

H₂O₃과 물(H₂O) 클러스터들의 분자구조와 열역학적 안정성에 대한 이론적 연구

서현일 · 김종민 · 송희성 · 김승준*
한남대학교 생명나노과학대학 화학과
(접수 2017. 8. 18; 게재확정 2017. 9. 22)

Theoretical Investigation for the Structures and Binding Energies of H₂O₃ and Water (H₂O) Clusters

Hyun-il Seo, Jong-Min Kim, Hui-Sung Song, and Seung-Joon Kim*

Department of Chemistry, HanNam University, Daejeon 34430, Korea. *E-mail: sjkim@hnu.kr
(Received August 18, 2017; Accepted September 22, 2017)

요 약. H₂O₃(H₂O)_n (n=1-5) 클러스터들에 대해서 밀도 범함수 이론(DFT)과 순 이론(*ab initio*) 방법을 cc-pVD(T)Z 바탕집합(basis set)과 함께 사용하여 가능한 여러 구조를 최적화하고 결합에너지와 조화진동수를 계산하였다. H₂O₃ 단량체의 경우 CCSD(T)/cc-pVTZ 이론 수준에서 트랜스(*trans*) 구조가 시스(*cis*) 구조보다 더 안정한 것으로 계산되었다. 클러스터에 대해서는 MP2/cc-pVTZ 수준까지 분자 구조를 최적화하고 열역학적으로 가장 안정한 분자구조를 예측하였다. 클러스터의 결합에너지는 CCSD(T)/MP2 수준에서 영점 진동에너지(ZPVE)와 바탕집합 중첩에러(BSSE)를 모두 보정한 후 n=1일 때 -6.39 kcal/mol 계산 되었으며 이 같은 결과는 H₂O와 H₂O₂의 물 클러스터 보다 더 좋은 수소 주게 즉 산(acid)으로서 작용할 것으로 기대된다. 물 분자 1개 당 평균 결합 에너지는 n=2의 경우 8.25 kcal/mol, n=3일 때 7.22 kcal/mol, n=4의 경우 8.50 kcal/mol 그리고 n=5의 경우 8.16 kcal/mol로 계산되었다.

주제어: 삼산화수소-물, H₂O₃(H₂O)_n 클러스터, 수소 결합, 밀도 범함수 이론

ABSTRACT. The density functional theory(DFT) and *ab initio* calculations have been applied to investigate hydrogen interaction of H₂O₃(H₂O)_n clusters(n=1-5). The structures, IR spectra, and H-bonding energies are calculated at various levels of theory. The *trans*-H₂O₃ monomer is predicted to be thermodynamically more stable than *cis* form at the CCSD(T)/cc-pVTZ level of theory. For clusters, the geometries are optimized at the MP2/cc-pVTZ level of theory. The binding energy of H₂O₃-H₂O cluster is predicted to be -6.39 kcal/mol at the CCSD(T)/MP2/cc-pVTZ level of theory after zero-point vibrational energy (ZPVE) and basis set superposition error (BSSE) correction. This result implies that H₂O₃ is a stronger proton donor(acid) than either H₂O or H₂O₂. The average binding energies per H₂O are predicted to be 8.25 kcal/mol for n=2, 7.22 kcal/mol for n=3, 8.50 kcal/mol for n=4, and 8.16 kcal/mol for n=5.

Key words: Hydrogen polyoxide, H₂O₃(H₂O)_n clusters, Hydrogen bond, DFT

1. 서 론

물과 과산화수소(H₂O₂)는 수소와 산소로 이루어진 물질 중 가장 안정한 물질이지만, hydrogen polyoxide(H₂O_n, n≥3)은 매우 불안정하기 때문에 대기 중에서 라디칼(HO_n·) 반응의 중간 생성물(intermediate)로 보고되어 왔다.¹ Polyoxide 화학종은 산화력이 매우 강하여 산화제나 소독약, 로켓 연료의 추진제, 그리고 폭약의 기폭제 등으로 이용되고 있으며, 대기 중에서 광화학 반응과 화석 연료의 연소 반응에서 나타나는 중간 생성물, 그리고 생체 내 화학반응에서 활성 산소종의 중요성으로 인해 많은 연구가 수행되었다.²⁻⁵

Hydrogen polyoxide 가운데 H₂O₃은 HOOH의 분해 반응에서 중간체로서 Berthelot에 의하여 1880년 처음 제안되었으며,⁶ 1968년 Bielski와 Schwartz는 과염소산(perchloric acid)의 방사선 분해에서 나타나는 UV 흡수스펙트럼에서 H₂O₃의 존재를 확인하고 반감기를 0 °C에서 17초 정도로 보고하였다.⁷ 그러나 2005년에 H₂O₃이 특수한 용매(acetone-d₆) 조건 하에서 상당히 안정하게(t_{1/2}≈16±2 min) 존재할 수 있다는 연구결과가 발표되었으며, 이 후 이러한 용매 조건들에 대한 연구가 활발히 진행되어왔다.⁸

H₂O₃에 대한 실험 및 이론 연구는 2000년 이후 활발하게 진행되고 있으며, 2002년 Engdahl와 Nelander는 아르곤 매

트릭스에 고립된 H_2O_3 의 적외선(IR) 스펙트럼을 통하여 진동주파수를 관찰하였으며,⁹ Xu와 Goddard III는 O_3 과 H_2O_2 의 반응으로부터 고리 형태의 중간체인 HO_2-HO_3 와 H_2O_3 이 형성되는 반응 메커니즘을 이론적인 방법으로 제안하였다.¹⁰ 2003년 Wentworth 등은 항체 측매에 의한 물-산화반응 실험을 통하여 항균작용을 확인하고 이와 같은 항균작용은 H_2O_3 또는 O_3 로부터 HO_3^{\cdot} 라디칼이 생성되며 다시 O_2 와 HO^{\cdot} 라디칼로 분해되기 때문인 것으로 해석함으로써 중간체로서 H_2O_3 의 존재 가능성을 제시하였다.⁴ 같은 해 Wu는 기체상에서 HO_nH , CH_3O_nH , $CH_3O_nCH_3$ ($n=2-4$)들의 최적화된 분자구조에서 ^{17}O NMR 화학적 이동(chemical shift)을 이론적으로 계산하고 용매 상에서의 실험 결과와 비교함으로써 수소결합에 의한 용매 효과(solvent effect)에 대하여 연구하였다.¹¹ 또한 같은 해 Plesničar 등은 디페닐하이드라진과 디메틸하이드라진의 오존과의 반응에서 중간체로서 H_2O_3 이 생성되는 반응과정을 실험과 이론으로 제안하였다.¹² 2004년 Lesko 등은 오존(O_3)이 순수한 물 혹은 H_2O_2 용액 속에서 분해되어 HO_3^{\cdot} 음이온 또는 HO_3^{\cdot} 라디칼이 생성되는 반응메커니즘에 대하여 연구하였으며, 또한 HO 과 HO_2^{\cdot} 라디칼을 통한 H_2O_3 의 생성에 관여할 것이며 반감기는 약 2초 정도로 발표하였다.¹³ 그러나 2004-2005년 Plesničar 등은 H_2O_3 이 특수한 용매(acetone- d_6) 조건 하에서 이보다 훨씬 더 오랜 시간($t_{1/2} \approx 16 \pm 2$ min)동안 안정하게 존재할 수 있다는 연구결과를 발표하였다.^{8,14} 2005년 Suma 등은 회전 스펙트럼 실험을 통해 H_2O_3 의 회전 상수와 분자구조를 구하고 순 이론적 방법으로 계산된 H_2O_3 의 분자구조와 비교하였다.¹⁵ 2006년 Maetzke와 Jensen은 H_2O_2 와 ClO^- 의 반응에서 단일항 산소(1O_2)가 발생하는데 이는 중간체 H_2O_3 로부터 기인한다고 발표하였다.¹⁶ 같은 해 Cremer 등은 acetone- d_6 용매 속에서 $R_3SiOOOH$, $R_3GeOOOH$ 등으로부터 H_2O_3 이 생성되는 과정을 실험과 이론으로 연구하고 그 결과를 발표하였다.¹⁷ 2009년 Denis와 Ornellas는 높은 이론 수준에서 HO_2H , HO_2OH , HO_2OOH , 그리고 HO_2O 의 구조 및 분광학적 성질에 대한 연구결과를 발표하였으며,¹⁸ 또한 2012년 Hollman과 Schaefer는 H_2O_n ($n=2-4$)의 분자구조 및 분광학적 성질을 매우 높은 이론 수준에서 계산하여 실험 결과와 비교하였다.¹⁹ 2015년 Levanov 등은 물을 전기분해하여 얻어진 과산화 라디칼 화합물을 통하여 H_2O_2 , H_2O_3 , H_2O_4 와 같은 hydrogen polyoxide의 생성을 확인하고 H_2O_3 의 표준 생성열을 -32 ± 4 kcal/mol로 예측하였다.²⁰

