Journal of the Korean Chemical Society
2010, *Vol. 54, No. 6*
Printed in the Republic of Korea
DOI 10.5012/jkcs.2010.54.6.671

벤젠양이온-물 복합체[$C_6H_6^+$-$(H_2O)_n$ (n = 1 - 5)]의 결합 에너지 및 분자 구조에 관한 이론적 연구

김시조 · 김승준*
한남대학교 생명나노과학대학 화학과
(접수 2010. 8. 16; 수정 2010. 9. 25; 게재확정 2010. 10. 11)

Theoretical Investigation for the Molecular Structure and Binding Energies of $C_6H_6^+$-$(H_2O)_n$ (n = 1 - 5) Complexes

Si-Jo Kim and Seung-Joon Kim*
Department of Chemistry, HanNam University, Daejeon 300-791, Korea
(Received August 16, 2010; Revised September 25, 2010; Accepted October 11, 2010)

요약. 벤젠이온-물 복합체[$C_6H_6^+$-$(H_2O)_n$ (n = 1 - 5)]의 여러 가능한 구조를 예측하고 다양한 양자역학적 이론 수준(*ab initio*, DFT 등)에서 분자구조를 최적화 하였으며, 조화 진동주파수를 계산하여 IR 스펙트럼을 예측하였다. $C_6H_6^+$-H_2O에 대하여 보다 정확한 결합에너지를 구하기 위하여 MP2 수준에서 분자구조를 최적화하여 결합에너지 계산을 하여 B3LYP 계산 결과와 비교하였으며, 영점 진동에너지(zero-point vibrational energy)를 보정하여 실험값과 비교하였다. $C_6H_6^+$-H_2O에 대한 결합에너지는 MP2/aug-cc-pVTZ 이론수준에서 8.6 kcal/mol로 계산되어 최근의 실험결과(8.5 ± 1 kcal/mol)와 매우 잘 일치하는 것으로 나타났다.

주제어: 벤젠양이온-물 복합체, 범 밀도 함수이론, 결합에너지

ABSTRACT. The geometrical parameters and binding energies of the benzene ion-water complex [$C_6H_6^+$-$(H_2O)_n$ (n = 1 - 5)] have been investigated using *ab initio* (MP2) and density functional theory (DFT) with large basis sets. The harmonic vibrational frequencies and IR intensities are also determined to confirm that all the optimized geometries are true minima. Also zero-point vibrational energies have been considered to predict the binding energies. The predicted binding energy of 8.6 kcal/mol for $C_6H_6^+$-H_2O at the MP2/aug-cc-pVTZ level of theory is in excellent agreement with recent experimental result of 8.5 ± 1 kcal/mol.

Keywords: $C_6H_6^+$-$(H_2O)_n$, DFT, Binding energy

서론

비극성 화합물인 방향족 탄화수소와 극성 분자와의 소수결합(hydrophobic interaction)은 화학적, 물리적, 생물학적으로 매우 관심 있는 상호작용 중에 하나이다. 특히 방향족 분자의 경우 생물학적으로 모든 측면에서 기본적으로 나타나는 것이고, 극성인 물(H_2O) 분자의 경우 자연의 중요한 용매이다. 물은 여러 물질들과 소수결합과 수소결합 등을 형성하면서 우리 몸에 많은 에너지를 저장하게 된다. 또한 우리 몸의 체온이 급격하게 변하지 않는 이유도 물이 70% 이상을 구성하고 있기 때문이다. 이 뿐만 아니라 DNA, 단백질(protein), micelle, drug design 같은 생물학적 시스템에서도 많이 적용되고 있다.[1] 이런 방향족 탄화수소와 극성분자의 상호작용에 대한 관심이 커져가면서 이온화된 탄화수소와 극성 분자 사이의 상호작용에 대한 관심도 높아지게 되었다. 이와 같은 이온과 극성분자 사이의 상호작용은 앞에서 언급한 것 외에도 방사선 화학, 전기화학, 우주화학 등에도 매우 중요한 역할을 한다.[2-5]

벤젠(C_6H_6)은 대표적인 방향족 탄화수소로서 벤젠 링의 π 전자와 물(H_2O) 분자의 수소(H) 사이에 약한 결합을 통하여 벤젠-물 클러스터를 형성하는데 이 결합은 π-수소 상호작용(π-hydrogen interaction)에 의한 것으로 알려져 있다.[6-9] 벤젠 양이온과 물 분자와의 약한 결합은 벤젠이 가지고 있는 양전하와 극성 분자인 물 분자가 가지고 있는 쌍극자 모멘트가 서로 결합하여 전하-쌍극자 상호작용(charge-dipole interaction)을 이룬다.[10-12] 이와 같은 전하-쌍극자 상호작용에 대한 연구는 2000년대 이후 매우 활발하게 연구가 진행 되고 있다. 또한 벤젠 양이온 이외의 H^+, Na^+, NH_4^+ 등과 같은 이온과 물 분자와의 전하-쌍극자 상호작용도 연구되어 지고 있다.[13-17]

1998년 Country 등은 중성의 C_6H_6-H_2O 와 $C_6H_6^+$-H_2O의 결합에너지에 관한 실험 및 이론 연구결과를 발표하였으며,[10] 2001년 Tachikawa 등은 $C_6H_6^+$-H_2O의 분자구조, 결합에너지(12.6 kcal/mol) 그리고 진동 주파수 등을 B3LYP/6-311G (d,p)

이론 수준에서 예측하였다.[12] 같은 해 Solcà 등은 $C_6H_6^+$-H_2O의 IR 스펙트럼을 통하여 실험적으로 결합에너지(14 ± 3 kcal/mol)를 예측하였다.[18] 거의 같은 시기에 Mikami 등도 적외선 광 해리(IRPD) 스펙트럼을 통하여 $C_6H_6^+$-H_2O의 구조가 중성의 C_6H_6-H_2O와는 달리 물이 벤젠 이온의 옆에 위치할 것으로 예측하였다.[19] 2003년 역시 Mikami 등에 의하여 $C_6H_6^+$-$(H_2O)_n$ (n = 1 - 6)에 대한 IR 스펙트럼이 발표 되었고,[20] 같은 해 Solcà와Dopfer는 $C_6H_6^+$-L_n (L = H_2O, CH_3OH, n ≦ 4)에 대한 Mass와 IR 스펙트럼의 비교 논문을 발표하였다.[21] 2004년 Mikami 등은 $C_6H_6^+$-H_2O에 대한 Ar을 매개로한 광분해 스펙트럼으로부터 9.4 kcal/mol의 결합에너지를 실험적으로 얻었고,[22] $C_6H_6^+$-$(H_2O)_n$ (n = 1 - 23)에 대한 실험적 IR 스펙트럼을 수소 이온과 결합된 물 클러스터[H^+-$(H_2O)_n$]들의 실험 결과와 비교 분석하였다.[23] 또한 n = 1 - 4에 대한 전자전이 스펙트럼을 통하여 $C_6H_6^+$-$(H_2O)_4$의 경우에는 수소 전이(hydrogen transfer)에 의한 페닐(phenyl) 라디칼이 형성될 수 있음을 보고했다.[24] 2005년에 Scheiner 등은 $C_6H_6^+$-$(H_2O)_n$ (n = 1 - 8)에 대해서 물 분자 하나씩 증가함에 다른 순차적 결합에너지(약 8.5 ± 1 kcal/mol)와 탈 수소화(de-protonation) 반응 메카니즘에 대하여 보고하였다.[5] 2006년 Yoshioka 등은 $C_6H_6^+$-H_2O의 수소 전이(proton transfer) 반응 메카니즘과 그에 따른 에너지 장벽에 대한 논문을 발표하였다.[25] 이처럼 $C_6H_6^+$-$(H_2O)_n$에 대한 연구는 앞에서 언급했듯이 많은 연구가 진행 되었지만 아직까지는 그에 따른 결합에너지 및 가장 낮은 에너지 상태에 있는 구조(global minimum)들이 상당한 차이를 보이므로 더 정밀한 연구가 필요한 실정이다.

