Journal of the Korean Chemical Society
2018, *Vol. 62, No. 5*
Printed in the Republic of Korea
https://doi.org/10.5012/jkcs.2018.62.5.412

Notes

CO 분자와 충돌에 의한 HF(v=3)의 진동이완

이창순
창원대학교 자연과학대학 화학과
(접수 2018. 6. 21; 게재확정 2018. 8. 5)

Vibrational Relaxation of HF(v=3) by CO

Chang Soon Lee
Department of Chemistry, Changwon National University, Changwon 51140, Korea
E-mail: cslee@changwon.ac.kr
(Received June 21, 2018; Accepted August 5, 2018)

Key words: *V-R* mechanism, *V-T* mechanism, Hydrogen bond energy, HF vibrational relaxation, Vibrational energy transfer

서 론

들뜬 진동준위를 가지고 있는 분자들의 진동에너지 전이과정에서 두 반응분자 사이에 존재하는 강한 인력은 진동이완 반응속도를 증가시키는 것으로 알려져 있다.[1] 일반적으로 약한 인력을 가지고 있는 분자들의 진동에너지 전이반응은 두 반응분자들 간의 반발 퍼텐샬이 작용하는 가까운 거리에서 충돌반응이 대부분 일어나기 때문에 반응시간이 짧다. 하지만 두 분자 간의 인력이 강한 분자들은 상대적으로 먼 거리에서부터 두 분자 사이에 섭동이 일어나고, 따라서 비교적 긴 충돌시간 동안 에너지 전이반응이 일어난다. 예를 들면 강한 수소결합 에너지를 가지고 있는 HF 및 HCl과 같은 할로겐화 수소분자들의 진동에너지 전이는 약한 인력을 가지고 있는 분자들과는 다른 메카니즘을 가지고 있기 때문에 온도의 증가에 따라 에너지전이 확률이 감소하는 역온도의존성(nagative temperature dependence)를 보이고 있다.[1,3] 즉, 낮은 온도에서 HF 분자들 간의 진동에너지 전이는 HF 분자들이 강한 수소결합(6 kcal/mole)으로 complex를 형성함으로 비교적 장거리에서 긴 시간동안 진동에너지 전이가 일어난다. Shin은 complex를 이룬 두 HF분자가 평형거리 근처에서 제한된 회전운동(the hindered rotation motion)과 병진운동(the back-and-forth translation motion)으로 인하여서, 들뜬 진동준위에 있는 HF의 진동에너지 전이가 이들 분자들의 제한된 회전운동 또는 병진운동으로 인하여 일어날 수 있음을 보여주었고[2,3] 최근에는 H_2O 분자의 진동-진동에너지 전이(V–V) 반응에 적용하였다.[4,5] 또한 Shin은 상온에서 HCl 분자 간의 수소결합에너지(2.1 kcal/mole)로 두 충돌반응 분자가 충분히 긴 시간동안 충돌반응을 유지한다고 가정한 long-lived collision model을 제안하여 HCl의 진동에너지 전이확률을 계산하였다.[6] Lee 등은 HF(v=n) +H_2(v=0) 및 DF(v=n) + D_2(v=0) 반응계에 진동-진동에너지 전이반응에 대하여 Shin의 long-lived collision model을 사용하여 실험결과들을 설명하였다.[7] HF(v) + CO 반응계에 대한 진동에너지 전이도 역시 HF와 CO 사이의 수소결합에너지[8]가 3.0 kcal/mole로 상당히 큰 값을 가지고 있기에, 약한 인력을 가진 분자들 사이에서 일어나는 진동에너지 전이 반응과는 다른 메카니즘을 가지고 있을 것이다. 따라서 HF(v=3) + CO 반응계의 충돌과정을 적절히 다루기 위하여서는 long-lived collision model과 같은 강한 인력이 존재를 고려한 충돌모델을 사용하는 것이 적절할 것이다. CO 분자에 의한 HF(v=3)의 진동이완은 다음과 같은 두 가지 형태로 진행될 수 있다:

$$\mathrm{HF}(v=3) + \mathrm{CO}(v=0) \rightarrow \mathrm{HF}(v=2) + \mathrm{CO}(v=0) \quad \text{(A)}$$
$$\mathrm{HF}(v=3) + \mathrm{CO}(v=0) \rightarrow \mathrm{HF}(v=2) + \mathrm{CO}(v=1) \quad \text{(B)}$$