한편 다양한 용매 속에서 H_2O_3 의 안정성에 관한 연구는 2005년 H_2O_3 이 acetone- d_6 용매 하에서 수소결합으로 인하여 상당한 시간동안 안정하게 존재할 수 있다는 발표 이후 활발하게 이루어져왔는데, $H_2O_3-H_2O$ 의 결합에너지는 MP4//MP2/6-31++G* 이론 수준에서 8.2 kcal/mol로 예측되었다.⁸

2008년 Kovačič 등은 $(H_2O_3)_n$ ($n=2-4$) 클러스터의 구조, 결합에너지 등을 이론적으로 계산하여 H_2O_3 이중합체가 H_2O_2 이중합체보다 더 강한 결합에너지를 나타내며 H_2O_3 이 과산화수소(H_2O_2)보다 더 강한 산성을 나타낼 것으로 예측하였다.²¹ 또한 아세톤이나 에테르(ether) 등 유기용매 속에서의 수소결합이 물속에서 보다 더 강할 것으로 보고하였다. 2011년 Solis-Calero 등은 2개의 H_2O_2 는 아민-인지질(amine-phospholipid) 표면에서 먼저 물(H_2O)과 중간 생성물 H_2O_3 을 생성하며, 다시 2단계로 H_2O_3 은 물(H_2O)과 산소(O_2)로 분해되는 반응경로를 이론적으로 예측하였다.²² H_2O_3 의 반응에너지 장벽은 아민-인지질 표면에서 13.04 kcal/mol, 물속에서 30.72 kcal/mol로 각각 계산되어 아민-인지질 표면에서 반응이 더 잘 일어날 것으로 예측하였다. H_2O_3 의 중간체인 HO_3^{\cdot} 라디칼은 주변의 물(H_2O) 분자와 수소결합으로 인해 열역학적으로 더 안정할 수 있다는 연구가 많이 진행되었으며,^{23,24} 이외에도 $H_2O_3-H_2SO_4$,²⁵ $HO_3(O_2)_n$,²⁶ $O_3(H_2O)_n$,²⁷ $H_2O_2-H_2O$ 이중합체²⁸ 등 다양한 클러스터들에 관한 연구가 수행되어 왔다.

본 연구에서는 $H_2O_3(H_2O)_n$ 클러스터($n=1-5$)에 대하여 다양한 이론 수준에서 분자 구조를 최적화하여 가장 안정한 분자구조를 예측하였으며, 약한 결합 클러스터들에 대한 상호작용이 보완된 CAM-B3LYP 방법과 MP2 그리고 CCSD(T) 방법을 사용하여 가능한 정확한 구조와 결합에너지를 계산하였다. 또한 조화 진동주파수 계산을 통하여 IR 스펙트럼을 예측하고 영점 진동에너지를 보정하였으며, 최적화된 분자구조에서 진동주파수가 모두 양수를 갖는 진정한 최저 에너지(true minimum) 상태인지를 판단하였다. 나아가 바탕집합 증첩오류(BSSE)를 보정하여 정확한 결합에너지를 예측하였다.

계산 방법

본 논문은 밀도 범함수 이론(density functional theory, DFT)의 여러 방법 가운데 가장 일반적으로 사용되는 B3LYP 방법과 순 이론(*ab initio*) 방법 가운데 MP2와 CCSD(T) 방법을 사용하였다. B3LYP²⁹는 Becke, Lee, Yang, Parr 네 사람이 만든 범함수들을 조합하여 교환 상관관계(exchange correlation)를 고려한 함수이다. 또한 약한 결합의 상호작용을 정확히 계산하는데 문제가 되어 왔던 B3LYP 방법을 개선한 CAM-B3LYP 방법을 사용하였으며,³⁰ 또한 MP2 방법으로 최적화된 분자구조에서 CCSD(T) 이론 수준으로 한 점(single point) 에너지 계산을 하여 보다 정확한 결합에너지를 계산하였다. 바탕 집합(basis set)으로는 double zeta(DZ)와 triple zeta(TZ)에서 확장된 Dunning의 표준 바탕집합으로 전자 상관관계 계산(correlated calculation)에 유리한 cc-pVDZ와 cc-pVTZ를

사용하였다.³¹

분자구조는 $\text{H}_2\text{O}_3(\text{H}_2\text{O})_n$ ($n=1-5$) 클러스터의 여러 가능한 구조에 대해 B3LYP/cc-pVDZ 이론수준에서부터 MP2/cc-pVTZ 수준까지 최적화 하고, 결합에너지는 전자 상관관계 효과를 더욱 심도 있게 고려하기 위하여 MP2 수준에서 최적화된 구조에 대하여 CCSD(T) 이론수준에서 한 점 에너지를 계산하여 CCSD(T)/MP2로 표시하였다. 결합에너지는 아래의 식과 같이 클러스터의 절대에너지에서 각 클러스터를 구성하는 단량체들의 절대에너지 합을 빼서 계산하였다.

$$\Delta E = E\{\text{H}_2\text{O}_3(\text{H}_2\text{O})_n\} - \{E(\text{H}_2\text{O}_3) + n \times E(\text{H}_2\text{O})\}$$

진동 주파수(vibrational frequency)는 최적화된 구조에 대하여 MP2 이론수준까지 계산하여 IR 스펙트럼을 예측하고, 영점 진동 에너지를 보정하고, 최적화된 구조가 안정한 최저 에너지 상태를 판단하였다. 보다 정확한 계산을 위하여 MP2와 CCSD(T) 이론수준의 결합에너지 계산에는 바탕집합 중첩에러(BSSE)를 Boys와 Bernardi³²의 방법을 사용하여 보정하였다. 바탕집합 중첩 에러는 일반적으로 약간 과대평가되는 것으로 알려져 있어서 본 연구에서는 50%만 보정하였다.³³ 본 연구에 사용된 모든 계산은 Gaussian 09³⁴ 프로그램을 사용하였으며, Linux 시스템의 PC 클러스터에서 계산되었다.

결과 및 고찰

분자 구조

H_2O_3 : 단량체의 경우 가능한 분자구조를 다양한 이론 수준에서 최적화하였으며 그 가운데 가장 높은 이론 수준인 CCSD(T)/cc-pVTZ에서 최적화한 결과를 Fig. 1에 나타내었으며 물 분자와 클러스터를 이론 구조들과 비교하기 위하여 MP2/cc-pVTZ 이론 수준의 결과를 괄호 속에 나타내었다. H_2O_3 의 경우 시스(cis)와 트랜스(trans) 두 가지 구조가 안정한 구조(true minimum structure)로 최적화 되었는데 그

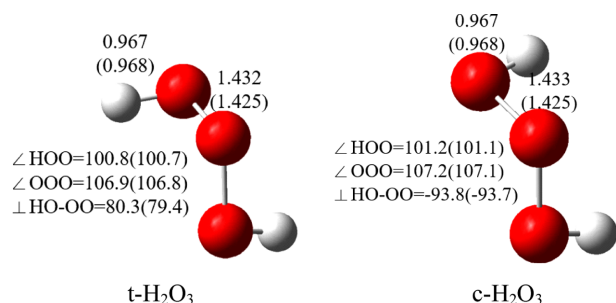


Figure 1. Optimized structures of H_2O_3 monomers at the CCSD(T)/cc-pVTZ (MP2/cc-pVTZ) level of theory. Bond lengths are in Å and bond angles are in degrees.

가운데 이미 알려진 것처럼 트랜스 구조가 더 에너지가 낮아 안정한 것으로 예측되었다. 트랜스 H_2O_3 에서 O-H와 O-O의 결합길이는 CCSD(T)/cc-pVTZ 이론수준에서 각각 0.967 Å, 1.432 Å로 계산되어 실험 결과인 0.963 Å 및 1.428 Å과 매우 잘 일치하는 것으로 나타났으며,¹⁵ Schaefer 연구진의 0.967 Å, 1.425 Å 경우와 비교하면 O-O 결합 길이에에서만 다소 길게 계산되었다.¹⁹ 결합각 $\angle\text{HOO}$ 와 $\angle\text{OOO}$ 는 각각 100.8°과 106.9°로 계산되어 실험값인 101.1°과 107.0°, 그리고 이론 계산값인 101.3°과 107.0°과도 잘 일치하는 것으로 나타났으며, 이면각(HO-OO)은 80.3°로 계산되어 실험값 81.8°과 이론값 81.5°와 비교적 잘 일치하였다.

$\text{H}_2\text{O}_3(\text{H}_2\text{O})_n$ ($n=1-5$): 클러스터들에 대하여는 MP2/cc-pVTZ 수준에서 가능한 구조를 최적화하여 그 가운데 가장 안정한 구조들을 Fig. 2-6에 각각 나타내었다.

