

## SPC/F<sub>2</sub> Water Model의 온도변화에 따른

### 물 분자의 양자효과 비교 : 분자동역학 모의실험

김태훈,<sup>1</sup> 문성욱,<sup>2</sup>

서울시 광진구 능동로 209, 세종대학교 화학과, 영실관 205 분자모의계산실험실

E-mail: thk9178@naver.com

본 연구의 목적은 SPC/F<sub>2</sub> water model에 대하여 정해진 여러 온도(250K, 280K, 300K, 350K)에서 경수(light water)와 중수(heavy water)의 일정부피 열용량( $C_V$ )을 계산하는 것이다. 모의실험은 path integral molecular dynamics (PIMD) 방법을 바탕으로, 계산상에서 물 분자 64개에 대해서 실제 물의 밀도에 맞는 일정한 부피를 설정한 후, 이 때 ring-polymer의 bead수는 양자효과를 보일 수 있는 24개와, 양자효과가 없는 1개로 실험을 진행했다. 그 결과로 system의  $C_V$ 를 얻었고, 수소 동위원소의 변화, 온도의 변화, 양자조건의 여부에 따라 나타나는 차이를 각각 비교했다. 모의실험 결과로 온도가 낮을수록, 양자효과가 클수록, 수소의 질량이 작을수록 열용량이 증가하는 결과를 보였다.

**핵심어** : Water model, 양자효과, PIMD, 일정부피 열용량( $C_V$ )

#### 서론

화학 분야에서 연구를 수행하는 경우에 수용액에서 일어나는 반응 또, 수용액에서 물질의 특성이 어떤지 컴퓨터 시뮬레이션을 통해 예측할 때가 많다. 수용액 시스템의 정보를 계산을 통해 알고자 할 때, 기본적으로 요구되는 것이 정확한 water model을 통해 계산을 하는 것이다. 이런 필요성에 의해 현재 많은 water model이 만들어져 있어서 필요에 따라 적절한 water model을 선택하여 계산을 수행할 때 사용되고 있다. 실제 물은 질량이 작은 수소원자들에 의해 양자효과가 일어난다. 일례로, 고전적인 관점에서 본다면, 물은 수소결합을 형성하므로 높은 점성을 가질 것으로 예상할 수 있지만, 이 예상과는 달리 수소원자의 zero-point energy effect(ZPE)와 tunneling effect에 기인한 수소결합의 network가 약화되어 물 분

자가 큰 확산계수를 가지게 되면서 예상보다 낮은 점성을 나타낸다. Harbershon외 다수에 의해 연구된 결과를 보면, 양자효과를 고려한 모델들과 고전적인 모델들의 계산결과를 서로 비교했을 때 그들 간에 차이가 존재한다는 결과가 있었다.<sup>1</sup> 또 다른 연구로, water model인 TIP4PQ/2005의 온도변화, 수소동위원소 변화에 따른 일정압력 열용량( $C_P$ )를 계산한 결과, 각 조건에 따라  $C_P$ 가 다르게 나타났다.<sup>2</sup> 이를 바탕으로 수소의 질량이 증가함, 온도가 증가함에 따라 양자효과가 감소할 것이라는 예측을 가지고 SPC/F<sub>2</sub>모델에 대해서 경수(light water, H<sub>2</sub>O)와, 중수(heavy water, D<sub>2</sub>O)의 일정부피 열용량( $C_V$ )을 비교해 보고, 매 경우 PIMD의 bead수를 24개, 1개일 때를 설정하여 양자효과에 따라 물의 특성이 얼마나 변하는지 계산을 통해 정량적으로 알아보는 것이 본 연구의 목적이다.

