

비조화진동자의 진동에너지 전이에 대한 연구

이창순*

창원대학교 자연과학대학 화학과
(접수 2013. 10. 23; 게재확정 2013. 11. 12)

The Study on Vibrational Energy Transfer for the Anharmonic Oscillator

Chang Soon Lee*

Department of Chemistry, Changwon National University, Changwon 641-773, Korea.

*E-mail: cslee@changwon.ac.kr

(Received October 23, 2013; Accepted November 12, 2013)

주제어: 진동에너지 전이확률, 비조화진동자, 비조화파동함수

Key words: Vibrational energy transfer probability, Anharmonic Oscillator, Anharmonic wave function

서 론

1차원 조화진동 포텐셜 함수를 사용한 탄성 충돌계에서 조화진동자의 해를 구하는 문제는 가장 간단하면서도 가장 자주 다루게 되는 반응속도론적 동력학의 이론적 문제들 중에 하나이다. 특히 분자 충돌에 의한 진동에너지 전이에 대한 연구에서 조화진동 모델은 비조화성이 크지 않은 이원자분자들의 진동전이 확률을 구하는 다양한 고전 및 양자역학적 계산방법을 개발하고 시험하는 중요한 모델로 사용되어 왔다.¹⁻⁴ 그러나 조화진동 모델은 $v=0 \rightarrow 1$ 진동전이에서조차 큰 비조화성을 보이는 이핵 이원자분자나 비조화성의 영향이 커지는 높은 진동준위의 동핵 이원자분자에 사용하기는 어렵다. 물론, 이원자분자의 진동에너지 전이확률의 계산에 Morse 포텐셜 함수와 같은 비조화성 포텐셜 에너지를 직접 사용하면 이러한 어려움을 피할 수는 있다.⁵⁻⁹ 하지만 고전적 또는 양자역학적 해가 너무 어려워져서 복잡한 전산처리 과정을 거쳐야 되고, 수식의 전산처리로 인해 실험현상들을 해석하거나 전이 반응메카니즘을 이해하는데 어려움이 발생할 수도 있게 된다. 이런 어려움들을 피하는 방법 중에 하나는 근사적 비조화성 포텐셜 함수와 Schrödinger 방정식의 일반적인 Hamiltonian 연산자 대신 Boson ladder 연산자¹⁸를 사용하는 것이다.

Boson ladder 연산자는 충돌입자 간의 상호작용을 간편하게 다룰 수 있도록 해줄 뿐만 아니라, Schrödinger 방정식을 해석적으로 다룰 수 있는 장점 때문에 다양한 방법으로 사용되어 왔다.^{5,10-13} 즉, Boson 연산자와 Boson 연

산자의 교환관계를 이용한 진동에너지 전이에 대한 이론적 연구는 복잡한 전산 처리과정을 거치지 않고도 실험현상을 쉽게 해석하고 이해할 수 있는 간단한 방법을 제공할 뿐만 아니라, 물리적으로 합리적인 정성적 및 정량적 통찰력을 제공한다는 장점 때문에 양자역학적 계산방법들과 함께 활발한 연구가 진행되어 왔다. 또한 Boson 연산자와 그들의 교환관계는 진동 스펙트럼을 해석할 때 만나게 되는 각운동량의 고유벡터(eigenvector) 문제에도 유용한 해결책을 제공한다.¹⁴⁻¹⁶

하지만 Boson 연산자의 이러한 장점에도 불구하고 충돌분자가 조화진동자일 때만 적용할 수 있는 Boson 연산자의 사용 제한조건 때문에, 비조화성이 큰 이원자분자의 전이에서는 Boson 연산자를 직접 사용하기는 어려웠다. 이러한 어려움을 피하기 위하여 이전 연구에서 Levine⁵에 의해 제안된 비조화 Boson 연산자를 사용하여 비조화성이 큰 이원자분자 충돌계의 진동전이 확률식을 계산하였다.⁷ 이 방법은 Boson 연산자를 사용할 때처럼 파동함수는 조화진동파동함수를 그대로 사용하고 일반적인 Hamiltonian 대신 비조화 Boson 연산자를 사용하여 비조화성이 큰 이원자분자에 대한 진동전이 확률을 구하였다.