$\text{H}_2\text{O}_3(\text{H}_2\text{O})$: 먼저 $n=1$ 즉 H_2O_3 에 하나의 물 분자가 결합

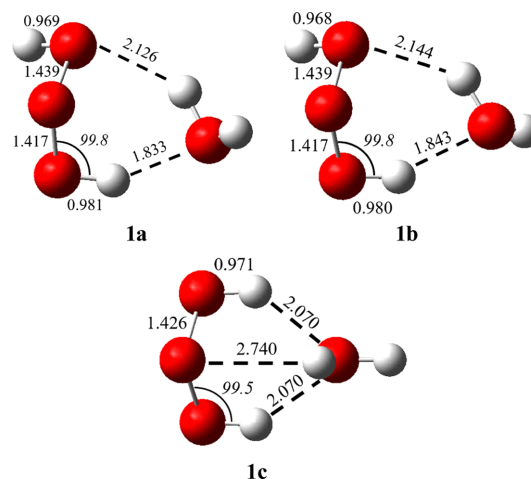


Figure 2. Optimized structures of $\text{H}_2\text{O}_3\text{-H}_2\text{O}$ at the MP2/cc-pVTZ level of theory. Bond lengths are in Å.

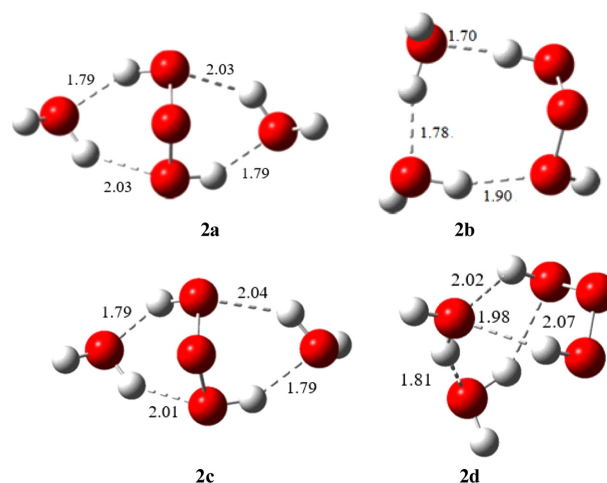


Figure 3. Optimized structures of $\text{H}_2\text{O}_3(\text{H}_2\text{O})_2$ at the MP2/cc-pVTZ level of theory. Bond lengths are in Å.

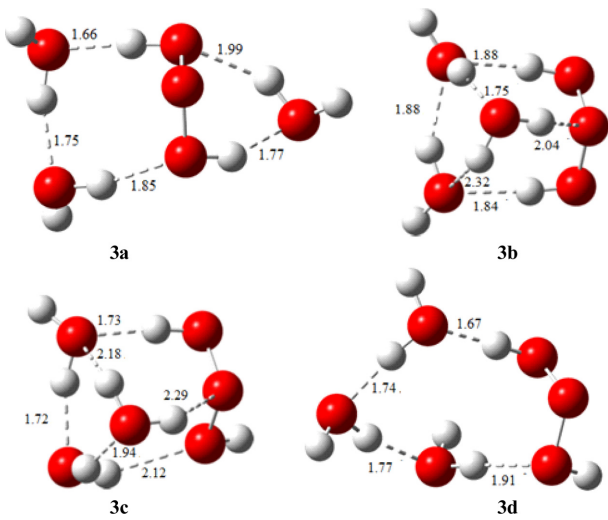


Figure 4. Optimized structures of $\text{H}_2\text{O}_3(\text{H}_2\text{O})_3$ at the MP2/cc-pVTZ level of theory. Bond lengths are in Å.

할 때 가장 안정한 구조는 트랜스 형태의 H_2O_3 에 두 개의 수소결합(1.833, 2.116 Å)을 갖는 **1a** 구조가 가장 안정한 에너지 상태로 계산되었다. 이는 $\text{HO}_3\text{-H}_2\text{O}$ 클러스터의 가장 안정한 구조와 매우 유사한 형태를 나타내며,²⁴ 강한 수소결합을 나타내는 부분에서 H_2O_3 은 수소 주개(H-donor)로 그리고 약한 수소결합을 하는 부분에서는 수소 받게(H-

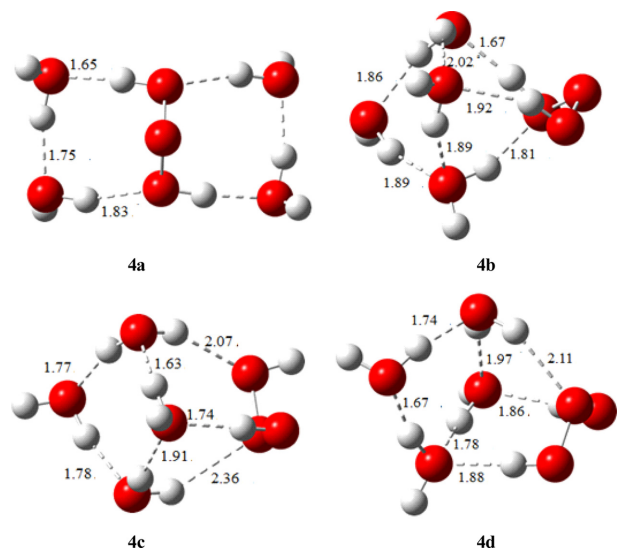


Figure 5. Optimized structures of $\text{H}_2\text{O}_3(\text{H}_2\text{O})_4$ at the MP2/cc-pVTZ level of theory. Bond lengths are in Å.

acceptor) 역할을 하며 6각형 고리구조를 형성한다. 강한 수소결합을 나타내는 H_2O_3 의 O-H 결합 길이(0.981 Å)는 수소 결합의 영향으로 단량체에 비하여 0.013 Å 정도 길게 그리고 연결되어 있는 O-O 결합길이는 1.417 Å으로 단량체보다 0.008 Å 짧게 계산되었다. 반면 수소 받게(H-acceptor)

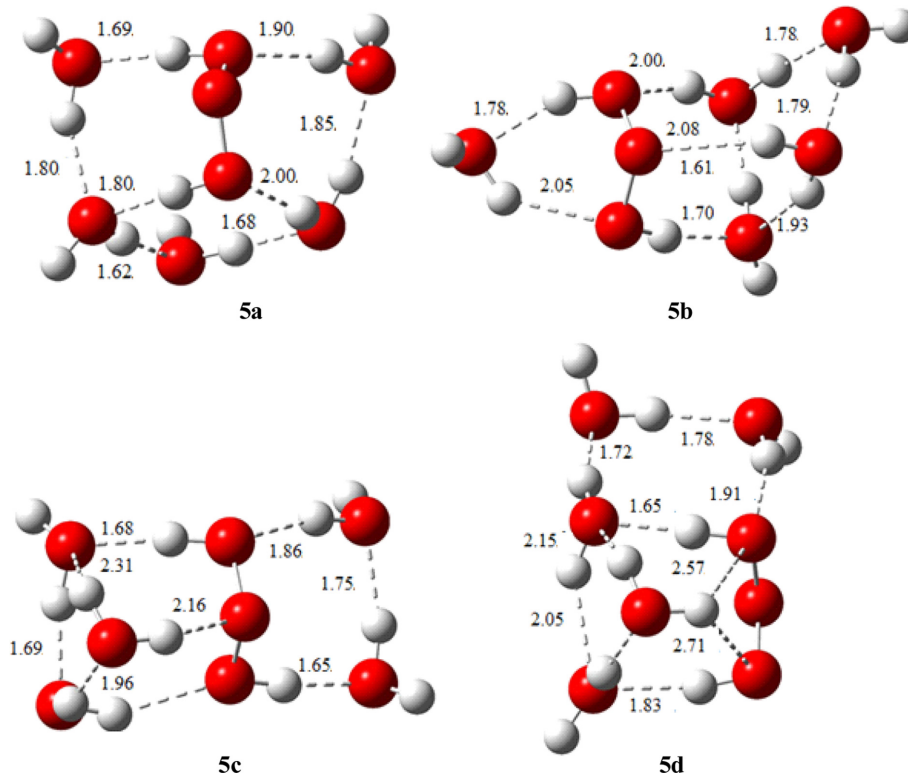


Figure 6. Optimized structures of $\text{H}_2\text{O}_3(\text{H}_2\text{O})_5$ at the MP2/cc-pVTZ level of theory. Bond lengths are in Å.

역할을 하는 약한 수소결합을 나타내는 부분의 O-H 결합 길이(0.969 Å)는 크게 영향을 받지 않았으나 O-O 결합 길이는 1.439 Å으로 0.014 Å 정도 길게 나타났다. 두 번째로 안정한 **1b** 구조의 경우는 **1a**와 매우 유사한 구조적 특징을 나타내고 있으나 다만 수소결합 길이에서만 1.843 Å과 2.144 Å으로 **1a** 보다 다소 약한 수소결합을 할 것으로 예측되었다. **1c** 구조는 *cis*-H₂O₃에 대칭의 수소결합을 2개 가지고 있으며, 수소 결합 길이는 2.07 Å으로 비교적 약한 수소결합을 하고 있어 수소결합에 의한 단량체의 구조 변화는 미미한 것으로 나타났다.

