

계산화학실습 2

김낙현 (kimnh97@snu.ac.kr), 김정현 (jasonkjh@snu.ac.kr),
김홍석 (khs01654@snu.ac.kr), 배병현 (bbh9955@snu.ac.kr)

1 실습 목표

- 계산화학의 기본적인 이론과 이를 이용한 계산 과정을 이해한다.
- 단분자 H_2O , NH_3 , CH_4 네 가지 분자들의 구조를 최적화하고 안정한 분자 구조와 결합에 대하여 알아본다.

2 이론

계산화학은 컴퓨터의 도움을 받아 다양한 시스템들에 대한 수식을 풀고 해석하는 학문 분야로, 이론과 실험 사이에 위치하여 다양한 미시적인 통찰을 제공한다. 본 실험에서는 양자역학적 방법론을 이용해 물질의 전자 구조와 에너지 등의 정보를 얻는 양자화학 (quantum chemical calculation, QC) 계산, 그 중에서도 하트리-폭 방법 (Hartree-Fock method)으로 분자들의 안정한 구조에 대해 확인하고자 한다.

2.1 양자역학

양자역학적인 해석에 따라 모든 물질은 파동과 입자의 이중성을 가지고 있고, 특히나 미시 물질들은 파동의 성질을 크게 가지기 때문에 파동함수로서 표현하게 된다. 따라서 파동함수를 다루는 데에 미적분과 선형대수 등의 수리물리적인 기술을 필요로 하며, 기본적인 공준들(postulate)은 다음과 같다. 추가적인 내용은 교과서를 참고하기 바란다.

- **Postualte 1.** 양자역학적인 시스템의 상태는 좌표와 시간에 대한 함수로 나타나며, 이를 파동함수라 한다. 파동함수는 시스템에 대한 모든 정보를 가지고 있다.

E.g. $|\psi(x, t)|^2 dx$: x와 x+dx 사이에 입자가 존재할 확률

$|\psi(x, y, z, t)|^2 dx dy dz$: x와 x+dx, y와 y+dy, z와 z+dz 사이에 입자가 존재할 확률

- **Postulate 2.** 고전역학의 모든 관측은 양자역학의 연산자로 대응된다. 파동함수에 연산자를 계산하면 관측값을 얻을 수 있다.

E.g. x 방향의 운동량 연산자: $\hat{P}_x = -i\hbar \frac{\partial}{\partial x}$; 에너지 연산자: $\hat{H} = -\frac{\hat{P}^2}{2m} + V(\mathbf{r}, t)$

- **Postulate 3.** 어떤 연산자에 관련된 관측값을 측정할 때는 고유값 (eigenvalue)만 관찰된다. 즉, $\hat{A}\psi_n = a_n\psi_n$ 이다.

- **Postulate 4.** 시스템의 임의의 상태 Ψ 에 대해 연산자 \hat{A} 의 평균 측정값은 다음과 같다.

$$\langle a \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} \Psi^* \hat{A} \Psi dx$$

- **Postulate 5.** 파동함수의 시간에 따른 운동은 다음의 시간-의존 슈뢰딩거 방정식 (time-dependent Schrödinger equation)을 따른다.

$$i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} = \hat{H} \Psi$$

2.2 원자 오비탈, LCAO, 기저 함수 집합

양자화학에서의 목표는 물질들에 대해 아래와 같은 해밀토니안 (Hamiltonian) 연산자의 고유함수로 나타나는 파동함수 또는 상태함수 $\psi_n(\mathbf{r})$ 을 수학적으로 구하고 이를 통해 분자의 물리·화학적 성질을 알아내는 것이라 할 수 있다. 보른-오펜하이머 근사 (Born-Oppenheimer approximation)를 적용한 전자의 슈뢰딩거 방정식은 아래와 같으며 첫번째 항부터 각각 전자의 운동에너지, 전자와 핵의 상호작용, 전자 간의 상호작용을 나타낸다.

$$\hat{H}_{el}\psi_n(\mathbf{r}) = \left[-\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{iA}} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} \right] \psi_n(\mathbf{r}) = E_n \psi_n(\mathbf{r})$$

하지만 원자 또는 분자 내 전자들 간의 상호작용(가운데 세 번째 항)에 의해 전자가 2개 이상인 원자와 분자에 대해서는 수학적으로 정확한 해를 구하는 것이 불가능하다. 직접 풀 수 있는 경우는 전자가 하나만 있는 경우, 즉 수소 원자와 같은 형태의 시스템뿐이다. 이 시스템에서 구해진 전자 한 개에 대한 파동함수를 오비탈 (orbital)이라고 하며 원자 1개에 대해 구해진 오비탈들을 원자 오비탈 (atomic orbital, AO)이라 한다.

