

비조화 진동자 진동에너지 계산에 적합한 DVR 계산 변수 결정

전기영 · 양민오*

충북대학교 화학과

(접수 2016. 1. 25; 게재확정 2016. 4. 2)

Range of DVR parameters for the Calculation of Vibrational Energy of Anharmonic Oscillators

Kiyoung Jeon and Mino Yang*

Department of Chemistry, Chungbuk National University, Cheongju, Chungbuk 28644, Korea.

*E-mail: MinoYang@chungbuk.ac.kr

(Received January 25, 2016; Accepted April 2, 2016)

요약. 비조화진동자의 진동에너지와 파동함수를 수치적으로 간단히 계산할 수 있는 Discrete Variable Representation 방법을 요약하고, Morse 진동자를 모형으로 활용하여 실제 분자계의 기본전이 및 들뜬 전이 에너지를 구하는데 적용할 수 있는 최적의 변수 범위를 예측하였다.

주제어: 진동, 슈뢰딩거 방정식, 수치 계산, 비조화

ABSTRACT. We summarize the discrete variable representation method which is a simple numerical method enabling us to calculate the vibrational energies and wave functions of anharmonic oscillators. The ranges of its parameters well-performing for the calculation of fundamental and overtone transition energies are predicted by analyzing the model of Morse oscillator.

Key words: Vibration, Schrödinger equation, Numerical calculation, Anharmonic

서론

양자화학적 Schrödinger 방정식을 수치적으로 푸는 여러 가지 방법들 중에서 Discrete Variable Representation (DVR) 방법은 간단한 원리에 기반하면서 여러가지 장점을 가지고 있어서 널리 활용되고 있다.¹ 특히, 응축상 동역학 연구에 최근 그 중요성이 커지고 있는 진동 분광학 실험에 대한 이론적 해석 연구를 수행할 때 매우 유용한 방법이 양자/고전 혼합방법인데, 이 이론적 방법을 개발하기 위해서는 분자들의 여러가지 위치 상태에 대해 진동상태를 양자화학적으로 풀어야 한다.^{2,3} 이러한 연구를 위해서 효과적이고 정확한 진동상태를 구할 수 있는 DVR 방법의 유용성은 매우 크다고 할 수 있다.

본 논문에서는 보통의 분자계에서 보이는 크기의 비조화성을 가지는 진동자들의 기본(0-1) 전이와 들뜬(1-2) 전이 에너지를 효과적으로 계산할 수 있는 DVR 방법에 대해 요약하고, Morse 진동자로 모형화된 비조화진동자들의 전이 에너지를 DVR 방법으로 계산할 때 필요한 파라미터의 범위를 예측하고 최적화된 값들을 찾아본다.

조화진동자

해밀토니안 작용자가 아래와 같이 주어지는 임의의 일차원 조화진동자를 고려해 보자.

$$\hat{H}_0 = \frac{\hat{P}^2}{2\mu} + \hat{V}_0(\hat{Q}) \quad (1)$$

여기에서 $\hat{V}_0(\hat{Q}) = \frac{1}{2}k\hat{Q}^2$ 이고 \hat{Q} 는 진동자의 평형점으로부터 벗어난 변위를 나타내며 평형점에서는 그 값이 0이다. \hat{P} 는 그 운동량 작용자, μ 는 질량이다. k 는 힘 상수로서, 조화포텐셜 에너지의 평형점에서의 이차 미분 값이다. 이제, 다음과 같이 단위가 없는 작용자들을 도입하자.

$$\hat{p} = \frac{\hat{P}}{\sqrt{\mu\hbar\omega}}, \quad \hat{q} = \sqrt{\frac{\mu\omega}{\hbar}}\hat{Q} \quad (2)$$