이번 연구에서는 비조화성이 큰 이원자분자의 진동에너지 전이확률식을 Boson 연산자와 조화진동 파동함수의 결합으로 만들어진 비조화진동 파동함수를 사용하여 구하였다. 또한 진동전이 확률식을 구하기 위해 비조화성이원자분자의 포텐셜 에너지를 조화진동 항과 비조화진동 항이 모두 포함된 비조화 포텐셜 에너지 식을 사용하였다. 따라서 이 연구의 목적은 이전 연구에서 제안된 비

조화 Boson 연산자법 대신 비조화진동 파동함수를 사용하여 구한 비조화진동자의 진동전이 확률식의 유용성을 $H_2(v=0) + He \rightarrow H_2(v=1) + He$ 충돌계에 적용하여 기존의 여러 이론값들과 비교 시험해 보려고 한다.

비조화 진동자의 파동함수와 진동전이 확률

진동자의 평형결합길이 x_e 로부터 진동자의 진동변위 $q = x - x_e$ 라고 하면, 비조화진동자의 포텐셜 에너지는 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$U(x) = \frac{1}{2}M\omega^2(x-x_e)^2 + \alpha(x-x_e)^3 \quad (1)$$

여기서 M 과 ω 는 각각 비조화진동자의 환산질량과 각진동수이고, $\alpha = -D_e b^3$ 이다. α 는 진동자의 종류에 따라 그 값의 크기가 결정되어야 하는 상수로서 비조화진동자에 대한 Morse 포텐셜, $U(x) = D_e \{1 - \exp[-b(x-x_e)]\}^2$ 을 급수 전개하여 구하였다. Morse 포텐셜에서 D_e 와 b 는 각각 분자의 평형해리에너지와 포텐셜 상수이다. (1)식으로부터 비조화진동자의 진동전이확률식을 구하기 위한 진동자의 비조화진동 파동함수는 섭동이론을 사용하여 다음과 같이 구할 수 있다.¹⁷

$$\begin{aligned} \psi_v(t) = & \phi_v + \frac{K}{6\sqrt{2}} \{[(v+1)(v+2)(v+3)]^{1/2} \phi_{v+3} \\ & + 9(v+1)^{3/2} \phi_{v+1} - 9v^{3/2} \phi_{v-1} - [v(v-1)(v-2)]^{1/2} \phi_{v-3}\} \\ & + \sum_{s=-3}^3 c_{v+s}^v \phi_{v+s} \end{aligned} \quad (2)$$

여기서 $K = (\alpha/\hbar\omega)(\hbar/M\omega)^{3/2}$ 이고 ϕ_i 는 i 진동준위에서 조화진동자의 진동파동함수이다.

시간 t 에 의존하는 비조화진동자와 충돌입자의 상호작용에 대한 섭동항 $F'(t)$ 를 포함한 충돌계의 Hamiltonian은 다음과 같다.

$$H = \frac{p^2}{2M} + \frac{1}{2}M\omega q^2 + F'(t)q \quad (3)$$

여기서 p 와 q 는 진동자의 운동량과 좌표이다. Boson 연산자(\hat{a}^+ , \hat{a})를 도입하면 Boson 연산자가 포함된 좌표 $\hat{q} = (\hbar/2M\omega)^{1/2} (\hat{a}^+ + \hat{a})$ 와 운동량 $\hat{p} = i(\hbar M\omega/2)^{1/2} (\hat{a}^+ - \hat{a})$ 를 각각 얻을 수 있다. 따라서 이 좌표와 운동량으로부터 다음과 같은 충돌계의 Hamiltonian을 얻을 수 있다.

$$\begin{aligned} H = & \hbar\omega \left(\hat{a}^+ \hat{a} + \frac{1}{2} \right) + \left(\frac{\hbar}{2M\omega} \right)^{1/2} F'(t) (\hat{a}^+ + \hat{a}) \\ = & H^0 + H'(t) \end{aligned} \quad (4)$$

여기서 충돌에 의한 섭동항 $H'(t) = (\hbar/2M\omega)^{1/2} F'(t)(\hat{a}^+ + \hat{a})$ 이고, Boson 연산자 \hat{a}^+ 와 \hat{a} 는 양자수 v 인 조화진동자의 파동함수 ϕ_v 를 각각 $\hat{a}^+ \phi_v = (v+1)^{1/2} \phi_{v+1}$ 및 $\hat{a} \phi_v = v^{1/2} \phi_{v-1}$ 로 변화시키는 연산자이다.¹⁸

충돌 반응계에 대한 시간의존 Schrödinger 방정식은 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$i\hbar \frac{\partial |\psi_v(t)\rangle}{\partial t} = [H^0 + H'(t)] |\psi_v(t)\rangle \quad (5)$$

