

물(H₂O)과 벤젠(C₆H₆) 이합체의 분자 구조 및 결합 에너지에 관한 이론 연구

선주용 · 김승준*

한남대학교 생명나노과학대학 화학과
(2008. 12. 10 접수)

Theoretical Investigation for the Molecular Structures and Dimerization Energies for Complexes of H₂O-C₆H₆ Dimer

Ju Yong Sun and Seung-Joon Kim*

Department of Chemistry, HanNam University, Daejeon 300-791, Korea
(Received December 10, 2008)

요 약. Bz-H₂O와 [Bz-H₂O]⁺의 가능한 구조(N-1, N-2, C-1, C-2, 그리고 TS)에 대하여 여러 이론 수준에서 분자구조를 최적화 하였으며, 조화 진동주파수를 계산하여 IR 스펙트럼을 예측하였다. 분자 구조의 최적화에서 가장 높은 이론 수준은 B3LYP/cc-pVQZ이며, 보다 정확한 결합에너지를 구하기 위하여 MP2 수준에서 한 점(single point) 에너지 계산을 하였다. 또한 영점 진동에너지(zero-point vibrational energy) 보정을 하여 실험값과 비교하였다. 결합에너지는 N-1 구조에 대하여 MP2/cc-pVQZ//B3LYP/cc-pVQZ 이론 수준에서 D_e 값이 3.92 kcal/mol, 그리고 D₀ 값은 3.11 kcal/mol로 계산되었으며, 같은 이론 수준에서 [Bz-H₂O]⁺의 C-1 구조에 대해서 D_e 값은 9.06 kcal/mol 그리고 D₀ 값은 7.82 kcal/mol로 계산되어 실험값과 비교적 잘 일치하는 것으로 나타났다.

주제어: 벤젠-물 이합체, 범 밀도 함수이론, 벤젠-물 양이온

ABSTRACT. The global minimum structures of the benzene-water, Bz-H₂O and benzene-water cation complex, [Bz-H₂O]⁺ have been investigated using *ab initio* and density functional theory(DFT) with very large basis sets. The highest levels of theory employed in this study are B3LYP/cc-pVQZ for geometry optimization and MP2/aug-cc-pVTZ//B3LYP/aug-cc-pVTZ for binding energy. The harmonic vibrational frequencies and IR intensities are also determined at the various levels of theory to confirm whether the structure of water complex is affected by the presence of benzene. The binding energies of Bz-H₂O (N-1) structure are predicted to be 3.92 kcal/mol (D_e) and 3.11 kcal/mol (D₀) after the zero-point vibrational energy correction at the MP2/cc-pVQZ//B3LYP/cc-pVQZ level of theory. The binding energies of [Bz-H₂O]⁺ (C-1) structure are predicted to be 9.06 kcal/mol for D_e and 7.82 kcal/mol for D₀ at the same level of theory.

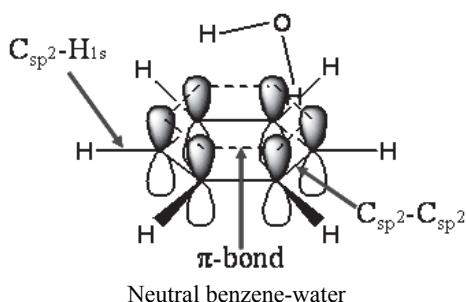
Keywords: Benzene-Water dimer, Bz-H₂O, DFT, [Bz-H₂O]⁺, MP2

서 론

비극성 화합물인 방향족 탄화수소와 극성 분자들 간의 수소성 상호작용은 자연계에 존재하는 가장 흥미로운 상호작용 중에 하나이다. 벤젠(C₆H₆)은 대표

적인 방향족 탄화수소로서 물(H₂O) 분자와의 약한 결합은 방향족 고리구조의 π 전자와 물 분자 사이에 수소결합으로 이루어 졌으며 π -수소 결합으로 불린다. 일반적으로 벤젠은 대표적인 비극성 화합물로서 물에 대하여 비용해성 이지만, 흥미롭게도 벤젠의 수소성

성질과 물의 친수성 성질이 π -수소 결합을 형성하여 complex를 생성한다. 보통 이전의 논문에서는 물이 벤젠 면의 중심에 위치하여 π 전자구름과 π -수소 결합을 형성하는 것으로 나타내었고 두 분자 사이의 매우 약한 결합으로 인해 명확한 구조 규명이 상당한 논란이 되었다.



최근 π -수소 결합의 상호작용은 생체기능성 분자와 단백질들의 구조 결정에 중요한 역할을 하는 것으로 발견 되어 많은 관심을 받고 있다. 실제 단백질 형성에서 수소결합력 보다 작은 1-2 kcal/mol 정도의 상호 작용력이 중요한 역할을 하는 것으로 밝혀졌으며, 생체기능성 분자와의 complex 형성에서 π -수소 결합의 에너지 예측은 중요한 열쇠가 될 것이다. 또한 물을 대신하여 HCl, NH₃, Ar, 할로겐 원자 등과 같은 원자나 분자들의 complex 형성이 보고되고 있다.¹

1985년 Engdahl과 Nelander의 argon matrix isolation 연구를 통해 Bz-H₂O complex의 구조와 유동성을 처음으로 증명 하였다. 주목할 만한 실험값으로는 1992년 Suzuki 등³의 microwave 실험으로 벤젠과 물의 무게 중심사이의 거리 3.347 (R_{CM-CM})로 나타내었고 결합 에너지의 범위는 1.63-2.78 kcal/mol 이다. 그밖에 1992년 Gotch와 Zwier⁴의 R2PI(Resonant two-photon ionization) 실험을 통하여 벤젠과 물의 무게 중심사이의 거리 3.32 ± 0.07 Å(R_{CM-CM})와 에너지 값은 $D_0 = 2.21 \pm 0.58$ kcal/mol로 보고 하였다. 1995년에는 Cheng과 연구진⁵은 결합 에너지를 2.25 ± 0.28 kcal/mol로 발표하였으며, 1998년에는 County 등⁶에 의해서 Bz-H₂O에 대해서 2.44 kcal/mol 그리고 Bz-D₂O에 대해서 2.67 kcal/mol의 결합에너지를 보고하였다. 최근(2004)에는 Mikami 등에 의해서 아르곤 중재(Ar-mediated) 적외선 광 해리 연구로부터 얻어진 Bz-H₂O의 결합 에너지를 2.55 kcal/mol (890

