

양자화학적 관점에서 검토해본 수소의 동위원소 효과: 경수와 중수의 특성 차이

김학진

충남대학교 화학과

(접수 2023. 3. 8; 게재확정 2023. 3. 25)

Isotope Effect of Hydrogen examined in View of Quantum Chemistry: Different Properties of Light and Heavy Water

Hackjin Kim

Department of Chemistry, Chungnam National University, Daejeon 34134, Korea.

E-mail: hackjin@cnu.ac.kr

(Received March 8, 2023; Accepted March 25, 2023)

주제어: 수소동위원소효과, 중수, 진동힘상수, 핵 스핀

Key words: Hydrogen isotope effect, Heavy water, Vibration force constants, Nuclear spin

원자의 화학적 성질은 최외각전자배치에 따라 결정되므로 동위원소의 화학적 성질은 같다고 생각하지만 결합된 동위원소에 따라 달라지는 분자의 화학적 특성을 완전히 무시할 수는 없다. 수소 동위원소의 질량비가 상대적으로 가장 크므로 동위원소 효과가 수소에서 가장 크다. 중수(D₂O)의 독성은 오래전부터 알려져 있다.¹ 중수는 세포의 생체 리듬을 느리게 하고,² 식물의 성장을 멈추며,³ 동물이 죽음에 이르게 하는 독성을 보인다.⁴ 이에 관한 자세한 메커니즘은 정확하게 밝혀지지 않았지만 반응속도론적 동위원소 효과로 대강 이해할 수 있다. 간단히 말하면, 중수의 독성은 중수소가 관련된 반응의 속도가 느려지기 때문이고, 조금 달리 말하면 중수소가 수소보다 결합 에너지가 큰 안정한 결합을 만들기 때문이다(이하에서 수소 원자는 H 원자이다). 이런 특성을 이용하여 수소를 중수소로 치환하여 효력이 오래 지속하는 약을 만드는 기업들도 있다.⁵

중수는 반응속도론적 동위원소 효과로 설명하기 힘든 생물학적 특성도 보여준다. 인간은 중수에서 단맛을 느끼는 것으로 알려져 있지만,⁶ 쥐는 경수와 중수를 냄새로 구별하여 중수를 마시지 않는다.⁷ 이런 경수와 중수의 맛과 냄새 차이는 속도론적 효과보다는 두 분자의 화학 결합의 차이 때문으로 보인다. 경수와 중수는 분자내 결합뿐만 아니라 분자 사이의 수소 결합에도 차이가 있을 것이다.

이 단신에서는 물리화학 교과서에서도 다루는 반응속

도론적 동위원소 효과를 간략히 살펴보고, 수소와 중수소의 특성과 서로 다른 동위원소로 이루어진 수소 분자를 간략히 살펴보고, 경수와 중수의 구조와 진동 운동을 비교해본다. 마지막으로 수소의 동위원소 효과의 중요한 원인이지만 양자역학적으로 엄밀하게 다루기 쉽지 않은 핵스핀 효과를 짚어 본다.

반응속도론적 동위원소 효과

많은 물리화학 교과서에서는 반응속도론적 동위원소 효과를 무거운 동위원소로 인해 반응물의 영점 에너지가 작아져 나타나는 활성화 에너지 증가로 설명한다.^{8,9} 이원자 분자의 진동 운동을 조화 진동자로 근사하면 그 진동수(ν)는 다음과 같다.

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad (1)$$

힘상수(k)는 동위원소에 따라 달라지지 않는다고 근사하면 진동수는 환산 질량(μ)에 따라 달라진다. 무거운 동위원소로 이루어진 분자의 진동수가 더 낮으므로, 활성화 에너지는 영점 에너지가 작아진 만큼 커진다.

