

간단한 양자계와 빛의 상호작용

김준형^{a,b}, 장보영^b, 신석민^{b,*}

^a울산광역시 울주군 유니스트길 50 울산과학기술원(UNIST), 44919 울산과학기술원 화학과

^b서울특별시 관악구 신림동 관악로 1, 08826 서울대학교 화학부

E-mail: kjh0910q@unist.ac.kr, sshin@snu.ac.kr

초록 : 현재, 빛을 이용한 화학 연구가 활발히 진행되고 있고 이러한 연구는 양자역학을 기반으로 화학에서 상당히 중요한 부분을 차지하고 있다. 또한 컴퓨터의 발전에 따라 여러 계산 모델들이 개발되고 있다. 본 논문에서는 회전파 근사(Rotating Wave Approximation, RWA)를 통해 라비 진동을 이론적으로 확인하고, 가장 간단한 연속파 레이저와 두 에너지 준위에서 시작하여 레이저 펄스와 두 에너지 준위, 레이저 펄스와 이원자분자인 Na₂ 분자의 두 전자에너지 퍼텐셜 준위, 그리고 실제 시간 밀도 범함수 이론(Real-Time Time Dependent Density Functional Theory, RT-TDDFT)이란 제일원리 계산을 통해 연속파 레이저와 H₂ 분자와 C₂H₄ 분자에서까지 관찰하였다. 이 연구를 통해 공명 전이의 경우 펄스의 면적이 π 의 홀수 배일 때 완전한 입자 수 전이가 일어나는 펄스 면적 정리를 확인할 수 있었고, 이원자분자인 Na₂의 경우엔 펄스의 지속시간도 입자 수 전이에 영향을 미친다는 것을 확인하였다. 더 나아가 H₂ 분자와 C₂H₄ 분자에서는 RT-TDDFT 계산을 통해 라비 진동을 확인할 수 있었고, 두 종류의 기저함수간의 대조를 통해 기저함수 선택의 중요성을 알아보았고, 가장 중요하게는 레이저를 잘 조작하면 입자를 원하는 상태로 들뜨게 할 수 있다는 것이란 결론을 얻게 되었다.

서론

양자역학의 도래는 물리학 뿐만 아니라 화학에도 큰 영향을 미쳤고 앞으로도 그럴 것이다.^[1] 예를 들면, 간단하게는 전자의 파동함수인 오비탈로부터 경계 분자 오비탈(Frontier Molecular Orbital)을 도입하여 Diels-Alder 반응과 같은 페리 고리모양 반응(pericyclic reaction)의 반응 메커니즘을 예측하기도 하고^[2], 슈뢰딩거 방정식을 수치적인 방법으로 풀어내는 제일원리 계산을 통해 여러 화학적인 현상들을 예측하기도

한다.^[3] 심지어는 양자 터널링 현상을 이용한 주사 터널링 현미경을 이용하여 원자 하나하나를 관측하고 조종할 수 있는 양자 제어(Quantum Control)의 시대가 열렸다. 그리고 페리 고리모양 반응을 지배하는 우드워드-호프만 규칙(Woodward-Hoffmann Rule)에서 볼 수 있듯이 빛, 광자는 화학 반응의 결과물을 좌지우지한다.^[4] 그러므로 빛은 화학 반응에서 상당히 중요한 요소로 꼽힐 수 있다. 많은 화학 반응에서는 여러 생성물이 섞여 나오게 되지만, 우리가 반응 메커니즘을 완벽히 이해한다면 이 화학반응을

빛을 이용해 원하는 방향으로 제어할 수 있을 것이다, 즉 빛을 이용해서 어떤 계의 양자 상태를 제어하여 반응을 원하는 방향으로 유도할 수 있다. 1999년 노벨상을 수상한 Zewail은 pump pulse를 이용해 분자를 들뜨게 한 후 펨토초 펄스를 이용해 들뜬 상태의 파동함수를 탐색함으로써 실시간으로 분자의 움직임을 관찰하였다.^[5] 다른 한편, 지금까지 레이저를 조작하는 기술이 발달하기 전인 80년대 초, 간단한 레이저의 위상과 레이저의 시간차를 이용하여 최종 상태를 제어하는 이론 연구가 시작되었다.^[6] 이러한 연구는 레이저와 분자(원자)시스템과의 결맞음(coherence) 또는 양자간섭과 같은 기본적인 양자 현상에 바탕을 두고 있다. 본 연구 또한 최신 레이저 기술을 이용하여 시스템을 양자적으로 제어하기 보단, 간단한 빛과의 상호작용, 즉 라비 진동(Rabi Oscillation) 현상을 관찰하고, 여기서 유도된 펄스 면적 정리(Pulse Area Theorem)을 이용해 들뜬 상태로의 입자수 전이를 유도하고자 한다. 먼저 두 양자 상태 (바닥, 들뜬 상태)가 연속적인 빛과 상호작용하여 발생하는 라비 진동에 대해 설명하고 이를 일반화한 펄스 면적 정리에 대해 언급하고자 한다. 그 후엔 간단한 수치계산을 통해 라비 진동을 관찰한다. 다음으로는 두 에너지 준위와 두 전자 에너지 상태에서의 π 펄스를 이용해 들뜬 상태로의 입자수 전이를 보이하고자 한다. 마지막으로는 실제 모델로서 실제시간 시간 의존적 밀도 범함수 이론(Real-time Time Dependent Density Functional Theory, RT-TDDFT) 계산을 통해 수소 분자와 에틸렌 분자의 라비 진동을 관찰하고자 한다. 수치 계산은 EDISON에 탑재되어 있는 프로그램들로 수행되었으며, RT-TDDFT 계산은 NWChem 6.3 revision^[7]을 이용하였다.

이론 및 계산방법

시간 의존적 슈뢰딩거 방정식과 시간 독립적

슈뢰딩거 방정식은 다음과 같다.

$$\hat{H}\Psi(\mathbf{r},t) = i\hbar \frac{\partial \Psi(\mathbf{r},t)}{\partial t} \quad (1)$$

$$\begin{aligned} \hat{H}\Psi(\mathbf{r}) &= \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(\mathbf{r}) \right) \Psi(\mathbf{r}) \\ &= E\Psi(\mathbf{r}) \quad (2) \end{aligned}$$

전체 파동함수인 $\Psi(\mathbf{r},t)$ 는 위치벡터인 \mathbf{r} 와 시간에 의존한다. 변수분리법을 이용하여 전체 파동함수를 시간에 대한 함수와 위치벡터에 대한 함수로 분리해서 수식으로 적으면, 즉 $\Psi(\mathbf{r},t) \equiv f(t)\Psi(\mathbf{r})$, 전체 파동함수를 정류상태의 파동함수와 시간의 진행에 관한 함수 두 개의 곱으로 표현할 수 있다.

$$\Psi(\mathbf{r},t) = e^{-iEt/\hbar} \Psi(\mathbf{r}) \quad (3)$$

계를 단순화하기 위하여, 두 개의 에너지 준위만 존재하고 이 준위들에 의한 상호작용 이외에는 무시하자. 전체 해밀토니안 연산자는 두 개의 연산자로 분리될 수 있다($\hat{H} \equiv \hat{H}_0 + \hat{W}$). 하나는 섭동을 받지 않는 자유 입자의 해밀토니안 연산자이고(\hat{H}_0), 다른 하나는 섭동 연산자(\hat{W})이다. 섭동의 부재 하의 고유함수를 각각 ψ_1 그리고 ψ_2 라 하자. 그러면 이 두 고유함수는 이 계의 완전집합을 이루므로, 섭동이 없는 상태의 전체 파동함수는 식 (3)을 이용하여 두 고유함수의 선형결합으로 나타낼 수 있다.

