

용액상 색소분자의 흡수스펙트럼에 대한 이론적 연구

우정문 · 양민오*
충북대학교 화학과
(2007. 12. 24 접수)

Theoretical Study on the Absorption Spectrum of a Chromophore in Liquid

Jung Moon Woo and Mino Yang*

Department of Chemistry, Chungbuk National University, Cheongju, Chungbuk 361-763, Korea
(Received December 24, 2007)

요 약. 색소 분자들의 전자 흡수스펙트럼에 영향을 주는 분자 핵 운동은 이론적으로 양자동역학적 시간상관함수로 표현된다. 본 연구에서는 분자동역학 전산모사와 양자화학적 계산등의 순 이론적 계산을 이용해 고전역학적 시간상관함수를 구하고 두 가지의 준고전역학적 근사방법으로 양자동역학적 시간상관함수를 얻었다. 또한 이차 축적전개 근사식을 이용하여 액체상에 있는 nile blue 색소분자의 전자전이 흡수스펙트럼을 얻었다. 계산 결과는 실험에서 얻은 스펙트럼과 비교적 잘 일치하였으며, 실험 결과와의 비교를 통해, 본 계의 용매화 동역학의 시간 척도는 1ps 보다 길며 색소분자에 인접한 용매분자들이 용매화에 영향을 주는 주 성분임을 확인하였다.

주제어: 흡수스펙트럼, 양자동역학, 시간상관함수, 용매화

ABSTRACT. Molecular motion influencing the absorption spectrum of a chromophore in liquid is theoretically described by a quantum mechanical time correlation function. In the present paper, we developed a theoretical method to calculate such a quantum mechanical time-correlation function from a classical time-correlation function using semi-classical approximations. The calculated time-correlation function was combined with the second order cumulant expansion method to calculate the absorption spectrum of nile blue in acetonitrile. Reasonably good agreement with experimental spectrum was obtained. From the comparison with experimental spectrum, we concluded that the time scale of solvation dynamics of the system should be longer than 1ps and the first shell of solvent is the major contribution to the solvation dynamics.

Keywords: Absorption Spectrum, Quantum Dynamics, Time Correlation Function, Solvation

서 론

반응분자의 진동이나 그 주위의 용매분자들에 의한 용매화 동역학에 대한 정보는 액체상태에서 일어나는 화학반응의 메커니즘을 이해하는데 중요한 요소이다.¹⁻³ 다양한 시간척도에서 일어나는 그러한 동역학적 정보들을 보다 정확하게 얻어내고자 하는 시도로서 여러가지 실험적 방법들이 개발된 바 있다.^{4,9} 그 중에 흡수 분광학은 가장 초보적이면서도 간단한

실험방법으로서 여타의 복잡하고도 고도의 기술을 요하는 실험과 함께 상호 보완적인 데이터를 제공하고 있다.

흡수분광학에서 얻어진 스펙트럼의 모양을 분석함으로써 액체상 화학동역학적 정보를 얻을 수 있음은 잘 알려져 있다. 빛을 흡수하는 분자의 에너지가 분자진동이나 주변 용매동역학에 영향을 받아가며 시간에 따라 변하는 정보를 포함하는 시간상관함수(time correlation function)와 흡수스펙트럼의 모양 간

의 관계는 이미 오래전에 이론적으로 확립된 바 있다.¹⁰⁻¹²

본 연구에서는 분자동역학 전산모사와 양자화학적 계산 방법을 이용하여 액체상 분자의 흡수스펙트럼을 결정하는 시간상관함수를 계산하는 이론적인 방법을 개발하고 그 결과를 이용하여 acetonitrile 용매에 용해되어 있는 nile blue 분자의 전자적 흡수스펙트럼을 계산하여 실험 데이터와 비교함으로써 개발된 방법의 정당성을 얻고자 하며, 또한 이를 통해 nile blue의 용매화 동역학에 대한 정보를 얻는 것을 목표로 한다.

미시적인 물리량의 시간에 따른 변화는 양자역학적 법칙을 만족하므로 흡수스펙트럼을 결정하는 시간상관함수 또한 양자동역학적으로 계산될 필요가 있다. 그러나 색소분자와 용매분자간의 복잡한 상호작용으로 인해 시간상관함수를 양자동역학적으로 계산하는 것은 실제로 불가능하다. 따라서 어느 정도의 오차를 감안하면서 근사적인 방법이 요구되는데 흔히 이론화학자들이 사용하는 접근법으로는 고전역학적으로 시간상관함수를 계산하고 여기에 양자동역학적 효과를 보정하는 준고전역학적(semi-classical) 방법이 종종 도입된다.¹³⁻²⁰

본 연구에서는 분자의 진동운동을 기술하기 위해 제안된 바 있는 몇 가지 준고전역학적 시간상관함수 방법을 이용하여 전자적 전이와 관련된 동역학에 응용하고자 한다. 전자적 전이와 관련된 계산은 최근 전자적 전이상태의 연구에 많이 응용되어 성공적으로 평가받고 있는 ZINDO와 시간의존적 밀도범함수 이론(TD-DFT)을 이용하기로 한다.

