

## 규칙화 역과정 방법을 이용한 Ar-Ar의 분자간 위치에너지 결정

金和重 · 金英植<sup>†\*</sup>

홍익대학교 공과대학 화학공학과

<sup>†</sup>홍익대학교 공과대학 기초과학과

(1995. 10. 28 접수)

## The Intermolecular Potential of Ar-Ar by Regularized Inverse Method

Hwa Joong Kim and Young Sik Kim<sup>†\*</sup>

Department of Chemical Engineering, Hong-Ik University, Seoul 121-791, Korea

<sup>†</sup>Department of Applied Science, Hong-Ik University, Seoul 121-791, Korea

(Received October 28, 1995)

**요 약.** 분광학적 실험 자료들로부터 안정하고 정확한 위치에너지를 역으로 얻어내는 방법에 대하여 연구하였다. 이러한 역과정 방법은 비선형 역과정 문제에서 야기되는 불안정성을 위치에너지가 유연하게 연속적이라는 제한 조건을 사용하여 최적의 해를 얻어내는 Tikhonov의 규칙화에 기초를 두고 있다. 이 방법의 장점은 특정한 형태의 위치에너지 변수를 맞추는 보통의 방법과는 달리 위치에너지를 분자간 거리의 연속 함수로 다루었다. 이 방법을 실험적으로 얻은 Ar-Ar계의 분광학적 자료에 적용하여 전 구간에서 정확한 위치에너지를 찾아가는 것을 보여주었고, Morse나 RKR 방법으로 얻은 위치에너지의 부정확한 먼거리 인력 부분을 보정할 수 있음을 보여주었다.

**ABSTRACT.** A stable and accurate inverse method for extracting potential from spectroscopic data studied. The method is based on the Tikhonov regularization method to overcome the possible instability of nonlinear inverse problems using a priori smooth properties of the potential energy surface. The merit of this method is to treat the potential as continuous functions of the intermolecular coordinates instead of the conventional parameter fitting of restricted potential forms. Numerical study for the Ar-Ar show that from spectroscopic data the exact potential has been recovered whole region and the discrepancies by the dispersion force observed at the large distance between the exact and Morse potential or from RKR method can be eliminated by this method.

### 서 론

분자내의 또는 분자간의 위치에너지에 관한 정확한 정보는 여러 가지 분자역학이나 화학반응을 이해하는데 필수적이다.<sup>1</sup> 따라서 여러 해 동안 보다 정확한 위치에너지를 얻기 위한 노력이 계속되어 왔다.<sup>2-4</sup> 이들 위치에너지를 결정하는 방법에는 크게 두 가지가 있는데 그 첫째는 Born-Oppenheimer의 가정을 사용하여 양자역학적인 계산을 통하여 얻는 방법이고 두번째는 실험으로 얻은 자료들로부터 역과정 계산을 통하여 얻는 방법이다. 특히 병렬 초고속 컴퓨터의 출현과 양자 이론의 발전은 이러한 양자

역학 계산을 가능케 하고 또한, 초진공 기술과 교차 초음속 분자 비임 실험<sup>6</sup> 등은 계의 위치에너지를 유추할 수 있는 정확한 정보들을 제공하였다.

그러나 현재 양자역학적 계산으로 얻을 수 있는 정확한 위치에너지는 원자의 수가 몇 개 안되는 매우 작은 계에 한정되어 있고 또한 평형 위치 근처의 한정된 지점에서만 가능하다. 또한 그들의 계산은 현대 레이저 분광학적 실험 자료들을 완전히 설명해 주지 못하고 있다. 실험 자료들로부터 역과정 방법으로 위치에너지를 얻는 방법들은 주로 최소 자승법을 이용하여 주어진 특정한 형태의 위치에너지

변수를 맞추는 방법을 사용하고 있다.<sup>7</sup> 이러한 방법은 그 계산은 매우 간단하나 그 주어진 형태에서 벗어 나지 못하는 제한성을 갖으므로 정확한 결과를 주지 못한다. 이 문제를 특정한 형태의 위치에너지에 여러 가지 항을 더함으로써 해결하려고 하나 어떤 형태의 항을 선택해야 되는가와 이들 항의 물리적 의미가 무엇인가 하는 문제에 대하여 명확한 답을 줄 수 없다.