$$\Psi(\mathbf{r},t) = c_1 e^{-iE_1 t/\hbar} \psi_1 + c_2 e^{-iE_2 t/\hbar} \psi_2 \quad (4)$$

식 (4)에서, 고유값인 에너지는 각진동수로 표현 가능하다.

$$\Psi(t) = c_1 e^{-i\omega_1 t} \psi_1 + c_2 e^{-i\omega_2 t} \psi_2 \quad (5)$$

여기서 약한 전기장을 도입하자. 그러면 두 에너지 준위를 가지는 계의 해밀토니안은 다음과 같이 쓸 수 있다.

$$\begin{aligned} \hat{H} &= \hat{H}_0 - \mu E(t) \\ &= \begin{bmatrix} \hbar\omega_1 & 0 \\ 0 & \hbar\omega_2 \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} 0 & -\mu_{12}E(t) \\ -\mu_{21}E(t) & 0 \end{bmatrix} \\ &= \begin{bmatrix} \hbar\omega_1 & -\mu_{12}E(t) \\ -\mu_{21}E(t) & \hbar\omega_2 \end{bmatrix} \quad (6) \end{aligned}$$

여기서 $\mu (= \mu_{12} = \mu_{21})$ 는 전이 쌍극자 모멘트 (Transition Dipole Moment)를 의미하고, 여기서 사용한 전기장은 $E(t) = E_0(t)\cos\omega t$ 이다. 여기서 RWA(Rotating Wave Approximation) 근사를 취한다.^[8] RWA근사를 취하고 공명 전이가 일어난다고 가정할 때 해밀토니안은 다음과 같이 쓸 수 있다.

$$\hat{H}_{RWA} = \begin{bmatrix} 0 & -\frac{1}{2}\Omega(t) \\ -\frac{1}{2}\Omega(t) & 0 \end{bmatrix} \quad (7)$$

여기서 $\Omega(t) \equiv \mu E_0(t)$ 를 의미한다. RWA 근사를 통해 계의 다광자 흡수(Multiphoton Absorption)는 고려하지 않으며, 계의 바닥 상태에서로부터 들뜬 상태로 또는 들뜬 상태에서부터 바닥 상태로의 광자에 의한 자극 흡수(Stimulated Absorption) 또는 자극 방출(Stimulated Emission)만을 고려하게 된다. 위 근사는 레이저의 지속시간의 역수가 이 펄스의 주파수 즉 두 상태의 에너지보다 훨씬 작을 때, 그리고 레이저의 세기가 섭동의 세기보다 훨씬 클 때 유효하다.^[9]

시스템에 가해진 빛이 연속파이면서, 진폭의 크기가 E_0 로 일정하면 식 (7)에 의해 전체 파동함수를 다음과 같이 쓸 수 있다.

$$\Psi(t) = \cos(\Omega_0 t / 2)\psi_1 + i \sin(\Omega_0 t / 2)\psi_2 \quad (8)$$

여기서 Ω_0 는 라비 진동수(Rabi frequency)라 하며 $\Omega_0 \equiv \mu E_0$ 라 정의하였다. 따라서 외부 장에 의해 들뜬 상태의 입자수는 다음과 같이 구할 수 있다.^[10]

$$P_2 = \left| \langle \psi_2 | \Psi(t) \rangle \right|^2 = \sin^2(\Omega_0 t / 2) \quad (9)$$

따라서 들뜬 상태의 입자수는 라비 진동수, 즉 $\Omega_0 t$ 를 따라서 진동하게 된다. 즉 $\Omega_0 t$ 가 π 의 홀수 배, 즉 $\pi, 3\pi, 5\pi \dots (2n+1)\pi$ (단 n 은 정수)이면 들뜬 상태의 입자수 P_2 가 1이 되고, $\Omega_0 t$ 가 π 의 짝수 배, $0, 2\pi, 4\pi \dots 2n\pi$ (단 n 은 정수)인 경우에는 바닥상태로 되돌아 온다.

이처럼 한 레이저 펄스에 의한 공명 전이가 일어날 때 들뜬 상태의 입자수는 오직 펄스의 면적에만 의존한다.

펄스의 모양(envelope)이 $E_0(t) = \Omega_0 \sin(\pi t / 2T)$ 일 경우 (T 는 반전치폭, Full Width at Half Maximum)에 펄스의 면적은 다음과 같이 쓸 수 있다.

$$A = \int_{-\infty}^{\infty} \mu E_0(t) dt = \Omega_0 T \quad (10)$$

펄스의 면적이 $A = \pi$ 이면 입자들은 바닥상태에서 들뜬 상태로 모두 전이 된다. 펄스의 면적이 $A = 2\pi$ 이면 입자들은 들뜬 상태로 전이 되었다가 다시 바닥상태로 돌아온다. 즉

$A = (2n+1)\pi$ 이면(단 n 은 정수) 모든 입자는 들뜬 상태로 전이된다. 그리고 입자수 전이는 사각 형태, 가우시안 형태, 사인 제곱 형태 등 펄스의 모양과는 무관하다.^[10] 즉 레이저의 세기와 펄스의 지속시간 조절을 통해 들뜬 상태로의 전이를 제어할 수 있다.

이를 간단히 표현하면 식 (11)과 같이 된다.^[11]

$$A = \int_0^T \Omega(t) dt = \Omega_0 T = (2n+1)\pi \quad (11)$$

여기서 n 은 양의 정수를 의미한다. 이를 '펄스 면적 정리(Pulse Area Theorem)'이라고 한다.

결과 및 논의

두 양자 상태에서의 라비 진동

그림 2부터 그림 5까지는 연속파 레이저에 대해 입자수 변화를 계산하고 데이터를 시각화 하였다. 계산은 EDISON에 탑재된 'Learning Quantum Control: 2 level system interacting with continuous laser field'로 수행되었다. 여기서 이용된 시스템은 그림 1처럼 two-level 시스템이고 두 준위간의 에너지는 0.01 a.u. 이다. 두 상태는 연속파 레이저 $E_0 \cos(\omega t)$ 와 상호작용한다. 여기서 $\hbar = \mu = 1$ 로 가정하였다. 그림 1에서 보듯이 레이저의 주파수가 들뜬 상태와 공명상태(a)에 있을 때와 비공명상태(b,c)에 있을 때의 라비진동을 관찰하였다.

