

## 양자화학 계산을 이용한 H<sub>2</sub>O 분자의 Clumped 동위원소 분배특성 분석

노세형\* · 이성근  
서울대학교 지구환경과학부

### Equilibrium Fractionation of Clumped Isotopes in H<sub>2</sub>O Molecule: Insights from Quantum Chemical Calculations

Sehyeong Roh\* and Sung Keun Lee

School of Earth and Environmental Sciences, Seoul National University, Seoul 08826, Korea

**요약:** 지구물질에 존재하는 안정 동위원소의 평형상태에서의 분화(equilibrium isotope fractionation of stable isotope)는 물질의 진동 특성(vibrational properties)에 기인하며, 지구물질이 지구시스템 내에서 겪는 다양한 지질학적 과정들을 정량적으로 이해하는 데 도움을 준다. 본 연구에서는 H<sub>2</sub>O 분자의 clumped 동위원소의 특성을 양자화학계산을 이용하여 규명하였다. 특히, 산소 동위원소(<sup>16</sup>O, <sup>17</sup>O, <sup>18</sup>O)와 수소 동위원소(수소, 중수소, 삼중수소)의 조합으로 구성된 H<sub>2</sub>O 분자에 대한 산소와 수소 동위원소간의 clumping 세기를 정량적으로 계산하고, 온도 변화에 따른 clumping 세기 변화 패턴을 분석하였다. 최적화된 분자구조의 평형 결합길이(bond length)와 결합각(bond angle)은 분자의 질량수와 무관하며, 각각 0.9631-0.9633 Å과 104.59-104.62°로 일정하였다. H<sub>2</sub>O 분자의 3개의 진동 모드의 진동수는 동위원소 질량수가 증가함에 따라 감소하였으며, 산소보다 수소 동위원소의 변화에 더 큰 영향을 받는다. 진동수를 바탕으로 계산된 동위원소 치환반응의 평형상수 또한 수소 동위원소 질량수에 따라 더 큰 변화 양상을 보인다. 무거운 동위원소 조합의 clumping 반응의 평형상수는 로그값에서 강한 선형 상관관계를 지시한다. 세 동위원소 조합의 상대적인 clumping 강도는 HD<sup>18</sup>O에 대하여 각각 1.86배(HT<sup>18</sup>O), 1.16배(HT<sup>17</sup>O), 0.703배(HD<sup>17</sup>O)로 나타났다. Clumping의 세기인  $\Delta_{21}$ 값은 온도의 증가에 따라 감소하며 이차 상관관계를 보인다. 이는  $\Delta_{21}$ 이 온도 환경 지시자로서 이용될 가능성이 있음을 지시한다. 본 계산 결과는 <sup>17</sup>O와 삼중수소를 포함한 clumped 동위원소 분배의 경향을 최초로 정립한 연구이다. 향후, 자연계에서 산소-수소 동위원소 조성의 기원을 보다 정량적으로 이해하기 위하여 비조화적(anharmonicity) 진동이 고려된 동위원소 분배계수의 계산 또한 필요하다. 상기한 연구 결과는 H<sub>2</sub>O 분자의 다양한 지표환경에서의 clumped 동위원소의 측정과 이를 기반으로 한 지표환경 변화 기작을 설명하는 데 사용될 것으로 기대한다.

**핵심어:** 안정 동위원소 분화, 동위원소 clumping, 동위원소 조합, 양자화학 계산, 진동 특성

**Abstract:** In this study, we explore the nature of clumped isotopes of H<sub>2</sub>O molecule using quantum chemical calculations. Particularly, we estimated the relative clumping strength between diverse isotopologues, consisting of oxygen (<sup>16</sup>O, <sup>17</sup>O, and <sup>18</sup>O) and hydrogen (hydrogen, deuterium, and tritium) isotopes and quantify the effect of temperature on the extent of isotope clumping. The optimized equilibrium bond lengths and the bond angles of the molecules are 0.9631-0.9633 Å and 104.59-104.62°, respectively, and show a negligible variation among the isotopologues. The calculated frequencies of the modes of H<sub>2</sub>O molecules decrease as isotope mass number increases, and show a more prominent change with varying hydrogen isotopes over those with oxygen isotopes. The equilibrium constants of isotope substitution reactions involving these isotopologues reveal a greater effect of hydrogen mass number than oxygen mass number. The calculated equilibrium constants of clumping

\*Corresponding author  
Tel: +82-2-877-3073  
E-mail: knon1230@snu.ac.kr

reaction for four heavy isotopologues showed a strong correlation; particularly, the relative clumping strength of three isotopologues was 1.86 times ( $\text{HT}^{18}\text{O}$ ), 1.16 times ( $\text{HT}^{17}\text{O}$ ), and 0.703 times ( $\text{HD}^{17}\text{O}$ ) relative to  $\text{HD}^{18}\text{O}$ , respectively. The relative clumping strength decreases with increasing temperature, and therefore, has potential for a novel paleo-temperature proxy. The current calculation results highlight the first theoretical study to establish the nature of clumped isotope fractions in  $\text{H}_2\text{O}$  including  $^{17}\text{O}$  and tritium. The current results help to account for diverse geochemical processes in earth's surface environments. Future efforts include the calculations of isotope fractionations among various phases of  $\text{H}_2\text{O}$  isotopologues with a full consideration of the effect of anharmonicity in molecular vibration.