여기서 $|\psi_v(t)\rangle$ 는 충돌과정에서 일어난 섭동으로 인한 비조화진동자의 최종상태를 나타내는 파동함수이다. 충돌초기($t_0 = -\infty$)에 $|\psi_v(t_0)\rangle$ 상태에 있던 진동자는 충돌시간이 흐름에 따라 섭동에 의한 초기 진동상태의 변화가 일어난다. 즉, 초기에 $|\psi_v(t_0)\rangle$ 상태에 있던 진동자의 파동함수는 충돌이 끝나는 $t_0 = +\infty$ 에서는 $|\psi_v(t)\rangle$ 상태로 파동함수가 변하게 될 것이다. 조화진동자인 경우에는 (5)식 양변에 $|\psi_v\rangle$ 를 조화진동자의 파동함수 상태 $|\phi_v\rangle$ 로 바꾸어 주면 (5)식은 조화진동자에 대한 시간의존 Schrödinger 방정식으로 사용할 수 있다. (5)식의 해를 구하기 위해 초기 상태 $|\psi_v(t_0)\rangle$ 를 최종 상태 $|\psi_v(t)\rangle$ 로 변화시키는 time evolution 연산자 $U_0(t, t_0)$ 를 도입하면 비조화진동자의 파동함수를 다음 식과 같이 나타낼 수 있다.

$$|\psi_v(t)\rangle = U_0(t, t_0) |\psi(t_0)\rangle = \left\{ \prod_{i=1}^{\infty} \exp[G_i(t)\Omega_i] \right\} |\psi_v(t_0)\rangle \quad (6)$$

여기서 $G_i(t)$ 는 허수 값을 갖는 시간의존함수이며, 연산자 Ω_i 는 각각 \hat{a}^+ , \hat{a} , $\hat{a}^+ \hat{a}$ 및 항등연산자(identity operator) \hat{I} 를 나타낸다. 따라서 $U_0(t, t_0)$ 는 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$U_0(t, t_0) = \exp[G_1(t)\hat{a}^+] \exp[G_2\hat{a}] \exp[G_3(t)\hat{a}^+ \hat{a}] \exp[G_4(t)\hat{I}] \quad (7)$$

(7)식으로부터 초기 상태 $|\psi_v(t_0)\rangle$ 에 대한 time evolution 연산을 실시하면 (6)식은

$$\begin{aligned} |\psi_v(t)\rangle = & \exp[G_4(t)] \sum_{s=-3}^3 c_{v+s}^v \exp[(v+s)G_3(t)] \\ & \times \sum_{m=0}^{\infty} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{G_1^m(t) G_2^n(t)}{m!n!} \left[\frac{(v+s)!}{(v+s-m)!} \right]^{1/2} \\ & \frac{[(v+s)!(v+s-m+n)]^{1/2}}{(v+s-m)!} |\phi_{v+s-m+n}\rangle \end{aligned} \quad (8)$$

이 된다. (8)식은 진동자가 초기상태 $|\psi_v(t_0 = -\infty)\rangle$ 에서 충돌이 일어난 후에 도달하는 가능한 모든 최종상태 $|\psi_v(t_0 = +\infty)\rangle$ 를 포함하고 있다.

충돌이 일어난 후에 $v \rightarrow f$ 전이에 대한 전이확률의 일반적 형태는

$$P_{v \rightarrow f} = \lim_{t \rightarrow \infty} |\langle \psi_f(t) | \psi_v(t) \rangle|^2 \\ = \lim_{t \rightarrow \infty} \left| \langle \psi_f(t) | \left\{ \prod_{i=1}^4 \exp[G_i(t)\Omega_i] \right\} | \psi_v(t_0) \rangle \right|^2 \quad (9)$$

로 나타낼 수 있다. 따라서 (8)식을 (9)식에 대입하면 다음과 같은 진동전이 확률식을 구할 수 있다.

$$P_{v \rightarrow f} = |\langle \psi_f(t) | \exp[G_4(t)] \sum_{s=-3}^3 c_{v+s}^v \exp[(v+s)G_3(t)] \\ \times \sum_{m=0}^{\infty} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{G_1^m(t)G_2^n(t)}{m!n!} \left[\frac{(v+s)!}{(v+s-m)!} \right]^{1/2} \\ \left[\frac{(v+s)!(v+s-m+n)!}{(v+s-m)!} \right]^{1/2} | \phi_{v+s-m+n} \rangle|^2 \quad (10)$$