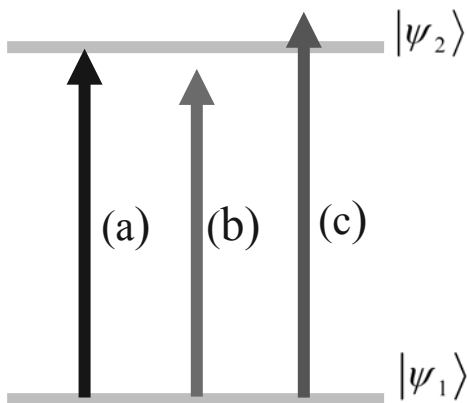
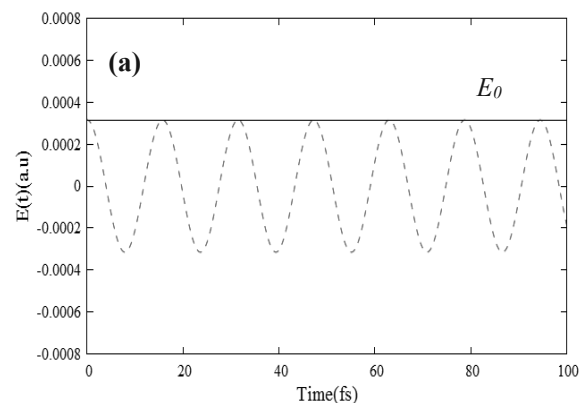


그림 1. Two-level system: $|\psi_1\rangle$ 은 바닥 상태, $|\psi_2\rangle$ 는 들뜬 상태이다. (a)는 공명주파수의 레이저를 이용한 상태, (b)와 (c)는 비공명 주파수의 레이저를 이용한 경우이다. 두 고유상태의 에너지 차이는 0.01a.u. 이다.

그림 2과 그림 3에서는 두 상태간의 에너지 차이 E_{12} 와 같은 공명 주파수(resonant frequency) $\omega = E_{12}$ 의 연속파 레이저를 이용했기에 완전 입자수 전이(complete population transfer)가 일어난다. 그러나 그림 4과 그림 5는 비공명 주파수(non-resonant frequency) 레이저, 즉 $\omega < E_{12}$ 또는 $\omega > E_{12}$

를 이용하였기에 불완전한 입자수 전이 (incomplete population transfer)가 일어난다. 먼저 그림 2과 그림 3를 비교해보자. 두 그림의 공통점은 완전한 입자수 전이가 일어나는 것이다. 그림 2에서는 세기가 0.000315a.u.인 공명 연속파(resonant continuous wave)인 레이저를 사용하였고, 그림 3에서는 레이저의 세기가 0.000620a.u.인 공명 연속파를 사용하였다. 그림 2에서 $\Omega_0 t = \mu E_0 t / \hbar$ 가 π 의 홀수 배($\pi, 3\pi, 5\pi \dots$)인 경우 들뜬 상태의 입자수가 1이 되고, $\Omega_0 t$ 가 π 의 짝수 배($0, 2\pi, 4\pi \dots$)인 경우에는 바닥상태의 입자수가 1이 되는 라비 진동을 볼 수 있다. 그림 3의 경우 레이저의 세기가 그림 2의 세기의 약 두 배임으로 라비 진동의 주기가 그림 2의 반으로 줄어든다.

그림 4와 그림 5는 비공명 주파수의 레이저를 사용한 경우이다. 그림 4는 레이저의 주파수가 두 준위의 에너지 차이(0.01a.u.)보다 0.00032a.u.만큼 작은 경우이고, 그림 5는 0.00032a.u. 큰 경우이다. 두 경우 레이저의 세기는 같으므로 라비 진동의 주기는 같다. 그러나 비공명 주파수를 사용하였기에 바닥상태의 입자수가 들뜬 상태로 모두 전이되지 않는다.



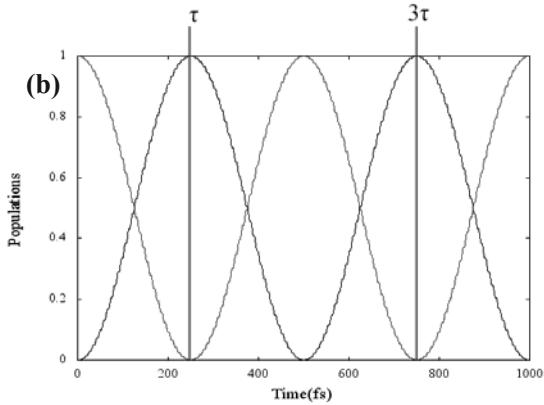


그림 2. 시간에 대한 연속파 레이저에 의한 라비 진동. (a) 연속파 레이저의 세기는 0.000315a.u.이고 주파수는 0.010a.u.이다. (b) 시간에 대한 바닥상태의 입자수(빨간색)와 들뜬상태의 입자수(파란색). (b)에서 τ 는 레이저의 면적이 π 가 되는 때, 즉 $0.000315(a.u.) \times \tau(a.u.) = \pi$ 가 되는 때이다. 마찬가지로 3τ 일 때는 레이저 면적이 3π 가 되는 때이다.

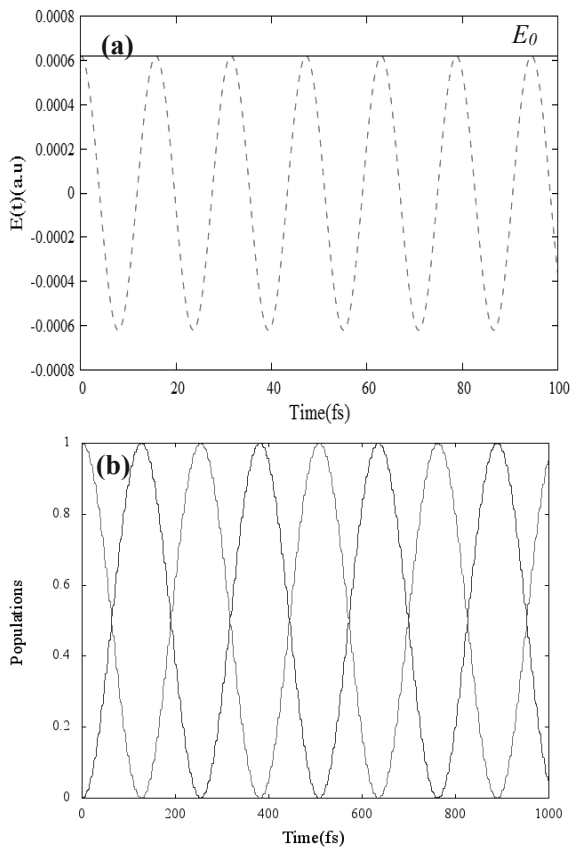


그림 3. 시간에 대한 연속파 레이저에 의한 라비 진동. (a) 연속파 레이저의 세기는 0.000620a.u.이고 주파수는 0.010a.u.이다. (b) 시간에 대한 바닥상태의 입자수(빨간색)와 들뜬상태의 입자수(파란색).

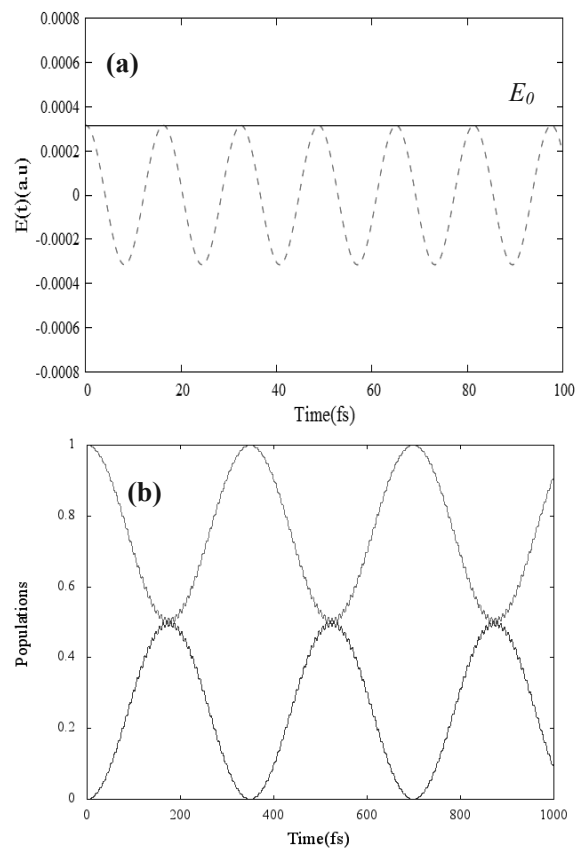


그림 4. 비공명 연속파 레이저에 의한 라비 진동. (a) 연속파 레이저의 세기는 0.000315a.u.이고 주파수는 0.00968a.u.이다. (b) 시간에 대한 바닥상태의 입자수(빨간색)과 들뜬상태의 입자수(파란색)

