

수소 결합한 물 분자에서 OH 신축 진동의 국소모드와 정규모드

권세은 · 양민오*

충북대학교 화학과

(접수 2020. 9. 21; 게재확정 2020. 10. 18)

Local and Normal Modes of OH Stretching Vibration in Hydrogen-Bonded Water Molecules

Seeun Kwon and Mino Yang*

Department of Chemistry, Chungbuk National University, Cheongju, Chungbuk 28644, Korea.

*E-mail: minoyang@chungbuk.ac.kr

(Received September 21, 2020; Accepted October 18, 2020)

요 약. 물 분자내의 OH 신축진동(stretching vibration) 운동을 나타내는 정규모드(normal mode)와 국소모드(local mode) 진동수들을 비교하여 수소결합한 물 분자에 대한 국소모드에 기반한 계산의 타당성을 조사하였다. 물 분자의 단량체, 이합체, 삼량체에 대한 계산을 수행하여 분자 클러스터 크기가 커짐에 따라 국소모드 진동수, 국소모드의 비조화성, 그리고 국소모드와 정규모드 진동수들의 유사성이 어떤 경향성을 보이는지 순이론적 양자화학 계산 방법으로 연구하였다. 단량체에서 삼량체로 분자의 갯수가 증가할수록 OH 결합의 비조화성은 증가하며 국소모드와 정규모드 진동수 간의 차이는 줄어드는 것으로 나타났다. 따라서, 응축상에 존재하는 물 분자들의 OH 신축 진동수의 이론적 계산은 비조화성을 쉽게 다룰 수 있는 국소모드에 기반한 방식이 적절할 수 있음을 확인하였다.

주제어: 물, 수축 진동, OH, 수소 결합

ABSTRACT. The validity of the calculation method based on the local mode in hydrogen-bonded water molecules was investigated by comparing the frequencies of the local and normal modes of OH stretching vibration in water molecules. By calculating a monomer, dimer, and trimer of water molecules using a quantum chemical ab initio theory, we examined how the frequencies of the local and normal modes and the anharmonicity of local modes vary with molecular cluster size. It was shown that, as the number of molecules increases from monomer to trimer, the anharmonicity of OH bonds increases and the difference between local and normal mode frequencies decreases. This confirms that local-mode-based calculations that can easily handle the anharmonicity can be appropriate for the calculation of the OH stretching frequency of water molecules in the condensed phase.

Key words: Water, Stretching vibration, OH, Hydrogen bonding

서 론

응축상에 존재하는 물 분자들의 진동 에너지는 그 분자의 주변 환경에 크게 의존하는 특성을 가진다. 이러한 특성을 활용한 연구의 대표적인 예 중의 하나로서 생물학적인 단백질 분자들의 구조와 동역학 연구를 들 수 있다.^{1,2} 생체 내에 존재하는 단백질은 물과의 상호작용을 통해 안정한 생물학적 구조로 접히는 과정을 거치게 된다.³⁻⁵ 이러한 과정에서 물의 역할을 규명하기 위해 진동 분광학 실험이 많이 활용되어 왔다. 또한, 기체상에서 물 클러스터들의 구조에 대한 연구에도 진동 분광학 실험이 사용된다.^{6,7} 서현일 외 3인의 연구진은 H_2O_3 분자 하나와 여러 개의 물

분자들이 이루는 클러스터들에 대한 구조와 열역학적 안정성에 대한 연구를 진동 에너지를 계산하여 수행하였다.⁸ 김성현 외 4인의 연구진이 주도한 풀러렌 내부의 물 클러스터에 대하여 물 분자의 수가 증가함에 따라 변하는 안정한 구조를 진동에너지를 이용하여 찾아내는 연구도 수행한 바 있다.⁹