반응 (A)는 HF 분자가 v=3의 진동상태에서 v=2로 진동이완 될 때에 발생하는 에너지(ΔE)가 병진운동(V–T) 또는 회전운동(V–R)으로 전이되는 과정이다. 이때 CO의 진동에너지의 변화는 없다. 한편 반응 (B)는 진동-진동(V–V) 에너지 전이 과정이다. 즉, HF 분자의 진동에너지 전이가 v=3에서 v=2로 이완되는 동시에 CO 분자의 진동에너지는 v=0에서 v=1로 들뜨는 진동-진동에너지 전이 과정이다.

이 연구에서는 HF와 CO 사이의 수소결합에너지가 3.0 kcal/mole로 큰 값을 보이므로 Shin의 long-lived collision model을 사용하여 HF(v=3) + CO 반응계의 진동에너지

이완반응에 대한 진동이완 속도상수를 *V–R* 메카니즘 및 *V–T* 메카니즘에 의하여 각각 구하였다. 진동이완 전이에 대한 속도상수를 구하기 위하여 두 충돌분자 사이에 상호작용 퍼텐샬에너지 항은 Morse 식을 사용하였다. 계산에 사용된 충돌모델은 2차원 충돌모델을 사용하였고, 반응시간에 따른 회전 및 병진에 대한 충돌궤적은 Newton의 운동방정식에 따르는 고전역학적 해를 사용하였다. HF 분자의 진동-회전(*V–R*)에너지 및 진동-병진(*V–T*) 이완전이 속도는 양자역학적 방법을 사용하여 구하였다. 또한 계산 결과는 기존의 실험결과들[9–11] 및 이론계산 결과[12]와 비교하여 HF(3) + CO 반응계의 진동이완이 *V–R* 및 *V–T* 과정에 의해 일어남을 보여주려고 한다.

상호작용 퍼텐샬

수소결합에너지에 의하여 complex를 이룬 HF와 CO의 평형 배향을 고려하여 HF 분자의 H와 CO 분자의 C사이의 상호작용을 고려한 다음과 같은 Morse 퍼텐샬 식을 사용하였다.

$$V(r) = D\left[\exp\left(\frac{r_e - r}{a}\right) - 2\exp\left(\frac{r_e - r}{2a}\right)\right] \tag{1}$$

여기서 r은 HF의 H와 CO의 C 사이의 거리이고 r_e는 이들 사이의 평형거리이다. 또한 D와 a는 결정되어야 할 Morse 퍼텐샬의 상수들이다. 현재의 모텔에서 D는 두 반응 분자 사이의 수소결합 에너지이다. 두 충돌분자의 질량중심 사이의 상대적 거리 R이 HF 및 CO의 평형결합길이 d_1 및 d_2 보다 훨씬 더 크다면, 두 원자 H와 C 사이의 거리 r는 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$r \simeq R - \gamma_1(d_1 + x_1)\cos\theta_1 + \gamma_2(d_2 + x_2)\cos\theta_2 \tag{2}$$

여기서 $\gamma_1 = m_F/(m_H+m_F)$ 및 $\gamma_2 = m_O/(m_C+m_O)$ 이고, θ_i는 각 분자의 분자 중심선과 **R** 사이의 각도이다. 두 원자 H와 C 사이의 평형거리는 $r_e \simeq R_e - \gamma_1 d_1\cos\theta_{1e} + \gamma_2 d_2\cos\theta_{2e}$ 로 나타낼 수 있다. 첨자 1과 2는 각각 HF 분자와 CO 분자를 나타낸다. (2) 식과 평형거리 r_e에 대한 식을 (1) 식에 대입하고 x_1과 x_2가 들어있는 지수항을 급수전개하면, 다음과 같은 식으로 전체 상호작용 퍼텐샬을 근사할 수 있다.

$$V(R,\theta_1,\theta_2,x_1,x_2) \simeq V_0(R,\theta_1,\theta_2) + V_1(R,\theta_1,\theta_2,x_1) + V_2(R,\theta_1,\theta_2,x_2) \tag{3}$$