이 론

흡수스펙트럼모양과 전이에너지 시간상관함수 관계

색소분자의 농도가 너무 진하지 않아서 색소분자들 간의 상호작용은 무시할 수 있고 그들의 통계적 성질은 각 색소분자들 간에 독립적이라고 가정한다. 이러한 경우 Beer-Lambert법칙에 주어지는 흡수계수 $\alpha(\omega)$ 는 다음과 같이 전이쌍극자모멘트의 시간상관함수의 푸리에 변환으로 나타낼 수 있다.

$$\alpha(\omega) = \frac{2\pi}{nch} \omega (1 - e^{-\beta\hbar\omega}) \int_{-\infty}^{\infty} dt e^{i\omega t} \langle \mu_z(t) \mu_z \rangle_{eq} \quad (1)$$

여기서 n 은 시료의 굴절률(index of refraction), c 는

빛의 속도를 나타내며 $\beta=1/kT$ 는 볼츠만 인자이다. $\langle \dots \rangle_{eq}$ 는 평형분포에 대한 통계역학적 평균을 의미하며 $\mu_z(t)$ 는 양자동역학적으로 Heisenberg picture에 의해 다음과 같이 주어지는 시간에 따라 변하는 쌍극자 모멘트를 나타낸다.

$$\mu_z(t) = \exp\left(\frac{iHt}{\hbar}\right) \mu_z \exp\left(-\frac{iHt}{\hbar}\right) \quad (2)$$

여기서 H 는 하나의 색소분자와 그에 영향을 주는 용매분자들을 포함한 계의 전체 해밀토니안을 나타낸다. 위에 주어진 흡수계수에 대한 표현식중에서 시간상관함수의 푸리에 변환을 흔히 선모양함수 $I(\omega)$ 라고 정의한다.

$$I(\omega) = \int_{-\infty}^{\infty} dt e^{i\omega t} \langle \mu_z(t) \mu_z \rangle_{eq} \quad (3)$$

따라서 선모양함수를 이론적으로 계산하기 위해서는 쌍극자모멘트의 시간상관함수를 알아야 한다.

색소분자의 전자적 상태를 바닥 상태와 들뜬 상태로 이루어진 두 상태 계라고 가정하고 평형상태에서는 바닥상태에 모든 분자들이 존재한다고 가정한다. Born-Oppenheimer근사가 타당하여 두 전자적 상태들 간에 전이는 빛을 흡수하거나 방출하는 경로로만 이루어진다고 가정한다. 또한 Condon 근사를 도입하여 색소분자의 전기적 쌍극자 모멘트는 분자핵 운동에 무관하다고 가정한다. 분자핵 운동이 조화진동적이라고 근사하고 전이에너지 U 가 그러한 운동에 선형적으로 의존한다고 가정하면(Linear Coupling Approximation), 2차 축적전개(cumulant expansion) 근사법을 적용할 수 있어서 선모양함수는 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$I(\omega) = |\vec{\mu}_{eg}|^2 \int_{-\infty}^{\infty} dt e^{i(\omega - \omega_{eg})t - g(t)} \quad (4)$$

여기서 ω_{eg} 는 색소분자의 전자적 바닥상태에서 수직전이(vertical transition)를 일으킬 때의 전이 진동수를 나타낸다. $g(t)$ 는 다음과 같이 정의된 line broadening 함수이다:

$$g(t) = \int_0^t dt_1 \int_0^{t_1} dt_2 C(\tau) \quad (5)$$

위에서 $C(t)$ 는 평형상태에서 얻어진 색소분자 전이에너

지의 시간상관함수로서 다음과 같이 정의되며 평형상태의 요동동역학을 반영한다:

$$C(t) = \frac{1}{\hbar^2} \langle \delta U(t) \delta U \rangle_{eq} \quad (6)$$

여기서 $U(t) = \exp\left(\frac{iH_{gr}t}{\hbar}\right) U \exp\left(-\frac{iH_{gr}t}{\hbar}\right)$ 는 색소분자가 전자적 바닥 상태에 있을 때 전이에너지 U 의 시간에 따른 변화를 나타내며 $\delta U \equiv U - \langle U \rangle_{eq}$ 이다.

Line broadening 함수의 이중적분의 성질을 적절히 이용하면 식 (6)는 시간상관함수 $C(t)$ 의 푸리에 변환된 양 $\tilde{C}(\omega) \equiv \int_{-\infty}^{\infty} dt e^{i\omega t} C(t)$ 으로 다음과 같이 표시할 수 있다:

$$g(t) = -\frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} d\omega \tilde{C}(\omega) [e^{-i\omega t} + i\omega t - 1] / \omega^2 \quad (7)$$

이상에서 살펴본 바와 같이 전자적 흡수스펙트럼의 선모양 함수는 평형상태에서 발생하는 요동동역학에 의해 결정되는 전이에너지의 양자동역학적 시간상관함수에 의해 주어짐을 알 수 있다. 그런데 $\tilde{C}(\omega)$, 즉, $C(t)$ 는 양자동역학적 양으로서 원칙적으로 양자동역학적인 계산법을 도입해서 얻어야만 할 것이다. 그러나 색소분자와 그에 영향을 주는 모든 용매분자들을 포함한 계의 양자동역학적 계산은 현재 양자화학 계산법의 한계로 인해 실제로 불가능하다. 그러므로 어느 정도의 오차를 감수하더라도 근사적인 방법을 도입할 필요가 있다.

양자동역학적 시간상관함수의 성질

양자동역학적 시간상관함수는 일반적으로 복소수이므로 실수부와 허수부로 나눌 수 있다: $C(t) = C_R(t) + iC_I(t)$. 시간상관함수는 시간의 역에 대해 $C(-t) = C^*(t)$ 의 관계를 만족하므로 실수부와 허수부는 다음과 같이 시간에 대한 대칭성을 가진다: $C_R(-t) = C_R(t)$, $C_I(-t) = -C_I(t)$. 이와 같은 대칭성을 시간상관함수의 푸리에 변환에 적용하면, $\tilde{C}(\omega) = \tilde{C}_S(\omega) + \tilde{C}_A(\omega)$ 을 얻는다. $C_R(t)$ 와 $C_I(t)$ 의 시간에 대한 대칭성을 이용하면 $\tilde{C}_S(\omega)$ 와 $\tilde{C}_A(\omega)$ 가 ω 의 부호변화에 대해 대칭과 반대칭 함수임을 알 수 있다: $\tilde{C}_S(-\omega) = \tilde{C}_S(\omega)$, $\tilde{C}_A(-\omega) = -\tilde{C}_A(\omega)$. 여기서 아래첨자 S와 A는 그러한 대칭(symmetric)과 반대칭(antisymmetric)의 성질을 나타낸다.