이와는 다른 방법으로 위치에너지를 특별한 형태로 제한하지 않고 실험 자료들과 미지의 위치에너 지간의 수학적 관계로부터 바로 역과정 알고리즘을 통하여 얻을 수 있는 방법들이 있다. 가장 간단한 이 원자 분자의 경우 Rydberg-Klein-Rees(RKR) 역과정 방법<sup>8</sup>을 이용하여 진동 분광학적 자료들로부터 위치에너지를 얻을 수 있다. RKR 방법은 1차 반고전적 양자화 조건을 이용하므로 일차원 위치에너지를 결정하는데 많은 도움을 주나 다차원 위치 에너지로의 응용이 어렵고 또한 높은 흥분 상태에서 하나 이상을 위치에너지 우물을 갖는 경우에는 이용이 불가능하다.<sup>9</sup> Kosman과 Hinze의 역과정 섭 동론적 해석 방법<sup>10</sup>은 RKR 방법으로 얻는 위치에너지를 변분법을 이용하여 개선하는 방법이다. 이 방법은 위치에너지를 보정을 위하여 기본 함수의 확장을 이용하였다. 그러나 이 방법은 어떤 특정한 형태의 기본 함수를 선택하는가 그리고 제한된 기본 함수를 선택함으로써 야기되는 안정성 문제를 보장 할 수 없다.

이와는 달리 규칙화 역과정 방법<sup>11</sup>은 위치에너지의 변화를 특정한 함수의 확장을 사용하는 대신 위치 에너지면이 유연하게 연속적이라는 가장 간단한 제한 조건을 사용하여 최적의 해를 얻어내는 Tikhonov의 규칙화 방법<sup>12</sup>에 기초를 두고 있다.

제2장에서는 분광학적 자료들로부터 위치에너지를 얻어내는 규칙화 역과정 문제를 수학적으로 나타내었다. 즉 위치에너지 변화에 따른 에너지 준위의 변화를 이용하여 임의의 위치에너지로부터 얻은 에너지 준위와 실험 자료로부터 얻은 에너지 준위간의 차이가 최소화되도록 위치에너지를 보정하는 것이다.

제3장에서는 유한개의 실험 자료들로부터 연속적인 위치에너지를 얻어내는 잘못 취해진 문제<sup>12-14</sup>

를 단일 함수 확장 방법<sup>15-16</sup>으로 구하는 것을 보여 주었고 마지막 장에서는 이것을 가장 간단한 Ar-Ar의 분자간 위치에너지에 적용하여 Morse나 RKR 방법으로 얻은 위치에너지의 부정확한 먼거리 인력 부분을 보정할 수 있음을 보여주었다.

### 규칙화 역과정 문제

각 운동량의 상호 작용이 없는 기저 상태  $\Sigma$ 에서 위치에너지가  $V(R)$ 일 때 이때의 진동-회전 에너지 준위  $E_{vj}$ 와 고유 상태 함수  $\psi_{vj}(R)$ 는 다음과 같이 Schrödinger 방정식으로부터 얻어질 수 있다.

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{d^2}{dR^2} + [V(R) + \frac{\hbar^2}{2\mu R^2} j(j+1)] \right\} \psi_{vj}(R) = E_{vj} \psi_{vj}(R) \quad (1)$$

여기서  $\mu$ 는 환산 질량,  $R$ 은 분자간 거리 그리고  $v$ 와  $j$ 를 각각 진동과 회전 양자 번호를 나타낸다.

일반적으로 위치에너지  $V(R)$ 이 주어질 때 식 (1)으로부터 에너지 준위를 얻는 정과정 문제(Forward problem)는 해가 존재하고 오직 한 개의 해가 존재하는 옹계 취해진(well-posed) 문제로 쉽게 얻어지나 그 반면 주어진 에너지 준위로부터 위치에너지를 구하는 역과정 문제(Inverse problem)는 해의 존재 여부의 불확실성과 또한 여러 개의 해가 존재할 수 있는 잘못 취해진(ill-posed) 문제로 해석적으로나 수치적으로 해를 얻기가 매우 어렵다.<sup>12-14</sup> 또한 이러한 역과정 문제는 약간의 에너지 준위의 변화에도 매우 불안정하여 위치에너지에 큰 변화를 줄 수 있는 비선형 함수 관계이다.

이러한 비선형 역과정 문제를 1차 섭동론을 사용하여 선형 관계로 유도하고 이를 반복 계산함으로써 그 해를 구할 수 있다. 이를 위해 분광학적 실험 자료(에너지 준위)  $E_{vj}^{exp}$ 가 나타내는 정확한 위치에너지  $V(R)$ 과 초기 임의의 위치에너지  $V_0(R)$ 간의 차이로부터 오는 에너지 준위의 차이  $\delta E_{vj}$ 는 다음과 같이 1차 섭동론을 사용하여 각 준위의 확률 밀도로 나타낼 수 있다.

$$\begin{aligned} \delta E_{vj} &= E_{vj}^{exp} - E_{vj}^0 \approx \int_0^\infty \frac{\delta E_{vj}}{\delta V(R)} \delta V(R) dR \\ &= \int_0^\infty |\psi_{vj}^0|^2 \delta V(R) dR \end{aligned} \quad (2)$$