여기서 $v+s > 0$ 이며, $\psi_f(t)$ 는 $\sum_{s=-3}^3 c_{f+s}^f \phi_{f+s}$ 이다. 따라서 비조화파동함수 $\langle \psi_f(t) |$ 에도 조화진동함수 ϕ_s 를 포함하는 항들이 최소 3개에서 최대 5개가 존재하기 때문에 (10)식의 우변을 연산하면 $P_{v \rightarrow f}$ 확률식에는 많은 $\langle \phi_i | \phi_j \rangle$ 항들이 유도된다. 따라서 현재 우리가 계산하려고 하는 $H_2 + He$ 충돌계의 $0 \rightarrow 1$ 진동전이확률식에서도 다음과 같은 4개의 $\langle \phi_i | \phi_j \rangle$ 항들이 나타난다.

$$P_{0 \rightarrow 1} = \exp(G_4) |c_0^1|^2 \left[1 + c_1^0 G_2 \exp(G_3) + \frac{1}{\sqrt{6}} c_3^0 G_2^3 \exp(3G_3) \right] \langle \phi_0 | \phi_0 \rangle \\ + c_1^1 \left[G_1 + c_1^0 (1 + G_1 G_2) \exp(G_3) \right. \\ \left. + c_3^0 \left(\frac{\sqrt{3}}{2} G_2 + \frac{1}{\sqrt{6}} G_1 G_2^3 \right) \exp(3G_3) \right] \langle \phi_1 | \phi_1 \rangle \\ + c_2^1 \left[\frac{1}{\sqrt{2}} G_1^2 + c_1^0 \left(\sqrt{2} G_1 + \frac{1}{\sqrt{2}} G_1 G_2^3 \right) \exp(G_3) \right. \\ \left. + c_3^0 \left(\sqrt{3} G_2 + \sqrt{3} G_1 G_2^3 \right) + \frac{1}{\sqrt{12}} G_1^2 G_2^3 \right] \langle \phi_2 | \phi_2 \rangle \\ + c_4^1 \left[\frac{1}{\sqrt{24}} G_1^4 + c_1^0 \left(\frac{1}{\sqrt{3}} G_1^3 + \frac{1}{\sqrt{24}} G_1^4 G_2 \right) \times \exp(G_3) \right. \\ \left. + c_3^0 \left(2G_1 + 3G_1^2 G_2 + G_1^3 G_2^2 + \frac{1}{12} G_1^4 G_2^3 \right) \exp(3G_3) \right] \langle \phi_4 | \phi_4 \rangle^2 \quad (11)$$

이 식이 비조화파동함수를 사용하는 비조화진동자의 진동전이확률식이다. 한편, (7)식에 의한 time evolution 연산자를 사용한 조화진동자의 진동전이 확률은 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$P_{v \rightarrow f} = v! f! G_{1,2}^{2|f-v|} \exp[2vG_3(t)] \exp[2G_4(t)] \\ \left| \sum_{i=0}^l \frac{G_1^i G_2^i}{i! (|f-v|+i)! (l-i)!} \right|^2 \quad (12)$$

여기서 l 은 v 또는 f 보다 작은 값을 갖는다. (12)식에 나타나는 $G_{1,2}^{2|f-v|}$ 항은 $v < f$ 인 들뜸진동전이의 경우에는 $G_1^{2|f-v|}$ 를 사용하고, $v > f$ 인 경우에는 $G_2^{2|f-v|}$ 를 사용하는 것을 의미한다.

(12)식은 이미 이러한 진동전이 확률계산에서 널리 사용되고 있는 조화진동자에 대한 다음과 같은 Poisson 분포 확률식과 유사하다.¹¹

$$P_{v \rightarrow f} = v! f! \varepsilon^{|f-v|} \exp(-\varepsilon) \left| \sum_{i=0}^l \frac{(-1)^{-i} \varepsilon^i}{i! (k-i)! (|f-v|+i)!} \right|^2 \quad (13)$$

여기서 ε 은 (7)식과 같은 time evolution 연산자 대신 다음식과 같은 비교적 간단한 근사적 time evolution 연산을 통해 얻어지는 $G(t)$ 의 함수로서, $\varepsilon = G^2$ 이다.

$$| \phi_v(t) \rangle = U(t, t_0) | \phi_v(t_0) \rangle = \exp \left[-i \int_{t_0}^t \tilde{H}'(t) dt \right] | \phi_v(t_0) \rangle \quad (14)$$

