

## Pairwise Energy Model을 이용한 높은 충돌에너지에서 Cl+HD 반응의 동위원소 효과에 대한 이론적 연구

송 주 범

경북대학교 사범대학 화학교육과  
(2003. 2. 19 접수)

## Theoretical Study of the Isotope Effect for the Reaction Cl+HD at the High Energy Using Pairwise Energy Model

Ju-Beom Song

Department of Chemical Education, Kyungpook National University, Daegu 702-701, Korea  
(Received February 19, 2003)

**요 약.** Pairwise Energy Model(PEM)은  $A+BC \rightarrow AB+C$ (여기서 B와 C는 수소의 동위원소) 반응의 반응 cross section은 A와 B사이의 pairwise energy  $E_{ij}$ 에만 의존한다고 가정한다. PEM은 지금까지  $O(^3P)+HD$ ,  $Ar(^1S)+H_2$ ,  $D_2$ , 및 HD) 등 여러 반응에 대한 동위원소 효과를 이론적으로 설명하는데 이용되어 왔다. 본 논문에서는 quasiclassical trajectory 방법을 이용하여 Cl+H<sub>2</sub>와 Cl+HD 반응을 계산하였고 높은 충돌에너지에서 이들 반응들의 결과를 PEM을 이용하여 잘 설명할 수 있었다. PEM을 이용하여 Cl+H<sub>2</sub> 반응의 cross section 값으로부터 높은 충돌에너지에서 Cl+HD 반응의 동위원소 효과를 정확히 예측할 수 있었다. 이러한 이유를 설명하기 위하여 생성물의 내부에너지 분포도  $P(E_{int})$ 를 조사 했다. 생성물의 내부에너지 분포도  $P(E_{int})$ 는 고정된 충돌에너지 E에서 동위원소 조합에 따라 다르지만 고정된  $E_{ij}$  값에서는 동위원소 조합에 대해서도 근사적으로 같다. 이것이 바로 PEM으로 이들 반응을 잘 설명해 줄 수 있는 이유이다. 여기서 도출된 결론은 높은 충돌에너지에서 여러 A+BC 반응에 또한 적용될 수 있을 것이다.

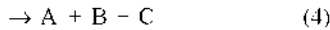
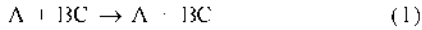
**주제어:** 동위원소효과, 고에너지

**ABSTRACT.** The pairwise energy model (PEM) assumes that the cross section for the reaction cross section for the reaction  $A+BC \rightarrow AB+C$ , where B and C are isotopes of hydrogen, depends on only the pairwise relative energy  $E_{ij}$  between A and B. Until now, the PEM has been used to interpret theoretically the isotope effect for the reactions such as  $O(^3P)+HD$  and  $Ar(^1S)+H_2$ ,  $D_2$ , and HD). In this paper we carry out extensive quasiclassical trajectory calculations for the three possible reactions Cl+H<sub>2</sub> and HD and show that the PEM works very well at high energy. In particular we are able to accurately predict the intramolecular isotope effect at high energy for the reaction of Cl+HD using only the cross section data for Cl+H<sub>2</sub>. To understand that the PEM works so well at high energy, the internal energy distributions for the products are examined. The distributions for three reactions are different at a fixed relative collision energy E but are approximately same at a fixed pairwise energy  $E_{ij}$ . This suggests that the PEM works very well at high energy. We believe the conclusions reached here will apply to other A+BC systems.

**Keywords:** Pairwise Energy, Isotope Effect

## 서론

최근 Quasi-classical trajectory(QCT) 방법을 이용하여 높은 충돌에너지에서 간단한 화학반응의 메커니즘을 이해하고자 연구해왔다.<sup>1-9</sup> A원자와 이원자 분자 BC와 반응은 높은 충돌에너지에서 생성물을 만드는 4가지 중요한 경로가 있다.



반응 (4)를 collision-induced dissociation (CID)라하며 충돌에너지가 BC 결합에너지 (또는 해리에너지)의 약 두 배가 넘으면 반응 (4)가 주된 반응경로가 된다. 높은 충돌에너지에서 안정한 AB 또는 AC 생성물을 만들려면 특별한 충돌 조건이 필요하다.

CID가 주된 반응 경로인 높은 충돌에너지에서 원자 또는 이온원자 A와 수소원자 동위원소 HD와 반응에 대한 분자내 동위원소 효과에 대한 많은 이론적 연구가 되어왔다.<sup>1,6-37</sup> 또한 많은 실험도 수행되어왔고, 특히 Armentrout 실험실에서 많은 실험을 했다.<sup>38,39</sup> 상당히 높은 충돌에너지에서 거의 예외 없이 AH 생성물이 AD 생성물보다 많이 생성됨을 이론과 실험 결과에서 나타낸다. 이에 대한 설명은 간단하다.<sup>40</sup> 충돌에너지 E<600 kcal/mol에서 Cl+HD 반응을 생각해 보자. 이 경우 Cl과 D의 상대적 에너지는 약 400 kcal/mol인 반면 Cl과 H 사이는 단지 약 200 kcal/mol이다. 참고로 CHH와 CHD의 결합에너지는 약 106 kcal/mol이다. 이원자 분자 생성물을 형성하기 위해서는 분자의 내부에너지가 분자의 결합에너지보다 작아야한다. 그러므로 CID를 생성하기 위해서 H 원자는 약 300 kcal/mol이 넘는 운동에너지를 가지고 떨어져 나가야하는 반면 CHH를 생성하기 위해서 D 원자는 단지 약 100 kcal/mol 정도만 가지고 떨어져 나가면 된다. 그러므로 CHH의 cross section이 더 크게 될 것이다.

