

비조화진동 파동함수를 이용한 Morse형 분자의 진동에너지 전이에 대한 연구

이창순

창원대학교 자연과학대학 화학과
(접수 2015. 5. 19; 게재확정 2015. 6. 4)

Vibrational Energy Transfer of the Morse Type Molecule by Use of the Anharmonic Wave Functions

Chang Soon Lee

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

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

(Received May 19, 2015; Accepted June 4, 2015)

주제어: 진동에너지 전이, 비조화진동자, 비조화파동함수

Key words: Vibrational energy transfer, Anharmonic oscillator, Anharmonic wave function

서 론

분자 충돌에 의한 분자의 진동에너지 전이 문제는 미시적 수준에서 반응속도론을 이해하기 위하여 양자역학의 초창기부터 이론적 연구의 대상이 되었던 분야이다.^{1,2} 이러한 이론적 연구들은 화학반응의 들뜸 및 여기 단계^{3,4}와 궁극적인 반응확률의 예측 및 분자 간 상호작용 퍼텐셜의 본질을 규명하는 이론적 측면⁵⁻⁸뿐만 아니라 반응물과 생성물 분자들의 각 에너지 자유도들의 최종 에너지 분포를 밝히는 첨단 미시반응에 대한 실험결과⁹⁻¹¹를 해석하기 위한 양자역학적 이론들의 시험장이 되었던 분야이다.

분자 충돌에 의한 분자의 진동에너지 전이에 대한 이론 계산의 가장 이상적인 방법은 정확한 충돌궤적을 비롯한 모든 계산과정에서 양자역학적 계산방법을 사용하는 것이다.¹²⁻¹⁴ 하지만 이러한 양자역학적 방법에 의한 해가 너무 어렵기 때문에 발생하는 복잡한 전산처리 과정과 막대한 전산처리 비용 등을 고려할 때 모든 반응계에서 이런 전이 양자역학적 계산방법이 비교적 간단한 충돌모델에 의한 해석적 계산방법들보다 실험결과들을 해석하거나 에너지 전이 반응 메커니즘을 설명하는데 더 효율적이라고 말하기는 어렵다. 따라서 지난 수십 년간 진동분자와 다양한 기체분자들의 충돌에 의한 분자의 진동에너지 전이 연구에서는 진동분자는 조화진동자로 가정하고 비교적 간단한 충돌모델을 사용하여 에너지전이 확률과 전이 에너지를 계산하는 해석적 연구도 또한 지속적으로 관심을 받아왔다.^{5,15-21} 그러나 이러한 조화 진동 모델은 충

돌입자간의 상호작용을 간편하게 다룰 수 있게 해줄 뿐만 아니라 Schrödinger 방정식을 해석적으로 다룰 수 있는 장점에도 불구하고, 낮은 준위의 진동에너지 전이에서조차 큰 비조화성을 보이는 이핵 이원자분자나 비조화성이 커지는 높은 진동준위의 동핵 이원자분자에서는 사용하기 어려웠다.

따라서 최근 Morse형 비조화 진동분자들에 대한 이러한 어려움을 피하는 해석적 접근 방법이 다양한 방법들과 연구자들에 의해 시도되어왔다. 예를 들면 Strekalov²²는 supercollision 에너지 전이를 포함하는 충돌 반응계에 대한 진동전이의 해석적 확률식들을 구하였다. Shin^{16,20,23}은 Boson 연산자를 사용한 일련의 논문에서 다양한 해석적인 해를 구하는 방법들을 제안하였다. Shin은 외부 퍼텐셜장에 의해 섭동된 Morse형 분자를 조화진동자로 가정하여 섭동론에 의한 비조화성 파동함수를 구하고, Schrödinger 방정식의 일반적인 Hamiltonian 연산자를 사용하는 대신 Boson 연산자를 사용하여 조화진동분자의 진동-병진 에너지 전이확률들을 구하였다. 한편 Levine²³은 조화진동자에 사용되는 Boson 연산자로부터 유도된 비조화성 Boson 연산자를 사용한 Morse형 진동분자의 진동전이 확률식을 유도하였다. 우리는 이전의 연구에서 이러한 Levine의 비조화성 Boson 연산자를 사용하여 H₂+He 충돌계에 대한 진동-병진 에너지 전이확률을 계산한 바 있다.¹⁹