H₂O₃(H₂O)₂: 클러스터의 경우 *trans*-H₂O₃에 2개의 물 분자가 양쪽으로 결합되어 있으며 네 개의 수소결합을 갖는 **2a** 구조가 가장 안정한 에너지 상태로 계산되었다. 수소결합 길이는 각각 1.79, 2.03 Å으로 대칭적인 구조를 나타내었으며 n=1에서의 수소결합에 비하여 짧은 것으로 계산되었으며, 상대적으로 강한 결합 에너지를 가질 것으로 예측되었다. 이와 같은 경향은 2개의 물 분자가 한쪽으로 몰려있는 HO₃(H₂O)₂ 또는 O₃(H₂O)₂ 클러스터의 경우와는 다른 양상을 나타내는데 이는 H₂O₃의 경우 강한 수소결합을 나타내는 수소 주계 역할을 할 수 있는 부분이 두 군데로서 이곳에 물 분자가 결합되어 결국 4개의 수소결합을 통하여 강하게 결합할 수 있기 때문인 것으로 해석된다. **2b** 구조의 경우는 2개의 물 분자가 한 쪽에 몰려 있으며 팔각 링(Ring) 형태를 갖는 구조로서 3개의 수소 결합 길이는 각각 1.70, 1.78, 1.90 Å으로 계산되어 역시 상당히 강한 수소결합을 나타낼 것으로 예상된다. **2c**는 **2a** 구조와 유사하지만 대칭이 깨진 형태를 나타내며 결합에너지도 **2a**와 크게 다르지 않을 것으로 예측된다. **2d**는 **2b** 구조와 유사하지만 *cis*-H₂O₃에 2개의 물 분자가 한 쪽에 몰려 있는 구조로서 약간 긴 수소결합 길이(1.81, 1.98, 2.02, 2.07 Å)를 나타내며 그 결과 상대적으로 약한 수소결합을 나타낼 것으로 예측된다.

H₂O₃(H₂O)₃: 클러스터의 경우에는 *trans*-H₂O₃에 2개의 물 분자가 한쪽에 그리고 하나의 물 분자는 반대편에 결합되어 있는 **3a** 구조가 가장 안정할 것으로 예측되었다. 5개의 수소결합(1.66, 1.75, 1.77, 1.85, 1.99 Å)을 나타내며 평균 1.804 Å으로서 가장 강한 수소 결합의 길이가 n=2에서의 수소결합 길이 보다 짧아져 더 강한 수소결합을 나타낼 것으로 예측된다. **3b-3d** 구조의 경우는 3개의 물 분자가 한 쪽에 모두 몰려있는 구조를 나타내었는데, **3b** 구조는 *cis*-H₂O₃에 3개의 물 분자가 결합되어 있으며 수소결합 길이는 1.75–2.32 Å으로 비교적 약한 수소결합 6개로 결합되었다. **3c** 구조는 **3b**와 유사하지만 *trans*-H₂O₃에 3개의 물 분자가 결합되어 있으며 수소결합 길이는 1.72–2.29 Å으로 역시 비교적 약한 수소결합 6개로 결합되어 있는 것으로 계산되었다. 고리(cyclic) 형태를 이루는 **3d** 구조는 4개의

상대적으로 강한 수소결합(1.67–1.91 Å)으로 결합되었으나 **3b**, **3c** 보다 더 적은 수의 수소결합을 가짐으로 결과적으로는 더 낮은 에너지 상태를 나타내었다.

H₂O₃(H₂O)₄: 클러스터의 경우 가장 안정한 구조인 **4a** 구조는 (H₂O)₆의 book 형태와 유사한 구조로 계산되었으며 나머지 구조들은 cage 형태와 유사한 구조를 갖는 것으로 나타났다.³⁵ **4a** 구조는 n=3에서의 결과와 유사하게 2개의 물 분자가 양쪽에 결합되어 3개의 수소결합이 C₂ 대칭을 나타내고 있는 구조이다. 수소결합의 길이는 각각 2개씩의 1.65, 1.75, 1.83 Å으로 계산되어 평균 1.743 Å으로 n=3에서의 수소결합 길이보다 짧으며 결과적으로 강한 결합 에너지를 가질 것으로 예상된다. 다음으로 안정한 **4b** 구조의 경우 *cis*-H₂O₃에 4개의 물 분자가 한쪽으로 몰려서 결합되어 있으며 7개의 수소결합 길이는 1.67–2.02 Å으로 하나의 수소결합 당 평균적으로 1.866 Å 정도의 길이를 나타내어 **4a** 구조에 비해 약한 수소결합을 하고 있는 것으로 보인다. **4c** 구조는 **4b** 구조와 유사하지만 *cis* 대신 *trans*-H₂O₃에 4개의 물 분자가 한쪽에 결합되어 있으며 수소결합 길이는 1.63–2.36 Å(평균 1.894 Å)으로 상대적으로 약한 결합을 나타낼 것으로 예측된다. **4d** 구조는 **4b** 구조와 유사하게 *cis*-H₂O₃에 4개의 물 분자가 한쪽으로 결합되어 있으며 7개의 수소결합 길이는 1.67–2.11 Å으로 평균 1.859 Å 정도로 계산되어 비록 절대에너지는 낮지만 결합에너지는 상당히 높을 것으로 예측된다.

H₂O₃(H₂O)₅: 클러스터의 가장 안정한 **5a** 구조는 *cis*-H₂O₃에 5개의 물 분자가 둘러싸인 형태로 **4a** 구조와 유사하지만 물분자간의 상대적으로 더 강한 수소결합으로 나타났다. 8개의 수소결합 길이는 1.62–2.00 Å으로 수소결합 당 평균 길이는 1.793 Å으로 계산되었다. 이에 비해 **5b** 구조는 *trans*-H₂O₃에 4개의 물 분자가 한쪽에 그리고 반대편에 1개의 물 분자가 결합되어 있으며 9개의 수소결합 길이는 1.61–2.08 Å으로 수소결합 당 평균 길이는 1.858 Å으로 계산되었다. **5c**는 *trans*-H₂O₃에 3개의 물 분자가 한쪽에 그리고 반대편에 2개의 물 분자가 결합되어 있으며 8개의 수소결합 길이는 1.65–2.31 Å으로 수소결합 당 평균 길이는 1.883 Å으로 계산되어 상대적으로 약한 수소결합을 나타낼 것으로 예측되었다. **5d** 구조는 *cis*-H₂O₃에 물 분자 4개가 book 형태로 나타내고 H₂O₃ 위에 물 분자 1개가 결합 하고 있으며 9개의 수소결합 길이는 1.65–2.71 Å으로 수소결합 당 평균 길이는 2.041 Å으로 계산되어 상대적으로 약한 결합 에너지를 나타낼 것으로 예측된다.

결합에너지

Table 1에는 H₂O₃ 단량체와 H₂O₃(H₂O)_n (n=1-5) 클러스터에 대하여 cc-pVDZ, cc-pVTZ의 바탕 집합 그리고 B3LYP, CAM-

Table 1. The absolute energies (E, in hartree) of H₂O₃-(H₂O)_n clusters (n=1-5) at various levels of theory