여기서 \tilde{H}' 는 $U_0^1 H' U_0$ 이다.¹⁹ $G(t)$ 는 (14)식의 지수항 안에 time evolution 연산을 실행하여 다음과 같이 구할 수 있다.

$$- \frac{i}{\hbar} \int_{t_0}^t \tilde{H}'(t) dt = \frac{i}{\hbar} \int_{-\infty}^{\infty} F(t) \exp(i\Delta\omega t) dt (\hat{a}^+ + \hat{a}) \\ = G(t) (\hat{a}^+ + \hat{a}) \quad (15)$$

여기서 $F(t) = (\hbar/2M\omega)^{1/2} F'(t)$ 이다. 따라서 (14)와 (15)식으로부터 근사적 time evolution 연산에 의한 비조화진동자의 진동전이 확률식은

$$P_{v \rightarrow f} = \lim_{t \rightarrow \infty} |\langle \psi_f(t) | \exp[G(t)(\hat{a}^+ + \hat{a})] \psi_v(t) \rangle|^2 \\ = \left| \langle \psi_f(t) | 1 + G(t)(\hat{a}^+ + \hat{a}) + \frac{1}{2} G^2(t)(\hat{a}^+ + \hat{a})^2 + \dots | \psi_v(t) \rangle \right|^2 \quad (16)$$

로 나타낼 수 있고, $H_2 + He$ 충돌계에 대하여 $G(t)$ 는 다음과 같이 나타낼 수 있다.²

$$G(t) = \frac{\pi\omega\mu a}{(2M\hbar\omega)^{1/2}} \text{csch} \left[\pi\omega a \left(\frac{\mu}{2E} \right)^{1/2} \right] \quad (17)$$

(10)식에 의한 $v \rightarrow f$ 진동전이 확률을 구하기 위해 필요한 $G_i(t)$ 의 값들은 다음과 같은 미분방정식을 풀어 구할 수 있다.

$$\frac{dG_1(t)}{dt} = -i\omega G_1(t) - i \frac{F(t)}{\hbar} \quad (18a)$$

$$\frac{dG_2(t)}{dt} = i\omega G_2(t) - i \frac{F(t)}{\hbar} \quad (18b)$$

$$\frac{dG_3(t)}{dt} = -i\omega \quad (18c)$$

$$\frac{dG_4(t)}{dt} = -\frac{1}{2} i\omega - \frac{i}{\hbar} F(t) G_1(t) \quad (18d)$$

(18)식의 미분방정식들의 해는 초기조건으로 $G_i(t_0) = 0$ 로 하고, Range-Kutta 법을 이용하여 수치 해석하여 구하였다.

계산 및 결과

충돌 분자의 비조화진동파동함수와 조화 Boson 연산자의 교환관계로부터 유도된 (10)식으로부터 Morse형 진동자의 진동전이 확률식을 시험하기 위한 반응계로 $H_2(v=0) + He \rightarrow H_2(v=1) + He$ 를 선택하였고, 두 입자는 선형 충돌을 하는 것으로 가정하였다. 충돌 입자들 사이의 상호작용 포텐셜은 $V(z) = D \exp(-z/a)$ 을 선택하였다. 여기서 z 는 He 원자와 He 원자와 가까운 수소분자의 H원자 사이의 거리이고, D 와 a 는 각각 포텐셜 상수들이다. H_2 분자의 질량중심과 He 원자 사이의 거리를 R 이라고 하면, 거리 $z = R - \gamma(d+q)$ 가 된다. 여기서 수소분자의 질량비 $\gamma = m_H/(m_H + m_H) = 1/2$ 이고, d 와 q 는 각각 H_2 의 평형결합길기와 진동변위이다. 따라서 충돌입자 사이의 상호작용 포텐셜은

$$V(z) = V(R, q) = D \exp(\gamma d/a) \exp(-R/a) \exp(\gamma q/a) \quad (19)$$

과 같이 쓸 수 있다. (19)식에 $\exp(\gamma q/a)$ 항을 $v \rightarrow v+1$ 진동 전이를 나타내는 q 의 일차 항까지 급수전개하면 다음 식을 얻을 수 있다.

$$V(R, q) = D' \exp(-R/a) + (D' \gamma/a) \exp(-R/a) q \quad (20)$$

여기서 $D' = D \exp(\gamma d/a)$ 이다. 따라서 (20)식으로부터 (4)식의 섭동항 $H'(t)$ 에 나타나는 $F'(t) = (D' \gamma/a) \exp(-R/a)$ 이 된다.