**Keywords:** Stable isotope fractionation, Isotope clumping, Isotopologues, Quantum chemical calculations, Vibrational properties

## 서 론

지구물질에 존재하는 안정 동위원소의 평형상태에서의 분화(equilibrium isotope fractionation of stable isotope)는 물질의 진동 특성(vibrational properties)에 기인하며, 물질이 지구시스템 내에서 겪는 다양한 과정들을 정량적으로 이해하는 데 도움을 준다. 다양한 지구물질 중  $\text{H}_2\text{O}$  분자는 지표의 70%를 차지하는 해양을 구성하며, 지표에서는 또한 대기 중 수증기나 빙하의 얼음으로 존재할 수 있고 행성 내부에서는 광물 내부에 포함되거나 그 자체로 다양한 얼음상으로 전이하며 지구시스템의 산소 및 물질 순환에서 핵심적인 역할을 담당한다. 지구 외에도 여러 행성에서  $\text{H}_2\text{O}$  분자가 높은 휘발성을 가진 물질로서 행성 대기 등에 포함되어 있기 때문에 이러한 행성의 진화를 이해함에 있어 행성 내·외부  $\text{H}_2\text{O}$  순환에 대한 이해는 핵심적이고, 산소-수소 동위원소 분화 분석은 이의 실마리를 제공한다. 기존의  $\text{H}_2\text{O}$  분자의 안정 동위원소 분화과정 연구들로부터, 증발 과정 중 일어나는 16-산소( $^{16}\text{O}$ )와 18-산소( $^{18}\text{O}$ )의 질량 의존적 분화에 기반하여 빙하, 탄산염 등의 18-산소 이상치( $\delta^{18}\text{O}$ )가 고온도계(paleothermometer)로 이용될 수 있음이 알려졌고 이는 지구환경변화의 정량적 설명에 기여하고 있다[예, (White, 2013) and references therein].

이원자 이상의 여러 원자로 이루어진 분자의 동위원소의 분배 과정에서 무거운 동위원소 간의 선호가 발생할 수 있는데, 이 현상을 동위원소 clumping이라고 부른다. 물질구성 원소들의 미세한 질량분석 기술의 발전과 함께, 상대적으로 분율이 작은 희귀 동위원소들 이상 포함된 분자(다중 치환 동위원소 조합, multiply substituted isotopologue)들의 농도가 측정 가능하게 되었으며, 이들 조합에서 일어나는 clumping의 전자단위 의에서의 원인에 대한 규명이 요구된다[(Schauble, 2004; Eiler, 2007) and references therein]. 이러한 동위원소

clumping의 분석은 전통적인 단일 치환동위원소 분석에 더하여 유용한 정보를 제공한다. 우선 단일 치환 동위원소 조합(singly substituted isotopologue)의 분배특성의 경우 분화된 시료와 분화가 일어난 환경 모두의 동위원소비에 대한 정보가 동위원소비 이상치 분석에 필수적이다. 일례로  $\delta^{18}\text{O}$  고온도계 연구의 경우 과거의 온도 추정을 위해 시료(예, 빙하코어 혹은 탄산염)의 동위원소비에 더하여 시료 형성 당시 해수의 동위원소비에 대한 자료가 필요하다[(White, 2013; Ryb and Eiler, 2017) and references therein]. 분석시료와 달리 과거 해수의 동위원소비는 필연적으로 일정 부분 이상 추정에 의존할 수밖에 없으며, 이는 연구의 정밀도와 신뢰도를 제한시키는 요소이다. 그러나 분배 특성이 규명된 clumped 동위원소쌍의 경우, 고환경을 지시하는 정보가 시료의 동위원소 특성에 내재되어 환경의 동위원소비로부터 자유롭다(Huntington *et al.*, 2011). 대표적인 예로서 해수에  $\text{CO}_3^{2-}$ 로 존재하는 탄산염 분자 내에서 무거운 탄소 원자와 무거운 산소 동위원소 간에 일어나는 clumping이 온도 의존적임이 밝혀졌고, 이 관계로부터 과거 해수에 대한 정보 없이 탄산염 시료를 고온도계로 사용할 수 있게 되었다(Ghosh *et al.*, 2006). 또, 전통적인 분석법과 clumped 동위원소 분석법을 결합하여 역으로 과거 해수의  $\delta^{18}\text{O}$ 값을 추정하는 연구도 가능해졌다(Eiler, 2007).

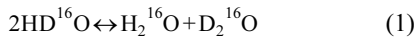
동위원소 clumping 현상을 연구하기 위해서 실험적 접근방법에 더하여, 양자화학에 기반한 제1원리 방법론 혹은 양자화학 계산(first principle calculation or quantum chemical calculations)을 이용하여 특정 물질의 전자구조를 규명하여 동위원소 조성을 포함한 열역학적 성질을 추정할 수 있다(방법론에 대한 자세한 사항은 아래 ‘이론적 배경’ 참조; Yi *et al.*, PRB, 2011; Lee *et al.*, 2023). 특히 각 clumped 동위원소쌍의 진동 특성을 계산하고 평형상태에서의 동위원소 비율을 예측하여 이로부터 측정된 물질 구성 분자들의 clumped 동위원소 분배의 원

인을 규명할 수 있다(Eiler, 2007). H<sub>2</sub>O 분자의 경우 <sup>18</sup>O와 중수소 사이의 clumping 분배 특성이 보고되었으나(Liu *et al.*, 2016), 17-산소(<sup>17</sup>O)나 삼중수소를 고려한 전체 동위원소의 분배특성은 현재까지 보고된 바 없다. 본 연구에서는 필자의 연구실에서의 양자계산을 이용한 지구시스템 이해고양을 위한 연구들의 일환으로 <sup>16</sup>O/<sup>17</sup>O/<sup>18</sup>O와 수소/중수소/삼중수소의 조합으로부터 만들어지는 단일 H<sub>2</sub>O 분자의 무거운 산소 원자와 무거운 수소 원자 간에 일어나는 clumping의 세기를 정량적으로 정의된 수치로서 계산하였고, 그 결과로부터 각 clumping 사이의 관계와 온도 변화에 따른 clumping 세기 변화 양상을 규명하여 보고한다.

### 이론적 배경

#### 동위원소 Clumping 세기의 정량화

(D;H)<sub>2</sub><sup>16</sup>O 계: H<sub>2</sub>O 분자가 수소와 중수소, 그리고 <sup>16</sup>O으로만 구성된 경우, H<sub>2</sub>O 분자의 동위원소 조합은 세 가지(수소-수소, 수소-중수소, 중수소-중수소)이며, 이들의 상대적 안정도를 아래와 같은 치환방정식을 이용하여 표현할 수 있다.