이론 및 계산방법

1. Path integral molecular dynamics (PIMD)<sup>3,4</sup>

양자역학이나 양자장론을 기술하는 방법 중 색다른 견해를 제시한 path integral법은 1948년 Feynman에 의해 제안되었다. Feynman의 path integral을 향한 통찰을 간단히 살펴보자면, system의 total transition probability amplitude는 각각의 입자가 선택한 개별적 경로의 amplitude를 모두 합함으로써 산출이 가능하다는 것이다. 만약  $\langle \psi(x', t') | \psi(x_0, t_0) \rangle$ 의 양이 Feynman이 제시한 방법에 의해 계산될 수 있다면, 모든 가능한 미래 상태를 고려한 time-evolution에 따른 상태를 결정할 수 있게 된다. 이로써 기존의 양자역학이 가지고 있던 한계를 해결하게 된다. 이하는 양자역학의 *path integral formulation* 이다.

$$|\psi(x, t')\rangle = \int_{-\infty}^{\infty} \langle \psi(x', t') | \psi(x_0, t_0) \rangle dx' | \psi(x', t') \rangle \quad (1)$$

Path integral을 응용한 분자동력학인 PIMD 방법을 이용하여 양자역학적인 system에 사용하였다. Quantum canonical 분배함수 Z는 다음과 같이 주어진다.

$$Z = \text{Tr}[e^{-\beta H}] = \int dq \langle q | e^{-\beta H} | q \rangle \quad (2)$$

여기서,  $\beta = \frac{1}{k_B T}$  이고 H는 system의 해밀토니언이다. 기존의 완성된 좌표계와

$e^{-\beta H} = (e^{-\epsilon H})^P$  와  $\epsilon = \frac{\beta}{P}$  를 함께 사용하면, 다음과 같이 다시 기술할 수 있다.

$$Z = \int_{t=1}^P dq_t \langle q_t | e^{-\beta H} | q_{t+1} \rangle \quad (3)$$

Feynman은 큰 discretization P가 분석적으로 양자 경로에 의해 정의 될 수 있음을 보였다.

$$Z = \left(\frac{m}{2\pi\hbar^2\epsilon}\right)^{P/2} \int_{t=1}^P dq_t \exp[-\beta V_{eff}(q_t)] \quad (4)$$

effective potential,  $V_{eff}$  은 다음과 같이 주어진다.

$$V_{eff} = \int_{t=1}^P \left[ \frac{m p}{2\hbar^2 \beta^2} (q_t - q_{t+1})^2 + \frac{1}{p} V(q_t) \right] \quad (5)$$

P가  $\infty$ 를 향해 극한으로 간다면,

$$Z = \int \dots \int dq(T) \exp\left\{-\frac{S[q(T)]}{\hbar}\right\} \quad (6)$$

와 함께

$$S[q(T)] = \int_0^{\beta\hbar} dT \left\{ \frac{m}{2} \dot{q}(T)^2 + V[q(T)] \right\} \quad (7)$$

가 얻어진다.

PIMD에서는 위에서 언급한  $V_{eff}$  을 이용하여 분자동력학 모의실험을 통해 system을 샘플링하고, quantum canonical ensemble의 평균화된 특성들을 얻을 수 있다. 실제로,  $V_{eff}$  를 이용한 직교좌표계를 통해 system를 샘플링하면 급격한 harmonic force constant가 개입될 경우, 특히나 discretization P가 증가하면 좋지 않은 수렴값을 얻는다. 본 실험에서의 PIMD simulation 우리는 샘플링의 효율성을 증가시키기 위해 직교좌표계 대신 normal mode 좌표계를 사용하였다. Normal mode 변환은 특정한 비율의 Feynman action 함수를 대각선화시킨다. Normal mode 전환은 path를 Fourier expansion 함으로 얻을 수 있다.

$$q_s = \int_{n=1}^P \exp\left[\frac{2\pi i(s-1)(n-1)}{P}\right] \quad (8)$$

이 변환을 orthonormality관계를 이용해  $V_{eff}$  의 harmonic spring terms에 적용을 시키면

$$\int_{n=1}^P \exp\left[\frac{2\pi ni(j+k)}{P}\right] = P \delta_{k, P-j} \quad (9)$$