충돌 반응계에서 충돌시간 경과에 따른 충돌 입자들의 질량중심 간의 거리변화인 충돌궤적 $R(t)$ 에 대한 고전역학적 해는 다음과 같은 식으로 잘 알려져 있다.²⁰

$$\exp[-R(t)/a] = \operatorname{sech}^2[(E/2\mu)^{1/2}(t/a)] \quad (21)$$

여기서 E 는 충돌에너지이고 μ 는 충돌계의 환산질량이다. 현재의 충돌반응은 낮은 진동에너지 준위에서 높은 에너지 준위로 진동에너지가 전이되는 흡열반응이다. 이러한 진동 전이에너지는 초기 충돌에너지로부터 공급받기 때문에, 진동전이가 일어난 후에는 충돌에너지의 감소하게 될 것이다. 따라서 충돌에너지는 충돌 전과 후의 에너지 차이의 균형을 고려하여 $E_s = [(E - E_{v,i})^{1/2} + (E - E_{v,f})^{1/2}]^2/4$ 를 사용하였다. 여기서 $E_{v,i}$ 와 $E_{v,f}$ 는 각각 반응 초기에 낮은 진동준위와 진동전이가 일어난 후의 높은 진동준위를 각각 나타낸다. 실제 계산에서는 계산의 편의를 위하여 환산충돌에너지 $\varepsilon_r = E/\hbar\omega$ 를 사용하였다. 계산에 필요한 H_2 분자의 분광학적 자료들은 표준적으로 쓰이는 문헌자료들을 이용하였다.²¹ 포텐셜 상수 a 는 이러한 충돌모델의 계산에 가장 자주 쓰이는 값인 0.02 nm를 사용하였다.^{20,22}

Table 1. Vibrational transition probabilities of $H_2 + He$ for the harmonic oscillator (H.O.) and anharmonic oscillator (A.O.) and the transition probability ratios P_{AO}/P_{HO} at the reduced collision energy $\varepsilon_r = 1.0$

Probability	H.O.	A.O.	P_{AO}/P_{HO}
P_{CO}^a	7.20×10^{-4}	2.46×10^{-4}	0.34
P_T^b	7.07×10^{-4}	2.41×10^{-4}	0.34
P^c	7.07×10^{-4}	1.56×10^{-4}	0.22
P^{d}	1.02×10^{-3}	1.15×10^{-3}	1.13

^aExact numerical calculation results by Clark and Dickinson (Ref. 22).

^bAnharmonic Boson operator operator method (Ref. 7).

^cThis work.

^dUsed Eqs. (13) and (16).

(11)식을 사용한 비조화 진동전이 확률에 대한 계산결과(P)들은 비조화 Boson 연산자를 사용한 계산(P_T)⁷ 및 Clark와 Dickinson²²에 의한 정확한 양자역학적 계산(P_{CD})과 잘 일치하고 있다. 이러한 결과들을 보여주기 위하여 환산충돌에너지 $\varepsilon_r = 1.0$ 에서의 비조화진동자에 대한 계산결과(P_{AO})들을 조화진동자에 대한 계산결과(P_{HO})들과 함께 Table 1에 수록하였다. 아울러서 지금까지 가장 일반적이고 광범위하게 사용되고 있는 근사적 time evolution 연산법으로부터 얻은 단일 $G(t)$ 값에 의존하는 (13)과 (16)식으로부터 구한 비조화진동자와 조화진동자에 대한 확률(P')들 및 이들 각각의 계산방법에 따른 비조화진동자와 조화진동자에 대한 확률 비(P_{AO}/P_{HO})들도 Table 1에 함께 수록하였다. 예를 들면, $0 \rightarrow 1$ 비조화진동전이에 대한 양자역학적 계산결과인 Clark와 Dickinson의 전이확률 P_{CD} 및 비조화 Boson 연산자법에 의한 P_T 는 각각 2.46×10^{-4} 과 2.41×10^{-4} 이고, P 는 1.56×10^{-4} 이다. 또한 $0 \rightarrow 1$ 전이에 대한 각각의 조화진동 확률들 P_T , P_{CD} 및 P 는 각각 7.07×10^{-4} , 7.20×10^{-4} , 및 7.07×10^{-4} 로 비조화진동 및 조화진동 모두에 대한 결과들이 이들의 결과들과 잘 일치하고 있다. 여기서 조화진동에 대한 P_T 와 P 가 동일한 값을 보이는 것은 (12)식과 비조화 Boson 연산법에 의한 확률식에 나타나는 비조화성 상수 $x_0 = 0$ 으로 처리하여 구한 조화진동자의 확률식이 동일하기 때문이다.

