라고 기대된다.

감사의 말. 이 연구는 EDISON 과제를 통해 지원받아 수행되었습니다.

## 참고문헌

1. M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A.; Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. M.; G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H. P. H.; A. F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J. L. Sonnenberg, M. H.; M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. I.; T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J. A.; Montgomery, Jr., J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J. J. H.; E. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, R. K.; J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J. C. Burant, S. S.; Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, J. M. Millam, M. K.; J. E. Knox, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. J.; R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. A.; R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, R. L. M.; K. Morokuma, V. G. Zakrzewski, G. A. Voth, P. Salvador, J. J.; Dannenberg, S. Dapprich, A. D. Daniels, O. Farkas, J. B.; Foresman, J. V. Ortiz, J. C. and D. J. F. Gaussian 09, Revision A.02, Gaussian, Inc., 2009.
2. Shao, Y.; Molnar, L. F.; Jung, Y.; Kussmann, J.; Ochsenfeld, C.; Brown, S. T.; Gilbert, A. T. B.; Slipchenko, L. V.; Levchenko, S. V.; O'Neill, D. P.; DiStasio Jr, R. A.; Lochan, R. C.; Wang, T.; Beran, G. J. O.; Besley, N. A.; Herbert, J. M.; Yeh Lin, C.; Van Voorhis, T.; Hung Chien, S.; Sodt, A.; Steele, R. P.; Rassolov, V. A.; Maslen, P. E.; Korambath, P. P.; Adamson, R. D.; Austin, B.; Baker, J.; Byrd, E. F. C.; Dachsel, H.; Doerksen, R. J.; Dreuw, A.; Dunietz, B. D.; Dutoi, A. D.; Furlani, T. R.; Gwaltney, S. R.; Heyden, A.; Hirata, S.; Hsu, C.-P.; Kedziora, G.; Khaliulin, R. Z.; Klunzinger, P.; Lee, A. M.; Lee, M. S.; Liang, W.; Lotan, I.; Nair, N.; Peters, B.; Proynov, E. I.; Pieniazek, P. A.; Min Rhee, Y.; Ritchie, J.; Rosta, E.; David Sherrill, C.; Simmonett, A. C.; Subotnik, J. E.; Lee Woodcock III, H.; Zhang, W.; Bell, A. T.; Chakraborty, A. K.; Chipman, D. M.; Keil, F. J.; Warshel, A.; Hehre, W. J.; Schaefer III, H. F.; Kong, J.; Krylov, A. I.; Gill, P. M. W.; Head-Gordon, M. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2006**, *8*, 3172.
3. HyperChem(TM) Professional 7.51.
4. Choi, S.; Hong, K.; Kim, J.; Kim, W. Y. *J. Chem. Phys.* **2015**, *142*, 094116.
5. Perdew, J.; Burke, K.; Ernzerhof, M. *Phys. Rev. Lett.* **1996**, *77*, 3865–3868.
6. Perdew, J. P.; Zunger, A. *Phys. Rev. B* **1981**, *23*, 5048–5079.