

공명라만 분광학을 이용한 $\text{Cr}(\text{CO})_6$ 에서의 Jahn-Teller Distortion에 관한 연구

최 수 창

군산대학교 자연과학대학 화학과
(1994. 7. 14 접수)

Study of Jahn-Teller Distortion on $\text{Cr}(\text{CO})_6$ Using Resonance Raman Spectroscopy

Soo-Chang Yu

Department of Chemistry, Kunsan National University, Chonbuk 573-360, Korea
(Received July 14, 1994)

카르보닐기를 가지는 그룹 6 전이 금속은 유기금속 화합물의 전자구조와 결합성을 이해하기 위해 연구된 전형적인 분자로 간주되어왔다. 그 중에서도 특히 $\text{Cr}(\text{CO})_6$ 는 연구자들에 의해서 그 동안 연구가 많이 된 카르보닐기를 가지는 전이 금속중의 하나에 속한다¹⁻³. 이 화합물의 구조는 중심금속의 산화수가 0이면서 6개의 배위체를 갖는 O_h 대칭그룹에 속한다. 카르보닐기와 금속간에는 σ 와 π 결합으로 이루어져 있는데 중심금속의 비공유전자쌍인 $n-d$ 전자들의 π^*CO 궤도로의 비편재화로 π -역결합을 일으키고 탄소의 비공유전자쌍이 비어있는 금속 d 궤도로 σ 결합을 형성한다. 따라서 금속으로부터 π^*CO 궤도로의 전자전이는 결합력에 상당한 변화를 초래하는데 이러한 전이에 의해 생성되는 상태는 MLCT(metal-to-ligand-charge-transfer)라 불리는 빛에 대단히 민감한 전자들뜬 상태가 된다. 전자들뜬 상태에 대한 연구는 흡수분광학을 이용하여 그 동안 많이 진행되어 왔다⁴⁻⁶. 그러나 UV-vis 흡수스펙트럼은 밴드가 넓게 나타남으로써 좀더 정확한 진동구조를 연구하는 데는 적합치 못하다. 공명라만 분광학을 이용하면 공명라만 밴드는 충분히 좁아서 진동스펙트럼을 분해할 수 있으므로 이러한 문제를 해결할 수가 있다. 종전에는 주로 Ar 이온레이저를 이용한 CW 라만 분광스펙트럼을 얻었으나 $\text{Cr}(\text{CO})_6$ 와 같이 쉽게 해리하는 분자는 적합치 못하여 펄스

레이저를 이용한 라만 스펙트럼이 필요하게 되었다⁷⁻⁹. 펄스레이저를 이용한 라만 스펙트럼을 얻으면 전자 들뜬상태의 기하학적 구조 뿐만 아니라 해리 반응에 관련된 반응과표 등에 관한 연구도 가능하다. 본 실험에서는 펄스레이저를 광원으로 하는 공명라만분광학을 이용하여 $\text{Cr}(\text{CO})_6$ 에서 전자들뜬상태의 구조를 이해하기 위하여 266 nm와 213 nm의 들뜸 에너지를 주었을 때 $\text{Cr}(\text{CO})_6$ 가 어떻게 변화되는지 Jahn-Teller 일그러짐 현상¹⁰을 관찰하여 Albrecht의 라만이론¹¹과 비교 설명하였다. 본 실험에 사용한 레이저 라만 시스템은 시분해를 위해 제작된 것으로 다른 곳에 잘 기술되어 있다^{12,13}. 이 시스템에서 1064 nm의 4차(266 nm)와 5차(213 nm) 비선형 파장을 위해 BBO 비선형 결정을 사용하였고 빔 분리계를 사용하여 4차와 5차를 분리하여 필요에 따라 사용하였다. 샘플로서 $\text{Cr}(\text{CO})_6$ 는 Aldrich 회사로부터 구입하여 재결정시키지 않고 바로 사용하였다. cyclohexane에 녹인 다음 순수한 바닥상태의 $\text{Cr}(\text{CO})_6$ 를 얻기 위해 용액을 순환시켰으며 cyclohexane은 Mallinckrodt에서 HPLC용을 구입하여 사용하였다.