여기서

$$\delta V(R) = V(R) - V_0(R) \quad (3)$$

위의 식 (2)를 위치에너지 변화에 따른 에너지 준위의 변화를 확률 밀도로 표시한 핵심 함수를  $K_{\nu_j}(R)$ 로 표시하면 다음과 같은 Fredholm 적분식의 첫번째 형태로 나타난다.

$$\delta E_{\nu_j} = \int_0^{\infty} K_{\nu_j}(R) \delta V(R) R^2 dR \quad (4)$$

여기서

$$K_{\nu_j}(R) = \frac{1}{R^2} |\psi_{\nu_j}^0(R)|^2 \quad (5)$$

따라서 초기 임의의 위치에너지로부터 에너지 준위와 확률 밀도를 계산하면  $\delta E_{\nu_j}$ 와  $K_{\nu_j}(R)$ 을 구할 수 있다. 이를 이용하여 식 (2)의 적분 방정식을 풀어서  $\delta V(R)$ 을 구하면 개선된 위치에너지  $V(R) = V_0(R) + \delta V(R)$ 로 얻어질 수 있고 이러한 과정을 반복함으로써 분광학적 자료인  $E_{\nu_j}^{\text{exp}}$ 가 나타내는 정확한 위치 에너지를 찾아내는 것이 목적이다.

그러나 식 (4)는 위에서 언급한 것과 같이 주어진 유한 개의 실험 자료들로부터 연속 함수인 위치 에너지를 구해야 되는 잘못된 취해진 문제이다.<sup>12-14</sup> 따라서 여러 개의 해가 존재할 수 있으므로 다음과 같이 위치 에너지를 최대한 연속적으로 유연하게 하는 제한 조건을 도입함으로써 제한된 최적화 문제로 바꿀 수 있다.<sup>12</sup> 이를 위해 식 (4)를 부분 적분하면

$$\delta E_{\nu_j} = \int_0^R dR' K_{\nu_j}(R') R'^2 \delta V(R') \Big|_0^{\infty} - \int_0^{\infty} dR \left[ \int_0^R dR' K_{\nu_j}(R') R'^2 \right] \frac{d\delta V(R)}{dR} \quad (6)$$

로 나타나고 이때 우측 첫번째 항은 0이 된다. 따라서 식 (6)을 다음과 같이 다시 쓸 수 있다.

$$\delta E_{\nu_j} = \int_0^{\infty} dR K_{\nu_j}^{(1)}(R) \delta V^{(1)}(R) R^3 \quad (7)$$

여기서

$$R^3 K_{\nu_j}^{(1)}(R) = - \int_0^R dR' K_{\nu_j}(R') R'^2, \quad (8)$$

$$\delta V^{(1)}(R) = \frac{d\delta V(R)}{dR}$$

위 식 (7)을 다시 부분 적분하여 위치에너지가 유연하게 연속적이라는 제한 조건을 표시할 수 있는 2차 미분된  $\delta V^{(2)}$ 로 나타내면 다음과 같이 쓸 수 있다.

$$\delta E_{\nu_j} = \int_0^{\infty} dR K_{\nu_j}^{(2)}(R) \delta V^{(2)}(R) R^4 \quad (9)$$

여기서

$$R^4 K_{\nu_j}^{(2)}(R) = - \int_0^R dR' K_{\nu_j}^{(1)}(R') R'^3, \quad (10)$$

$$\delta V^{(2)}(R) = \frac{d^2 \delta V(R)}{dR^2}$$

따라서 주어진 위치에너지가 실험적으로 얻어진 에너지 준위를 만족하고 또한 최대한 유연하고 연속적이어야 하는 문제는 다음과 같은 목적 함수를 최소화시킴으로써 얻을 수 있다.

$$J[\delta V^{(2)}, \delta E_{\nu_j}] = \sum_{\nu_j} \left[ \int_0^{\infty} dR K_{\nu_j}^{(2)}(R) \delta V^{(2)}(R) R^4 - \delta E_{\nu_j} \right]^2 + \alpha \int_0^{\infty} dR [R^2 \delta V^{(2)}(R)]^2 R^2 \quad (11)$$