본 연구는 $C_6H_6^+$-$(H_2O)_n$ (n = 1 - 5) 이온에 대하여 범 밀도 함수 이론(density functional theory, DFT)과 순이론(*ab initio*) 양자역학적 계산(MP2) 방법을 사용하여 여러 가능한 기하학적 구조를 조사하고, 가장 낮은 에너지 상태에 있는 구조에 대한 결합 에너지를 예측하여 실험값과 비교하고자 한다. 또한 각각의 구조에 따른 결합 성질 및 구조적 변화를 이해하고, 나아가 진동 주파수(vibrational frequency)를 계산하여 IR 스펙트럼을 예측하고, 기저상태(local minimum) 여부를 판단 할 것이다.

이론

본 연구에서 사용된 basis set은 augmented correlation-consistent polarized valence double zeta basis set (aug-cc-pVDZ)[26]와 augmented correlation-consistent polarized valence triple zeta basis set (aug-cc-pVTZ)[27]을 사용하였다. 이들 basis set을 사용하여 범 밀도 함수 이론(density functional theory, DFT)과 순이론(*ab initio*) 양자역학적 계산(MP2)을 통하여 $C_6H_6^+$-$(H_2O)_n$ (n = 1 - 5)의 가장 낮은 에너지상태에 있는 global minimum 구조 및 여러 가능한 기저상태(local minimum)의 구조를 계산하였다. DFT는 최근 가장 널리 보편적으로 사용되고 있는 방법으로 본 연구에서는 B3LYP를 사용하였다. B3LYP는 Becke, Lee, Yang과 Parr 네 사람이 만든 함수들을 조합함으로써 교환 상관관계(exchange correlation)를 첨가한 함수 이다. 분자구조는 $C_6H_6^+$-$(H_2O)_n$ (n = 1 - 5) 모두에 대하여 B3LYP/aug-cc-pVTZ 수준까지 최적화 하였으며, $C_6H_6^+$-H_2O에 대한 결합에너지는 전자 상관관계 효과(electron correlation effect)를 보다 신중하게 고려하기 위하여 MP2/aug-cc-pVTZ 수준까지 분자구조를 최적화하여 결합에너지를 계산하였으며, B3LYP 방법의 단점인 약한 결합의 클러스터에 대한 상호작용(long range interaction)을 기술하는데 대한 단점을 보완하여 최근에 새로 개발된 CAM-B3LYP 방법을 사용하여 결합에너지를 계산하였다. 또한 보다 더 정확한 결합에너지를 예측하기 위하여 영점에너지(zero-point vibrational energy) 보정을 하였으며, 최저에너지 구조에 대한 진동 주파수(vibrational frequency)를 계산하여 IR 스펙트럼을 예측하였다. 지금까지 언급한 모든 계산들은 Gaussian03[28] 와 Gaussian09[29] 프로그램을 사용하였다.

결과 및 고찰

분자구조

$C_6H_6^+$-H_2O 기저상태의 분자구조

$C_6H_6^+$-H_2O의 여러 가능한 분자 구조에 대하여 B3LYP/aug-cc-pVDZ 와 B3LYP/aug-cc-pVTZ 수준에서 최적화된 결과를 *Figure* 1에 나타내었다. 위에 표시된 값은 aug-cc-pVDZ 그리고 아래에 표시된 값은 aug-cc-pVTZ에서 최적화된 결합길이를 Å단위로 나타내었다. 총 3가지 구조가 최적화되었고, 모두 기저상태(local minimum)로 확인되었으며, 이 가운데 가장 안정한 구조(global minimum)는 중성의 C_6H_6-H_2O와는 달리 물 분자가 벤젠 양이온의 두 말단 수소와 함께 상호

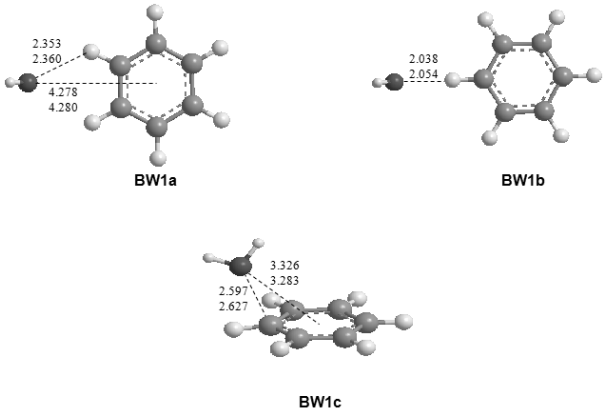

***Fig.* 1.** Optimized structures of $C_6H_6^+$-H_2O at the B3LYP/aug-cc-pVDZ and B3LYP/aug-cc-pVTZ levels of theory. Bond lengths are in Å.

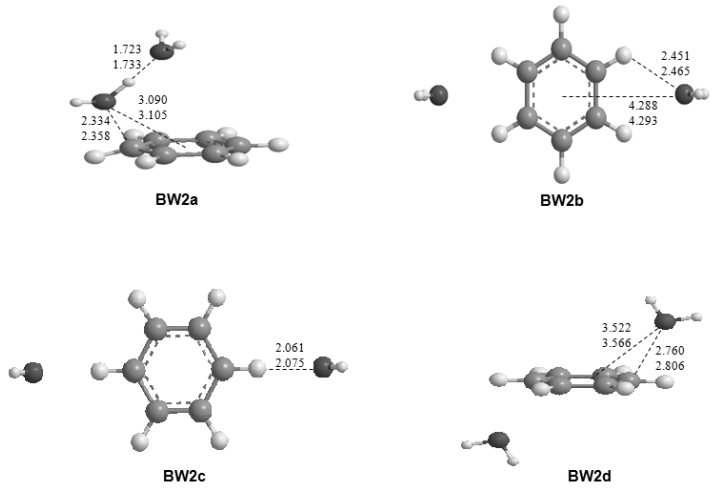

***Fig.* 2.** Optimized structures of $C_6H_6^+$-$(H_2O)_2$ at the B3LYP/aug-cc- pVDZ and B3LYP/aug-cc-pVTZ levels of theory. Bond lengths are in Å.