(3) 식에서 첫 번째 항은 두 분자가 θ_1과 θ_2에 의한 각각의 배향상태에서 거리 R에 따른 두 분자 간의 상대적 병진운동만을 포함한 퍼텐샬 항으로 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$V_0(R,\theta_1,\theta_2) = D\Bigg\{\exp[Q_1(\cos\theta_1 - \cos\theta_{1e}) - Q_2(\cos\theta_2 - \cos\theta_{2e})] \times \exp\left(\frac{R_e - R}{a}\right) - 2\exp\left[\frac{1}{2}Q_1(\cos\theta_1 - \cos\theta_{1e}) - \frac{1}{2}Q_2(\cos\theta_2 - \cos\theta_{2e})\right] \times \exp\left(\frac{R_e - R}{2a}\right)\Bigg\} \tag{4}$$

여기서 $Q_1 = \gamma_1 d_1/a$ 및 $Q_2 = \gamma_2 d_2/a$. (3) 식의 두 번째 항은 HF 분자의 내부에서 진동전이가 일어나는 퍼텐샬 항으로 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$V_1(R,\theta_1,\theta_2,x_1) = \frac{D\gamma_1}{a}\Bigg\{\exp[Q_1(\cos\theta_1 - \cos\theta_{1e}) - Q_2(\cos\theta_2 - \cos\theta_{2e})] \times \exp\left(\frac{R_e - R}{a}\right) - \exp\left[\frac{1}{2}Q_1(\cos\theta_1 - \cos\theta_{1e}) - \frac{1}{2}Q_2(\cos\theta_2 - \cos\theta_{2e})\right] \times \exp\left(\frac{R_e - R}{2a}\right)\Bigg\} x_1\cos\theta_1 \tag{5}$$

(3) 식에 마지막 항 $V_2(R,\theta_1,\theta_2,x_2)$ 은 현재의 연구에서는 고려하지 않은 CO의 진동전이에 대한 퍼텐샬 항이다.

θ_1와 θ_2에 의한 다양한 분자배향에서 $R(t)$로 표현되는 병진운동의 궤적을 결정하기 위하여 (4) 식을 θ_1와 θ_2에 대해 적분하여 배향평균을 구하면

$$V_0(R) = (2\pi)^{-2}\int_0^{2\pi}\int_0^{2\pi} V_0(R,\theta_1,\theta_2)\,d\theta_1 d\theta_2 = D\Bigg\{I_0^2(Q_1)\exp[Q_1(\cos\theta_1 - \cos\theta_{1e}) - Q_2(\cos\theta_2 - \cos\theta_{2e})]\exp\left(\frac{R_e - R}{a}\right) - 2I_0^2(Q_1/2)\exp\left[\frac{1}{2}Q_1(\cos\theta_1 - \cos\theta_{1e}) - \frac{1}{2}Q_2(\cos\theta_2 - \cos\theta_{2e})\right]\exp\left(\frac{R_e - R}{2a}\right)\Bigg\} \tag{6}$$

이 된다. 여기서 I_0는 0차 modified Bessel 함수이다. θ_1와 θ_2에 의한 배향평균에 따른 새로운 평형거리를 R_e^* 라고 하면, R=R^*에서 $dV(R)/dR$=0로부터

$$\exp[(R_e - R_e^*)/2a] = \frac{I_0(Q_1/2)I_0(Q_2/2)}{I_0(Q_1)I_0(Q_2)}\exp\left(\frac{1}{2}Q_1\cos\theta_{1e}\right) \times \exp\left(-\frac{1}{2}Q_2\cos\theta_{2e}\right) \tag{7}$$

을 구할 수 있다. 따라서 (7) 식으로부터 (6) 식은 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$V_0(R) = D^*\{\exp[(R_e^* - R)/a] - 2\exp[(R_e^* - R)/2a]\} \tag{8}$$