이번 연구에서는 C-B...A 형태의 반응 충돌과정을 갖는 Morse형 진동분자의 진동에너지 전이확률식을 Boson 연산자와 A분자와의 섭동에 의한 C-B 분자의 조화진동 파

동함수들의 조합으로 만들어진 비조화성 파동함수를 사용하여 유도하였다. 또한 진동전이 확률을 구하기 위하여 Morse형 진동분자에 대한 포텐셜 에너지는 조화진동 항과 비조화진동 항이 모두 포함된 진동변위의 2차 및 3차 항을 포함하는 퍼텐셜 에너지 식을 사용하였다. 계산에 사용된 충돌 모델은 1차원 선형 충돌모델을 사용하였고, 반응 시간에 따른 반응 입자의 충돌궤적은 Newton의 운동방정식에 의한 고전역학적 해를 사용하였다. 반응 시간에 따른 진동분자의 진동-병진 운동에너지 전이 확률식을 구할 때는 양자역학적 방법을 사용하였다. 아울러 진동분자를 조화진동자로 다른 조화 진동에 대한 진동전이 확률식도 역시 구하여 Morse형 분자의 비조화진동 전이에 대한 확률들과 비교하였다. 또한 이러한 Morse형 진동자의 진동전이 확률에 대한 충돌에너지의 의존성도 조사하였다.

Morse 형 진동자의 진동전이 확률식

Morse형 진동자와 충돌입자의 상호작용에 대한 섭동항 $f'(t)$ 를 포함하는 시간 t 에 의존하는 충돌계의 Hamiltonian은 다음과 같다.

$$H = \frac{\hat{p}^2}{2m} + \frac{1}{2}m\omega\hat{q}^2 + f'(t)\hat{q} \quad (1)$$

여기서 m 과 ω 는 각각 비조화진동자의 환산질량과 각진동수이고, \hat{p} 와 \hat{q} 는 진동자의 운동량과 좌표의 연산자이다. 식 (1)에 포함된 진동자의 좌표연산자 \hat{q} 와 운동량연산자 \hat{p} 에 진동양자수가 v 인 조화진동자의 파동함수 ϕ_v 에 대해 다음과 같은 성질을 가진 Boson 연산자($\hat{\alpha}^+, \hat{\beta}^-$)²⁴를 도입하면,

$$\hat{\alpha}^+\phi_v = (v+1)^{1/2}\phi_{v+1} \quad (2a)$$

$$\hat{\beta}^-\phi_v = v^{1/2}\phi_{v-1} \quad (2b)$$

Boson ladder 연산자를 포함하는 충돌계의 좌표, $\hat{q} = (\hbar/2m\omega)^{1/2}(\hat{\alpha}^+ + \hat{\beta}^-)$ 와 운동량 $\hat{p} = i(\hbar m\omega/2)^{1/2}(\hat{\alpha}^+ - \hat{\beta}^-)$ 를 각각 얻을 수 있다. Boson 연산자들을 포함하는 새로운 좌표 \hat{q} 와 운동량 \hat{p} 으로부터 다음과 같은 충돌계의 Hamiltonian을 얻을 수 있다.

$$H = \hbar\omega\left(\hat{\alpha}^+\hat{\beta}^- + \frac{1}{2}\right) + \left(\frac{\hbar}{2m\omega}\right)^{1/2} f'(t)(\hat{\alpha}^+ + \hat{\beta}^-) = H^0 + H'(t) \quad (3)$$

여기서 H' 은 충돌에 의한 섭동항, $H'(t) = (\hbar/2m\omega)^{1/2} f'(t)(\hat{\alpha}^+ + \hat{\beta}^-)$ 이다. 충돌 반응계에 대한 시간의존 Schrödinger 방정식은 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$i\hbar\frac{\partial|\Psi_v(t)\rangle}{\partial t} = [H^0 + H'(t)]|\Psi_v(t)\rangle \quad (4)$$