양자동역학적 시간상관함수의 푸리에 변환에는 다

음과 같은 detailed balance 조건이 성립함을 쉽게 확인할 수 있다.

$$\begin{aligned} & \int_{-\infty}^{\infty} dt e^{i\omega t} \langle \delta U \delta U(t) \rangle_{eq} \\ &= \exp(-\beta\hbar\omega) \int_{-\infty}^{\infty} dt e^{i\omega t} \langle \delta U(t) \delta U \rangle_{eq} \end{aligned} \quad (8)$$

따라서 $\tilde{C}_S(\omega)$ 와 $\tilde{C}_A(\omega)$ 는 양자동역학적 시간상관함수 $\tilde{C}(\omega)$ 와 다음과 같은 관계에 있음을 알 수 있다.

$$\tilde{C}_S(\omega) = \frac{1 + e^{-\beta\hbar\omega}}{2} \tilde{C}(\omega) \quad (9)$$

$$\tilde{C}_A(\omega) = \frac{1 - e^{-\beta\hbar\omega}}{2} \tilde{C}(\omega) \quad (10)$$

또한 $\tilde{C}_S(\omega)$ 와 $\tilde{C}_A(\omega)$ 에는 서로 다음과 같은 관계가 성립하며

$$\tilde{C}_A(\omega) = \tanh\left(\frac{\beta\hbar\omega}{2}\right) \tilde{C}_S(\omega) \quad (11)$$

$\tilde{C}_S(\omega)$ 와 $\tilde{C}_A(\omega)$ 의 ω 부호변화에 대한 대칭성을 이용하면, 양자동역학적 시간상관함수가 다음과 같이 detailed balance 조건을 만족함을 알 수 있다:

$$\tilde{C}(-\omega) = e^{-\beta\hbar\omega} \tilde{C}(\omega) \quad (12)$$

식 (9)와 (10)에서 볼 수 있듯이 line broadening 함수를 계산하기 위한 양자동역학적 함수인 $\tilde{C}(\omega)$ 는 $\tilde{C}_S(\omega)$ 를 통해 계산할 수도 있고 $\tilde{C}_A(\omega)$ 를 통해서 계산할 수도 있다. 모든 계산이 근사없이 수행된다면 원칙적으로 두 가지 계산의 접근법은 동일한 최종 결과를 주어야 할 것이다.

고전역학적 시간상관함수의 성질

고전역학적 시간상관함수 $C_{cl}(t)$ 는 다음과 같이 정의된다:

$$C_{cl}(t) = \frac{1}{\hbar^2} \langle \delta U_{cl}(t) \delta U \rangle_{eq} \quad (13)$$

여기서 $U_{cl}(t)$ 는 계가 고전역학적인 운동방정식에 의해 진화할 때 얻어지는 전자적 전이에너지의 시간에 따른 변화를 나타낸다. 고전 역학적 운동 방정식이 시간의 부호변화에 대해 대칭적이므로 $U_{cl}(t)$ 와 $C_{cl}(t)$ 는 시간의 부호변화에 대해 대칭적이어야 한다. 즉, $C_{cl}(-t) = C_{cl}(t)$ 이다.

따라서 고전역학적 시간상관함수의 푸리에 변환은 실수 함수로서 ω 의 부호변화에 대해 대칭 함수이다: $\tilde{C}_{cl}(-\omega) = \tilde{C}_{cl}(\omega)$. 따라서 고전역학적 시간상관함수는 양자동역학적 시간상관함수가 만족하는 detailed balance 조건을 만족하지 못하는 결점을 가지고 있다.

그럼에도 불구하고 양자역학적 효과를 무시할 수 있을 정도의 높은 온도 극한($\beta\hbar\omega \rightarrow 0$)에서는 양자동역학적 시간상관함수의 허수부를 무시하고 실수부를 고전역학적 시간상관함수로 근사함으로써 흡수스펙트럼을 계산할 수 있을 것이다:

$$\tilde{C}_A(\omega) \approx 0 \quad (14)$$

$$\tilde{C}(\omega) \approx \tilde{C}_S(\omega) \approx \tilde{C}_{cl}(\omega) \quad (15)$$

이러한 경우 line broadening 함수는 실수함수가 되며 그 결과 흡수스펙트럼은 진동수가 $\omega = \omega_{eg}$ 중심으로 진동수를 대칭이동시 대칭적인 모양을 가지게 된다. 따라서 실험에서 관측하는 비대칭적 흡수스펙트럼을 얻기 위해서는 양자동역학적 효과를 고려해야만 하는 것이다.

준고전역학적 시간상관함수 근사법

고온 근사($\beta\hbar\omega = 1$, \hbar 의 1차항까지). 앞에서 고려한 고전역학적 동역학은 양자동역학의 무한대 온도 극한($\beta\hbar\omega \rightarrow 0$)에 해당한다. 여기에 양자동역학적 효과를 근사적으로 고려하기 위한 방법에는 여러가지가 있을 수 있다. 먼저, Bafile et al. 등은 양자동역학적 시간상관함수의 실수부를, 양자동역학적 효과를 나타내는, \hbar 의 급수전개형태로 전개할 수 있으며 0차항이 고전역학적 시간상관함수가 되고 첫 번째 양자효과의 고려항은 \hbar^2 항으로 주어진다. ²¹ 따라서 양자효과를 고려하기 위한 첫 번째 시도는 $C(t)$ 의 실수부는 $C_{cl}(t)$ 로 근사하고 허수부에서 $C(t)$ 의 1차항을 고려하는 것이 될 것이다. 이렇게 함으로써 $C(t)$ 의 양자동역학적 효과는 \hbar 의 1차항까지는 정확히 고려되고 있는 것이다. 허수부의 \hbar 에 대한 1차항은 실수부와 허수부의 관계식 식 (11)의 tanh 함수를 Taylor전개함으로써 얻을 수 있다. 즉, \hbar 의 1차항의 범주에서 양자동역학적 시간상관함수의 실수부와 허수부는 푸리에 변환한 영역에서 각각 다음과 같이 주어진다:

$$\tilde{C}_S(\omega) \approx \tilde{C}_{cl}(\omega) + O(\hbar^2) \quad (16)$$

$$\tilde{C}_A(\omega) \approx \frac{\beta\hbar\omega}{2} \tilde{C}_{cl}(\omega) + O(\hbar^2) \quad (17)$$