반응속도론적 동위원소 효과를 반응물의 영점 에너지 차이로만 설명하는 것은 다소 부족하며, 전이 상태의 영점 에너지 차이도 고려해야 한다. 일반적으로 전이 상태는 반응물보다 느슨한 구조를 가지므로, 예컨대 결합 길이가

길어지면 결합 전자 밀도가 작아지므로 관련된 힘상수가 작아진다. 따라서 전이 상태의 영점 에너지가 작아지는 효과는 반응물보다 작다. 반응물과 전이 상태에 대한 영점 에너지 효과를 함께 고려할 때 활성화 에너지 변화는 반응물만 고려할 때보다 줄어들지만 무거운 동위원소에 의해 활성화 에너지가 커진다는 사실은 달라지지 않는다. 중수의 독성은 생체에서 일어나는 물 분자가 관련된 반응들이, 예컨대 가수분해 반응이 느려지는 것으로 이해할 수 있다. 이는 중수의 독성 효과가 비교적 느리게, 상당한 양의 중수를 마셔야 나타난다는 사실에 부합한다. 중수소에 의해 영점 에너지가 낮아지는 현상보다 드물지만 수소의 터널 효과로 일어나는 화학 반응 역시 중수소로 치환되면 크게 느려진다.

수소 원자와 중수소 원자

수소 원자에 대한 파동 방정식은 본-오펜하이머 근사에 따라 수소 원자의 병진 운동 방정식과 전자의 운동 방정식으로 분리된다. 병진 운동 방정식의 질량은 수소 원자의 질량이며, 전자의 운동 방정식의 질량은 원자핵과 전자의 환산 질량이다. 환산 질량은 전자의 질량과 거의 같다. 보통 물리화학 교과서에서는 전자의 운동 방정식을 수소 원자의 파동 방정식으로 다루며, 그 에너지 해는 잘 알려진 것처럼 보어 수소 모형의 결과와 같다.

Table 1에는 수소 원자와 중수소 원자의 환산 질량(μ_e), 보어 반지름(r_{Bohr}), 이온화 에너지(IP), 전자 친화도(EA)가 나와 있다. 수소 원자와 중수소 원자의 원자핵의 질량은 두 배 정도 차이가 나지만 환산 질량의 차이는 0.027%에 불과하다. 보어 반지름은 계산 값이어서 환산 질량 차이가 그대로 반영된다. 이온화 에너지와 전자 친화도는 측정값이다. 이론적으로 두 동위원소의 이온화 에너지는 환산 질량만큼 차이가 나야 하지만 측정값은 중수소의 이온화 에너지가 미세하게 더 크다. 다시 말하면, 중수소의 1s 오비탈이 미세하게 더 안정하다. 보어 반지름은 환산 질량에 반비례하고 오비탈 에너지는 환산 질량에 비례하지만 Table 1에서는 D/H 비율을 비교하기 쉽도록 1보다 크게 나타나는 방식으로 표시하였다.

전자 친화도는 $A(g) + e^- \rightarrow A^-(g)$ 반응의 반응 엔탈피이다. 근사적으로 전자 친화도는 기체 상태 중성 원자에

Table 1. Various properties of H and D atom

	H	D	D/H ratio
$\mu_e (\times 10^{-31} \text{ kg})$	9.10443	9.10690	1.00027
$r_{\text{Bohr}} (\text{pm})$	52.9466	52.9322	1.00027
IP (eV) ¹⁰	13.5984	13.6030	1.00034
EA (eV) ¹⁰	0.75419	0.75458	1.00052

더해지는 전자가 차지하는 원자 오비탈의 에너지에 해당한다. 수소 원자의 오비탈 에너지 식을 적용하면 수소 원자에 더해진 전자는 n-4인 오비탈을 차지하는 것으로 가늠할 수 있다. 전자 친화도 역시 이온화 에너지와 마찬가지로 중수소가 약간 더 크다.

수소와 중수소 원자의 보어 반지름, 이온화 에너지, 전자 친화도는 모두 환산 질량 효과를 보여준다. 원자에서 나타나는 환산 질량 효과가 화학 결합의 차이로 이어지는 어려워 보인다. 화학 결합의 차이는 결합 전자의 상태 차이와 연관되는데, Table 1에 나와 있는 차이는 동물이 감각할 수 있는 정도의 경수와 중수의 특성 차이로 확장되기에는 너무 작다.