수소의 농도를 [H], 중수소의 농도를 [D]라고 했을 때, 분자의 여러 동위원소 조합 사이의 치환 반응에서 계의 에너지 변화가 없다면 개별 동위원소들은 각각의 농도에 따라 통계적으로 무작위하게 조합되며 이는 치환 반응의 평형상수로 이해할 수 있다. 동위원소의 통계적(무작위적) 분포에 따른 세 조합의 농도는 각각 [H]<sup>2</sup>, 2[H][D], [D]<sup>2</sup>이다. 통계적 분포 하에서 위 반응의 평형상수는 다음과 같다.

$$K^* = \frac{[\text{H}_2^{16}\text{O}][\text{D}_2^{16}\text{O}]}{[\text{HD}^{16}\text{O}]^2} = \frac{[\text{H}]^2[\text{D}]^2}{(2[\text{H}][\text{D}])^2} = 0.25 \quad (2)$$

만약 반응식(Eq. 1)의 좌변보다 우변이 더 안정하여 clumping이 발생하면 평형상수는 0.25보다 더 커질 것이다. 두 평형상수의 관계를 풀어 보면 다음과 같다.

$$\ln\left(\frac{K}{K^*}\right) = \ln\left(\frac{R_{18}}{R_{18}^*}\right) + \ln\left(\frac{R_{20}}{R_{20}^*}\right) - 2\ln\left(\frac{R_{19}}{R_{19}^*}\right) \approx \frac{1}{1000}\Delta_{20} \quad (3)$$

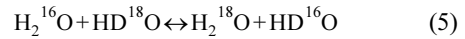
첨자(18,20,19)는 물의 동위원소 조합의 질량수이며, R<sub>x</sub>는 실제 농도, R<sub>x</sub><sup>\*</sup>는 통계적 분포 하에서의 농도이다. 따라서 K/K<sup>\*</sup>는 실제(K)와 통계적 분포(K<sup>\*</sup>)하에서의

평형상수의 비율이다. Δ는 clumping의 상대적 선호도를 정량화한 상수로, 이 경우 아래와 같이 정의된다(Wang *et al.*, 2004; Eiler, 2007).

$$\Delta_{20} = \left[ \left( \left( \frac{R_{20}}{R_{20}^*} \right) - 1 \right) - 2 \left( \left( \frac{R_{19}}{R_{19}^*} \right) - 1 \right) \right] \times 1000 \quad (4)$$

희귀 동위원소가 포함되지 않은 수소-수소 조합(질량수 18)의 경우, 통계적 분포 여하에 따라 농도가 거의 변하지 않으므로 Eq. 3과 같은 근사(approximation)가 성립한다.

(D;H;T)<sub>2</sub><sup>16,17,18</sup>O 계: 모든 동위원소가 존재하는 계의 H<sub>2</sub>O 분자는 더 복잡한 동위원소 조합을 가진다. 각각의 개별 동위원소가 결합되어 같은 질량수를 가진 서로 다른 동위원소 조합들이 존재한다. 예를 들어 질량수 21인 동위원소 조합은 HD<sup>18</sup>O와 HT<sup>17</sup>O, 그리고 D<sub>2</sub><sup>17</sup>O이다. 동위원소 간 나타나는 clumping의 강도를 정량적으로 계산하기 위해 가능한 여러 치환 반응 중 아래의 치환식을 고려하였다.



이로부터 아래와 같이 질량수 21인 동위원소 조합의 통계적 분포와의 차이를 설명하는 평형상수의 비율식을 유도한다.

$$\ln(K_{18_{O-D}}) = \ln\left(\frac{K_{18_{O-D}}}{K_{18_{O-D}}^*}\right) = \ln\left(\frac{[\text{HD}^{18}\text{O}]}{2R_D R_{18}}\right) - \ln\left(\frac{[\text{H}^{18}\text{O}]}{R_{18}}\right) - \ln\left(\frac{[\text{H}^{16}\text{O}]}{2R_D}\right) \approx \ln\left(\frac{R_{21}}{R_{21}^*}\right) - \ln\left(\frac{R_{20}}{R_{20}^*}\right) - \ln\left(\frac{R_{19}}{R_{19}^*}\right) \quad (6.1)$$

$$R_{21}^* = 2R_D R_{18} + 2R_T R_{17} + 2R_D R_T \approx 2R_D R_{18} \quad (6.2)$$

$$R_{20}^* = 2R_D R_{17} + 2R_T + R_{18} + R_D^2 \approx R_{18} \quad (6.3)$$

$$R_{19}^* = 2R_D + R_{17} \approx 2R_D \quad (6.4)$$

위로부터 H<sub>2</sub>O 분자의 Δ<sub>21</sub>을 아래와 같이 정의할 수 있다.

$$\Delta_{21} = \left[ \left( \left( \frac{R_{21}}{R_{21}^*} \right) - 1 \right) - \left( \left( \frac{R_{20}}{R_{20}^*} \right) - 1 \right) - \left( \left( \frac{R_{19}}{R_{19}^*} \right) - 1 \right) \right] \times 1000 \quad (7.1)$$

$$\ln(K_{18_{O-D}}) \approx \frac{1}{1000}\Delta_{21} \quad (7.2)$$

Δ<sub>21</sub> 값은 H<sub>2</sub>O 분자 시료의 질량 분석으로부터 계산되며(Eq. 7.1), 또한 <sup>18</sup>O와 중수소의 clumping 반응 평형상수로부터 추정될 수 있다(Eq. 7.2). 다른 동위원소

조합의 clumping 반응에 대한  $\ln(K/K^*)$  값을 계산하면 여러 조합의 상대적인 clumping 세기를 정량화할 수 있다. Eq. 7.2는 또한  $\Delta_2$ 이 온도 의존적임을 나타내며, 따라서 온도에 따른  $\Delta_2$ 의 변화 양상을 규명하면 온도 지시자(geothermometry)로 사용될 수 있다.

