

H₂O_n-H₂O_m (n=1-4, m=1-4) 이중합체의 수소결합에 따른 구조적 특성 및 결합에너지에 관한 이론 연구

송희성 · 서현일 · 신창호[†] · 김승준*

한남대학교 생명나노과학대학 화학과

[†]KT&G 중앙연구원

(접수 2015. 1. 19; 게재확정 2015. 2. 23)

Theoretical Study on the Hydrogen-Bonding Effect of H₂O_n-H₂O_m (n=1-4, m=1-4) Dimers

Hui-Seong Song, Hyun-Il Seo, Chang-Ho Shin[†], and Seung-Joon Kim*

Department of Chemistry, HanNam University, Daejeon 300-791, Korea. *E-mail: sjkim@hun.ac.kr

[†]KT&G Central Research Institute, Daejeon 305-805, Korea

(Received January 19, 2015; Accepted February 23, 2015)

요 약. Hydrogen polyoxide, H₂O_n-H₂O_m(n=1-4, m=1-4) 이중합체(dimer)의 분자 구조 변화에 따른 수소결합(H-bonding) 효과를 순 이론적(ab initio) 방법과 밀도 범함수 이론(DFT)으로 계산하였다. 분자 구조는 B3LYP, CAM-B3LYP, MP2의 양자역학적 방법들을 사용하여 최적화하였으며, 진동주파수를 계산하여 최저에너지(true local minimum) 구조인 것을 확인하였다. 보다 정확한 수소결합 에너지(ΔE) 계산을 위하여 CCSD(T) 이론수준에서 한 점(single-point) 에너지 계산을 하였으며, 영점 진동에너지(ZPVE) 보정과 바탕집합 중첩에러(BSSE) 보정을 하였다. CCSD(T)/cc-pVTZ 이론 수준에서 H₂O₄-H₂O₃이 8.18 kcal/mol로 가장 강한 결합을 나타내었으며, 물 이중합체(H₂O-H₂O)는 3.00 kcal/mol로 가장 약한 결합에너지를 나타내었다.

주제어: 이중합체, H₂O_n-H₂O_m 클러스터, 밀도 범함수 이론, 수소결합

ABSTRACT. The DFT and *ab initio* calculations have been performed to elucidate hydrogen interaction of hydrogen polyoxide dimers, H₂O_n-H₂O_m (n=1-4, m=1-4). The optimized geometries, harmonic vibrational frequencies, and binding energies are predicted at various levels of theory. The harmonic vibrational frequencies of the molecules considered in this study show all real numbers implying true minima. The higher-order correlation effect were discussed to compare MP2 result with CCSD(T) single point energy. The binding energies were corrected for the zero-point vibrational energy (ZPVE) and basis set superposition errors (BSSE). The largest binding energy predicted at the CCSD(T)/cc-pVTZ level of theory is 8.18 kcal/mol for H₂O₄-H₂O₃ and the binding energy of water dimer is predicted to be 3.00 kcal/mol.

Key words: Dimer, H₂O_n-H₂O_m Cluster, DFT, H-bond interaction

서 론

수소와 산소는 지구상에서 가장 중요한 두 원소임에도 불구하고 이들이 이루어진 안정한 화합물은 물(H₂O)과 과산화수소(H₂O₂) 정도이며, H₂O₃, H₂O₄ 등 hydrogen polyoxide들은 매우 불안정하여 대기 중에서 라디칼(HO·, HOO·, HOOO·) 반응의 중간체(intermediate) 정도로 알려져 왔다.¹ 최근에 H₂O₃이 적당한 용매 조건하에서 수소결합 등에 의하여 안정한 화합물로 존재할 수 있다는 사실이 밝혀지면서 새로운 조명을 받고 있다.² 또한 HOOO· 라디칼도 주변의 물(H₂O) 분자와 수소결합을 함으로서 기존에 알려진 것보다 더 안정하게 존재할 수 있음이 밝혀졌으며,³ H₂O₄ 또한 오랜 기

간 동안 HOO· 라디칼의 이중합체로 알려졌으나⁴ 최근에 안정한 고리 모양의 분자로 존재함이 밝혀졌다.⁵ 이와 같이 H₂O₃이나 HOOO· 라디칼이 용매 속에서 주변의 물 분자 혹은 다른 용매 분자와의 수소결합으로 인하여 더 안정하게 존재할 수 있다는 이유로 H₂O 이중합체(dimer), H₂O₂ 이중합체, 또는 H₂O₂-H₂O 이중합체 등에 관한 많은 연구가 수행되어 왔다.⁶⁻⁹

물 이중합체에 관한 연구는 이미 오래전부터 수행되어 왔으며, 1996년 Feyereisen 등은 정밀한 이론 계산을 통해서 기체상태의 H₂O 이중합체에 대한 수소결합의 결합에너지를 0 K에서 -5.0±0.1 kcal/mol, 375 K에서 -3.2±0.1 kcal/mol로 예측하였다.⁶ 그 이듬해 González 등은 H₂O₂ 이중합

체와 $\text{H}_2\text{O}_2\text{-H}_2\text{O}$ 이중합체에 대한 수소결합 에너지를 G2(MP2) 이론 수준에서 계산하여 H_2O_2 이중합체에 대하여 5.0 kcal/mol 그리고 $\text{H}_2\text{O}_2\text{-H}_2\text{O}$ 이중합체에 대하여 3.9 kcal/mol로 예측하였다.⁷ 2000년 Engdahl 와 Nelander는 $\text{H}_2\text{O}_2\text{-H}_2\text{O}$ 이중합체에 대한 IR 스펙트럼을 통하여 이중합체의 구조가 순환(cyclic) 구조임을 밝혔다.⁸ 이들은 또한 2001년에 H_2O_2 이중합체에 대한 IR 스펙트럼을 측정하였으며, 이론 계산을 통하여 이 구조 역시 순환(cyclic) 구조임을 밝혔다.⁹ 이 후 2003년 Kulkarni 등은 $(\text{H}_2\text{O}_2)_n$ ($n=2-4$) 클러스터에 대하여 이론적으로 구조와 결합에너지를 계산하여 H_2O_2 이중합체에 대한 결합에너지를 영점에너지(zero-point vibrational energy, ZPVE)와 바탕집합 중첩오류(basis set superposition errors, BSSE) 보정을 한 후 5.36 kcal/mol로 제안하였다.¹⁰