따라서 “고온 근사”법에서는 푸리에 변환영역의 양자동역학적 시간상관함수는 다음과 같이 근사된다:

$$\tilde{C}(\omega) \approx \left(1 + \frac{\beta\hbar\omega}{2}\right) \tilde{C}_{cl}(\omega) \quad (18)$$

이 관계식은 시간영역에서

$$C(\omega) \approx \left(1 + \frac{i\beta\hbar d}{2 dt}\right) C_{cl}(t) \quad (19)$$

에 해당한다.

“고온 근사”법은 양자동역학적 효과를 최소한(\hbar 의 1차항)으로 보정하고 있기 때문에 detailed balance 조건도 \hbar 의 1차항까지에 대해서만 성립하며 양자동역학적 시간상관함수에 온도보다도 높은 진동수 성분의 기여가 크다면 그 타당성을 잃을 것이다.

표준 근사법. 다음으로 고려할 수 있는 근사법은 Litovitz²², Berne¹³, Oxtoby¹⁵등이 고안한 소위 “표준 근사법”이다. 여기에서는 “고온 근사”법에서와 마찬가지로 양자동역학적 시간상관함수의 실수부에는 양자동역학적 효과를 배제하고, 즉, \hbar 에 대한 급수전개에서 최저차항만을 취하고, 허수부에서는 양자동역학적 효과를 detailed balance 조건에 해당하는 부분에 대해서는 정확히 고려하는 것이다. 즉, 양자동역학적 시간상관함수의 실수부와 허수부간의 정확한 관계식(detailed balance 조건과 관련되어 있음) 식 (11)을 이용하여 고전역학적 시간상관함수로부터 양자동역학적 시간상관함수의 허수부를 구한다:

$$\tilde{C}_S(\omega) \approx \tilde{C}_{cl}(\omega) + O(\hbar^2) \quad (20)$$

$$\tilde{C}_A(\omega) = \tanh\left(\frac{\beta\hbar\omega}{2}\right) \tilde{C}_S(\omega) \approx \tanh\left(\frac{\beta\hbar\omega}{2}\right) \tilde{C}_{cl}(\omega) \quad (21)$$

이 둘을 결합하면, $\tilde{C}(\omega)$ 는 다음과 같이 근사된다:

$$\tilde{C}(\omega) \approx \frac{2}{1 + e^{-\beta\hbar\omega}} \tilde{C}_{cl}(\omega) \quad (22)$$

“표준 근사법”에서는 비록 양자동역학적 효과가 실수부와 허수부 사이에 존재하는 관계식 (11)에 대해

서는 정확히 기술된다 하더라도 이미 실수부에 존재하는 양자동역학적 효과가 전혀 고려되고 있지 않으므로 허수부에 대해서도 양자동역학적 효과가 완벽히 기술되지 못함을 인지해야 한다.

조화 근사법. 다음으로 고려할 수 있는 근사법은 Wilson²³, Frommhold¹⁶, Berne¹⁷ 등이 고안한 소위 “조화 근사법”이다. 이 근사법에서는 양자동역학적 시간상관함수의 허수부를 “고운 근사”법에서 얻어진 바와 같이 \hbar 에 대한 급수전개에서 최저차 항으로 근사하고, 실수부에서는 양자동역학적 효과를 detailed balance 조건에 해당하는 부분에 대해서는 정확히 고려하는 것이다. 즉, 양자동역학적 시간상관함수의 실수부와 허수부간의 정확한 관계식(detailed balance 조건과 관련되어 있음) 식 (11)을 이용하여 고전역학적 시간상관함수로부터 양자동역학적 시간상관함수의 실수부를 구한다:

$$\tilde{C}_S(\omega) \approx \frac{\beta \hbar \omega}{2} \tilde{C}_{cl}(\omega) + O(\hbar^2) \quad (23)$$

$$\tilde{C}_S(\omega) = \coth\left(\frac{\beta \hbar \omega}{2}\right) \tilde{C}_A(\omega) \approx \frac{\beta \hbar \omega}{2} \coth\left(\frac{\beta \hbar \omega}{2}\right) \tilde{C}_{cl}(\omega) \quad (24)$$

이 둘을 결합하면, $\tilde{C}(\omega)$ 는 다음과 같이 근사된다:

$$\tilde{C}(\omega) \approx \frac{\beta \hbar \omega}{1 - e^{-\beta \hbar \omega}} \tilde{C}_{cl}(\omega) \quad (25)$$

“조화 근사법”에서는 비록 양자동역학적 효과가 실수부와 허수부 사이에 존재하는 관계식 (11)에 대해서는 정확히 기술된다 하더라도 이미 허수부에 존재하는 양자동역학적 효과가 최소차항까지만 고려되고 있으므로 실수부에 대해서도 양자동역학적 효과가 완벽히 기술되지 못함을 인지해야 한다. 한가지 주목해야 될 것은 Bader 와 Berne,¹⁷ 그리고 Skinner¹⁴는 조화 근사법에 의한 양자동역학적 시간상관함수의 근사법이 전형적으로 짝지워진 조화진동자들의 경우에는 정확히 맞는 관계임을 보인 바 있다.