cm⁻¹)로 보고된 바 있다.⁷

Bz-H₂O에 대해서는 실험뿐만 아니라 많은 이론적 연구가 이루어 졌지만 과거(1990년 이전)에는 순 이론적(*ab initio*) 계산이 작은 basis set과 낮은 이론 수준으로 인하여 신뢰성이 낮았다. 그러나 1990년 이후에는 비교적 높은 수준의 이론 계산 결과가 보고되고 있다. 지금 까지 주목할 만한 이론값으로는 1992년 Suzuki 등³에 의하여 MP2/6-31G** basis set을 이용하여 각각 1.78 kcal/mol, 벤젠과 물(H₂O) 사이의 거리 3.195Å, 벤젠의 C₆ 축과 물의 C₂ 축의 각도 24°를 얻었다. 1996년 Fredericks 등⁸은 MP2(FC) 방법과 혼성 basis set 6-31+G*, 6-31+G[2d,p]을 이용하여 3.02 kcal/mol의 결합 에너지와 벤젠-물 사이의 거리를 3.210Å(R_{CM-CM})으로 보고 하였다. 1996-1997년에는 Gregory 등⁹에 의해서 RBDMC(rigid body diffusion Monte Carlo) 방법을 이용한 벤젠과 물(H₂O) 사이의 거리 및 결합 에너지를 보고 하였으나 보다 신뢰성이 있는 결합 에너지는 1999년 Feller에 의하여 -2.9 ± 0.2 kcal/mol으로 보고되었다.¹⁰ Kim 등은 2000년¹¹에 Bz-(H₂O)₆에 대하여 MP2, DFT(B3LYP) 계산 결과를 그리고 2001년¹²에는 Bz-(H₂O)_n (n=1-4) MP2/ aug-cc-pVDZ 계산 결과를 발표 하였다. 2002년에는 Upadhyay와 Mishra¹³에 의하여 Bz-(H₂O)_n complexes (n=1-6)에 대하여 B3LYP/6-31+G** 수준의 계산 결과를 발표하였다. 가장 최근(2008년)의 이론 계산으로는 Li 등이 반데르발스(van der Waals) 결합에 유용한 DFT 방법(vdW-DF)을 개발하여 적용한 예로서 Bz-H₂O의 결합 에너지를 2.86 kcal/mol로 보고하고 있다.¹⁴

한편 [Bz-H₂O]⁺ 이온의 분자구조 및 결합 에너지에 관한 연구는 1998년 Courty 등⁶에 의하여 반 경험적 방법(semiempirical method)에 의하여 계산되었으며, 보다 신뢰할 수준의 이론 계산 및 실험 연구는 2000년 이후에 보고되고 있다.^{7,15-18} 2001년 Tachikawa 등¹⁶은 B3LYP/6-311G(d,p) 이론 수준에서 [Bz-H₂O]⁺의 분자구조, 결합에너지(12.6 kcal/mol) 그리고 진동 주파수를 계산하였으며, 같은 해 Solca 와 Dopfer¹⁷ 그리고 Mikami 등¹⁸은 거의 동시에 [Bz-H₂O]⁺의 IR 스펙트럼을 발표하였다. 이러한 이론 및 실험 연구결과 [Bz-H₂O]⁺ 이온의 구조 및 벤젠 - 물 사이의 결합 성질은 Bz-H₂O의 파이(π)-수소 결합과는 상당히 다른 양상을 나타내고 있는 것으로 밝혀졌다. 즉 [Bz-H₂O]⁺

는 물(H_2O)의 산소(O)가 벤젠 양이온(C_6H_6^+) 방향으로 향하는 형태를 가지며, C_6H_6^+ 의 양전하와 물(H_2O)의 쌍극자 모멘트(dipole moment)가 결합의 주된 역할을 하는 전하-쌍극자(charge-dipole) 상호작용을 하는 것으로 알려졌다.^{17,18} 2003년에는 Mikami 등¹⁹에 의하여 $[\text{Bz}-(\text{H}_2\text{O})_n]^+$ ($n=1-6$)에 대한 IR 스펙트럼이 발표되었으며, 2004년에는 역시 Mikami 등²⁰에 의하여 $[\text{Bz}-(\text{H}_2\text{O})_n]^+$ ($n=1-23$)에 대한 IR 스펙트럼이 발표되었다. 결합에너지에 대한 가장 최근의 두 실험 결과를 비교하면 2003년에 Solca와 Dopfer²¹은 14 ± 3 kcal/mol의 실험 결과를 그리고 Mikami 등⁷은 $[\text{Bz}-(\text{H}_2\text{O})_n]^+$ 에 대한 적외선 광분해 스펙트럼으로부터 결합 에너지를 9.4 kcal/mol로 발표하여 상당한 차이를 보이고 있어 보다 정밀한 이론 계산이나 실험 연구가 필요하다고 하겠다.

본 연구는 $\text{Bz}-\text{H}_2\text{O}$ 의 중성 및 $[\text{Bz}-\text{H}_2\text{O}]^+$ 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 대하여 결합 에너지를 높은 수준에서 계산하여 실험값과 비교하고자 한다. 또한 $\text{Bz}-\text{H}_2\text{O}$ 의 중성 및 양이온에 대한 전이 상태들에 대한 구조와 에너지 장벽(barrier)을 계산하여 결합 성질 및 구조적 변화를 이해하고자 한다. 나아가 진동 주파수(vibrational frequency)를 계산하여 적외선 (IR) 스펙트럼을 예측하고, local minimum의 여부를 판단할 것이다.

이 론

본 연구에서 사용된 basis set은 6-311G, 6-311g**, cc-pVDZ, cc-pVTZ, cc-pVQZ 등²²⁻²⁴이다. 이들 basis set을 사용하여 범 밀도 함수 이론(density functional theory, DFT)과 순이론 (*ab initio*) 양자역학적 계산(MP2)을 통하여 $\text{Bz}-\text{H}_2\text{O}$ 와 $[\text{Bz}-\text{H}_2\text{O}]^+$ 의 가장 낮은 에너지상태에 있는 global minimum 구조 및 여러 가능한 local minima 그리고 전이 상태(transition state)의 구조를 계산하였다. DFT는 최근 가장 널리 보편적으로 사용되고 있는 방법으로 본 연구에서는 B3LYP (Becke3-Lee-Yang-Parr) functional^{25,26}을 사용 하였다. 분자구조는 모두 B3LYP/cc-pVQZ 수준까지 최적화 하였으며, 결합에너지는 전자 상관관

계(electron correlation)를 보다 신중하게 고려하기 위하여 B3LYP 수준에서 최적화된 구조에 대하여 MP2 수준에서 single-point 에너지 계산을 통하여 구하였다. 또한 여러 구조들의 진동 주파수(vibrational frequency)를 계산하여 가장 안정한 구조와 기저상태 및 전이 상태의 구조를 판단하고 적외선(IR) 스펙트럼을 예측하였다. 프로그램으로는 Gaussian03²⁷을 사용하였다.