한편 H_2O_3 이중합체에 관한 연구는 1991년 Plesničar 등¹¹에 의하여 실험적으로 그 존재를 확인할 수 있을 것이라는 가능성이 제시되었으며, 1996년 Koller와 Plesničar¹²에 의해서 $(\text{H}_2\text{O}_3)_2$ 와 $\text{H}_2\text{O}_3\text{-H}_2\text{O}$ 의 구조 및 결합에너지가 MP4//MP2/6-31++G* 이론수준에서 계산되었다. 보다 최근인 2005년에 Plesničar 등은 $(\text{H}_2\text{O}_3)_2$ 의 결합에너지를 B3LYP/6-31G(d,p) 이론 수준에서 9.2 kcal/mol로 계산하였으며, $\text{H}_2\text{O}_3\text{-H}_2\text{O}$ 와 $\text{H}_2\text{O}_3\text{-H}_2\text{O}_2$ 에 대한 결합에너지를 같은 이론 수준에서 각각 8.2와 8.0 kcal/mol로 예측하였다.² 또한 2008년 Kovačič 등은 $(\text{H}_2\text{O}_3)_n$ ($n=1-4$)에 대하여 구조에 따른 결합에너지를 MP2 이론 수준에서 계산하여 $n=2$ 에 대하여 8.5 kcal/mol로 예측하였다.¹³ 보다 최근인 2012년에 Seo 등은 CCSD(T) 이론 수준에서 $(\text{H}_2\text{O}_3)_2$ 의 결합에너지를 8.65 kcal/mol로 예측하였다.¹⁴ 그러나 지금까지 $(\text{H}_2\text{O}_4)_2$ 의 결합에너지는 발표되지 않았으며, $\text{H}_2\text{O}_4\text{-H}_2\text{O}$ 와 $\text{H}_2\text{O}_4\text{-H}_2\text{O}_2$ 등에 대한 결합에너지도 보고된 바가 없다.

따라서 본 연구에서는 $\text{H}_2\text{O}_n\text{-H}_2\text{O}_m$ ($n=1-4, m=1-4$) 이중합체에 대하여 여러 이론 수준에서 가능한 분자 구조를 최적화하고, 각각에 대하여 가장 안정한 분자구조를 예측하였다. 특히 B3LYP 방법의 약점인 약한 결합을 갖는 클러스터들에 대한 long range interaction을 보완하여 개발된 CAM-B3LYP 방법과 순 이론적(ab initio) 방법 가운데 MP2 및 CCSD(T) 방법을 사용하여 보다 정확한 구조적 특징 과 결합에너지를 계산하였다. 또한 조화 진동주파수를 계산하여 영점 진동에너지(ZPVE) 보정을 하였으며, 최적화된 분자구조가 안정한 최저 에너지(true minimum) 갖는지를 판단하고 IR 스펙트럼을 예측하였다. 나아가 바탕집합 중첩오류(BSSE) 보정을 통하여 정확한 수소 결합에너지를 예측하고자 하였다.

계산 방법

본 논문에서 사용된 기본적인 계산방법은 밀도 범함수 이

론(density functional theory, DFT) 가운데 일반적으로 가장 보편적인 B3LYP방법과 순 이론적(ab initio)방법 가운데 MP2 및 CCSD(T) 방법을 사용하였다. B3LYP¹⁵는 Becke, Lee, Yang 그리고 Parr 네 사람이 만든 함수들을 조합함으로써 교환 상관관계(exchange correlation)를 첨가한 함수이다. 또한 long range interaction과 같은 약한 결합의 상호작용을 기술하는데 문제가 되어 왔던 DFT 방법을 개선하여 최근 도입된 CAM-B3LYP를 이용하였으며,¹⁶ 순 이론적 방법으로는 MP2 방법에서 모든 구조를 최적화하고 CCSD(T) 이론 수준에서 한 점(single point) 에너지를 계산하여 정확한 결합 에너지를 예측하였다. 바탕 집합(basis set)으로는 DZ와 TZ에 근거하여 확장된 개념의 Dunning의 표준 바탕 집합으로 correlated calculation을 위해 설계된 cc-pVDZ와 cc-pVTZ를 사용하였다.¹⁷

분자구조는 모든 가능한 구조에 대하여 MP2/cc-pVTZ 수준까지 최적화 하였으며, 전자 상관관계 효과를 보다 신중하게 고려하여 CCSD(T) 수준에서 한 점(single point) 에너지를 계산하였다. 결합 에너지는 이중합체와 단량체의 에너지 차로 계산하였으며, 예를 들어 $(\text{H}_2\text{O}_4)_2$ 클러스터의 경우 이중합체의 절대 에너지와 H_2O_4 단량체 2개의 절대 에너지 차, $E(\text{H}_2\text{O}_4)_2 - 2 \times E(\text{H}_2\text{O}_4)$ 로 계산하였다. 또한 최저 에너지 구조에 대한 진동 주파수(vibrational frequency)를 MP2 수준까지 계산하여 영점 진동에너지(ZPVE) 보정을 하였으며, 최적화된 분자구조가 안정한 최저 에너지(true minimum) 갖는지를 판단하고 IR 스펙트럼을 예측하였다. 보다 정확한 결합에너지를 예측하기 위하여 MP2와 CCSD(T) 결합에너지는 바탕집합 중첩오류(BSSE)를 Boys와 Bernardi 방법으로 보정하였으며, BSSE는 종종 과대평가되는 것으로 알려져 있으므로 본 연구에선 50%만 보정하는 것으로 계산하였다.¹⁸ 지금까지 언급한 모든 계산들은 Gaussian 09¹⁹ 프로그램을 사용하였으며, Linux 시스템 하에서 Beowulf PC 클러스터들을 사용하여 계산하였다.

결과 및 고찰

분자 구조

H_2O_n ($n=1-4$): 단량체의 경우에는 가능한 여러 분자구조를 CCSD(T)/ cc-pVTZ 이론 수준까지 최적화하여 그 결과를 Fig. 1에 나타내었다. H_2O_3 의 경우 이미 알려진 것처럼 cis와 trans 가운데 trans 구조가 더 안정한 것으로 최적화되었으며, H_2O_4 의 경우에는 세 가지 사슬형태의 구조(a, b, c) 가운데 (a)구조가 가장 안정한 에너지를 가지는 것으로 나타났다. (a)구조의 기하학적 특징으로 H-O 결합 길이(2개)와 바깥쪽 O-O의 결합 길이(2개)는 각각 0.968 Å, 0.969 Å과 1.432 Å, 1.441 Å으로 계산되었다. 이는 같은 이론 수준에서

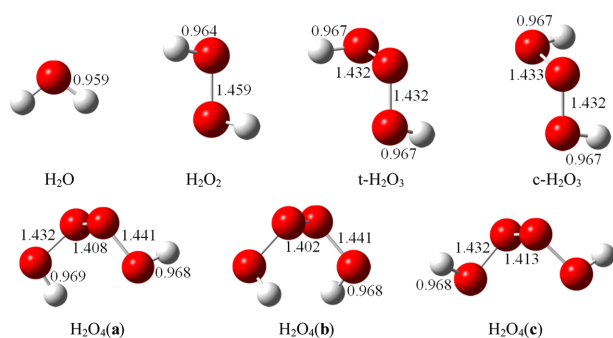


Figure 1. Optimized structures of H₂O_n (n=1-4) monomers at the CCSD(T)/cc-pVTZ level of theory. Bond lengths are in Å.