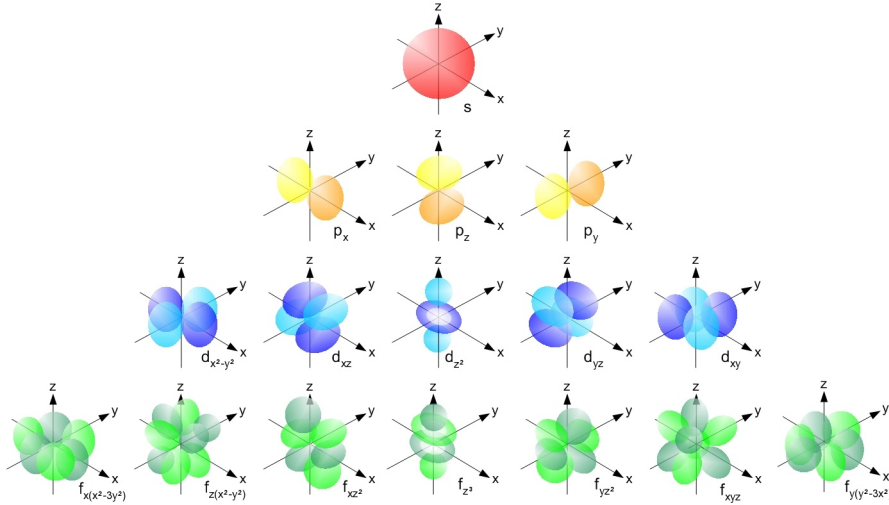


Figure 1: 원자 오비탈의 형태

수소보다 더 복잡한 원자 또는 분자의 경우, 마찬가지로 정확한 해를 구할 수 없기 때문에 그 대신 원자 오비탈의 선형결합 (linear combination of atomic orbitals, LCAO) 근사를 도입하여 파동함수를 구축하게 된다. 이때 선형결합된 원자 오비탈들의 계수들을 변분원리 (variational principle)나 섭동 이론 (perturbation theory) 등을 이용해 최적화함으로써 실제 시스템의 오비탈을 근사적으로 구할 수 있다.

이때 원자 오비탈을 대신해 계산이 더 간편한 함수를 도입해 사용하는데, 이 함수들을 기저 함수 (basis function), 함수들의 집합을 기저 함수 집합 (basis set)이라 한다. 기저 함수 집합의 종류는 매우 다양하며 가장 대표적으로 STO-nG (STO: Slater type orbital; G: Gaussian function), Pople basis set이 있다. 예를 들어 STO-3G를 이용한 s orbital은 다음과 같이 쓰인다.