비조화진동자의 P_T , P_{CD} 및 P 는 모두 조화진동자의 진동전이확률보다 작은 값을 보이고 있다. 즉, 조화진동과 비조화진동의 진동전이확률의 비 P_{AO}/P_{HO} 는 P_T , P_{CD} 및 P 에 대해 각각 0.34, 0.34 및 0.22의 값들을 보이고 있다. 하지만 단일한 $G(t)$ 값에 의한 근사 time evolution 연산법에 의한 비조화진동확률 P' 은 1.15×10^{-3} 으로 우리의 계산결과와 약 10배 정도 큰 값을 보일뿐만 아니라 다른 계산결과들과는 달리 비조화진동확률(P_{AO})이 조화진동확률($P'_{HO} = 1.02 \times 10^{-3}$)보다 커서 P_{AO}/P_{HO} 가 1.13이란 결과를 보이고 있다. 이것은 P' 을 계산하는 과정에서 (14)식에 의한

근사적 time evolution 연산이 (7)식의 time evolution 연산자, $U_0(t, t_0) = \exp[G_1(t)\hat{a}^+] \exp[G_2(t)\hat{a}] \exp[G_3(t)\hat{a}^+ \hat{a}] \exp[G_4(t)\hat{I}]$ 와는 다르게 충돌과정에서 발생하는 섭동을 충분히 반영하지 못하기 때문이다. 즉, (15)식에 의한 근사적 time evolution 연산, $G(t)(\hat{a}^+ + \hat{a})$ 는 단일한 $G(t)$ 를 사용할 뿐만 아니라 (7)식과는 다르게 \hat{a}^+ 와 \hat{a} 의 단 두 개의 연산자만을 사용하고 있다. (16)식으로부터 현재의 $0 \rightarrow 1$ 전이에 대한 비조화진동자의 P' 은 다음 식과 같다.

$$P_{0 \rightarrow 1} = |\langle \psi_1 | \psi_0 \rangle + G(t) \langle \psi_1 | (\hat{a}^+ + \hat{a}) | \psi_0 \rangle + \frac{1}{2} G^2(t) \langle \psi_1 | (\hat{a}^+ + \hat{a})^2 | \psi_0 \rangle + \frac{1}{6} G^3(t) \langle \psi_1 | (\hat{a}^+ + \hat{a})^3 | \psi_0 \rangle + \dots|^2 \quad (22)$$

여기서 $\langle \psi_1 | \psi_0 \rangle = 0$ 이고, $G(t)$ 의 1차, 2차 및 3차 항은 각각 3.43×10^{-2} , -4.34×10^{-4} 및 1.99×10^{-5} 등의 값을 갖는다. 이 값들로부터 1차, 2차 및 3차 항을 고려한 P' 는 각각 1.17×10^{-3} , 1.15×10^{-3} 및 1.15×10^{-3} 등의 값을 보이고 있다. 즉, 3차 항 이상의 $(\hat{a}^+ + \hat{a})$ 의 연산은 진동전이확률에 영향을 미치지 못하기 때문에 P_{AO}/P_{HO} 가 1.13이란 결과를 보이고 있다. 하지만 비조화진동자에 대한 우리의 계산결과는 (11)식에서 볼 수 있는 것처럼 근사적 time evolution 연산자법과는 다르게 각 $\langle \phi_i | \phi_j \rangle$ 항에 나타나는 G_1 과 G_2 에 대해 0차부터 최대 7차항이 전체 진동전이확률에 영향을 주고 있다. 예를 들면 $\langle \phi_0 | \phi_0 \rangle$ 항에서 G_2 에 0차항은 $c_0^0 = 0.1271$ 이고, 1차항은 $c_0^1 c_1^0 = -0.0162$ 등의 값을 보인다. 따라서 (11)식에 각 $\langle \phi_i | \phi_j \rangle$ 항들에 나타나는 G_i 의 각 차수 항들은 비조화진동자의 확률을 조화진동의 확률보다 작은 값이 되도록 유도한다. 또한 근사적 time evolution 연산법에서 G 는 time evolution 연산을 $\exp[G\hat{a}^+ + G\hat{a}]$ 로 하였기 때문에 (7)식과 비교하면 $G(t)$ 는 G_1 및 G_2 과 동일하다. 하지만 진동전이확률을 감소시키는 (7)식 안에 G_3 와 G_4 는 근사적 time evolution 연산법을 사용한 확률식에는 반영되지 않고 있다. 환산충돌에너지 $\epsilon_r = 1.0$ 인 경우, (11)식의 각 항에 나타나는 $\exp[G_3(t)]$ 및 $\exp[G_4(t)]$ 는 각각 -0.3655 및 0.0143 값을 보인다. 따라서 이들 항들은 비조화진동자의 확률을 크게 감소시키게 된다.