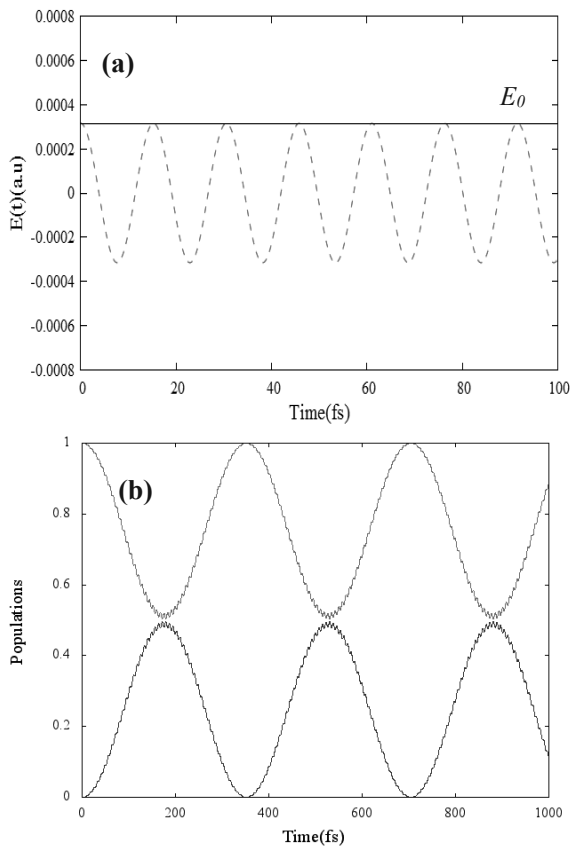


그림 5. 비공명 연속파 레이저에 의한 라비 진동. (a) 연속파 레이저의 세기는 0.000315a.u.이고 주파수는 0.01032a.u.이다. (b) 시간에 대한 바닥상태의 입자수(빨간색)과 들뜬상태의 입자수(파란색)

펄스 면적 정리를 이용한 들뜬 상태로의 입자 수 전이

그림 6부터 그림 8까지는 연속적이지 않은 펄스에 대해 입자수 변화가 계산된 데이터를 시각화하였다. 계산은 EDISON에 탑재된 'Learning Quantum Control : 2 level system interacting with pi pulse'로 수행되었다. 시스템은 그림 1처럼 two-level 시스템으로 두 준위 간의 에너지는 0.01 a.u. 이다. 레이저 펄스의 형태는 $E_0(t) = E_0 \sin^2(\pi t / 2T)$ 이고 T 는 펄스의 FWHM이다. 이 때 펄스의 면적은 $A = E_0 \times T$ 이 된다. 앞(이론과 연구방법)에서 언급했듯이 들

뜬 상태로 입자수를 전이하고자 할 때 펄스의 면적이 중요하다. 그림 6에서 보듯이 펄스의 주파수가 공명 상태일지라도 펄스의 면적이 0.5π 인 경우, 들뜬 상태로의 입자수 전이가 반밖에 일어나지 않는다. 그러나 펄스의 면적이 π 일 경우, 그림 7에서 보듯이 바닥상태의 입자가 전부 들뜬 상태로 전이된다. 펄스의 면적이 1.5π 이 되면 들뜬 상태에 있던 입자수가 바닥상태로 전이 되기 시작한다(그림 8). 여기서 우리는 펄스 면적 정리처럼 펄스의 면적이 π 의 홀수 배가 되면 바닥상태의 입자수가 모두 들뜬 상태로 전이됨을 보였다. 이를 통해 펄스의 주파수가 공명상태일 때 펄스의 면적을 조작함으로써 들뜬 상태의 입자수 즉 확률을 제어할 수 있음도 보였다.

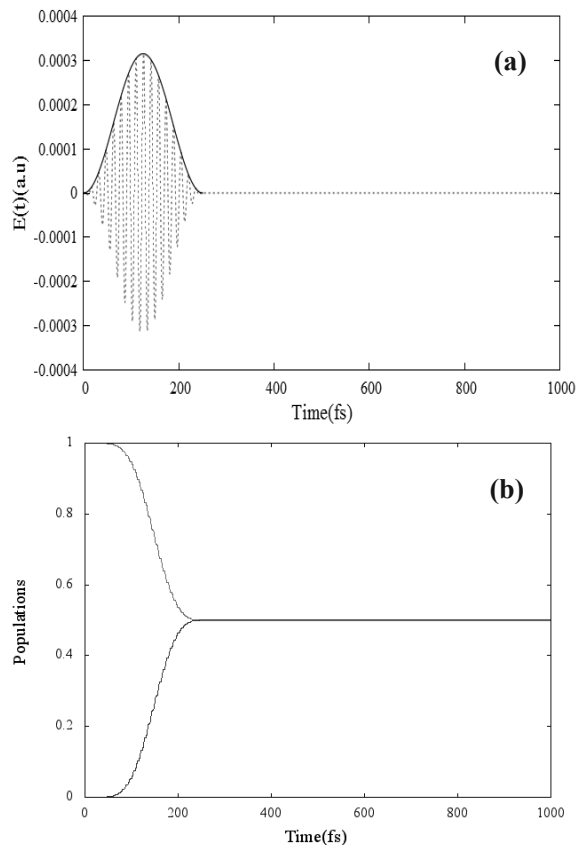


그림 6. 시간에 대한 레이저 펄스에 의한 들뜬 상태로의 전이. (a) 레이저 펄스의 진폭은 0.000315a.u., 주파수는 0.010a.u., 펄스 면적은 0.5π 이며, FWHM은 100fs 이다. (b) 시간에 대

한 바닥상태의 입자수(빨간색)와 들뜬 상태의 입자수(파란색).

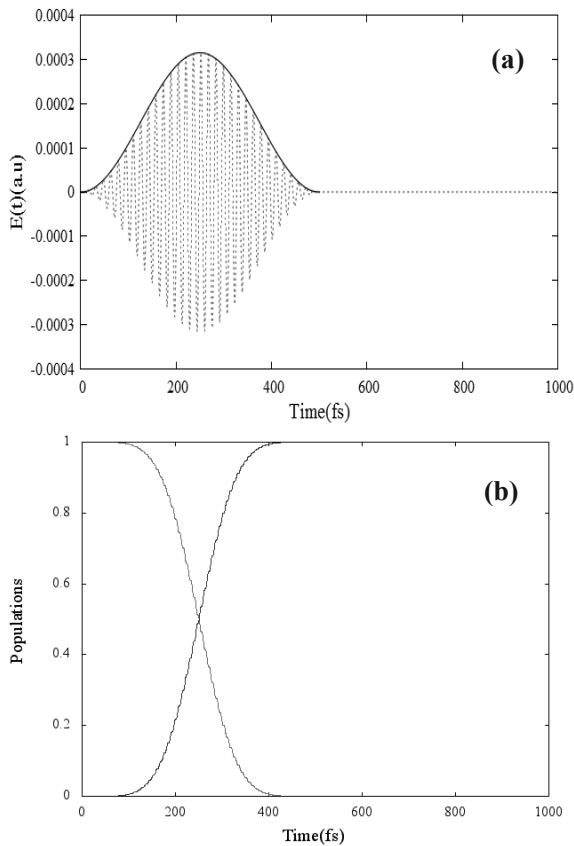


그림 7. 시간에 대한 레이저 펄스에 의한 들뜬 상태로의 전이. (a) 레이저 펄스의 진폭은 0.000315a.u., 주파수는 0.010a.u., 펄스 면적은 π 이며, FWHM은 250 fs이다. (b) 시간에 대한 바닥상태의 입자수(빨간색)와 들뜬 상태의 입자수(파란색).