계산 방법

고전역학적 시간상관함수를 계산하기 위해 본 연구에서는 분자동역학 전산모사(molecular dynamics simulation)를 수행하였다. 모든 원자들을 다 포함하는 OPLS-AA(Optimized Potential for Liquid Simulations-

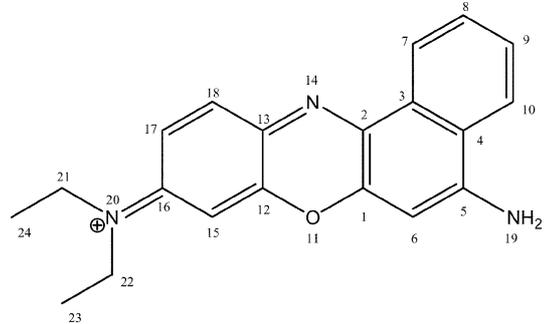


Fig. 1. Structure of Nile blue.

All Atom) 힘 장(force field)을²⁴⁻³⁰ 이용한 전산모사 패키지 Gromacs 3.3³¹⁻³⁴을 사용하였으며 계산 조건은 등온-등압조건하에서 수행하였다. 온도와 압력은 각각 298 K와 1 bar로 유지하였으며 등온 조건을 유지하기 위해 사용한 방법은 Berendsen temperature-coupling 방법³⁵이며 이 방법의 온도 짝지움 상수는 0.1 ps으로 주어졌다. 등압조건을 유지하기 위해 사용한 방법은 Berendsen-isotropic 방법이며 이 방법의 압력 짝지움 상수는 0.2 ps으로 주어졌다. 또한 압축률(10^{11} k)은 실험결과를 참조하여 81.7/Pa로 설정하였다.³⁶ 일가 양이온 상태인 nile blue 색소분자(Fig. 1)의 전체전하 및 부분전하를 보정해 주었다. 양자화학적 계산인 HF/6-31G(d) ChelpG(CHarges from ELectrostatic Potentials using a Grid) 방법으로 분자 구조의 최적화와 부분 전하를 구해 분자동역학 전산모사에 적용하였다.

색소분자의 전자적 전이에너지는 nile blue분자의 분자 핵뿐만 아니라 그 주변에 존재하는 용매 분자들의 운동 상태에 민감하게 의존하기 때문에 그 효과를 반영해야만 한다. 색소분자의 전자적 바닥상태와 들뜬 상태들 간의 반데르발스 상호작용의 차이가 전자적 전이 에너지의 용매효과에 큰 영향을 준다는 것이 지금까지 알려져 있다. 전자적 들뜬 상태에 대한 반데르발스 상호작용의 세기를 알 수 있는 실험적 파라미터가 알려져 있지 않으므로 본 연구에서는 색소분자와 공간적으로 인접한 용매 분자들을 임의로 선택하여 양자화학적 계산에 모두 포함하였다.

nile blue를 포함한 용액에 대한 전산모사를 수행하여 얻어진 계의 궤적을 추적하면서 색소분자와 그로부터 3Å 이내에 존재하는 용매분자들을 포함하는 분자 클러스터에 대해 전자 전이 에너지를 두 가지의 양

자화학적 방법, ZINDO³⁸⁻⁴⁶와 TD-DFT/B3LYP/3-21G⁴⁷⁻⁴⁹ 이론으로 계산하여 전이에너지의 시간에 따른 변화 과정을 얻었다. 양자화학적 계산은 Gaussian 03 패키지⁵⁰를 이용하여 수행되었다.

결과 및 고찰

한 변의 길이가 5.13 nm인 전산모사 상자 속에 1개의 nile blue 색소분자와 1298개의 acetonitrile 분자를 넣어 계를 구성하였다. 분자동역학 전산모사는 1fs 간격으로 350 ps 까지 수행하여 약 100 ps 진행된 후 평형 상태에 도달되는 것을 확인하였다. 얻어진 분자동역학 전산모사의 결과 중 평형 상태에 도달되었다고 판단되는 지점 이후의 궤적에서 nile blue 색소분자와 첫 번째 용매 껍질 즉 nile blue 색소분자로부터 3Å 이내에 위치하고 있는 acetonitrile 분자들을 시간에 따라 추출하였다.

먼저 궤적을 따라가며 ZINDO방법으로 전자적 전이 에너지를 계산했다. 그 결과 Fig. 2에서 보인 바와 같이 약 1000 cm⁻¹의 요동 진폭(fluctuation amplitude) 얻었다. 이 자료를 이용하여 전자적 전이 에너지의 시간상관함수를 구했으며 Fig. 3에 나타내었다. 1ps 후에도 상관관계는 사라지지 않고 유지되고 있는 것을 확인하였다. 이러한 요동 진폭과 시간상관함수가 감소되는 시간척도는 흡수스펙트럼의 선 모양이나 폭에 영향을 준다. 따라서 앞의 결과들로 Fig. 4와 같은 흡수스펙트럼을 계산 하였다.

Fig. 4에서 원으로 표시된 것은 실험적인 방법⁵¹으로 측정된 것이고, 실선은 표준근사법(식 (22)), 점선은

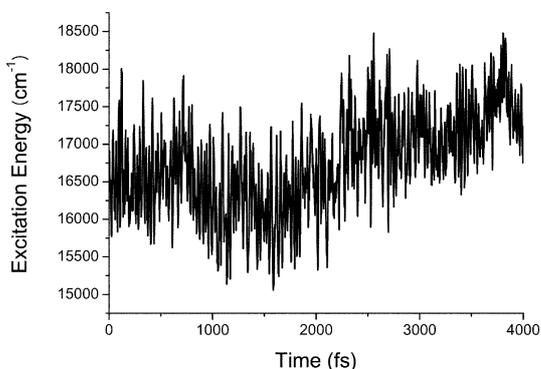


Fig. 2. Electronic excitation energy calculated by ZINDO method.

