

비선형 진동 분광학에 대한 고전 동력학적 연구 Classical Dynamics Approaches to Nonlinear Vibrational Spectroscopy

전종구^{1,2,*}, 조민행^{1,2}

¹기초과학연구원 분자 분광학 및 동력학 연구단

²고려대학교 화학과

*jonggujeon@korea.ac.kr

분자계의 구조 및 거동 연구에 유용한 2D IR spectroscopy를 이론적으로 기술하려면 분광 신호를 야기하는 3차 진동 반응 함수를 계산하여야 한다. 본 연구에서는 이 반응 함수에 고전역학적 근사를 적용하여 분자 동력학 전산 모사를 통해 계산하는 이론을 개발하여 수화된 진동 분자계에 적용하였다. 또한 vibrational pump-probe spectroscopy의 해석을 위해 분자계의 진동 에너지 재배치 과정을 기술하는 kinetic energy spectral density의 개념을 도입하고 이를 액체상의 비평형 분자계에 적용하였다.

Key words : 2D IR spectroscopy, Vibrational pump-probe spectroscopy, Nonlinear vibrational response function, Molecular dynamics simulation, Kinetic energy spectral density

진동 분광학은 분자계의 진동 에너지 준위간의 양자 전이를 반영하므로 원칙적으로는 양자역학적 기술이 필요하다. 그러나 많은 경우에 진동 분광학의 결과는 고전 역학으로 해석될 수 있다. 예를 들어 진동 분자계의 흡수 스펙트럼은 고전적인 dipole moment의 time correlation으로부터 계산할 수 있다. 본 연구에서는 비선형 진동 분광학의 중요한 갈래인 2D IR spectroscopy와 vibrational pump-probe spectroscopy를 고전역학적 근사를 사용하여 기술하였고 실제 분자계에 대한 적용을 통해 이러한 접근 방법이 타당함을 확인하였다.

2D IR과 pump-probe spectroscopy는 양자역학적으로 표현되는 3차 진동 반응 함수에 의해 이론적으로 기술된다. 이 함수는 다음 식과 같이 quantum commutator를 이에 상응하는 classical Poisson bracket으로 치환함으로써 고전역학적으로 표현할 수 있다.

$$[A, B] \rightarrow i\hbar \{A, B\}_{PB} \quad (1)$$

이렇게 얻어진 고전 3차 진동 반응 함수는 초기 조건 변화에 대한 궤적의 안정도를 나타내는 stability matrix로 표현되는데 이를 고전 분자 동력학 (MD) 전산 모사를 통해 계산함으로써 2D IR spectrum을 고전역학적으로 기술하는 것이 가능하게 된다.⁽¹⁾ 개발된 이론과 계산 방법은 양자 역학/분자 역학 (QM/MM) force field를 사용한 MD 계산을 통해 물 분자에 둘러싸인 N-methylacetamide와 CO 분자에 적용하였다. 그 결과 기존의 classical force field는 harmonic potential function으로 인해 2D IR 신호를 재현할 수 없으며, 반면 semiempirical PM3 수준의 QM force field는 bond potential의 anharmonicity를 사실적으로 기술함으로써 2D IR 신호의 특성인 신호의 수직 분리와 진동 모드 간의 교차 신호를 충실히 재현함을 확인하였다.

이후 다양한 이론적, 기술적 보완을 통해 이 방법의 정확성과 효율성을 제고하였으며 이를 수화된 HOD 분자에 적용한 결과, 애초에 관찰할 수

없었던 2D IR 신호의 diagonal elongation 과 그 시간에 따른 기울기 감소 현상, 그리고 신호 강도의 시간에 따른 감소 또한 재현할 수 있었다 (그림 1).⁽²⁾