여기서 $D^* = D[I_0^2(Q_1/2)I_0^2(Q_2/2)/I_0(Q_1)I_0(Q_2)]$ 이다. HF와 CO

사이의 강한 인력으로 인하여 두 분자가 $R=R_e^*$근처에서 충돌반응을 일으킬 때에 두 분자 사이의 상대적 병진운동에 대한 충돌궤적은 (8) 식을 $R=R_e^*$근처에서 급수전개하고 $V_0(R)=\frac{1}{2}\kappa(R_e^*-R)^2$로 근사하여 $t=(\frac{1}{2}\mu)^{1/2}\int_{R_0}^{R}[E_t-\frac{1}{2}\kappa(R_e^*-R)^{-1/2}]dR$ 형태의 운동방정식을 풀어 다음과 같이 구할 수 있다.[1,20,21]

$$R_e^*-R=2a(E_t/D^*)^{1/2}\cos[(D^*/2\mu)^{1/2}(t/a)] \tag{9}$$

여기서 $\kappa=D^*/2a^2$ 이고 $|R_e^*-R_0|=(2E_t/\kappa)^{1/2}$ 이다. 또한 E_t는 초기 병진운동 에너지이며 μ는 계의 환산질량이다. HF와 CO 사이에 수소결합에 의한 long-lived collision model에서 두 분자 사이에 거리 R_e^*주변에서 일어나는 충돌과정에 대한 병진운동에 대한 충돌궤적은 (9) 식이 사용될 것이다.

HF와 CO처럼 수소결합에 의하여 두 충돌분자 사이에 강한 인력을 가지고 있는 경우, 충돌분자들은 $R=R_e^*$근처에서 충돌반응시간의 대부분을 약한 complex를 형성하고 존재할 것이다. 이것은 강한 반발퍼텐샬에 의하여 단거리에서 충돌이 진행되는 반응과는 전혀 다르다. 따라서 계산의 수월성을 고려하여 HF의 진동전이와 관련된 (5) 식을 θ_2의 배향에 대해 $(2\pi)^{-1}\int_0^{2\pi}V_1(R,\theta_1,\theta_2,x_1)d\theta_2$로 평균하고, R_e^*-R가 들어있는 지수항을 급수전개하면 다음과 같은 식을 구할 수 있다.

$$\begin{aligned}V_1(R,\theta_1,x_1)=\frac{D\gamma_1}{a}\Bigg\{&\left[A\exp(Q_1\cos\theta_1)-B\exp\left(\frac{1}{2}Q_1\cos\theta_1\right)\right]\\&+\left[2A\exp(Q_1\cos\theta_1)-B\exp\left(\frac{1}{2}Q_1\cos\theta_1\right)\right][(R_e^*-R)/2a]\\&+\left[2A\exp(Q_1\cos\theta_1)-\frac{1}{2}B\exp\left(\frac{1}{2}Q_1\cos\theta_1\right)\right][(R_e^*-R)/2a]^2+\cdots\Bigg\}x_1\cos\theta_1\end{aligned} \tag{10}$$

여기서 $A=I_0^2(Q_1/2)I_0^2(Q_2/2)/I_0^2(Q_1)I_0(Q_2)$ 및 $B=I_0(Q_1/2)I_0^2(Q_2/2)/I_0(Q_1)I_0(Q_2)$. (10) 식에 첫 번째 항은 순수한 V–R 전이과정에 대한 퍼텐샬이다. (10) 식의 나머지 항들은 HF 분자에서 이완된 진동에너지가 회전 및 병진운동으로 전이되는 V–R, T 및 $R=R_e^*$에서 일어나는 V–T 전이과정을 나타낸다.

V–*R* 및 *V*–*T* 에너지 전이 확률식

현재의 충돌모델은 충돌반응의 대부분이 강한 수소결합으로 인하여 $R=R_e^*$에서 일어나는 V–R 및 V–T 전이과정을 고려하고 있다. 따라서 V–R 전이에 대한 퍼텐샬은 (10) 식으로부터

$$V_1(\theta_1,x_1)=\frac{D\gamma_1}{a}\left[A\exp(Q_1\cos\theta_1)-B\exp\left(\frac{1}{2}Q_1\cos\theta_1\right)\right]x_1\cos\theta_1 \tag{11}$$

이 된다. Boson 연산자($\mathbf{a}^+$, $\mathbf{a}$)[13]를 도입한 반응계의 좌표, $\hat{x}_1=(\hbar/2M_1\omega_1)^{1/2}(\mathbf{a}^++\mathbf{a})$ 이므로 (11) 식은 다음과 같이 쓸 수 있다.

$$\begin{aligned}V_1(\theta_1)=\frac{D\gamma_1}{a}&\left[A\exp(Q_1\cos\theta_1)-B\exp\left(\frac{1}{2}Q_1\cos\theta_1\right)\right]\left(\frac{\hbar}{2M_1\omega_1}\right)^{1/2}\\&\times\cos\theta_1(\mathbf{a}^++\mathbf{a})=F_R(t)(\mathbf{a}^++\mathbf{a})\end{aligned} \tag{12}$$

여기서 M_1과 ω_1은 각각 HF의 환산질량과 각진동수이다.