여기서 비중 계수  $\alpha$ 는 임의의 위치에너지로부터 얻은 에너지 준위  $E_{\nu_j}^0$ 와 실험으로부터 얻어진 에너지 준위  $E_{\nu_j}^{\text{exp}}$ 의 차이를 최소화시키는 오른쪽 첫번째 항과 이때 위치 에너지를 최대한 유연하게 하는 두 번째 항의 경쟁적 관계를 조절하는 계수이다. 따라서  $\alpha$ 값이 매우 크면 위치에너지면은 유연하게 연속적이나  $E_{\nu_j}^{\text{exp}}$ 와  $E_{\nu_j}^0$ 의 차이가 많이 나고 반면  $\alpha$ 가 적으면  $E_{\nu_j}^{\text{exp}}$ 와  $E_{\nu_j}^0$ 는 일치하지만 위치에너지면은 실제와는 다르게 많은 요철 부분을 갖게 된다. 다시 말하면  $\alpha$ 가 너무 적으면 유한 개의 실험 자료들로부터 위치에너지면은 과대로 맞춘 결과로 위치에너지면이 유연성을 잃어버리고 반면,  $\alpha$ 가 너무 크면 위치 에너지의 유연성만 강조한 결과로 실험 자료들에 맞는 위치에너지면은 얻기 힘들다. 따라서 적당한  $\alpha$ 값을 구하는 문제가 매우 중요하다. 다음 단일 함수 확장 방법에서 최적의  $\alpha$ 를 결정하는 방법에 대하여 설명할 것이다. 식 (11)이 안정화된 최소값을 가질 필요 조건은 다음과 같이 쓸 수 있다.

$$\frac{\delta J[\delta V^{(2)}, \delta E_{\nu_j}]}{\delta V^{(2)}} = 0 \quad (12)$$

식 (11)으로부터 식 (12)의 조건을 유도하면 다음과

같이 쓸 수 있다.

$$\sum_{ij} K_{ij}^{[2]}(R) \int_0^\infty dR' K_{ij}^{[2]}(R') \delta V^{(2)}(R') R'^4 + \alpha R^2 \delta V^{(2)}(R) = \sum_{ij} K_{ij}^{[2]}(R) \delta E_{ij} \quad (13)$$

따라서 위치에너지가 유연하게 연속적이라는 제한 조건의 도입은 식 (4)의 Fredholm 적분식의 첫번째 형태에서 다음과 같이 두번째 형태로 바뀌어진다.

$$\int_0^\infty dR' K(R, R') \delta V^{(2)}(R') R'^4 + \alpha R^2 \delta V^{(2)}(R) = \sum_{ij} K_{ij}^{[2]}(R) \delta E_{ij} \quad (14)$$

여기서

$$K(R, R') = \sum_{ij} K_{ij}^{[2]}(R) K_{ij}^{[2]}(R') \quad (15)$$

**단일 함수 확장 방법<sup>15,16</sup>**

일반적으로 역행렬은 구할 수 없는 즉, 해가 불안정한 식 (4)나 식 (9)와 같은 Fredholm 적분식의 첫번째 형태들을 규칙화하여 안정한 해를 얻은 방법으로 단일 함수 확장 방법이 사용되고 있다.<sup>15,16</sup> 즉 식 (9)을 다음과 같이 고유값 식으로 정의하여 보자.

$$\int_0^\infty dR K_{ij}^{[2]}(R) v_p(R) R^2 = w_p u_{ij,p} \quad (16)$$

그리고

$$\sum_{ij} K_{ij}^{[2]}(R) u_{ij,p} = w_p v_p(R) \quad (17)$$

여기서 단일 함수  $v_p(R)$ 와 단일 벡터  $u_{ij,p}$ 는 각기 표준 직각 관계를 만족하고  $p=1, 2, \dots, N_D$ 로  $N_D$ 는 실험 자료 총 개수를 나타낸다. 따라서 식 (16), (17)으로부터 핵심 함수  $K_{ij}^{[2]}(R)$ 은 단일 벡터  $u_{ij,p}$ , 단일 함수  $v_p(R)$  그리고 단일값  $w_p$ 로서 다음과 같이 쓸 수 있다.

$$K_{ij}^{[2]}(R) = \sum_p u_{ij,p} w_p v_p(R) \quad (18)$$

이때의 단일값  $w_p$ 는 양의 값으로 적어지는 순서로 얻어지며 전체 실험 자료의 개수가 클수록 0으로 빨리 접근한다. 일반적으로 적은 값의 단일 값은 단일

함수  $v_p(R)$ 의 빠른 요동을 나타내기 때문에 역과정 해가 불안정하여진다. 따라서 안정한 역과정 해는 적은 단일 값은 제거함으로써 얻어질 수 있다. 위치에너지의 변화와 이로 인한 에너지 준위의 변화를 다음과 같이 단일 함수의 확장으로 나타내면 다음과 같이 쓸 수 있다.

$$R^2 \delta V^{(2)}(R) = \sum_p \beta_p v_p(R) \quad (19)$$

$$\delta E_{ij} = \sum_p \lambda_p u_{ij,p} \quad (20)$$

따라서 식 (19), (20)을 식 (13)에 대입하면 식 (16), (17) 그리고 (18)을 이용하면 규칙화 역과정 문제의 해는 다음과 같이 얻어지고

$$R^2 \delta V^{(2)}(R) = \sum_{ij} [K_{ij}^{[2]}(R; \alpha)]^{-1} \delta E_{ij} \quad (21)$$

이때 규칙화된 역핵심 함수  $[K_{ij}^{[2]}(R; \alpha)]^{-1}$ 는 다음과 같이 정의된다.

$$[K_{ij}^{[2]}(R; \alpha)]^{-1} = \sum_p u_{ij,p} \left\{ \frac{w_p}{w_p^2 + \alpha} \right\} v_p(R) \quad (22)$$

따라서 위치에너지의 보정은 다음의 적분 관계를 반복 사용함으로써 얻어질 수 있다.

$$\delta V^{(k-1)}(R) = - \int_0^\infty \delta V^{(k)}(R') dR' \quad (23)$$

전체적으로 규칙화 역과정 알고리즘을 다시 설명하면 다음과 같다.