여기서 $|\Psi_v(t)\rangle$ 는 충돌과정에서 일어난 섭동의 결과로 인한 비조화진동자의 최종상태를 나타내는 파동함수로서 조화진동자의 파동함수 $|\phi_v\rangle$ 의 선형조합으로 이루어져 있다. 충돌 초기($t_0 = -\infty$)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 $t = +\infty$ 에서는 $|\Psi_v(t)\rangle$ 상태로 파동함수가 변하게 될 것이다. 조화진동자인 경우에는 (4)식 양변에 $|\Psi_v\rangle$ 를 조화진동자의 파동함수 $|\phi_v\rangle$ 로 바꾸어주면 (4)식은 조화진동자에 대한 시간의존 Schrödinger 방정식으로 사용할 수 있다. (4)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.

$$|\Psi_v(t)\rangle = U_0(t, t_0)|\Psi_v(t_0)\rangle \quad (5)$$

여기서 $U_0(t_0, t_0) = 1$ 이다. 식 (5)을 식 (4)에 대입하면 다음과 같은 식을 얻을 수 있다.

$$|\Psi_v(t)\rangle = U_0(t, t_0)|\Psi_v(t_0)\rangle = e^{iH_0 t/\hbar}|\Psi_v(t_0)\rangle \quad (6)$$

또한 식 (6)은 식 (4)의 섭동항에 대해 다음과 같은 식을 만족시킨다.

$$i\hbar\frac{\partial|\Psi_v(t)\rangle}{\partial t} = \tilde{H}'(t)|\Psi_v(t)\rangle \quad (7)$$

여기서 $\tilde{H}' = U_0(t, t_0)^{-1}H'(t)U_0(t, t_0)$ 이다.²⁵ 이 식의 해는 다음과 같다.

$$|\Psi_v(t_0)\rangle = U(t, t_0)|\Psi_v(t_0)\rangle = \exp\left[-i\int_{t_0}^t \frac{1}{\hbar}\tilde{H}'(t)dt\right]|\Psi_v(t_0)\rangle \quad (8)$$

식 (3)에서 $\tilde{H}' = (\hbar/2m\omega)^{1/2}f'(t)(\hat{\alpha}^+ + \hat{\beta}^-)$ 이므로, 식 (8)의 지수항 안에 time evolution 연산은

$$-\frac{i}{\hbar}\int_{t_0}^t \frac{1}{\hbar}\tilde{H}'(t)dt = \frac{i}{\hbar}\left[\int_{t_0}^t f(t)e^{i\omega t}dt + \int_{t_0}^t f(t)e^{-i\omega t}dt\right](\hat{\alpha}^+ + \hat{\beta}^-) \quad (9)$$

로 주어진다. 여기서 $f(t) = (\hbar/2m\omega)^{1/2}f'(t)$ 이다. $t_0 \rightarrow -\infty$ 및 $t \rightarrow +\infty$ 이면 식 (9)은 다음과 같이 정리된다.

$$-\frac{i}{\hbar}\int_{t_0}^t \tilde{H}'(t)dt = -\frac{i}{\hbar}\int_{-\infty}^{+\infty} f(t)e^{i\Delta\omega t}dt(\hat{\alpha}^+ + \hat{\beta}^-) = g(t)(\hat{\alpha}^+ + \hat{\beta}^-) \quad (10)$$

여기서 $g(t)$ 는 시간 t 의 허수함수이다. 따라서 식 (8)에 $|\Psi_v(t_0)\rangle$ 는 다음과 같은 time evolution 연산자로 표현될 수

있다.

$$|\psi_v(t)\rangle = U(t, t_0)|\psi_v(t_0)\rangle = \exp[g(t)(\hat{\alpha}^+ + \hat{\beta}^-)]|\psi_v(t_0)\rangle \quad (11)$$

두 입자 사이의 충돌이 끝나는 $t \rightarrow +\infty$ 에서 $v \rightarrow f$ 진동에너지 전이에 대한 진동전이 확률의 일반적 형태는

$$\begin{aligned} P_{v \rightarrow f} &= \lim_{t \rightarrow \infty} |\langle \psi_f(t) | \psi_v(t_0) \rangle|^2 \\ &= \lim_{t \rightarrow \infty} |\langle \psi_f(t) | U(t, t_0) | \psi_v(t_0) \rangle|^2 \end{aligned} \quad (12)$$