H₂O₃의 결합길이(0.963 Å, 1.428 Å)와 비교할 때 약간 길게 계산되어 O-H 및 바깥쪽 O-O 결합은 상대적으로 약한 결합력을 나타낼 것으로 예상된다.¹⁴ 반면 중앙의 O-O 결합 길이는 1.408 Å으로 일반적인 단일 결합(1.48 Å) 보다 상당히 짧아 강하게 결합되어 있을 것으로 예상된다. 이는 Schaefer 연구진의 H₂O₃에 대한 계산 결과(0.967 Å, 0.968 Å, 1.425 Å, 1.434 Å, 1.400 Å)와 유사한 경향을 나타내었다.⁵ 결합각의 경우 ∠HOO와 ∠OOO는 각각 100.3°과 107.3°로 계산되었으며, ∠OOOO 2면각은 79.8°, 양쪽의 수소를 포함한 ∠HOOO는 각각 -81.4°, 84.6°로 계산되었다.

H₂O₄의 이성질체인 (b)구조는 trans형태의 C₂ symmetry를 가지며 O-H와 바깥쪽 O-O의 결합 길이는 각각 0.968 Å, 1.441 Å으로 계산되어 (a)구조의 반쪽 O₅-H₆, O₄-O₅의 결합길이와 정확히 일치하며, 중앙의 O-O 결합길이는 1.402 Å으로 역시 매우 짧은 O-O 결합길이를 나타내었다. 나머지 (c)도 trans형태의 C₂ symmetry를 가지며, O-H와 바깥쪽 O-O의 결합 길이는 1.968 Å, 1.432 Å으로 계산되어 역시 (a) 구조의 반쪽 O₂-H₁, O₂-O₃의 결합길이와 정확히 일치하였다. 결국 (a)구조는 (b)와 (c)구조를 반쪽씩 결합시켜 놓은 구조로서 (a)구조의 중앙 O-O 결합길이(1.408 Å) 또한 (b)와 (c)의 중앙 O-O 결합길이(1.402, 1.413 Å)의 평균값으로 계산되어 이를 잘 반영하였다.

H₂O₂-H₂O_n (n=1-4): 이중합체의 가능한 여러 분자구조들은 MP2/cc-pVTZ 이론 수준에서 최적화하여 가장 안정한 구조를 Fig. 2에 나타내었으며 물 이중합체(H₂O-H₂O)의 경우 O-H...O 결합이 일직선상에 놓이는 전형적인 수소 결합 형태를 나타내었다. 이때 H...O 길이는 1.95 Å, O...O 길이는 2.91 Å 그리고 H...O와 H 받개(proton acceptor)의 H-O-H 평면이 이루는 결합각은 117.7°로 이전 연구결과(2.98±0.04 Å, 120±10°)와 유사하게 계산되었다.²⁰ H₂O₂-H₂O의 경우 가장 안정한 이중합체의 구조는 González의 5번 구조와 유사한 오각형 고리 형태에 두 개의 수소결합을 나타내며, 수소결합 길이는 1.90과 2.14 Å으로 계산되었다.⁷ H₂O₂ 이

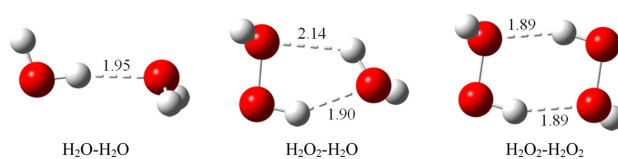


Figure 2. Optimized structures of H₂O and H₂O₂ dimers at the MP2/cc-pVTZ level of theory. Bond lengths are in Å.

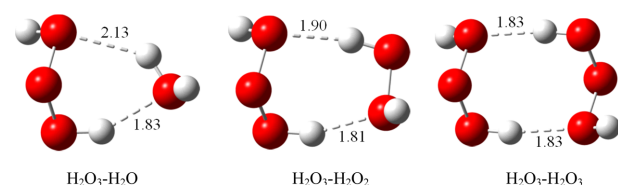


Figure 3. Optimized structures of H₂O₃-H₂O_n (n=1-3) dimers at the MP2/cc-pVTZ level of theory. Bond lengths are in Å.

중합체(H₂O₂-H₂O₂)의 경우 González의 3번 구조와 같이 육각형 고리 형태로 두 개의 수소결합을 이루고 있으며 수소결합의 길이는 각각 1.89 Å으로 동일하게 계산되었다.

H₂O₃-H₂O_n (n=1-4): 이중합체 가운데 에너지가 가장 낮은 global minimum에 대한 구조를 Fig. 3에 나타내었으며, 상대적으로 에너지가 높은 이중합체들의 구조와 상대에너지는 보충자료(supplemental material)인 Fig. S1-S3과 Table S1에 나타내었다. H₂O₃-H₂O의 경우 H₂O₂-H₂O와 유사하게 두 개의 수소결합을 나타내지만 오각형이 아닌 육각형 고리 형태를 나타내며, 수소결합 길이는 각각 1.83과 2.13 Å으로 H₂O₂-H₂O 보다 약간 짧게 계산되어 상대적으로 강한 결합 에너지를 나타낼 것으로 예측되었다. H₂O₃-H₂O₂의 경우도 H₂O₂-H₂O₂와 유사한 결합 형태를 보이는데 두 개의 수소결합 길이가 각각 1.81과 1.91 Å 그리고 평균 결합길이는 1.86 Å으로 H₂O₂-H₂O₂ 보다 짧게 계산되었으며 약간 더 강한 결합에너지를 가질 것으로 예측된다. (H₂O₃)₂ 경우는 (H₂O₂)₂ 경우처럼 트랜스 단량체 두 개가 이 중합체를 형성하는 것으로 나타나며 수소결합 길이는 1.83 Å으로 계산되어 물이나 과산화수소 이중합체 보다 강한 결합을 나타낼 것으로 예측되었다.