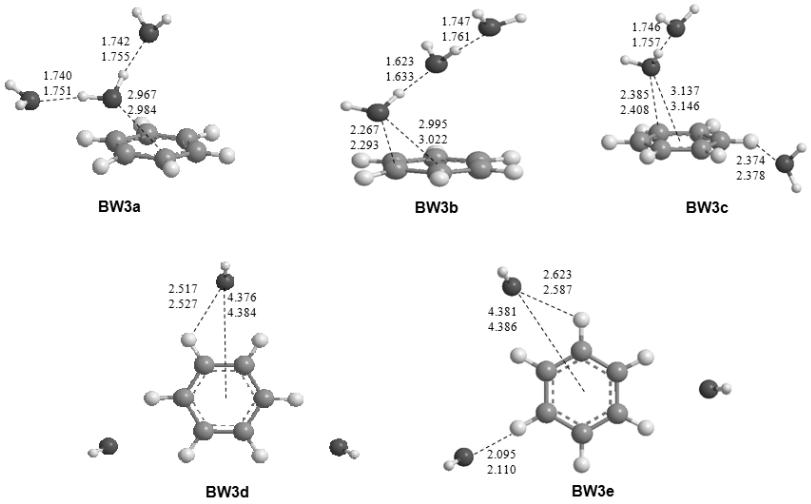

***Fig.* 3.** Optimized structures of $C_6H_6^+$-$(H_2O)_3$ at the B3LYP/aug-cc-pVDZ and B3LYP/aug-cc-pVTZ levels of theory. Bond lengths are in Å.

작용을 하는 구조(BW1a)로 확인되었으며 이는 이전 이론 연구결과와 잘 일치하는 결과이다.[5,19,21] BW1a의 구조에서 물 분자의 산소(O)가 벤젠고리를 향해 있는 것을 볼 수 있는데, 이것은 벤젠고리의 양전하와 물 분자의 쌍극자 모멘트가 결합하는 전하-쌍극자(charge-dipole) 상호작용으로 해석된다. BW1a경우 B3LYP/aug-cc-pVTZ의 이론 수준에서 물 분자의 산소가 벤젠 중심으로부터 4.280 Å, 말단 수소와는 2.360 Å정도 떨어진 것을 확인할 수 있었다. BW1b의 산소와 벤젠의 말단 수소와의 거리는 2.054 Å, BW1c의 산소와 벤젠 중심으로부터 거리는 3.283 Å으로 계산되었다.

$C_6H_6^+$-$(H_2O)_2$ 기저상태의 분자구조

$C_6H_6^+$-$(H_2O)_2$의 여러 가능한 분자 구조를 n = 1과 같은 이론 수준에서 최적화하여 *Figure* 2에 나타내었다. 총 4가지 구조 모두 기저상태로 확인되었으며, 이들 가운데 물 분자가 벤젠고리 위에서 선형모양으로 위치한 BW2a가 가장 안정한 에너지 상태인 global minimum으로 나타났다. Scheiner 등[5]에 의해 2005년도에 발표된 ROHF 수준에서의 global minimum은 DFT 계산에서 전이 상태로 계산되었으며, 에너지 또한 BW1a 보다 높게 계산되어서 본 연구에서는 포함하지 않았다. BW1a와 BW2b의 산소와 벤젠의 말단 수소와의 길이를 비교해 보면 BW1a의 경우 2.360 Å, BW2b에서는 2.465 Å으로 약 0.1Å 정도 늘어난 것으로 결합이 약해짐을 알 수 있다. 또한 BW1c와 BW2a의 산소와 벤젠 중심으로부터 거리를 비교해 보면 각각 3.283 Å, 3.105 Å으로 약 0.18 Å정도 짧아진 것을 확인할 수 있었고, 벤젠 양이온과 물 분자 사이의

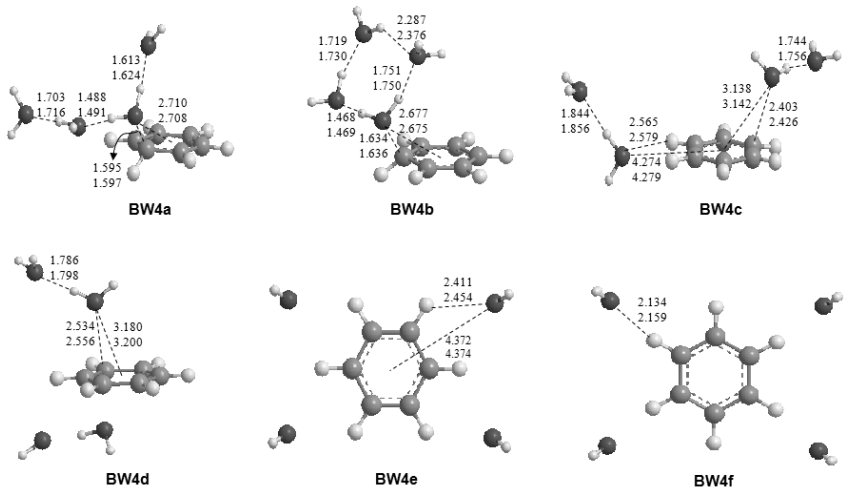

***Fig.* 4.** Optimized structures of $C_6H_6^+$-$(H_2O)_4$ at the B3LYP/aug-cc-pVDZ and B3LYP/aug-cc-pVTZ levels of theory. Bond lengths are in Å.

결합이 강해짐으로써 에너지가 안정화 된 것을 알 수 있었다. BW2c의 경우 산소와 벤젠의 말단 수소와의 거리가 2.075 Å으로 나타났고, 이 또한 BW1b보다 약간 긴 결합길이를 가지고 있었다. BW2d의 경우는 물 분자가 벤젠고리를 중심으로 위 아래로 향해 있는 것을 볼 수 있었으며 BW2a의 산소와 벤젠 중심으로부터 거리를 비교해 보면 약 0.46 Å정도 긴 3.566 Å으로 확인되었다.

$C_6H_6^+$-$(H_2O)_3$ 기저상태의 분자구조

Figure 3에는 $C_6H_6^+$-$(H_2O)_3$의 여러 가능한 구조를 나타내었다. 총 5가지 분자 구조가 최적화 되었고, 벤젠고리 위에 세 물 분자가 cluster를 이루는 2가지 구조와 벤젠 고리를 중심으로 두 개의 물 분자와 한 개의 물 분자로 나눠진 구조, 물 분자가 벤젠고리와 한 면에 위치하면서 하나씩 떨어져 있는 2가지 구조로 나눠져 있다. 이 중 global minimum은 벤젠고리 위에 물 분자들이 cluster를 이루는 구조인 BW3a로 나타났고, BW2와 비슷한 경향성을 가지는 것을 알 수 있었다. BW2a와 BW3a의 산소와 벤젠 중심으로부터 거리를 비교해 보면 B3LYP/aug-cc-pVTZ 수준에서 각각 3.105 Å, 2.984 Å으로 약간 짧아 진 것을 확인할 수 있었고, 물 분자와 물 분자간의 수소결합 길이는 1.75 Å정도로 계산되었다.