로 쓸 수 있다. 따라서 식 (11)에 의한 time evolution 연산에 의한 비조화진동자의 진동전이 확률식은

$$\begin{aligned} P_{v \rightarrow f} &= \lim_{t \rightarrow \infty} |\langle \psi_f(t) | \exp[g(t)(\hat{\alpha}^+ + \hat{\beta}^-)] | \psi_v(t_0) \rangle|^2 \\ &= |\langle \psi_v(t) | 1 + g(t)(\hat{\alpha}^+ + \hat{\beta}^-) + \frac{1}{2}g^2(t)(\hat{\alpha}^+ + \hat{\beta}^-)^2 + \frac{1}{6}g^3(t)(\hat{\alpha}^+ + \hat{\beta}^-)^3 \\ &\quad + \dots | \psi_v(t) \rangle|^2 \end{aligned} \quad (13)$$

로 나타낼 수 있다. 진동분자 C-B와 충돌 입자 A에 대한 C-B...A 형의 충돌계의 time evolution 연산 항에 $g(t)$ 는 다음과 같이 나타낼 수 있다.²⁶

$$g(t) = \frac{\pi\omega\mu a}{(2m\hbar\omega)^{1/2}} \operatorname{csch}\left[\pi\omega a \left(\frac{\mu}{2E}\right)^{1/2}\right] \quad (14)$$

여기서 μ 와 E 는 각각 충돌계의 환산질량과 충돌에너지이고, a 는 C-B...A 충돌계의 BC분자와 A 입자 사이의 상호작용 퍼텐셜의 기울기를 나타내는 상수이다. 또한 (11)식에 의한 time evolution 연산자를 사용한 조화진동자의 진동전이 확률식은 다음과 같이 나타낼 수 있다.²⁷

$$P_{v \rightarrow f} = v!f!g^{2|f-v|} \exp(-g^2) \left| \sum_{i=0}^l \frac{(-1)^{-i} (g^2)^i}{i!(l-i)!(|f-v|+i)!} \right| \quad (15)$$

여기서 l 은 v 또는 f 보다 작은 값을 갖는다.

계산 및 결과

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

$$U(x) = \frac{1}{2}m\omega^2(x-x_e)^2 + k(x-x_e)^3 \quad (16)$$

여기서 m 과 ω 는 각각 비조화진동자의 환산질량과 각진동수이고, $k = -D_e b^3$ 이다. k 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 전개

하여 구하였다. Morse 포텐셜에서 D_e 와 b 는 각각 분자의 평형해리에너지와 포텐셜 상수이다. 식 (1)으로부터 비조화진동자의 진동전이확률식을 구하기 위한 진동자의 비조화진동 파동함수는 섭동이론을 사용하여 다음과 같이 구할 수 있다.²⁸

$$\begin{aligned} \psi_v(t) &= \phi_v + \frac{K}{6\sqrt{2}} \{[(v+1)(v+2)(v+3)]^{1/2} \phi_{v+3} \\ &\quad + 9(v+1)^{3/2} \phi_{v+3} - 9v^{3/2} \phi_{v-1} - [v(v-1)(v-2)]^{1/2} \phi_{v-3}\} \\ &= \sum_{s=-3}^3 c_{v+s}^v \phi_{v+s} \end{aligned} \quad (17)$$

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

충돌 분자의 비조화진동 파동함수와 조화 Boson 연산자의 교환관계로부터 유도된 식 (13)으로부터 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 $z = R - (d+q)$ 가 된다. 여기서 수소분자의 질량비 $\gamma = m_H/(m_H+m_H) = 1/2$ 이고, d 와 q 는 각각 H_2 의 평형결합길이와 진동변위이다. 따라서 충돌입자 사이의 상호작용 포텐셜은

$$V(z) = V(R, q) = D \exp(\gamma d/a) \exp(-R/a) \exp(\gamma q/a) \quad (18)$$

과 같이 쓸 수 있다. 식 (18)에 $\exp(\gamma q/a)$ 항을 $v \rightarrow v+1$ 진동전이를 나타내는 q 의 일차 항까지 급수전개하면 다음 식을 얻을 수 있다.