H₂O₄-H₂O_n (n=1-4): 이중합체들에 대하여 가장 안정한 구조를 Fig. 4에 나타내었으며, 상대적으로 덜 안정한 이중합체들의 구조와 상대에너지는 Fig. S4-S7과 Table S2에 나타내었다. H₂O₄-H₂O의 경우 (a)와 H₂O가 이중합체를 이루는 것이 가장 안정한 구조로 계산되었으며, H₂O₃-H₂O와 유사하게 두 개의 수소결합을 나타내지만 육각형이 아닌 칠각형 고리 형태를 나타내었다. 수소결합 길이는 각각 1.80과 2.16 Å으로 H₂O₃-H₂O 보다 강한 수소결합은 0.03 Å 짧게 그리고 약한 수소결합은 0.03 Å 길게 계산되었다. H₂O₄-H₂O₂의 경우도 H₂O₃-H₂O₂와 유사한 결합 형태를 보

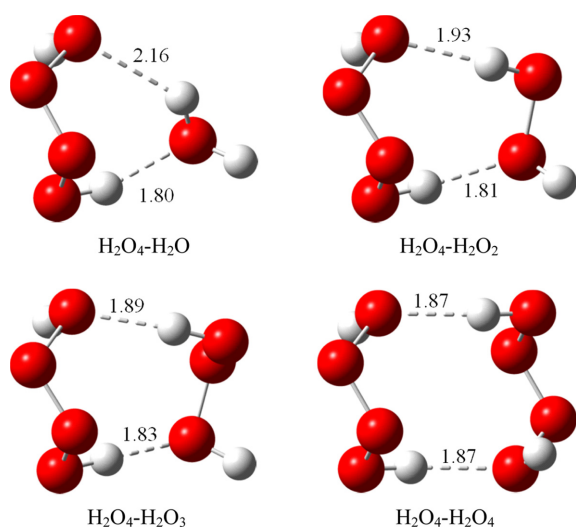


Figure 4. Optimized structures of $\text{H}_2\text{O}_4\text{-H}_2\text{O}_n$ ($n=1\text{-}4$) dimers at the MP2/cc-pVTZ level of theory. Bond lengths are in Å.

이는데 두 개의 수소결합 길이가 각각 1.81과 1.93 Å으로 계산되었으며 평균 결합길이 1.87 Å으로 $\text{H}_2\text{O}_3\text{-H}_2\text{O}_2$ 보다 0.01 Å 정도 길게 계산되어 상대적으로 약한 결합에너지를 가질 것으로 예측된다. $\text{H}_2\text{O}_4\text{-H}_2\text{O}_3$ 의 경우에는 두 개의 수소결합 길이가 각각 1.81, 1.93 Å으로 계산되었으며 평균 결합길이 1.82 Å으로 이중합체 가운데 가장 짧게 계산되어 가장 강한 결합에너지를 나타내었다. H_2O_4 의 이중합체인 (H_2O_4)는 Fig. 1의 (b) 단량체 두 개가 이중합체를 형성하는 것으로 계산되었으며 수소결합 길이는 1.87 Å으로 물이나 과산화수소 이중합체 보다는 강한 결합을 나타낼 것으로 예측되었다. 상대적으로 높은 에너지를 갖는 이중합체들의 구조와 상대에너지는 Fig. S7과 Table S2에 나열해 놓았다.

결합에너지

Table 1에는 $\text{H}_2\text{O}_n\text{-H}_2\text{O}_m$ ($n=1\text{-}4, m=1\text{-}4$) 이중합체에 대하여 cc-pVDZ와 cc-pVTZ의 바탕 집합(basis set)과 B3LYP, CAM-B3LYP, MP2 이론 방법을 사용하여 최적화된 구조에 대한 결합에너지(ΔE)와 영점 진동에너지를 보정한 결합에너지(ΔE_0)를 나타내었다. 또한 보다 정확한 결합에너지를 예측하고자 MP2 수준에서 최적화된 분자구조에 대하여 CCSD(T) 이론 수준에서 한 점(single point)에너지를 계산하였으며, 바탕집합 중첩에러(BSSE)는 50%까지 보정하여 ΔE_B 로 나타내었다. 결합에너지는 아래의 식과 같이 이중합체의 절대에너지와 클러스터를 구성하는 단량체의 절대 에너지 합의 차로 계산하였다.

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

일반적으로 수소결합과 같은 약한 결합을 갖는 클러스터

에서 B3LYP 계산은 정확성이 떨어지는 문제가 있어서 이를 보완한 CAM-B3LYP 계산 결과를 MP2 계산 결과와 비교해 보았다. 물 이중합체의 경우에는 cc-pVTZ에서 B3LYP의 결과(3.98 kcal/mol)가 오히려 MP2 결과(3.99 kcal/mol)와 잘 맞는 것처럼 보이지만 수소결합의 수가 늘어날수록 CAM-B3LYP의 결과가 MP2 결과와 더 잘 일치하는 경향을 보이며, 전체적으로 MP2 결과는 CCSD(T) 결과와 (≤ 0.22 kcal/mol) 잘 일치하는 결과를 보였다.

물 이중합체($\text{H}_2\text{O-H}_2\text{O}$)의 경우 CCSD(T)/cc-pVTZ 이론 수준에서 영점 진동에너지를 보정하기 전의 결합에너지 $D_e(\Delta E)$ 는 5.91 kcal/mol로 계산되었으며 50%-BSSE만 보정한 5.1 kcal/mol는 이전 연구결과인 21 kJ/mol(5.0 kcal/mol)과 매우 잘 일치하였다.²¹ 또한 영점 진동에너지를 보정한 결합에너지는 3.81 kcal/mol 그리고 바탕집합 중첩에러(BSSE)까지 모두 보정한 결과는 3.00 kcal/mol로 예측되어 이는 이전 이론 결과인 3.2 kcal/mol 또는 실험 결과인 3.6 ± 0.5 kcal/mol과 잘 일치하였다.⁶ $\text{H}_2\text{O}_2\text{-H}_2\text{O}$ 의 경우 같은 이론 수준에서 4.85 kcal/mol로 계산되어 물 이중합체보다 약 1.85 kcal/mol 정도 강한 결합에너지를 나타내었으며, 이는 González 등의 3.9 kcal/mol 보다 약 1 kcal/mol 높게 계산되었다.⁷ 과산화수소 이중합체($\text{H}_2\text{O}_2\text{-H}_2\text{O}_2$)의 경우 역시 같은 이론 수준에서 영점 진동에너지와 바탕집합 중첩에러(BSSE)를 모두 보정한 결과 6.43 kcal/mol로 예측되었으며, 이는 González 등의 5.2 kcal/mol와 Kulkarni 등의 5.36 kcal/mol 보다 약 1.1–1.2 kcal/mol 정도 높게 계산되었다.^{7,10} 그러나 Kulkarni 등의 MP4 계산 결과인 ΔE (9.68 kcal/mol), ΔE_0 (7.28 kcal/mol)은 본 CCSD(T) 결과인 9.95, 7.63 kcal/mol과 비교적 잘 일치하며 100%-BSSE 보정을 한다면 5.23 kcal/mol로서 이들의 결과(5.36 kcal/mol)와 매우 잘 일치하는 것으로 나타났다.