이러한 간단한 논리를 좀 더 일반적 반응에 적용하기 위해 본 실험실에서 Pairwise Energy Model(PEM)를 제시 했다.<sup>7</sup> A+BC→AB+C반응의 반응 cross section은 A와 B사이의 pairwise energy에 의존 한다는 것이 PEM이다. 여기서 pairwise energy  $E_S(AB)$ :

$$E_S(AB) = \frac{1}{2} \frac{m_A m_B}{m_A + m_B} v_0^2 \quad (5)$$

이고, 여기서  $m_A$ 와  $m_B$ 는 각각 A와 B의 질량이며  $v_0$ 는 상대충돌속도이다. 충돌에너지 E는

$$E = \frac{1}{2} m_A \frac{m_B + m_C}{M} v_0^2, \quad M = m_A + m_B + m_C \quad (6)$$

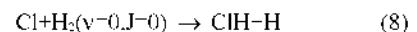
이다. 이때  $E_S(AB)$ 와 E 사이의 관계식은

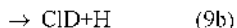
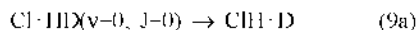
$$E_S(AB) = \frac{M m_B}{(m_A + m_B)(m_B + m_C)} E \quad (7)$$

이다.  $m_A \gg m_A$  and  $m_C$ 의 경우  $E_S(AB) = [m_B/(m_B + m_C)]E$ 로 된다. 이 모델이 많은 원자이온과 HD와의 반응 또는 H<sub>2</sub>와 D<sub>2</sub> 반응을 포함하는 다른 작은 분자와의 반응에서 잘 적용될 수 있음을 입증해 왔다. 그러나 이 모델은 낮은 충돌에너지에서 반응을 설명하는데 자주 모순을 보여준다.<sup>35-53</sup>

PEM은 600 kcal/mol에서 Cl+HD→CHH+D 반응의 cross section은 300 kcal/mol에서 Cl+HD→CHD+H 반응의 cross section과 (400 kcal/mol에서 Cl+H<sub>2</sub>→CHH+H 반응의 cross section의 반) 같다고 예측한다. 세 경우 모두에서 떨어져 나가는 원자(H 또는 D)가 적어도 100 kcal/mol 이상의 운동에너지를 가지고 달아나야 안정한 CHH 또는 CHD가 생성될 수 있다. 질량이 두 배 차이는 H와 D가 똑같이 100 kcal/mol 이상의 운동에너지를 가지고 달아나는지 명백하지 않았지만, 본 실험실에서 O(<sup>3</sup>P)+HD와 O(<sup>3</sup>P)+H<sub>2</sub> 반응의 생성물에 대한 내부에너지 분포도를 분석한 결과 이를 입증하였다.<sup>7</sup> 이러한 입증은 높은 충돌에너지에서 O(<sup>3</sup>P)+HD 반응의 동위원소 효과를 PEM을 이용하여 이론적으로 이해할 수 있음을 의미한다. 이것이 PEM에 대한 최초의 이론적 검증이었고 이후 PEM은 발열 반응인 이온-이원자분자 반응 N<sub>2</sub><sup>+</sup>-(H<sub>2</sub>, D<sub>2</sub>, 및 HD)와 Ar<sup>+</sup>-(H<sub>2</sub>, D<sub>2</sub>, 및 HD)에 대한 동위원소 효과를 이론적으로 설명하는데 이용되었다.<sup>51</sup> 또한 PEM을 확장하여 H+H<sub>2</sub>반응과 그 동위원소간의 반응<sup>5</sup> 및 반응 (4)와 같은 서로 다른 반응에서의 CID를 연구하는 데도 이용되어 왔다.<sup>55</sup>

본 논문에서는 높은 충돌에너지에서 Cl+HD 반응의 분자내 동위원소 효과를 PEM을 이용하여 설명하고자 한다. 이를 위해서 다음의 반응들을 연구했다.





여기서  $v$ 는 진동양자수이고  $J$ 는 회전양자수이다. QCT 방법을 이용하여 전 범위 충돌에너지에 걸쳐 실제 Potential Energy Surface(PES)에서 이들 반응에 대한 계산을 실행하였다. 반응 (8)과 (9)의 반응 메커니즘을 좀 더 잘 이해하기 위해서 Hard Sphere Models에서<sup>3</sup> 사용한 방법을 이용하였다. Hard Sphere Models에서는 A-BC 반응에서 A, B, 및 C 원자들을 Hard Sphere로 가정하는데 이때 생기는 한 가지 의문은 만약 A가 처음 B와 충돌할 때 A-B-C로 반응이 끝나느냐 아니면 A-C-B로 반응이 끝나느냐이다. Hard Sphere Models에서는 생성물이 A-B-C이면 "direct" 반응이라고 하고 A-C-B이면 "knockout" 반응이라 정의한다. QCT 계산에서도 A가 처음 B와 충돌하는지 아니면 C와 먼저 충돌하는지 적절히 정의 한다면 반응을 위의 두 가지로 분류할 수 있어 반응 메커니즘을 이해하는데 도움이 된다. 본 논문에서 사용한 PES는 선형 배열의 경우가 에너지 장벽이 최저이고 원자가 분자에 직각으로 접근할 때 에너지 장벽이 가장 높다. 따라서 낮은 충돌에너지에서는 단지 "direct" 반응만 가능하다. 그러나 높은 충돌에너지에서는 "knockout" 반응이 중요한 반응 경로를 이미 발표한 논문에서<sup>14</sup> 보여준다. 결론적으로 "knockout" 반응이 충돌에너지를 생성물의 운동에너지로 변환시키는데 "direct" 반응보다 더 효과적이다. 그러므로 에너지 변환을 좀 더 잘 이해하기 위해서 본 논문에서는 반응을 "direct"와 "knockout" 두 가지 반응으로 분리하여 다룬다.

