

자기마당에 의한 물의 수소결합상태변화

김영광, 최창호

경애하는 김정은동지께서는 다음과 같이 말씀하시였다.

《인민경제 모든 부문에서 과학기술과 생산의 일체화를 실현하여야 합니다.》(《조선로동당 제7차대회에서 한 중앙위원회사업총화보고》 단행본 48페이지)

선행연구들[1-6]에서는 자기마당속에서 물분자의 운동상태를 반자성자화와 자기마당 주위로 반자성자기모멘트의 회전운동으로 보고 그것과 관련된 물분자전체의 회전운동력은 적외선스펙트럼을 통하여 실험적으로 보여주고 이론적으로 확증하였다. 그리고 물분자의 회전운동에너지의 완화물림새를 밝혀 수소결합이 끊어진다는것은 제기하였지만 그 원인은 밝히지 못하였다.

본문에서는 물분자에서 자기마당의 작용에 의한 수소결합상태의 변화를 연구하였다.

외부자기마당 B 에 의하여 물분자는 반자성자화된다. 반자성자화에 소비된 에너지는 외부자기마당에너지로서

$$E_D = \int_0^{\mu_D} H d\mu_D. \quad (1)$$

외부자기마당의 세기 H 가 일정하고 반자성자화된 물분자의 자기모멘트가 μ_0 이면

$$E_D = H\mu_D = \frac{1}{2}\chi_D H^2 \mu_0. \quad (2)$$

여기서

$$\mu_D = \mu_0 \chi_D H \quad (\chi_D < 0). \quad (3)$$

반자성자기모멘트는 외부자기마당속에서 세차운동하므로 물분자도 B 방향주위로 회전하게 된다. 이때 회전운동에너지가 E_l 이라면 물분자가 외부자기마당으로부터 받는 에너지는 다음과 같다.

$$E_B = E_D + E_l \quad (4)$$

이것은 첫 자화단계에서 E_D 가, 다음의 회전운동단계에서 E_l 이 물분자에 전달된다고 볼수 있다.

물의 자화와 회전운동의 려기에 걸리는 시간이 $t < (0.5 \sim 1)s$ 라는것은 적외선스펙트럼 해석[5]을 통하여 이미 확인되었다.

물체가 수소결합으로 이루어져있다고 볼 때 이것은 이 시간동안에 수소결합상태의 변화가 일어났다는것이다. 수소결합상태의 변화는 곧 수소결합의 끊어짐으로 나타난다.

반자성자화는 로렌츠힘의 작용에 의한 물분자에서의 전자상태변화과정이다. 반자성자화가 대략 ns동안에 진행된다는 사실과 수소결합이 끊어지는데 걸리는 시간이 짧다는것을 고려할 때 0.5~1s의 대부분은 물분자의 회전운동에너지가 수소결합부으로 완화되는

데 걸린 시간이라고 보아야 한다. 이 시간동안에 완화된 회전운동에너르기의 총량이 수소결합의 에너르기 E_H 보다 크다면 수소결합이 끊어질것이다.

회전운동에너르기의 완화속도는

$$dE_l / dt = -E_l / t. \quad (5)$$

완화된 회전운동에너르기는 자기마당에 의하여 보상되므로 분자의 회전운동의 감쇠는 없고 단위시간당 완화되는 에너르기는 일정하다고 볼수 있다.

분자의 회전운동에너르기 E_l 이 $1/e$ 로 완화되는 시간을 τ 라고 하면

$$\left| \frac{dE_l}{dt} \right|_{t=0} = \frac{E_l(t=0)}{\tau}, \quad \frac{E_l}{\tau} \cdot \tau_0 \geq E_H. \quad (6)$$

여기서 τ_0 은 수소결합이 끊어지는데 걸리는 시간으로서 $\tau_0 < (0.5 \sim 1)s$ 이다.

물분자에서 수소결합의 평균에너르기는 $16.7 \sim 25.1 kJ/mol (0.086 \sim 0.128 \text{ eV/분자})$ 이고 분자가 최대로 2개의 수소결합을 가지고있으며 회전운동에너르기가 $E_l \approx 2.085 \cdot 10^{-3} \text{ eV}$ [1] 이라고 하면 $\tau_0 \leq 0.5s$ 일 때 $\tau \leq 1.606 \cdot 3 \cdot 10^{-3} s$ 이다. 이것은 ms정도의 매우 짧은 시간에 회전운동에너르기가 완화되며 따라서 1s근방에서 모든 수소결합이 끊어질수 있다는것을 의미한다.