1. 임의의 초기 위치에너지  $V_0(R)$ 을 선택하여 이로부터  $E_{ij}^0$ 와  $K_{ij}(R)$ 값을 구한다.
2. 식 (2)로부터  $\delta E_{ij}$ 와 식 (8)과 (9)로부터  $K_{ij}^{[2]}(R)$ 을 구하고 식 (18)을 이용하여 단일 함수 확장 방법으로 단일값  $w_p$ 를 얻는다.
3. 가장 큰 단일값  $w_1$ 을  $\alpha$ 로 놓고  $\alpha$ 를 점차 줄여가면서 목적 함수 식 (11)의 오른쪽 첫번째 항이 최소값을 갖는 최적의  $\alpha$ 를 구한다.
4. 최적의  $\alpha$ 와 단일값, 단일 함수 그리고 단일 벡터를 이용하여 식 (22)의 규칙화된 역핵심 함수  $[K_{ij}^{[2]}(R; \alpha)]^{-1}$ 를 얻고 식 (21)과 (23)으로부터 개선된 위치에너지  $V(R)$ 을 얻는다.
5. 개선된 위치에너지로부터 얻은 에너지 준위와 실험 자료로부터 얻은 에너지 준위와의 차이가 오차 한계 내에 있으면 중단하고 그렇지 않으면 개선된

위치에너지를 초기 위치에너지로 하여 1단계부터 다시 반복 시행한다.

### 계산 결과 및 고찰

앞절에서 기술한 규칙화 역과정 방법을 Ar-Ar의 기저 상태인  $X^1\Sigma_g^+$ 에 적용하였다. 실험적으로 얻은 정확한 회전-진동 에너지 준위로는 흡수 분광학적 자료들로부터 Colbourn과 Douglas가 얻은 위치에너지를 이용하였다. 이때의 해리 에너지  $D_e=99.55\text{ cm}^{-1}$ 이고 분자간 평형 거리  $R_e=3.759\text{ \AA}$ 이다. Ar-Ar의 위치에너지를 분광학적 자료들로부터 간단한 위치에너지 형태로 맞추어 보면 Table 1과 같이 우물 깊이가  $89.07\text{ cm}^{-1}$ 부터  $111\text{ cm}^{-1}$ 로 여러 가지 나타난다. 특히 Lennard-Jones와 Morse 위치에너지의 경우 가장 나쁜 결과를 나타내고 있다.<sup>7</sup> 따라서 본 연구에서는 초기 임의의 위치에너지를 Table 1의 Morse 위치에너지로 잡고 식 (1)의 Schrödinger 파동 방정식을 Numerov 알고리즘으로 풀어 구속 상태의 에너지 준위와 그의 파동 함수를 구하였다.<sup>18</sup> 본 규칙화 역과정 방법에서는 구속 상태의 회전-진동 에너지 준위로  $v=0, 1, \dots, 5$  그리고 회전 양자수  $j=0, 1, \dots, 14$ 까지 총 90개의 에너지 준위의 실험 자료들로부터 위치에너지를 구하였다.

먼저 위치에너지면이 유연하게 연속적이어야 한다는 제한 조건을 이해하기 위하여 Fig. 1(a)와 (b)에 핵심 함수  $K_v(R)$ 과  $K_v^{[2]}(R)$ 을 각 진동 양자수  $v$ 와  $j=0$ 에서  $R$ 의 함수로 그려보았다. Fig. 1에서 보듯이  $K_v^{[2]}(R)$ 은  $K_v(R)$ 보다 위치에너지의 변화에 대한 에너지 준위의 변화를 유연하게 볼 수 있고 전체적인 성질이 거의 유사하게 나타내었다. 따라서  $K_v(R)$ 의

Table 1. Ar-Ar의 일차원적 위치에너지 모델의 맞춘 변수들<sup>7</sup>

	$D_e/\text{cm}^{-1}$	$R_e/\text{Å}$
Lennard-Jones 12-6	111.32	3.753
Exp-6( $\alpha=13.5$ )	111.27	3.758
Maitland Smith ( $m=13, \gamma=9$ )	102.52	3.756
Morse ( $2\beta=3.6\text{ \AA}^{-1}$ )	89.07	3.755
Damped dispersion TT (6, 8) ( $\beta=3.6\text{ \AA}^{-1}$ )	100.53	3.755
Ar-Ar HFD-C	99.55	3.759

빠른 요동 요소를 제거함으로써 목적 함수가 국부적 최소값에 머물지 않고 전체적인 최소값을 쉽게 찾아갈 수 있음을 보여준다.