본 실험의 결과는 Fig. 1에 보인 바와 같다. 여기서 관심의 대상인 진동방식은 ν_2 , ν_{10} 그리고 ν_3 이다. ν_2 는 Cr-CO의 완전대칭 진동방식이고 ν_{10} 과 ν_3 는 Jahn-Teller 일그러짐과 관련된 불완전대칭 진동방식에 해당된다. 266 nm의 스펙트럼을 보면 불완전대칭

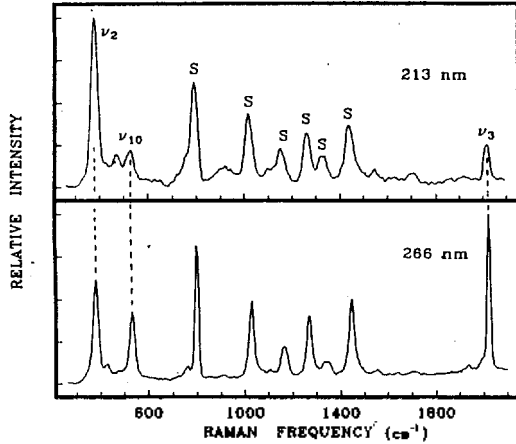


Fig. 1. Repetition rate가 2 kHz인 펄스레이저를 사용하였다. Power는 266 nm에서 10 mW, 213 nm에서는 5 mW를 사용하였다. S는 cyclohexane 용매 밴드를 나타내며 기준 용매 밴드로 사용한 첫번째 용매 밴드는 812 cm⁻¹에 나타나 있다. ν₂는 완전대칭 진동방식, ν₁₀과 ν₃는 불완전대칭 진동방식에 속한다.

진동방식들인 ν₁₀과 ν₃가 지배적으로 나타나 있음을 알 수 있다. 반면에 213 nm의 스펙트럼을 보면 ν₂가 지배적이고 불완전대칭 진동방식인 ν₁₀과 ν₃가 급격히 줄어들었음을 볼 수 있다. 즉 들뜸에너지로써 쌍극자 금지 전이인 *d-d* 전이에 해당하는 266 nm를 사용했을 때는 Jahn-Teller 진동방식인 ν₁₀과 ν₃가 크게 증강돼 나타나 있으며 쌍극자 허용 전이인 2차 CT(Charge Transfer) 전이에 해당하는 213 nm를 사용했을 때는 Jahn-Teller 진동방식이 거의 증강되지 않았음을 알 수가 있다. 이와 같은 현상을 이해하기 위하여 공명 라만산란에 대한 Albrecht의 진동이론(vibronic theory)을 살펴보기로 하자. 전자전이 모멘트의 기준좌표(Q_α)에 대한 의존성은 전자바닥상태의 평형배열(equilibrium configuration) 근처에서 확장할 수 있는 Taylor 계열로 나타내질 수 있는데 1차를 제외한 모든 항들을 무시한 전이 편극성(polarizability)은 다음과 같이 세 개의 항으로 다시 나뉘어진다.

$$A = \sum_{\nu} M_{g\nu}^0 M_{e\nu}^0 \langle i | \nu \rangle \langle \nu | f \rangle / \Delta\omega_{\nu} \quad (1)$$

$$B = \sum_{\nu} [M_{g\nu}^0 \delta M_{g\nu}^0 \langle i | \nu \rangle \langle \nu | Q_{\alpha} | f \rangle / \Delta\omega_{\nu} + \delta M_{e\nu}^0 M_{e\nu}^0 \langle i | \nu \rangle \langle \nu | Q_{\alpha} | f \rangle / \Delta\omega_{\nu}] \quad (2)$$

$$C = \sum_{\nu} \delta M_{g\nu}^0 M_{e\nu}^0 \langle i | Q_{\alpha} | \nu \rangle \langle \nu | Q_{\beta} | f \rangle / \Delta\omega_{\nu} \quad (3)$$