	B3LYP			CAM-B3LYP			MP2			CCSD(T)/MP2			CCSD(T) ^a		
	cc-pVDZ		cc-pVTZ	cc-pVDZ		cc-pVTZ	cc-pVDZ		cc-pVTZ	cc-pVDZ		cc-pVTZ	cc-pVDZ		cc-pVTZ
	E	E	E	E	E	E	E	E	E	E	E	E	E	E	E
H ₂ O	-76.420627	-76.459840	-76.391965	-76.431613	-76.228667	-76.318658	-76.241301	-76.332216	-76.241305	-76.332216	-76.241305	-76.332216	-76.241305	-76.332216	-76.332216
t-H ₂ O ₃	-226.702555	-226.785432	-226.628521	-226.712782	-226.133800	-226.368933	-226.167111	-226.406339	-226.167259	-226.406339	-226.167259	-226.406339	-226.167259	-226.406339	-226.406339
c-H ₂ O ₃	-226.698011	-226.781370	-226.623727	-226.708505	-226.128851	-226.364603	-226.162481	-226.402255	-226.162634	-226.402255	-226.162634	-226.402255	-226.162634	-226.402255	-226.402255
H ₂ O ₃ -H ₂ O															
<i>trans</i> 1a	-303.145599	-303.260500	-303.045503	-303.161873	-302.383271	-302.704028	-302.428459	-302.754596	-302.428459	-302.754596	-302.428459	-302.754596	-302.428459	-302.754596	-302.754596
<i>trans</i> 1b	-303.144170	-303.259457	-303.043951	-303.160738	-302.381803	-302.702945	-302.427033	-302.753514	-302.427033	-302.753514	-302.427033	-302.753514	-302.427033	-302.753514	-302.753514
<i>cis</i> 1c	-303.139666	-303.255876	-303.039616	-303.157186	-302.377835	-302.699630	-302.423249	-302.750404	-302.423249	-302.750404	-302.423249	-302.750404	-302.423249	-302.750404	-302.750404
H ₂ O ₃ -(H ₂ O) ₂															
<i>trans</i> 2a	-379.591354	-379.737684	-379.465581	-379.613415	-378.635454	-379.041604	-378.692216	-379.105119	-378.692216	-379.105119	-378.692216	-379.105119	-378.692216	-379.105119	-379.105119
<i>trans</i> 2b	-379.591215	-379.739462	-379.464342	-379.614442	-378.633971	-379.041409	-378.690778	-379.104911	-378.690778	-379.104911	-378.690778	-379.104911	-378.690778	-379.104911	-379.104911
<i>trans</i> 2c	-379.590068	-379.736685	-379.464191	-379.612350	-378.634050	-379.040569	-378.690854	-379.104090	-378.690854	-379.104090	-378.690854	-379.104090	-378.690854	-379.104090	-379.104090
<i>cis</i> 2d	-379.589876	-379.735897	-379.464244	-379.611569	-378.633375	-379.039499	-378.690423	-379.103314	-378.690423	-379.103314	-378.690423	-379.103314	-378.690423	-379.103314	-379.103314
H ₂ O ₃ -(H ₂ O) ₃															
<i>trans</i> 3a	-456.037775	-456.217553	-455.885474	-456.067049	-454.887125	-455.380021	-454.955286	-455.456323	-454.955286	-455.456323	-454.955286	-455.456323	-454.955286	-455.456323	-455.456323
<i>cis</i> 3b	-456.035619	-456.214381	-455.883908	-456.064113	-454.884391	-455.376998	-454.953059	-455.453872	-454.953059	-455.453872	-454.953059	-455.453872	-454.953059	-455.453872	-455.453872
<i>trans</i> 3c	-456.036205	-456.214555	-455.884049	-456.063927	-454.885160	-455.376899	-454.953816	-455.453713	-454.953816	-455.453713	-454.953816	-455.453713	-454.953816	-455.453713	-455.453713
<i>trans</i> 3d	-456.032784	-456.215978	-455.879140	-456.064398	-454.881518	-455.376335	-454.950051	-455.452832	-454.950051	-455.452832	-454.950051	-455.452832	-454.950051	-455.452832	-455.452832
H ₂ O ₃ -(H ₂ O) ₄															
<i>trans</i> 4a	-532.483924	-532.697460	-532.305266	-532.520815	-531.138782	-531.718605	-531.218296	-531.807688	-531.218296	-531.807688	-531.218296	-531.807688	-531.218296	-531.807688	-531.807688
<i>cis</i> 4b	-532.481813	-532.692473	-532.303703	-532.517896	-531.137004	-531.716912	-531.217457	-531.806616	-531.217457	-531.806616	-531.217457	-531.806616	-531.217457	-531.806616	-531.806616
<i>trans</i> 4c	-532.483574	-532.695543	-532.304992	-532.518805	-531.138082	-531.716881	-531.218165	-531.806451	-531.218165	-531.806451	-531.218165	-531.806451	-531.218165	-531.806451	-531.806451
<i>cis</i> 4d	-532.483234	-532.695127	-532.304733	-532.518380	-531.137793	-531.715584	-531.218062	-531.805166	-531.218062	-531.805166	-531.218062	-531.805166	-531.218062	-531.805166	-531.805166
H ₂ O ₃ -(H ₂ O) ₅															
<i>cis</i> 5a	-608.929171	-609.174110	-608.725112	-608.971281	-607.389620	-608.054563	-607.481160	-608.156895	-607.481160	-608.156895	-607.481160	-608.156895	-607.481160	-608.156895	-608.156895
<i>trans</i> 5b	-608.928902	-609.172404	-608.724764	-608.970106	-607.390093	-608.054358	-607.481719	-608.156875	-607.481719	-608.156875	-607.481719	-608.156875	-607.481719	-608.156875	-608.156875
<i>cis</i> 5c	-608.905977	-609.174544	-608.700344	-608.971953	-607.389430	-608.053089	-607.481413	-608.155838	-607.481413	-608.155838	-607.481413	-608.155838	-607.481413	-608.155838	-608.155838
<i>trans</i> 5d	-608.927965	-609.171441	-608.723836	-608.969069	-607.389063	-608.053112	-607.480663	-608.155649	-607.480663	-608.155649	-607.480663	-608.155649	-607.480663	-608.155649	-608.155649

^aAbsolute energies at the structures fully optimized using the CCSD(T) method with the corresponding basis set

Table 2. The relative energies (ΔE , in kcal/mol) of $\text{H}_2\text{O}_3\text{-(H}_2\text{O)}_n$ clusters ($n=1\sim 5$) at various levels of theory. ΔE_0 is relative energy including zero-point vibrational energy (ZPVE) correction. $(\Delta E_0)^{\text{CP}}$ is relative energy including 50%-BSSE correction

	B3LYP			CAM-B3LYP			MP2			CCSD(T)/MP2			
	cc-pVDZ	cc-pVTZ	cc-pVDZ	cc-pVTZ	cc-pVDZ	cc-pVTZ	cc-pVDZ	cc-pVTZ	cc-pVDZ	cc-pVTZ	cc-pVDZ	cc-pVTZ	
	$\Delta E(\Delta E_0)$	$\Delta E(\Delta E_0)$	$\Delta E(\Delta E_0)$	$\Delta E(\Delta E_0)$	$\Delta E(\Delta E_0)$	$\Delta E(\Delta E_0)$	$\Delta E(\Delta E_0)$	$\Delta E(\Delta E_0)$	$\Delta E(\Delta E_0)$	$\Delta E(\Delta E_0)$	$\Delta E(\Delta E_0)^{\text{CP}}$	$\Delta E(\Delta E_0)^{\text{CP}}$	
$\text{H}_2\text{O}_3\text{-H}_2\text{O}$	<i>trans</i> 1a	-14.07(-11.24)	-9.56(-7.13)	-15.70(-12.76)	-10.97(-8.43)	-13.06(-10.32)	-6.89	-10.31(-7.83)	-6.43	-12.58(9.84)	-6.45	-10.07(-7.58)	-6.21
	<i>trans</i> 1b	-13.17(-10.47)	-8.90(-6.61)	-14.72(-11.92)	-10.26(-7.87)	-12.13(-9.54)	-6.44	-9.63(-7.28)	-6.02	-11.68(-9.09)	-6.01	-9.39(-7.03)	-5.79
	<i>cis</i> 1c	-13.20(-10.59)	-9.20(-6.92)	-15.01(-12.19)	-10.71(-8.25)	-12.75(-10.08)	-7.25	-10.27(-7.86)	-6.64	-12.21(-9.57)	-6.79	-10.00(-7.58)	-6.39
$\text{H}_2\text{O}_3\text{-(H}_2\text{O)}_2$	<i>trans</i> 2a	-29.84(-23.97)	-20.44(-15.22)	-33.34(-27.29)	-23.47(-18.05)	-27.81(-22.07)	-14.92	-22.19(-16.94)	-14.01	-26.67(-20.93)	-13.85	-21.55(-16.30)	-13.44
	<i>trans</i> 2b	-29.75(-24.37)	-21.56(-16.56)	-32.56(27.11)	-24.12(-19.02)	-26.88(21.46)	-15.02	-22.06(-17.06)	-14.32	-25.77(-20.34)	-14.00	-21.42(-16.42)	-13.77
	<i>trans</i> 2c	-29.03(-23.21)	-19.81(-14.70)	-32.47(-26.47)	-22.81(-17.50)	-26.93(-21.28)	-14.40	-21.54(-16.37)	-13.56	-25.82(-20.16)	-13.34	-20.91(-15.74)	-12.98
	<i>cis</i> 2d	-31.76(-25.67)	-21.87(-16.54)	-35.51(-29.17)	-25.00(-19.46)	-29.61(-23.66)	-16.06	-23.58(-18.19)	-15.15	-28.45(-22.50)	-15.03	-22.98(-17.60)	-14.64
$\text{H}_2\text{O}_3\text{-(H}_2\text{O)}_3$	<i>trans</i> 3a	-46.02(-37.73)	-33.01(-25.27)	-50.86(-42.40)	-37.29(-29.37)	-42.25(-33.89)	-23.80	-34.59(-26.81)	-22.53	-40.32(-31.97)	-22.01	-33.47(-25.70)	-21.53
	<i>cis</i> 3b	-47.52(-38.46)	-33.57(-25.40)	-52.89(-43.55)	-38.13(-29.71)	-43.64(-34.72)	-24.05	-35.41(-27.24)	-22.60	-41.83(-32.92)	-22.46	-34.49(-26.33)	-21.86
	<i>trans</i> 3c	-45.04(-36.49)	-31.13(-23.51)	-49.97(-41.18)	-35.33(-27.44)	-41.01(-32.67)	-22.02	-32.63(-25.04)	-20.40	-39.40(-31.05)	-20.62	-31.83(-24.24)	-19.80
	<i>trans</i> 3d	-42.89(-35.32)	-32.02(-24.81)	-46.89(-39.23)	-35.63(-28.33)	-38.73(-30.90)	-22.32	-32.27(-25.03)	-21.24	-37.04(-29.21)	-20.76	-31.28(-24.04)	-20.39
$\text{H}_2\text{O}_3\text{-(H}_2\text{O)}_4$	<i>trans</i> 4a	-62.04(-51.49)	-45.60(-35.49)	-68.33(-57.64)	-51.19(-40.89)	-56.67(-45.90)	-33.10	-47.09(-36.98)	-31.40	-53.94(-43.17)	-30.57	-45.49(-35.38)	-29.98
	<i>cis</i> 4b	-63.56(-51.86)	-45.02(-34.45)	-70.35(-58.29)	-52.05(-40.95)	-58.66(-47.18)	-32.53	-48.74(-37.89)	-31.51	-56.32(-44.84)	-30.45	-47.38(-36.52)	-30.36
	<i>trans</i> 4c	-61.82(-50.70)	-44.40(-33.98)	-68.15(-56.84)	-49.93(-39.30)	-56.24(-45.01)	-31.42	-46.01(-35.61)	-29.59	-53.86(-42.63)	-29.30	-44.71(-34.31)	-28.53
	<i>cis</i> 4d	-61.60(-50.42)	-44.14(-33.70)	-67.99(-56.51)	-49.67(-39.08)	-56.05(-44.82)	-30.30	-45.19(-34.93)	-28.82	-55.97(-44.26)	-30.98	-46.88(-36.07)	-30.26
$\text{H}_2\text{O}_3\text{-(H}_2\text{O)}_5$	<i>cis</i> 5a	-80.34(-66.22)	-58.70(-45.69)	-88.83(-74.33)	-65.71(-52.46)	-73.69(-59.36)	-41.76	-60.66(-47.59)	-40.20	-70.38(-56.04)	-38.77	-58.71(-45.64)	-38.52
	<i>trans</i> 5b	-77.32(-63.44)	-55.08(-42.13)	-85.60(-71.42)	-62.29(-49.01)	-70.88(-56.88)	-39.64	-57.82(-44.82)	-37.30	-67.82(-53.82)	-36.88	-56.13(-43.14)	-35.89
	<i>cis</i> 5c	-65.78(-52.70)	-58.97(-45.77)	-73.29(-59.73)	-66.13(-52.72)	-73.57(-59.21)	-40.98	-59.74(-46.47)	-38.72	-70.54(-56.20)	-38.30	-58.05(-44.97)	-37.52
	<i>trans</i> 5d	-76.73(-63.02)	-54.48(-41.77)	-85.02(-71.00)	-61.64(-48.61)	-70.24(-56.52)	-39.25	-57.04(-44.37)	-36.87	-67.16(-53.44)	-36.49	-55.36(-42.70)	-35.47