ω 는 조화진동자의 각진동수로서 힘 상수 k 와 $\omega = \sqrt{k/\mu}$ 의 관계를 가진다. 위치와 운동량 작용자들의 양자역학적 교환자 특성, $[\hat{Q}, \hat{P}] = i\hbar$, 에 의해 이 작용자들의 교환자는 $[\hat{q}, \hat{p}] = i$ 를 만족함을 쉽게 확인할 수 있다. 이 작용자들을 식 (1)에 대입하면, 단위가 없는 조화진동자 해밀토니안($\hat{h} = \hat{H}_0/\hbar\omega$)은

$$\hat{h}_0 = \frac{1}{2}\hat{p}^2 + \hat{v}_0(\hat{q}) \tag{3}$$

와 같이 나타낼 수 있으며 $\hat{v}_0(\hat{q}) = \hat{q}^2/2$ 이다. 조화진동자에 대한 보손(Boson) 작용자는

$$\hat{a} = \frac{1}{\sqrt{2}}(\hat{q} + i\hat{p}), \hat{a}^\dagger = \frac{1}{\sqrt{2}}(\hat{q} - i\hat{p}) \tag{4}$$

와 같이 정의되며 이 작용자들의 교환자는 $[\hat{a}, \hat{a}^\dagger] = 1$ 을 만족함을 알 수 있다. 변위와 운동량 작용자를 이 보손 작용자들로 나타내면

$$\hat{q} = \frac{1}{\sqrt{2}}(\hat{a} + \hat{a}^\dagger), \hat{p} = \frac{i}{\sqrt{2}}(\hat{a} - \hat{a}^\dagger) \tag{5}$$

이 되고, 이를 식 (3)에 대입하면 조화진동자의 해밀토니안을 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$\hat{h}_0 = \hat{a}^\dagger \hat{a} - \frac{1}{2} \tag{6}$$

이차양자화 이론 방법을 이용하여 이 해밀토니안의 eigenstate 의 성질을 다음과 같이 구할 수 있다.⁴

$$\hat{h}_0|n\rangle = \varepsilon_n^0|n\rangle \tag{7}$$

여기서 $\varepsilon_n^0 = n + 1/2$ 이다. 따라서, 인접 상태간 전이에너지는

$$\varepsilon_{n+1}^0 - \varepsilon_n^0 = 1 \tag{8}$$

이 되며, 인접 상태간 전이에너지는 상태의 에너지가 증가해도 일정하다. 조화진동자의 eigenstate 들은 Boson 작용자들에 대해 다음 성질을 만족함을 보일 수 있다.⁴

$$\hat{a}^\dagger|n\rangle = \sqrt{n+1}|n+1\rangle, \hat{a}|n\rangle = \sqrt{n}|n-1\rangle, \hat{a}|0\rangle = 0 \tag{9}$$

여기서 $n = 0, 1, 2, \dots$ 이다. 이 성질들과 eigenstate 들의 직교성질 ($\langle m|n\rangle = \delta_{nm}$)을 이용하여, $\hat{p}^2, \hat{q}^2, \hat{q}$ 의 조화진동자 상태 표현을 아래와 같이 얻을 수 있다.

$$\langle m|\hat{p}^2|n\rangle = \{-\sqrt{n}\sqrt{n-1}\delta_{m,n-2} - (2n-1)\delta_{m,n} - \sqrt{n-2}\sqrt{n-1}\delta_{m,n+2}\}/2 \tag{10}$$

$$\langle m|\hat{q}^2|n\rangle = \{\sqrt{n}\sqrt{n-1}\delta_{m,n-2} - (2n-1)\delta_{m,n} - \sqrt{n+2}\sqrt{n+1}\delta_{m,n+2}\}/2 \tag{11}$$

$$\langle m|\hat{q}|n\rangle = \{\sqrt{n}\delta_{m,n-1} + \sqrt{n+1}\delta_{m,n+1}\}/\sqrt{2} \tag{12}$$

운동량과 변위 작용자의 이차항 합($\hat{p}^2 + \hat{q}^2$)은 대각화되어 있음을 확인할 수 있다.

Morse 진동자

Morse 진동자의 해밀토니안은 다음과 같이 정의된다.

$$\hat{H}_{MO} = \frac{\hat{p}^2}{2\mu} + \hat{V}_{MO}(\hat{Q}) \tag{13}$$

여기서

$$\hat{V}_{MO}(\hat{Q}) = D(1 - e^{-\alpha\hat{Q}})^2 \tag{14}$$

은 Morse 포텐셜 에너지, D 는 포텐셜 에너지 깊이, Q_e 는 평형점을 나타낸다. 평형점에서의 힘 상수는 $k = 2\alpha^2 D$ 로 얻어진다. 따라서, 평형점에서의 조화진동수는 $\omega = \alpha\sqrt{2D/\mu}$ 로 얻어진다.