$\text{H}_2\text{O}_3\text{-H}_2\text{O}_n$ ($n=1\text{-}3$)의 결합에너지는 일반적으로 $\text{H}_2\text{O}_2\text{-H}_2\text{O}_n$ ($n=1\text{-}2$) 보다 더 강한 수소결합을 나타내며 $\text{H}_2\text{O}_3\text{-H}_2\text{O}$ 의 경우 6.22 kcal/mol로 예측되어 $\text{H}_2\text{O}_2\text{-H}_2\text{O}$ 보다 1.37 kcal/mol 더 강한 결합에너지를 나타내었다. $\text{H}_2\text{O}_3\text{-H}_2\text{O}_2$ 와 $\text{H}_2\text{O}_3\text{-H}_2\text{O}_3$ 의 경우는 7.41, 7.77 kcal/mol로 계산되어 $\text{H}_2\text{O}_2\text{-H}_2\text{O}_2$ 보다 각각 0.98, 1.34 kcal/mol 더 강한 결합에너지를 나타내어 산소의 수가 증가할수록 이중합체의 결합에너지는 더 강한 것으로 계산되었다. $\text{H}_2\text{O}_4\text{-H}_2\text{O}_n$ ($n=1\text{-}4$)의 결합에너지는 대체적으로 $\text{H}_2\text{O}_3\text{-H}_2\text{O}_n$ ($n=1\text{-}3$)와 유사한 세기의 수소결합을 나타내었는데, $\text{H}_2\text{O}_4\text{-H}_2\text{O}$ 의 경우 6.84 kcal/mol로 예측되어 $\text{H}_2\text{O}_3\text{-H}_2\text{O}$ 보다 0.61 kcal/mol 정도 강한 결합에너지를 나타내었으며, $\text{H}_2\text{O}_4\text{-H}_2\text{O}_2$ 의 경우에는 7.22 kcal/mol로 계산되어 $\text{H}_2\text{O}_3\text{-H}_2\text{O}_2$ 보다 오히려 0.19 kcal/mol 더 약한 결합에너지를 나타내었다. 그러나 $\text{H}_2\text{O}_4\text{-H}_2\text{O}_3$ 의 경우는 8.18 kcal/mol로 계산되어 $\text{H}_2\text{O}_3\text{-H}_2\text{O}_3$ 보다 0.41 kcal/mol 강한

Table 1. The absolute (in hartree) and relative energies (ΔE , in kcal/mol)) of H₂O_n-H₂O_m dimers (n=1~4, m=1~4) at various levels of theory. ΔE_0 is relative energy including zero-point vibrational energy (ZPVE) correction. ΔE_B 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		
H ₂ O	-76.420627	-76.459840			-76.391965	-76.431613			-76.228667	-76.318658					-76.241305	-76.332216				
H ₂ O ₂	-151.550664	-151.611682			-151.499568	-151.561377			-151.170596	-151.332782					-151.194020	-151.358610				
t-H ₂ O ₃	-226.702555	-226.785432			-226.628521	-226.712782			-226.133800	-226.368933					-226.167259	-226.368859				
c-H ₂ O ₃	-226.698011	-226.781370			-226.623727	-226.708505			-226.128851	-226.364603					-226.162634	-226.402324				
H ₂ O ₄ (a)	-301.850892	-301.956863			-301.753970	-301.861860			-301.094555	-301.403650					-301.138315	-301.453031				
H ₂ O ₄ (b)	-301.850043	-301.955987			-301.752891	-301.860817			-301.093166	-301.402277					-301.137054	-301.451943				
H ₂ O ₄ (c)	-301.849439	-301.955647			-301.752362	-301.752362			-301.093177	-301.402432					-301.136889	-301.451656				
	ΔE	ΔE ₀	ΔE	ΔE ₀	ΔE	ΔE ₀	ΔE	ΔE ₀	ΔE	ΔE ₀	ΔE _B	ΔE	ΔE ₀	ΔE _B	ΔE	ΔE ₀ ^a	ΔE _B	ΔE	ΔE ₀ ^a	ΔE _B
H ₂ O-H ₂ O	-8.60	-5.98	-6.09	-3.98	-9.06	-6.86	-6.81	-4.61	-7.46	-5.23	-3.31	-6.08	-3.99	-3.13	-7.14	-4.91	-3.04	-5.91	-3.81	-3.00
H ₂ O ₂ -H ₂ O	-12.36	-9.36	-8.45	-5.88	-13.77	-10.65	-9.69	-7.00	-11.17	-8.33	-5.32	-8.82	-6.26	-5.06	-10.71	-7.87	-4.91	-8.58	-6.02	-4.85
H ₂ O ₂ -H ₂ O ₂	-13.35	-10.73	-9.41	-7.09	-15.01	-12.31	-10.84	-8.45	-12.45	-9.80	-7.00	-10.16	-7.85	-6.65	-11.99	-9.34	-6.52	-9.95	-7.63	-6.43
H ₂ O ₃ -H ₂ O	-14.07	-11.24	-9.56	-7.14	-15.70	-12.75	-10.97	-8.43	-13.06	-10.32	-6.89	-10.31	-7.83	-6.44	-12.58	-9.84	-6.46	-10.07	-7.58	-6.22
H ₂ O ₃ -H ₂ O ₂	-14.13	-11.75	-9.97	-7.91	-15.97	-13.50	-11.58	-9.43	-13.44	-10.97	-7.91	-11.12	-8.97	-7.65	-12.97	-10.50	-7.41	-10.90	-8.75	-7.41
H ₂ O ₃ -H ₂ O ₃	-14.07	-12.10	-9.81	-8.15	-15.91	-13.85	-11.46	-9.69	-13.47	-11.43	-8.32	-11.19	-9.39	-7.99	-13.03	-10.98	-7.83	-10.99	-9.19	-7.77
H ₂ O ₄ -H ₂ O	-14.75	-11.98	-10.15	-7.68	-16.34	-13.48	-11.58	-8.99	-13.75	-11.02	-7.48	-10.92	-8.42	-6.97	-13.33	-10.60	-7.09	-10.77	-8.28	-6.84
H ₂ O ₄ -H ₂ O ₂	-13.85	-11.63	-9.64	-7.66	-15.62	-13.29	-11.18	-9.10	-13.34	-11.04	-7.77	-10.82	-8.77	-7.36	-12.95	-10.64	-7.35	-10.71	-8.65	-7.22
H ₂ O ₄ -H ₂ O ₃	-14.47	-12.54	-10.00	-8.33	-16.34	-14.32	-11.62	-9.86	-14.20	-12.19	-8.67	-11.54	-9.80	-8.26	-13.90	-11.88	-8.30	-11.50	-9.75	-8.18
H ₂ O ₄ -H ₂ O ₄	-13.38	-11.65	-8.97	-7.44	-15.30	-13.43	-10.59	-8.94	-13.37	-11.52	-7.95	-10.64	-9.03	-7.51	-13.06	-11.21	-7.58	-10.64	-9.02	-7.46

^aZPVE corrections at the CCSD(T)/MP2 level of theory are used the MP2 results.