BW3b의 경우 BW3a와 비슷한 형태지만 BW3a의 경우 중간에 위치한 물 분자가 벤젠고리와 직접적인 결합을 형성하는 반면, BW3b는 첫 번째 물 분자가 벤젠고리와 직접적인 결합을 형성 하며, 세 개의 물 분자가 선형을 이루는 것을 확인할 수 있었다. 산소와 벤젠 중심으로부터 거리는 3.022 Å, 물 분자끼리의 수소결합은 각각 1.633 Å, 1.761 Å으로 BW3a보다 전반적으로 결합길이가 약간씩 긴 것으로 결합이 약해 진 것을 확인 할 수 있었다. BW3c에서 산소와 벤젠 중심과의 거리는 3.146 Å으로 앞에서 언급한 BW3a와 BW3b와는 약 0.1 Å 정도의 차이를 알 수 있었으며, 나머지 하나의 물 분자는 벤젠고리 보다 약간 아래에 위치하면서 2.378 Å으로 벤젠의 말단 수소와 매우 약한 결합을 하는 것을 알 수 있었다. BW3d의 산소와 벤젠의 말단 수소와의 거리는 2.527 Å으로 이와 비슷한 경향성을 띄는 BW1a, BW2b 와의 거리를 비교해 보면 각각 2.360 Å, 2.465 Å으로 물 분자가 늘어남에 따라 반발력 등의 증가로 인해 결합력이 약해지는 것을 확인 할 수 있었다. 마지막 BW3e는 두 물 분자는 벤젠의 말단 수소와 수소 사이에 위치하고 거리는 2.587 Å으로 계산되었으며, 나머지 하나의 물 분자는 벤젠의 말단과 2.110 Å으로 계산된 것으로 보아 약한 결합을 하는 것을 알 수 있었다.

$C_6H_6^+$-$(H_2O)_4$ 기저상태의 분자구조

Figure 4에는 $C_6H_6^+$-$(H_2O)_4$의 여러 가능한 구조를 나타내었다. 총 6가지의 분자 구조가 최적화 되었고, 모두 기저상태(local minimum)였으며, 이 가운데 벤젠고리 위에 물 분자들이 cluster를 이루는 구조인 BW4a가 가장 안정한 것으로 나타났다. 앞에서 언급한 BW2, BW3과 비슷한 경향성을 띄는 것을 확인 할 수 있었다. BW4a는 벤젠고리 위에 물 분자가 cluster를 이루면서 중간에 위치한 물 분자가 벤젠고리와 직접적인 결합을 하는 것을 알 수 있고, 산소와 벤젠중심과의 거리는 B3LYP/aug-cc-pVTZ 수준에서 2.708 Å으로 나타났다. BW2a의 경우 3.105 Å, BW3a의 경우 2.984 Å으로 물 분자가 하나씩 늘어남에 따라 결합 길이가 점차 줄어드는 것으로 보아 결합력이 강해지는 경향을 확인할 수 있었으며, 물 분자 끼리의 수소결합 또한 BW3a (약 1.75 Å)보다 BW4a에서 각각 1.716 Å, 1.624 Å, 1.491 Å로 계산되어 더 강한 결합이 나타낼 것으로 예측되었다.

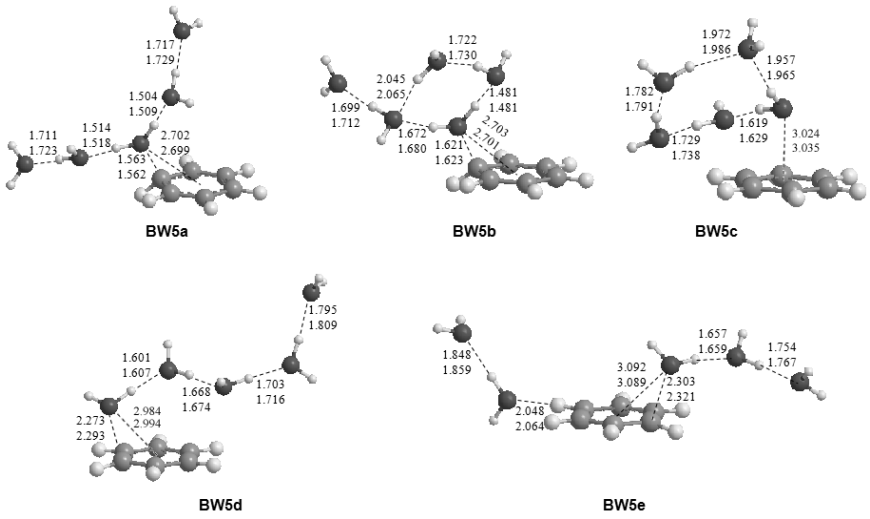

***Fig.* 5.** Optimized structures of $C_6H_6^+$-$(H_2O)_5$ at the B3LYP/aug-cc-pVDZ and B3LYP/aug-cc-pVTZ levels of theory. Bond lengths are in Å.

BW4b는 벤젠고리 위에 물 cluster가 고리 형태를 이루는 구조로 물 분자 사이의 수소결합의 개수가 BW4a 보다 하나 더 많고, 산소와 벤젠중심과의 거리도 2.675 Å으로 BW4a 보다 더 짧게 계산되었다. 하지만 수소결합의 길이를 확인해 보면 각각 1.469 Å, 1.730 Å, 1.750 Å, 2.376 Å으로 BW4a 보다 더 길게 계산된 것으로 보아 구조적 안정성은 수소결합의 세기가 반영 된다는 것을 확인 할 수 있다. BW4c는 물 분자가 두 개씩 떨어져서 결합을 하는 구조로 벤젠고리 위에 떠있는 물 분자의 경우 산소와 벤젠중심과의 거리가 3.142 Å, 벤젠고리와 같은 면에 위치한 물 분자와의 거리는 4.279 Å으로 계산되었다. BW4d의 경우 벤젠고리를 중심으로 물 분자가 두 개씩 대칭적인 형태를 이룬 구조로서 산소와 벤젠중심과의 거리는 3.200 Å, 물 분자 사이의 수소결합은 1.798 Å로 얻어졌다.

BW4e는 벤젠의 말단 수소사이에 물 분자가 결합을 하는 구조로 2.454 Å만큼 떨어져 있었고, BW4f는 말단 수소와 산소와의 거리가 2.159 Å으로 계산되었다. 지금까지 앞에서 모든 계산된 것을 비교하여 볼 때 BW1을 제외한 BW2, BW3, BW4의 경우 벤젠고리 위에 물 분자가 cluster를 이루는 구조가 가장 안정한 구조로 판단되어 졌고, 이런 구조적 안정성은 물 분자가 각자 떨어져서 전하-쌍극자 상호작용을 형성하는 BW4e 같은 구조 보다 물 분자 끼리 수소결합을 하는 BW4a 같은 구조가 더 안정하면서 벤젠과 물 분자끼리의 결합도 더 강해지는 것을 알 수 있다.