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

여기서 $D' = D \exp(\gamma d/a)$ 이다. 따라서 식 (19)으로부터 식 (4)의 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.⁵

$$\exp[-R(t)/a] = \operatorname{sech}^2[(E/2\mu)^{1/2}(t/a)] \quad (20)$$

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 충돌에너지는 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 진동전이후의 들뜬 진동준위를 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.²⁹ 포텐셜 상수 a 는 이러한 충돌모델의 계산에 가장 자주 쓰이는 값인 0.02 nm를 사용하였다.¹⁹

식 (13), (14) 및 식 (15)을 사용한 환산충돌에너지(ε_r)에 따른 조화진동에 대한 진동-병진(vibration-to-translation: $V-T$) 에너지 전이확률(P_{HO})과 비조화진동에 대한 $V-T$ 에너지 전이확률(P_A) 및 조화진동과 비조화진동에 대한 진동전이확률의 비(P_A/P_{HO})를 Table 1에 수록하였다. 여기서 비조화진동에 대한 $V-T$ 에너지 전이 확률식 P_A 는 (13)식에 나타나는 time evolution 연산에서 지수 항에 들어있는 $g(t)$ 항을 8차 항까지 급수전개한 확률식으로부터 계산한 결과를 나타낸 것이다. 즉, 비조화진동에 대한 확률 P_A 는 Table 2에서 볼 수 있는 것처럼 각 충돌에너지에서 $g(t)$ 를 8차 항까지 급수전개 하였을 때 확률값의 변화가 나타나지 않는 $P_A^{(8)}$ 를 사용하였다.

Table 1에서 알 수 있는 것처럼 조화진동 및 비조화진동에 대한 진동 전이확률들은 충돌에너지의 증가에 따라 전이확률이 증가하다가 $\varepsilon_r=8.00$ 에서 최대값을 보인 후 감소하는 동일한 경향을 보이고 있다. 하지만 충돌에너지의 증가에 따른 비조화진동의 전이확률의 증가 속도는 조화진동의 전이확률의 증가 속도보다 훨씬 큰 값을 보이고 있다. 조화진동의 경우 ε_r 이 5.00, 6.00 및 8.00에서 전이확률은 각각 0.237, 0.335 및 0.337로 큰 차이를 보이지 않고 있지만 비조화 진동의 전이확률은 각각 0.253, 0.520 및 0.756으로 조화진동에 비해 충돌에너지 증가에 따라 큰 폭의 확률 증가를 보여 비조화진동과 조화진동 진동전이

확률의 비 P_A/P_{HO} 는 1보다 큰 값들을 보이고 있다. 예를 들면 ε_r 이 각각 2.06, 3.00, 4.00, 5.00, 6.00, 8.00 및 10.0일 때 P_A/P_{HO} 는 각각 0.962, 0.996, 0.893, 1.068, 1.552, 2.243 및 0.974의 값을 보이고 있다. 즉, 낮은 충돌에너지에서는 비조화진동의 전이확률이 조화진동의 전이확률보다 다소 작거나 비슷한 값을 보이지만 ε_r 의 값이 5.00에서 비조화진동의 전이확률과 조화진동의 전이확률의 비가 1보다 커지고, $\varepsilon_r=8.00$ 에서는 P_A/P_{HO} 가 2.243으로 큰 차이를 보이고 있다.