단위가 없는 Morse 해밀토니안($\hat{h}_{MO} = \hat{H}_{MO}/\hbar\omega$)의 eigenvalue 와 eigenstate를 고려하면

$$\hat{h}_{MO}|\varphi_n\rangle = \varepsilon_n^{MO}|\varphi_n\rangle \tag{15}$$

속박된 상태에 대한 해밀토니안의 eigenvalue는 해석적으로 다음과 같이 잘 알려져 있다.⁵

$$\varepsilon_n^{MO} = \left(n - \frac{1}{2}\right) - \frac{\delta}{2}\left(n - \frac{1}{2}\right)^2 \tag{16}$$

여기서 $\delta = \frac{\hbar\alpha}{\sqrt{2\mu D}} = \frac{\hbar\omega}{2D}$ 이며 비조화성 상수라 한다. $n = 0, 1, 2, \dots, [\delta^{-1} - 1/2]$ 이며 $[x]$ 는 x 보다 작은 최대 정수를 의미한다. 따라서, 인접상태간 전이에너지는

$$\varepsilon_{n-1}^{MO} - \varepsilon_n^{MO} = 1 - \delta(n-1) \tag{17}$$

이 되며, 인접 상태간 전이에너지는 상태의 에너지가 증가함에 따라 비조화성 만큼 감소하게 된다. 따라서 실험적으로 측정이 편리한 기본 전이진동수 $\omega_{10} = \omega(\varepsilon_1 - \varepsilon_0)$ 와 비조화진동수 $\Delta = \omega\{\varepsilon_1 - \varepsilon_0 - (\varepsilon_2 - \varepsilon_1)\}$ 의 항으로써 Morse 포텐셜 에너지의 두 매개변수인 ω 와 δ 를 나타낼 수 있다.

$$\omega = \omega_{10} + \Delta, \delta = \Delta/(\omega_{10} + \Delta) \tag{18}$$

Morse 진동자의 전이 변위는 상태간 전이와 관련된 여러가지 물리량을 결정하는 중요한 인자이다. 이에 대한 해석적 해가 $m > n$ 인 경우에 다음과 같이 주어진다.⁶

$$\langle \varphi_m|\hat{Q}|\varphi_n\rangle = \sqrt{\frac{\hbar}{\delta\mu\omega}} \frac{2(-1)^{m-n-1}}{\sqrt{(2\delta^{-1}-1-n-m)}} \times \sqrt{\frac{(\delta^{-1}-1/2-n)(\delta^{-1}-1/2-m)\Gamma(2\delta^{-1}-m)!}{\Gamma(2\delta^{-1}-n)!}} \tag{19}$$

Discrete Variable Representation (DVR)

일반적 비조화 진동자를 고려해 보자. 이 진동자의 해

밀도니안은 아래와 같다.

$$H = \frac{P^2}{2\mu} + V(Q) \quad (20)$$

식 (2)에 의해 주어진 조화 진동자의 단위가 없는 운동량과 변위 작용자를 이용하여 식 (20)을 단위가 없는 헤밀토니안($\hat{h} \equiv \hat{H}/\hbar\omega$)의 형태로 쓸 수 있다.

$$\hat{h} = \frac{1}{2} \hat{p}^2 + \hat{v}(\hat{q}) \quad (21)$$

예를 들어 Morse 포텐셜 에너지의 경우

$$\hat{v}_{M0} = \frac{1}{2\delta} \left\{ 1 - e^{-\sqrt{\delta}(\hat{q}-q_e)} \right\}^2 \quad (22)$$