$$\psi_{STO-3G}(s) = c_1\phi_1 + c_2\phi_2 + c_3\phi_3$$

$$\phi_1 = \left(\frac{2\alpha_1}{\pi}\right)^{\frac{3}{4}} e^{-\alpha_1 r^2}$$

$$\phi_2 = \left(\frac{2\alpha_2}{\pi}\right)^{\frac{3}{4}} e^{-\alpha_2 r^2}$$

$$\phi_3 = \left(\frac{2\alpha_3}{\pi}\right)^{\frac{3}{4}} e^{-\alpha_3 r^2}$$

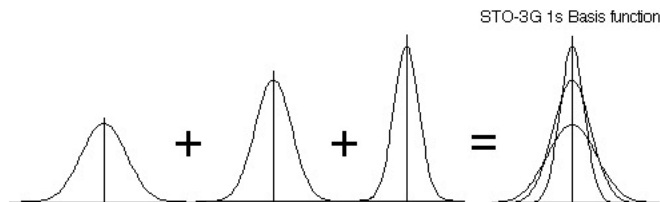


Figure 2: 3개의 가우시안 원시 함수로 구성된 1s 기저 함수

효율적인 계산을 위해서는 적절한 기저 함수 집합(Basis set)을 선택하는 일이 매우 중요하다. 선택한 기저 함수 집합이 너무 많은 함수를 포함하면 정확한 결과를 얻을 수 있지만 계산에 시간이 매우 오래 걸린다. 반대로 너무 적은 함수를 포함한 기저 함수 집합을 선택하면 결과를 빠르게 얻을 수 있겠지만 정확도는 기대에 미치지 못할 수 있다. 따라서 계산의 정확도와 계산 속도/자원 요구량의 상충 관계를 적절히 고려하여 자신에게 적합한 수준의 기저 함수 집합을 선택해야 한다.

다음은 기저 함수 집합의 특성을 나타내는 데 쓰이는 용어들이다.

- Split-valence: Split-valence 기저 함수 집합은 전자들을 내부 전자와 원자가 전자로 분류하여 각각 다르게 근사한다. 분자의 형성에는 주로 원자가 전자들이 참여하기 때문에 원자가 전자를 2개 이상의 기저 함수를 사용하여 더 자세하게 근사하면 (기저 함수의 개수에 따라 각각 double-zeta, triple-zeta 등으로 불린다.) 효율적으로 계산의 정확도를 높일 수 있다.
- 편극 함수(polarization function): 편극 함수는 전자가 편극되는 성질의 영향을 계산에 포함시키는 함수로, 일반적으로는 원자의 최외각 껍질 너머의 오비탈들을 기저 함수 집합에 포함시키는 형태로 추가된다. 수소나 헬륨처럼 작고 편극의 영향이 적은 원자에는 편극 함수를 추가하지 않고 이들의 편극에 의한 영향을 배제하여 계산을 효율적으로 진행하는 경우가 많다.
- 확산 함수(diffuse function): 확산 함수는 매우 넓은 가우시안 함수로, 오비탈에서 핵으로부터 먼 지점의 영향을 더 잘 나타내기 위해 도입되는 함수이다. 위의 편극 함수와 비슷하게, 작고 단단한 원자인 수소나 헬륨의 경우 확산 함수를 배제하는 경우가 많다.

이번 실습에 사용할 기저 함수 집합은 6-31g(d) 기저 함수 집합이다. 6-31g(d)는 Pople 기저 함수 중 하나로, 내부 전자를 6개의 가우시안 원시 함수로 이루어진 1개의 기저 함수로 표현하고, 원자가 전자를

각각 3개, 1개의 가우시안 원시 함수로 이루어진 2개의 기저 함수로 표현하며, 편극 함수를 포함하지 않고 확산 함수만 포함하는 기저 함수 집합이다.

2.3 Hartree-Fock method

분자를 양자역학적으로 묘사하기 위해서는 슈뢰딩거를 수학적으로 풀 수 있는 형태 (closed form)로 변형해야 한다. 이를 위해서는 슈뢰딩거 방정식을 전자 하나에 대한 방정식으로 바꿔야 하며 Hartree-Fock method에서는 이를 위해 몇 가지 가정을 도입한다.

1) 전자 간의 상호작용을 평균적인 방식으로 다룸으로써 전자 하나에 대한 파동함수를 얻는다. 전자 1에 다른 전자들이 각각 미치는 퍼텐셜 에너지들을 평균적인 퍼텐셜 에너지로 근사한다. 이때 평균적인 퍼텐셜 에너지를 계산하기 위해 다른 전자들의 파동함수가 필요한데, 전자 2, 3, ..., 전자 N에 대해 차례로 계산하면서 이전 단계의 계산과의 오차를 확인하는 방식으로 계산이 이루어진다. 이를 자체-일관성 장 self-consistent field (SCF) 방식이라 한다.