#### 동위원소 분배 연구와의 연결

분자 내의 동위원소 분포에 따라 원자의 질량이 변하고, 이에 따라 분자의 진동 특성이 변화한다. 진동에너지를 변화에 기인한 분자 퍼텐셜의 변화는 양자역학적 관점에서 예측되므로, 양자화학 계산이 유용하게 이용될 수 있다. 동위원소 조합의 농도 분포는 각 조합의 분배함수(partition function, Q)를 구하여 정량적으로 분석할 수 있다[(Seo *et al.*, 2007; Wang *et al.*, 2004) and references therein]. 화학 반응의 평형 상수는 반응물과 생성물의 분배함수 비율로 설명되며, 특정 계의 동위원소 분배 계수(partition coefficient,  $\alpha$ )는 치환되는 원자 수가 하나인 경우, 치환 반응의 평형 상수와 동일하다(Eq. 8).

$$\alpha = \frac{(a/b)_X}{(a/b)_Y} = \frac{[^aX][^bY]}{[^bX][^aY]} = K_{X-Y} \quad (8)$$

위의 계산에서는 분배함수에 관여하는 회전/병진/진동운동 항에서 질량과 관계된 항이 상쇄되므로, 분배함수에서 질량 관련 항을 제외한 간략화된 분배함수 비율(reduced partition function ratio, RPFR,  $\beta$ )을 사용하여 평형 상수와 분별계수를 구할 수 있다(Seo *et al.*, 2007; Wang *et al.*, 2004). RPFR ( $\beta$ )은 분자가 각각의 동위원소 a·b와 수반하는 진동 모드(i) 각각의 항의 곱으로 나타나며, 아래와 같이 계산된다.

$$Q_i = \frac{\exp(-U_i/2)}{1 - \exp(-U_i)} \quad (9.1)$$

$$\beta^{a/b} = \prod_i \frac{^aU_i \cdot ^aQ_i}{^bU_i \cdot ^bQ_i} \quad (9.2)$$

$$U_i = hv_i/kT \quad (9.3)$$

따라서, 상기한 특정 동위원소를 가진 분자 혹은 상(예: X, Y)들의 치환 반응의 평형 상수는 아래와 같이 표현된다.

$$K_{X-Y} = \alpha = \frac{\beta_X^{a/b}}{\beta_Y^{a/b}} \quad (10)$$

위 경우에서 동일한 분자(X=Y)의 clumping여부에 따른 결합 에너지 변화량을 비교하여 볼 수 있다. 무거운 원소 치환에 따라 진동수가 감소하고 결합 에너지가 증가할 때, 둘 다 무거운 원소로 치환된 경우의 결합 에너지 증가량은 대개 하나만 치환된 경우의 증가량의 두 배를 소폭 상회한다. 따라서 다중 치환 조합이 발생하는 치환 반응에서 생성물의 에너지가 반응물의 에너지보다 상대적으로 안정하게 된다. 즉, 에너지적 선호관계가 없는 통계적 분포에 비하여, 무거운 동위원소로 다중 치환된 조합이 부화되며 이로부터 동위원소의 clumping이 발생한다(Wang *et al.*, 2004). 이를 분배 함수로 표현하면 다음과 같다.

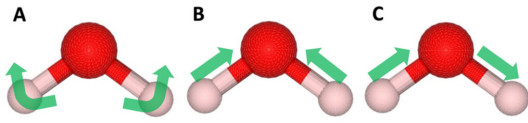
$$K_{A^*-B^*} = \frac{[A^*B^*][AB]}{[A^*B][AB^*]} = \beta_{AB}^{Clumped/Declumped} > K_{A^*-B^*}^* = 1 \quad (11)$$

## 연구방법

기하최적화, single point 에너지 계산, 진동에너지 계산

본 논문에서는 분자의 구조와 화학적 특성을 연구하기 위하여 양자화학 계산을 이용하였다. 양자화학 계산은 입자의 파동함수에 대한 슈뢰딩거 방정식의 근사해를 구함으로써 물질 특성을 보다 정확히 예측한다[(Yi *et al.*, PRB, 2021; 이범한, 이성근, 2007; McQuarrie, 2007) and references therein]. 양자계에서의 파동 방정식을 풀기 위해 자기일관성 장(self-consistent field, SCF) 방법이 이용된다. SCF 방법은 파동함수의 근사 형태를 사용하여 간단화된 슈뢰딩거 방정식을 풀고, 구한 해를 대입하여 재차 파동함수를 계산하는 과정의 반복으로 계산 결과를 실제 해에 수렴시키는 방식이다(McQuarrie, 2007). 이 때 계를 구성하는 전자들의 파동함수의 근사 표현이 기저함수(basis set)이며, 기저함수의 선택에 따라 계산의 정확성이 결정된다[(McQuarrie, 2007; Frisch *et al.*, 2015) and references therein].

본 논문에서는 가우시안 16 (Gaussian 16) 코드를 이용하여 양자화학 계산을 수행하였다(Frisch *et al.*, 2015). 기하최적계산(geometry optimization)과 진동수 계산은 MP2 (second-order Møller-Plesset perturbation theory; Møller and Plesset, 1934; Head-Gordon *et al.*, 1988), B3LYP (Becke, three-parameter, Lee-Yang-Parr; Becke, 1993; Lee *et al.*, 1988) 수준에서 6-311+G(2d,p) 기저함수를 적용하여 계산하였다. 주 계산은 MP2로 진행하였으며, 최적화와 진동수 계산에서 같은 기저함수의



**Fig. 1.** Three vibrational modes of water molecule (A) Bending of oxygen-hydrogen bond, (B) Symmetric stretching, and (C) Asymmetric stretching.

B3LYP 결과를 추가로 확인하여 신뢰도를 확보하였다. 또한 두 경우 모두 원자 간 결합의 조화적 진동 (harmonic oscillation)을 가정하여 계산하였다.

H<sub>2</sub>O 분자와 같은 이원소 삼원자 대칭 분자의 진동 모드는 세 가지이다. Fig. 1은 H<sub>2</sub>O 분자의 세 가지 진동 모드를 설명한다. 특정 동위원소 조합으로 만들어진 H<sub>2</sub>O 분자에 대한 양자화학 계산의 결과로 이 세 가지 모드의 진동수를 얻는다.