Fig. 2는 초기 위치에너지로 잡은 Morse함수와 Colbourn과 Douglas의 정확한 위치에너지 그리고 위의 90개의 에너지 준위로부터 규칙화 역과정 방법을 통하여 20번 반복계산으로 얻은 결과를 나타내었다. 이 그림으로부터 규칙화 역과정 방법으로 얻은 위치에너지가 거의 모든 구간에서 정확한 위치에너지와 잘 일치함을 볼 수 있다. 다만  $R>8\text{ \AA}$ 의 먼거리에서 약간의 차이를 보이는데 이것은 회전 운동의 원심 장벽으로 인한 준구속상태의 공명 효과 때문이라고 생각되며 이들의 보정 방법으로는 산란 실험 자료들까지 포함시켜서 보다 정확한 위치에너지를 얻을 수 있을 것이다. 보다 자세한 비교를 위하여 네 가지 위치에너지의 분광학적 상수들을 Table 2에 나타내었다. Morse함수에 비해 정확한 위치에너지와 역과정 방법으로 구한 위치에너지의 분광학적 상수들이 거의 일치함을 볼 수 있다. 또한 역과정 방법으로 얻은 위치에너지의 해리 에너지  $D_e=99.55\text{ cm}^{-1}$  그리고 분자간 평형 거리  $R_e=3.758\text{ \AA}$ 으로 정확한 위치에너지 값에 일치함을 볼 수 있었다. 이러한 정확한 일치는 초기 임의의 위치에너지를 다른 종류,

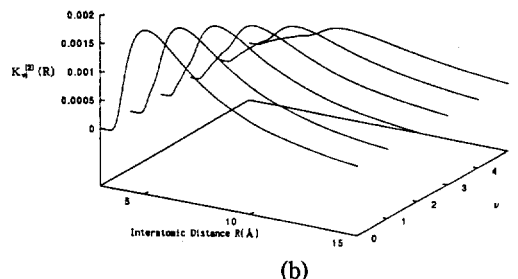
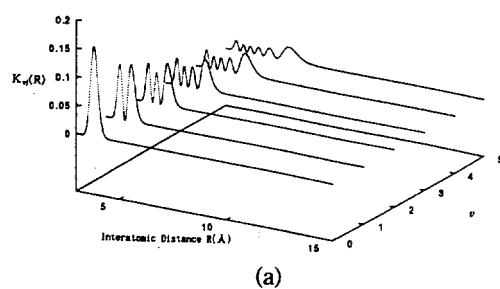


Fig. 1. 진동 양자수  $v$ 와  $j=0$ 에서 분자간 거리  $R$ 의 함수로 나타낸 핵심 함수들. (a)  $K_v(R)$ , (b)  $K_v^{[2]}(R)$ .

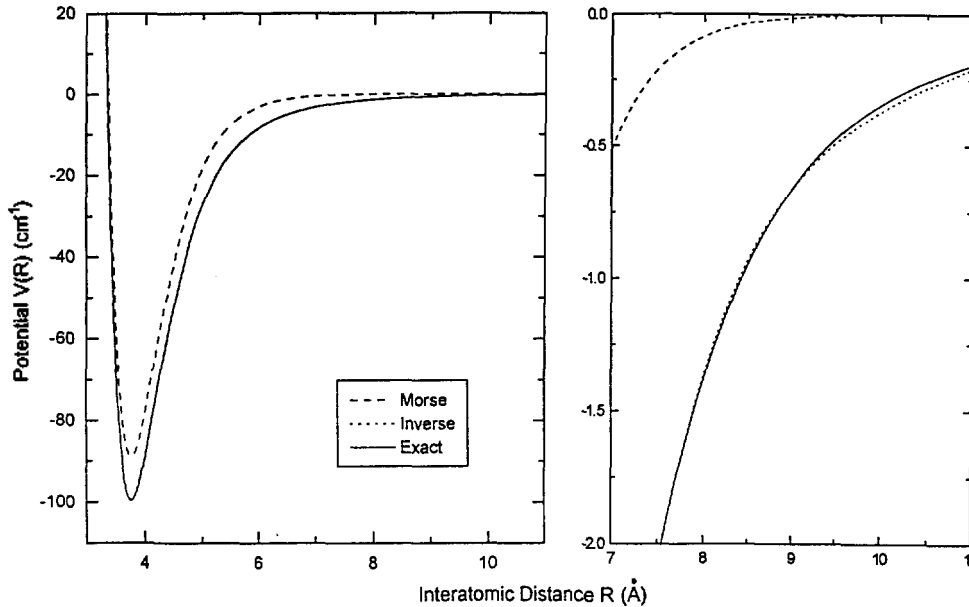


Fig. 2. Ar-Ar 분자간 위치에너지들. 정확한 위치에너지로 가정한 Colbourn과 Douglas의 위치에너지(실선), Morse함수로 얻은 위치에너지(파선), 역과정 방법으로 얻은 위치에너지(점선).