## 이 론

Hase와 공동 연구자가 개발한 VENUS 프로그램을<sup>56,57</sup> 이용하여 QCT 계산을 하였고 그 계산 과정은 본 실험실에서 이미 발표한 논문에 설명되어 있다.<sup>14</sup> 각각의 trajectory에 대한 초기 조건을 Standard Monte Carlo Sampling Procedure를 이용하여 결정하였다. 모든 경우에서 최대 충돌 변수를  $2.5\text{\AA}$ 으로 하여 각각의 충돌에너지에서 20000개의 trajectory를 계산했다. 계산에서는 Persky의 PES를<sup>58</sup> 사용하였다. 본 논문에서 제시하는 생성물의 내부에너지  $P(E_{\text{int}})$  분포도를 분석하기 위해서 Fourier Expansion Technique을<sup>59,62</sup> 사용하였고 각 내부

에너지 분포도는 단위 면적으로 정규화 하였다.

모든 충돌 반응을 두 가지로 나눈다. 하나는 "direct" 반응으로 A가 B와 먼저 충돌하고 AB가 생성되는 경우이고 다른 하나는 "knockout" 반응으로 A가 B와 먼저 충돌 했지만 생성물은 AC인 경우이다. Hard Sphere Models에서는 이러한 분류가 단순하지만 QCT 계산에서는 A가 B와 또는 C와 처음 충돌한다는 의미가 무엇인지 정의해야만 한다. 여기서 사용한 PES는 선형 배열에서 활성화 에너지가 가장 낮다. 반응이 전이 상태에 도달했을 때 선형 saddle point에서  $R^*(\text{Cl-H})=1.398\text{\AA}$ 이다. 본 QCT 계산에서는 모든 trajectory에서 반응 동안 A-B와 A-C 거리를 조사하고 만약 A-B 길이가  $R^*(\text{Cl-H})$ 에 A-C보다 먼저 도달하면 A가 먼저 B와 충돌 한다고 가정하며 그 역이면 A가 C와 먼저 충돌한다고 정의한다. (A-B와 A-C 길이 둘 다 임계 길이  $R^*(\text{Cl-H})$ 에 도달하지 못하면 반응이 일어나지 않고 그 trajectory는 제외된다.) 이러한 과정으로 모든 반응을 "direct"와 "knockout" 반응으로 명확히 분류할 수 있다.

## 결과 및 토의

반응 (8) (2로 나눈), (9a), 및 (9b)를 QCT 방법으로 계산한 cross section을 충돌에너지 E의 함수로 하여 그림 1에 도시하였다. Fig. 1에서 상단은 direct 반응의 cross section을, 가운데는 knockout 반응의 cross section을, 그리고 하단은 두 반응 cross section의 합을 보여준다. 낮은 충돌에너지에서는 direct 반응이 주로 일어나고 40 kcal/mol 이상에서 knockout 반응이 일어나기 시작한다. 반응 (9b),  $\text{Cl}+\text{HD} \rightarrow \text{ClD}+\text{H}$ 에 대한 knockout 반응의 threshold는 약 40 kcal/mol이고 반응 (8),  $\text{Cl}+\text{H}_2\text{CCH}+\text{H}$ 의 그것은 60 kcal/mol, 그리고 반응 (9a),  $\text{Cl}+\text{HD} \rightarrow \text{ClH}+\text{D}$ 의 그것은 약 80 kcal/mol이다. 이 그림에서 가장 두드러진 부분은 반응 (9)에 대한 동위원소 효과로 충돌에너지가 150 kcal/mol 이하 일 때 direct와 knockout 반응 둘 다에서 CID 생성물이 ClH보다 훨씬 더 잘 생성된다는 것이나(direct에 대해 threshold 부근은 제외). 이러한 동위원소 효과는 본 실험실에서 이미 발표한 논문에서 토론했다.<sup>13,9</sup> ClH가 더 잘 생성되는 이유는 Cl이 HD에 접근함에 따라 강력한 반발력으로 가벼운 H 원자가 쉽게 가속되어 떨어져 나가기 때문이다. 즉 수소 원자 H가 Cl로부터 회전하여 멀어지고 Cl이 D 원자와 더 자주 충돌하여 Cl이 D와 더 잘 결합하게 된다. 이러