#### Clumping 반응 평형상수 계산 및 $\Delta_{21}$ 계산

각 동위원소 조합의 진동수 결과에서 RPFR 계산에 이용될 각 조합의 Q product 값을 계산하고, 이로부터 각 무거운 조합의 clumping 반응 평형상수를 계산한다 (Eq. 12). 무거운 산소와 무거운 수소 간의 clumping은 네 가지가 존재한다(<sup>17</sup>O-D, <sup>17</sup>O-T, <sup>18</sup>O-D, <sup>18</sup>O-T). 온도 조건은 섭씨 0도에서 5도 간격으로 35도까지 8가지 경우에 대해 계산하였다.

$$Q_{\text{product}} = \prod_i U_i \cdot Q_i \quad (12.1)$$

$$K_{A^* - B^*} = \frac{AB Q_{\text{product}} \cdot A^* B^* Q_{\text{product}}}{A^* B Q_{\text{product}} \cdot AB^* Q_{\text{product}}} \quad (12.2)$$

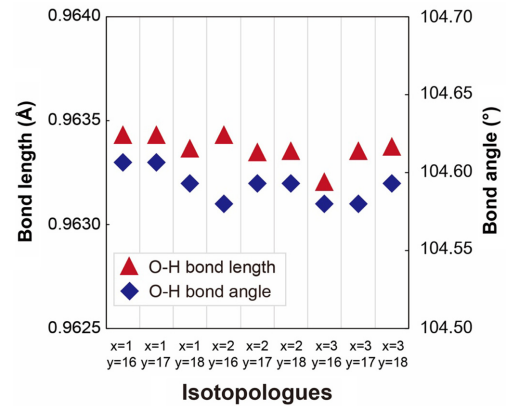
$$\beta^{a/b} = \frac{a Q_{\text{product}}}{b Q_{\text{product}}} \quad (12.3)$$

그 중 <sup>18</sup>O-D 조합으로부터  $\Delta_{21}$ 을 추정하고, 나머지 평형상수들과의 비교를 통해 각 조합의 상대적인 clumping 세기를 비교하였다.

### 연구결과 및 토의

#### 동위원소 조합과 최적화된 분자구조

Fig. 2는 동위원소 조합의 변화에 따른 H<sub>2</sub>O 분자의 최적화된 분자구조의 평형 결합길이(bond length)와 결합각(bond angle)이다. 각각 0.9631-0.9633 Å과 104.59-104.62°이며(MP2 계산결과), 동위원소 조합과 특별한



**Fig. 2.** Optimized internal variables (H-O-H bond angle and O-H bond length) vs. isotopologue calculated at the MP2 energy level of theory. x is the atomic mass of hydrogen, and y is the atomic mass of oxygen.

상관관계가 관찰되지 않았다. 본 계산결과로부터 단일 H<sub>2</sub>O 분자에서 원자핵의 질량 변화가 전자구조에 미치는 영향이 없음을 확인할 수 있다.

#### 동위원소 조합과 분자 진동 특성의 관계

Gaussian 16에서 계산된 진동수는 공간 주파수 (spatial frequency, 단위: cm<sup>-1</sup>)이며, 계산된 값에 광속을 곱하여 진동수(단위: s<sup>-1</sup>)를 획득할 수 있다. 본 논문에서는 공간 주파수를 보고하였다. Table 1은 동위원소 조합에 따른 H<sub>2</sub>O 분자의 세 가지 진동 모드에 대한 진동수 계산 결과이다. 본 계산결과는 실험 값과 동일한 경향을 보인다(Park and Kim, 2010; Medders and Paesani, 2015). B3LYP 계산 결과와 MP2 계산 결과는 모드 1에서 10-15 cm<sup>-1</sup>, 모드 2에서 20-25 cm<sup>-1</sup>, 모드 3에서 4-50 cm<sup>-1</sup> 수준의 차이로 B3LYP 계산 결과가 작았다. B3LYP 계산은 속도 측면에서 비교적 효율적인 반면 MP2 계산은 상대적으로 정확한 결과를 제공하기 때문에(이범한, 이성근, 2007), 이후 분배계수와 Clumping 계산에는 MP2 계산 결과를 사용하였으며 B3LYP 계산 결과는 이후 계산에 사용하지 않았기 때문에 삼중수소 조합을 제외한 6개 동위원소 조합의 계산 결과만을 산출하여 MP2 계산 결과와 비교하였다. 계산된 동위원소 조합의 진동수는 산소 동위원소의 변화보다 수소 동위원소의 종류에 따라 더 큰 영향을 받는다. 또한 진동 모드 1은 bending 모드로, O-H 결합의 stretching인 모드 2와 3 진동보다 진동수가 낮다. 더하여, 특정 산소 동위원소에서 수소동위원소의 질량수가

**Table 1.** Calculated vibrational frequency for each isotopologue of water molecule (unit:  $\text{cm}^{-1}$ ), at varying energy levels of theory

Energy level/Basis set	Species	Frequency ( $\text{cm}^{-1}$ )		
		Mode 1	Mode 2	Mode 3
MP2 /6-311+G(2d,p)	$^{16}\text{O}$ H	1604.49	3826.46	3955.27
	$^{16}\text{O}$ D	1174.35	2758.31	2898.24
	$^{16}\text{O}$ T	987.87	2297.21	2448.12
	$^{17}\text{O}$ H	1600.49	3824.81	3949.34
	$^{17}\text{O}$ D	1169.83	2753.18	2887.48
	$^{17}\text{O}$ T	983.09	2289.67	2434.26
	$^{18}\text{O}$ H	1597.59	3821.14	3941.67
	$^{18}\text{O}$ D	1165.7	2748.71	2878.05
	$^{18}\text{O}$ T	978.75	2282.98	2421.95
B3LYP /6-311+G(2d,p)	$^{16}\text{O}$ H	1618.62	3808.41	3912.82
	$^{16}\text{O}$ D	1184.95	2744.8	2867.82
	$^{17}\text{O}$ H	1615.03	3804.18	3904.3
	$^{17}\text{O}$ D	1180.33	2738.68	2856.25
	$^{18}\text{O}$ H	1612.18	3799.17	3895.39
	$^{18}\text{O}$ D	1176.65	2732.47	2844.87

증가함에 따라 진동수가 감소하며, 특정 수소 동위원소인 경우 역시 산소동위원소의 질량수의 증가에 따라 진동수가 감소한다.