현재의 충돌계에서 식 (15)에 의한 $v=0 \rightarrow 1$ 전이에 대한 조화진동의 전이확률식은 $P_{HO}=g^2 \exp(-g^2)$ 이고, ε_r 이 2.06, 3.00 및 4.00과 같은 낮은 충돌에너지에서 식 (14)에 의한 $g(t)$ 값들은 각각 0.0281, 0.159 및 0.357 이다. 따라서 조화진동 전이확률식에서 $\exp(-g^2) \approx 1$ 이며, 이것은 낮은 충돌에너지에서 $P_{HO} \approx g^2$ 임으로 조화진동의 전이확률 P_{HO} 은 단지 g^2 에만 의존한다는 것을 알 수 있다. 한편 식 (15)에 의한 비조화 진동전이의 확률식에는 급수전개에 의한 $g(t)$ 의 n 차 항마다 Boson 연산자 항에 대한 비조화 파동함수의 매트릭스 항들이 존재한다. 예를 들면 $g(t)$ 의 1차 항만을 포함하는 $P_A^{(1)} = \langle 1|0\rangle + g(t)\langle 1|(\hat{\alpha}^+ + \hat{\beta}^-)|0\rangle^2$ 만 보더라도 $g(t)$ 와 매트릭스 항 $\langle 1|(\hat{\alpha}^+ + \hat{\beta}^-)|0\rangle$ 이 존재하고, 이 매트릭스 항 $\langle 1|(\hat{\alpha}^+ + \hat{\beta}^-)|0\rangle$ 의 값은 0.9924이다. $P_A^{(1)}$ 안에 $g(t)$ 의 영차 항 $\langle 1|0\rangle = 0$ 이므로, 비조화진동 확률 역시 P_{HO} 와 유사하게 $P_A^{(1)} \approx g^2$ 의 값을 보이게 된다. 또한 Table 2에서 볼 수 있는 것처럼 이러한 낮은 충돌에너지에서는 $g(t)$ 의 값들이 매우 작아서 $g(t)$ 를 3차 항까지 급수전개한 $P_A^{(3)}$ 이내에서 비조화진동의 전이확률이 P_A 에 수렴하고 있다. 특히 환산충돌에너지 $\varepsilon_r=2.06$ 에서는 조화진동과 비조화진동의 진동전이 확률이 거의 동일한 값을 보이고 동시에 $\sim 10^{-4}$ 으로 아주 작은 값을 보이는 이유는 환산충돌에너지가 $v=0 \rightarrow 1$ 진동전이 에너지 차 $\Delta E(4158.53 \text{ cm}^{-1})$ 와 큰 차이가 없기 때문에 진동전이를 일으킬 만한 유효충돌이 일어날 확률이 극히 작아지기 때문이다.

$\varepsilon_r=5.00, 6.00$ 및 8.00 에서와 같이 충돌에너지가 증가하면 P_A 는 각각 0.253, 0.520 및 0.756로 크게 증가한다. 이것은 충돌에너지가 증가함에 따라 $g(t)$ 의 값이 커지게 되어 비조화진동에 전이 확률식(P_A) 내에 $g(t)$ 의 값과 $(\hat{\alpha}^+ + \hat{\beta}^-)$ 연산자항을 포함하는 매트릭스의 고차 항들의 영향력이 커지기 때문이다. 예를 들면 $\varepsilon_r=5.00$ 에서는 $g(t)$ 의 값은 0.574 이고, 따라서 비조화진동 전이확률이 $P_A^{(6)}$ 에서야 P_A 에 수렴하고 있다. $g(t)$ 가 0.792 및 0.799의 큰 값을 갖는 $\varepsilon_r=6.00$ 및 8.00인 경우는 8차 항인 $P_A^{(8)}$ 에서야 전이확률의 값들이 일정한 값을 보이고 있다. 이러한 현상은 (13) 식으로부터 얻어지는 다음과 같은 비조화진동자에 대한 $v=0 \rightarrow 1$ 전이 확률식으로 설명할 수 있다.

Table 1. Vibrational transition probabilities of $H_2(v=0)+He \rightarrow H_2(v=1)+He$ for the harmonic oscillator (P_{HO}) and anharmonic oscillator (P_A) and the transition probability ratios (P_A/P_{HO}) with the reduced collision energy (ε_r)

ε_r^a	P_{HO}	P_A	P_A/P_{HO}
2.06	7.86(-4) ^b	7.56(-4)	0.962
3.00	2.47(-2)	2.46(-2)	0.996
4.00	0.112	0.100	0.820
5.00	0.237	0.253	1.068
6.00	0.335	0.520	1.552
8.00	0.337	0.756	2.243
10.0	0.195	0.190	0.974

^a $\varepsilon_r = E/\hbar\omega$.

^bParentheses include power of ten.