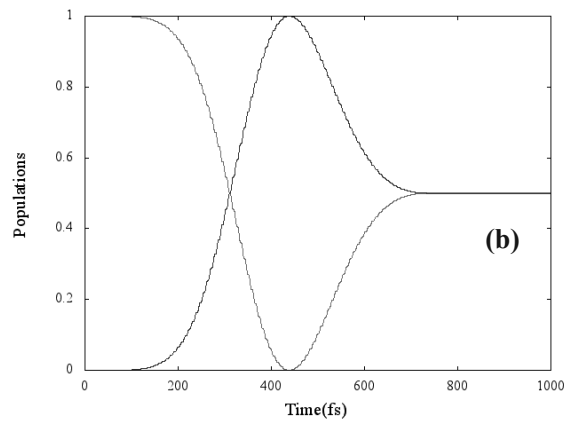
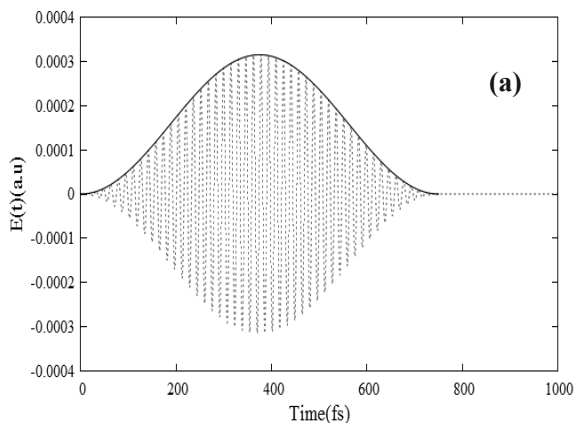


그림 8. 시간에 대한 레이저 펄스에 의한 들뜬 상태로의 전이. (a) 레이저 펄스의 진폭은 0.000315a.u., 주파수는 0.010a.u., 펄스 면적은 1.5π 이고, FWHM은 375fs이다. (b) 시간에 대한 바닥상태의 입자수(빨간색)와 들뜬 상태의 입자수(파란색)

여기서 더 나아가 이원자 분자 시스템을 다루고자 한다. 수치계산은 EDISON에 탑재된 'Learning Quantum Control : two electronic potential system interacting with pi pulse'로 수행되었다. 시스템은 그림 11에서 보듯이 Na_2 분자의 많은 전자에너지 퍼텐셜 중에서 바닥상태는 $X^1\Sigma_g$ 와 들뜬상태 $A^1\Sigma_u$ 만을 고려한다. 펄스의 형태는 $E_0(t) = E_0 \sin^2(\pi t / 2T)$ 로 T는 FWHM이다. 두 퍼텐셜간의 전이쌍극자 모멘트 $\mu=1$ 로 가정한다. 두 에너지 준위에서는 레이저의 지속시간의 역수가 펄스의 주파수 즉 두 상태의 에너지보다 훨씬 작고, 펄스의 면적이 π 이면, 펄스의 시간을 무한대로 늘려도 들뜬 상태로 전이가 이루어진다. 그러나 이원자 분자의 전자 퍼텐셜 에너지 시스템에서는 다르다.

펄스의 주파수와 펄스의 면적은 같으나 펄스의 세기와 FWHM이 10배 차이 나는 경우를 비교하므로, 들뜬상태로 파속(wavepacket)을 들뜨게 하는 데 필요한 조건에 대해 알아보려고 한다. 그림 10은 강한 펄스에 의한 들뜬 상태로

의 입자수 전이를 나타내며, 그림 11은 시간에 대한 파속의 움직임을 나타낸다. 바닥상태에 있던 파속이 펄스의 세기가 증가하면서 들뜬 상태로 거의 완전하게 전이 되어 들뜬 상태에서 파속이 분자 결합축을 따라 이동하는 것을 볼 수 있다. 그림 12와 그림 13은 위의 경우보다 펄스의 세기가 10배 약한 경우이다. FWHM을 10배 늘림으로 펄스의 면적은 위의 경우와 같은 π 이다. 그림 12에서 보듯이 들뜬 상태로 입자수가 완전히 전이 되지 않고 일부가 그대로 바닥상태에 남아 있다. 그림 13에서는 바닥상태에 있는 파속과 들뜬 상태의 파속이 시간이 지남에 따라 모양이 흐트러지는 것을 볼 수 있다. 이처럼 파속의 들뜬 상태로의 완전한 전이를 이루기 위해서는 펄스의 면적 이외에도 펄스의 진폭, 펄스의 지속시간들이 중요함을 알 수 있다.

이원자 분자의 전자에너지 퍼텐셜은 많은 진동 에너지 준위를 포함하고 있다. 바닥상태에 있는 파속은 이러한 많은 진동 파동함수의 합으로 이루어져 있다. 이러한 파속을 들뜬상태로 전이시키기 위해서는 여러 진동함수의 에너지를 포함할 수 있는 펄스가 필요하다. 즉 펄스 지속시간의 역수가 적어도 바닥진동상태와 첫 번째 들뜬진동상태의 에너지 차보다 커야한다. Na_2 분자의 퍼텐셜 $X^1\Sigma_g$ 의 바닥 진동상태와 첫 번째 들뜬 진동상태의 진동 에너지 차이, $E(v_1) - E(v_0)$ 는 7×10^{-4} a.u.이다. 즉 그림 10의 경우 펄스 지속 시간의 역수 $1/400 \sim 2.5 \times 10^{-3} > 7 \times 10^{-4}$ 보다 크지만 그림 12의 경우 $1/4000 \sim 2.5 \times 10^{-4} < 7 \times 10^{-4}$ 가 된다. 그 결과 펄스의 면적이 π 일지라도 후자의 경우처럼 펄스의 지속시간이 길고, 세기가 약한 경우, 바닥상태에 있는 모든 진동파동함수 즉 파속을 들뜬상태로 모두 전이시킬 수 없다. 또한 들뜬 상태로 전이된 파속은 들뜬상태의 고유함수가 아니므로 진동 운동을 하게 되고, 시간이 지남에 따라 초기의 가우시안 모양이었던 파속의 모양은 흐

트러진다.