진동에너지에 대한 연구는 적외선 흡수 분광법이나 라만 분광법 등의 실험적 연구에 기초한다. 그러한 연구의 실험 데이터로부터 분자 수준의 구조와 동역학 이해를 얻기 위해서는 이론적 연구가 동반되어야 한다. 분자의 진동 운동을 기술하거나 계산하기 위해서는 흔히 정규모드 방식이 활용된다. 그러나 정규모드는 조화진동자 모형에

기초하고 있다는 단점이 있다. 비조화성이 큰 분자에 대해서는 섭동 이론¹⁰이나 진동적 SCF 방법¹¹에 기반한 계산법을 활용하여 정규모드의 비조화성을 반영하는 것이 가능하나 계산해야 할 원자의 수가 많은 경우에는 막대한 계산 시간을 요구한다. 그러한 이유 때문에 물 분자의 OH 신축 운동과 같이 비조화성이 큰 분자들에 대한 진동 에너지를 계산하기 위해서는 조화진동자 모형의 계산 결과를 구한 후 실험적으로 결정된 환산인자를 반영하여 인위적으로 진동수를 낮추는 방법을 흔히 사용한다.¹² 그러나, 응축상에 존재하는 물 분자들의 경우에는 분자-분자간 상호작용 세기가 매우 다양하여,¹³ 그로 인해 분자의 신축 운동이 가지는 비조화성은 다양하게 나타나므로, 응축상 물 분자들에 대한 진동수 계산에 상수의 환산인자를 사용하는 방식은 진동수 예측에 일관성을 유지하기 어려울 것이다. 반면에 국소모드는 1차원 포텐셜 에너지 곡선을 양자화학적으로 계산하여 수치해석적 방법¹⁴을 활용하여 비조화성을 정확히 반영한 채로 진동 에너지를 비교적 쉽게 계산할 수 있는 장점이 있다.¹⁵⁻¹⁸ 물론, 국소모드들 간의 상호작용 세기가 크다면 국소모드 방식으로 분자의 진동 에너지를 기술하는 것은 그 타당성이 낮아지게 될 것이다. 그러나, 응축상에서 다양한 세기로 수소결합한 물 분자들의 경우는 국소모드들이 매우 다양한 에너지를 가질 것으로 예상되어 그들 간의 상호작용의 세기가 비교적 작아, 국소모드에 기반한 계산 방법이 타당한 선택이 될 수 있을 것이다.¹⁹

본 연구에서는 물 분자들의 단량체, 이합체, 삼량체에 대해서, 물 분자의 OH 신축 조화 진동에 대한 국소모드와 정규모드 진동수를 계산하여 분자 클러스터 크기에 따른 진동수들의 경향성을 조사하여 국소모드에 기반한 연구의 타당성 범위를 연구하였다. 또한, 국소모드의 비조화성이 분자 클러스터 변화에 따라 어떻게 달라지는지 계산하여 양자화학적 순이론적 계산방법을 이용하여 연구하였다.

이론 및 계산방법

다른 원자들과 수소 결합한 OH 결합은 그 결합 길이가 길어져서 비조화성의 효과가 크게 나타난다. 이러한 비조화성을 반영한 포텐셜 에너지는 Morse 함수로 비교적 정확히 나타낼 수 있다.¹⁶ Morse 포텐셜 함수는 실제 분자가 가지고 있는 비조화 포텐셜 에너지의 변화 형태를 비교적 잘 기술하고 이론적으로 다루는데 편리하여 분자 동역학 계산에 자주 사용된다. 따라서 본 연구에서는 양자화학적 계산을 통해 얻어진 단일점의 에너지들을 Morse 포텐셜 함수로 맞추어 근사하였다. OH 결합 길이 r 의 변화에 따

른 Morse 포텐셜 함수 $V(r)$ 은 다음과 같다.

$$V(r) = D \left(1 - e^{-a(r-r_e)} \right)^2 \quad (1)$$

위 식에서 D 는 평형 상태에서 포텐셜 에너지 깊이를 나타내고, a 는 포텐셜의 거리에 따른 변화율을 나타내는 파라미터이다. 또한, r_e 는 평형 상태에서 결합 길이이다.