분자의 진동에너지가 $v=n$인 진동준위에서 $v=n-1$인 준위로 전이되는 반응계의 진동에너지전이 확률식은 반고전적 방법에 의해 다음과 같은 식으로 나타낼 수 있다.

$$P_{n,n-1}(E_r,E_t)=n!(n-1)!\varepsilon\exp(-\varepsilon)\left[\sum_{k=0}^{n}\frac{(-1)^k\varepsilon^k}{k!(n-k-1)!)k+1)!}\right]^2 \tag{13}$$

여기서 E_r 및 E_t는 각각 회전 및 병진운동 에너지를 의미한다. (13) 식으로부터 $n=3\rightarrow2$로의 전이되는 전이확률식은

$$P_{3,2}(E_r,E_t)=3\varepsilon\exp(-\varepsilon)(1-\varepsilon+\varepsilon^2/6)^2 \tag{14}$$

순수한 V–R 전이에서 $\varepsilon=\left|-i\hbar\int_{-\infty}^{+\infty}F_R(t)\exp(i\Delta\omega t)dt\right|^2$ 이다. 여기서 $\Delta\omega=\Delta E/\hbar$ 이다. (14) 식에 의한 V–R 전이확률식 $P_{3,2}^{V-R}(E_r)$을 구하기 위한 회전운동궤적, $\theta_1(t)=\Omega t+\theta_0$을 사용하였다. 여기서 Ω는 회전운동의 각속도, $(2E_r/I)^{1/2}$이고 I는 관성모멘트이다. (14) 식으로부터 E_r의 Boltzmann 분포를 고려한 온도(T)에 대한 전이확률식은 다음과 같다.

$$P_{3,2}^{VR}(T)=(kT)^{-1}\int_0^{\infty}P(E_r)\exp(-E_r/kT)dE_r \tag{15}$$

여기서 k는 Boltzmann 상수 이다. CO와 충돌에 의한 HF의 진동에너지 전이반응은 높은 진동준위에서 낮은 진동준위로 진동에너지가 이완되는 발열반응이다. 이러한 진동에너지 전이 과정에서 발열반응에 의해 공급되는 진동이완에너지(ΔE)가 회전에너지로 전환될 때 충돌시간이 길어짐에 따라 반응의 시작과 종료 시에 공급되는 에너지의 차이가 발생하게 된다. 즉, 충돌반응 시간 중에 공급되는 에너지가 일정하지 않는 이러한 불균형을 고려하여 $E_r^*=[(E_r+\Delta E)^{1/2}+E_r^{1/2}]^2/4$ 를 회전에너지로 사용하였다.

또한 (10) 식으로부터 $(R_e^*-R)/2a$의 1차 항만을 고려한 V–T 전이에 대한 식은 다음과 같다.

$$\begin{aligned}V_1(R,\theta_1,x_1)=\frac{D\gamma_1}{a}&\left[2A\exp(Q_1\cos\theta_1)-B\exp\left(\frac{1}{2}Q_1\cos\theta_1\right)\right]\\&\times[(R_e^*-R)/2a]x_1\cos\theta_1\end{aligned} \tag{16}$$

$\hat{x}_1=(\hbar/2M_1\omega_1)^{1/2}(\mathbf{a}^++\mathbf{a})$과 충돌궤적에 대한 (9) 식을 (16)

식에 대입하면 V–T 전이에 대한 퍼텐샬에너지식을 다음과 같이 구할 수 있다.

$$V_1(R,\theta_1)=\frac{D\gamma_1}{a}\left[2A\exp(Q_1\cos\theta_1)-B\exp\left(\frac{1}{2}Q_1\cos\theta_1\right)\right]\times\left(\frac{R_e^*-R}{2a}\right)\left(\frac{\hbar}{2M_1\omega_1}\right)^{1/2}\cos\theta_1(\mathbf{a}^+ +\mathbf{a})=F_T(t)(\mathbf{a}^+ +\mathbf{a}) \quad (17)$$