$C_6H_6^+$-$(H_2O)_5$ 기저상태의 분자구조

$C_6H_6^+$-$(H_2O)_5$의 여러 가능한 분자 구조는 *Figure* 5에 나타내었다. 총 5가지의 분자 구조가 최적화 되었고, 4가지 구조는 벤젠고리 위에 물 분자가 cluster를 이루는 구조로 나타났다. 이 가운데 중앙에 위치한 물 분자가 벤젠고리와 직접 결합하는 BW5a 구조가 가장 안정한 것으로 계산되었다. BW4a의 산소와 벤젠중심과의 거리(2.708 Å)와 비교해 보았을 때 BW5a (2.699 Å)가 미세한 차이로 짧게 계산된 것을 확인 할 수 있었다. 물과 물 사이의 수소 결합의 길이는 벤젠과 직접적으로 결합을 하는 물 분자를 중심으로 약 1.51 Å과 바깥쪽 물 분자 쪽으로 약 1.73 Å으로 나타났다.

BW5b는 물 분자 네 개는 고리형을 이루며 나머지 물 분자 하나는 따로 결합되어 있는 구조로서 벤젠고리와 직접적으로 결합하는 물 분자의 산소와 벤젠중심과의 거리는 2.701 Å로 BW4a와 거의 비슷한 것으로 나왔다. BW5c의 경우 다섯 개의 물 분자 모두 고리형태를 띄고 있지만 산소와 벤젠중심과의 거리는 3.035 Å으로 길게 계산이 된 것을 알 수 있다. 이것은 물 분자사이의 수소결합이 강해지면서 상대적으로 벤젠과 물 클러스터 사이의 결합이 약해지면서 BW5b보다 불안정해 졌다. BW5d는 마지막 물 분자가 벤젠과 거의 직접적인 결합을 하며 선형형태를 띄고 있는 구조로 BW5c와 비교를 해보았을 때 산소와 벤젠중심과의 거리는 2.994 Å으로 더 짧게 나타났지만, BW5a, BW5b, BW5c의 구조들보다 물 분자 끼리의 상호작용이 적음으로써 구조적 안정성이 떨어지는 것으로 알 수 있다. 마지막 BW5e의 구조는 물 분자가 벤젠 면을 기준으로 나눠진 구조로 물 분자가 다 함께 cluster를 이룬 구조 보다 불안정하게 계산되었다.

진동 주파수(Vibrational frequency)

B3LYP/aug-cc-pVTZ 수준에서 $C_6H_6^+$-$(H_2O)_n$ (n = 1 - 5)의 최적화된 구조에 대하여 조화 진동 주파수를 계산한 결과 모두 실수 값을 나타내어 안정한 최저 에너지(true minimum) 구조인 것을 확인하였다. 만약 실수가 아닌 음의 값(허수, imaginary number)이 1개인 경우는 전이 상태(transition state)

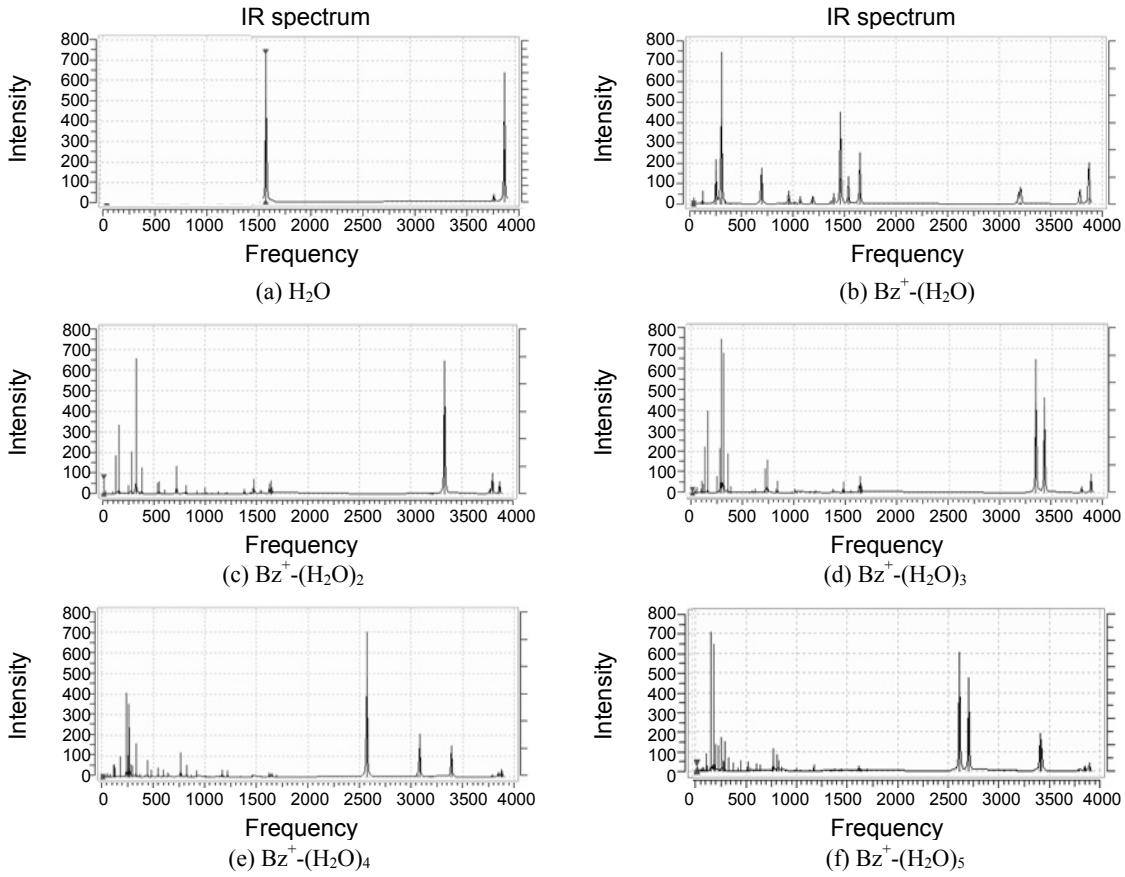

***Fig.* 6.** Harmonic vibrational frequencies(in cm^{-1}) and infrared intensities(in kcal/mol) of (a) H_2O, (b) $C_6H_6^+$-H_2O, (c) $C_6H_6^+$-$(H_2O)_2$, (d) $C_6H_6^+$-$(H_2O)_3$, (e) $C_6H_6^+$-$(H_2O)_4$ and (f) $C_6H_6^+$-$(H_2O)_5$ at the B3LYP/aug-cc-pVTZ levels of theory.

이고, 음의 값이 2개 이상인 경우는 실험으로 관찰이 불가능한 ghost state이다. 이런 진동 주파수는 구조에 대한 에너지의 2차 미분으로 얻어지며, $C_6H_6^+$-H_2O의 경우 원자수가 총 15개이므로 39개(3N-6)의 진동 모드를 가지게 된다.