Table 2. Vibrational transition probabilities for the anharmonic oscillator at various collision energies

Collision energy ε_T^a	Anharmonic								
	P_A	$P_A^{(1)}$	$P_A^{(2)}$	$P_A^{(3)}$	$P_A^{(4)}$	$P_A^{(5)}$	$P_A^{(6)}$	$P_A^{(7)}$	$P_A^{(8)}$
2.06	7.56(-4)	7.75(-4)	7.56(-4)	7.56(-4)	7.56(-4)	7.56(-4)	7.56(-4)	7.56(-4)	7.56(-4)
3.00	2.46(-2)	2.49(-2)	2.46(-2)	2.46(-2)	2.46(-4)	2.46(-4)	2.46(-4)	2.46(-4)	2.46(-4)
4.00	0.100	0.126	0.089	0.102	0.100	0.100	0.100	0.100	0.100
5.00	0.253	0.325	0.180	0.261	0.246	0.254	0.253	0.253	0.253
6.00	0.520	0.618	0.260	0.541	0.467	0.527	0.514	0.521	0.520
8.00	0.756	0.628	0.262	0.552	0.689	0.764	0.748	0.757	0.756
10.0	0.190	0.247	0.149	0.197	0.186	0.190	0.190	0.190	0.190

^a $\varepsilon_T = E/\hbar\omega$.^b $P_A^{(n)}$ included to n th order term from zero order term of $g(t)$ in Eq. (13).^cParentheses include power of ten.

$$\begin{aligned}
 P_A &= |\langle 1 | \exp[g(t)(\hat{\alpha}^+ + \hat{\beta}^-)] | 0 \rangle|^2 \\
 &= |\langle 1 | 0 \rangle + g(t) \langle 1 | (\hat{\alpha}^+ + \hat{\beta}^-) | 0 \rangle + \frac{1}{2!} g^2(t) \langle 1 | (\hat{\alpha}^+ + \hat{\beta}^-)^2 | 0 \rangle \\
 &\quad + \dots + \frac{1}{8!} g^8(t) \langle 1 | (\hat{\alpha}^+ + \hat{\beta}^-)^8 | 0 \rangle + \dots|^2 \quad (21)
 \end{aligned}$$

여기서 비조화성 파동함수 $\psi_1(t)$ 와 $\phi_0(t)$ 는 식 (17)으로부터 구하였다. 식 (21) 안에 들어있는 $(\hat{\alpha}^+ + \hat{\beta}^-)$ 의 매트릭스 항들은 $\langle 1 | 0 \rangle = 0$, $\langle 1 | (\hat{\alpha}^+ + \hat{\beta}^-) | 0 \rangle = 0.9924$, $\langle 1 | (\hat{\alpha}^+ + \hat{\beta}^-)^2 | 0 \rangle / 2! = -0.4407$, ..., $\langle 1 | (\hat{\alpha}^+ + \hat{\beta}^-)^7 | 0 \rangle / 7! = 0.0262$ 및 $\langle 1 | (\hat{\alpha}^+ + \hat{\beta}^-)^8 | 0 \rangle / 8! = -4.59 \times 10^{-3}$ 등의 값을 갖는다. 따라서 충돌에너지가 작은 경우는 $g(t)$ 가 작은 값을 가지고 있어 $g(t)$ 의 3차 항 이상은 전체 전이확률 P_A 에 거의 영향을 주지 못하지만, $g(t)$ 의 값이 커지는 높은 충돌에너지에서는 고차 매트릭스 항들이 전체 비조화진동 전이확률 값의 증가에 큰 영향을 미치게 된다. 환산충돌에너지가 10.0을 넘어서면 $g(t)$ 안에 들어있는 $\text{csch}(\pi\omega a\sqrt{\mu/2E})$ 항 때문에 $g(t)$ 의 값은 감소하게 된다. $\varepsilon_T=10.0$ 에서 $g(t)=0.501$ 의 값을 가지게 되어 매트릭스 항의 영향도 줄어들어 $P_A^{(5)}$ 에서 P_A 에 수렴하는 동시에 전체 전이확률도 0.190으로 감소하게 된다.