로 나타낼 수 있다. 이제, 헤밀토니안 (21)을 조화진동자의 eigenstate representation 으로 표현할 수 있다. 조화진동자 eigenstate 들로 구성된 무한 차원의 Hilbert 공간 대신, 근사적으로 유한 차원의 공간을 고려하자. 보통 바닥상태 근처의 비조화 진동자의 상태를 기술할 것이므로, 조화진동자의 바닥상태로부터 N 개의 상태 $\{|0\rangle, |1\rangle, \dots, |N-1\rangle\}$ 가 basis를 구성하는 Hilbert 공간을 고려하면, 다음의 completeness가 근사적으로 성립한다. $\sum_{n=0}^{N-1} |n\rangle\langle n| \approx 1$. 이 completeness를 이용하면, 임의의 작용지들을 조화진동자의 유한한 Hilbert 공간에서 행렬로 표현하는 것이 가능하다. 이제, 식 (12)를 이용하여 변위 작용자를 이러한 행렬로 표현한 후, 그 행렬의 eigenvalue 방정식을 수치적으로 풀어, $\hat{q}|q_k\rangle = q_k|q_k\rangle$ 를 만족하는 작용자 \hat{q} 의 eigenstate N 개를 구한다. Eigenstate 들의 complete를 이용하여 \hat{q}' 를 아래와 같이 나타낸다.

$$\hat{q}' = \sum_{n=0}^{N-1} |q_n\rangle\langle q_n| \quad (23)$$

이제, 포텐셜 작용자를 Taylor 전개 형태로 표현하면,

$$\hat{v}(\hat{q}) = \sum_{i=0}^{\infty} \frac{v^{(i)}(q=0)}{i!} \hat{q}^i \quad (24)$$

이 되고, 여기에 식 (23)를 대입하면,

$$\hat{v}(\hat{q}) = \sum_{n=0}^{N-1} |q_n\rangle v(q_n)\langle q_n| \quad (25)$$

가 된다. 이 식을 이용하면, N 개의 eigenvalue에 해당하는 변위에서 포텐셜 에너지($v(q_n)$)를 계산하여 포텐셜에너지의 변위작용자 표현을 얻게 되고, 이를 다시 조화진동자 표현으로 변환하면,

$$\hat{v}(\hat{q}) = \sum_{n=0}^{N-1} \sum_{m=0}^{N-1} |n\rangle \sum_{k=0}^{N-1} \langle n|q_k\rangle v(q_k)\langle q_k|m\rangle \langle m| \quad (26)$$

을 얻는다. 식 (26)을 식 (10)과 결합하여 비조화 진동자 헤밀토니안의 조화진동자 표현 행렬 $\hat{h} = \sum_{n=0}^{N-1} \sum_{m=0}^{N-1} |n\rangle h_{nm}\langle m|$ 을 얻게 된다. 여기서 $h_{nm} = \frac{1}{2} \langle n|\hat{p}^2|m\rangle - \sum_{k=0}^{N-1} \langle n|q_k\rangle v(q_k)\langle q_k|m|$ 이다. 이제 행렬의 eigenvalue를 구하는 표준 수치 방법을 활용하여,

$$\hat{h}|\varphi_n\rangle = \epsilon_n^{DVR} |\varphi_n\rangle \quad (27)$$

식을 만족하는 비조화 진동자의 에너지와 진동상태를 얻게 된다. 수치적으로 구한 비조화 진동자의 eigenstate를 아래와 같이 표현하고,

$$|\varphi_n\rangle = \sum_{k=0}^{N-1} c_{nk}|k\rangle \quad (28)$$

식 (12)를 이용하면, 비조화 진동자 전이 변위를 다음과 같이 얻을 수 있다.

$$\langle \varphi_m | \hat{Q} | \varphi_n \rangle = \sqrt{\frac{\hbar}{2\mu\omega}} \sum_{k=0}^{N-2} (c_{mk}^* c_{n,k-1} + c_{m,k-1} c_{nk}) \sqrt{k+1} \quad (29)$$

결과 및 고찰

DVR 방법을 이용하여 진동상태를 계산하기 위해 필요한 첫 단계는 선택된 N 에 대해 변위작용자 \hat{q} 의 eigenvalue 들 N 개를 구하는 것이다. $N = 2-14$ 에 대해 수치적으로 구한 eigenvalue 들을 Fig. 1에 나타내었다.