결 론

비조화성이 큰 이원자분자의 진동에너지 전이확률식을 Boson 연산자와 비조화진동 파동함수를 사용하여 구하였다. 또한 비조화진동자의 진동전이 확률식을 구하기 위한 비조화성 이원자분자의 포텐셜 에너지는 조화진동 항과 비조화진동 항이 모두 포함된 비조화 포텐셜 에너지식을 사용하였다.

비조화성이 큰 $H_2 + He$ 충돌계에 적용된 우리의 계산결과들은 Clark과 Dickinson에 의한 정확한 양자역학적 계산결과 및 비조화성 Boson 연산자법에 의한 계산결과와 잘 일치하였다. 하지만 이러한 진동전이확률의 계산에 일반적으로 사용되는 이론식인 근사적 time evolution 연산법에 의한 확률과는 커다란 차이를 보이고 있다. 이러한 차이는 우리의 time evolution 연산에서는 4개의 항들이 나타나지만 근사적 time evolution 연산에서는 단일한 1개의 항만으로 확률식을 구성하기 때문에 충돌시간에 따른 섭동현상을 충분히 확률식에 반영하지 못하기 때문이다.

Acknowledgments. 본 연구는 2012-2013년도 창원대학교 학술진흥재단의 지원으로 수행되었습니다.

REFERENCES

1. Yardley, J. T. *Introduction to Molecular Energy Transfer*; Academic Press: New York, U.S.A., 1980.
2. Shin, H. K. *Chem. Phys. Lett.* **1983**, *97*, 41.
3. Gilbert, R. G. *Int. Rev. Chem.* **1991**, *10*, 319.
4. Li, Z.; Sanson, R.; Bonella, S.; Coker, D. F.; Mullin, A. S. *J. Phys. Chem. A* **2005**, *109*, 7657.
5. Livine, R. D.; Wulfman, C. E. *Chem. Phys. Lett.* **1979**, *60*, 372.
6. Ree, T.; Kim, Y. H.; Shin, H. K. *Chem. Phys. Lett.* **1983**, *103*, 149.
7. Lee, C. S.; Kim, Y. H. *Bull. Korean Chem. Soc.* **2001**, *22*, 721.
8. Strelakov, M. L. *Chem. Phys. Lett.* **2002**, *365*, 216.
9. Strelakov, M. L. *Chem. Phys. Lett.* **2006**, *419*, 1-4.
10. Dillon, T. A.; Stephenson, J. C. *Phys. Rev.* **1972**, *A6*, 1460.
11. Shin, H. K. In *Modern Theoretical Chemistry*; Miller, W. H., Ed; Plenum Press: New York, 1976; Vol. 1, Chapter 4.
12. Skodje, R. D.; Gentry, W. R.; Giese, C. F. *Chem. Phys.* **1983**, *74*, 347.
13. Billing, G. D.; Mikkelsen, K. V. *Advanced Molecular Dynamics and Chemical Kinetics*; John Wiley & Sons: New York, 1997; Chapter 2.
14. Schwinger, J. In *Quantum Theory of Angular Momentum*; Biedenharn, L. C., van Dam, H., Eds.; Academic Press: New York, 1997; p 229.
15. Oss, S. *Adv. Chem. Phys.* **1996**, *93*, 455
16. Iachello, F.; Levine, R. D. *Algebraic Theory of Molecules*; Oxford University Press: New York, 1995.
17. Sharma, R. D.; Kern, C. W. *J. Chem. Phys.* **1971**, *55*, 1171.
18. Messiah, A. *Quantum Mechanics*; North-Holland Publishing Co.: Amsterdam, 1968; Chapter 12.
19. Shin, H. K. *Chem. Phys. Lett.* **1984**, *108*, 98.
20. Rapp, D.; Kassal, T. *Chem. Rev.* **1969**, *69*, 61.
21. Huber, K. P.; Herzberg, G. *Molecular Spectra and Molecular Structure IV. Constants of Diatomic Molecules*; Van Nostrand: New York, 1979.
22. Clark, A. P.; Dickinson, A. S. *J. Phys.* **1973**, *B6*, 164.