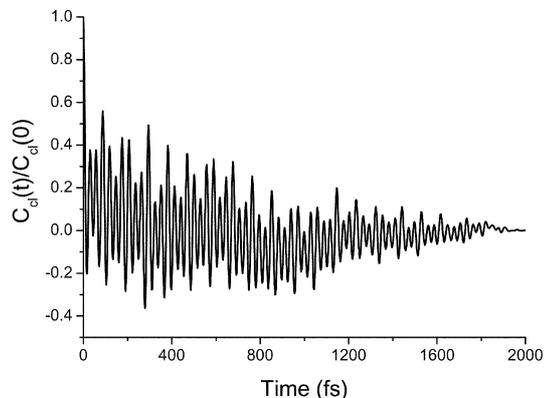


Fig. 3. Normalized time correlation function calculated by ZINDO method.

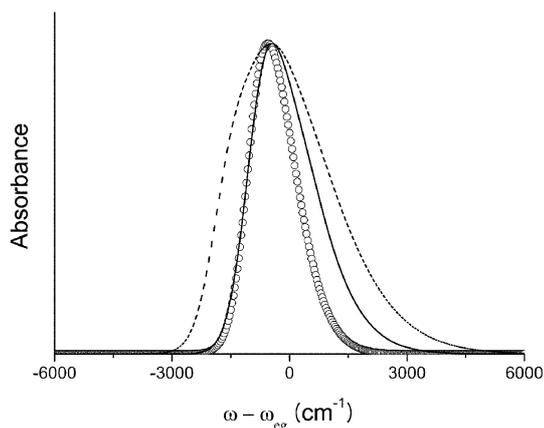


Fig. 4. Absorption spectra calculated by ZINDO. Circles: Experiment, Solid line: Standard Approximation, Dashed line: Harmonic Approximation. ω_{eg} is the vertical transition frequency.

은 조화근사법(식 (25))을 이용하여 계산된 흡수스펙트럼들이다. 실험적으로 얻어진 흡수스펙트럼의 경우 최대점이 수직전이 에너지로부터 566 cm⁻¹ 만큼 낮은 곳에 위치하고 FWHM 은 약 1400 cm⁻¹로 나타난다. 본 연구에서 계산한 표준근사법은 최대점이 434 cm⁻¹만큼 낮은 곳에 위치함을 예측하여 실험결과와 약 23% 차이를 보이고 있으며 FWHM은 1860 cm⁻¹로 나타나 약 32%정도 더 넓게 예측하였다. 하지만 $\omega - \omega_{eg}$ 값이 음수인 영역에서는 스펙트럼 모양이 실험결과와 매우 잘 일치하는 것을 알 수 있었다. 조화근사법은 최대점이 467 cm⁻¹ 만큼 낮은 곳에 위치함을 예측하여 실험결과와 약 17% 차이를 보이고 FWHM은

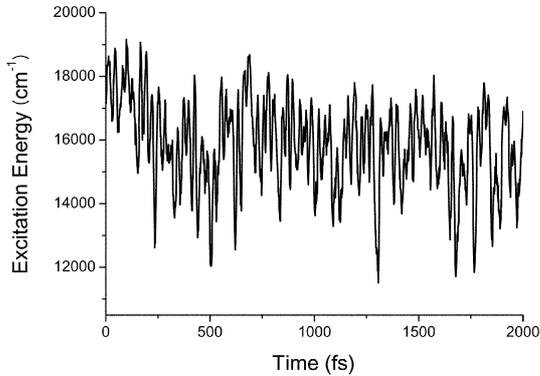


Fig. 5. Electronic excitation energy calculated by TD-DFT B3LYP/3-21G.

3000 cm^{-1} 로 나타나 넓이가 두 배가 넘게 예측되었다. 최대점은 비록 표준근사법보다 실험결과와 좀 더 비슷하게 얻어졌지만, 선폭이 매우 크고, 특히, $\omega - \omega_{eg}$ 의 음수 영역에서 실험결과와의 유사성은 표준근사법보다 훨씬 좋지 않았다.

다음은 TD-DFT/B3LYP/3-21G 수준의 이론으로 계산하여 Fig. 5에 나타낸 바와 같이 시간변화에 따른 전자 전이에너지의 변화를 얻었다. 이 변화의 요동 진폭은 약 4000 cm^{-1} 정도로서 매우 크게 나타났다. 이러한 전자전이 에너지를 이용하여 시간상관함수를 구하면 Fig. 6에 보인 바와 같이 에너지의 상관관계는 1ps 이전에 급격하게 감소하여 사라지는 결과를 얻었다. 이 결과를 두 가지의 준고전역학 근사를 이용하여 Fig. 7에 주어진 흡수스펙트럼을 얻었다. 두 가지의 흡수스펙트럼 중 표준근사법을 통해 계산된 흡수스펙트럼의 최대점이 300 cm^{-1} 만큼 낮은 곳에

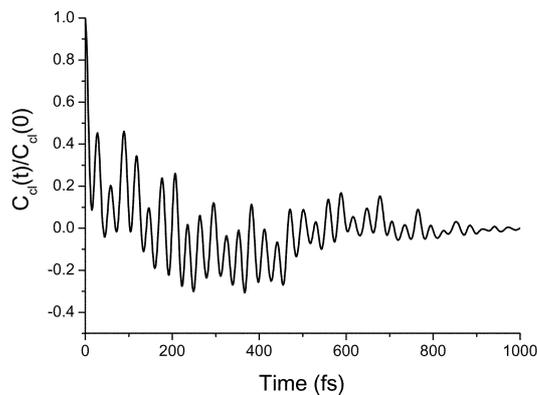


Fig. 6. Normalized time correlation function calculated by TD-DFT B3LYP/3-21G.