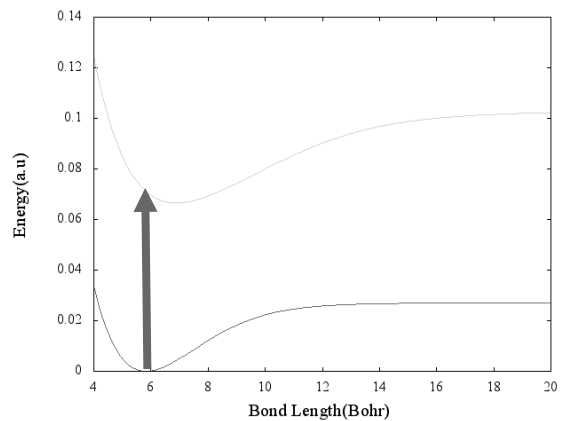


그림 9. Na_2 분자의 전자에너지 퍼텐셜. 빨간색 선은 바닥상태 $X^1\Sigma_g$, 초록색 선은 첫 번째 들뜬상태 $A^1\Sigma_u$ 를 나타낸다.

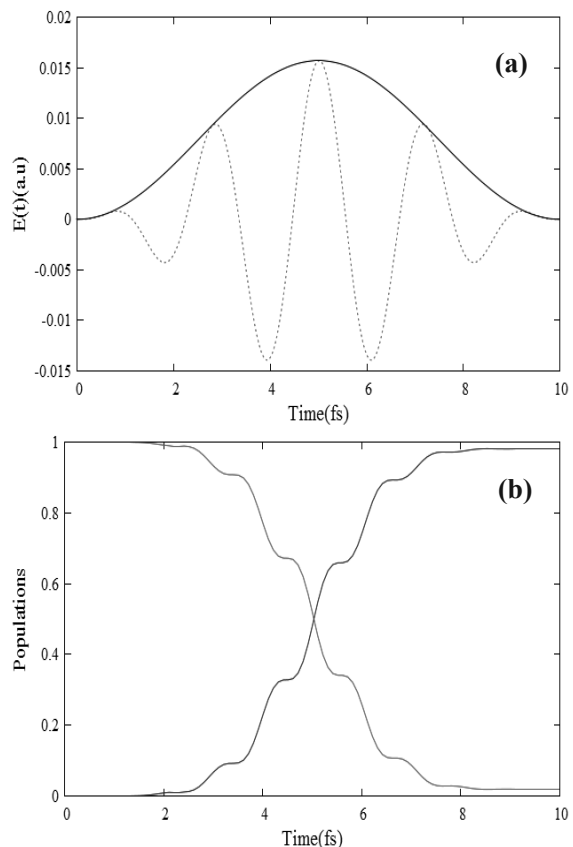


그림 10. 강한 레이저 펄스에 의한 들뜬상태로의 전이. (a) 레이저 펄스의 진폭은 0.0157 a.u., 주파수는 0.0711 a.u., 펄스 면적은 π 이다. 펄스

의 FWHM은 10fs 이다. (b) 시간에 대한 바닥 상태의 입자수(빨간색)와 들뜬상태의 입자수(파란색)

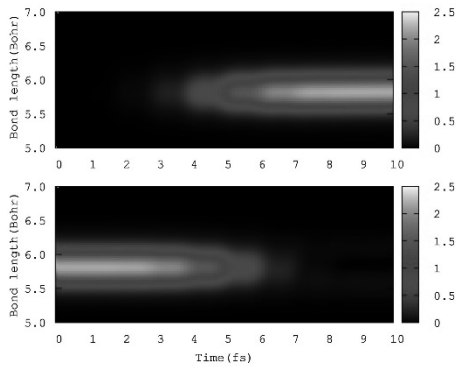


그림 11. 시간에 따른 파속(wavepacket)의 움직임. 아래그림은 바닥상태의 파속이고, 위의 그림은 들뜬상태의 파속이다.

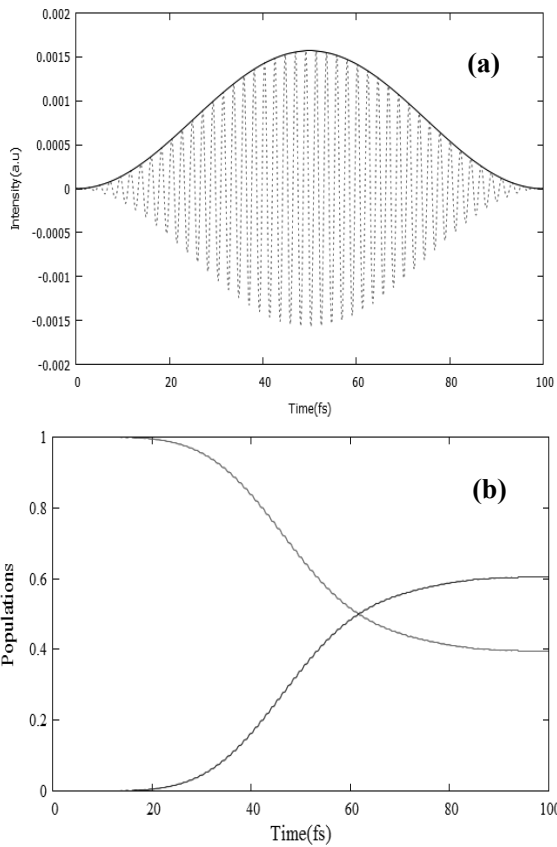


그림 12. 약한 레이저 펄스에 의한 들뜬상태로의 전이. (a) 레이저 펄스의 진폭은 0.00157a.u.,

주파수는 0.0711a.u., 펄스 면적은 π 이다. 펄스의 지속시간은 100fs 이다. (b) 시간에 대한 바닥상태의 입자수(빨간색)와 들뜬상태의 입자수(파란색)

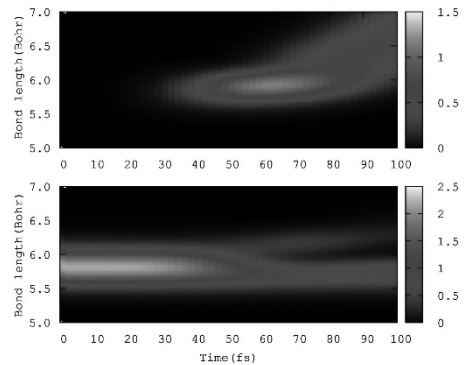


그림 13. 시간에 따른 파속(wavepacket)의 변화. 아래의 그림은 바닥상태의 파속이고 위의 그림은 들뜬상태의 파속을 나타낸다.

실제 분자의 라비 진동

Habenicht는 STO-3G 기저함수(Basis Set)를 이용하여 수소 분자 및 여러 분자에서 라비 진동을 계산하고 관찰하였다.^[12] 하지만 Habenicht의 계산에서는 적은 수의 기저 함수를 사용하여 수많은 전자 에너지 준위를 고려하지 않고 강한 레이저를 사용하였기 때문에 한계를 지닌다. 왜냐하면 강한 레이저를 사용할 경우에는 다중광자에 의한 더 높은 전자에너지 상태로의 들뜸을 반드시 고려해야하기 때문이다. Habenicht는 STO-3G 기저함수의 사용으로 전이 가능한 전자 에너지 상태를 간략화함으로 강한 레이저장에 의한 다중광자들뜸을 고려하지 않았기에 오랫동안 라비진동이 유지될 수 있었다. 본 계산에서는 더 많은 전자에너지 상태를 고려한 경우에도 라비진동이 일어나는 지 알아보기 위해 def2-TZVPP^[13] 기저함수를 사용하였고 교환-상관 범함수(Exchange-Correlation

Functional)는 B3LYP^[14]를 사용하였다. 계산 방법은 B3LYP/def2-TZVPP 수준에서 singlet으로 분자구조를 최적화하여 얻은 분자구조로 0.10a.u. 시간 단위로 RT-TDDFT 계산을 수행하였다. 그림 14에서는 def2-TZVPP로 계산하여 얻은 수소 분자의 라비 진동을, 그림 15과 그림 16에서는 STO-3G, def2-TZVPP 기저함수로 각각 계산한 C₂H₄ 분자의 라비 진동을 보여준다.