은

$$\frac{m p}{2\beta^2} \prod_{s=1}^P (q_s \cdot q_{s+1})^2 = \frac{m p}{2\beta^2} \prod_{n=1}^P \alpha_n \alpha_{P+2-n} 2P \left[ 1 \cdot e^{-\frac{2\pi i(n-1)}{P}} \right] \quad (10)$$

Normal mode의  $\alpha_n$  은 복잡하다. 지금부터 normal mode의  $\alpha_n$  을 P라 재규정한다.

$$a_1 = \alpha_1, a_p = \alpha_{\frac{p}{2}+1},$$

$$a_{2n-1} = \sqrt{2}R[\alpha_n], \quad (n=2, \dots, P/2),$$

$$a_{2n-1} = \sqrt{2}J[\alpha_n], \quad (n=2, \dots, P/2), \quad (11)$$

$R[\alpha_n], J[\alpha_n]$ 은 각각  $\mathbb{R}$ 의 실제와 가상 부분이며, harmonic term은 다음과 같이 주어진다.

$$\frac{m p}{2\beta^2} \prod_{s=1}^P (q_s \cdot q_{s+1})^2 = \frac{m p}{2\beta^2} \prod_{n=1}^P \lambda_n a_n^2, \quad (12)$$

여기서  $\lambda_1 = 0, \lambda_p = 4P$ 이다, 그리고

$$\lambda_{2n-1} = \lambda_{n-2} = 2P \{ 1 - \cos[2\pi(n-1)/P] \} \quad (13)$$

Harmonic term이 대각선화하므로 인해 더 효율적인 샘플링이 가능해진다.

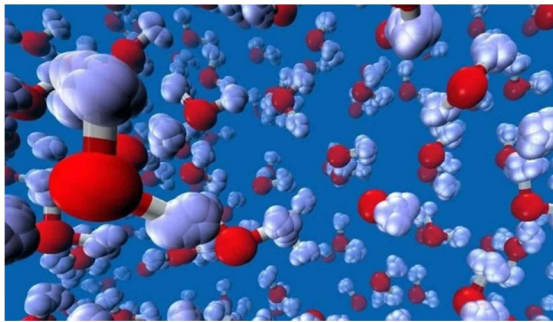


그림 1. 액체 물의 PIMD 시뮬레이션 snapshot, 적색 구는 산소 원자, 여러 구가 겹쳐진 모양의(거품모양) 백색 구는 수소원자이다. 양자 시뮬레이션에서 수소의 위치 불확정성을 표현했다.<sup>5</sup>

2. 일정부피 열용량(Heat capacity at constant volume,  $C_V$ ) 계산법<sup>6</sup>

Canonical ensemble에서 평균 에너지에 대한 fluctuation과 시스템의 일정부피 열용량, 이 둘 사이에는 간단한 관계가 있다. 먼저, 에너지의 제곱을 한 평균값과 에너지의 평균값의 정의는 알려진 대로 다음과 같다.

$$\langle E \rangle = \frac{1}{Z} \sum_j E_j e^{-\frac{E_j}{kT}}, \quad \langle E^2 \rangle = \frac{1}{Z} \sum_j E_j^2 e^{-\frac{E_j}{kT}}, \quad (14, 15)$$

여기서, Z는 분배함수, k는 볼츠만 상수, T는 온도이다. 일정부피 열용량은 일정부피 조건에서 에너지를 온도에 관해 미분하여 구할 수 있다.

$$\begin{aligned} C_V &= \frac{\partial \langle E \rangle}{\partial T} = \frac{1}{Z} \sum_j \frac{E_j^2}{kT^2} e^{-\frac{E_j}{kT}} \\ &\quad + \left( \sum_j E_j e^{-\frac{E_j}{kT}} \right) \left( \frac{1}{Z^2} \frac{\partial Z}{\partial T} \right) \\ &= \frac{1}{kT^2} \langle E^2 \rangle - \langle E \rangle^2 = \frac{1}{kT^2} (\langle E^2 \rangle - \langle E \rangle^2) \quad (16) \end{aligned}$$

위의 식을 이용하여, 계산 결과로 나오는 out.temp-pimd파일에 포함된 에너지를 이후 기술할 방법을 통해 일정부피 열용량으로 계산했다.