한 재배향 효과는 반응 (9a)에서 ClH를 생성하는 knockout 반응의 threshold가 제일 높고 반응 (9b)에서 가장 낮은 이유를 설명해준다(반응 (8)은 둘 사이에 있다). Cl 원자가 D와 먼저 충돌 할지라도 3원자 중간체로부터 수소원자 H가 달아나기 전에 Cl 원자가 D 원자 주위를 돌아 H 원자와 반응할 만큼 충분히 빠르지 못하다. direct 반응들에 대한 threshold 부근에서 세 반응 모두 cross section이 비슷한 것은 threshold 부근에서 이원자 분자의 진동효과와 재배향 효과가 서로 상쇄하여 나타난 결과로 보인다. 본 실험실에서 이미 발표한 논문에서<sup>9</sup> 보여주듯 낮은 충돌에너지에서 Cl이 H원자 쪽으로 접근할 때가 D쪽으로 접근할 때보다 H의 진동에너지가 더 효과적으로 사용할 수 있다. 왜냐하면 H의 진동할 때 H 원자가 D 원자보다 더 길게 그리고 더 빠

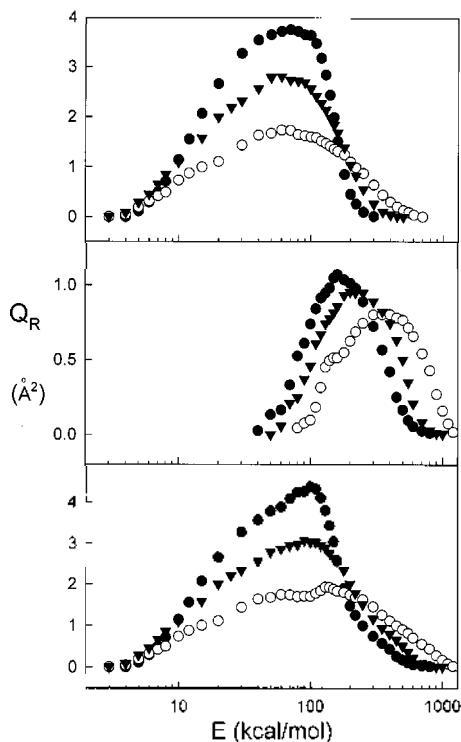


Fig. 1. Various reactive cross sections for Cl+H<sub>2</sub> and Cl+HD calculated by the QCT procedure plotted against the relative collision energy E. The top panel gives the results for direct reactions, the middle panel shows knockout reactions, and the bottom panel shows the total reactive cross sections. The solid circles show the reaction cross sections for Cl+H<sub>2</sub>→ClH+H divided by two. The results for Cl+HD are shown as inverted triangles for the ClD product and as open circles for the ClH product.

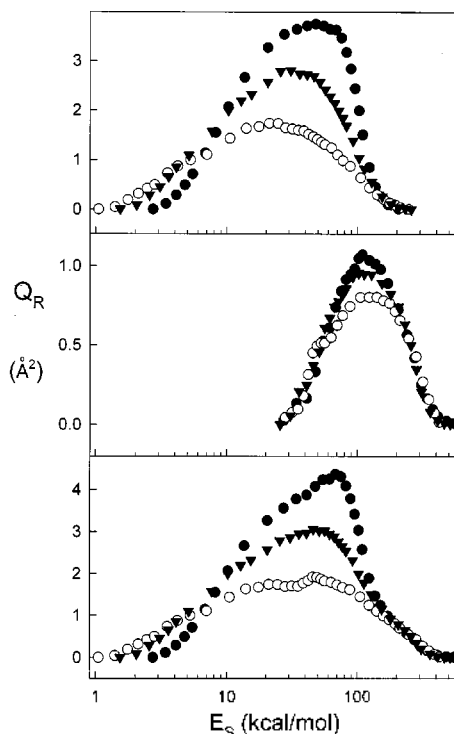


Fig. 2. Various reactive cross sections for Cl+H<sub>2</sub> and Cl+HD calculated by the QCT procedure plotted against the pairwise energy E<sub>S</sub> defined in Eqs. (5) and (7). Further details are given in the caption for Fig. 1.

르게 운동하기 때문이다. 높은 충돌에너지에서 동위원소 효과는 역으로 되며 그 이유는 서론에서 설명했다. Fig. 1에서 세 반응 (8), (9a), 및 (9b)의 cross section들의 모습은 서로 상당히 다르다.

똑 같은 cross section들을 식 (5)와 (7)에 정의한 pairwise energy E<sub>S</sub> 함수로 도시한 것이 Fig. 2이다. 바로 위에서 설명했듯 direct 반응들의 threshold 에너지는 이원자 분자의 진동에너지를 에너지 장벽을 극복하는데 얼마나 효과적으로 이용하는가에 의존한다. 그래서 그 순서는 반응 (9a), (8), 그리고 (9b)로 된다. direct 반응들의 cross section들은 150 kcal/mol 이상에서 cross section이 영으로 떨어지는 E<sub>S</sub>~250 kcal/mol까지 세 곡선은 거의 같은 값을 갖는다. knockout 반응들의 cross section들은 전 에너지에 범위에서 아주 유사하다. E<sub>S</sub>~100 kcal/mol 부근에서 약간의 차이는 재배향 효과 때문이다. 세 반응 모두 knockout 반응에 대한 threshold 에너지는 E<sub>S</sub> 값으로 약 25 kcal/mol이고 cross section들은 E<sub>S</sub>~500 kcal/mol 부근에서 영으로 떨어진다. 총 반응

cross section(direct반응과 knockout 반응 cross section의 합)을 보면 세 곡선이 높은 에너지에서 아주 유사한 값을 갖는다. threshold 부근에서 CIH가 CID보다 많이 생성되는 이유는 앞서 설명했듯이 반응물 분자가 진동하기 때문이며 중간 에너지에서 CID가 CIH보다 많이 생성되는 이유는 제배향 효과 때문이다. 세 곡선 모두  $E_s=250$  kcal/mol 이상에서 거의 같다는 사실은 높은 에너지에서 반응 cross section이 단지  $E_s$ 에만 의존한다는 사실을 강력히 지지해준다. 즉 Pairwise Energy Model이 반응 (8)과 (9)를 이해하기 위한 적합한 모델임을 입증하는 것이다.