수소분자의 경우 세기는 0.1a.u., 주파수는 0.50a.u.인 연속파 레이저를 사용하였다. Habenicht보다 높은 수준의 양자계산을 하였음에도 불구하고 1σ와 1σ* 오비탈간의 거의 완벽한 라비 진동을 관찰할 수 있었다. (그림 14). 두 개의 전자로 이루어진 1σ와 1σ* 오비탈의 전자에너지 상태는 모두 Σ_g로 일광자흡수는 불가능하며 이광자흡수만 가능하다. 또한 핵의 위치를 고정하여 해리현상과 이온화 상태는 고려하지 않았다. 그림 14에서 보듯이 1σ 오비탈에 있는 두 개의 전자는 두 개의 광자 흡수를 통해 거의 모두 1σ*로 들뜨고, 일부만이 수소 원자의 2s오비탈들이 만드는 2σ 오비탈로 들뜸으로 거의 완벽한 라비 진동을 나타내었다. 따라서 핵간 거리가 고정된 조건하에서 실제분자인 수소분자의 경우 레이저 펄스의 주파수, 세기, 지속시간들을 잘 조작하면 원하는 상태로 전자를 들뜨게 할 수 있을 것이다.

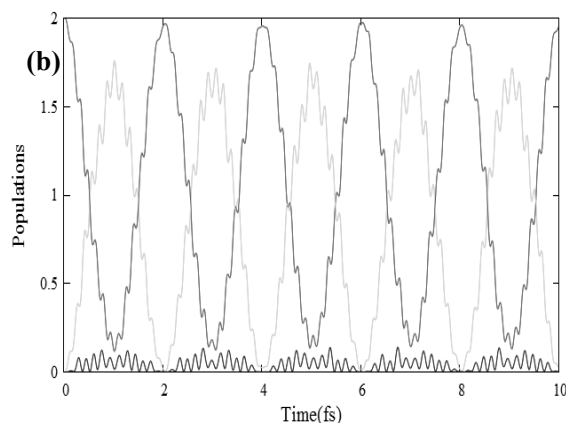
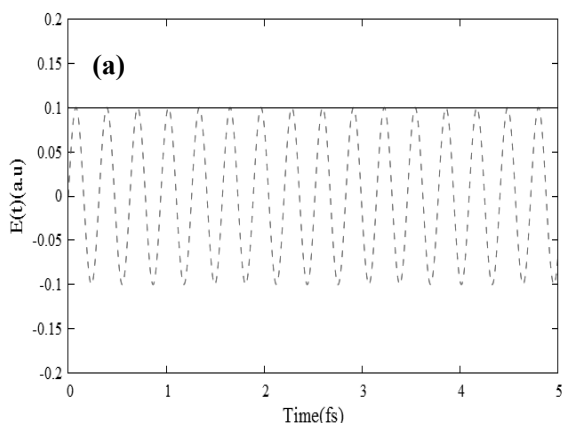


그림 14. 수소 분자에서의 전기장의 존재 하에 분자 오비탈에서의 전자 수를 시간에 대해 나타내었다. B3LYP/def2-TZVPP 수준으로 구조 최적화 및 계산되었고, 수소 분자의 결합길이는 0.74282Å이다. (a) 강한 연속파 레이저장, 세기는 0.1a.u., 주파수는 0.5a.u. (b) 빨간색 선은 1σ 오비탈, 초록색 선은 1σ* 오비탈 그리고 파란색 선은 2σ 오비탈의 입자수를 나타낸다.

그림 15는 C₂H₄ 분자의 RT-TDDFT 결과를 나타낸다. Habenicht와 같은 STO-3G 기저함수를 사용하였으며, 같은 레이저, 세기는 0.057a.u.이며 주파수는 0.331a.u.인 연속파를 사용하였다. 이광자흡수를 통해 π 오비탈에 있는 두 개의 전자를 π* 오비탈로의 전이를 계산하였다. 참고문헌 12의 그림 11과 비교할 때, 진동주기가 짧아지고, π 오비탈에서 π* 오비탈로의 전자 들뜸이 덜 완벽하지만 그래도 라비진동은 관찰할 수 있었다. 그림 16은 같은 레이저, 세기는 0.057a.u.이며 주파수는 B3LYP/def2-TZVPP로 최적화된 C₂H₄ 분자의 HOMO와 LUMO 에너지 차이를 고려해 주파수가 0.276a.u.인 연속파를 사용했고, def2-TZVPP 기저함수를 사용함으로써 계산수준을 한단계 높였다. 초기에는 라비진동이 관찰되었으나 두 세번 진동 후 라비진동이 흐트러지는 현상을 볼 수 있다. 이는 두 전자상태에 있는 전자의 합이 2가 안되는 것으로 보아 더 높은 전자상태로 전자가 들뜨기

때문임을 알 수 있다. STO-3G 기저함수에서는 수소 원자 오비탈을 s오비탈로만, 탄소 원자에 대해서는 s와 p오비탈로 표현한다, 즉 바닥 상태의 차있는 오비탈(Occupied orbitals)들을 표현하기 위한 기저함수이다. 하지만 def2-TZVPP 기저함수에서는 수소 원자에 대해서도 d오비탈까지 사용해 표현한다, 즉 비어있는 가상의 오비탈(Virtual orbitals)들까지 고려를 해준다. 즉 def2-TZVPP 기저함수는 STO-3G보다 더 많은 전자상태를 표현한다. 그 결과 STO-3G 계산에서는 발생하지 않았던 강한 레이저장에 의한 더 높은 전자에너지 상태로의 다중 들뜸현상을 관찰할 수 있었다. 비록 다중들뜸 현상에 의해 라비 진동은 감소하였으나 핵이 고정된 상태나 또는 핵의 진동주기보다 짧은 레이저 펄스를 이용하면 우리가 원하는 전자상태로 전자를 들뜨게 할 수 있을 것이다. 더 나아가 강한 레이저를 사용한 이론 계산의 경우 STO-3G 기저함수를 이용한 계산은 부족하며, 많은 전자상태를 표현 가능한 기저함수가 필요하다.