V–T 전이에 대한 퍼테샬 (17) 식을 θ_1의 배향에 대해 $(2\pi)^{-1}\int_0^{2\pi}V_1(R,\theta_1)d\theta_1$로 평균하고, 병진운동충돌궤적에 대한 (9) 식을 대입하면 다음과 같은 식을 얻을 수 있다.

$$F_T(t)=\left(\frac{\hbar}{2M_1\omega_1}\right)^{1/2}\left(\frac{D^*\gamma_1}{a}\right)\left[\frac{2I_1(Q_1)}{I_0(Q_0)}-\frac{I_1(Q_1/2)}{I_0(Q_0/2)}\right]\left(\frac{E_t}{D^*}\right)^{1/2}\times\cos\left[\left(\frac{D^*}{2\mu}\right)^{1/2}\left(\frac{t}{a}\right)\right] \quad (18)$$

V–T 전이에 대한 $\varepsilon=\left|-i\hbar\int_{-\infty}^{+\infty}F_T(t)\exp(i\Delta\omega t)dt\right|^2$ 이고 온도에 대한 전이확률식은 다음과 같다.

$$P_{3,2}^{VT}(T)=(kT)^{-1}\int_0^{D^*}P(E_t)\exp(-E_t/kT)dE_t \quad (19)$$

V–T 과정에서도 V–R 과정과 동일하게 충돌 전과 후에 공급되는 ΔE의 불균형을 고려하여 $E_t^*=[(E_t+\Delta E)^{1/2}+E_t^{1/2}]^2/4$를 병진운동에너지로 사용하였다.

계산 및 결과

온도에 의존하는 V–R 및 V–T 진동에너지 전이확률을 계산하기 위하여 사용한 퍼텐샬 상수들[8]은 D=3.0 kcal/mole 및 a=0.25Å이다. HF 및 CO에 대한 분광학적 자료들은 표준적으로 쓰이는 문헌자료를 이용하였다.[15] (15)과 (19)식으로부터 계산된 HF(v=3) + CO 반응계의 진동이완 전이확률들을 실험값들과 비교하기 위한 속도상수 식은 다음과 같이 구할 수 있다.

$$k_d(T)=ZP_{v\to f}(T)=4.74\times10^{10}r^*(T\mu^*)^{-1/2}P_{v,f}(T)\ \text{atm}^{-1}\text{sec}^{-1} \quad (20)$$

여기서 Z는 충돌수이다. 속도상수 k_d에 있는 첨자 "d"는 비강체 충돌모델임을 나타내며 μ^*는 원자질량단위(amu)로 표시되는 환산질량이고 충돌지름[8] r^*=3.069 Å를 선택하였다. (20) 식에 μ^*와 r^*의 값을 대입하고 RT를 곱하면 cm^3/molecule-sec 단위의 다음과 같은 속도상수 식을 구할 수 있다.

$$k_d(T)=1.81\times10^{-11}T^{1/2}P_{v,f}(T)\ \ \text{cm}^3/\text{molecule-sec} \quad (21)$$

300 K에서 (15)와 (19) 식을 (21) 식에 대입하여 HF(v=3) + CO→HF(v=2) + CO + ΔE 반응계의 V–R 및 V–T 전이 속도상수를 계산하고, V–R 및 V–T 전이 속도상수의 합(sum)을 구하여 다른 실험 및 이론 계산결과들과 함께 *Table* 1에 수록하였다. (21)식으로 계산된 V–R 전이와 V–T 전이에 대한 k_d는 각각 2.20×10^{-12} 및 1.74×10^{-12} cm^{3}molecule^{-1}s^{-1} 이고, 이들의 합인 HF(v=3)+ CO(v=0)→HF(v=2) + CO(v=0) 반응의 전체 진동이완 반응속도상수는 3.94×10^{-12} cm^3 molecule^{-1}s^{-1} 이다. *Table* 1에서 볼 수 있는 것처럼 quasiclassical trajectory 방법에 의해 계산된 Wallis와 Thompson의 반응속도상수는 3.0 cm^{3}molecule^{-1}s^{-1}이고, Smith와 Wrigley를 비롯한 여러 실험 연구자들의 실험결과들은 (2.9±3), (2.8±0.2) 및 (2.9±0.3)×10^{-12} cm^{3}molecule^{-1}s^{-1}의 값을 보인다. *Table* 1에서 볼 수 있듯이 V–R과 V–T 전이 과정을 모두 포함한 전체 반응속도상수에 대한 우리의 계산결과가 quasiclassical trajectory에 의한 결과와 실험결과들보다 큰 차이는 아니지만 다소 큰 값을 보이고 있다. 이것은 우리의 계산에서 퍼텐샬에너지들에 대한 θ_1과 θ_2에 대한 배향을 θ_1과 θ_2에 대하여 적분한 평균값을 사용하고, 또한 V–R, T 전이 과정에서 회전운동 궤적을 R=R_e^*에서의 평균으로 근사하여 V–T 전이로 처리하였기 때문일 것이다. 현재의 우리의 계산결과로 볼 때, CO에 의한 HF(v=3) 진동에너지 전이의 가장 효과적인 전이 과정은 V–R, T 전이 과정이 수반되는 순수한 V–R 전이 과정이다.[16] 전체 반응속도 k_d에서 V–R 전이에 의한 속도상수