$$\Delta\omega_{\nu} = \nu_{e\nu} - \nu_0 + i\Gamma_{e\nu} \quad (4)$$

여기에서 $M_{g\nu}^0$ 는 전자바닥상태가 평형상태에 있을 때 전자바닥상태 $|g\rangle$ 와 전자들뜬상태 $|e\rangle$ 사이의 전자전이 모멘트 μ 를 나타내고 i 는 전자바닥상태의 진동준위, ν 는 전자들뜬상태 e 에서의 진동준위, f 는 라만 산란현상에서 마지막 단계를 나타내고 $\nu_{e\nu}$ 는 $|e\nu\rangle$ 상태의 진동수, ν_0 는 들뜸에너지로 사용한 레이저의 진동수를 나타낸다. i 는 복소수의 허수 부분을 나타내며 $\Gamma_{e\nu}$ 는 $|e\nu\rangle$ 상태의 균일한 선나비(homogeneous linewidth)를 나타낸다. $M_{g\nu}^0$ 와 $\delta M_{g\nu}^0 Q_{\alpha}$ 는 각각 $g \rightarrow e$ 전이에 있어서 핵좌표 의존도의 0차와 1차 항을 나타낸다. 0차항은 쌍극자 허용 전자전이 때문이고 반면에 1차 항은 쌍극자 금지 전자전이와 허용전이 사이를 진동적으로 짝지움(coupling)으로써 야기된 항이다. 만약에 들뜸이 강하게 허용된 전자전이의 공명을 이루게 될 때를 생각해 보자. 이 때는 오직 전대칭 진동방식들(totally symmetric vibrational modes)만이 증강이 되게 된다. 이것은 전대칭 진동방식을 따라서 들뜬상태의 퍼텐셜에너지 표면의 최소값이 바닥상태의 그것과 비교하여 변위(displacement)가 되기 때문이다. 들뜬상태에서의 퍼텐셜 에너지 표면의 변위는 두 전자 파동함수(electronic wavefunction)들간의 비직교성(non-orthogonality)을 나타내게 된다. 따라서 두 개의 다른 전자 준위에 있는 진동파동함수들간에도 이제 직교성이 되지 않는다. 이 때는 A, B, C항 중 오직 A항만이 0로 가지 않는다. 식 (1)에 나타나 있는 쌍극자 허용전이에서는 0차 전자전이 모멘트 항이 0가 되지 않으며 $\langle i | \nu \rangle$ 와 $\langle \nu | f \rangle$ 는 진동함수의 비직교성 때문에 유한한 값을 가지게 된다. 이렇게 해서 주로 A항의 지배를 받게 되고 강한 쌍극자 허용전이에서 전대칭 진동방식의 기본진동이 증강을 하게 된다. 전이 편극성을 살펴보면 A항과 B항에만 0차 전이모멘트항이 존재하므로 이것들은 오직 쌍극자 허용 전자전이에 대해서만 0로 가지 않는다. 반면에 C항은 금지와 허용전이 두 개에 대해서 일어날 수 있다. 만약에 약하게 허용된 전자전이의 공명을 이루는 들뜸과장을 사용하게 되면 보통은 B항이 지배를 해 불완전대칭(nontotally symmetric) 진동방식의 기본진동이 증폭되게 된다. 반면에 전자금지전이의 공명을 이루는 들뜸에너지를 사용하게 되면 전자금지전이의 전자

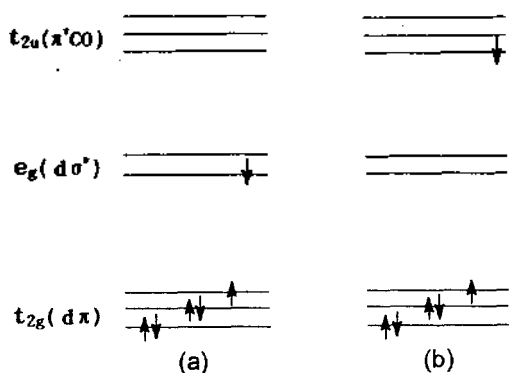


Fig. 2. (a) $d-d$ 전이는 비결합 $d(n)$ 궤도로부터 반결합인 $d(n^*)$ 궤도로 전자 한 개가 전이된다. (b) 2nd CT 전이는 비결합 $d(n)$ 궤도로부터 반결합인 π^*CO 궤도로 전이된다.

허용전이를 진동적으로 짝지음시켜 주는 불완전대칭 진동방식의 기본진동들의 이진 배진동(binary overtone)이나 조합된 진동방식들이 관찰되게 된다.