^a MP2 frequencies are used for the ZPVE correction of CCSD(T)/MP2.

B3LYP, MP2, CCSD(T) 등의 이론 방법을 사용하여 최적화된 분자구조에서의 절대에너지(E)를 그리고 Table 2에는 결합에너지(ΔE)와 영점 진동에너지(ZPVE)를 보정한 결합에너지(ΔE_0) 그리고 바탕집합 중첩에러(BSSE)를 50%까지 보정한 결합에너지(ΔE_0)^{CP}를 나타내었다. H₂O₃ 단량체에 대해서는 CCSD(T) 이론 수준에서 분자구조를 최적화하였는데 ZPVE와 BSSE를 보정한 후 CCSD(T)/cc-pVTZ 이론 수준에서 트랜스(trans) 구조가 시스(cis) 구조 보다 2.565 kcal/mol 안정한 것으로 예측되었다. 또한 H₂O₃(H₂O)_n (n=1-5) 클러스터에 대한 결합에너지를 보다 정확하게 계산하고자 MP2 이론수준에서 최적화된 구조에 대해서는 CCSD(T) 이론수준에서 한 점 에너지를 추가로 계산하였으며 이는 관행적으로 CCSD(T)/cc-pVD(T)Z//MP2/cc-pVD(T)Z 등으로 표시하지만 너무 복잡하여 Table에서는 이를 간단히 CCSD(T)/MP2로 표시하였다. 이 이론 수준에서 시스와 트랜스 H₂O₃ 단량체에 대한 에너지 차이를 CCSD(T)/cc-pVTZ 결과와 비교하면 단지 0.002 kcal/mol 정도로서 거의 차이가 없음을 보여주었다. 따라서 H₂O₃(H₂O)_n (n=1-5) 클러스터에 대한 결합에너지는 CCSD(T)/MP2 이론 수준에서 계산하였다.

결합에너지는 아래의 식과 같이 클러스터의 절대에너지와 구성하는 단량체의 절대에너지 합의 차이로 계산하였다.

$$\Delta E = E\{H_2O_3(H_2O)_n\} - \{E(H_2O_3) + n \times E(H_2O)\}$$

H₂O₃-H₂O의 경우 가장 높은 이론 수준인 CCSD(T)/MP2에서 **1a** 구조가 절대에너지 면에서는 가장 안정하지만 결합에너지는 **1c** 구조가 오히려 더 크게 계산되었는데 이는 cis-H₂O₃ 단량체가 클러스터를 형성할 때는 더 유리한 것으로 해석할 수 있겠다. **1c**에 대한 결합에너지는 CCSD(T)/MP2 (cc-pVTZ) 이론 수준에서 영점 진동에너지와 바탕집합 중첩에러를 보정한 후 -6.39 kcal/mol로 계산되었다. 같거나 비슷한 이론 수준에서 H₂O-H₂O에 대한 -3.00³⁶ kcal/mol 그리고 H₂O₂-H₂O에 대한 -4.85³⁶, -4.06³⁷ kcal/mol 등과 비교할 때 보다 강한 결합에너지를 나타내며 이는 H₂O₃이 H₂O나 H₂O₂보다 더 좋은 수소 주개(H donor) 즉 산(acid)으로서 역할을 함으로서 더 강한 수소결합을 형성할 수 있기 때문으로 해석된다. 또한 이러한 결과는 H₂O_n (n=2,3)이 H₂O_{n-1} 보다 더 좋은 수소 주개라는 Martins-Costa 등의 연구결과와도 잘 일치하는 것으로 나타났다.³⁸

H₂O₃(H₂O)₂에서 또한 가장 안정한 **2a** 보다 trans 단량체에 대해서는 **2b** 그리고 cis 단량체에 대해서는 **2d** 에서 더 강한 결합에너지를 나타내었으며 **2a-2d**에 대한 결합에너지의 차이는 1 kcal/mol 내외로서 그리 크지 않은 것으로 나타났다. **2b**의 결합에너지는 CCSD(T)/cc-pVTZ 이론 수준에서 영점 진동에너지와 바탕집합 중첩에러를 보정한 후 -13.77 kcal/

mol로 계산되었으며 이는 H₂O₃-H₂O 보다 절대값으로 8.25 kcal/mol 증가하여 물 분자 하나가 더 결합되면서 수소 결합력이 더 강하여졌음을 의미한다. **2d** 구조의 경우 결합에너지가 가장 크게 계산되었는데 이는 역시 클러스터를 형성할 때 cis-H₂O₃ 단량체가 더 유리하다는 것을 나타낸다. H₂O₃(H₂O)₃에서 역시 가장 안정한 **3a** 보다 **3b**에서 더 강한 결합에너지를 나타내었으며 CCSD(T)/cc-pVTZ 이론 수준에서 영점 진동에너지와 바탕집합 중첩에러를 보정한 후 -21.86 kcal/mol로 H₂O₃(H₂O)₂ 보다 7.22 kcal/mol 증가하여 물 분자가 증가하면서 수소 결합력이 더 강하여짐을 나타내고 있다. H₂O₃(H₂O)₄의 경우 역시 가장 안정한 **4a** 보다 **4b**에서 더 강한 결합에너지를 나타내었으며 CCSD(T)/cc-pVTZ 이론 수준에서 영점 진동에너지와 바탕집합 중첩에러를 보정한 후 -30.36 kcal/mol로 계산되어 n=3에서 보다 8.50 kcal/mol 증가했으며, n=5의 경우에는 가장 안정한 **4a** 에서 가장 강한 결합에너지를 나타내었으며 같은 이론 수준에서 -38.52 kcal/mol로 계산되어 n=4에서 보다 8.16 kcal/mol 증가하였다.

결과적으로 물 분자 하나 당 결합에너지는 H₂O(H₂O)_n과 H₂O₂(H₂O)_n의 경우에는³⁷ n=1일 때의 결합에너지가 가장 크게 계산된 반면 H₂O₃(H₂O)_n의 경우에는 n=3일 경우 가장 크게 계산되었으며 평균 결합에너지 또한 H₂O₃(H₂O)_n에서 더 크게 계산되어 H₂O₃은 더 좋은 수소 주개 즉 산(acid)으로 작용하는 것을 확인할 수 있다. 또한 특징적인 것은 n=1-5의 모든 클러스터에서 cis-H₂O₃ 단량체에 결합된 구조 즉 **1d**, **2d**, **3b**, **4b**, **5a**의 결합에너지가 가장 크게 계산되어 시스 형태의 단량체가 클러스터의 수소 결합에는 더 유리하다는 것을 나타내었다.