Table 2. The harmonic(anharmonic) vibrational frequencies (in cm^{-1}) of H_2O_3 and H_2O_4 monomers at the CCSD(T)/cc-pVTZ level of theory

	t- H_2O_3	c- H_2O_3	Exp. ^a	Previous. theory ^b	H_2O_4 (a)	H_2O_4 (b)	H_2O_4 (c)	Previous. theory			
								H_2O_4 (a) ^b	H_2O_4 (a) ^c	H_2O_4 (b) ^c	H_2O_4 (c) ^c
OH stretches	3764(3575)	3757(3569)	3530	3762(3567)	3762(3574)	3764(3575)	3761(3575)	3763(3563)	3750	3750	3749
	3759(3571)	3755(3565)	3530	3757(3562)	3748(3560)	3761(3573)	3759(3572)	3747(3542)	3735	3748	3747
HOO bends	1401(1364)	1409(1369)	1359	1401(1365)	1413(1368)	1403(1368)	1410(1368)	1415(1368)	1412	1405	1410
	1394(1355)	1375(1355)	1347	1394(1355)	1386(1344)	1376(1332)	1403(1362)	1385(1338)	1387	1378	1406
OOO bend and/ or OO stretch	906(881)	908(884)	821	906(879)	905(882)	900(876)	897(872)	905(882)	901	905	899
	815(793)	814(795)	776	815(784)	861(835)	876(841)	873(844)	862(833)	861	874	877
	529(509)	511(536)	509	529(508)	704(649)	713(676)	707(696)	704(672)	704	712	706
					619(598)	614(596)	622(599)	620(601)	621	618	610
					498(478)	496(455)	465(450)	499(470)	463	495	457
HO ₃ torsion	415(389)	436(397)	387	415(403)	392(367)	422(412)	362(336)	396(374)	411	428	389
	356(347)	258(264)	346	357(350)	353(339)	295(267)	340(328)	354(279)	366	301	354
O ₄ torsion					169(167)	173(171)	166(164)	170(166)	175	175	162

^aRef.²², ^bRef.²³, ^cRef.⁵

결합에너지를 나타내었으며, H_2O_4 - H_2O_4 의 경우에는 7.46 kcal/mol로 H_2O_3 - H_2O_3 보다 오히려 0.72 kcal/mol 더 약한 결합에너지를 나타내었다. 이는 H_2O_4 이중합체의 경우 산소의 수가 증가함에 따른 구조적 긴장(strain)이 커지면서 수소결합 길이가 1.87 Å로 H_2O_3 이중합체의 1.83 Å 보다 더 길어지며 결합 세기가 약해지기 때문인 것으로 추정된다.

진동 주파수

H_2O_3 과 H_2O_4 단량체들에 대한 진동 주파수는 CCSD(T)/cc-pVTZ 이론 수준에서 계산하여 Table 2에 나열하였으며 실험값 또는 이전 계산결과와 비교하였다. t- H_2O_3 단량체의 경우 실험 결과와 OH 스트레칭 모드(stretching mode)에서 230 cm^{-1} 정도 크게 계산되었지만 비조화성(anharmonicity)을 고려하면 오차는 40–45 cm^{-1} 정도로 줄어들며 OOO 밴딩 모드(bending mode)에서 60 cm^{-1} 정도 크게 나타났으며 그 외의 피크는 매우 잘 일치하였으며,²² 2009년 Denis와 Ornellas의 이론계산 결과와는 매우 잘 일치하였다.²³ 한편 c- H_2O_3 의 경우 HO₃ 뒤틀림 모드(torsional mode)에 대한 피크가 특히 낮은 영역(264 cm^{-1})에서 관찰될 것으로 예측되지만 이는 실제 실험에 의한 IR 스펙트럼에서는 관찰되지 않아 실험 결과는 trans 형태에 더 가까운 것을 알 수 있다. H_2O_4 단량체의 경우

모든 이성질체에서 3560–3675 cm^{-1} 에서 OH 스트레칭 모드가 관측될 것으로 예측되며, 1344–1368 cm^{-1} 근처에서 말단인 HOO 밴딩 모드의 피크가 나타날 것으로 예측되었다. 다만 (a)와 (b)의 경우 HOO 밴딩 모드에서 약 24–36 cm^{-1} 정도의 차이를 나타내는데 반면 (c)의 경우에는 6 cm^{-1} 정도 차이만 나타남을 볼 수 있다. OOO 밴딩 모드 혹은 OO 스트레칭 모드는 450–905 cm^{-1} 에서, HO₃ 뒤틀림 모드는 328–412 cm^{-1} 에서, 그리고 O₄ 뒤틀림 모드는 164–171 cm^{-1} 에서 피크가 나타날 것으로 예측된다. 이는 2009년 Denis와 Ornellas²³ 그리고 2012년 Hollman⁵ 연구진이 계산한 조화(비조화)진동수와 매우 유사한 결과를 보여 주었다.

Table 3에는 MP2/cc-pVTZ 이론 수준에서 계산된 H_2O - H_2O , H_2O_2 - H_2O , H_2O_2 - H_2O_2 이중합체들에 대한 비조화 진동주파수를 실험값과 비교하였다. 물 이중합체(H_2O - H_2O)의 경우 OH 스트레칭 모드에 대해서 3622–3779 cm^{-1} 로 실험값보다 11–34 cm^{-1} 정도 높게 계산되었으나 비교적 잘 일치하고 있으며 HOH 밴딩 모드에 대해서도 오차가 10 cm^{-1} 이내로 상당히 잘 일치하고 있다.²⁴ H_2O_2 - H_2O 의 OH 스트레칭 모드에 대해서 3471–3763 cm^{-1} 로 실험값보다 약간 (2% 정도) 높거나 잘 일치하는 것으로 나타났으며 HOH와 HOO 밴딩 모드에 대해서도 1605와 1300 cm^{-1} 로 실험값

Table 3. The anharmonic vibrational frequencies (in cm^{-1}) of some dimers at the MP2/cc-pVTZ level of theory. Values in parentheses are intensities (in km/mol).