$$\mathbf{H}_1 = \mathbf{F}(1) = -\frac{1}{2}\nabla_1^2 + V_1^{eff}$$

$$V_1^{eff} = -\sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_1} + \sum_{j=1}^N \int d\mathbf{r}_2 \frac{|\psi_j(r_2)|^2}{r_{12}} - \sum_{j=1}^N \delta_{\sigma_i \sigma_j} \int d\mathbf{r}_2 \frac{\psi_j^*(r_2)\psi_1(r_2)}{r_{12}}$$

$$\mathbf{F}(1)\psi(1) = \epsilon_1\psi(1)$$

2) 파동함수를 슬레이터 행렬식 (Slater determinant)으로 나타내면 파동함수가 전자의 스핀 상태를 포함하고 파울리 배타 원리를 만족하도록 할 수 있다.

$$\Psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N) = \begin{vmatrix} \chi_1(\mathbf{x}_1) & \chi_2(\mathbf{x}_1) & \cdots & \chi_N(\mathbf{x}_1) \\ \chi_1(\mathbf{x}_2) & \chi_2(\mathbf{x}_2) & \cdots & \chi_N(\mathbf{x}_2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \chi_1(\mathbf{x}_N) & \chi_2(\mathbf{x}_N) & \cdots & \chi_N(\mathbf{x}_N) \end{vmatrix}$$

Hartree-Fock 방정식의 구체적인 유도 과정은 타 문헌을 참고하기 바란다. 위의 근사와 가정, 기저 함수 집합을 적용하면 기저 함수들의 계수들로 이루어진 행렬에 Hartree-Fock-Roothaan 방정식으로 나타낼 수 있다.

$$FC = SC\epsilon$$

F 는 Fock 행렬, S 는 겹침 행렬 (overlap matrix), C 는 기저 함수의 계수들의 행렬, ϵ 은 전자가 가질 수 있는 상태(오비탈)의 에너지이다. Fock 행렬과 겹침 행렬은 기저 함수 집합 혹은 기저 함수들의 계수에 따라 변하는 값을 가진다. Hartree-Fock-Roothaan 방정식을 이용해 적절한 오비탈을 구하는 과정은 다음과 같다.

- ① 먼저 오비탈의 형태를 추측하여 계수를 결정한다.
- ② 이 계수들로 Fock 행렬의 요소들을 계산하고, Hartree-Fock-Roothaan 방정식을 풀어 새로운 계수들과 에너지들을 구한다.
- ③ 이렇게 얻은 계수들로 다시 Fock 행렬의 요소들을 계산하고, 새로 만들어진 Hartree-Fock-Roothaan 방정식을 풀어 다음 단계의 계수들과 에너지들을 얻어낸다.

④ 이 과정을 반복하면 직전 단계에서 구한 에너지 값과의 차이가 점점 작아지게 되는데, 에너지 차이가 허용 오차 이하로 작아졌다면 반복을 멈추고 이때의 계수와 에너지를 최종 결과로 얻는다.

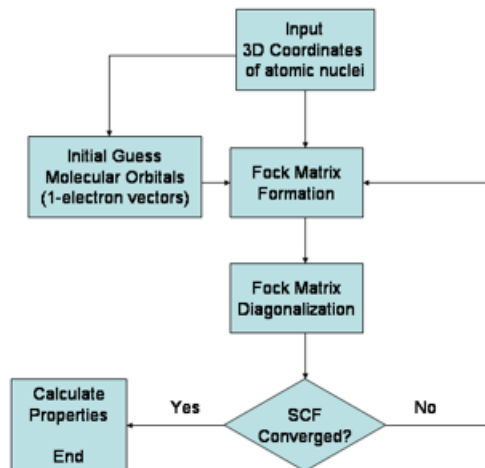


Figure 3: Hartree-Fock Self-Consistent Field 방법

2.4 분자 구조 최적화

그림 4는 반응 좌표(결합 길이, 결합 각 등)에 따른 분자의 에너지를 나타낸 것이다. 이와 같이 분자는 구조에 따라 다른 에너지 값을 가질 수 있다. 분자가 택할 수 있는 다양한 구조들 가운데서, 에너지가 가장 낮은 상태로 존재하는 것이 보통 가장 안정하기 때문에 가장 낮은 에너지를 가지는 구조를 선호하게 된다. 예를 들어 물 분자의 경우에는 다양한 결합각 가운데 에너지가 가장 낮은 104.5° 의 결합각의 구조를 갖는다.