물 분자의 국소모드 및 정규모드 진동수 계산을 위해서 기체상에서 물 분자 클러스터들이 가지는 평형상태 구조²⁰를 출발점으로 하여 Gaussian 09 프로그램²¹을 사용하여 최적화된 구조를 얻었다. 최적화에 사용된 계산방법은 second order Møller-Plesset perturbation theory (MP2)이고,^{10,22,23} augmented correlation-consistent quadruple-zeta Gaussian (aug-cc-pvqz) 기저계²⁴를 사용하였다. 이렇게 얻어진 최적화된 이합체와 삼량체의 구조는 Fig. 1과 같다.

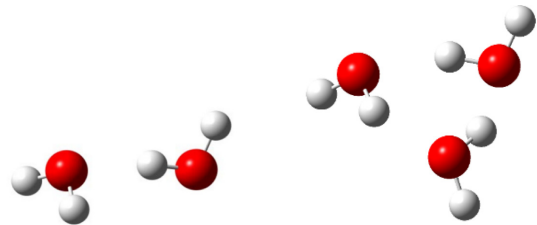


Figure 1. MP2/aug-cc-pvqz 계산법에 의해 최적화된 이합체와 삼량체의 구조.

최적화된 이합체 구조에서 산소-산소간 거리는 2.902 Å로 얻어져서 실험적으로 결정한 거리²⁰에 비해 0.05 Å 작게 예측되었다. 삼량체에서는 더 많은 수소결합들로 인해 세 개의 산소-산소 거리가 각각 2.779, 2.781, 2.787 Å로 줄어들었다. 이합체에 비해 이 값들은 실험적²⁰으로 결정된 산소-산소간 거리(2.80Å)와 유사도가 더 크게 얻어졌다.

물 분자(H'O-H)의 국소모드는 H'O 원자단을 하나의 결합원자(united atom, O')로 간주하고 나머지 H 원자와 결합원자 간의 이원자 분자로 가정하여 계산하였다. 국소모드 진동수를 계산하기 위해 물 분자의 O'H bond의 길이를 0.8172 Å부터 1.1972 Å까지 0.02 Å간격으로 변화시키며 총 20개의 단일점의 에너지를 계산하였다. 다른 원자들의 위치는 고정되었고, 계산하고자 하는 O'H의 무게 중심 위치가 변하지 않도록 결합원자와 H의 질량비를 고려하여 1.00794 : 17.00734의 비율로 결합원자와 H의 위치를 결합방향으로 변화시켰다.

진동수 산출을 위한 모든 계산은 MP2 순이론적 양자화학 이론 방법을 aug-cc-pvqz 기저계와 함께 사용하여 Gaussian 09 패키지 내에서 수행되었다. MP2 계산은 진동수 계산을 위해 필요한 이차 미분 행렬(Hessian matrix)이 해석적으로

가능하여 계산이 용이하다. 선행 연구에 의하면, MP2 이론은 훨씬 적은 비용으로 CCSD(T) 이론과 거의 비슷한 국소 진동수를 계산할 수 있음을 보인 바 있다.²⁵ 또한, aug-cc-pvqz 수준의 기저체를 이용한 계산은 CBS(complete basis set) 극한에 해당하는 국소모드 진동수와 거의 같은 값을 예측함을 보인 바 있다.²⁶ 이합체와 삼량체의 경우, 수소 결합을 하는 OH 결합(OH_b)과 하지 않은 OH 결합(OH_f)에 대해 진동수를 계산하였다.