***Table* 1.** Rate constants[a] for the vibrational relaxation of HF(v=3) + CO→HF(v=2) + CO at 300 K

	This work	Willis-Thompson[b]	Experiment
V–R	2.20×10^{-12}	(3.0±1.2)×10^{-12}	(2.9±3.0)×10^{-12}[c]
V–T	1.74×10^{-12}		(2.8±0.2)×10^{-12}[d]
Sum	3.94×10^{-12}		(2.5±0.3)×10^{-12}[e]

[a]Rate constants have units of cm^{3}molecule^{-1}s^{-1}
[b]Reference 12
[c]References 17 and 18
[d]Reference 10
[e]Reference 19

k_d^{VR}의 비는 0.56이다. 즉 전체반응속도에서 *V–R* 전이과정은 약 56%를 차지하고 *V–T* 전이과정은 44%로 두 반응과정은 큰 차이는 보이지 않고 있다. v=3→2 전이되는 HF 분자의 진동에너지 이동량 ΔE는 3624 cm^{-1}의 큰 에너지이기 때문에 현재와 같은 두 분자 사이에 강한 인력의 존재 하에서는 ΔE의 이동이 순수한 회전운동으로의 전이(*V–R*) 뿐만 아니라, R=R_e^* 근처에서 일어나는 back-and-forth 운동에 의한 *V–T* 전이도 상당히 효율적인 과정임을 보여주고 있다. 과정 (B)에 의한 *V–V* 에너지 전이는 현재의 연구에서는 고려되지 않았다. Wallis와 Thompson에 의한 quasiclassical trajectory 방법에서도 CO에 의한 HF의 진동이완 반응에서 HF(v=3) + CO(v=0) → HF(v=2) + CO(v=1) + ΔE_{VV}인 *V–V* 에너지 전이반응의 비율은 3% 정도로 예측하였다. *V–V* 전이반응에서 CO 분자가 진동준위 v=0→1로 전이에 필요한 에너지는 2143 cm^{-1}이다. 따라서 *V–V* 전이반응에 대한 ΔE_{VT}는 1482 cm^{-1}로 상당히 큰 값을 가지고 있다. 이러한 큰 ΔE_{VT}는 진동에너지 전이반응에서 *V–V* 메카니즘에 의한 진동전이반응의 효율이 감소시키는 결과를 가져온다. 일반적으로 진동에너지 전이반응에서 병진운동으로 전이되는 내부에너지의 양(ΔE)이 증가하거나 또는 *V–V* 전이과정에서 이완되는 분자의 진동준위의 양자수가 증가하면 *V–V* 전이는 에너지 전이확률이 크게 떨어지는 비효율적인 전이과정이 된다.[22]