### 3. 계산방법

#### A. 조건

SPC/F<sub>2</sub> 물 분자 수는 64개로 고정하고, 각 온도에 따른 물 밀도로부터 물 분자가 들어갈 상자의 부피를 정했다. 1step당 시간은 20.0fs 설정했다. 초기에는 평형에 도달시키기 위해 30,000step만 계산을 진행시켰다. 이 얻어진 결과에서 seed number만을 변화시킨 상태에서 continuous PIMD를 통해 50,000step을 진행시키고 energy를 5step마다 기록하여 10,000개의 에너지 data를 3개씩 얻었다.

#### B. H 원자량 변화

경수 내 수소의 원자량을 1.00783amu일 때  
와 중수 내 중수소의 원자량인 2.014101amu  
일 때로 나누어서 계산을 진행했다.

C. 온도, 부피변화

온도는 250K, 280K, 300K, 350K로 바꾸어 가  
며 이에 따라 달라지는 물의 밀도에 맞게 하  
기 위해 box 한 변의 길이는 온도 별로 각각  
24.134bohr, 23.486bohr, 23.497bohr,  
23.664bohr로 설정했다. 이 때 1bohr는 0.529  
Å이다.

D. Bead수 변화

양자효과를 나타낼 때와 그렇지 않을 때를  
비교하기 위해서 24개, 1개일 때를 나누어 계  
산했다.

결론 및 토의

모의실험의 결과로써 얻은  $C_V$ 를 4가지 표로  
작성하였다. 표는 다음과 같다.

표1. 양자효과가 고려된(24 beads) H<sub>2</sub>O의  $C_V$  (calmol<sup>-1</sup>K<sup>-1</sup>)

q-H <sub>2</sub> O	250K	280K	300K	350K
seed1	2.98081107956700	2.98081097491339	2.98081089266297	2.98081071350706
seed2	2.98081134519688	2.98081107763487	2.98081106131020	2.98081067399611
seed3	2.98081107467839	2.98081136700247	2.98081094925905	2.98081073579807
평균	2.98081116648076	2.98081113985024	2.98081096774407	2.98081070776708

표2. 양자효과가 고려된(24beads) D<sub>2</sub>O의  $C_V$  (calmol<sup>-1</sup>K<sup>-1</sup>)

q-D <sub>2</sub> O	250K	280K	300K	350K
seed1	2.98081080787777	2.98081078493965	2.98081090859590	2.98081071350706
seed2	2.98081080787050	2.98081087294537	2.98081077975868	2.98081067399611
seed3	2.98081085556802	2.98081079133493	2.98081094925905	2.98081073579807
평균	2.98081082377210	2.98081081640665	2.98081087920454	2.98081070776708

표3. 양자효과가 고려되지 않은(1bead) H<sub>2</sub>O의  $C_V$  (calmol<sup>-1</sup>K<sup>-1</sup>)

H <sub>2</sub> O	250K	280K	300K	350K
seed1	2.98081060912903	2.98081079947188	2.98081068137919	2.98081061745065
seed2	2.98081046208087	2.98081046383201	2.98081074395613	2.98081070537221
seed3	2.98081058171187	2.98081077620738	2.98081061413683	2.98081062341634
평균	2.98081055097392	2.98081067983709	2.98081067982405	2.98081064874640

표4. 양자효과가 고려되지 않은(1bead) D<sub>2</sub>O의 C<sub>v</sub> (calmol<sup>-1</sup>K<sup>-1</sup>)