결과 및 고찰

Structures

Neutral ($\text{Bz}-\text{H}_2\text{O}$) Table 1에 Neutral $\text{Bz}-\text{H}_2\text{O}$ complex에 대한 분자구조를 여러 basis set에서 B3LYP 방법으로 최적화 하여 그 기하학적 구조에 대한 결합 길이 및 결합각을 나타내었다. 가장 안정한 구조는 Figure 1에 N-1로 나타낸 구조로서 물의 수소가 벤젠 고리의 파이(π) 전자구름과 약하게 결합하는 파이(π)-수소 결합 형태로 최적화 되었다. 벤젠이 complex를 형성 하면서 탄소의 결합각은 120° 로 변화가 없었고 탄소간 거리는 일반적인 1.40 \AA 보다 약간 짧은 1.392 \AA 계산되었다. 벤젠 고리의 무게 중심점에서 물(H_2O) 분자의 산소까지 거리(R_{CM})는 B3LYP/cc-pVQZ 이론 수준에서 3.55 \AA 로 계산 되었다. 이전의 주목할 만한 실험값으로는 1992년 Suzuki 등³의 microwave에 의해 벤젠과 물(H_2O) 사이의 거리는 $3.347 \pm 0.0005 \text{ \AA}$ 으로 보고되었으며, Gotch와 Zwier⁴는 R2PI(Resonant two-photon ionization) 실험을 통하여 벤젠과 물의 무게 중심사이의 거리(R_{CM})를 $3.32 \pm 0.07 \text{ \AA}$ 으로 보고하고 있다. 또한 1993년 Gutowsky 등²⁸은 R_{CM} 을 3.329 \AA 으로 발표하였다. 이전의 이론값으로는 1998년 Tachikawa 등¹⁵의 MP2/6-311G** 수준에서의 R_{CM} 계산값(3.174 \AA)이 보고되었으며, 1999년 Feller¹⁰는 MP2/aug-ccpVQZ에서 3.211 \AA 으로 보고하고 있다. 본 연구의 R_{CM} 에 대한 DFT 계산값은 오히려 낮은 basis set에서 실험값과 잘 일치 하는 것으로 나타났다. 이는 DFT가 먼 거리에 있는 반데르발스 결합을 기술하는데 어려움이 있다는 이전의 계산결과를 반영하는 것으로 볼 수 있다. 따라서 결합 에너지를 계산하기 위해서는 추가로 MP2 single point 계산을 통하여 보다 정확한 결합에너지에

Table 1. Geometrical parameters of the neutral Bz-H₂O (N-1 and N-2) complexes. Bond distances and angles shown in Å and degree, respectively.

	B3LYP					Previous theory	Exp
	6-311G	6-311G**	cc-pVDZ	cc-pVTZ	cc-pVQZ		
N-1							
R _{CM}	3.359	3.371	3.295	3.474	3.547	3.174 ^a 3.211 ^b	3.32 ^c 3.347 ^d 3.329 ^e
R1	0.971	0.963	0.969	0.963	0.962		
R2	0.972	0.962	0.969	0.961	0.960		
∠ H-O-H (θ)	107.8	102.5	101.4	103.7	104.2		
N-2							
R _{CM-CM}	4.285	4.308	4.546	4.312	4.363		
R1	0.970	0.962	0.969	0.961	0.960		
R2	0.972	0.963	0.969	0.963	0.962		
∠ H-O-H (θ)	109.8	104.5	103.1	104.5	104.9		

^aRef. 15(MP2/6-31G**). ^bRef. 10(MP2/aug-cc-pVQZ). ^cRef. 4. ^dRef. 3. ^eRef. 28.

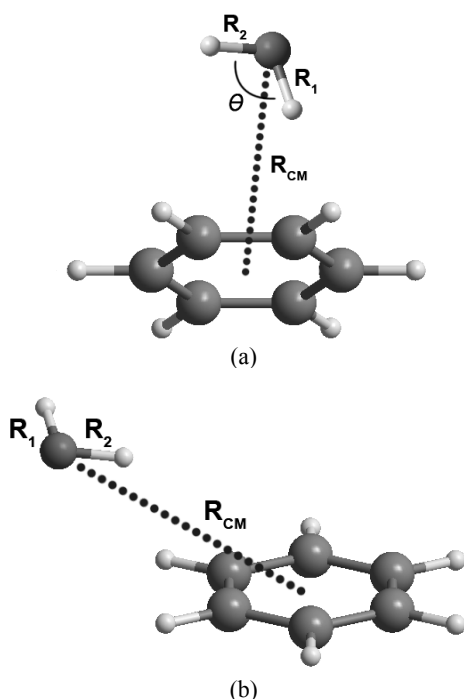


Fig. 1. The optimized structures of (a) N-1 (C₁ symmetry) and (b) N-2 (C_s symmetry) neutral Bz-H₂O complex at the B3LYP/cc-pVQZ level of theory.

대한 계산값을 얻고자 하였다.

또 다른 Bz-H₂O complex (N-2)의 구조는 벤젠 고리에 있는 두 개의 탄소 사이의 위쪽에 물의 산소가 벤젠 면 방향으로 complex를 형성한다. 벤젠의 탄소 결합각은 120°로 변화가 없었고, 물과 인접한 탄소간

의 거리 또한 B3LYP/cc-pVQZ 이론 수준에서 1.391 Å로 계산되어, 전체적인 벤젠링에서의 물에 의한 구조 변화는 무시할 만한 수준으로 계산되었다. 물은 벤젠 중심으로부터 4.363 Å 떨어져 있으며 31.3° 떠 있는 상태로 두 개의 탄소 사이에 위치한다. N-1 구조와 비교하여 벤젠 중심으로부터 0.816Å 증가 했고 B3LYP/cc-pVQZ 이론 수준에서 N-1 구조 보다 0.58 kcal/mol (ZPVE 보정 후) 정도 에너지가 높은 것으로 계산되었다.