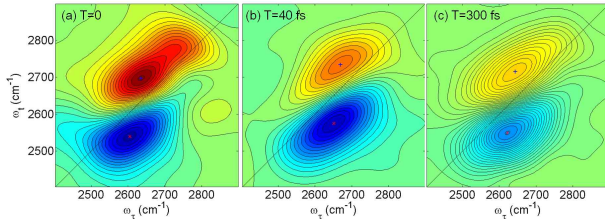


그림 1. 대기시간 T 에 따른 HOD의 OD 진동 모드의 2D IR spectrum 의 변화

Vibrational pump-probe spectroscopy는 pump 와 probe pulse를 시차를 두고 분자계에 조사하여 그 신호를 분석하는 방법으로서 여기에 편광 광원을 적절히 사용함으로써 진동 에너지의 감쇄 또는 진동 분자의 회전 운동에 대한 정보를 얻을 수 있다. 이 중 isotropic pump-probe signal로부터 얻어지는 진동 에너지 감소 동력학은 독립된 비평형 MD 계산을 통해서도 연구할 수 있는데, 그 계산 결과는 분자의 여기 후 경과 시간을 독립 변수로 삼아 분석할 수 있을 뿐 아니라 kinetic energy spectral density (KESD)를 통해 주파수 영역에서도 분석할 수 있다.

평형 상태에서 KESD는 원자 속도의 time correlation function (TCF) 으로부터 얻어지며 이를 비평형 상태로 확대하면 다음과 같은 instantaneous KESD를 정의하는 것이 가능하다.⁽³⁾

$$\rho_i(\bar{\nu}; T, t_0) = 2cm_i \text{Re} \left[\int_0^\infty d\tau \mathbf{u}_i(T; t_0, T) \cdot \mathbf{u}_i(T + t; t_0, T) \right] \quad (2)$$

ρ_i 를 모든 주파수에 대해 적분하면 시간 T 에서 원자 i 의 순간적인 운동에너지를 얻게 된다. KESD를 사용하면, 초기에 HOD 분자의 OD bond를 여기한 후 진행되는 운동에너지 재배치 과정을 시간과 주파수 영역에서 동시에 분석하는 것이 가능하며 이로부터 진동에너지 전달의 속도와

그 전달 경로를 얻어낼 수 있다. 이 방법을 수용액에 존재하는 HOD 분자에 적용한 결과 다음과 같은 시간에 따른 운동에너지 주파수 분포의 변화와 에너지 전달 속도 및 경로를 규명할 수 있었다.⁽³⁾

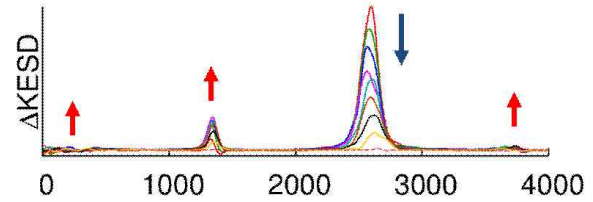


그림 2. OD 진동 모드의 여기 후 전체 시스템의 운동에너지 주파수 분포의 변화

본 연구에서는 비선형 진동 분광학의 이론적 재현과 해석을 위해서는 고전 역학적 근사가 충분할 수 있음을 보였으며 분광 현상의 정확한 재현을 위해서는 기본 이론과 계산 방법의 발전과 함께 분자계를 기술하는 force field의 정확성 확보가 필수적임을 확인하였다.

참고문헌

1. J. Jeon and M. Cho, "Direct Quantum Mechanical/Molecular Mechanical Simulations of Two-Dimensional Vibrational Responses: N-Methylacetamide in Water", *New J. Phys.* **12**, 065001 (2010).
2. J. Jeon and M. Cho, "An Accurate Classical Simulation of a Two-Dimensional Vibrational Spectrum: OD Stretch Spectrum of a Hydrated HOD Molecule", *J. Phys. Chem. B*, **118**, 8148 (2014).
3. J. Jeon and M. Cho, "Simultaneous Spectral and Temporal Analyses of Kinetic Energies in Nonequilibrium Systems: Theory and Application to Vibrational Relaxation of O-D Stretch Mode of HOD in Water", *J. Phys. Chem. A*, [dx.doi.org/10.1021/jp510157y](https://doi.org/10.1021/jp510157y) (2014).