D <sub>2</sub> O	250K	280K	300K	350K
seed1	2.98081046541604	2.98081053066144	2.98081064568473	2.98081075763897
seed2	2.98081053154837	2.98081062027011	2.98081054620622	2.98081057118752
seed3	2.98081054184437	2.98081061401571	2.98081052379840	2.98081056211106
평균	2.98081051293626	2.98081058831575	2.98081057189645	2.98081063031252

표5. 각 온도 별 H<sub>2</sub>O의 양자효과 고려 여부에 따른 열용량 비

H <sub>2</sub> O/q-H <sub>2</sub> O	250K	280K	300K	350K
	0.99999979351029	0.99999984567518	0.99999990340883	0.99999994922244

표6. 각 온도 별 양자효과가 고려된 D<sub>2</sub>O와 H<sub>2</sub>O의 열용량 비

q-D <sub>2</sub> O/q-H <sub>2</sub> O	250K	280K	300K	350K
	0.99999988502839	0.99999989149142	0.99999997029683	0.99999996902265

표 7. 각 온도 별 D<sub>2</sub>O의 양자효과 고려 여부에 따른 열용량 비

D <sub>2</sub> O/q-H <sub>2</sub> O	250K	280K	300K	350K
	0.99999989572105	0.99999992348025	0.99999989690453	0.99999997401561

표 8. 각 온도 별 양자효과 고려되지 않은 D<sub>2</sub>O와 H<sub>2</sub>O의 열용량 비

D <sub>2</sub> O/H <sub>2</sub> O	250K	280K	300K	350K
	0.99999998723916	0.99999996929650	0.99999996379254	0.99999999381582

온도의 증가에 따른 열용량의 데이터를 비교해보면 280K, 300K의 경우 data의 부족 때문인 것으로 보이나, 큰 차이가 나는 250K, 350K를 비교해보면 낮은 온도에서 열용량이 증가한 것을 볼 수 있다. 양자효과의 고려 여부에 따라 결과를 비교해보면 양자효과가 고려될수록 열용량이 커지고, 물 분자의 수소가 중수소로 치환되면 열용량이 작아지는 결과를 보였다.

### 결론

모의실험을 계획할 때 수소의 질량이 커질수록, 온도가 증가할수록 양자효과가 작아진다고 예상했다. 이 예상과 결과를 비교해보면 양자효과가 고려될수록, 수소의 질량이 작을수록 열용량이 커졌다. 온도 데이터와도 비교해보았을 때, 낮은 온도에서 열용량이 증가한 사실이 양자효과 증가에 의한 열용량의 증가와 일치한다. 따라서 온도가 낮을수록, 물 분자내의 수소의 질량이 작을수록, 계산상에서 양자효과가 고려될수록 물의 열용량은 커진다.

### 감사의 글

본 논문은 2015년도 정부(미래창조과학부)의 재원으로 한국연구재단 첨단 사이언스·교육 허브 개발 사업의 지원을 받아 수행된 연구임. (No. NRF-2012-M3C1A6035357)

### 참고문헌

1. S. Habershon, T. E. Markland, and D. E. Manolopoulos, [J. Chem. Phys.](#) **131**, 024501 (2009)
2. C. Vega, M. M. Conde, C. McBride, J. L. F. Abascal, E. G. Noya, R. Ramirez, and L. M. Sesé, [J. Chem. Phys.](#) **132**, 046101 (2010)

3. R. P. Feynman, [Rev. Mod. Phys.](#) **20**, 367 (1948)
4. S. Shin, W. Son, S. Jang, [Journal of Molecular Structure \(Theochem\)](#). 673 (2004) 109-113
5. Institut Laue-Langevin (ILL). "New technique for understanding quantum effects in water". [ScienceDaily](#), (2011)
6. N. Ouellette, Energy Fluctuations in the Canonical Ensemble, [Swarthmore College Computer Society](#), Physics 114