266 nm는 의견차이는 있으나 일반적으로 $d-d$ 전이로 규정되어 있다. Beach 등이 규정한 대로 $d-d$ 전이라 한다면 불완전대칭 진동방식인 ν_{10} 과 ν_3 의 기본진동은 나타나지 않고 대신에 불완전 대칭방식의 배진동, 그리고 조합진동방식 등이 짝지음돼서 나타나야 한다. 그러나 본 실험의 결과는 불완전대칭의 기본진동방식이 증폭되어 Albrecht의 이론에서 기대했던 것처럼 C-형 활성으로 나타나지 않고 B형 활성으로 나타났다. $d-d$ 전이에서 Albrecht의 이론으로부터 벗어남은 바로 Jahn-Teller 일그러짐으로 설명될 수 있다. 이 분자의 $d-d$ 전이는 Fig. 2의 (a)에서 나타난 것처럼 중심금속의 $t_{2g}^5 e_g^1$ 의 전자 배치를 갖게 된다. 결과적으로 축퇴도의 감소는 t_{2g} 와 e_g 궤도 두 개에서 다 발생되어 궤도들을 분리시키는데 이러한 경우의 Jahn-Teller 일그러짐은 $t_{2g}^6 e_g^1$ 의 경우와 같은 1개의 홀전자 궤도를 갖는 계보다는 훨씬 크리라 예상된다. 결과적으로 Jahn-Teller 진동방식들의 세기는 증강되게 되는데 이 Jahn-Teller 진동방식들이 바로 전자금지전이를 허용전이와 짝지음을 시켜서 B형 활성으로 만든다. 그러므로 Jahn-Teller 일그러짐에 해당되는 ν_{10} 과 ν_3 의 큰 증강은 상당히 크게 Jahn-Teller 일그러짐이 발생되었음을 나타내어 준다. 2차 CT 전이에 해당하는 213 nm 스펙트

럼은 완전 대칭밴드인 ν_2 가 크게 증강되어 나타나 있으며 반면에 불완전 대칭밴드인 ν_{10} 과 ν_3 가 급격히 감소되어 나타나 있다. 완전대칭 진동방식의 증강은 식 (1)에 나타난 Albrecht의 A형 활성으로 나타났다. 그러나 불완전대칭 진동방식인 ν_{10} 과 ν_3 가 아주 작게 나타난 것은 미미한 정도의 Jahn-Teller 일그러짐이 존재하기 때문인 것으로 해석된다. 이 작은 정도의 Jahn-Teller 일그러짐은 Fig. 2의 (b)처럼 비결합 궤도인 t_{2g}^6 에 있는 전자들 중 하나가 반결합궤도인 π^*CO 궤도로 올라감으로써 기인된 것이다. t_{2g} 궤도로부터 제거된 전자는 266 nm의 경우에서의와 같이 반결합 e_g^* 에 들어가지 않는다. 이렇게 해서 한 개 전자의 π^*CO 궤도로의 이동은 266 nm의 경우에서처럼 e_g 궤도를 갈라놓지 않고 단지 t_{2g} 궤도만을 갈라놓는다. 그러므로 213 nm에서는 266 nm에서 보다 작은 정도의 Jahn-Teller 일그러짐이 관측된다. Gerrity의 결과¹⁴와 비교하여 주목할 사항은 2nd CT에서의 스펙트럼의 차이이다. Gerrity의 결과에 의하면 2nd CT에 해당하는 258 nm에서의 완전대칭모드인 ν_2 가 쌍극자 허용이든 금지든 어떠한 들뜸에너지를 사용해도 거의 변화가 없이 나타나 있다. 또한 불완전대칭 방식인 ν_{10} 과 ν_3 가 기준 밴드역할을 하는 용매 밴드와 비교하여 상당히 크게 나타났다. 즉 모든 들뜸에너지에서 거의 같은 정도의 크기를 가지고 나타났다는 것은 모든 들뜸에너지에서 똑같은 크기로 Jahn-Teller 일그러짐이 일어났다고 결론지을 수 있다. 그러나 본 실험의 결과는 그것과는 판이하게 나타났다. 즉 2nd CT에서의 ν_{10} 과 ν_3 는 급격히 줄어들었음을 볼 수가 있다. 일례로 ν_3 와 812 cm^{-1} 에 있는 용매밴드와의 비를 보면 약 39%로 $d-d$ 전이에 해당하는 266 nm에서 115%인 것과 비교하면 엄청나게 감소되었음을 알 수 있다. 이것은 이론적으로 예측한 것처럼 $d-d$ 전이에서는 굉장히 큰 정도의 Jahn-Teller 일그러짐이 존재하고 2nd CT에서는 존재한다 할지라도 극히 미미한 정도임을 보여주고 있다. Gerrity 결과와의 차이는 아마도 비록 똑같은 2nd CT에 해당된다 할지라도 258 nm와 213 nm 중 어느 쪽이 더 2nd CT의 중심에 가까운가에 따라 라만산란의 증강이 달라졌을 것으로 생각된다¹⁵.