원자핵의 크기 효과는 매우 작아 물리화학 교과서에서 거의 다루지 않지만 동위원소의 원자핵의 크기는 서로 다르다. 수소 원자의 파동 방정식에서 원자핵을 점전하로 다루지만, 이는 근사이다. 양성자의 반지름은 $1 \times 10^{-15} \text{ m} (=1 \text{ fm})$ 이고, 중수소 원자핵의 반지름은 1.3 fm 정도로 양성자보다 약간 더 크다. 원자핵의 크기를 고려하려면 전자의 운동 방정식의 퍼텐셜 에너지 식을 보정해야 하며, 수소 원자 오비탈의 에너지 역시 달라진다. 수소 원자의 보정 에너지는 $6 \times 10^{-9} \text{ eV}$, 중수소 원자의 보정 에너지는 $9 \times 10^{-9} \text{ eV}$ 로 무시할 수 있을 정도로 작다.¹¹

수소 분자

Table 2에는 서로 다른 동위원소로 이루어진 수소 분자의 회전, 진동 운동 요소와 그 상대적 크기가 나와 있다. 회전 운동 상수(B)로부터 결정된 결합 길이(R_e)는 측정 오차 내에서 동일하다. H₂, HD, D₂ 분자의 결합 길이는 알려진 $74.14 \pm 0.01 \text{ pm}$ 로 오차 범위 내에서 같다.¹²

모스 퍼텐셜 에너지[V(R)]를 사용하여 이원자 분자의 진동 운동을 비조화 진동자로 다루면, 그로부터 결정되는 진동 운동 에너지[G(v)]는 다음과 같다.⁹

$$V(R) = D_e \{1 - \exp[-a(R - R_e)]\}^2 \quad (2)$$

$$G(v) = (v + 1/2) \omega_e - (v + 1/2)^2 \omega_e x_e \quad (3)$$

Table 2. Rotational and vibrational parameters of H₂, HD and D₂

	H ₂	HD	D ₂
μ (amu)	0.5039	0.6717	1.0071
B (cm ⁻¹) ¹²	60.853	45.655	30.443
Relative R _e	1.0000	1.0000	0.9999
ω_e (cm ⁻¹) ¹²	4401.21	3813.1	3115.5
$\omega_e x_e$ (cm ⁻¹) ¹²	121.33	91.65	61.82
Relative D _e	1.0000	0.9937	0.9834
Relative a	1.0000	1.0035	1.0091
Relative k	1.0000	1.0006	1.0014

여기서 v 는 진동 양자수이며, D_e 는 영점 에너지를 포함한 퍼텐셜 에너지의 깊이에 해당하는 에너지이며, a 는 비조화성 상수이다. 측정된 진동수 ω_e 와 $\omega_e x_e$ 로부터 모스 퍼텐셜의 두 요소, D_e 와 a 를 결정할 수 있다. Table 2에는 수소 분자의 구성 동위원소에 따른 이 요소들과 힘상수(k)의 상대적인 크기가 나와 있다. 힘상수는 모스 퍼텐셜의 두 요소로 표시된다($k = 4a^2 D_e$).

수소 분자의 힘상수와 비조화성 상수는 구성 동위원소에 따라 미세하게 달라진다. 전자의 운동과 연관된 수소 분자의 진동 운동 퍼텐셜 에너지는 원자 오비탈의 에너지에 비해 약간 더 큰 변동성을 보인다. 하지만 이 역시 미세하여 영점 에너지 차이에 따른 속도론적 동위원소 효과를 제외한 분자의 화학적 특성 차이로 이어지지 못할 것으로 보인다.