그러나 물에서 $t > 1s$ 일 때도 수소결합의 수는 령이 아니다.[2] 자기마당의 작용시간에 따라 수소결합의 수는 점차 감소되지만 감소속도는 령으로 다가간다. 결국 일정한 시간에 도달하면 수소결합의 수는 일정하게 된다.

이러한 차이는 개별적분자와 열력학적계의 분자라는데 있다.

이제 통계적계로서의 물분자에서 수소결합수의 변화를 살펴보자.

단위체적안에 있는 물분자의 수를 N 이라고 하면 그것은

$$N = \sum_{i=0}^4 N_i. \quad (7)$$

여기서 N_i 는 수소결합팔의 수가 i 인 물분자의 수이다.

외부자기마당이 작용할 때에는 수소결합이 끊어지는 현상이 나타나게 된다.

수소결합이 끊어져 처음분자수의 $1/e$ 로 줄어드는데 걸리는 시간 τ_{ij} 를 받아들이면 4개의 팔이 다 있는 분자수에 대하여

$$\frac{dN_4}{dt} = -\frac{N_4}{\tau_{43}} - \frac{N_4}{\tau_{42}} - \frac{N_4}{\tau_{41}} - \frac{N_4}{\tau_{40}} + \frac{N_4}{\tau_{34}} + \frac{N_4}{\tau_{24}} + \frac{N_4}{\tau_{14}} + \frac{N_4}{\tau_{04}}.$$

문제를 간단히 하기 위하여 수소결합은 1개씩만 끊어지고 재결합은 없다고 가정하겠 다. 즉 τ_{ij} 에서 $j = i - 1 (\tau_{ii-1})$ 만 유한한 값을 가지며 $\tau_{ji} \rightarrow \infty (j < i)$ 이다. 이때

$$\frac{dN_4}{dt} = -\frac{N_4}{\tau_4}, \quad \frac{dN_3}{dt} = -\frac{N_3}{\tau_3} + \frac{N_4}{\tau_4}, \quad \frac{dN_2}{dt} = -\frac{N_2}{\tau_2} + \frac{N_3}{\tau_3}, \quad \frac{dN_1}{dt} = -\frac{N_1}{\tau_1} + \frac{N_2}{\tau_2}, \quad \frac{dN_0}{dt} = \frac{N_1}{\tau_1} \quad (8)$$

로 쓸수 있다. 여기서 τ_{ii-1} 을 τ_i 로 바꾸었다.

$$\frac{d}{dt} \sum_{i=0}^4 N_i = 0, \quad n_i = \frac{N_i}{N}, \quad \sum_{i=0}^4 n_i = 100 \quad (9)$$

임을 고려하면[2] 식 (8)의 풀이는

$$\left. \begin{aligned}
 n_4(t) &= n_4(0)e^{-t/\tau_4} \\
 n_3(t) &= \frac{n_4(0)}{\tau_4/\tau_3 - 1} \left[e^{-t/\tau_4} - \frac{n_4(0)}{\tau_4/\tau_3 - 1} - n_3(0) \right] e^{-t/\tau_3} \\
 n_2(t) &= \frac{n_4(0)}{\tau_4/\tau_3 - 1} e^{-t/\tau_4} + \left[\frac{n_4(0)}{\tau_4/\tau_3 - 1} - n_3(0) \right] e^{-t/\tau_3} + [n_3(0) + n_2(0)]e^{-t/\tau_2} \\
 n_1(t) &= c(t)e^{-t/\tau_1} \\
 n_0(t) &= n_0(0)e^{1/\tau_1} \\
 c(t) &= \frac{1}{\tau_2} \left\{ -\frac{n_4(0)}{\tau_4/\tau_3 - 1} \cdot \frac{e^{(1/\tau_1 - 1/\tau_4)t}}{1/\tau_1 - 1/\tau_4} + \left[\frac{n_4(0)}{\tau_4/\tau_3 - 1} - n_3(0) \right] \frac{e^{(1/\tau_1 - 1/\tau_3)t}}{1/\tau_1 - 1/\tau_3} \right. \\
 &\quad \left. + [n_3(0) + n_2(0)] \frac{e^{(1/\tau_1 - 1/\tau_2)t}}{1/\tau_1 - 1/\tau_2} \right\} + c' \\
 c' &= n_4(0) - c(t=0)
 \end{aligned} \right\} \quad (10)$$