Figure 6에는 $C_6H_6^+$-$(H_2O)_n$ (n = 1 - 5) 가운데 각 구조들의 global minimum에 대해 예측된 IR 스펙트럼을 나타낸 것이다. (a)는 물 분자만 존재하는 피크(peak)로서 3795 ~ 3898 cm^{-1} 근처에서 O-H 스트레칭 모드(stretching mode)가 관찰될 것으로 예측된다. 벤젠-물 클러스터의 경우 각각 (b) $C_6H_6^+$-H_2O에 대하여 3782 ~ 3869 cm^{-1}, (c) n = 2인 경우 3333 ~ 3868 cm^{-1}, (d) n = 3인 경우 3341 ~ 3873 cm^{-1}, (e) n = 4인 경우에 대하여 2570 ~ 3879 cm^{-1} 그리고 (f) n = 5인 경우에 대하여 2605 ~ 3885 cm^{-1} 근처에서 O-H 스트레칭 모드가 발견이 되었고, 결합을 하는 모든 구조가 red shift가 일어나는 것을 확인 할 수 있었다. 이처럼 물 분자의 O-H 스트레칭 모드에서 red shift가 일어 난 것은 물 분자가 원래 가지고 있던 에너지가 약해진다는 것을 뜻하고, 이것은 물 분자가 벤젠과의 상호작용으로 물 분자의 산소(O)와 수소(H)사이의 결합력이 낮아지는 것을 나타내 주고 있다.

절대 에너지 및 결합 에너지

$C_6H_6^+$-$(H_2O)_n$ (n = 1 - 5)에 대한 B3LYP 수준에서 최적화된 분자구조에서의 절대에너지(hartree) 및 벤젠 양이온과 물 분자 사이의 결합에너지(kcal/mol)를 *Table* 1에 정리하였다. 결합에너지는 $\Delta E(BW_n) = [E(BW_{n-1}) + E(H_2O)] - E(BW_n)$ (n = 2 - 5)에 의하여 계산하였다. 영점 진동에너지(zero-point vibrational energy)는 같은 basis set에서 계산결과를 사용하였다. $C_6H_6^+$-H_2O의 경우 B3LYP/aug-cc-pVTZ의 수준에서 global minimum (BW1a)의 결합에너지(ΔE)는 8.8 kcal/mol, 그리고 영점 진동에너지를 보정한 결합에너지(ΔE_0)는 7.6 kcal/mol로 계산되었다. 이 값은 2004년 Mikami 등[22]에 의해 광 해리 연구로부터 얻어진 결합에너지 9.4 kcal/mol와 비교적 잘 일치하는 것으로 나타났으며 2005년 Scheiner 등[5]에 의한 $C_6H_6^+$-$(H_2O)_n$ (n = 1 - 6)에 대한 순차적 결합에너지(약 8.5 ± 1 kcal/mol)와 매우 잘 일치하는 것으로 나타났다. 또한 지금까지 발표된 이론값(ΔE)은 9 - 14 kcal/mol로 이론 수준에 따라 다르게 계산되었지만 이 값들과도 비교적 잘 일치하는 결과를 보여준다. $C_6H_6^+$-$(H_2O)_2$는 같은 이론수준에서 BW2a의 경우 $\Delta E(\Delta E_0)$는 11.7(7.9) kcal/mol로, $C_6H_6^+$-$(H_2O)_3$의 BW3a는 11.8(9.6)

***Table* 1.** Absolute energies (E, in hartree), zero-point vibrational energies (ZPVE, in kcal/mol), relative energies (ΔE, in kcal/mol), and relative energies after zero-point vibrational correction (ΔE_0) for $C_6H_6^+$-$(H_2O)_n$ (n = 1 - 5)

	B3LYP							
	aug-cc-pVDZ				aug-cc-pVTZ			
	E	ZPVE	$\Delta E^a(\Delta E_0)$	$\Delta E^b(\Delta E_0)$	E	ZPVE	$\Delta E^a(\Delta E_0)$	$\Delta E^b(\Delta E_0)$
Bz^+	-231.940515	61.0	-	-	-232.000264	61.2	-	-
H_2O	-76.444643	13.3	-	-	-76.466197	13.3	-	-
BW1a	-308.399764	75.6	9.2(7.9)	9.2(7.9)	-308.480520	75.7	8.8(7.6)	8.8(7.6)
BW1b	-308.399690	75.7	9.1(7.7)	9.1(7.7)	-308.480483	75.8	8.8(7.5)	8.8(7.5)
BW1c	-308.399258	76.2	8.8(6.9)	8.8(6.9)	-308.480092	76.4	8.6(6.7)	8.6(6.7)
BW2a	-384.863570	92.5	21.2(16.3)	12.0(8.4)	-384.965401	92.8	20.5(15.5)	11.7(7.9)
BW2b	-384.858106	90.2	17.8(15.2)	8.6(7.3)	-384.959873	90.1	17.1(14.8)	8.3(7.2)
BW2c	-384.857843	90.2	17.6(15.0)	8.4(7.1)	-384.959691	90.3	17.0(14.5)	8.1(6.8)
BW2d	-384.855352	90.3	16.0(13.3)	6.9(5.5)	-384.957345	90.5	15.5(12.8)	6.7(5.2)
BW3a	-461.327546	108.0	33.3(26.2)	12.1(9.9)	-461.450402	108.3	32.3(25.1)	11.8(9.6)
BW3b	-461.326251	107.9	32.5(25.5)	11.3(9.2)	-461.449170	108.3	31.6(24.4)	11.0(8.8)
BW3c	-461.319231	107.0	28.1(22.0)	6.9(5.7)	-461.442134	107.1	27.2(21.2)	6.6(5.6)
BW3d	-461.313865	105.1	24.7(20.5)	3.5(4.2)	-461.436602	104.8	23.7(20.0)	3.1(4.4)
BW3e	-461.313818	104.7	24.7(20.9)	3.5(4.6)	-461.436637	104.6	23.7(20.2)	3.2(4.7)
BW4a	-537.789346	123.6	44.1(34.7)	10.8(8.5)	-537.932294	124.1	42.2(32.5)	9.8(7.3)
BW4b	-537.786807	124.4	42.5(32.3)	9.2(6.1)	-537.929477	124.5	40.4(30.3)	8.1(5.2)
BW4c	-537.778275	122.1	37.1(29.1)	3.8(3.0)	-537.922413	122.3	36.0(28.1)	3.6(2.9)
BW4d	-537.777643	121.9	36.7(29.0)	3.4(2.8)	-537.921737	122.3	35.6(27.7)	3.2(2.5)
BW4e	-537.768702	119.5	31.1(25.8)	-2.2(-0.4)	-537.912530	119.3	29.8(24.9)	-2.6(-0.3)
BW4f	-537.768434	118.5	31.0(26.7)	-2.4(0.4)	-537.912391	118.7	29.7(25.4)	-2.6(0.3)
BW5a	-614.253078	138.9	56.1(44.7)	12.0(10.0)	-614.417058	139.2	53.8(42.3)	11.7(9.9)
BW5b	-614.250674	139.7	54.6(42.4)	10.5(7.7)	-614.414520	140.0	52.3(40.0)	10.1(7.5)
BW5c	-614.250494	140.2	54.4(41.7)	10.4(7.1)	-614.414722	140.3	52.4(39.8)	10.2(7.3)
BW5d	-614.246582	138.8	52.0(40.7)	7.9(6.0)	-614.411600	139.2	50.4(38.9)	8.2(6.4)
BW5e	-614.239950	137.6	47.8(37.7)	3.7(3.0)	-614.405097	138.0	46.3(36.0)	4.1(3.5)

[a]Relative energies(ΔE) that is, $\Delta E(BW_5) = [E(Bz^+) + 5 \times E(H_2O)] - E(BW_5)$. [b]Relative energies(ΔE) that is, $\Delta E(BW_5) = [E(BW_4) + E(H_2O)] - E(BW_5)$

***Table* 2.** Absolute energies (E, in hartree), zero-point vibrational energies (ZPVE, in kcal/mol), relative energies (ΔE, in kcal/mol), and relative energies after zero-point vibrational correction (ΔE_0) for BW1a and BW2a at various levels of theory.