	Frequencies	exp ^a
H_2O - H_2O	3779(82), 3764(91), 3671(12), 3622(262), 1626(43), 1606(77), 542(110), 363(51), 156(75), 141(145), 114(229), 97(35)	3745, 3735, 3660, 3601, 1616, 1599, 523, 311, 143, 108, 103, 88
H_2O_2 - H_2O	3763(102), 3634(42), 3628(85), 3471(265), 1605(63), 1469(40), 1300(93), 909(2), 585(186), 416(130), 256(26), 219(119), 194(11), 149(172), 117(2)	3701, 3590, 3522, 3460, 1594, 1296, 870
H_2O_2 - H_2O_2	3624(0), 3624(96), 3491(662), 3454(0), 1494(0), 1440(70), 1301(164), 1294(0), 913(0), 909(3), 608(227), 449(0), 324(0), 250(218), 197(9), 185(0), 170(0), 51(17)	3582, 3577, 3471, 1418, 1294, 867

^aRef.²⁴ for H_2O - H_2O , Ref.⁸ for H_2O_2 - H_2O , and Ref.⁹ for H_2O_2 - H_2O_2

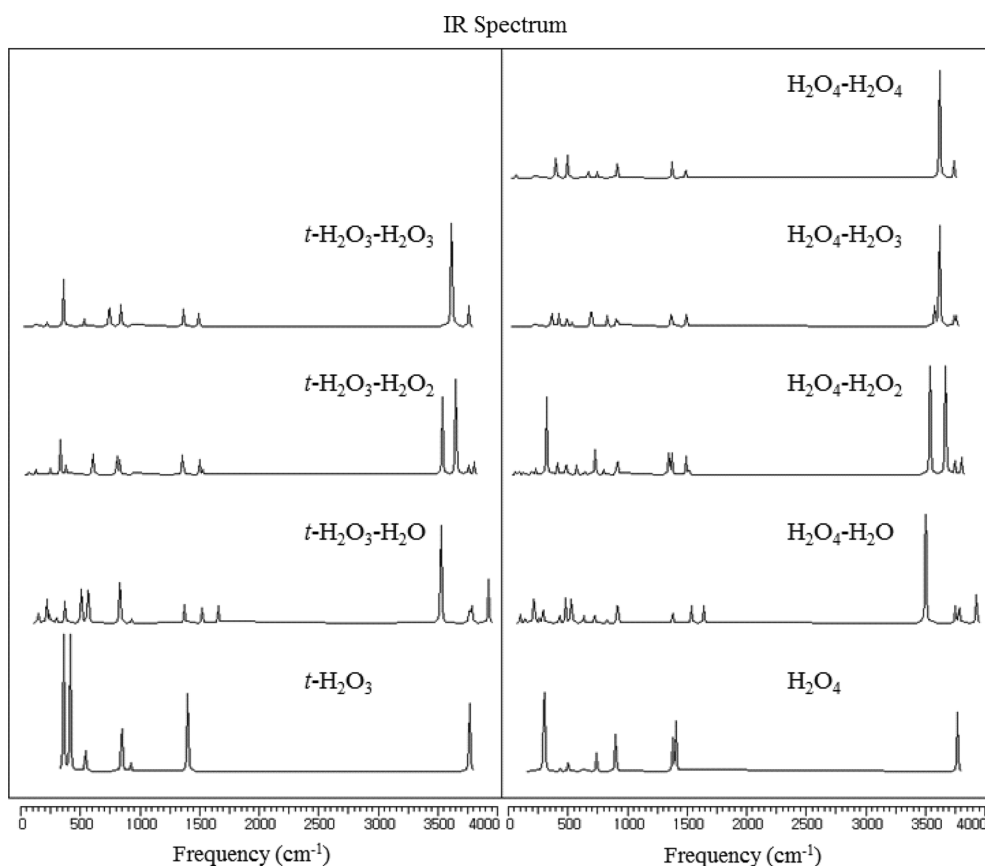


Figure 5. Predicted IR peaks for $t\text{-H}_2\text{O}_3\text{-H}_2\text{O}_n$ ($n=1-3$) and $\text{H}_2\text{O}_4\text{-H}_2\text{O}_m$ ($m=1-4$) at the MP2/cc-pVTZ level of theory.

(1594, 1296 cm^{-1})과 매우 잘 일치하였다.⁸ $\text{H}_2\text{O}_2\text{-H}_2\text{O}_2$ 의 경우에는 OH 스트레칭 모드가 3454–3624 cm^{-1} 에서 피크가 나타날 것으로 예측되어 실험값(3471–3582 cm^{-1})과 유사하게 나타났으며 HOO 밴딩 모드는 1440과 1301 cm^{-1} 에서 나타날 것으로 예측되어 역시 실험값(1418, 1294 cm^{-1})과 상당히 유사하게 계산되었다.⁹

Fig. 5에는 MP2/cc-pVTZ 이론 수준에서 최적화된 $\text{H}_2\text{O}_3\text{-H}_2\text{O}_n$ ($n=1-3$)과 $\text{H}_2\text{O}_4\text{-H}_2\text{O}_m$ ($m=1-4$) 이중합체들에 대한 IR 스펙트럼을 나타내었다. $\text{H}_2\text{O}_3\text{-H}_2\text{O}_n$ ($n=1-3$) 이중합체의 경우 수소결합에 의해 O-H 스트레칭 모드의 진동수가 낮은 주파수로 적색 전이(red shift)됨을 볼 수 있으며 산소의 수(n)에 따른 변화는 크지 않은 것으로 나타났다. 이와 같이 단량체에서 이중합체로 가면서 적색 전이가 일어나는 것은 $\text{H}_2\text{O}_4\text{-H}_2\text{O}_n$ 이중합체의 경우에도 유사하다. 다만 $\text{H}_2\text{O}_4\text{-H}_2\text{O}_n$ ($n=1-4$) 이중합체의 경우 n 이 증가하면서 미약하나마 청색 전이가 일어나는 것을 볼 수 있는데 이는 n 이 증가함에 따라 강한 수소결합을 나타내는 $\text{O}\cdots\text{H}$ 길이가 1.80에서 1.87 Å 까지 증가함으로써 수소 결합력이 약해지며 O-H의 스트레칭 모드는 약간이나마 청색 전이가 일어나는 것으로 해석할 수 있다.