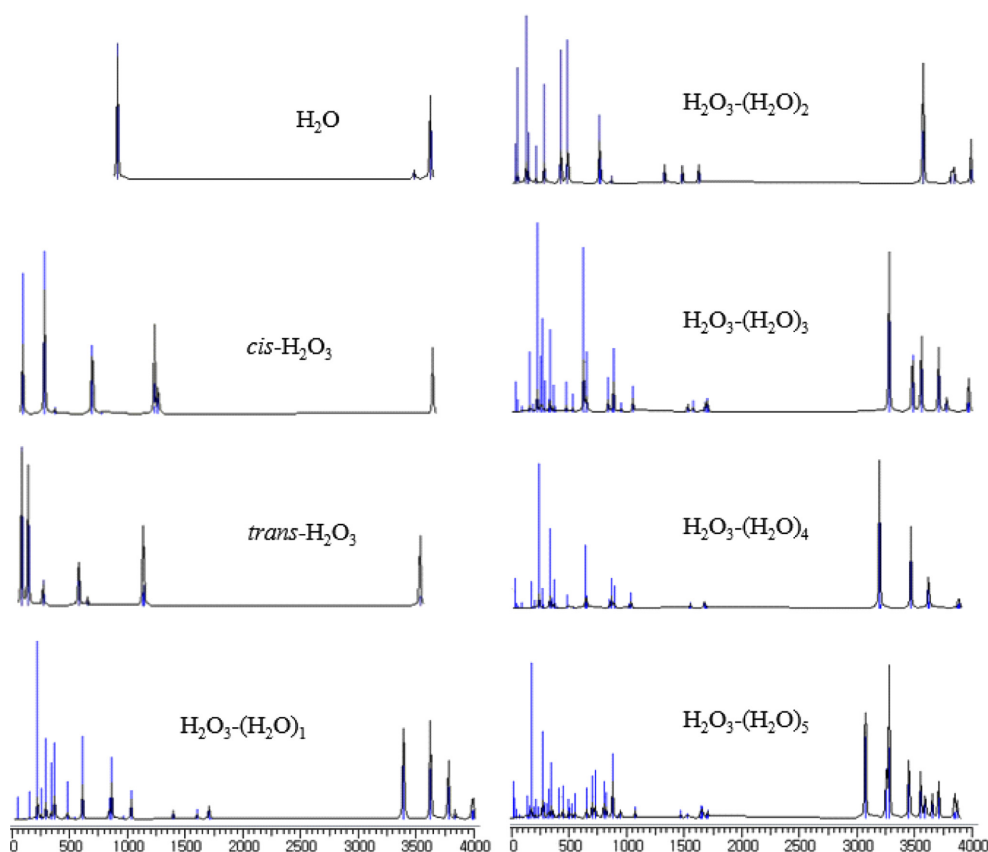
조화진동수

H₂O₃ 단량체들에 대한 조화진동 주파수를 CCSD(T)/cc-pVTZ의 이론 수준에서 계산하고 그 결과를 Table 3에 나열하였으며 실험값⁹ 및 이전 계산결과¹⁹와 비교하였다. 이론 계산 결과는 조화진동 가정에 의한 결과이므로 실험치와 직접 비교하는 것은 무리가 있으나, 이전 이론 계산과 비교하였을 때 매우 잘 일치하였으며 또한 이를 바탕으로 비조화진동 가정에 의한 계산 결과는 실험치와 비교적 잘 일치하였다. 보다 안정한 trans-H₂O₃ 단량체의 경우 비조화진동을 고려한다면 OOO 밴딩 모드에서 약간 높게 계산되었을 뿐 그 외에는 실험값과 잘 일치할 것으로 기대된다. 한편 cis-H₂O₃의 경우에는 HO₃ 뒤틀림 모드(torsional mode)에 대한 진동 주파수가 특히 낮은 영역(258 cm⁻¹)에서 나타날 것으로 예측되는데, 실제 실험 결과인 IR 스펙트럼(346 cm⁻¹)에서는 trans 구조의 결과(356 cm⁻¹)와 더 잘 일치한다는 것을 알 수 있다.

Table 3. The harmonic vibrational frequencies (in cm^{-1}) of *cis*- and *trans*- H_2O_3 monomers at various levels of theory

	B3LYP/cc-pVTZ		CAM-B3LYP/cc-pVTZ		MP2/cc-pVTZ		CCSD(T)/cc-pVTZ		Exp. ^a	Previous. theory ^b <i>trans</i> ^c
	<i>trans</i>	<i>cis</i>	<i>trans</i>	<i>cis</i>	<i>trans</i>	<i>cis</i>	<i>trans</i>	<i>cis</i>		
O-H stretches	3718	3713	3761	3758	3770	3770	3764	3757	3530	3750(3553)
	3713	3711	3756	3756	3766	3767	3759	3755	3530	3747(3549)
HOO bends	1397	1404	1421	1429	1403	1411	1401	1409	1359	1406(1367)
	1390	1371	1414	1394	1398	1380	1394	1375	1347	1397(1358)
OOO bend and/ or OO stretch	943	944	993	994	925	929	906	908	821	909(881)
	806	806	898	897	848	847	815	814	776	811(774)
	530	514	556	541	543	525	529	511	509	531(511)
HOOO torsion	431	451	427	447	416	437	415	436	387	415(385)
	376	280	373	270	361	249	356	258	346	361(349)

^aRef. 9, ^bRef. 19, ^cThe values in brackets are the fundamental vibrational frequencies.

**Figure 7.** Predicted IR peaks for H_2O , *cis*- H_2O_3 , *trans*- H_2O_3 , $\text{H}_2\text{O}_3(\text{H}_2\text{O})_n$ ($n=1-5$) at the MP2/cc-pVTZ level of theory.

$\text{H}_2\text{O}_3(\text{H}_2\text{O})_n$ ($n=1-5$) 클러스터들에 대한 IR 스펙트럼을 MP2/cc-pVTZ 수준에서 계산하여 Fig. 7에 나타내고 같은 이론 수준에서 H_2O , *cis*- H_2O_3 , *trans*- H_2O_3 단량체들의 진동 주파수와 비교하였으며, 클러스터 가운데 $n=1$ 에 대한 여러 이론 수준에서의 진동주파수를 Table 4에 나열하였다. 각각의 클러스터들은 가장 안정한 구조 즉 **1a**, **2a**, **3a** 등의 진동주파수를 나타내었으며 $n=1-4$ 클러스터는 *trans*- H_2O_3 단량체에 그리고 $n=5$ 의 경우에는 *cis*- H_2O_3 단량체에 물 분

자가 결합되어 있는 구조를 나타낸다. MP2/cc-pVTZ 수준에서 *trans*- H_2O_3 단량체의 O-H 신축 모드는 $3766, 3770 \text{ cm}^{-1}$ 에서 나타났으며 $\text{H}_2\text{O}_3\text{-H}_2\text{O}$ 의 경우(Table 4 참조)에는 $3528, 3765 \text{ cm}^{-1}$ 에서 나타나 적색 전이(red shift)가 일어난 것을 볼 수 있으며 이와 같은 적색 전이는 n 이 증가할수록 심화되는 것을 볼 수 있다. 이는 수소결합에 의하여 H_2O_3 단량체의 O-H 결합이 상대적으로 약해지면서 나타나는 현상으로 해석될 수 있다. 수소 결합에 참여한 HOO 밴딩 모드의 주

Table 4. The harmonic vibrational frequencies (in cm⁻¹) of H₂O₃(H₂O) at various levels of theory

	B3LYP/cc-pVTZ	CAM-B3LYP/cc-pVTZ	MP2/cc-pVTZ	CCSD/cc-pVTZ
O-H stretches (W)	3896	3903	3926	3948
	3796	3767	3784	3836
O-H stretches	3661	3763	3765	3811
	3647	3487	3528	3640
H ₂ O bend	1629	1640	1657	1684
HOO bends	1475	1543	1523	1544
	1410	1386	1372	1411
OOO bends and/or OO stretch	946	997	933	966
	802	884	837	898
	640	842	832	796
	547	579	567	561
HO ₃ torsions	513	529	511	493
	283	383	372	373
	278	331	301	292
H ₂ O ₃ ···H ₂ O torsions and/or bends	262	251	241	225
	186	228	218	205
	88	154	151	141
	66	136	133	126

파수는 $n=1$ 의 경우 1523 cm⁻¹로 계산되어 단량체의 1398–1403 cm⁻¹ 보다 약 120 cm⁻¹ 정도 높은 진동주파수로 청색 전이(blue shift)가 일어난다. 이와 같은 경향은 n 이 증가해도 비슷한 위치에서 큰 변화 없이 나타나는 것을 볼 수 있으며, OOO 밴딩이나 O-O 신축 모드에서 그리고 기타 뒤 틀림(torsional) 모드에서도 큰 변화 없이 멀티 피크가 나타나는 것으로 예측되었다.