QCT 계산으로 얻어진 세 반응의 cross section 곡선들이  $E_s$  함수로 도시 될 때 높은 에너지에서 아주 비슷

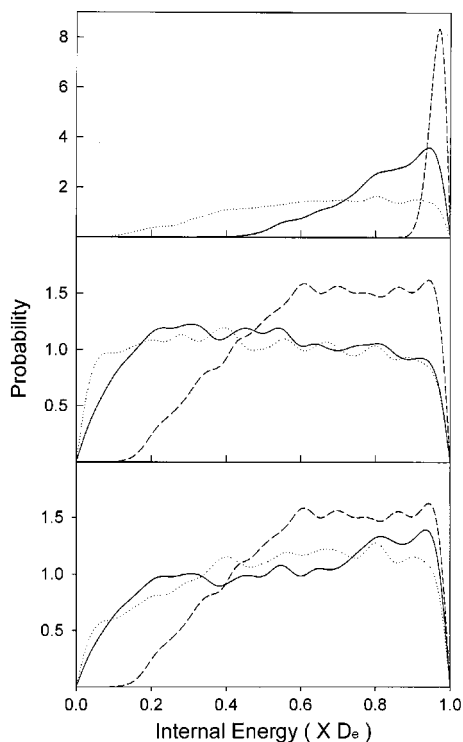


Fig. 3. Product internal energy distributions plotted against  $E_{int}/D_e$ , where  $E_{int}$  is the internal energy of the product CIH and  $D_e$  is the dissociation energy of the product CII, computed at fixed relative collision energies  $E_s=300$  kcal/mol using the QCT procedure. The area under each curve is one. The top panel shows the results for direct reactions, the middle panel for knockout reactions, and the bottom panel shows the results for all reactions. The solid curve gives the results for  $Cl+H_2 \rightarrow CIH+H$ , data for  $Cl+HD$  are shown as a dashed curve for the CID product and a dotted curve for the CIH product.

하다는 이유를 이해하기 위해서 계산에서 얻어진 생성물의 내부에너지 분포도  $P(E_{int})$ 를 조사하였다.  $E_s=300$  kcal/mol에서 direct, knockout, 총 반응 cross section에 대한 QCT 방법으로 얻은 결과를 Fig. 3에 도시 하였다. direct 반응들에 대해서는 세 반응의 곡선들은 아주 다르다.  $Cl+HD$ 로부터 생성된 CID 분자는 거의 해리 한계까지 여기되어 있고 약간 더 높은 충돌에너지에서 이 생성물 경로는 사라질 것이다. 대조적으로  $Cl+HD$ 로부터 생성된 CIH 분자의 내부에너지는 평균적으로 더 낮고  $Cl+H_2$ 로부터 생성된 CIH 분자의 내부에너지 분포는 위 두 곡선의 사이에 나타난다. knockout 반응에 대해서는 세 반응 모두에서 내부에너지가 훨씬 낮게 나타난다. 이것이 왜 높은 충돌에너지에서 knockout 반응이 주로 일어나는 이유이다. knockout 반응에서는 direct 반응에서보다 더 많은 원자간 충돌로 충돌에너지를 생성물의 운동에너지로 좀 더 효과적으로 전환 시킬 수 있기 때문이다. 전체 반응에 대해서는 두 CIH 곡선이 비슷하고 CID 생성물은 훨씬 더 높은 내부에너지 분포도를 나타낸다. 이것이 CID 생성 경로가  $E_s=300$  kcal/mol에서 가장 작은 cross section을 갖는 이유이다(Fig. 1참조).

Fig. 4는  $E_s=154$  kcal/mol에서 계산된 내부에너지 분포도  $P(E_{int})$ 이다. 이 에너지는  $Cl+H_2$  반응에 대해서  $E_s=300$  kcal/mol에 해당하여 내부 에너지 분포도는 Fig. 3과 같다.  $E_s=154$  kcal/mol에 대응하는  $Cl+HD \rightarrow CIH+D$  반응에서  $E$ 값은 438 kcal/mol이고  $Cl+HD \rightarrow CID+H$  반응에서  $E$ 값은 225 kcal/mol이다. 그림에서 보듯 세 반응에서의 내부에너지 분포도는 실질적으로 같다. 따라서 이 에너지에서 ( $E_s=154$  kcal/mol) 세 반응의 cross section이 같다는 것은 놀라운 일이 아니다(Fig. 2참조). direct 반응으로 생성된 생성물의 내부에너지 분포도는 매우 높다. 그래서 이 생성물의 경로가  $E_s=250$  kcal/mol에서 더 이상 나타나지 않는다는 것을 쉽게 이해할 수 있다. 대조적으로 knockout 반응에 대한 내부에너지 분포도는  $E_{int} \leq 0.2D_e$  ( $E_{int}$ 는 생성물의 내부에너지이고  $D_e$ 는 CII의 해리에너지) 범위를 제외하고 거의 평평하다. 이 이유가 Fig. 2에서 알 수 있듯이 더 높은 충돌에너지에서도 knockout 반응에 의해 계속 안정한 생성물이 만들어질 수 있는 이유를 설명해준다.