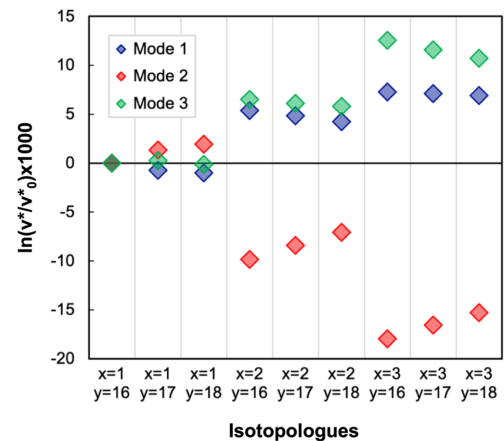
$\text{H}_2\text{O}$  분자의 경우 중심에 있는 산소 원자가 질량의 대부분을 차지하기 때문에 양쪽의 결합을 각각 조화진동자(harmonic oscillator)로 근사할 수 있다. 조화진동자의 진동수는 진동자의 환산질량(reduced mass,  $\mu$ )의 제곱근에 반비례한다. 이를 바탕으로 서로 다른 동위원소 조합의 같은 진동 모드의 진동수를 정규화(normalize)하여 비교할 수 있다. 본 연구에서는 진동수( $\nu_i$ )에 환산질량의 제곱근을 곱한 값인 정규화된 진동수(normalized frequency,  $\nu_i^*$ )를 정의하여 진동수 계산 결과를 비교하였다(Eq. 13).

$$\nu_i = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k_i}{\mu}} \quad (13.1)$$

$$\mu = \frac{m_A m_B}{m_A + m_B} \quad (13.1)$$

$$\nu_i^* = \nu_i \sqrt{\mu} = \frac{1}{2\pi} \sqrt{k_i} \quad (13.2)$$

Fig. 3은 동위원소 조합의 변화에 따른  $\text{H}_2\text{O}$  분자의 진동수 정규화 결과를 나타낸 그래프이다. 가로 축은 동위원소 조합을 나타내고, 세로 축은  $\text{H}_2^{16}\text{O}$  조합의 값에 대한 각 조합의 값의 로그 편차를 나타낸다. 모드 1

**Fig. 3.** Normalized frequencies of  $\text{H}_2\text{O}$  isotopologues ( $^{16}\text{H}_2^{16}\text{O}$ ) with respect to those of  $\text{H}_2^{16}\text{O}$ . x and y are the atomic mass of hydrogen and oxygen, respectively.

과 3에서 산소동위원소가 동일할 때, 수소 동위원소 질량수 증가에 따라 정규화된 진동수가 증가하였으며, 따라서 진동수는 이상적인 조화진동자의 추세에 비해 덜 감소하였다. 수소 동위원소가 동일할 때 산소 동위원소 질량수 증가에 따라 정규화된 진동수가 감소하였으며, 따라서 진동수 감소는 이상적인 조화진동자에 비해 더 컸다. 그리고 모드 2는 모드 1, 3과 반대되는 경향을 보인다. 이는 진동 모드 1과 3에서는 이상적인 조

**Table 2.** Vibrational partition function (Q) product of each isotopologue with varying temperature

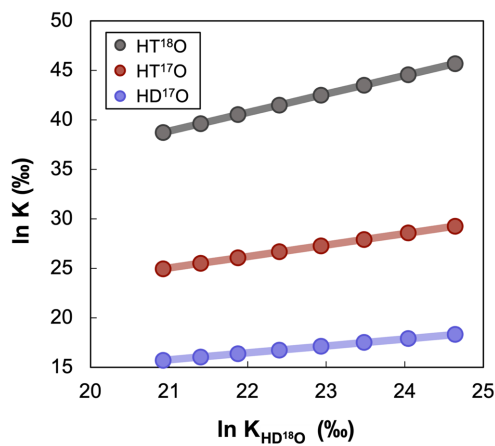
Species	Q product for oxygen-hydrogen mode									
	Temperature (°C)									
	0	5	10	15	20	25	30	35		
<sup>16</sup> O	H	6.3597	9.3978	13.684	19.649	27.844	38.965	53.882	73.672	×10 <sup>-8</sup>
	D	2.0779	2.7208	3.5257	4.5237	5.7502	7.2446	9.0508	11.217	×10 <sup>-5</sup>
	T	2.2298	2.7725	3.4179	4.1793	5.0713	6.1089	7.3080	8.6854	×10 <sup>-4</sup>
<sup>17</sup> O	H	6.5279	9.6412	14.031	20.137	28.522	39.894	55.141	75.359	×10 <sup>-8</sup>
	D	2.1723	2.8417	3.6789	4.7161	5.9895	7.5398	9.4120	11.656	×10 <sup>-5</sup>
	T	2.3567	2.9267	3.6037	4.4015	5.3350	6.4197	7.6719	9.1088	×10 <sup>-4</sup>
<sup>18</sup> O	H	6.7458	9.9563	14.480	20.769	29.398	41.096	56.770	77.543	×10 <sup>-8</sup>
	D	2.2590	2.9526	3.8194	4.8923	6.2086	7.8098	9.7422	12.057	×10 <sup>-5</sup>
	T	2.4756	3.0711	3.7775	4.6091	5.5811	6.7094	8.0109	9.5028	×10 <sup>-4</sup>

화진동자와 비교하여 진동수 변화에 산소의 기여가 더 크고, 모드 2에서는 수소의 기여가 더 큰 것으로 해석된다. 한편 모드 2의 편차는 다른 두 모드의 편차에 비해 더 크게 나타난다.