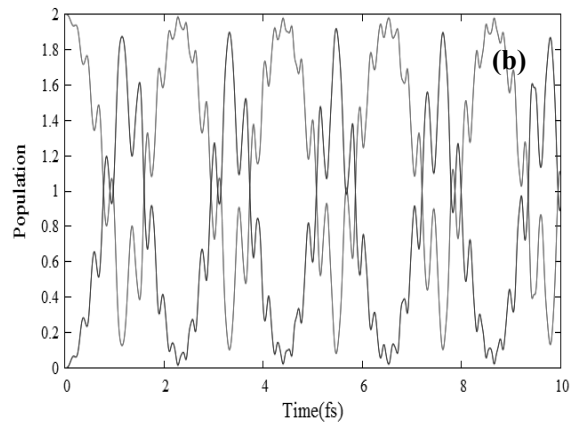
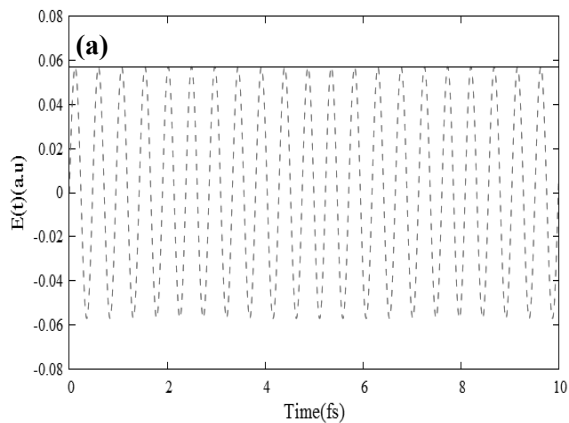


그림 15. C₂H₄ 분자에서의 강한 전기장의 존재 하에 분자 오비탈에서의 전자 수를 시간에 대해 나타내었다. . B3LYP/STO-3G 수준으로 구조 최적화 및 계산되었고, 탄소-탄소 결합의 길이는 1.33266Å이다. (a) 강한 연속파 레이저장, 세기는 0.057 a.u., 주파수는 0.331 a.u. (b) 빨간색 선은 π 오비탈, 파란색 선은 π^* 오비탈의 입자수를 나타낸다.

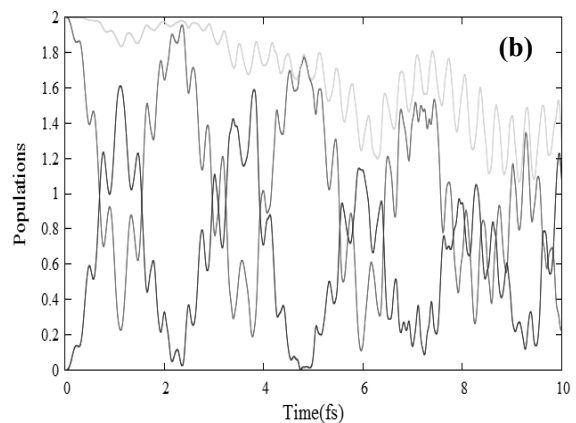
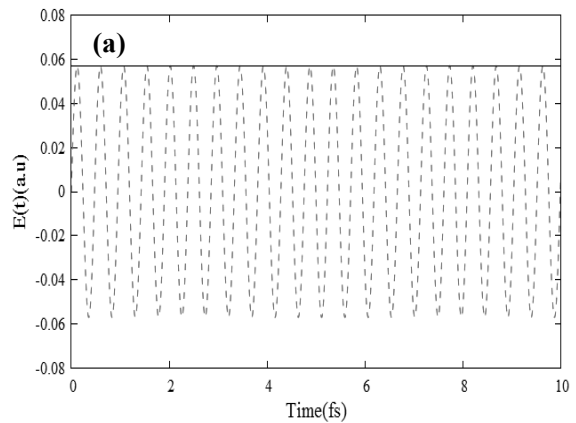


그림 16. C_2H_4 분자에서의 전기장의 존재 하에 분자 오비탈에서의 전자 수를 시간에 대해 나타내었다. B3LYP/def2-TZVPP 수준으로 구조 최적화 및 계산되었고, 탄소-탄소 결합의 길이는 1.32485Å이다. (a) 강한 연속파 레이저장, 세기는 0.057 a.u., 주파수는 0.276 a.u. (b) 빨간색 선은 π 오비탈, 파란색 선은 π^* 오비탈의 입자수를 나타낸다. 초록색 선은 π 오비탈과 π^* 오비탈의 입자수의 합을 나타낸다.

결론

지금까지 여러 형태의 레이저와 간단한 양자계와 어떻게 상호작용을 하는지 알아보았다. 연속적인 레이저와 두 에너지 준위 계부터 시작해서 펄스와 두 에너지 준위 계, 펄스와 두 전자에너지 퍼텐셜 그리고 연속적인 레이저와 실제 분자까지 적용시켜 라비 진동을 관찰하였다. 그리고 위의 결과 및 토의에서 알 수 있듯이 펄스의 면적과 지속시간을 잘 조절하면 모든 입자들을 들뜬 상태로 만들 수 있다는 중요한 결론을 얻을 수 있었고, 양자 계산을 통해서 실제 분자의 라비 진동을 예측하기 위해서는 관심이 있는 에너지 준위까지 잘 표현해주고 계산 시간도 합리적인 기저 함수를 선택해야 한다는 점까지 알 수 있었다. 이 연구를 통해 많은 사람들이 제일원리 계산에 입각한 양자 제어에 관심을 갖고, 특히 시간의 흐름에 따라 분자의 전자구조가 어떻게 달라지나를 보는 RT-TDDFT 계산이라는 방법에 관심을 가졌으면 한다.

감사의 글

본 논문은 2016년도 정부(미래창조과학부)의 재원으로 한국연구재단 첨단 사이언스·교육 허브 개발 사업의 지원을 받아 수행된 연구임 (NRF-2011-0020576). 또한 많은 도움을 주신 서울대학교 동역학 이론 연구실에 깊은 감사를

표합니다.

참고문헌

- [1] A. Szabo and N. S. Ostlund, *Modern quantum chemistry: introduction to advanced electronic structure theory*, Courier Corporation, **1989**, p.
- [2] Y. Yamada, D. Miljkovic, P. Wehrli, B. Golding, P. Löliger, R. Keese, K. Müller and A. Eschenmoser, *Angewandte Chemie International Edition in English* **1969**, *8*, 343-348.
- [3] J. C. Slater, *Physical Review* **1951**, *81*, 385-390.
- [4] E. V. Anslyn and D. A. Dougherty, *Modern physical organic chemistry*, University Science Books, **2006**, p.
- [5] E. Potter, J. Herek, S. Pedersen, Q. Liu and A. Zewail, **1992**.
- [6] M. Shapiro and P. Brumer, *Principles of the Quantum Control of Molecular Processes*, by Moshe Shapiro, Paul Brumer, pp. 250. ISBN 0-471-24184-9. Wiley-VCH, February 2003. **2003**, 250.
- [7] M. Valiev, E. J. Bylaska, N. Govind, K. Kowalski, T. P. Straatsma, H. J. J. Van Dam, D. Wang, J. Nieplocha, E. Apra, T. L. Windus and W. A. de Jong, *Computer Physics Communications* **2010**, *181*, 1477-1489.
- [8] K. Fujii, *arXiv preprint arXiv:1301.3585* **2013**.
- [9] K. Whaley and J. Light, *Physical Review A* **1984**, *29*, 1188.
- [10] B. W. Shore, *The Theory of Coherent Atomic Excitation, Volume 1, Simple Atoms and Fields*, by Bruce W. Shore, pp. 774. ISBN 0-471-61398-3. Wiley-VCH, July 1990. **1990**, 774.
- [11] C. Cohen-Tannoudji, B. Diu, F. Laloë and B. Crasemann in *Quantum mechanics, Vol. AAPT*, **1979**.

[12] B. F. Habenicht, N. P. Tani, M. R. Provorse and C. M. Isborn, *The Journal of chemical physics* **2014**, *141*, 184112.

[13] F. Weigend and R. Ahlrichs, *Physical Chemistry Chemical Physics* **2005**, *7*, 3297-3305.

[14] A. D. Becke, *The Journal of chemical physics* **1993**, *98*, 5648-5652.