변위 작용자의 eigenvalue 들은 $q=0$ 를 중심으로 대칭적으로 분포하며, N 이 증가함에 따라 그 분포 범위도 늘어남을 볼 수 있다. 그리고 주어진 차원 N 에 해당하는 변위 eigenvalue 들은 N 개의 양자진동에너지에 해당하는 포텐셜 장벽에 갇혀 있음을 알 수 있다. 즉, N 차원의 Hilbert 공간에서 변위 eigenvalue 의 최댓값(q^*)은 조화 진동자가 N

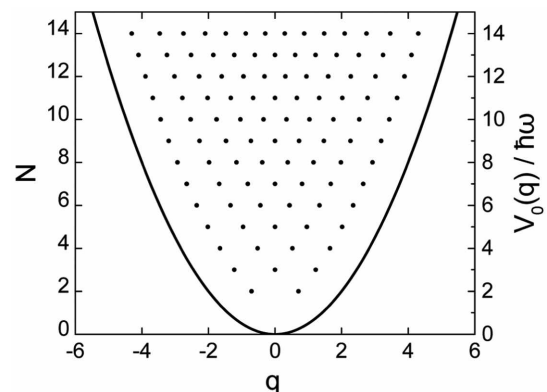


Figure 1. N 값(좌측 세로축)에 따른 변위 작용자 \hat{q} 의 eigenvalue (수평축, Solid circle). 곡선은 변위 q 에 따른 조화 포텐셜 에너지($V(q) = q^2/2$, 우측 세로축)를 나타낸다.

Table 1. N 차원의 DVR 계산에서 변위 작용자의 최대 eigenvalue 의 크기

N	q^*	N	q^*	N	q^*	N	q^*
2	0.70711	9	3.19099	16	4.68874	23	5.86431
3	1.22475	10	3.43616	17	4.87134	24	6.01593
4	1.65068	11	3.66847	18	5.04836	25	6.16427
5	2.02018	12	3.88972	19	5.22027	26	6.30955
6	2.3506	13	4.10134	20	5.38748	27	6.45194
7	2.65196	14	4.30445	21	5.55035	28	6.59161
8	2.93064	15	4.49999	22	5.7092	29	6.7287

개의 양자에너지를 가질 때 진동할 수 있는 최대 변위와 비례함을 볼 수 있으며 몇 개의 N 에 대해 그 값들을 Table 1에 나타내었다.

DVR 계산 방법에서 N 의 값이 증가할수록 유한 공간의 completeness의 타당성은 늘어나게 되어 좀 더 정확한 계산이 가능한 것으로 기대된다. 그러나, Fig. 1과 Table 1에서 볼 수 있는 바와 같이 N 이 증가할수록 변위 작용자의 eigenvalue 들의 값의 범위도 증가한다. 화학 결합을 비롯한 일반적인 비조화포텐셜에너지를 가지는 진동자의 계산을 위해서는 식 (25)에서 볼 수 있듯이 eigenvalue 에너지를 포텐셜에너지를 계산할 필요가 있으나, 이를 위해 양자화학 계산을 수행할 경우 비현실적인 변위에서 양자화학 계산에 오류가 발생할 수 있다. 특히, 평형점보다 짧은 변위값의 경우 원자간 반발력이 급격히 증가하여 정확한 포텐셜에너지를 얻을 수 없는 문제가 발생한다. 뿐만 아니라, 포텐셜에너지를 구하기 위해서는 일반적으로 많은 양자화학 계산 시간이 소요되기 때문에, 그러한 양자화학 계산을 수만할 실제 분사계산을 위한 계산에서는 인의로 큰 N 을 설정하는 것이 바람직하지 않으며 계산의 정확성을 담보할 수 있는 적절한 수준에서 결정되어야 한다.

일반적인 비조화 진동자의 진동 특성은 Morse 진동자로서 잘 대변될 수 있으므로, 식 (14)에 정의된 Morse 포텐셜 에너지($V_{MO}(q)/\hbar\omega = \{1 - e^{-\sqrt{2\delta}(q-q_c)}\}^2/2\delta$)를 모델로 이용하여 진동자의 양자화학적 기본 진동에너지와 비조화성의 특성에 따라 N 값의 범위가 어떻게 결정되는지 살펴보기로 한다. 위에서 언급한 바와 같이, 포텐셜에너지의 양자화학적 계산이 가능한 최대의 수축 변위(q_α)는 그 위치에서의 포텐셜에너지에 의해 결정된다고 가정하자. 그러므로 q_α 를 $V_{MO}(q_\alpha) = \alpha\hbar\omega$ 인 변위로 정의한다(여기서 α 는 양자화학적 계산의 가능 범위를 한정하는 파라미터이다. 이 변위는 반발력 영역의 높은 에너지에 해당하므로, $2\delta\alpha > 1$ 을 만족해야 한다). 즉, q_α 는 Morse 진동에너지($\hbar\omega$)의 α 배에 해당하는 포텐셜 에너지를 가지는 반발력 영역의 최대 수축 변위로 정의되며 $\{1 - e^{-\sqrt{2\delta}(q_\alpha - q_c)}\}^2 = 2\delta\alpha$ 를 만족한다. 따라서, 주어진 α 에 대해 최대 수축변위는 진동자의