[Bz-H₂O]⁺ Table 2에는 [Bz-H₂O]⁺ complex에 대한 분자구조를 여러 basis set에서 B3LYP 방법으로 최적화 하여 그 기하학적 구조에 대한 결합 길이 및 결합각을 나타내었다. [Bz-H₂O]⁺의 ionic complex는 기저상태 (local minimum)인 C-1과 C-2 구조와 전이 상태(transition state)인 TS 구조를 확인하였으며, 그 외에 계산된 몇 개의 구조는 두 개 이상의 진동 주파수를 가지고 있어서 본 연구에서는 제외하였다. 에너지가 가장 낮은 C-1의 구조(Figure 2-a)는 π-수소 결합을 형성하고 있는 Bz-H₂O와는 달리 물의 산소(O)가 벤젠고리의 수소(H) 방향으로 향하여 부분적으로는 두 개의 수소 결합처럼 보이지만 실제로는 Bz⁺ 전하와 물의 쌍극자 모멘트가 결합하는 전하-쌍극자(chare-dipole) 결합으로 해석되고 있다.²¹ B3LYP/cc-pVQZ의 이론 수준에서 물의 산소(O)가 벤젠 중심으로부터 4.294 Å 그리고 수소로 부터는 평균적으로 2.432 Å 떨어져 있는 것으로 계산되어 이전에 이론 수준에서 계산된 값들과 비교적 잘 일치하는 것으

Table 2. Geometrical parameters of the $[\text{Bz-H}_2\text{O}]^+$ (C-1, C-2, and TS) complexes. Bond distances and bond angles shown in Å and degree, respectively.

	B3LYP					Previous theory
	6-311G	6-311G**	cc-pVDZ	cc-pVTZ	cc-pVQZ	
C-1						
R _{CM}	4.149	4.188	4.174	4.256	4.294	4.3 ^a 4.167 ^b 4.163 ^c 2.305 ^d 2.357 ^d
R ₁	2.203	2.301	2.255	2.335	2.367	
R ₂	2.384	2.362	2.354	2.461	2.497	
θ	63.4	62.5	63.4	60.8	60.0	
C-2						
R _{CM}	3.077	3.166	3.123	3.088	3.136	3.673 ^b
R ₁	2.314	2.425	2.374	2.549	2.593	2.878 ^b
TS						
R _{CM}	2.671	2.724	2.668	2.812	2.882	3.09 ^a

^aref. 6(semiempirical method). ^bref. 15(MP2/6-31G**). ^cref. 18(B3LYP/6-31G(d,p)). ^dref. 16[B3LYP/6-311G(d,p)].

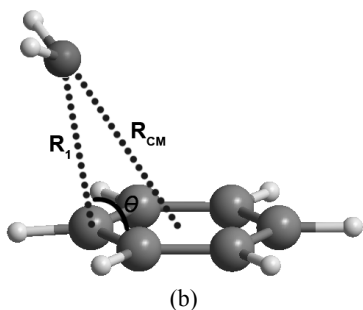
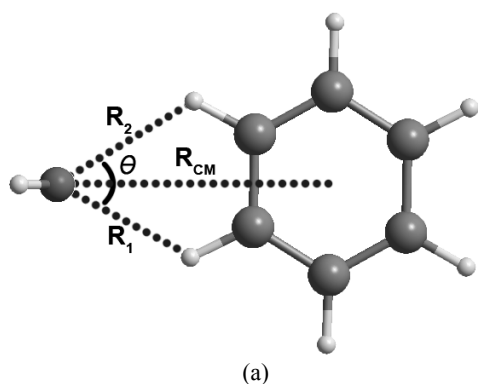


Fig. 2. The optimized structures of (a) C-1 and (b) C-2 Bz-H₂O cation complexes at the B3LYP/cc-pVQZ level of theory.

로 나타났다. 한편 벤젠링은 전하-쌍극자 결합으로 인하여 C₁-C₂ 사이의 결합 길이는 1.443Å 그리고 C₂-C₃ 사이의 결합 길이는 1.371Å으로 계산되어 벤젠 양이온의 1.425Å와 1.364Å보다 약간 길게 계산되어 중성 Bz-H₂O에 비해 상대적으로 물에 의한 벤젠링의 구조

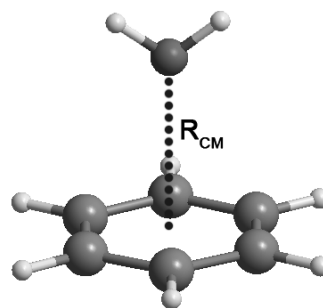


Fig. 3. The optimized structure of TS Bz⁺-H₂O cation complex at the B3LYP/cc-pVQZ level of theory.

변화에 어느 정도 영향을 미친 것으로 확인되었다. $[\text{Bz-H}_2\text{O}]^+$ complex의 기하학적 구조에 대한 실험 결과는 아직 발표된 바가 없으며 단지 진동주파수와 결합 에너지에 대한 실험 결과가 최근(2000년 이후)에 발표되고 있다.

C-2 기저상태(local minimum)의 구조는 Figure 2(b)에 나타낸 것과 같이 B3LYP/cc-pVQZ의 이론 수준에서 벤젠 고리의 탄소(C) 위에 물의 산소가 위치한 구조를 하고 있는 것으로 최적화되었다. 이 역시 결합 성질은 벤젠 링의 양전하와 물의 쌍극자간의 전하-쌍극자(charge-dipole) 결합으로 해석되며, B3LYP/cc-pVQZ의 이론 수준에서 C-1 구조 보다 에너지가 1.15 kcal/mol 정도 높게 계산되었다. 벤젠 링의 한쪽 끝에 있는 탄소 위에 물의 산소가 2.358 Å 떨어져 있으며, 벤젠 중심으로부터는 3.052 Å 떨어져 있는 것으로 계산되었다. 전이 상태(TS)의 구조는 Figure 3

에 보이는 대로 벤젠 고리의 중심위에 물의 산소(O)가 위치하고 두 개의 수소는 위로 향하며, 벤젠의 C₆ 회전축에 평행한 구조를 나타냈다. 벤젠 중심으로 부터 물의 산소(O)까지 거리는 B3LYP/cc-pVQZ 이론 수준에서 2.882Å로 계산되었다.