결론

H_2O_4 단량체의 경우 유사한 절대 에너지를 갖는 세 가지 사슬형태의 구조(a, b, c)가 최적화되었으며 이 가운데 (a) 구조가 가장 안정한 에너지를 가지는 global minimum 구조인 것으로 나타났다. Hydrogen polyoxide(H_2O_n)들이 클러스터를 이루면서 안정한 상태를 가지는지 확인하기 위하여 $\text{H}_2\text{O}_n\text{-H}_2\text{O}_m$ ($n=1-4$, $m=1-4$) 이중합체의 가능한 여러 이성질체들에 대하여 MP2/cc-pVTZ 이론 수준에서 최적화하여 가장 안정한 구조를 확인하고 CCSD(T) 한 점 에너지 계산으로 각 이중합체의 결합에너지를 예측하였다. 영점 진동에너지와 바탕집합 중첩에러(BSSE)까지 모두 보정한 후 가장 강한 결합을 나타내는 이중합체는 $\text{H}_2\text{O}_4\text{-H}_2\text{O}_3$ 로서 8.18 kcal/mol로 계산되었으며, 다음은 $\text{H}_2\text{O}_3\text{-H}_2\text{O}_3$ 로서 7.77 kcal/mol로 계산되었다. 그 다음으로는 $\text{H}_2\text{O}_4\text{-H}_2\text{O}_4$ 와 $\text{H}_2\text{O}_3\text{-H}_2\text{O}_2$ 로 각각 7.46, 7.41 kcal/mol로 유사하게 계산되었으며, $\text{H}_2\text{O}_4\text{-H}_2\text{O}_2$ 는 7.22 kcal/mol로서 그 다음의 세기를 나타내었다. $\text{H}_2\text{O}_4\text{-H}_2\text{O}$, $\text{H}_2\text{O}_2\text{-H}_2\text{O}_2$, $\text{H}_2\text{O}_3\text{-H}_2\text{O}$ 의 경우에는 각각 6.84, 6.43, 그리고 6.22 kcal/mol로 계산되었으며, 물 이중합체($\text{H}_2\text{O-H}_2\text{O}$)는 가장 약한 결합에너지(3.00 kcal/mol)를

나타내었다. 이와 같이 $\text{H}_2\text{O}_n\text{-H}_2\text{O}_m$ 의 결합에너지는 $\text{H}_2\text{O}_4\text{-H}_2\text{O}_4$ 의 경우만 제외하고 산소의 수가 많은 경우에 더 강한 수소결합을 나타내었다.

단량체들에 대한 진동 주파수는 CCSD(T)/cc-pVTZ 이론 수준에서 계산하였으며 $\text{t-H}_2\text{O}_3$ 단량체의 경우 실험 결과와 비교적 잘 일치하였고 H_2O_4 단량체의 경우 Hollman 연구진이 계산결과와 매우 유사하게 나타났다. $\text{H}_2\text{O-H}_2\text{O}$, $\text{H}_2\text{O}_2\text{-H}_2\text{O}$, $\text{H}_2\text{O}_2\text{-H}_2\text{O}_2$ 이중합체들에 대해서는 MP2/cc-pVTZ 이론 수준에서 비조화 진동주파수를 계산하여 실험값과 비교하였으며, $\text{H}_2\text{O}_3\text{-H}_2\text{O}_n$ ($n=1\text{-}3$)과 $\text{H}_2\text{O}_4\text{-H}_2\text{O}_n$ ($n=1\text{-}4$) 이중합체들에 대해서는 MP2/cc-pVTZ 이론 수준에서 조화진동수를 계산하였다. 일반적으로 이중합체의 경우 수소결합에 의하여 O-H 스트레칭 모드가 적색 전이됨을 볼 수 있으며 $\text{H}_2\text{O}_4\text{-H}_2\text{O}_n$ 이중합체의 경우에는 n 이 증가하면서 미약하지만 청색 전이가 일어날 것으로 예상된다.

Acknowledgements. 본 연구는 2010년도 한국연구재단 (Grant No. 2010-0022978) 학술연구비 지원에 의하여 수행되었으며 이에 감사를 드립니다.

REFERENCES

1. Levanov, A. V.; Sakharov, D. V.; Dashkova, A. V.; Antipenko, E. E.; Lunin, V. V. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2011**, 33, 5144.
2. Plesničar, B. *Acta Chim. Slov.* **2005**, 52, 1.
3. Chalmet, Stphanie.; Ruiz-Lpez, M. F. *ChemPhysChem.* **2006**, 7, 463.
4. Tso, T. L.; Lee, E. K. C. *J. Phys. Chem.* **1985**, 89, 1618.
5. Hollman, D. S.; Schaefer III, H. F. *J. Chem. Phys.* **2012**, 136, 084302.
6. Feyereisen, M. W.; Feller, D.; Dixon, D. A. *J. Phys. Chem.* **1996**, 100, 2993.
7. González, L. MÓ, O.; Yáñez, M. J. *Comput. Chem.* **1997**, 18, 1124.
8. Engdahl, A.; Nelander, B. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2000**, 2, 3967.
9. Engdahl, A.; Nelander, B.; Karlström, G. *J. Phys. Chem. A.* **2001**, 105, 8393.
10. Kulkarni, S. A.; Bartolotti, L. J.; Pathak, R. K. *Chem. Phys. Lett.* **2003**, 372, 620.
11. Plesničar, B.; Cerkovnik, J.; Koller, J.; Kovač, F. *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 4956.
12. Koller, J.; Plesničar, B. *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 2470.
13. Kovačic, S.; Koller, J.; Cerkovnik, J.; Tuttle, T.; Plesničar, B. *J. Phys. Chem. A* **2008**, 112, 8129.
14. Seo, H. I.; Bahng, J. A.; Kim, Y. C.; Kim, S. J. *Bull. Korean Chem. Soc.* **2012**, 33, 3017.
15. (a) Becke, A. D. *J. Chem. Phys.*, **1993**, 98, 5648. (b) Lee, C.; Yang, W.; Parr, R. G. *Phys. Rev.* **1988**, B37, 785.
16. Yanai, T.; Tew, D. P.; Handy, N. C. *Chem. Phys. Lett.* **2004**, 393, 51.
17. (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.
18. Boys, S. F.; Bernardi, F.; *Mol. Phys.* **1970**, 19, 553.
19. 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**.
20. Buchingham, A. D.; Del Bene, J. E.; McDowell, S. A. C. *Chem. Phys. Lett.* **2008**, 463, 1.
21. Tschumper, G. S.; Leininger, M. L.; Hoffman, B. C.; Schaefer III, H. F.; Quack, M. *J. Chem. Phys.* **2002**, 116, 690.
22. Engdahl, A.; Nelander, B. *Science* **2002**, 295, 482.
23. Denis, P. A.; Ornella, F. R. *J. Phys. Chem. A* **2009**, 113, 499.
24. Dunn, M. E.; Evans, T. M.; Kirschner, K. N.; Shields, G. C. *J. Phys. Chem. A* **2006**, 110, 303; and references therein.