결론

Hydrogen polyoxide(H₂O₃)가 물 분자와 클러스터를 형성할 때의 구조적 변화와 그에 따른 열역학적 안정성 및 분광학적 특성을 조사하기 위하여 H₂O₃ 단량체에 대해서는 CCSD(T)/cc-pVTZ 이론 수준까지 그리고 H₂O₃(H₂O)_n ($n=1-5$) 클러스터에 대해서는 MP2/cc-pVTZ 수준에서 최적화하여 가장 안정한 구조를 확인하였다. H₂O₃ 단량체에 경우 CCSD(T)/cc-pVTZ 이론 수준에서 ZPVE와 BSSE까지 모두 보정한 후 트랜스(*trans*) 구조가 시스(*cis*) 구조 보다 2.57 kcal/mol 안정한 것으로 예측되었다.

H₂O₃(H₂O)_n 클러스터의 경우에는 CCSD(T)/MP2 이론 수준에서 한 점 에너지를 계산하여 결합에너지를 비교하였다. 클러스터의 결합에너지에는 *cis*-H₂O₃ 단량체가 더 중요한 역할을 하는데, 이는 클러스터를 형성할 때 그 구조적 특징이 수소결합에 더 유리하기 때문인 것으로 해석된다. 이 때문에 H₂O₃-H₂O 클러스터의 경우 *trans*-H₂O₃ 단량체인 **1a** 보다 *cis*-H₂O₃ 단량체인 **1c**가 더 강한 결합을 나

타내며, 결합에너지는 CCSD(T)/MP2 이론수준에서 ZPVE와 BSSE를 보정한 후에 -6.39 kcal/mol로 계산되었다. 비슷한 이론 수준에서 H₂O-H₂O와 H₂O₂-H₂O에 대한 결합에너지 보다 강한 결합을 나타내며, 이는 H₂O₃이 H₂O나 H₂O₂보다 더 좋은 산(acid)으로서 역할을 할 것이라는 이전 연구와 잘 일치한다.³⁸ 또한 n 이 증가할수록 결합에너지가 커지며 열역학적으로 더 안정해지는 것으로 예측되었는데, MP2/cc-pVTZ 수준에서 ZPVE와 BSSE를 모두 보정한 후 물 분자 하나당 결합 에너지는 $n=2$ 일 때 8.25 kcal/mol, $n=3$ 일 때 7.22 kcal/mol, $n=4$ 일 때 8.50 kcal/mol, $n=5$ 일 때 8.16 kcal/mol로 계산되었다. 또한 $n=1-5$ 의 모든 클러스터에서 *cis*-H₂O₃ 단량체에 결합된 구조의 결합에너지가 가장 크게 계산되어 시스 형태의 단량체가 클러스터의 수소 결합에는 더 유리하다는 것을 나타내었다.

모든 단량체들에 대한 조화진동 주파수는 CCSD(T)/cc-pVTZ의 이론 수준에서 계산하였으며 *trans*-H₂O₃ 단량체의 경우 실험 및 이전 이론 연구 결과와 잘 일치하였다. H₂O₃(H₂O)_n ($n=1-5$) 클러스터에 대한 진동 주파수는 MP2/cc-pVTZ 이론 수준까지 계산하였으며 H₂O₃ 단량체의 O-H 신축 모드는 수소결합의 영향으로 적색 전이(red shift)가 일어나며, 1400 cm⁻¹ 근처의 OOH 밴딩 모드에서는 청색 전이가 일어난다. 클러스터에서 결합된 물 분자의 수 n 이 증가함에 따라 O-H 신축 모드의 적색전이는 심화되는 경향을 나타내었다.

Acknowledgments. 본 연구는 2017년도 한남대학교 학술 연구비 지원에 의하여 수행되었으며 이에 감사를 드립니다.

REFERENCES

- Levanov, A. V.; Sakharov, D. V.; Dashkova, A. V.; Antipenko, E. E.; Lunin, V. V. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2011**, 33, 5144.
- Wallington, T. J.; Dagaut, P.; Kurylo, M. J. *Chem. Rev.* **1992**, 92, 667.
- Lightfoot, P. D.; Cox, R. A.; Crowley, J. N.; Destriau, M.; Hayman, G. D.; Jenkin, M. E.; Moortgat, G. K.; Zabel, F. *Atmos. Environ. A-gen.* **1992**, 26, 1805
- Wentworth, Jr. P.; Wentworth, A. D.; Zhu, X.; Wilson, I. A.; Janda, K. D.; Eschenmoser, A.; Lerner, R. A. *Proc. Natl. Acad. Sci.* **2003**, 100, 1490.
- Shukla, P. K.; Mishra, P. C. *J. Phys. Chem. B* **2007**, 111, 4603.
- Berthelot, M. *Compt. Rend.* **1880**, 90, 656.
- Bielski, B. H. J.; Schwarz, H. A. *J. Phys. Chem.* **1968**, 72, 3836.
- Plesničar, B. *Acta Chim. Slov.* **2005**, 52, 1.
- Engdahl, A.; Nelander, B. *Science* **2002**, 295, 482.
- Xu, X.; Goddard, W. A., III. *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **2002**, 99, 15308.
- Wu, A.; Cremer, D.; Gauss, J. *J. Phys. Chem. A* **2003**, 107, 8737.
- Plesničar, B.; Tuttle, T.; Cerkovnik, J.; Cremer, D. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 11553.
- Lesko, T. M.; Colussi, A. J.; Hoffmann, M. R. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 4432.
- Tuttle, T.; Cerkovnik, J.; Plesničar, B.; Cremer, D. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 16093.
- Suma, K.; Sumiyoshi, Y.; Endo, Y. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 14998.
- Maetzke, A.; Jensen, S. J. K. *Chem. Phys. Lett.* **2006**, 425, 40.
- Cerkovnik, J.; Tuttle, T.; Kraka, E.; Lendero, N.; Plesničar, B.; Cremer, D. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 4090.
- Denis, P. A.; Ornella, F. R. *J. Phys. Chem. A* **2009**, 113, 499.
- Hollman, D. S.; Schaefer III, H. F. *J. Chem. Phys.* **2012**, 136, 084302.
- Levanov, A. V.; Oksana, Y. I.; Ewald, E. A.; Valerii, V. L. *Chem. Phys.* **2015**, 447, 10.
- Kovačič, S.; Koller, J.; Janez Cerkovnik, J.; Tell Tuttle, T.; Plesničar, B. *J. Phys. Chem. A* **2008**, 112, 8129.
- Solís-Calero, C.; Ortega-Castro, J.; Muñoz, F. *J. Phys. Chem. C* **2011**, 115, 22945.
- Aloisio, S.; Francisco, J. S. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, 121, 8592.
- Chalmet, S.; Ruiz-López, M. F. *ChemPhysChem.* **2006**, 7, 463.
- Cannon, D.; Tuttle, T.; Koller, J.; Plesničar, B. *Comp. Theor. Chem.* **2013**, 1010, 19.
- Liang, T.; Raston, P. L.; Douberly, G. E. *ChemPhysChem.* **2013**, 14, 764.
- Anglada, J. M.; Hoffman, G. J.; Slipchenko, L. Y.; Costta, M. M.; Ruiz-López, M. F.; Francisco, J. S. *J. Phys. Chem. A* **2013**, 117, 10381.
- Kulkarni, S. A.; Bartolotti, L. J.; Pathak, R. K. *Chem. Phys. Lett.* **2003**, 372, 620.
- (a) Becke, A. D. *J. Chem. Phys.*, **1993**, 98, 5648. (b) Lee, C.; Yang, W.; Parr, R. G. *Phys. Rev.* **1988**, B37, 785.
- Yanai, T.; Tew, D. P.; Handy, N. C. *Chem. Phys. Lett.* **2004**, 393, 51.
- (a) Dunning, T. H. *J. Chem. Phys.* **1989**, 90, 1007. (b) Kendall, R. A.; Dunning, T. H.; Harrison, R. J. *J. Chem. Phys.* **1992**, 96, 6796.
- Boys, S. F.; Bernardi, F.; *Mol. Phys.* **1970**, 19, 553.
- Tarakeshwar, P.; Choi, H. S.; Lee, S. J.; Lee, J. Y.; Kim, K. S.; Ha, T.; Jang, J. H.; Lee, J. G.; Lee, H. *J. Chem. Phys.* **1999**, 111, 5838.
- M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H. P. Hratchian, A. F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J. L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J. A. Montgomery, Jr., J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J. J. Heyd, E. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, J. M. Millam, M. Klene, J. E. Knox, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, V. G. Zakrzewski, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, S. Dapprich, A. D. Daniels, Ö. Farkas, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, J. Cioslowski, and D. J. Fox, *Gaussian 09, Revision A*; Gaussian, Inc., Wallingford CT, **2009**.
- Hincapié, G.; Acelas, N.; Castaño, M.; David, J.; Restrepo, A. *J. Phys. Chem. A* **2010**, 114, 7809.
- Song, H. S.; Seo, H. I.; Shin, C. H.; Kim, S. J. *J. Kor. Chem. Soc.* **2015**, 59, 117.
- Kulkarni, A. D.; Pathak, R. K.; Bartolotti, L. J. *J. Phys. Chem. A* **2005**, 109, 4583.
- Martins-Costa, M.; Anglada, J. M.; Ruiz-Lopez, M. F. *Int. J. Quantum. Chem.* **2011**, 111, 1543.