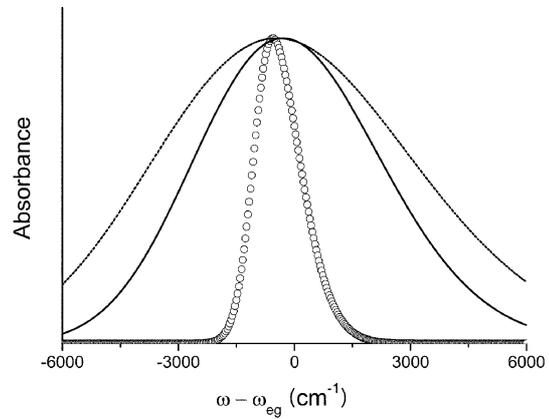


Fig. 7. Absorption spectra calculated by TD-DFT B3LYP/3-21G. Circles: Experiment, Solid line: Standard Approximation, Dashed line: Harmonic Approximation. ω_{eg} is the vertical transition frequency.

위치함을 예측하여 실험결과와 약47% 차이를 보이고 있으며, FWHM은 5630 cm^{-1} 로 나타나 약 3배 정도 더 넓게 예측하였다. 또한 조화근사법은 최대점이 466 cm^{-1} 만큼 낮은 곳에 위치함을 예측하여 실험결과와 약 18% 정도로 작은 차이를 보였지만 FWHM은 7800 cm^{-1} 로 나타나 약 4.5배정도 넓게 예측하였다. 계산된 흡수스펙트럼의 선 모양이나 폭이 실험값과는 매우 큰 차이를 보여 계산 결과가 만족스럽지 못하였다. 현재 전자적 들뜬 상태에 대한 연구에 널리 활용되고 있는 TD-DFT방법이 본 연구와 같은 동역학적 성질의 규명에는 다소 오차가 있는 것으로 판단된다.

결 론

본 연구에서 분자 동역학적 전산모사와 양자 화학적인 계산 그리고 통계 역학적인 계산 등의 순 이론적 계산을 이용하여 액체상의 흡수스펙트럼을 비교적 성공적으로 재현하였다. 그리고 액체상에서의 용질과 그에 바로 인접한 용매 분자만의 영향을 고려해도 실험적으로 얻은 흡수 스펙트럼을 잘 재현할 수 있어서 첫 번째 용매분자 껍질의 용매화 동역학이 액체상 용매화의 주성분임을 확인할 수 있었다. 또한 우리가 실험한 계의 요동 진폭의 크기와 동역학적 시간척도가 1ps 이상의 긴 시간척도를 가짐을 밝혔다.

ZINDO 방법으로 계산된 흡수스펙트럼의 모양이

나, 폭, 최대점등이 TD-DFT 방법으로 계산된 흡수 스펙트럼보다 실험 결과를 잘 예측하고 있어 ZINDO 방법이 더 좋은 방법임을 알 수 있었고, 양자화학적 시간상관함수를 표현하기 위해 우리가 선택했던 두 가지의 준고전역학적 시간상관함수의 근사 중에서 표준근사법이 조화근사법보다 실험 결과를 잘 나타내고 있어 더 좋은 방법임을 알 수 있었다.

이 논문은 2006학년도 충북대학교 학술연구지원사업의 연구비지원에 의하여 연구되었음.