A가  $H_2$  또는 HD와 반응하여  $AH(E_{rot}: AD)$ 를 생성하는 반응 cross section이 A와 H(또는 A와 D) 사이 pairwise energy  $E_s$ 에만 단지 의존함을 Pairwise Energy

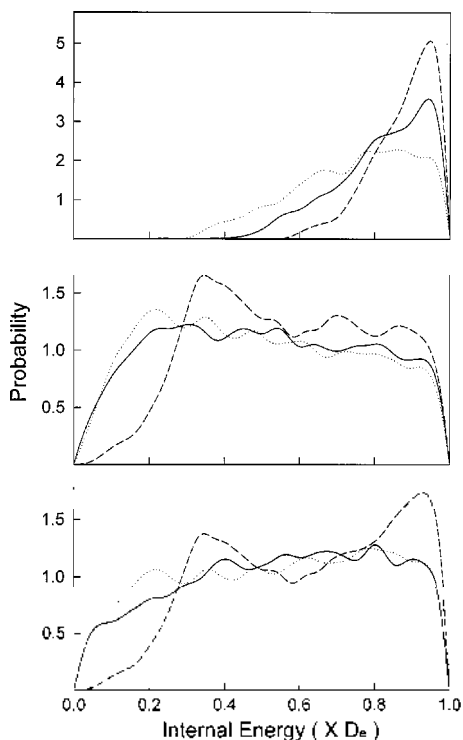


Fig. 4. Product internal energy distributions plotted against  $E_{int}/D_e$ , where  $E_{int}$  is the internal energy of the product CIII and  $D_e$  is the dissociation energy of the product CIII, computed at fixed relative collision energies  $E_S=154$  kcal/mol using the QCT procedure. The area under each curve is one. Further details are given in the caption for Fig. 3.

Model로 알 수 있다. 이것은 또  $A+H_2$ 의 반응 cross section을 이용하여  $A$ 와  $HD$ 가 반응하는 분자내 동위원소 효과를 예측하는 것을 가능하도록 한다. 한 예로서  $E=300$  kcal/mol에서  $Cl+HD$  반응을 생각해 보자. 이 에너지에서 CID 생성물에 대해  $E_S=205$  kcal/mol에 CIII 생성물에 대해서는  $E_S=106$  kcal/mol에 해당한다.  $E_S=205$  kcal/mol (106 kcal/mol)은  $Cl-H_2$  반응에 대해서 충돌에너지  $E=399$  kcal/mol (206 kcal/mol)과 같다. 따라서  $E=300$  kcal/mol에서  $Cl+HD \rightarrow ClH+D(CID+H)$  반응의 cross section은  $E=399$  kcal/mol (206 kcal/mol)에서  $Cl+H_2$  반응의 cross section,  $Q_R$ 과 같다고 예측할 수 있다. 이렇게 하여  $Cl+H_2$  반응의 cross section 값으로  $Cl+HD$  반응의 반응 cross section 값들을 예측할 수 있고, 그것을 가지고 동위원소 효과도 예측할 수 있다.  $Cl-H_2$  반응의 cross section 값으로부터 예측한 동위원소 효과와  $Cl+HD$  반응을 QCT 방법으로 계산하여 얻은 동위원소

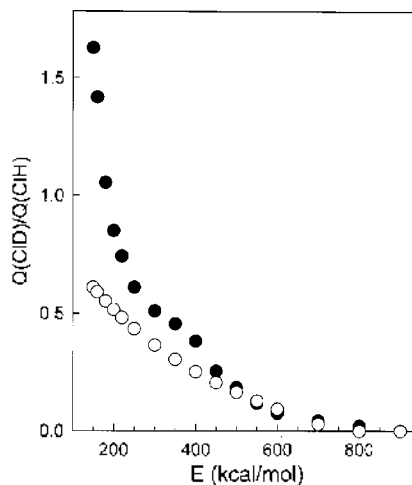


Fig. 5. The intramolecular isotope effect  $Q_R(CID)/Q_R(CII)$  plotted against the relative collision energy  $E$ . The solid circles show the exact results computed for the  $Cl+HD$  reaction using the QCT procedure. The uncertainty in each isotope effect is approximately twice the size of the symbol. The open circles show the isotope effect calculated from the cross sections from  $Cl+H_2$  using the pairwise energy model as described in the text.

효과를 비교하여  $E=150$  kcal/mol 이상에서 도시한 결과가 Fig. 5이다.  $E=250$  kcal/mol 이하에서는 둘 사이에 상당한 차이가 있다. 이것은 앞서 설명한 것같이 동핵 이원자 분자에서는 ( $H_2$ ) 재배향 효과가 중요하지 않지만 이핵 이원자 분자에서는 ( $HD$ ) 매우 중요하기 때문이다. 재배향 효과는  $Cl$  원자가 이원자 분자에 접근하는 속도가 높을수록 작아지므로 높은 충돌에너지에서는 거의 무시될 수 있다. 따라서 충돌에너지가 커질수록 PEM으로 예측한 동위원소 효과는 실제로 계산한 값에 근접하게 된다. 그림 5에서 보듯이  $E=450$  kcal/mol 이상에서 PEM으로 예측한 동위원소 효과와 QCT 방법으로 계산한 결과가 거의 일치함을 볼 수 있다.