본 실험에서는 펄스레이저를 사용한 라만공명분광학을 이용하여 $Cr(CO)_6$ 의 들뜬상태에 대하여 연

구하였다. 두 개의 다른 UV 영역의 들뜸에너지를 가했을 때 증강되는 라만 밴드는 서로 다르게 나타났는데 이러한 현상은 Jahn-Teller 일그러짐으로 설명되었다. 266 nm에서는 Jahn-Teller 일그러짐에 관련된 진동방식에 해당되는 ν_{10} 과 ν_3 가 상당히 크게 증강되었는데 이것은 $d-d$ 전자전이에 의해 $t_{2g}^5 e_g^1$ 의 전자 배치로 인해 축퇴도가 크게 감소됨으로써 야기된 것으로 해석되었다. 반면에 213 nm에서는 작은 정도의 일그러짐이 일어났는데 이것은 비결합궤도인 t_{2g}^6 에 있는 전자들 중 하나가 반결합궤도인 π^*CO 궤도로 올라감으로써 기인된 것이며 이렇게 해서 축퇴도의 감소가 266 nm의 그것보다는 작음으로써 Jahn-Teller 일그러짐에 관련된 진동 방식이 덜 증강되어 나타난 것으로 해석되었다. 라만의 증강이 주어진 들뜸에너지에서 진동방식의 대칭성에 의존함을 고려해 볼 때 들뜬상태의 평형 기하 뿐(equilibrium geometry)만 아니라 대칭성에 관한 정보도 얻을 수 있어 공명라만 분광학을 이용하면 전자들뜬상태의 에너지 준위 및 여러 종류의 전자 들뜬상태의 구조를 밝히는데 유용하게 사용될 수 있으리라 생각된다.

인 용 문 헌

- Burdet, J. K.; Grzybowski, J. M.; Perutz, R. N.; Poliakoff, M.; Turner, J. M.; Turner, R. F. *Inorg. Chem.* **1975**, *14*, 1058.
- Seder, T. A.; Church, S. P.; Weitz, E. *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 4721.
- Beach, N. A.; Gray, H. B. *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, *90*, 5713.
- Koerting, C. F.; Wazl, K. N.; Kupperman, A. J. *Chem. Phys.* **1987**, *86*, 6646.
- Geoffroy, G. L.; Wrighton, M. S. *Organometallic Photochemistry*; Academic Press: New York, 1979; p 45.
- Pierloot, K.; Verhulst, J.; Verbeke, P.; Vanquickenborne, L. G. *Inorg. Chem.* **1989**, *28*, 3089.
- Ziegler, L. D.; Hudson, B. *J. Chem. Phys.* **1981**, *74*, 982.
- Ziegler, L. D.; Hudson, B. *J. Chem. Phys.* **1983**, *79*, 1134.
- Chardwick, R. R.; Gerrity, D. P. Hudson, B. *Chem. Phys. Lett.* **1985**, *115*, 24.
- Bersuker, I. B. *The Jahn-Teller effect and vibronic interactions in modern chemistry*; Plenum Press: New York, 1984; pp 1~37.
- Albrecht, A. C. *J. Chem. Phys.* **1961**, *34*, 1476.
- Chang, Y. J.; Xu, X.; Yabe, T.; Yu, S.-C.; Anderson, D. R.; Orman, L. K.; Hopkins, J. B. *J. Phys. Chem.* **1990**, *94*, 720.
- Xu, X.; Yabe, T.; Yu, S.-C. Anderson, D. R.; Orman, L. K.; Hopkins, J. B. *J. Phys. Chem.* **1990**, *94*, 729.
- Adelman, D.; Gerrity, D. P. *J. Phys. Chem.* **1990**, *94*, 4055.
- 2nd CT 밴드는 225 nm에서 최대흡광도를 갖는다.