일반적으로 동위원소의 전기음성도가 다르다고 생각하지 않지만, HD 분자를 이핵 이원자 분자로 간주한다면 각기 다른 동위원소로 만들어진 수소 분자들의 결합 에너지로부터 수소 원자와 중수소 원자의 전기음성도 차이를 계산할 수도 있다. X-H 결합의 힘상수와 결합 에너지는 모두 수소와 결합한 원자의 전기음성도가 클수록 커진다.¹³ 만일 중수소를 수소와 전기음성도가 다른 원소로 생각한다면, D₂ 분자의 힘상수와 결합 에너지가 H₂ 분자보다 크므로, 중수소의 전기음성도가 수소보다 크다고 해석할 수도 있다. 그런데 H₂ 분자와 HD 분자의 결합 에너지의 차이는 270.1 cm⁻¹, H₂ 분자와 D₂ 분자의 결합 에너지의 차이는 612.9 cm⁻¹이고,¹⁴ 각 경우의 영점 에너지의 차이는 각각 286.6 cm⁻¹와 628.0 cm⁻¹이다. 즉, 수소 분자들의 경우에는 분자들의 영점 에너지 차이가 결합 에너지 차이보다 커서 두 동위원소의 전기음성도 차이를 일반적인 정의에 따라 결정할 수 없다.

경수와 중수의 진동 운동 힘상수

Table 3에는 경수와 중수 분자의 진동 운동과 관련된 요소들이 나와 있다. 등전자 원자가 화학 결합을 만들 때 크기가 작아 전자 밀도가 더 큰 원자의 결합 길이가 더 짧다.

Table 3. Vibrational parameters of H₂O and D₂O

	H ₂ O	D ₂ O	D/H ratio
Bond length (pm) ¹² , l	95.78	95.6	
Bond angle (°) ¹² , 2α	104.478	105.2	
v_1 (cm ⁻¹) ¹⁰	3657	2671	
v_2 (cm ⁻¹) ¹⁰	1595	1178	
v_3 (cm ⁻¹) ¹⁰	3756	2788	
k_1 (N/m)	767.4	809.3	1.054
k_2 (N/m)	-9.1	-34.7	3.799
k_3 (N/m)	70.0	71.0	1.015

수소의 두 동위원소의 크기가 거의 같으므로 경수와 중수의 결합 길이 차이가 그런 경우에 해당한다고 단정하기 어렵지만 중수의 결합 전자 밀도가 경수보다 미세하나 높다고 해석할 수도 있다. 중수의 결합각이 경수보다 약간 큰 것도 마찬가지이다. 분자의 결합각을 정성적으로 설명하는 데 이용되는 초보적인 이론인 원자가 전자쌍 반발 이론을 따르면 중수의 결합 전자쌍 사이의 반발력이 경수보다 미세하게 더 크다고, 즉 중수의 결합 전자 밀도가 더 크다고 말할 수도 있다.

비교적 근사가 덜한 역장(force field)의 퍼텐셜 에너지(V)와 그로부터 유도되는 물 분자의 진동수와 관련된 식은 다음과 같다.¹⁵

$$2V = k_1(Q_1^2 + Q_2^2) + 2k_2 Q_1 Q_2 + k_3 l^2 \delta^2 \quad (4)$$

$$4\pi^2(v_1^2 + v_2^2) = \frac{1}{m_H} \left(1 + \frac{2m_H}{m_O} \cos^2 \alpha\right) (k_1 + k_2) + \frac{2}{m_H} \left(1 + \frac{2m_H}{m_O} \sin^2 \alpha\right) k_3 \quad (5)$$

$$16\pi^4 v_1^2 v_2^2 = \frac{2}{m_H^2} \left[1 + \frac{2m_H}{m_O} + \left(\frac{2m_H}{m_O}\right)^2 \sin^2 \alpha \cos^2 \alpha\right] \times (k_1 + k_2) k_3 \quad (6)$$

$$4\pi^2 v_3^2 = \frac{1}{m_H} \left(1 + \frac{2m_H}{m_O} \sin^2 \alpha\right) (k_1 - k_2) \quad (7)$$

여기서 Q_1 과 Q_2 는 신축 운동과 반신축 운동의 진동 좌표이며, v_1 와 v_3 는 그 진동수이다. l 은 결합 길이, δ 은 결합각 2α 의 변화량이며, $l\delta$ 은 굽힘 운동의 진동 좌표이고, v_2 는 그 진동수이다. k_1 과 k_2 는 신축 진동 운동과 관련된 힘상수이고, k_3 는 굽힘 진동 운동의 힘상수이다. m_H 은 수소 원자의 질량, m_O 은 산소 원자의 질량이며, 중수의 경우에는 m_H 를 중수소의 질량 m_D 로 바꾸어야 한다.