Table 2. Ar-Ar계 분광학적 상수의 비교

	Morse		RKR		Exact		Inverse	
	$G_v$	$B_v$	$G_v$	$B_v$	$G_v$	$B_v$	$G_v$	$B_v$
0	0.000	0.0578	0.000	0.05778	0.000	0.05778	0.000	0.05779
1	25.743	0.0533	25.740	0.0534	25.740	0.0534	25.740	0.0534
2	46.018	0.0481	46.149	0.0485	46.149	0.0485	46.148	0.0485
3	60.824	0.0418	61.628	0.0430	61.755	0.0428	61.760	0.0428
4	70.161	0.0334	72.580	0.0371	72.661	0.0364	72.663	0.0363
5	74.029	0.0172	79.507	0.0306	79.441	0.0298	79.444	0.0290

예를 들어 Lennard-Jones로 선택하여도 마찬가지로 결과를 얻을 수 있음을 확인하였다. 따라서 역과정 방법으로 얻은 위치에너지는 초기 임의의 위치에너지의 선택과는 관계없이 입력 값인 에너지 준위에 의하여 좌우된다는 것을 알 수 있다. 현재 많이 사용되고 있는 1차 RKR방법과 비교하기 위하여 Fig. 3에 정확한 위치에너지 그리고 역과정 방법과 RKR 방법으로 얻은 위치에너지들을 나타내었다. 잘 알려진 바와 같이 RKR방법은 에너지가 해리 에너지 근처로 접근할수록 보다 큰 차이를 나타내고 있다.<sup>19</sup> 또한 이때의 해리에너지  $D_v=97.68 \text{ cm}^{-1}$  그리고 핵간 평형 거리  $R_e=3.757 \text{ \AA}$ 으로 얻어졌다. 안쪽 위치

에너지 벽을 Morse형태로 확장시킨다 해도 먼거리에서의 분산력 부분은 다른 실험 자료를 이용하여 보정하지 않고는 개선하기가 어렵다. Table 2에 이들 위치에너지의 분광학적 상수들을 나타내었다.

그러나 역과정 방법으로 얻은 위치에너지는 다른 실험 자료들을 이용하지 않고도 부정확한 먼거리에서의 입력에 의한 부분을 보정할 수 있음을 보여주고 있다.

마지막으로 본 연구에서는 기저 상태의 위치에너지만을 다루었다. 그러나 실제 흡수 분광학적 실험으로부터는 기저 상태와 여기 상태의 에너지 차이로 얻어지므로 기저 상태와 여기 상태의 분광학적 상

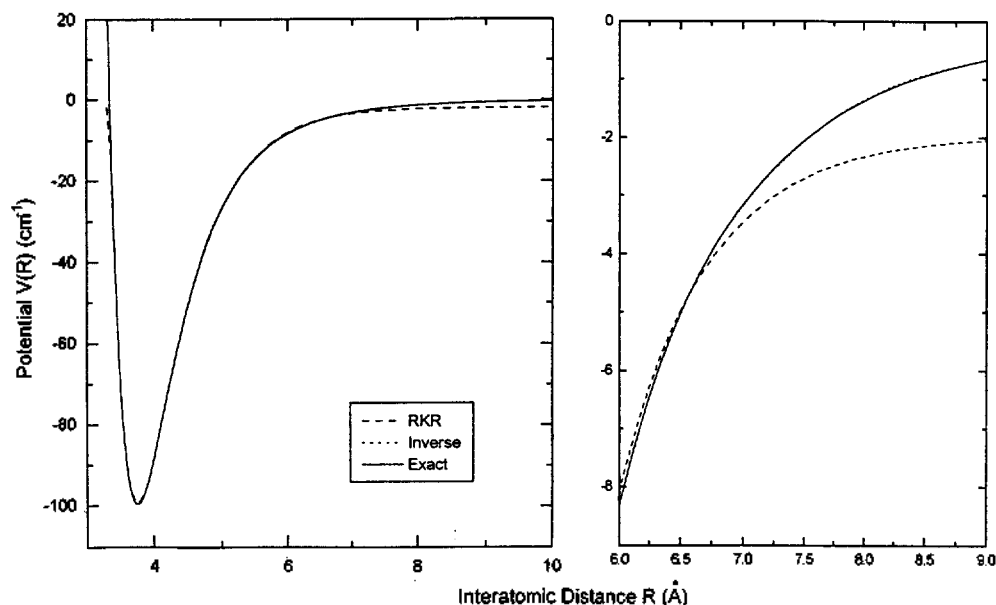


Fig. 3. Ar-Ar 분자간 위치에너지들. 정확한 위치에너지로 가정된 Colbourn과 Douglas의 위치에너지(실선), 1차-RKR방법으로 얻은 위치에너지(파선), 역과정 방법으로 얻은 위치에너지(점선).