HF의 진동에너지 준위를 계산하는데 필요한 ω_e, $\omega_e x_e$ 및 $\omega_e y_e$는 각각 4138.52, 90.069 및 0.980 cm^{-1}을 사용하였다. 이것은 HF 분자가 비조화성을 가지고 있음을 의미한다. HF의 진동전이에 대한 명확한 접근 방법은 비조화진동함수를 사용하는 것이지만, 현재의 연구에서 (13) 식에 의한 진동전이 확률은 조화진동자의 파동함수에 대해 time evolution을 사용하여 구하였다. 즉, time evolution 연산자를 사용한 이 반응계에 대한 파동함수는 $|\psi(t)\rangle = U(t,t_0)|\psi(t_0)\rangle$ 로 표현되고,[14] 여기서 time evolution 연산자 $U(t,t_0)$ 는 HF의 반응초기의 상태 $|\psi(t_0)\rangle$ 에서 두 분자 사이의 반응충돌과정에 따라 HF가 임의의 섭동준위에 도달하는 모든 상태를 표현하는 time evolution 연산자이다. 현재의 계산에서 time evolution 연산자로 조화진동자에서만 적용되는 Boson 연산자 $\mathbf{a}^+$, $\mathbf{a}$, $\mathbf{a}^+\mathbf{a}$를 사용하였다. 따라서 더 엄밀한 진동전이 확률식의 유도는 Morse 형의 비조화진동준위에 대하여 time evolution을 시행하는 것이다.[23] 비록 현재의 모델에서 Morse 형의 비조화진동준위에 대한 time evolution은 시행할 수 없지만 (11)식에 모든 가능한 다중전이과정을 포함시킬 수 있다. 예를 들면 v→v–1 전이에 포함될 수 있는 다중전이 과정 v→v+1→v→v–1 및 v→v–1→v–2→v–1 등의 다중전이 과정이 유도될 수 있다. 진동준위 v=3→2 전이에서 v=3과 2만을 고려한 진동전이확률은 간단하게 $P_{3,2}$ = 3εexp(-ε)로 나타낼 수 있다. 하지만 (14) 식에 나타나는 1–ε + ε^2/6 항은 이러한 다중전이를 고려한 전이확률이다.

Acknowlegments. 이 논문은 2017~2018년도 창원대학교 자율연구과제 연구비 지원으로 수행되었습니다.

REFERENCES

1. Yardley, J. T. *Introduction to Molecular Energy Transfer*; Academic Press: New York, U.S.A., 1980; chs, 4-5.
2. Shin, H. K. *J. Chem. Phys.* **1975**, *63*, 2901.
3. Kim, Y. H.; Shin, H. K. *J. Chem. Phys.* **1976**, *64*, 3634.
4. Shin, H. K. *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 1964.
5. Shin, H. K. *Chem. Phys. Lett.* **1993**, *216*, 27.
6. Shin, H. K; Kim, Y. H. *J. Chem, Phys.* **1980**, *73*, 3186.
7. Lee, C. S.; Kim, Y. H. *Bull. Korean Chem. Soc.* **1992**, *13*, 11.
8. Benzel, M. A.; Dykstra, C. E. *J. Chem. Phys.* **1983**, *78*, 4052.
9. Sirkin, E. R,; Pimentel, G. C. *J. Chem. Phys.* **1982**, *77*, 1314.
10. Raybone, D.; Wategaonkar, S. J.; Setser, D. W. *J. Chem. Phys.* **1988**, *89*, 3384.
11. Dzelzkalns, L. S.; Kaufman, F. *J. Chem. Phys.* **1984**, *80*, 6114.
12. Wallis, E. P.; Thompson, D. L. *J. Chem. Phys.* **1992**, *97*, 4929.
13. Kelley, J. D. *J. Chem. Phys.* **1972**, *56*, 6108.
14. Shin, H. K. *Chem. Phys. Lett.* **1984**, *108*, 98.
15. Huber, K. P.; Herzberg, G. *Molecular Spectra and Molecular Structure IV. Constants of Diatomic Molecules*; Van Nostrand: New York, 1979; p 304.
16. Wilkins, R. L. *J. Chem. Phys.* **1977**, *67*, 5838.
17. Smith, W. M.; Wrigley, D. *Chem. Phys.* **1981**, *63*, 321.
18. Smith, W. M.; Wrigley, D. *Chem. Phys. Lett.* **1980**, *70*, 481.
19. Arumen, E.; Raybone, D.; Sester, D. W. *J. Chem. Phys.* **1992**, *97*, 6348.
20. Sharma, R. D. *J. Chem. Phys.* **1969**, *50*, 919.
21. Sharma, R. D.; Brau, C. A. *J. Chem. Phys.* **1969**, *50*, 924.
22. Shin, H. K. *J. Chem. Phys.* **1983**, *78*, 795.
23. Lee, C. S.; Kim, Y. H. *Bull. Korean Chem. Soc*. **2001**, *22*, 721.