위 반응들을 설명하는데 PEM이 매우 유용한 이유는 무엇일까? 앞서 설명한 것과 같이 높은 충돌에너지에서 안정적인 이원자 분자를 생성하기 어렵다.  $A+BC \rightarrow AB+C$  반응을 생각해 보자(여기서 분자  $BC$ 는 충돌 전 정지해 있다고 가정한다.) 원자들이 상호작용하기 전에  $A$ 와  $B$  사이의 상대적 에너지는 식 (5)와 (7)에 정의된  $E_S(AB)$ 로 주어지고 원자  $C$ 는 lab frame에서 거의 또는 전혀 움직이지 않는다. 만약 반응이 일어나고  $C$ 가 아직도 움직이지 않으면 이것을 Spectator Stripping Model이라<sup>14,63-65</sup>

하며 이때  $I_{int}(AB)=I_{is}(AB)$ 이다. 그러나 QCT 계산이나 실제 상황은 AB 분자와 원자 C 사이에는 상당한 반발력이 작용하고, 상호간 반발력으로 생성물의 내부에너지 분포도  $P(E_{int})$ 가 완만하게 된다. Fig. 4에서 보듯이 반응 모두에서 내부에너지 분포도  $P(E_{int})$ 가 근사적으로 같은 정도로 완만하게 분포한다. 이것은 A+BC 반응의 아주 일반적 모습이고 높은 충돌에너지에서 다른 A+BC 반응에 대해 PEM이 잘 적용될 수 있을 것이라 기대한다.

요약하면, QCT 방법을 이용하여 Cl-H와 Cl-HD 반응을 계산하였다. 높은 충돌에너지에서 이들 반응들 결과들 PEM을 이용하여 잘 설명할 수 있었다. PEM의 이용하여 Cl+H<sub>2</sub> 반응의 cross section 값으로부터 높은 충돌에너지에서 Cl+HD 반응의 동위원소 효과를 정확히 예측할 수 있었다. 이러한 이유를 설명하기 위하여 생성물의 내부에너지 분포도  $P(E_{int})$ 를 조사 했다. 생성물의 이원자 분자와 떨어져나가는 원자 사이의 상호 반발력 작용으로 내부에너지 분포도  $P(E_{int})$ 는 완만하게 되고 이러한 완만한 정도는 고정된  $I_{is}$ 값에서 (Fig. 4참조) 모든 동위원소 조합에 대해 근사적으로 같다. 이것은 바로 반응 cross section이 PEM에 의존함을 의미한다. 여기서 도출된 결론은 여러 A+BC 반응에 또한 적용될 수 있을 것이다