인용문헌

- Stratt, R. M.; Maroncelli, M. *J. Phys. Chem* **1996**, *100*, 12981.
- Fleming, G. R.; Cho, M. *Annu. Rev. Phys. Chem.* **1996**, *47*, 109.
- de Boeij, W. P.; Pshenichnikov, M. S.; Wiersma, D. A. *Annu. Rev. Phys. Chem.* **1998**, *49*, 99.
- Joo, T.; Jia, Y.; Yu, J. Y.; Lang, M. J.; Fleming, G. R. *J. Chem. Phys.* **1996**, *104*, 6089.
- Passino, S. A.; Nagasawa, Y.; Joo, T.; Fleming, G. R. *J. Phys. Chem. A* **1997**, *101*, 725.
- de Boeij, W. P.; Pshenichnikov, M. S.; Wiersma, D. A. *J. Phys. Chem* **1996**, *100*, 11806.
- Nagasawa, Y.; Passino, S. A.; Joo, T.; Fleming, G. R. *J. Chem. Phys.* **1997**, *106*, 4840.
- Yu, J. Y.; Nagasawa, Y.; van Grondelle, R.; Fleming, G. R. *Chem. Phys. Lett.* **1997**, *280*, 404.
- Jordanides, X. J.; Lang, M. J.; Song, X. Y.; Fleming, G. R. *J. Phys. Chem. B* **1999**, *103*, 7995.
- Oxtoby, D. W.; Levesque, D.; Weis, J. J. *J. Chem. Phys.* **1978**, *68*, 5528.
- Kubo, R. *Adv. Chem. Phys* **1969**, *15*, 101.
- Mukamel, S. *Principles of nonlinear optical spectroscopy*; Oxford University Press New York, 1995.
- Berne, B. J.; Harp, G. D. *Adv. Chem. Phys* **1970**, *17*, 63.
- Egorov, S. A.; Everitt, K. F.; Skinner, J. L. *J. Phys. Chem. A* **1999**, *103*, 9494.
- Oxtoby, D. W. *Adv. Chem. Phys* **1981**, *47*, 487.
- Frommhold, L. *Collision-induced Absorption in Gases*; Cambridge University Press London, 1993.
- Bader, J. S.; Berne, B. J. *J. Chem. Phys.* **1994**, *100*, 8359.
- Ramirez, R.; Lopez-Ciudad, T.; Kumar, P.; Marx, D. *J. Chem. Phys* **2004**, *121*, 3973.
- Skinner, J. L.; Park, K. *J. Phys. Chem. B* **2001**, *105*, 6716.
- Kim, H.; Rossky, P. J. *J. Phys. Chem. B* **2002**, *106*, 8240.
- Bafile, U.; Ulivi, L.; Zoppi, M.; Pestelli, S. *Molecular Physics* **1993**, *79*, 179.
- An, S. C.; Montrose, C. J.; Litovitz, T. A. *J. Chem. Phys.* **1976**, *64*, 3717.
- Berens, P. H.; White, S. R.; Wilson, K. R. *J. Chem. Phys.* **1981**, *75*, 515.
- Jorgensen, W. L.; Maxwell, D. S.; Tirado-Rives, J. *Am. Chem. Soc* **1996**, *118*, 11225.
- Jorgensen, W. L.; McDonald, N. A. *J. Mol. Struct.* **1998**, *424*, 145.
- McDonald, N. A.; Jorgensen, W. L. *J. Phys. Chem. B* **1998**, *102*, 8049.
- Rizzo, R. C.; Jorgensen, W. L. *J. Am. Chem. Soc* **1999**, *121*, 4827.
- Kaminski, G. A.; Friesner, R. A.; Tirado-Rives, J.; Jorgensen, W. L. *J. Phys. Chem. B* **2001**, *105*, 6474.
- Price, M. L. P.; Ostrovsky, D.; Jorgensen, W. L. *J. Comp. Chem.* **2001**, *22*, 1340.
- Watkins, E. K.; Jorgensen, W. L. *J. Phys. Chem. A* **2001**, *105*, 4118.
- Bekker, H.; Berendsen, H. J. C.; Dijkstra, E. J.; Achterop, S.; van Drunen, R. *Conf. Proc. Physics Computing '92*, 257.
- Berendsen, H. J. C.; van der Spoel, D.; van Drunen, R. *Comp. Phys. Comm.* **1995**, *91*, 43.
- Lindahl, E.; Hess, B.; van der Spoel, D. *J. Mol. Mod.* **2001**, *7*, 306.
- van der Spoel, D.; Lindahl, E.; Hess, B.; Groenhof, G.; Mark, A. E.; Berendsen, H. J. C. *J. Comp. Chem* **2005**, *26*, 1701.
- Berendsen, H. J. C.; Postma, J. P. M.; van Gunsteren, W. F.; DiNola, A.; Haak, J. R. *J. Chem. Phys.* **1984**, *81*, 3684.
- Narayanaswamy, G.; Dharmaraju, G.; Raman, G. K. *J. Chem. Thermodyn.* **1981**, *13*, 327.
- Breneman, C. M.; Wiberg, K. B. *J. Comp. Chem.* **1990**, *11*, 361.
- Ridley, J. *Theo. Chim. Acta* **1973**, *32*, 111.
- Ridley, J. E.; Zerner, M. C. *Theo. Chim. Acta* **1976**, *42*, 223.
- Bacon, A. D.; Zerner, M. C. *Theo. Chim. Acta* **1979**, *53*, 21.
- Zerner, M. C.; Loew, G. H.; Kirchner, R. F.; Mueller-Westerhoff, U. T. *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 589.
- De Mello, P. C.; Hehenberger, M.; Zernert, M. C. *Int. J. Quantum Chem.* **1982**, *21*, 251.
- Anderson, W. P.; Edwards, W. D.; Zerner, M. C. *Inorg. Chem.* **1986**, *25*, 2728.
- Hanson, L. K.; Fajer, J.; Thompson, M. A.; Zerner, M. C. *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 4728.

45. Thompson, M. A.; Zerner, M. C. *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 8210.
46. Zerner, M. C.; VCH Publishing: New York: 1991.
47. Bauernschmitt, R.; Ahlrichs, R. *Chem. Phys. Lett.* **1996**, *256*, 454.
48. Casida, M. E.; Jamorski, C.; Casida, K. C.; Salahub, D. *R. J. Chem. Phys.* **1998**, *108*, 4439.
49. Stratmann, R. E.; Scuseria, G. E.; Frisch, M. J. *J. Chem. Phys.* **1998**, *109*, 8218.
50. Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Scuseria, G. E.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Montgomery, J. J. A.; Vreven, T.; Kudin, K. N.; Burant, J. C.; Millam, J. M.; Iyengar, S. S.; Tomasi, J.; Barone, V.; Mennucci, B.; Cossi, M.; Scalmani, G.; Rega, N.; Petersson, G. A.; Nakatsuji, H.; Hada, M.; Ehara, M.; Toyota, K.; Fukuda, R.; Hasegawa, J.; Ishida, M.; Nakajima, T.; Honda, Y.; Kitao, O.; Nakai, H.; Klene, M.; Li, X.; Knox, J. E.; Hratchian, H. P.; Cross, J. B.; Bakken, V.; Adamo, C.; Jaramillo, J.; Gomperts, R.; Stratmann, R. E.; Yazyev, O.; Austin, A. J.; Cammi, R.; Pomelli, C.; Ochterski, J. W.; Ayala, P. Y.; Morokuma, K.; Voth, G. A.; Salvador, P.; Dannenberg, J. J.; Zakrzewski, V. G.; Dapprich, S.; Daniels, A. D.; Strain, M. C.; Farkas, O.; Malick, D. K.; Rabuck, A. D.; Raghavachari, K.; Foresman, J. B.; Ortiz, J. V.; Cui, Q.; Baboul, A. G.; Clifford, S.; Cioslowski, J.; Stefanov, B. B.; Liu, G.; Liashenko, A.; Piskorz, P.; Komaromi, I.; Martin, R. L.; Fox, D. J.; Keith, T.; Al-Laham, M. A.; Peng, C. Y.; Nanayakkara, A.; Challacombe, M.; Gill, P. M. W.; Johnson, B.; Chen, W.; Wong, M. W.; Gonzalez, C.; Pople, J. A. *Gaussian 03*; Revision D.01: Gaussian, Inc.: Wallingford CT, 2004.
51. Ohta, K.; Larsen, D. S.; Yang, M.; Fleming, G. R. *J. Chem. Phys.* **2001**, *114*, 8020.
-