Level of theory		Bz^+		H_2O		BW1a			BW2a		
		E	ZPVE	E	ZPVE	E	ZPVE	$\Delta E(\Delta E_0)$	E	ZPVE	$\Delta E^a(\Delta E_0)$
B3LYP	aug-cc-pVDZ	-231.940515	61.0	-76.444643	13.3	-308.399764	75.6	9.2(7.9)	-384.863570	92.5	12.0(8.4)
	aug-cc-pVTZ	-232.000264	61.2	-76.466197	13.3	-308.480520	75.7	8.8(7.6)	-384.965401	92.8	11.7(7.9)
CAM-B3LYP	aug-cc-pVDZ	-231.794196	61.7	-76.416353	13.4	-308.226646	76.5	10.1(8.7)	-384.662003	93.5	11.9(8.3)
	aug-cc-pVTZ	-231.855196	61.8	-76.438067	13.4	-308.308734	76.5	9.7(8.4)	-384.765304	93.6	11.6(7.9)
MP2	aug-cc-pVDZ	-231.192966	61.0	-76.260910	13.4	-307.470924	75.6	10.7(9.4)	-	-	-
	aug-cc-pVTZ	-231.392645	61.2	-76.328992	13.4	-307.737322	75.7	9.8(8.6)	-	-	-
Exp.								14 ± 3[b]			
								9.4[c]			
								8.5 ± 1[d]			

[a]Relative energies (ΔE) that is, $\Delta E(BW_2) = [E(BW_1) + E(H_2O)] - E(BW_2)$. [b]Ref. 18. [c]Ref. 22. [d]Ref. 5.

kcal/mol로 BW1a의 에너지 차이와 유사하게 증가하는 것으로 계산되었다. $C_6H_6^+$-$(H_2O)_4$의 global minimum은 ΔE는 9.8 kcal/mol, ΔE_0는 7.3 kcal/mol로 $C_6H_6^+$-H_2O와 유사하게 계산되었으며, $C_6H_6^+$-$(H_2O)_5$의 경우 ΔE는 11.7 kcal/mol, ΔE_0는 9.9 kcal/mol로 $C_6H_6^+$-$(H_2O)_{2\text{-}3}$의 경우와 유사하게 계산되었다. 이와 같이 $C_6H_6^+$-$(H_2O)_n$ (n = 1 - 5)의 결합 에너지(ΔE_0)는

7.6 - 9.9 kcal/mol로 Scheiner 등에 의한 $C_6H_6^+$-$(H_2O)_n$ (n = 1 - 6)에 대한 순차적 결합에너지(약 8.5 ± 1 kcal/mol)와 매우 잘 일치하는 것으로 나타났다.[5]

Table 2에서는 BW1a의 에너지 값들을 B3LYP, CAM-B3LYP 그리고 MP2에서 그리고 BW2a에 대해서는 B3LYP와 CAM-B3LYP 수준에서 최적화된 결과와 비교하여 나타내었다. CAM-B3LYP의 경우 앞에서 언급하였듯이 B3LYP 경우 보다 약한 결합을 갖는 화합물의 구조를 잘 기술할 수 있는 방법으로 B3LYP의 결과와 비교하였으며 역시 MP2 수준에서 BW1a에 대한 최적화된 분자구조에서의 결합 에너지를 계산하여 비교하였다. 먼저 BW1a의 CAM-B3LYP/aug-cc-pVTZ의 결합에너지는 9.7 kcal/mol, 영점 진동에너지를 보정한 결합에너지(ΔE_0)는 8.4 kcal/mol로 B3LYP에서의 결과보다 0.8 kcal/mol 정도 높게 계산되었다. 한편 MP2 계산 결과도 9.8 kcal/mol, 그리고 영점 진동에너지를 보정한 결합에너지(ΔE_0)는 8.6 kcal/mol로 CAM-B3LYP의 결과와 매우 유사하게 계산되었으며 최근 실험값 8.5 kcal/mol와 매우 잘 일치하는 것으로 나타났다. BW2a의 경우에는 CAM-B3LYP/aug-cc-pVTZ에서 결합에너지가 11.6(7.9) kcal/mol로 B3LYP에서 구한 것과 잘 일치 하는 것을 볼 수 있다. 이점으로 미루어 보아 $BW_{3\text{-}5}$에 대하여 B3LYP/aug-cc-pVTZ 수준에서 계산된 결합에너지들은 신뢰될 수 있는 값들로 사료된다.

결론

$C_6H_6^+$-$(H_2O)_n$ (n = 1 - 5)의 가능한 분자 구조를 B3LYP/aug-cc-pVTZ 수준에서최적화 하였으며, 벤젠 양이온과 물 분자와의 약한 결합은 벤젠고리의 양전하와 극성인 물 분자의 산소(O)가 가지고 있는 쌍극자 모멘트가 서로 결합하여 전하-쌍극자 상호작용을 형성 하는 것으로 확인하였다. 모든 최적화된 구조에서의 진동주파수가 실수로 계산되어 안정한 최저 에너지 구조(global minimum)로 확인되었다. 각 콤플렉스들에 대하여 기저상태를 최적화하여 기하학적 구조를 예측하였고, 가장 안정한 에너지 구조를 결정하였다. $C_6H_6^+$-H_2O의 경우 전하-쌍극자 상호작용의 가능성이 가장 높은 BW1a가 최저에너지 구조로 결정되었고, $C_6H_6^+$-$(H_2O)_n$ (n = 2 - 5)의 경우 벤젠 고리 위에 물 분자들이 클러스터(cluster)를 이루고 있을 때 최저에너지 구조로 결정이 되었고, 물 분자의 개수가 늘어날수록 물과 벤젠 중심과의 거리가 더 짧아지면서 더 강한 결합이 형성되는 것을 알 수 있었다. 또한 이 분자들 사이 구조적 안정성은 전하-쌍극자 상호작용에도 영향을 끼치지만 수소결합의 개수와 세기가 더 큰 영향을 미치는 것을 확인할 수 있다.