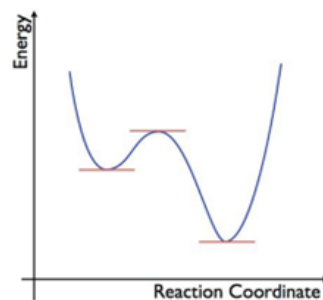


Figure 4: Potential energy curve for the system

따라서 분자의 가장 안정한 구조를 찾으려면 분자 구조를 변화시키며 에너지가 최소가 되는 지점을 찾아야 한다. 에너지 극솟값들은 에너지 그래프의 1차 미분 값이 0이고 2차 미분 값이 양수인 지점들이다. 하나의 분자는 분자 구조에 따라 여러 개의 극솟값들을 가질 수 있고, 그 중에서도 가장 낮은 에너지를 가진 최솟값을 찾는 것이 구조 최적화의 목표이다. 최적화 계산을 위한 방법으로는 Steepest Descent(SD), Conjugate Gradient(CG), Newton-Rhapson, quasi-Newton method 등이 존재한다. 앞에서 설명했듯이 하나의 분자에 대해서도 여러 개의 극솟값들이 존재할 수 있기 때문에, 초기 조건을 어떻게 설정하느냐에 따라 계산 과정에서 분자가 최소가 아니라, 초기 조건의 부근의 극소에 빠지게 되는 경우가 있다. 따라서 올바르게 구조 최적화를 진행하기 위해서는 셋 이상의 원자를 일렬로 배열하거나, 넷 이상의 원자를 한 평면에 놓는 등, 물리적/화학적 직관에 어긋나지 않는 적절한 초기 구조를 설정할 필요가 있다.

3 Experimental Details

이번 실습은 EDISON 플랫폼에 설치되어 있는 ORCA 패키지를 이용해 진행된다.

3.1 Pre-lab assignments

- C-H, N-H, O-H 결합의 결합 길이와 결합 에너지를 조사해 본다.
- H_2O , NH_3 , CH_4 의 결합각 경향을 VSEPR, valence bond theory를 이용해 설명해 본다.

△ 조사에 사용한 참고 문헌을 반드시 인용하시오.

3.2 실습 과제

- 단분자 H_2O , NH_3 , CH_4 세 가지 분자들의 구조를 최적화하고 안정한 분자 구조와 결합에 대하여 알아본다.

3.3 Requirements

- Avogadro: ORCA 및 기타 계산화학 프로그램 입력 파일 제작 및 출력 파일 시각화 프로그램. 다음 링크에서 다운로드 <https://avogadro.cc/>
- ORCA: 제 1원리(*ab initio*) 양자화학 소프트웨어. 학문적인 목적으로 사용 시 무료. EDISON에 이미 설치되어 있음.

3.4 ORCA input file formats

ORCA 입력 파일은 계산 옵션을 담고 있는 keyword line과 계산을 수행하려는 계에 대한 정보를 담고 있는 geometry block으로 이루어진다. ORCA 입력 파일을 만들 때 규칙은 아래와 같다.

- '!' 기호를 맨앞에 입력해야 한다. ! 기호 뒤에 오는 모든 것들은 계산 옵션이 되며, 순서에 상관없이 옵션을 인식한다.

- 구조 부분은 두 * 기호 사이에 여러 줄로 들어 간다. 계산하려는 시스템에 대한 정보(전하, 다중도, 원자 좌표 등)를 두 * 기호 사이에 입력한다.

- # 뒤에 쓰인 것들은 계산에 영향을 주지 않으므로 설명이나 코멘트를 남기는 데 이용된다.

문제가 생기거나 좀 더 공부해보고 싶다면 [ORCA 매뉴얼](#)을 참조한다.