**동위원소 Clumping 반응 평형상수**

Table 2는 온도에 따라 계산된 각 동위원소 조합의 분배함수 곱(Q product)이다. 계산된 Q product는 수소와 산소 동위원소 증가에 따라 증가하며, 진동수와 마찬가지로 산소 동위원소보다 수소 동위원소의 변화에 더 민감하게 변한다. 또한 온도에 따라 증가하며, 높은 온도에서 더 가파르게 증가했다.

Fig. 4는 Table 2와 Eq. 12를 이용하여 <sup>17</sup>O, <sup>18</sup>O와 중



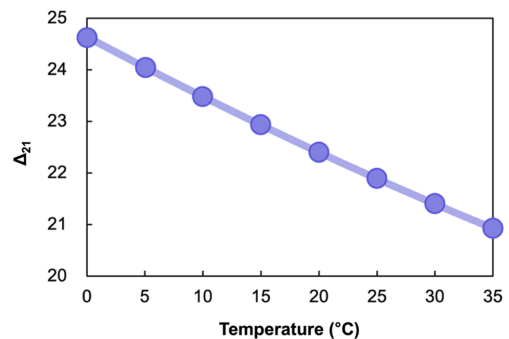
**Fig. 4.** Relationship between equilibrium constants for multiply substituted isotopologues (HT<sup>18</sup>O, HT<sup>17</sup>O, and HD<sup>17</sup>O) and that of HD<sup>18</sup>O molecule.

수소, 삼중수소 간 clumping 반응의 평형상수를 계산하고, 이들의 로그값 사이 상관관계를 도출한 결과이다. 평형상수 값은 온도에 따라 감소하는데, x축(HD<sup>18</sup>O의 ln K) 값이 증가함에 따라 y축(HT<sup>18</sup>O, HT<sup>17</sup>O, HD<sup>17</sup>O의 ln K) 값이 선형적으로 증가하였다. 그 기울기는 HD<sup>18</sup>O를 기준으로 각각 1.87배(HT<sup>18</sup>O), 1.16배(HT<sup>17</sup>O), 0.703배(HD<sup>17</sup>O)이며 셋 모두 R<sup>2</sup> > 0.9999의 강한 상관관계를 나타냈다. 이러한 기울기는 각 조합의 상대적인 clumping 세기를 나타낸다.

Fig. 5는 온도의 변화에 따른 평형상수를 바탕으로 계산한 Δ<sub>21</sub> 값의 변화양상을 보여준다. 계산한 Δ<sub>21</sub>는 온도에 따라 감소하는 경향을 보인다. 상기한 변화는 Eq. 14와 같은 이차 상관관계로 기술된다.

$$\Delta_{21} = 0.024T^2 - 0.393T + 25.2 \quad (R^2 > 0.9999) \quad (14)$$

본 연구에서 유도한 Eq. 14로 Δ<sub>21</sub> 값이 온도의 지시자로 이용될 가능성이 있음을 확인하였다. 향후 Δ<sub>21</sub>이



**Fig. 5.** Effect of temperature on isotope clumping strength, Δ<sub>21</sub>, of water isotopologues.

더 넓은 온도범위에서도 적용될 수 있는지 양자계산이 진행 중이며, 이는 고-해양 및 지질환경의 온도범위의 유추에 공헌할 것으로 예상된다.

## 결 론

본 연구에서는 양자화학 계산을 이용하여 다양한 동위원소 조합의 H<sub>2</sub>O 분자의 진동 성질이 산소보다 수소 동위원소의 변화에 더 큰 의존도를 보이는 것을 확인하였다. H<sub>2</sub>O 분자의 동위원소 조합 별 정규화된 진동수는 진동 모드와 동위원소 조합의 종류에 따라 조화 진동 가정에 따른 추세를 크게 벗어나지 않았다. 모드 1과 모드 3 진동의 경우 수소 동위원소 증가에 따라 정규화된 진동수가 증가하고 산소 동위원소 증가에 따라 감소하는 편차 경향이 있었으며, 모드 2 진동의 경우 다른 둘과 반대되는 편차 경향을 드러냈다. 진동수의 변화와 마찬가지로 분배계수의 곱 또한 산소 동위원소보다 수소 동위원소 변화에 더 큰 변화양상을 보인다. 계산된 HD<sup>18</sup>O 조합의 평형상수와 나머지 세 무거운 조합의 평형상수는 강한 선형 상관관계를 보였다 ( $R^2 > 0.9999$ ). 세 조합의 상대적인 clumping 강도는 각각 1.87배(HT<sup>18</sup>O), 1.16배(HT<sup>17</sup>O), 0.703배(HD<sup>17</sup>O)로 나타났다. 계산 결과로부터 추정된  $\Delta_{21}$  값은 온도에 대해 강한 이차 상관관계를 보였고, 따라서 온도 환경 지시자로서 이용될 가능성이 있음을 확인하였다.

본 양자계산 결과는 <sup>17</sup>O와 삼중수소를 포함한 H<sub>2</sub>O 분자의 clumped 동위원소분배의 경향을 최초로 정립한 연구이다. 계산 결과를 실제 자연계의 분화 양상과 비교해 보기 위해서는 실제 자연계에서 가지는 상(물, 얼음, 광물 결정 내부 등)을 상정하여 계산을 수행하고 실험 데이터를 만들 필요가 있다. 단일 H<sub>2</sub>O 분자와 달리 위 상들은 주변 H<sub>2</sub>O 분자 또는 다른 분자와 영향을 주고받기 때문에 더욱 복잡한 계산이 필요하다. 단일 H<sub>2</sub>O 분자의 계산 결과를 바탕으로 위의 후속 연구 결과를 검토하고 비교하여 물질상에 따른 영향을 확인할 수 있을 것이다.