얻어진 20개 단일점 포텐셜 에너지들을 Morse 포텐셜 함수로 피팅하였다. 피팅의 R-square 값은 단량체의 경우 0.99998, 이합체의 경우 OH_b는 0.99999, OH_f는 0.99998, 삼량체의 경우 OH_b는 1.00000, OH_f는 0.99997로 얻어져 Morse 포텐셜이 OH의 신축 포텐셜을 나타내는데 매우 정확한 함수임을 알 수 있다. Morse 함수로 근사된 포텐셜 에너지는 다음과 같은 해석적 표현으로 주어지는 진동 에너지(cm⁻¹)를 준다.

$$\tilde{G}(n) = (n+1/2)\tilde{\nu} - (n+1/2)^2 \chi_c \tilde{\nu}; \quad (2)$$

$$n = 0, 1, 2, \dots$$

이 때, $\tilde{\nu} = \sqrt{Da^2 / 2\pi^2 c^2 \mu}$ 는 파수 단위로 나타낸 조화 진동수이며 $\chi_c = hc\tilde{\nu} / 4D$ 는 비조화성 상수이다. 여기서 c 는 빛의 속도, μ 는 OH 국소진동자의 환원 질량(reduced mass)이다. 따라서, 진동상태 n 에서 $n+1$ 로의 전이 에너지 ΔG_n 는 다음과 같이 주어진다.

$$\Delta \tilde{G}_n \equiv \tilde{G}(n+1) - \tilde{G}(n) = \tilde{\nu} - 2(n+1)\chi_c \tilde{\nu}$$

Morse 진동자가 가지는 조화 진동수는 식 (1)에 주어진 포텐셜 에너지를 평형 근처 Taylor 전개한 후 이차항의 계수를 구하면 힘 상수를 구하였다.

결과 및 고찰

단량체, 이합체, 삼량체의 조화/비조화 국소모드 진동수와 정규모드 진동수를 Table 1에 나타냈다. 하나의 정규모드는 여러 OH 결합에 비편재화 되고, 동시에 하나의 국소모드가 다양한 정규모드에 기여하여 특정 국소모드를 특정 정규모드에 대응하는 것이 불가능하지만, 각 국소모

Table 1. OH 신축 진동수 (cm⁻¹)

		조화 국소모드	비조화 국소모드	조화 정규모드
단량체		3923	3748	3839 3964
이합체	OH _b	3764	3564	3733
	OH _f	3934	3759	3933
삼량체	OH _b	3654	3441	3653
	OH _f	3929	3753	3919

드(OH_b, OH_f)의 기여도가 가장 높은 하나의 정규모드만 표에 나타냈다. 표에 나타낸 분자 클러스터들의 국소모드 조화 진동수들은 단량체, 이합체, 삼량체로 분자의 개수가 증가할수록 수소결합을 하지 않는 결합(OH_f)의 신축 진동수는 변화가 크지 않지만, 수소결합한 결합(OH_b)의 국소모드 진동수는 단량체에서 이합체로 변함에 따라 159 cm⁻¹ 감소하며, 이합체에서 삼량체로 변함에 따라 추가적으로 110 cm⁻¹ 감소함을 볼 수 있다. 첫 번째 감소는 OH 결합의 수소 원자가 수소결합에 참여하여 약화된 OH 결합세기를 반영하는 것이며, 두 번째 감소는, Fig. 1에 주어진 최적화된 구조에서 볼 수 있듯이, OH 결합의 산소 원자가 세 번째 물 분자의 양성자 수용체로 작용하는 수소 결합으로 인해 클러스터 내에서 분자들이 더 가깝게 위치하여 수소결합 세기가 증가한 요인이 큰 것으로 보인다. 또한 양성자 수용체로서 발생한 전자오비탈의 변화 요인도 기여했을 것으로 생각된다.