그림 5는 DFT 계산에 대한 ORCA 입력 파일이다. Keyword line에는 B3LYP functional과 SV(p) 기저 함수 집합을 사용한 DFT 방법으로 에너지 계산을 수행하며 허용 오차를 낮게 잡는다는 정보가 담겨 있다. 그 밑에 있는 geometry block에는 이 계산이 바닥 상태의 CO 분자에 대해 계산한다는 정보와 데카르트 좌표계로 표현된 원자들의 공간 상의 위치가 담겨 있다.

다음은 Hartree-Fock 계산에 필요한 키워드들을 나열한 것이다. ORCA 인풋 파일이 아래의 옵션들을 반드시 포함해야 한다. - HF 혹은 UHF: HF 계산을 하게 해주는 키워드이다. 계의 전체 스핀값이 0인 경우 (모든 전자들이 짝을 이루고 있는 경우) HF 키워드를 사용하고, 그렇지 않은 경우 UHF를 사용한다.

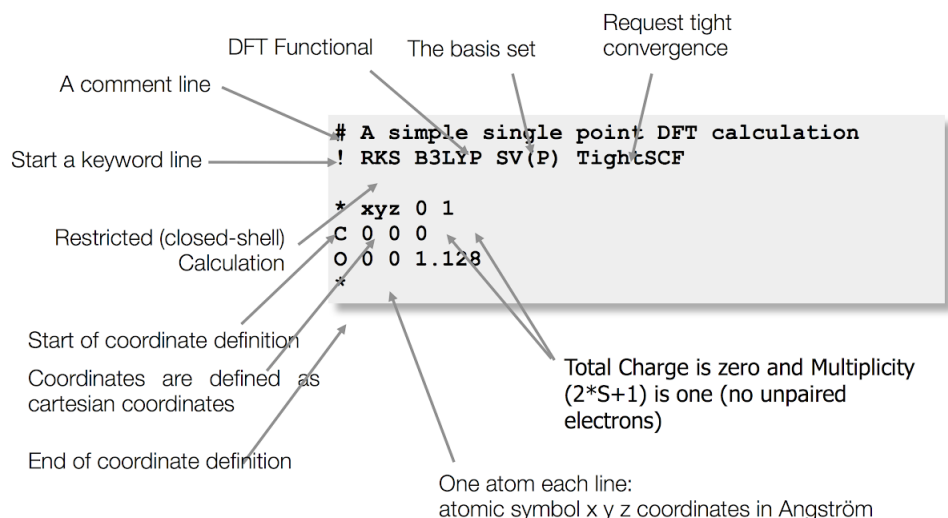


Figure 5: Input file format of ORCA package



Figure 6: EDISON에서 ORCA를 실행하는 방법

- 계산 종류: 결정한 계산 방법을 사용하여 어떤 계산을 수행할 지 선택한다. 아무 값도 넣지 않거나 Energy, SP를 넣은 경우 에너지 계산을 수행하며, Opt는 구조 최적화(최적화된 구조에 대한 에너지 계산을 포함한다.), Freq은 분자의 진동 스펙트럼을 예측해준다. 여러 종류의 계산을 동시에 수행할 수도 있다.
- 기저 함수 세트: 여러 기저 함수 세트가 있으며, 이번 실험에서는 6-31g(d)를 사용한다. ORCA 매뉴얼을 참조하여 ORCA가 지원하는 기저 함수 세트를 확인할 수 있다.
- 출력 옵션: 출력 옵션에는 "MiniPrint", "SmallPrint", "NormalPrint", "LargePrint" 4가지가 있다. 이 중 오비탈 계산 결과도 포함되는 옵션은 "LargePrint"이다. 다른 옵션들 옆에 적는다.

Geometry block은 두 애스터리스크(*)사이에 위치한다. 앞의 애스터리스크 뒤에는 계에 대한 정보를 담은 좌표계(데카르트 좌표계를 사용하는 경우 xyz)와 계의 총 전하, 계의 다중도(multiplicity)가 따라붙는다. 그 다음 줄에는 데카르트 좌표계를 선택한 경우 'X coord1 coord2 coord3'의 형식으로 쓰이는데, X는 원자의 원소 기호, coord1, coord2, coord3는 데카르트 좌표계에서의 x, y, z 좌표값이다.