## 인용문헌

- Song J. B.; Gislason E. A. J. Chem. Phys. **1993**, *99*, 5117.
- Song J. B.; Gislason E. A.; Sizun M. J. Chem. Phys. **1995**, *102*, 4885.
- Song J. B.; Gislason E. A. J. Chem. Phys. **1995**, *103*, 8884.
- Song J. B.; Gislason E. A. J. Phys. Chem. **1996**, *100*, 195.
- Song J. B.; Gislason E. A. Chem. Phys. **1996**, *202*, 1.
- Song J. B.; Gislason E. A. J. Chem. Phys. **1996**, *104*, 5834.
- Song J. B.; Gislason E. A. Chem. Phys. **1996**, *212*, 259.
- Song J. B.; Gislason E. A. Chem. Phys. **1997**, *214*, 23.
- Song J. B.; Gislason E. A. Chem. Phys. **1998**, *237*, 159.
- Sizun M.; Gislason E. A.; Parlant G. Chem. Phys. **1986**, *107*, 311.
- Sizun M.; Parlant G.; Gislason E. A. Chem. Phys. Lett. **1987**, *139*, 1.
- Sizun M.; Parlant G.; Gislason E. A. Chem. Phys. **1989**, *133*, 251.
- Sizun M.; Gislason E. A. J. Chem. Phys. **1989**, *91*, 4603.
- Dong K.; Gislason E. A.; Sizun M. Chem. Phys. **1994**, *189*, 143.
- Gislason E. A.; Sizun M. Chem. Phys. **1989**, *133*, 237.
- Gislason E. A.; Sizun M. Chem. Phys. Lett. **1989**, *158*, 102.
- Gislason E. A.; Sizun M. J. Phys. Chem. **1991**, *95*, 8462.
- Light J. C.; Lin J. J. Chem. Phys. **1965**, *43*, 3209.
- Light J. C. Discuss. Faraday Soc. **1967**, *44*, 14.
- Light J. C.; Chan S. J. Chem. Phys. **1969**, *51*, 1008.
- Suplinskas R. J. J. Chem. Phys. **1968**, *49*, 5046.
- George T. F.; Suplinskas R. J. J. Chem. Phys. **1971**, *54*, 1046.
- Baer M.; Amiel S. J. Am. Chem. Soc. **1969**, *91*, 6547.
- Muckerman J. T. J. Chem. Phys. **1972**, *57*, 3388.
- Muckerman J. T. In Theoretical Chemistry; Vol. 6A, ed. Henderson D.; Academic Press: New York, 1981; p. 1.
- Bookin D.; Constantine C. A.; Root J. W.; Muckerman J. T. Chem. Phys. Lett. **1983**, *101*, 23.
- Malcolme-Laws D. J. J. Chem. Soc. Faraday Trans. **1972**, 268, 1613, **1975**, *71*, 1183.
- Malcolme-Laws D. J. Chem. Phys. **1972**, *57*, 5522.
- Malcolme-Laws D. J. Radiochim. Acta. **1979**, *26*, 71.
- Kendall G. M. J. Chem. Phys. **1973**, *58*, 3523.
- Gillen K. T.; Mahan G. H.; Winn J. S. J. Chem. Phys. **1973**, *59*, 6380.
- Yuan J. M.; Micha D. A. J. Chem. Phys. **1976**, *64*, 1032.
- Wright J. S.; Gray S. K.; Porter R. N. J. Phys. Chem. **1979**, *83*, 1033.
- Gonzalez M.; Aguilar A.; Gilibert M. Chem. Phys. **1989**, *131*, 347.
- Gonzalez M.; Gilibert M.; Aguilar A.; Sayos R. J. Chem. Phys. **1993**, *98*, 2927.
- Fayeton J. A.; Brenot J.; Durup-Ferguson C. M.; Barat M. Chem. Phys. **1989**, *133*, 259.
- Bhalla K. C.; Sathyamurthy N. Chem. Phys. Lett. **1989**, *160*, 437.
- Armentrout P. B. Int. Rev. Phys. Chem. **1990**, *9*, 115.
- Armentrout P. B. In Isotope Effects in Gas-Phase Chemistry; ed. Kaye J. A.; ACS Symposium #502; Washington, 1992; p. 194.
- Gentry W. R.; Gislason E. A.; Mahan B. H.; Tsao C. W. J. Chem. Phys. **1968**, *49*, 3058.
- Henglein A.; Laemann K.; Knoll B. J. Chem. Phys. **1965**, *43*, 1048.
- Gislason E. A.; Mahan B. H.; Tsao C. W.; Werner A. S. J. Chem. Phys. **1969**, *50*, 142.
- Chiang M. M.; Mahan B. H.; Maltz C. J. Chem. Phys. **1972**, *57*, 5114.

44. Gillen K. T.; Mahan B. H.; Winn J. S. *Chem. Phys. Lett.* **1973**, *22*, 344.
  45. Lin K. C.; Cotter R. J.; Koski W. S. *J. Chem. Phys.* **1974**, *61*, 905.
  46. Elkind K. L.; Armentrout P. B. *J. Chem. Phys.* **1989**, *84*, 4862.
  47. Elkind K. L.; Armentrout P. B. *J. Chem. Phys.* **1986**, *85*, 6380. **1987**, *86*, 6420.
  48. Georgiadis R.; Armentrout P. B. *J. Phys. Chem.* **1988**, *92*, 7060.
  49. Elkind K. L.; Armentrout P. B. *J. Chem. Phys.* **1989**, *90*, 118.
  50. Stowe G. F.; Schultz R. H.; Wright C. A.; Armentrout P. B. *Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes* **1990**, *100*, 177.
  51. Schultz R. H.; Armentrout P. B. *J. Chem. Phys.* **1993**, *99*, 1159.
  52. Dressler R. A.; Salter R. H.; Murad E. *J. Chem. Phys.* **1993**, *99*, 1159.
  53. Glenewinkel-Meyer T.; Hoppe U.; Kowalski A.; Ottinger C.; Rabenda D. *Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes* **1995**, *144*, 167.
  54. Song J. B.; Gislason E. A. *Chem. Phys. Lett.* **1996**, *259*, 91.
  55. Song J. B. *Chem. Phys.* **2002**, *285*, 255.
  56. Hase W. L.; Duchovic R. J.; Hu H.; Lim K. F.; Lu D. H.; Swamy K. N.; Vandellinde S. R.; Wolf R. J. VENUS, obtained directly from Professor Hase.
  57. Iiu H.; Hase W. L.; Pirraglia T. *J. Comput. Chem.* **1991**, *12*, 1014.
  58. Persky A. *J. Chem. Phys.* **1977**, *66*, 2832.
  59. Kosmas A.; Gislason E. A.; Jorgensen A. D. *J. Chem. Phys.* **1981**, *75*, 2884.
  60. Hillenbrand E. A.; Main D. J.; Jorgensen A. D.; Gislason E. A. *J. Phys. Chem.* **1984**, *88*, 1358.
  61. Budenhozer F. E.; Hu S. C.; Jeng D. C.; Gislason E. A. *J. Chem. Phys.* **1988**, *89*, 1958.
  62. Riederer D. E.; Jorgensen A. D.; Gislason E. A. *J. Chem. Phys.* **1991**, *94*, 5980.
  63. Hershbach D. R. *Appl. Opt. Suppl.* **1965**, *2*, 128.
  64. Connally C. M.; Gislason E. A. *Chem. Phys. Letters* **1972**, *14*, 103.
  65. Truhlar D. G.; Dixon D. A. In *Atom-molecule collision theory*; ed. Bernstein R. B.; Plenum: New York, 1979; p. 595.
-