비조화성 δ 에 의해 아래와 같이 결정된다.

$$q_\alpha = q_c - \delta^{-1/2} \ln(1 + \sqrt{2\delta\alpha}) \tag{30}$$

한편, DVR 계산의 타당성을 위해서, 관심의 진동상태(예를 들어 3 차 비선형 분광학에서는 바닥상태로부터 이차 들뜬 상태까지)의 파동함수가 펼쳐진 변위 영역의 포텐셜 에너지는 정확히 기술되어야 할 필요가 있다. 그러한 영역들의 최대 확장 범위를 q_β 라 표시하고, $V_{MO}(q_\beta) = \beta\hbar\omega$ 인 변위로 정의하자(여기서 β 는 관심대상의 진동상태가 정의된 진동자 변위의 최대 범위를 한정하는 파라미터이며, 최대 확장 변위에서의 에너지는 진동자의 해리 에너지보다 클 수 없으므로 $2\delta\beta < 1$ 을 만족해야만 한다). 따라서, 주어진 β 에 대해 최대 확장 범위는 진동자의 비조화성 δ 에 의해 아래와 같이 결정된다.

$$q_\beta^R = q_c - \delta^{-1/2} \ln(1 - \sqrt{2\delta\beta}) \tag{31}$$

여기서 $q_\beta^L < q_\beta^R$ 이다. 이 두 변위값을 비조화성의 함수로서 Fig. 2에 나타내었다.

이 두 변위 사이의 변위들에 대한 양자화학적 상태를 정확히 계산하기 위해서는 이 변위 구간의 포텐셜에너지 정보가 DVR 계산에 정확히 반영되어야 한다. 따라서, 변위 작용자의 eigenvalue 들의 분포는 이 변위 구간을 모두 포함할 수 있도록 설정되어야 할 것이다. 그런데, 변위 작용자의 eigenvalue 들은 Fig. 1에서 보듯이 $q = 0$ 를 중심으로 대칭적으로 분포하며 이 값의 분포 범위를 $-q^* \sim q^*$ 라고 하면,

$$q_\alpha < -q^* < q_\beta^L \text{ and } q_\beta^R < q^* \tag{32}$$

의 두 부등식을 만족하는 양수의 q^* 가 존재 해야 함을 의미

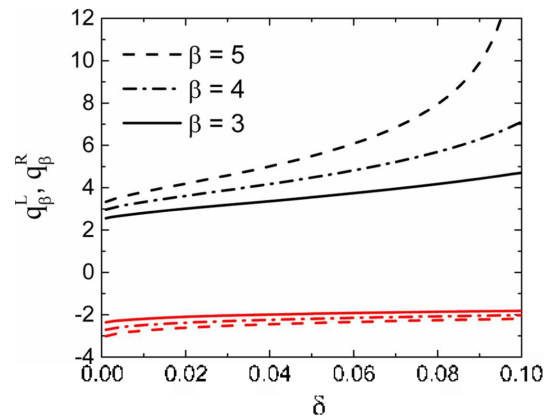


Figure 2. Morse 진동자의 비조화성 δ 의 변화에 따른 경계변위 q_β^L (붉은 선)과 q_β^R (검은 선), $q_c = 0$.

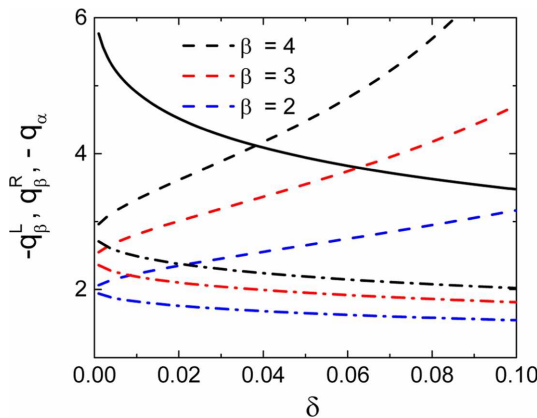


Figure 3. Morse 진동자의 비조화성(δ)에 따른 $-q_{\beta}^L$ (dashed lines), q_{β}^R (dash-dot lines)과 $-q_{\alpha}$ (solid line). $\alpha = 20, q_c = 0$.