3.5 EDISON에서 계산 수행

조교로부터 EDISON 아이디와 비밀번호를 안내받고 다음의 순서로 진행한다; 로그인 - 통합검색 - 'ORCA' 검색 - run .

그림 6과 같은 화면이 보이면 ORCA 입력 파일을 파란색 상자에 복사해 붙여 넣는다(“menu”에서 입력 파일을 업로드 할 수도 있다). 입력 파일을 확인하고 상단에 “submit”을 누르면 계산이 서버에 업로드 되어 수행된다. 계산이 성공적으로 끝나면 같은 페이지에서 출력 파일을 확인하고 다운로드할 수 있다.

3.6 실험 순서

- 1) H_2O , NH_3 , CH_4 에 대한 입력 파일을 만든다. 키워드는 구조 최적화를 진행하겠다는 의미의 “Opt”로 한다.
- 2) EDISON의 ORCA 페이지를 찾아 입력 파일을 제출해 계산을 수행한다. 왼쪽 사이드바에서 계산을 모니터링할 수 있다.
- 3) 계산이 끝나면 출력 파일을 다운로드 한다.
- 4) 출력 파일은 Avogadro를 이용해 시각화할 수 있다. 출력 파일로부터 최적화된 결합각, 결합 길이 등 대한 정보를 얻는다.
- 5) 출력 파일을 편집기(메모장, 워드패드 등)로 열어 계산된 에너지 정보를 얻는다. (마지막 “SCF CONVERGED” 부분 아래의 로그 메시지에 있다.)

3.7 실습 전 주의사항

- 1) 계산화학 실습은 조별 실습이 아닌 개인 실습으로 진행되므로, 각자 매뉴얼을 숙지하고 준비한다.
- 2) 다른 실험실습과 달리 생소한 이론적인 지식들이 등장하지만 이를 수업 시간에 모두 다룰 수는 없으므로 조교의 설명을 듣고 정성적으로 이론을 이해하는 것에 초점을 둔다. 더 알아보고 싶은 내용이 있으면 교과서를 참고하기 바란다.
- 2) 컴퓨터로 수업과 관련 없는 행위를 하는 경우 참여 점수에 감점이 있을 수 있다.

4 보고서 및 과제 안내

- 1) 두 가지 과제의 답을 모두 결과보고서에 함께 포함하여 제출한다.
- 2) 실습에 대한 주요 정보들과 결론을 담은 abstract를 포함해 작성해야 한다.
- 3) 출력 파일을 전부 싣는 등 너무 많은 불필요한 정보를 담을 필요는 없다. 결과 분석에 필요한 정보만 출력 파일에서 찾아 정리해서 싣도록 한다. 기타 정보나 그림, 표 등을 싣고 싶는데 보고서 분량 제한을 넘어선다면 보고서 뒤에 ‘supporting information’ 단락을 만들 수도 있다.
- 4) 보고서나 배경 이론 등 수업과 관련된 도움이 필요하다면 조교에게 도움을 요청할 수 있다.

5 참고문헌

- [1] Neese, F. (2012). The ORCA program system. Wiley Interdisciplinary Reviews: Computational Molecular Science, 2(1), 73-78.
- [2] Hanwell, M. D., Curtis, D. E., Lonie, D. C., Vandermeersch, T., Zurek, E., & Hutchison, G. R. (2012). Avogadro: an advanced semantic chemical editor, visualization, and analysis platform. Journal of cheminformatics, 4(1), 1-17.

- [3] Bode, B. M., & Gordon, M. S. (1998). MacMolPlt: a graphical user interface for GAMESS. *Journal of Molecular Graphics and Modelling*, 16(3), 133-138.
- [4] Levine, I. N., Busch, D. H., & Shull, H. (2009). *Quantum chemistry* (Vol. 6). Upper Saddle River, NJ: Pearson Prentice Hall.
- [5] Szabo, A., & Ostlund, N. S. (2012). *Modern quantum chemistry: introduction to advanced electronic structure theory*. Courier Corporation.
- [6] Atkins, P., Jones, L., & Laverman, L. (2018). *Chemical Principles. The Quest for Insight*, 7th.