Vibrational Frequencies

Table 3에는 Bz-H₂O와 [Bz-H₂O]⁺ complexes의 가장 낮은 에너지 상태(global minimum, N-1, C-1), 기저 상태(local minimum, N-2, C-2), 그리고 전이 상태(transition state, TS)들에 대한 조화 진동주파수

Table 3. Vibrational frequencies(cm⁻¹) of the Bz-H₂O and [Bz-H₂O]⁺ complexes at the DFT/cc-pVQZ level of theory

	Neutral Bz-H ₂ O		[Bz-H ₂ O] ⁺		
	N-1	N-2	C-1	C-2	TS
ω ₁	18.5(4.3)	15.4(6.2)	36.5(0.1)	48.1(16.6)	-45.9(2.0)
ω ₂	31.4(2.6)	31.8(3.8)	46.2(1.2)	58.3(1.5)	58.3(0.1)
ω ₃	56.4(29.1)	71.9(33.3)	130.5(7.3)	78.7(11.8)	97.6(1.0)
ω ₄	77.6(0.4)	98.7(69.0)	149.2(0.2)	131.8(22.3)	101.3(7.8)
ω ₅	131.1(68.8)	131.0(78.6)	197.1(0.1)	312.5(15.1)	215.2(45.7)
ω ₆	208.9(100.4)	233.5(203.5)	261.0(58.1)	325.0(79.9)	294.6(3.3)
ω ₇	412.3(0.0)	415.3(1.1)	304.7(4.8)	334.0(118.4)	347.2(0.1)
ω ₈	414.4(0.0)	417.2(0.1)	309.5(218.1)	357.5(0.9)	357.0(211.6)
ω ₉	623.5(0.0)	623.1(0.0)	343.1(3.9)	486.5(4.3)	404.8(0.5)
ω ₁₀	623.8(0.0)	624.1(0.0)	399.5(0.0)	509.5(0.6)	454.7(0.2)
ω ₁₁	698.1(107.3)	699.8(101.4)	606.6(0.0)	604.2(3.8)	603.9(0.9)
ω ₁₂	725.5(0.0)	724.7(0.0)	697.7(77.5)	693.6(52.9)	684.3(63.5)
ω ₁₃	873.1(0.0)	871.5(0.0)	843.1(0.0)	809.2(0.0)	803.7(0.0)
ω ₁₄	874.5(0.0)	876.3(0.4)	916.4(0.1)	901.5(13.7)	907.7(0.3)
ω ₁₅	995.5(0.0)	990.9(0.1)	945.2(1.3)	973.4(19.5)	970.6(23.0)
ω ₁₆	996.9(0.0)	996.0(0.0)	959.7(18.1)	983.7(9.6)	981.3(5.0)
ω ₁₇	1012.7(0.2)	1012.9(0.0)	978.2(0.3)	1003.7(10.7)	1006.0(0.1)
ω ₁₈	1026.8(0.0)	1022.3(0.1)	1015.3(0.2)	1018.5(0.1)	1007.9(6.1)
ω ₁₉	1029.2(0.0)	1028.3(0.0)	1033.3(3.2)	1029.2(0.1)	1017.1(0.0)
ω ₂₀	1060.6(4.4)	1060.0(4.8)	1039.2(0.9)	1043.3(0.3)	1031.0(0.0)
ω ₂₁	1061.0(4.4)	1060.7(5.7)	1072.0(0.0)	1054.0(0.1)	1044.4(0.0)
ω ₂₂	1176.9(0.0)	1175.9(0.0)	1076.0(10.2)	1081.0(13.6)	1072.7(10.5)
ω ₂₃	1199.9(0.0)	1199.0(0.0)	1196.4(23.4)	1202.6(2.0)	1203.5(2.7)
ω ₂₄	1200.8(0.0)	1200.1(0.1)	1208.8(0.6)	1217.6(2.6)	1218.1(2.4)
ω ₂₅	1331.4(0.0)	1332.5(0.1)	1370.5(4.1)	1394.2(29.1)	1390.7(0.3)
ω ₂₆	1390.4(0.0)	1389.2(0.0)	1392.0(0.3)	1397.3(0.4)	1397.8(0.0)
ω ₂₇	1517.0(8.6)	1516.7(7.8)	1396.3(11.0)	1414.5(0.1)	1401.4(31.1)
ω ₂₈	1517.5(8.8)	1517.4(8.0)	1467.1(185.1)	1466.1(101.5)	1463.0(104.4)
ω ₂₉	1632.5(0.2)	1632.9(0.9)	1536.8(35.8)	1548.8(34.2)	1548.9(39.8)
ω ₃₀	1633.7(0.3)	1634.0(4.8)	1605.4(0.2)	1627.5(33.7)	1650.2(51.9)
ω ₃₁	1642.2(95.8)	1635.7(38.0)	1652.6(81.4)	1662.9(21.4)	1667.4(24.9)
ω ₃₂	3160.0(0.1)	3157.8(0.1)	3188.7(8.3)	3189.3(0.3)	3187.1(0.7)
ω ₃₃	3169.0(0.0)	3166.8(0.3)	3192.2(9.0)	3200.6(0.7)	3191.2(0.0)
ω ₃₄	3170.4(0.1)	3168.5(0.8)	3200.5(0.3)	3200.9(0.0)	3201.4(0.0)
ω ₃₅	3183.9(27.3)	3182.1(29.4)	3204.5(24.8)	3212.0(2.0)	3205.0(4.6)
ω ₃₆	3185.7(26.8)	3184.2(28.5)	3213.2(10.7)	3212.5(6.5)	3213.2(7.9)
ω ₃₇	3194.1(0.1)	3191.7(0.1)	3215.7(4.2)	3220.6(0.6)	3215.9(0.0)
ω ₃₈	3792.8(45.4)	3794.2(21.9)	3791.3(36.2)	3758.8(194.5)	3773.5(181.6)
ω ₃₉	3890.0(67.7)	3894.2(99.1)	3878.2(95.8)	3856.4(99.9)	3866.7(88.1)
ZPVE	77.11	77.16	75.87	76.70	76.13

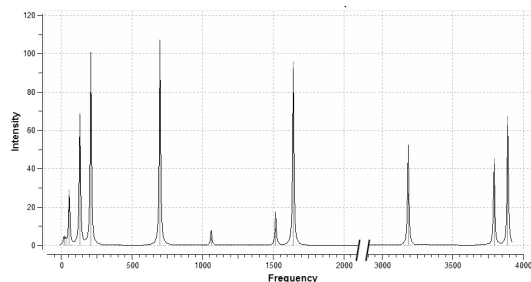


Fig. 4. IR spectrum of Bz-H₂O (N-1) complex at the B3LYP/cc-pVQZ level of theory.

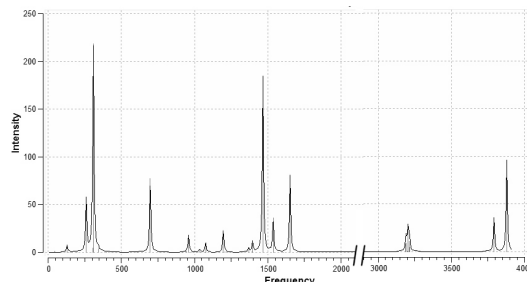


Fig. 5. IR spectrum of [Bz-H₂O]⁺ (C-1) complex at the B3LYP/cc-pVQZ level of theory.