더하여, 분자 결합의 비조화적(anharmonicity) 진동 또한 연구의 발전성에 있어 주요한 부분이다. 실제 분자 결합이 비조화적으로 진동함을 계산 결과에서 확인할 수 있었으므로, 구조최적화와 진동수 계산에서 반영하여 연구의 정밀도를 높일 수 있을 것으로 기대한다. 이와 함께 각 진동 모드의 양자역학적 이해를 바탕으로 조화진동 가정으로부터의 편차를 분석하면 전체 연

구에 대한 더 발전된 조망을 가질 수 있을 것이다. 상기한 연구 결과는 다양한 지표환경에서 발생하는 H<sub>2</sub>O 분자의 clumping 측정과 이를 기반으로 한 행성환경변화 기작 설명에 사용될 수 있을 것으로 기대한다.

## 사 사

본 연구는 한국연구재단(2020R1A3B2079815)의 지원으로 수행되었습니다. 논문의 그림 수정에 조언을 주신 이서영 연구원과 양자계산의 계산 환경을 도와주신 이우수 박사님께 감사드립니다. 또한 논문을 심사하여 주시고 수정 내용을 제의하여 개선에 도움을 주신 광물과 암석지 심사위원 분들께 감사드립니다.

## REFERENCES

- Becke, A.D., 1993a, Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange. *Journal of Chemical Physics*, 98, 5648-5652.
- Becke, A.D., 1993b, A new mixing of Hartree-Fock and local density-functional theories. *Journal of Chemical Physics*, 98, 1372-1377.
- Eiler, J.M., 2007, "Clumped-isotope" geochemistry—The study of naturally-occurring, multiply-substituted isotopologues. *Earth and Planetary Science Letters*, 262(3-4), 309-327.
- Foresman, J.B. and Frisch, A.E., 2015, *Exploring chemistry with electronic structure methods* (Third edition). Gaussian, Inc., Wallingford, CT, 531p.
- Ghosh, P., Adkins, J., Affek, H., Balta, B., Guo, W., Schauble, E.A., Schrag, D. and Eiler, J.M., 2006, <sup>13</sup>C-<sup>18</sup>O bonds in carbonate minerals: a new kind of paleothermometer. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 70 (6), 1439-1456.
- Head-Gordon, Martin., Pople, J.A. and Frisch, M.J., 1988, MP2 energy evaluation by direct methods. *Chemical Physics Letters*, 153(6), 503-506.
- Huntington, Katharine., Budd, David., Wernicke, Brian. and Eiler, John., 2011, Use of clumped-isotope thermometry to constrain the crystallization temperature of diagenetic calcite. *Journal of Sedimentary Research*, 81(9), 656-669.
- Lee, B.H. and Lee, S.K., 2007, The effect of lattice topology on benzyl alcohol adsorption on kaolinite surfaces: quantum chemical calculations of mulliken charges and magnetic shielding tensor, *Journal of the Mineralogical Society of Korea*, 20(4), 313-325.
- Lee, C., Yang, W. and Parr, R.G., 1988, Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density. *Physical Review B*, 37, 785-789.
- Lee, S. K., Kim, Y.-H., Yi, Y. S., Chow, P., Xiao, Y., Ji, C. and Shen, G., 2019, Oxygen quadclusters in SiO<sub>2</sub> glass above megabar pressures up to 160 GPa revealed by X-ray Raman



- scattering. *Physical Review Letters*, 123, 235701.
- Lee, S.K., Yi, Y.S., Kim, Y.-H., Kim, H.-I., Chow, P., Xiao, Y., Eng, P. and Shen, G., 2023, Imaging of the electronic bonding of diamond at pressures up to two million atmospheres. *Science Advances*, 9, eadg 4159.
- Liu, Q. and Liu, Y., 2016, Clumped-isotope signatures at equilibrium of CH<sub>4</sub>, NH<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>O, H<sub>2</sub>S and SO<sub>2</sub>. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 175, 252-270.
- McQuarrie, D.A., 2007, *Quantum Chemistry* (2nd Edition). University Science Books, Melville, NY, 690p.
- Medders, G.R. and Paesani, F., 2015, Infrared and raman spectroscopy of liquid water through “first-principles” many-body molecular dynamics. *Journal of Chemical Theory and Computation*, 11(3), 1145-1154.
- Møller, C., and Plesset, M.S., 1934, Note on an approximation treatment for manyelectron systems. *Physical Review*, 46(7), 618-622.
- Park, S.H., Kim, Y.G., Kim, D.H., Cheong, H.D., Choi, W.S. and Lee, J.I., 2010, Selecting characteristic raman wavelengths to distinguish liquid water, water vapor, and ice water. *J. Opt. Soc. Korea*, 14, 209-214.
- Schauble, E.A., 2004, Applying stable isotope fractionation theory to new systems. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, 55(1), 65-111.
- Seo, J.H., Lee, S.K. and Lee, I., 2007, Quantum chemical calculations of equilibrium copper (I) isotope fractionations in ore-forming fluids. *Chemical Geology*, 243(3-4), 225-237.
- Ryb, U. and Eiler, J.M., 2018, Oxygen isotope composition of the Phanerozoic ocean and a possible solution to the dolomite problem. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 115(26), 6602-6607.
- Wang, Z., Schauble, E.A. and Eiler, J.M., 2004, Equilibrium thermodynamics of multiply substituted isotopologues of molecular gases. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 68(23), 4779-4797.
- White, W.M., 2013, *Geochemistry* (First Edition). Wiley-Blackwell, West Sussex, 371-423.
- Yi, Y.S., Han, Y.C., Kwon, K.D., Lee, S.K. and Hur, S.D., 2021, Molecular mechanism of gas diffusion in ice-Ih. *ACS Earth and Space Chemistry*, 5, 3258-3267.
- Yi, Y.S., Khim, H., Kim, Y.-H. and Lee, S.K., 2021, Spectral proxies for bonding transitions in SiO<sub>2</sub> and MgSiO<sub>3</sub> polymorphs at high pressure up to 270 GPa by O K-edge X-ray Raman scattering. *Physical Review B*, 103(21), 214109.

---

**Received** December 7, 2023

**Review started** December 8, 2023

**Accepted** December 18, 2023

[ 저자 정보 ]

- 노세형 : 서울대학교 지구환경과학부/학부생
- 이성근 : 서울대학교 지구환경과학부; 서울대학교 응용물리연구소/교수