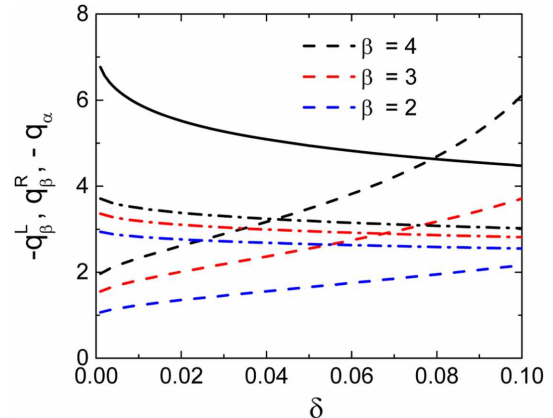


Figure 4. Morse 진동자의 비조화성(δ)에 따른 $-q_{\beta}^L$ (dashed lines), q_{β}^R (dash-dot lines), $-q_{\alpha}$ (solid lines). 각 선이 나타내는 바는 Fig. 3 에서와 동일하다. $\alpha = 20, q_c = -1.0$.

한다. 이 두 부등식을 q^* 에 대한 부등식으로 바꾸면

$$\max [q_{\beta}^L, q_{\beta}^R] < q^* < q_{\alpha} \quad (33)$$

이 된다. $\max[A, B]$ 는 A, B 중 더 큰 수를 의미한다.

Fig. 3은 $\alpha = 20, q_c = 0$ 일 때, 세 개의 진동변위영역 파라미터($\beta = 2, 3, 4$)에 대해 위에서 도입된 세 변위 경계값 ($q_{\beta}^L, q_{\beta}^R, q_{\alpha}$)를 진동자 비조화성(δ)의 함수로서 나타낸 그림이다. 이 그림이 보여주는 바와 같이, $\alpha = 20, q_c = 0, \beta = 4$ 의 파라미터 경우에는 진동사의 비조화성(δ)이 0 에서부터 약 0.04 보다 작을 때 $q^* \approx 4.1$ 이 식 (33)을 만족하나, 비조화성이 0.04 보다 커지면 식 (33)을 만족하는 q^* 가 존재하지 않음을 알 수 있다.

따라서, $\delta = 0 \sim 0.1$ 의 비조화성을 가지는 모든 경우에 식 (33)을 만족하는 q^* 값이 존재하기 위해서는, 그림에서 보듯이 좀 더 작은 β 의 값이 선정되면 되는데(예를 들어, $\beta = 2$ 이면 식 (33)을 만족하는 q^* 는 약 3.3 정도 이다), 너무 작은 β 의 경우 1-2 들뜬 전이 에너지를 계산하는데 필요한 포텐셜 에너지 영역을 충분히 포함하지 못해서 계산의 정확성을 낮추게 된 것이다. 좀 더 바람직한 방법은 적절한 크기의 β 에 대하여 q_{β}^R 을 좀 더 낮추기 위해 흡수의 q_c 를 도입하는 것이다.

예를 들어 다음 Fig. 4는 α 와 β 는 Fig. 3에서와 동일하지만 $q_c = -1.0$ 로 변화하여 얻은 그림이다. 이 그림은 Morse 포텐셜 에너지의 평형점과 다른 조화진동자의 eigenstate를 활용한 DVR 계산법의 경우 훨씬 넓은 범위의 비조화성 ($\delta = 0 \sim 0.1$)에 대해서 식 (33)을 만족하는 q^* 가 존재함을 보여준다. 즉, $\beta = 3$ 의 경우, $q^* \approx 3.8 \sim 4.5$ 범위에서 이 그림에 나타난 모든 비조화성에 대해서 식 (33)을 만족하는 값임을 알 수 있다. 양자화학 계산을 수행할 eigenvalue 들의 갯수를 최소화해야 할 필요성이 있으므로 이들 중 최솟값인 $q^* \approx 3.8$