최적화된 구조들의 IR 스펙트럼을 예측한 결과 H_2O의 O-H 스트레칭 모드가 red shift된 것을 확인 할 수 있었으며, BW1a의 결합에너지(ΔE_0)는 B3LYP 수준에서 7.6 kcal/mol로 최근의 실험값(8.5 ± 1 kcal/mol)과 비교적 잘 일치하는 것으로 나타났으며, CAM-B3LYP(8.4 kcal/mol) 와 MP2(8.6 kcal/mol)이론수준에서 계산된 값은 실험값과 매우 잘 일치하는 것을 볼 수 있다. 또한 각각의 global minimum에 물 분자 하나가 늘어나면서 결합에너지 차이를 B3LYP로 비교해 본 결과 7.6 - 9.9 kcal/mol 정도의 비슷한 경향성을 띄었으며 Scheiner 등에 의한 $C_6H_6^+$-$(H_2O)_n$ (n = 1 - 6)에 대한 순차적 결합에너지(약 8.5 ± 1 kcal/mol)와 잘 일치하는 것으로 나타났다.[5] 이것으로 구조적 안정성에 영향을 주는 것은 전하-쌍극자 상호작용 보다 수소결합이 더 큰 영향을 끼치는 것을 알 수 있었다.

감사의 글. 본 연구는 2010년도 한남대학교 교내 학술연구비 지원에 의하여 수행되었으며 이에 감사를 드립니다.

REFERENCES

1. Hobza, P.; Zahradnik, R. Intermolecular Complexes: *The role of van der Waals Systems in Physical Chemistry and in the Biodisciplines*; Elsevier, Amesterdam, **1988**.
2. Conway, B. E. *Ionic Hydration in Chemistry and Biophysics*; Elsevier: Amsterdam, New York, **1981**.
3. Kennedy, J. P.; Marechal, E. *Carbocationic Polymerization*; John Wiley& Sons: New York, **1982**.
4. Woon, D. E.; Park, J.-Y. *Astrophys. J.* **2004**, *607*, 342.
5. Ibrahim, Y. M.; Meot-Ner, M.; Alshraeh, E. H.; EI-Shall, M. S.; Scheiner. S. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 7053.
6. Pribble, R. N.; Zwies, T. S. *Science*. **1994**, *265*, 75.
7. Pribble, R. N.; Garrett, A. W.; Haber, K.; Zwier, T. S. *J. Chem. Phys*. **1995**, *103*, 531.
8. Hagemeister, F. C.; Gruenloh, C. J.; Zwier, T. S. *J. Chem. Phys*. **1998**, *239*, 83.
9. Feller, D. *J. Phys. Chem. A*. **1999**, *103*, 7558.
10. Courty, A.; Mons. M.; Dimicoli, I.; Piuzzi. F.; Gaigeot, M.-p.; Brenner, V.; de Pujo, P.; Millie, P. *J. Phys. Chem. A*. **1998**, *102*, 6590.
11. Tachikawa, H.; Igarashi, M. *J. Phys. Chem. A*. **1998**, *102*, 8648.
12. Tachikawa, H.; Igarashi, M.; Ishibashi, T. *Phys. Chem. Chem. Phys*. **2001**, *3*, 3052.
13. Houk, K. N. *J. Phys. Chem. A*. **2004**, *108*, 3756.
14. Luo, Y.; Maeda, S.; Ohno, K. *J. Comput. Chem.* **2008**, *30*, 952.
15. Karthikeyan, S.; Park, M.; Shin, I.; Kim K. S. *J. Phys. Chem. A*. **2008**, *112*, 10120.
16. Min, S. K.; Lee, E. C.; Lee, H. M.; Kim, D. Y.; Kim D. W.; Kim, K. S. *J. Comput. Chem.* **2008**, *29*, 1221.
17. Karthikeyan, S.; Singh, J. N.; Park, M.; Kumar, R.; Kim, K. S. *J. Chem. Phys*. **2008**, *128*, 244304-1.
18. Solca, N.; Dopfer, O. *Chem. Phys. Lett*. **2001**, *347*, 59.
19. Miyazaki, M.; Fujii, A.; Ebata, T.; Mikami, N. *Chem. Phys. Lett*. **2001**, *349*, 431.
20. Miyazaki, M.; Fujii, A.; Ebata, T.; Mikami, N. *Phys. Chem. Chem. Phys*. **2003**, *5*, 1137.

21. Solca, N.; Dopfer, O. *J. Phys. Chem. A*. **2003**, *107*, 4046.
22. Miyazaki, M.; Fujii, A.; Mikami, N. *J. Phys. Chem. A*. **2004**, *108*, 8269.
23. Miyazaki, M.; Fujii, A.; Ebata, T.; Mikami, N. *J. Phys. Chem. A*. **2004**, *108*, 10656.
24. Miyazaki, M.; Fujii, A.; Ebata, T.; Mikami, N. *Chem. Phys. Lett*. **2004**, *399*, 412.
25. Shimizu, M.; Yamashita, E.; Mitani, M. Yoshioka, Y. *Chem. Phys. Lett*. **2006**, *432*, 22.
26. Becke, A. D. *J. Chem. Phys*., **1993**, *98*, 5648.
27. Lee, C.; Yang, W.; Parr, R. G. *Phys. Rev*. **1988**, *B37*, 785.
28. Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Gill, P. M. W.; Johnson, B. G.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Keith, T.; Petersson, G. A.; Montgomery, J. A.; Raghavachari, K.; Al-Laham, M. A.; Zakrzewski, V. G.; Ortiz, J. V.; Foresman, J. B.; Cioslowski, J.; Stefanov, B. B.; Nanayakkara, A.; Challacombe, M.; Peng, C. Y.; Ayala, P. Y.; Chen, W.; Wong, M. W.; Andres, J. L.; Replogle, E. S.; Gomperts, R.; Martin, R. L.; Fox, D. J.; Binkley, J. S.; Defrees, D. J.; Baker, J.; Stewart, J. P.; Head-Gordon, M.; Gonzalez, C.; Pople, J. A. GAUSSIAN 03, Revision A; Gaussian, Inc.: Pittsburgh, PA, **2003**.
29. Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Scuseria, G. E.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Scalmani, G.; Barone, V.; Mennucci, B.; Petersson, G. A.; Nakatsuji, H.; Caricato, M.; Li, X.; Hratchian, H. P.; Izmaylov, A. F.; Bloino, J.; Zheng, G.; Sonnenberg, J. L.; Hada, M.; Ehara, M.; Toyota, K.; Fukuda, R.; Hasegawa, J.; Ishida, M.; Nakajima, T.; Honda, Y.; Kitao, O.; Nakai, H.; Vreven, T.; Montgomery, J. A.; Jr., Peralta, J. E.; Ogliaro, F.; Bearpark, M.; Heyd, J. J.; Brothers, E.; Kudin, K. N.; Staroverov, V. N.; Kobayashi, R.; Normand, J.; Raghavachari, K.; Rendell, A.; Burant, J. C.; Iyengar, S. S.; Tomasi, J.; Cossi, M.; Rega, N.; Millam, J. M.; Klene, M.; Knox, J. E.; 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.; Martin, R. L.; Morokuma, K.; Zakrzewski, V. G.; Voth, G. A.; Salvador, P.; Dannenberg, J. J.; Dapprich, S.; Daniels, A. D.; Farkas, Ö.; Foresman, J. B.; Ortiz, J. V.; Cioslowski, J.; Fox, D. J. *Gaussian 09, Revision A*; Gaussian, Inc., Wallingford CT, **2009**.