한편, 단량체의 국소모드의 비조화성(조화진동수-비조화진동수)은 약 175 cm⁻¹, 이합체의 비조화성은 OH_b와 OH_f에서 각각 200과 175 cm⁻¹, 삼량체의 비조화성은 OH_b와 OH_f에서 각각 213, 176 cm⁻¹로 계산되었다. 즉, 수소결합하지 않은 자유 OH 결합의 경우는 계산된 모든 클러스터에서 거의 비슷한 국소모드 비조화성을 보이지만, 수소결합으로 인해 국소모드 비조화성은 이합체에서는 25 cm⁻¹, 삼량체에서는 37 cm⁻¹ 증가함을 알 수 있다. 즉, OH 결합이 처한 환경에 따라 조화진동수 뿐만 아니라 비조화성 또한 상당한 크기의 변화가 수반됨을 알 수 있다. 서론에서 언급한 것처럼 상수의 변환 인자를 사용하여 조화진동수로부터 비조화진동수를 유추하려는 시도는 이러한 상황에서 유의할 필요성이 있음을 보여준다.

조화진동자 모형에 의한 OH 신축 진동의 정규모드 진동수와 국소모드 진동수 차이($\Delta\omega \equiv \omega_{\text{normal}} - \omega_{\text{local}}$)를 조사

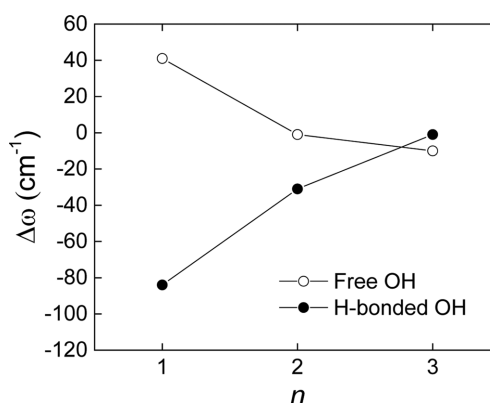


Figure 2. 분자 클러스터((H₂O)_n) 크기에 따른 진동수 차이, $\Delta\omega \equiv \omega_{\text{normal}} - \omega_{\text{local}}$. 단량체의 동일한 두 OH 결합을 임의로 OH_f와 OH_b로 구분하였다.

하였다. 분자 클러스터 크기에 따른 진동수 차이 변화를 Fig. 2에 나타내었다. 잘 알려진 바와 같이 두 OH 결합이 대칭적인 단량체에서는 국소모드 진동수가 두 개의 정규모드 진동수 사이에 위치함을 알 수 있다. 한편, 두 OH 결합 중 하나가 수소결합에 참여하는 이합체와 삼량체에서는 분자 수가 증가함에 따라 정규모드 진동수가 국소모드 진동수에 수렴함을 볼 수 있다. 이러한 사실은 응축상 물 분자들의 OH결합의 신축 진동수를 이론적으로 계산할 때 국소모드 진동수를 계산하는 것이 타당하며, 이들의 비조화성 효과를 포함하여 계산하는 것은 정규모드들의 비조화성을 섭동적으로 계산하는 것보다 계산 효율성 면에서 수월성이 있음을 의미한다.

결 론

정규모드를 기반으로 비조화성이 큰 분자의 진동상태를 이론적으로 기술하기 위해서는 현재까지는 섭동이론이나 SCF 이론에 기초한 계산법에 의지할 수 밖에 없다. 그러나 그러한 접근은 큰 분자나 많은 수의 분자들에 대한 진동상태 연구에는 현재의 컴퓨터 계산 용량으로는 현실적으로 적용할 수 없는 한계를 가진다. 본 연구 결과에서 볼 수 있듯이, 물 분자와 같이 수소결합을 하는 분자들의 진동 운동에는 비조화성이 상당히 크게 작용하여 이를 적절히 반영하는 것이 필수적일 것이다. 정규모드 계산법과는 달리 국소모드의 계산은 비조화성이 크다 할지라도 일차원 Schrödinger 방정식을 수치적으로 풀어서 진동수를 쉽게 계산할 수 있는 장점이 있어 정규모드 계산의 대안책으로 고려할 수 있는데, 단량체의 경우에는 정규모드 진동 방식과 진동수의 차이가 크지만, 수소결합을 하는 이합체, 삼량체에서는 각 국소모드가 가장 큰 기여를 하는 정규모드의 진동수와 그 국소모드 진동수 간의 차이가 감소함을 볼 수 있었다. 따라서 수소결합을 하는 응축상 물 분자들의 진동 동역학연구에는 비조화성을 포함하여 쉽게 계산할 수 있는 국소모드에 기반한 접근법이 정규모드 진동 방식의 한계점을 보완하여 오류를 줄일 수 있는 계산방법이 될 수 있다.