중심력장(central force field)이나 원자가력장(valence force field)과 같이 근사가 좀 더 심한 역장을 사용하면 진동수 식에 힘상수 k_2 는 나타나지 않고 2개 힘상수만 나타난다.¹⁵ 이 경우에는 측정된 3개 진동수로부터 힘상수 2개를 결정해야 하므로 계산된 힘상수에는 오차가 나타난다. 위 관련 식들을 이용하면 3개 진동수로부터 3개 힘상수를 계산하므로 관계식에 따라 오차없이 힘상수를 계산할 수 있다.

위 (5), (6) 식은 신축 운동과 굽힘 운동이 상호작용하고 있음을 보여준다. 힘상수 k_2 는 이 상호작용과 연관되어 있다. 신축 운동과 굽힘 운동의 상호작용의 대표적인 예는 우산 운동이라고도 부르는 암모니아 분자의 반전 진동이다.¹⁶ Table 3에 나와 있는 것처럼 힘상수 k_2 는 음의 값을 갖는다. 용수철의 힘상수는 음의 값이 될 수 없지만, 분자의 진동 운동 분석에서는 간혹 굽힘 진동과 연관되어 음

의 힘상수가 나타난다. 음의 힘상수는 분자의 전자 배치에 따른 것이다.¹⁷ 이중 우물 퍼텐셜을 생각하면 음의 힘상수는 쉽게 이해된다. 이중 우물 퍼텐셜의 가운데 부분이 볼록한데, 음의 힘상수는 볼록한 부분의 2차 미분 값이 음인 것과 같다.

분자가 기준 진동 방식을 따라 진동할 때 분자의 무게 중심은 이동하지 않는다. 물 분자의 굽힘 진동으로 결합 각이 변화하면 수소 원자 사이의 무게 중심이 미세하게 이동한다. 굽힘 진동에서 분자의 무게 중심이 이동하지 않으려면 미세하나마 산소 원자도 이동해야 한다. 즉, 산소-수소 결합 길이가 변화해야 한다. 다시 말하면, 굽힘 진동과 신축 진동은 짝지워져 있다. 일반적으로 신축 진동의 복원력이 굽힘 진동보다 훨씬 세다. 즉, $k_1 \gg |k_2|$ 이다.

경수와 중수의 진동 힘상수는 수소 분자에 비해 더 차이가 난다. 특히 k_2 는 크게 다르다. 힘상수는 분자의 전자 배치, 즉 결합 전자 밀도에 따라 달라진다. 중수와 힘상수가 경수보다 큰 것은 기하학적 구조와 마찬가지로 중수의 결합 전자 밀도가 더 크다는 것을 시사한다.

수소 원자와 중수소 원자의 핵스핀

경수와 중수의 중요한 차이는 원자핵의 스핀 양자수이다. 양성자의 스핀 양자수는 1/2이고, 중수소의 핵스핀 양자수는 1이다. 이는 여러 가지 차이를 의미한다.¹¹ 양성자와 중수소의 원자핵에는 모두 전하와 자기 쌍극자 모멘트가 있다. 하지만 자기 쌍극자 모멘트의 크기가 서로 다르며, 중수소의 원자핵에는 양성자에는 없는 전기 사중 극자 모멘트가 있다. 스핀 양자수가 0이 아닌 원자핵과 전자는 각운동량 상호작용을 통해 복잡한 현상을 만들어낸다. 스핀-오비탈 상호작용을 통해 합해진 전자의 각운동량과 핵스핀의 각운동량의 상호작용 결과 초미세 구조 상태들이 만들어진다.¹⁸

분자의 전자 구조는 분자 궤도 함수로 집약된다. 초미세 구조가 서로 다르면, 보통 그 결합 등을 통해 구성되는 분자 궤도 함수가 다르며, 따라서 전자 구조도 다를 것이다. 이는 화학적 특성 차이로 이어질 것이다. 물론 핵스핀의 차이로부터 나타나는 초미세 구조 차이까지 고려하여 경수와 중수의 전자 구조를 계산하는 일은 일은 매우 어려운 작업이다.