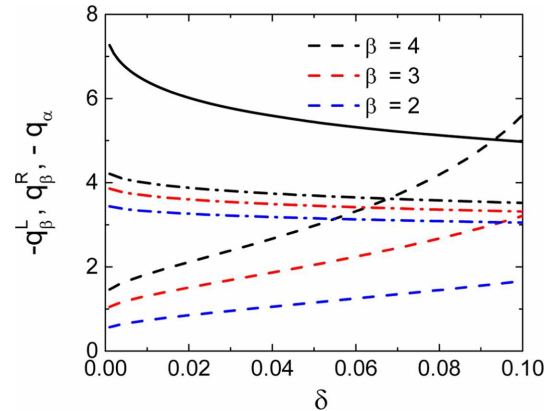


Figure 5. Morse 진동자의 비조화성(δ)에 따른 $-q_{\beta}^L$ (dashed lines), q_{β}^R (dash-dot lines), $-q_{\alpha}$ (solid lines). 각 선이 나타내는 바는 Fig. 4에서와 동일하다. $\alpha = 20, q_c = -1.5$.

이 선호된다.

Fig. 5는 α 와 β 는 Fig. 4에서와 동일하지만 $q_c = -1.5$ 로 변화하여 얻은 그림이다. Fig. 4로부터 $-q_{\alpha}$ 와 $-q_{\beta}^L$ 이 다소 상승하고, q_{β}^R 은 다소 하락하여 결국 식 (33)을 만족하는 q^* 의 범위는 $\beta = 3$ 에 대해 $q^* \approx 3.8 \sim 5.0$ 범위에서 존재하여 앞에서와 같은 이유로 $q^* \approx 3.8$ 이 선호된다. q_c 를 계속 낮추면 $-q_{\alpha}$ 와 q_{β}^R 의 차이는 늘어나지만, $-q_{\beta}^L$ 이 상승하여 식 (33)을 만족하는 q^* 의 최솟값은 점점 늘어나며 그에 해당하는 변위작용자 eigenvalue의 갯수는 증가하여 양자화학 계산의 소요 시간은 늘어나므로 바람직하지 않다. 따라서, 최적의 q^* 의 값은 3.8로 추정되며, $q_c = -1.0 \sim -1.5$ 범위에서 결정될 것이다. 따라서 Table 1을 참고하면, $\delta = 0 \sim 0.1$ 범위의 비조화성을 가지는 진동사의 기본 및 1-2 전이 에너지 계산에 최적인 DVR의 차원 N은 12로 추정된다.

결 론

본 논문을 통해, 비조화진동자의 양자화학적 진동상태를 수치적으로 간단히 구할수 있는 DVR 방법에 대해 요약하고, 이를 실제 분자계에 적용하기 위해 필요한 파라미터 범위를 고려하여 최적의 파라미터를 찾았다. 진동상태의 기본전이와 1-2 전이와 관련된 실제 화학 진동현상의 비조화성을 Morse 진동자가 잘 대변한다고 가정하고 이를 모델로 하여 분자계에 일반적으로 나타나는 크기의 다양한 비조화성에 적용될 수 있도록 파라미터들이 결정되었다.

Acknowledgments. 이 논문은 2013년도 충북대학교 학술연구지원사업의 지원을 받아 수행되었음.

REFERENCES

1. Harris, D. O.; Engerholm, G. G.; Gwinn, W. D. *J. Chem. Phys.* **1965**, *43*(5), 1515-1517.
2. Yang, M. *Bull. Korean Chem. Soc.* **2012**, *33*(3), 885-892.
3. Yang, M. *J. Chem. Phys.* **2012**, *137*(15), 154102-5.
4. Koltun, D. S.; Eisenberg, J. M. *Quantum Mechanics of Many Degrees of Freedom*; Wiley: New York, 1988.
5. Dahl, J. P.; Springborg, M. *J. Chem. Phys.* **1988**, *88*(7), 4535-4547.
6. Emanuel, F. D. L.; José, E. M. H. *J. Phys. B: Atomic, Molecular and Optical Physics* **2005**, *38*(7), 815.