Acknowledgments. This work was supported by the Basic Science Research Program through the National Research

Foundation of Korea (NRF) funded by the Ministry of Education (2019R1F1A1058713).

REFERENCES

- Bellissent-Funel, M.-C.; Hassanali, A.; Havenith, M.; Henchman, R.; Pohl, P.; Sterpone, F.; van der Spoel, D.; Xu, Y.; Garcia, A. E. *Chem. Rev.*, **2016**, *116*, 7673.
- Biedermannová, L.; Schneider, B. *Biochimica et Biophysica Acta (BBA) - General Subjects*, **2016**, *1860*, 1821.
- Cheung, M. S.; Garcia, A. E.; Onuchic, J. N. *P. Natl. Acad. Sci. USA*, **2002**, *99*, 685.
- Levy, Y.; Onuchic, J. N. *Ann. Rev. Biophys. Biomol. Struct.* **2006**, *35*, 389.
- Qin, Y.; Wang, L.; Zhong, D. *P. Natl. Acad. Sci. USA*, **2016**, *113*, 8424.
- Huisken, F.; Kaloudis, M.; Kulcke, A. *J. Chem. Phys.*, **1996**, *104*, 17.
- Zhang, B.; et al., *P. Natl. Acad. Sci. USA*, **2020**, *117*, 15423.
- Seo, H.-I.; Kim, J.-M.; Song, H.-S.; Kim, S.-J. *대한화학회지*, **2017**, *61*, 328.
- 김성현, 신창호, 김지선, 강소영 and 김승준, *대한화학회지*, **2015**, *59*, 9.
- Nielsen, H. H. *Rev. Mod. Phys.*, **1951**, *23*, 90.
- Bowman, J. M. *Acc. Chem. Res.*, **1986**, *19*, 202.
- Johnson, R. D.; Irikura, K. K.; Kacker, R. N.; Kessel, R. *J. Chem. Theory Comput.*, **2010**, *6*, 2822.
- Huš, M.; Urbic, T. *J. Chem. Phys.*, **2012**, *136*, 144305.
- Jeon, K.; Yang, M. *J. Chem. Phys.*, **2017**, *146*, 054107.
- Lawton, R. T.; Child, M. S. *Mol. Phys.*, **1981**, *44*, 709.
- Watson, I. A.; Henry, B. R.; Ross, I. G. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular Spectroscopy*, **1981**, *37*, 857.
- Sibert, E. L. *Mol. Phys.*, **2013**, *111*, 2093.
- SibertIII, E. L. *J. Chem. Phys.*, **2019**, *150*, 090901.
- Auer, B. M.; Skinner, J. L. *J. Chem. Phys.*, **2008**, *128*, 224511.
- Goldman, N.; Saykally, R. J. *J. Chem. Phys.*, **2004**, *120*, 4777.
- Frisch, M. J.; et al., (Gaussian, Inc., Wallingford, CT, USA, 2009).
- Head-Gordon, M.; Pople, J. A.; Frisch, M. J. *Chem. Phys. Lett.*, **1988**, *153*, 503.
- Bloino, J.; Barone, V. *J. Chem. Phys.*, **2012**, *136*, 124108.
- Peterson, K. A.; Woon, D. E.; Jr., T. H. D. *J. Chem. Phys.*, **1994**, *100*, 7410.
- Jeon, K.; Yang, M. *Bull. Korean Chem. Soc.*, **2019**, *40*, 102.
- Jeon, K.; Yang, M. *Comp. Theor. Chem.*, **2019**, *1149*, 37.