를 B3LYP/cc-pVQZ 이론 수준에서 계산한 결과를 각각 파수(cm^{-1}) 단위로 나타내었다. 진동 주파수는 구조에 대한 에너지의 2차 미분으로 얻어지며, Bz-H₂O와 [Bz-H₂O]⁺ complexes에 대해서 원자수가 총 15개 이므로 39의 진동 모드(mode)를 가지게 된다. B3LYP/cc-pVQZ 수준에서 최적화된 N-1, N-2, C-1, C-2 구조들에 대한 조화 진동주파수를 계산한 결과 모두 실수 값을 나타내어 true minimum 구조인 것을 확인하였으며, TS에 대해서는 하나의 허수 값을 나타내어 전이 상태인 것을 확인하였다. 허수 진동 모드는 물 분자가 벤젠평면 위에서 옆으로 이동하는 모드로 확인되었으며, C-1과 C-2 사이의 전이 상태인 것으로 예상된다. 이 둘 가운데 Bz-H₂O와 [Bz-H₂O]⁺의 가장

안정한 상태인 N-1과 C-1 구조의 IR 스펙트럼을 Figure 4와 Figure 5에 각각 나타내었다.

Bz-H₂O의 N-1 구조의 진동 주파수에서 O-H 스트레칭은 B3LYP/cc-pVQZ 수준에서 3890과 3793 cm^{-1} 로 계산되었으며, 이는 같은 이론 수준에서 자유 물 분자의 3906 및 3806 cm^{-1} 과 비교하여 각각 26 및 13 cm^{-1} 정도 red-shift 된 것으로 계산되었다. 이는 실험에 의하여 얻어진 25 및 23 cm^{-1} 과 매우 잘 일치하는 결과를 나타내었다.⁸ 또한 본 연구에서 주 관심을 갖고 있는 [Bz-H₂O]⁺의 C-1 상태에 대한 진동 주파수와 실험값을 비교하기 위하여 Free H₂O와 [Bz-H₂O]⁺의 물에 대한 세 개의 진동주파수(ν_1 , ν_2 and ν_3)를 DFT 방법을 이용하여 각 이론 수준별로 Table 4에

Table 4. Harmonic vibrational frequencies (cm^{-1}) of the H₂O moiety of the [BzH₂O]⁺ cation (C-1 and C-2) complexes and free H₂O; frequency-shifts ($\Delta\nu$) caused by the complex formation are also given.

Method	Mode	Free H ₂ O	C-1	C-2	$\Delta\nu$ (C-1)	$\Delta\nu$ (C-2)	$\Delta\nu$ (Exp.)
B3LYP/ 6-311G	ν_3	3912.8	3900.7	3867.1	-12	-46	
	ν_1	3799.6	3799.6	3749.2	0	-50	
	ν_2	1665.3	1668.6	1662.4	+3	-3	
B3LYP/ 6-311G**	ν_3	3906.9	3891.1	3861.8	-16	-45	
	ν_1	3809.9	3803.1	3758.1	-7	-52	
	ν_2	1638.5	1649.6	1652.4	+11	+14	
B3LYP/ cc-pVDZ	ν_3	3853.2	3838.8	3801.7	-14	-52	
	ν_1	3751.7	3749.2	3694.6	-3	-57	
	ν_2	1658.8	1661.1	1655.9	+2	-3	
B3LYP/ cc-pVTZ	ν_3	3900.7	3878.7	3850.2	-22	-51	
	ν_1	3800.4	3791.6	3751.1	-9	-49	
	ν_2	1639.4	1652.2	1662.7	+13	+23	
B3LYP/ cc-pVQZ	ν_3	3906.1	3878.2	3856.4	-28	-50	-38 ^a
	ν_1	3805.7	3791.3	3758.8	-14	-47	-36 ^b
	ν_2	1634.8	1652.6	1662.9	+18	+28	-20 ^a -22 ^b

^aref. 17. ^bref. 18.

정리 하였다. 여기서 ν_1 은 O-H 대칭 스트레칭(symmetric stretching) 모드이고, ν_3 은 O-H 비대칭 스트레칭 모드이며, ν_2 는 H-O-H 벤딩(bending) 모드이다. 계산 결과 스트레칭 모드인 ν_1 과 ν_3 모드는 red-shift가 이루어 졌고, 벤딩 모드(ν_2)는 blue-shift가 이루어 졌다. B3LYP/cc-pVQZ 수준에서 ν_3 와 ν_1 모드에 대한 red-shift 값(-28, -14 cm^{-1})은 이전 계산값이나 실험값과 비교적 잘 일치하는 것으로 나타났다.

Binding energies

Table 5에 Bz-H₂O complex의 결합에너지를 B3LYP 방법으로 최적화된 분자구조에 대하여 MP2 에너지를 cc-pVQZ 수준까지 계산하여 그 결과를 이전 이론 값 및 실험값과 비교하였다. 가장 낮은 에너지를 갖는 N-1 구조에 대하여 B3LYP/cc-pVQZ 수준에서 최적화 하여 MP2/cc-pVQZ 수준에서 single point 에너지 계산(MP2/cc-pVQZ//B3LYP/cc-pVQZ)을 한 결과 D_e 값은 3.92 kcal/mol 그리고 영점 진동에너지(zero-point vibrational energy)를 보정한 D_0 값은 3.11 kcal/mol로 계산되었다. 기존에 보고되어 있는 이론값으로는 1999년 Feller가 MP2/CBS(complete basis set) 이론 수준에서 추정한 D_e 값을 3.9 ± 0.2 kcal/mol으로, 그리고 영점 진동에너지(zero point vibrational energy)를 보정한 D_0 값은 2.9 ± 0.2 kcal/

mol로 발표하여 본 연구 결과와 비교적 잘 일치하는 것으로 나타났다. 가장 최근(2008년)에는 DFT 계산에서 문제점으로 지적되고 있는 반데르발스 결합에 대한 이론적인 보완을 거친 vdW-DF 방법에 의한 계산에서 D_0 값을 2.86 kcal/mol로 보고하고 있다. 한편 실험값으로는 1992년 Suzuki 등³에 의해 D_0 값의 범위가 1.63-2.78 kcal/mol으로 보고되었으며, 1995년 Cheng 등⁵은 ionization potential 실험을 통하여 결합에너지를 2.25 ± 0.28 kcal/mol로 보고하고 있다. 1998년 Courty 등⁶에 의한 photoionization 실험에 의한 D_0 값은 2.44 kcal/mol로 발표하였으며, 2004년 Mikami 등⁷은 아르곤 중재(Ar-mediated) 적외선 광해리 연구로부터 결합 에너지를 2.55 kcal/mol로 보고하고 있다.