우리는 $\tau_1 \sim \tau_4$ 에서 쉽게 결정할수 있는 τ_1 과 τ_4 에 대해서만 보기로 하겠다.

n_0 과 n_4 의 시간의존성을 그림 1에 보여주었다.

그림 1에서 보는바와 같이 수소결합끓어짐을 명백하게 보여주는 $n_0(t)$ 와 $n_4(t)$ 는 시간이 지남에 따라 증가, 감소한다. 그러나 그 속도는 점차 감소한다. 그것은 어떤 시간에서는 n_0 과 n_4 가 포화에 도달한다는것 즉 계가 평형상태에 도달하게 된다는것을 보여준다.

이제 τ_1 과 τ_4 의 시간의존성을 통하여 이 과정을 확인해보자.

풀이 (10)에서 $n_4(t)$ 와 $n_0(t)$ 로부터

$$\left. \begin{aligned}
 \tau_4 &= \frac{t}{\ln(n_0(t)/n_4(t))} \left(\text{혹은 } \tau_4 = \frac{t-t_1}{\ln(n_4(t_1)/n_4(t))} \right) \\
 \tau_1 &= \frac{t}{\ln(n_0(0)/n_0(t))} \left(\text{혹은 } \tau_1 = \frac{t-t_1}{\ln(n_0(t_1)/n_0(t))} \right)
 \end{aligned} \right\} \quad (11)$$

각이한 시간구간에서 계산된 τ_1 과 τ_4 값을 표 1에 보여주었다.

표 1에서 보는바와 같이 t 가 증가할수록 τ_4 의 값은 증가하지만 경사도(증가속도)는 떨어진다.

표 1. 계산된 τ_1 과 τ_4 값

t_1/s	t/s	τ_1/s	τ_4/s
10	15	11.85	15.15
15	20	30.50	19.23
20	25	49.60	22.70

이 사실로부터 두가지 사실을 예측할수 있다. 하나는 어떤 시각에 가서 $d\tau_4/dt \rightarrow 0$ 즉 τ_4 가 일정하게 된다는 것이며 다른 하나는 t 가 감소할 때 τ_4 가 급격히 감소하여 $t \rightarrow 0$ 일 때 매우 작아지게 된다는것 즉 수소결합이 끊어지는 시간이 매우 짧다는것이다.

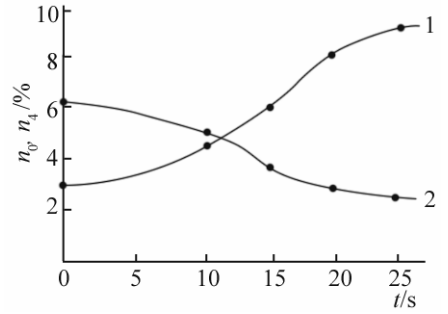


그림 1. n_0 과 n_4 의 시간의존성
1- $n_0(t)$, 2- $n_4(t)$

지금까지는 물분자의 회전운동에너키와 련속완화물림새로만 수소결합상태의 변화를 해석하였다. 사실 수소결합상태의 변화는 분자의 진동상태에도 관계된다. 각이한 진동상태($\nu=1640\text{cm}^{-1}$, 728cm^{-1})에 따라 려기되는 회전운동에너키가 서로 다르며(각각 $6.948 \cdot 10^{-4}\text{eV}$ 와 $2.085 \cdot 10^{-7}\text{eV}$)[1] 수소결합상태의 변화는 진동상태에도 관계된다.[2]

자기마당속에서 수소결합상태의 변화는 산소원자쪽의 수소결합수 m 과 수소원자쪽의 수소결합수 n 에 따라 각이하게 나타난다.