양성자는 페르미온이고, 중수소는 보존이므로 경수와 중수의 파동 함수의 반전성이 서로 다르다. 분자의 반전성은 핵스핀 파동 함수와 회전 파동 함수를 연결시켜 전자 구조에 영향을 주겠지만 원자핵과 전자의 운동을 분리할 수 있다는 근사를 받아들이면, 이로 인한 전자 구조의 차이는 무시할 수 있을 것이다. 하지만 경수와 중수의 반전성 차이로 인해 허용되는 회전 운동 상태가 서로 다

르며, 기체 상태 경수와 중수의 회전 스펙트럼은 관성 모멘트가 다를 뿐만 아니라 전이 상태가 서로 엇갈리는 형태를 보인다. 이런 회전 운동의 특성 차이는 분자의 회전 운동이 제한을 받아 나타나는 격자 운동에 영향을 주어 고체 액체 상태의 특성 차이를 일으킬 것이다. 물 분자의 회전 운동과 격자 운동은 상온에서 매우 높은 상태까지 활성화되므로 회전 상태의 차이는 경수와 중수의 적지 않은 열역학적 특성 차이를 가져올 것이다. 경수와 중수의 반전성 차이로 인한 회전 에너지 구조 차이와 격자 운동 스펙트럼 차이를 분자 동력학 모사 등 이론적으로 연구하는 것은 단일 분자의 특성을 연구하는 것보다 훨씬 더 어려운 일이다.

Acknowledgments. Publication cost of this paper was supported by the Korean Chemical Society.

REFERENCES

1. Thomson, J. F. *Ann. N. Y. Acad. Sci.* **1960**, *84*, 736.
2. Pittendrigh, C. S.; Caldarola, P. C.; Cosbey, E. S. *Proc. Natl. Acad. Sci.* **1973**, *70*, 2037.
3. Mosin, O. V.; Ignatov, I. J. *Biomed.* **2012**, *1*, 31.
4. de Carli, G. J.; Contilani, D. F.; Giuliatti, S.; Pereira, T. C. *ChemBioChem* **2021**, *22*, 988.
5. Vitale, G. *Chem. Eng. News* **2023**, *101*, 10.
6. Ben Abu, N.; Mason, P.E.; Klein, H. *et al Commun. Biol.* **2021**, *4*, 440.
7. Smith, C. U. M. *Nature* **1968**, *217*, 760.
8. Chang, R.; Thoman, J. W. Jr. *Physical Chemistry for the Chemical Sciences*; University Science Books: Melville, USA, 2014; p 703.
9. Atkins, P.; de Paula, J. *Physical Chemistry 10th ed.*; Oxford: Oxford, UK, 2014; p 901.
10. NIST Computational Chemistry Comparison and Benchmark Database NIST Standard Reference Database Number 101 Release 22, May 2022. doi:10.18434/t47c7z.
11. Cohen-Tannoudji, C.; Diu, B.; Laloe, F. *Quantum Mechanics*; Wiley: New York, USA, 1977; p 1145.
12. NIST Chemistry WebBook, SRD 69.
13. Bigeleisen, J. *Proc. Natl. Acad. Sci.* **1981**, *78*, 5271.
14. Darwent B. deB. *Nat. Stand. Ref. Data Ser. Nat. Bur. Stand. (US)*, **1970**, *31*, 52.
15. Herzberg, G. *Molecular Spectra and Molecular Structure II. Infrared and Raman Spectra of Polyatomic Molecules*; Van Nostrand: New York, USA, 1945; p 187.
16. Hollas, J. M. *Modern Spectroscopy*, 3rd ed.; Wiley: Chichester, UK, 1969; p 166.
17. Shirai, K. *J. Solid State Chem.* **1997**, *133*, 327.
18. Casimir, H. B. G. *On the Interaction Between Atomic Nuclei and Electrons*, 2nd ed.; Freeman: San Francisco, USA, 1963.