Bz-H₂O complex의 N-2 구조는 N-1 구조에 비해 B3LYP/cc-pVQZ 수준에서 0.48 kcal/mol 정도 에너지가 높게 나타났으며, MP2/cc-pVQZ//B3LYP/cc-pVQZ 수준에서는 1.36 kcal/mol 정도 높게 계산되었다. 이는 벤젠 위에 떠있는 물의 회전은 1-2 kcal/mol의 에너지 장벽을 가지고 있을 것으로 예측된다. 이 구조에 대한 MP2/cc-pVQZ 이론 수준에서 D_e 값은 2.61 kcal/mol 그리고 영점 진동에너지(zero point vibrational energy)를 보정한 D_0 값은 1.75 kcal/mol로 계산되어 N-1 구조에 비해 약한 결합에너지를 나타내

Table 5. Binding energies[$D_e(D_0)$, in kcal/mol] of Bz-H₂O and [Bz-H₂O]⁺ at various levels of theory

	B3LYP			MP2*			Previous theory (D_0)	Exp. (D_0)
	cc-pVDZ	cc-pVTZ	cc-pVQZ	cc-pVDZ	cc-pVTZ	cc-pVQZ		
N-1	2.70	2.29	1.98	4.02	4.16	3.92	2.90 ^a	2.44 ^d
$D_e(D_0)$	(1.85)	(1.48)	(1.17)	(3.17)	(3.34)	(3.11)	2.86 ^b 3.37 ^c	2.55 ^e
N-2	4.29	1.99	1.45	4.09	3.06	2.61		
$D_e(D_0)$	(3.39)	(1.11)	(0.59)	(3.13)	(2.18)	(1.75)		
C-1	14.24	11.08	9.85	12.14	10.05	9.06	9.22 ^d 13.14 ^f 12.6 ^g 9.4 ^h	14±3 ⁱ 9.41 ^e
$D_e(D_0)$	(12.80)	(9.82)	(8.61)	(10.69)	(8.79)	(7.82)	9.22 ^f 9.11 ^h	6.31 ⁱ
TS	12.15	9.40	8.45	8.78	10.22	9.36		
$D_e(D_0)$	(10.17)	(7.80)	(6.95)	(6.80)	(8.62)	(7.86)		

*MP2 single point energy calculation at the optimized B3LYP structures

^aRef. 10(MP2/aug-cc-pVQZ). ^bRef. 14(vdW-DF, 반데르발스 결합에 대한 이론적인 보완을 거친 DFT 방법). ^cRef. 29[CCSD(T)/CBS(complete basis set)]. ^dRef. 6. ^eRef. 7. ^fref. 15(MP2/6-31G*). ^gref. 16(B3LYP/6-311G(d,p)). ^href. 18(B3LYP/6-31G(d,p)). ⁱref. 17.

고 있다.

$[\text{Bz-H}_2\text{O}]^+$ complexes의 결합에너지는 Table 5에 표시하였는데, B3LYP에서 최적화된 분자구조에 대하여 MP2 에너지를 cc-pVQZ 수준까지 계산하여 그 결과를 이전 이론값 및 실험값과 비교하였다. B3LYP/cc-pVQZ 이론 수준에서 가장 낮은 에너지를 갖는 C-1 구조에 대한 결합 에너지, D_e 값은 9.85 kcal/mol 그리고 D_0 값은 8.61 kcal/mol로 계산되었으며, MP2/cc-pVQZ//B3LYP/cc-pVQZ 이론 수준에서는 D_e 값이 9.06 kcal/mol 그리고 D_0 값은 7.82 kcal/mol로 계산되었다. 지금까지 보고된 이론값(D_e)은 9~14 kcal/mol로 이론 수준에 따라 다르게 계산되었으며, 실험값(D_0)으로는 2001년 Solca와 Dopfer¹⁷은 14 ± 3 kcal/mol로 발표하였으며, 2004년 Mikami 등⁷은 아르곤 중재(Ar-mediated) 적외선 광 해리 연구로부터 결합 에너지를 9.4 kcal/mol로 보고하였다. 본 계산 결과는 보다 최근에 발표된 Mikami 등⁷의 실험 결과와 비교적 잘 일치하는 것으로 나타났다.

C-2 구조에 대한 결합 에너지는 B3LYP/cc-pVQZ 이론 수준에서 D_e 값은 9.53 kcal/mol 그리고 D_0 값은 7.46 kcal/mol로 계산되었으며 이전 이론값(D_e ; 9.22, 9.11 kcal/mol)과 잘 일치하는 결과를 보였다. 그러나 MP2/cc-pVQZ//B3LYP/cc-pVQZ 수준에서는 D_e 값이 5.81 kcal/mol 그리고 D_0 값은 3.74 kcal/mol로 계산되어, DFT에서는 C-1과 에너지 차이가 크지 않게 나타났지만, MP2 수준에서는 상당히 큰 에너지 차이를 나타내었다. 한편 이전 이론 계산에서 기저 상태(local minimum)로 보고되었던 TS 구조는 본 계산에서 진동주파수에서 하나의 허수가 존재하는 전이 상태(transition state)로 계산되었다. B3LYP/cc-pVQZ 이론 수준에서 C-1과의 에너지 차이는 1.40 kcal/mol 정도로 계산되었으며, 영점 진동에너지(ZPVE) 보정 후 1.66 kcal/mol 정도의 에너지 차이를 나타내어 벤젠 고리 위에서 물 분자의 회전 운동에 대한 에너지 장벽이 Bz-H₂O complex 보다 높을 것으로 예측되었다.

Table 6에는 Bz-H₂O complex의 N-1 구조와 $[\text{Bz-H}_2\text{O}]^+$ complex의 C-1 구조의 물 분자에서 산소 원자 및 수소 원자의 전하 분포를 나타내고 있다. 물 분자 전체에 대한 전하 이동(charge shift)을 보면 N-1 구조의 경우 0.002로 π -수소 결합에 의하여 약한 전하 이동을 나타낸 반면 C-1 구조의 경우 0.064로 전

Table 6. Atomic charges(a.u.) on the water moiety of N-1 and C-1 structures at the B3LYP/cc-pVQZ level of theory

	free H ₂ O	N-1	C-1
O	-0.491	-0.528	-0.452
H ₁	0.245	0.237	0.258
H ₂	0.245	0.293	0.258

하-쌍극자(charge-dipole) 결합에 의하여 상대적으로 큰 전하 이동을 나타내는 것으로 확인 되었으며 이는 이전 계산 결과와도 잘 일치하는 것으로 나타났다.¹⁶