$\text{H}_2 + \text{He}$ 충돌계에 대한 비조화연산자를 사용한 우리의 이전 연구¹⁹와 Clark과 Dickinson³⁰의 정확한 양자역학적 계산에서 $\varepsilon_T=2.06$ 일 때, 두 계산 방법 모두에서 P_A/P_{Ho} 는 0.34로 동일한 값을 보였다. 현재의 계산에서 동일한 충돌에너지일 때 P_A/P_{Ho} 는 약 0.96으로 우리의 이전 연구나 Clark과 Dickinson의 결과와 차이를 보이는 이유는 현재의 비조화진동의 확률식의 계산에서 time evolution 연산 과정이 $g(t)$ 함수를 단 한 가지 함수로 근사하였기 때문이다. 즉, $\varepsilon_T=2.06$ 이하의 작은 충돌에너지에서 근사적 time evolution 연산자를 사용함으로써 비조화진동 파동함수의 전이확률에 조화진동보다 작아지는 효과를 충분히 반영하지 못했기 때문인 것으로 생각된다.

Acknowledgements. 본 연구는 2013-2015년도 창원대학교 학술진흥재단의 지원으로 수행되었습니다.

REFERENCES

- Zener, C. *Phys. Rev.* **1931**, 37, 556.
- Landau, L.; Teller, E. *Physik Z. Sowjetunion* **1936**, 10, 34.
- Smith, I. W. M. *Physical Chemistry of Fast Reactions*; Plenum: New York, U.S.A., 1980.
- Kneba, M.; Wolfrum, J. *Ann. Rev. Phys. Chem.* **1980**, 31, 47.
- Rapp, D.; Kassal, T. *Chem. Rev.* **1969**, 69, 61.
- Yardly, J. T. *Introduction to Molecular Energy Transfer*; Academic Press: New York, 1980.
- Christer, S. G. *Collision Theory and Statistical Theory of Chemical Reactions*; Springer-Verlag: Berlin, 1980.
- Truhler, D. G.; Garrett, B. G. *Ann. Rev. Phys. Chem.* **1984**, 35, 159.
- Leone, S. R. *Ann. Rev. Phys. Chem.* **1984**, 35, 109.
- Smith, I. W. M. *Kinetics and Dynamics of Elementary Gas Reactions*; Butterworth: London, 1980.
- Geddes, J. *Contemp. Phys.* **1982**, 23, 233.
- Nesbitt, D. J.; Hynes, J. T. *J. Chem. Phys.* **1982**, 76, 6002.
- Gilbert R. G. *Int. Rev. Phys.* **1991**, 10, 319.
- Li, Z.; Sansom, R.; Bonella, S.; Coker, D. F.; Mullin, A. S. *J. Phys. Chem. A* **2005**, 109, 7657.
- Levine, R. D.; Wulfman, C. E. *Chem. Phys. Lett.* **1979**, 60, 372.
- Ree, T.; Kim, Y. H.; Shin, H. K. *Chem. Phys. Lett.* **1983**, 103, 149.
- Récamier, J.; Berrondo, M. *Mol. Phys.* **1991**, 73, 83.
- Strekalov, M. L. *Chem. Phys. Lett.* **2002**, 365, 216.
- Lee, C. S.; Kim, Y. H. *Bull. Korea Chem. Soc.* **2001**, 22, 721.
- Shin, H. K. *J. Chem. Phys.* **1975**, 62, 4130.
- Sibert, E. L. *Chem. Phys. Lett.* **1999**, 307, 437.
- Strekalov, M. L. *Chem. Phys. Lett.* **2006**, 419, 1.
- Shin, H. K. *Chem. Phys. Lett.* **1976**, 43, 4.

24. Dence, J. B.; Diestler, D. J. *Intermediate Physical Chemistry*; John Willey & Sons: New York, 1987.
 25. Shin, S. K. *Chem. Phys. Lett.* **1984**, *108*, 98.
 26. Rapp, D. *J. Chem. Phys.* **1960**, *32*, 735.
 27. Shin, H. K. In *Modern Theoretical Chemistry*; W. H. Miller, Ed; Plenum Press: New York, 1976; Vol. 1, Ch. 4.
 28. Sharma R. D.; Kern, C. W. *J. Chem. Phys.* **1971**, *55*, 1171.
 29. Huber K. P.; Herzberg, G. *Molecular Spectra and Molecular Structure IV. Constants of Diatomic Molecules*; Van Norstrand: New York, 1979; p 250.
 30. Clark, A. P.; Dickins, A. S. *J. Phys.* **1973**, *B6*, 164.
-