$i=m+n=3$ 인 경우 $n_{mn}=n_i$ 의 시간의존성은 그림 2와 같다.

그림 2에서 보는바와 같이 수소원자쪽의 수소결합수 n 쪽의 변화가 급격하다.

n_{mn} 의 이행정도를 표 2에 보여주었다.

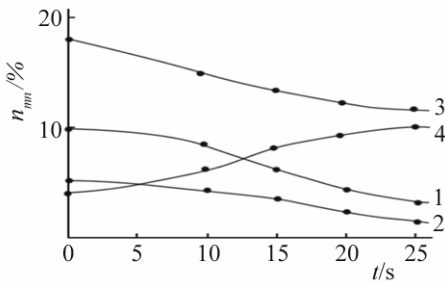


그림 2. n_{mn} 의 시간의존성

1- n_{12} , 2- n_{02} , 3- n_{21} , 4- n_{20}

표 2. $n_{21} \rightarrow n_{20}$ 및 $n_{12} \rightarrow n_{02}$ 이행

이행시간 /s	$n_{21} \rightarrow n_{20}$		$n_{12} \rightarrow n_{02}$		차/%
	결합수/%	변화/%	결합수/%	변화/%	
0	14.69		3.92		
10	11.52	22.0	3.58	8.68	13.32
15	6.96	52.64	2.61	33.42	19.22
20	4.71	67.94	2.0	48.98	18.96
25	3.20	78.22	1.64	57.16	19.82

표 2에서 보는바와 같이 시간이 지남에 따라 수소원자쪽의 수소결합이 산소원자쪽에 비하여 훨씬 더 많이 끊어진다. 이것은 물분자의 회전운동의 려기와 려기에너키완화가 진동상태에도 관계된다는것을 의미하는데 그 원인은 자기마당 B 가 작용할 때 물분자의 관성모멘트가 달라지는데 있다.

사실 상온일 때 평균열운동에너키가 0.025eV (이것은 평균값이므로 이보다 훨씬 큰 에너키도 가능하다.)이고 물분자의 진동준위가 0.075eV ($\nu=1640\text{cm}^{-1}$), 0.0865eV ($\nu=728\text{cm}^{-1}$)에 있다는것을 고려하면 려기된 분자의 진동-회전상태로부터 $\Delta n=1$, $\Delta l=1$ 인 보다 낮은 에너키상태로 이행할 때 나오는 에너키에 대하여 $\Delta E_{nl} = h\nu_0 + \Delta E_l \geq E_H$ 가 성립할 가능성이 많다.

맺는 말

1) 외부자기마당에 의하여 반자성자화된 물분자의 회전운동에너키가 련속완화되어 수소결합이 끊어질수는 있지만 이 현상은 반드시 개별적인 물분자가 아니라 물계에서 다루어야 한다.

2) 물분자의 수소결합상태변화는 회전운동에너키의 완화만이 아니라 진동상태에도 관계되며 그 원인은 자기마당에 의한 물분자의 관성모멘트변화에 있다.

3) 열력학적계인 물계가 자기마당속에 있을 때 수소결합상태변화과정의 평가방법을 밝혔다.

참 고 문 헌

- [1] 김일성종합대학학보(자연과학), 61, 10, 67, 주체104(2015).
- [2] 김일성종합대학학보(자연과학), 47, 12, 14, 주체90(2001).
- [3] 김일성종합대학학보(자연과학), 48, 12, 35, 주체91(2002).
- [4] 김일성종합대학학보(자연과학), 44, 11, 33, 주체87(1998).
- [5] 최창호 등; 물리, 4, 12, 주체93(2004).
- [6] Yunyue Ye et al.; Applied Mechanism and Materials, 416–417, 1056, 2013.

주체105(2016)년 8월 5일 원고접수

State Change of Hydrogen Bonding of Water by Magnetic Field

Kim Yong Gwang, Choe Chang Ho

We studied the state change of hydrogen bonding of water by magnetic field based on the independence molecule model. And we clarified that the time dependence of distribution of number of water molecule according to the number of hydrogen bonding, and change and breaking of hydrogen bonding state are related to the vibration state of molecule.

Key words: magnetic field, water, hydrogen bonding