결론

벤젠은 방향족 탄화수소의 대표적인 분자로서 생체기능성 분자(building blocks, DNA, protein 등)에서 중요한 역할이 보고되고 있다. 실제 단백질의 형성에서 수소결합력 보다 작은 1-2 kcal/mol 정도의 상호작용력이 중요한 역할을 하는 것으로 확인하였으며, 생체기능성 분자와의 complex 형성에서 π -hydrogen 결합 에너지 예측은 중요한 열쇠가 될 것이다. Bz-H₂O complex의 가장 안정한 구조를 밝히기 위하여 본 연구에서는 DFT 방법을 이용하여 이론적 계산을 하였다. 우선 각 분자구조를 알아보기 위해서 결합 길이, 결합각 등의 parameter를 구하였고, 최적화 된 분자구조가 실제로 실험에 의하여 관찰이 가능한지를 판단하기 위하여 조화진동주파수와 IR 스펙트럼도 알아보았다. 결과로서 Bz-H₂O complex의 가장 안정한 구조인 N-1 구조는 벤젠 고리 위에 물 분자의 수소가 위치한 π -수소 결합을 통하여 안정화 되어 있으며, $[\text{Bz-H}_2\text{O}]^+$ 양이온 complex의 가장 안정한 구조인 C-1 구조는 벤젠 링 옆으로 벤젠의 수소와 물 분자의 산소가 전하-쌍극자(charge-dipole) 결합에 의하여 안정화 되어 있는 것으로 확인되었다. B3LYP/cc-pVQZ 수준에서 Bz-H₂O의 N-1 구조의 O-H 대칭 스트레칭은 각각 -26 및 -13 cm⁻¹ 정도 red-shift 된 것으로 계산되었으며, $[\text{Bz-H}_2\text{O}]^+$ 의 C-1 구조에 대해서는 -28 및 -14 cm⁻¹로 계산되어 이전의 계산값 및 실험값과 비교적 잘 일치하는 것으로 나타났다. 한편 결합에너지는 N-1 구조에 대하여 MP2/cc-pVQZ//B3LYP/cc-pVQZ 이론 수준에서 D_e 값은 3.92 kcal/mol 그리고 영점 진동에너지(zero point vibrational energy)를 보정한 D_0 값은 3.11 kcal/mol로 계

산되었으며, 같은 이론 수준에서 $[\text{Bz-H}_2\text{O}]^+$ 의 C-1 구조에 대해서 D_e 값은 9.06 kcal/mol 그리고 D_0 값은 7.82 kcal/mol로 계산되었다.

본 연구는 2007년도 한남대학교 교내 학술연구비 지원 및 2008년도 정부(교육인적자원부)의 재원으로 한국대학교육협의회 대학교수 국내교류 연구비 지원에 의하여 수행되었으며 이에 감사를 드립니다.

인 용 문 헌

- Cheney, B. V.; Schulz, M. W. *J. Phys. Chem.* **1990**, *94*, 6268.
- Engdahl, A. Nelander, B. *J. Chem. Phys.* **1985**, *89*, 2860.
- Suzuki, S. Green, P. G.; Bumgarner, R. E. Dasgupta, S. Goddard III, W. A. Blake, G. A. *Science*. **1992**, *257*, 942.
- Gotch, A. J. Zwier, T. S. *J. Chem. Phys.* **1992**, *96*, 3388.
- Cheng, B.-M.; Grover, J. R.; Walters, E. A. *Chem. Phys. Lett.* **1995**, *232*, 364.
- Courty, A.; Mons, M.; Dimicoli, I.; Piuze, F.; Gaigeot, M.-P.; Brenner, V.; dePujo, P.; Millie, J. *Phys. Chem. A*. **1998**, *102*, 6590.
- Miyazaki, M.; Fujii, A.; Mikami, N. *J. Phys. Chem. A*, **2004**, *108*, 8269.
- Fredericks, S. Y. Jordan, K. D. Zwier, T. S. *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 7810.
- Gregory, J. K.; Clary, D. C. *Mol. Phys.* **1996**, *88*, 33, Gregory, J. K.; Clary, D. C.; Liu, K.; Brown, M.G.; SayKally, R. J. *Science*, **1997**, *275*, 814.
- Feller, D. *J. Phys. Chem. A*. **1999**, *103*, 7558.
- Lee, J. Y.; Kim, J.; Lee, H. M.; Tarakeswar, P. Kim, K. S. *J. Chem. Phys.* **2000**, *113*, 6160.
- Tarakeswar, P. Kim, K. S. Djafari, S. Buchhold, K. Reimann, B. Barth, H.-D. Brutschy, B. *J. Chem. Phys.* **2001**, *114*, 4016.
- Upadhyay, D. M.; Mishra, P. C. *J. Mol. Struct.*, **2002**, *584*, 113.
- Li, S.; Cooper, V. R.; Thonhauser, T.; Puzder, A.; Langreth, D. C. *J. Phys. Chem. A*, **2008**, *112*, 9031.
- Tachikawa, H.; Igarashi, M. *J. Phys. Chem. A*. **1998**, *102*, 8648.
- Tachikawa, H.; Igarashi, M.; Ishibashi, T. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2001**, *3*, 3052.
- Solca, N. Dopfer, O. *Chem. Phys. Lett.*, **2001**, *347*, 59.
- Miyazaki, M.; Fujii, A.; Ebata, T.; Mikami, N. *Chem. Phys. Lett.* **2001**, *349*, 431.
- Miyazaki, M.; Fujii, A.; Ebata, T.; Mikami, N. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2003**, *5*, 1137.
- Miyazaki, M.; Fujii, A.; Ebata, T.; Mikami, N. *J. Phys. Chem. A*, **2004**, *108*, 10656.
- Solca, N. Dopfer, O. *J. Phys. Chem. A*, **2003**, *107*, 4046.
- Peng, C.; Ayala, P. Y.; Schlegel, H. B.; Frisch, M. J. *J. Comput. Chem.* **1996**, *17*, 49.
- Woon, D. E.; Dunning, Jr. T. J. *Chem. Phys.* **1993**, *98*, 1358.
- Pulay, P. In *Modern Theoretical Chemistry*, H. F. Schaefer, Ed. Plenum, New York, **1977**, *4*, 153. Goddard, J. D.; Handy, N. C.; Schaefer, H. F. *J. Chem. Phys.* **1979**, *71*, 1525.
- Becke, A. D. *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 5648.
- Lee, C.; Yang, W.; Parr, R. G. *Phys. Rev.* **1988**, *B37*, 785.
- 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**.
- Gutowsky, H. S.; Emilsson, T.; Arunan, E. *J. Chem. Phys.* **1993**, *99*, 4883.
- Zhao, Y.; Tishchenko, O.; Truhlar, D. G. *J. Phys. Chem. B*, **2005**, *109*, 19046.