수들의 상호 관련 항을 무시할 수 없다. 또한 실험에서 소음에 의한 오차의 영향 또한 무시할 수 없다. 따라서 이들 효과에 대한 많은 연구가 앞으로 요구된다.

### 결 론

본 연구에서는 Ar-Ar의 분광학적 실험 자료들로부터 안정하고 정확한 위치에너지를 역으로 얻어내는 방법에 대하여 연구하였다. 이러한 역과정 방법은 가능한 해가 여러개인 적분 방정식을 위치에너지가 유연하게 연속적이라는 제한 조건을 사용하여 최적의 해를 얻어내는 Tikhonov의 규칙화에 기초를 두고 있다. 이 방법의 장점은 다른 자료 분석 방법들과는 달리 위치에너지의 변화에 대한 에너지 준위의 변화를 회전-진동 고유 상태의 확률 밀도로 표시함으로써 정확한 위치에너지를 얻을 수 있다. 실험적으로 얻어진 Ar-Ar의 분광학적 자료들로부터 정확한 위치에너지를 찾아가는 것을 보여주었고, Morse나 RKR방법으로 얻은 위치에너지의 부정확한 먼 거리의 입력에 의한 부분을 보정할 수 있음을 보여주었다.

본 연구는 1994년도 교육부 기초과학연구소 학술

연구조성비(BSRI-94-3428)와 1995년도 한국과학재단 연구비(951-0302-053-2) 지원에 의하여 이루어졌으며 이에 감사드립니다.

### 인 용 문 헌

1. Levine, R. D.; Bernstein, R. B. *Molecular Reaction Dynamics and Chemical Reactivity*; Oxford University Press: New York, 1987.
2. (a) Buck, U. *Rev. Mod. Phys.* **1974**, *46*, 369. (b) *Comput. Phys. Rep.* **1986**, *5*, 1.
3. Geber, R. B. *Comments At. Mol. Phys.* **1985**, *17*, 65.
4. Buckingham, A. D.; Fowler, P. W.; Hutson, J. M. *Chem. Rev.* **1988**, *88*, 963.
5. Laforenza, D. *Theor. Chem. Acta.* **1991**, *79*, 155.
6. Scoles, G. *Atomic and Molecules Beam Methods*; Oxford University Press: New York, 1988; Vol. 1.
7. Hutson, J. M. *Annu. Rev. Phys. Chem.* **1990**, *41*, 123.
8. (a) Rydberg, R. *Z. Phys.* **1931**, *73*, 376; (b) **1993**, *80*, 514. (c) Rees, A. L. G. *Proc. Phys. Soc.* **1947**, *59*, 998.
9. Roth, R. M.; Ratner, M. A.; Gerber, R. B. *Phys. Rev. Lett.* **1984**, *52*, 1288.

10. Kosman, W. M.; Hinze, J. *J. Mol. Spectrosc.* **1975**, *56*, 93.
11. (a) Ho, T. S.; Rabitz, H. *J. Chem. Phys.* **1988**, *89*, 5614. (b) **1991**, *94*, 2305. (c) **1992**, *96*, 7092. (d) *J. Phys. Chem.* **1993**, *97*, 13447.
12. Tikhonov, A. N.; Arsenin, V. *Solution of Ill-posed Problem*; Wiley: Washington, DC, 1977.
13. Snieder, R. *Inverse Probl.* **1991**, *7*, 409.
14. Bates, H. *Inverse Scattering Problems in Optics*; Springer Verlag: Berlin, 1980.
15. (a) Bertero, M.; Del Mol. C.; Pike, E. R. *Inverse Probl.* **1985**, *1*, 301. (b) **1988**, *4*, 573.
16. Hansen, P. C. *Inverse Probl.* **1992**, *8*, 849. (b) *SIAM Rev.* **1992**, *34*, 561.
17. Colbourn, E. A.; Douglas, A. E. *J. Chem. Phys.* **1976**, *65*, 1741.
18. Schwartz, C.; Le Roy, R. J. *J. Mol. Spectrosc.* **1987**, *121*, 420.
19. Schwartz, C.; Le Roy, R. J. *J. Chem. Phys.* **1984**, *81*, 3996.