

알켄-오존 반응의 중간 생성물에 대한 *ab initio* 양자역학적 고찰

姜昌德 · 金昇俊*

한남대학교 이과대학 화학과
(1998. 1. 22 접수)

Quantum Mechanical Investigation on the Intermediates of Alkene-Ozone Reaction

Chang-Duk Kang and Seung-Joon Kim*

Department of Chemistry, Hannam University, Taejon 300-791, Korea
(Received January 22, 1998)

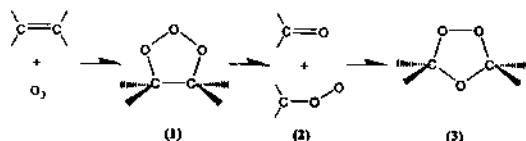
요 약. 알켄-오존 반응에서 생성되는 중간 생성물로서 primary ozonide(POZ), secondary ozonide(SOZ) 그리고 carbonyl oxide의 분자구조, vibrational frequencies 그리고 infrared(IR) 스펙트럼의 세기 등에 대한 이론적 연구를 high level *ab initio* 양자역학적 방법(CISD, CCSD)을 사용하여 수행하였다. 일반적으로, polarization function은 결합각과 결합길이를 감소시키는 경향을 보였고 반면, electron correlation effect는 결합길이와 결합각을 약간 증가시키는 경향을 보이고 있다. Carbonyl oxide의 분자구조는 zwitterionic form이 diradical form 보다 더 안정한 것으로 예측되었으며, 두 형태의 에너지는 차이는 TZ2P CISD level에서 약 22.4 kcal/mol인 것으로 계산되었다. 또한, POZ과 SOZ의 분자구조 및 harmonic vibrational frequencies들을 실험결과와 비교 분석하였으며 IR 세기에 근거하여 각 vibrational mode를 assign 하였다.

ABSTRACT. The geometrical parameters, vibrational frequencies, and IR intensities for primary ozonide (POZ), secondary ozonide (SOZ) and carbonyl oxide as the intermediates of alkene-ozone reaction have been predicted using high level *ab initio* quantum mechanical method with various basis sets. In general, the polarization function decreases bond lengths and bond angles, while the electron correlation effect increases bond lengths slightly. The electronic structure of carbonyl oxide has been predicted to be zwitterionic structure and energy difference between zwitterionic and diradical structure is evaluated to be 22.4 kcal/mol at TZ2P CISD level of theory. The experimental vibrational frequencies and IR intensities of POZ and SOZ will be compared and discussed with our high level theoretical predictions.

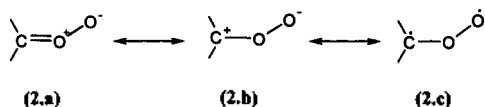
서 론

오늘날 세계적으로 오존에 대한 경각심이 날로 늘어나고 있다. 성층권에서의 오존 파괴와 더불어 지상에서의 오존 농도 증가로 인하여 인체 및 동식물에게 많은 영향을 미치고 있는 상태이기 때문에, 오존에 대한 연구가 활발하게 이루어지고 있다. 그 중 특히, 오존과 에틸렌의 반응메커니즘은 1949년 Criegee 메커니즘으로 알려진 이래 오늘날까지 많은 연구들이 행하여지고 있다.¹ R. Criegee는 오존과 에틸렌의 반응에 대해서 3단계 반응 메커니즘이 나타난다고 제안하였다. 1단계에서는 오존과 에틸렌의

이중결합이 1,2,3-trioxalane(1)의 고리 화합물(ring compound)을 형성하게 된다. 2단계에서는 형성된(1)이 알데하이드와 peroxy-methylene(2)으로 쪼개지게 되는데, 2단계에서 나타나는(2)는 최종 생성물의 입체 특이성을 설명할 수 있는 중요한 중간 생성물이다. 마지막 단계에서는 (2)와 알데히드가 다시 1,2,4-trioxalane(3)으로 재결합을 한다. 이와 같이 3단계 반응 메커니즘에서 중요한 것은 중간 생성물의 존재 확인이라고 말할 수 있는데, (1)은 primary ozonide (POZ), (2)는 carbonyl oxide 그리고 (3)은 secondary ozonide(SOZ)로 알려져 있다.²



일반적으로 이러한 중간 생성물들은 반응성이 매우 높아서 그 존재를 실험적으로 직접 관찰하는 것이 용이하지 않다. 오늘날 레이저와 같은 고도의 실험기술의 개발로 점차 짧은 수명을 갖고 있는 물질에 대한 연구가 확산되고 있지만, 이 반응에서 가장 중요한 중간 생성물인 carbonyl oxide(2)의 존재 여부는 실험적으로 직접 관찰되지 않고 있으며 다만, laser-flash photolysis와 matrix-isolation spectroscopy와 같은 간접적인 방법에 의하여 그 존재를 인정받고 있는데,^{3,4} 최근에 여러 형태로 치환된 carbonyl oxide에 대한 분자 분광학적 연구가 Bacher와 Saner에 의해서 발표된 바가 있다.⁵ 이런 간접적인 방법에 의한 실험적 연구 결과에서는 용액 속에서 zwitterion(2.a) 혹은 그것의 공명구조(2.b) 상태로 존재한다고 추측하였고, carbonyl oxide에 대한 이론적 연구⁶⁻¹⁰에서는 많은 다른 견해의 연구 결과가 발표된 상태이다. 즉, gas phase에서의 *ab initio* 계산 결과는 diradical state(2.c)가 zwitterionic state보다 낮은 에너지를 갖지만, 용액 속에서 zwitterionic state가 용매 효과 때문에 더 안정화 될 수 있을 것으로 보고 있다. 실제로 1992년 Bach 등에 의한 *ab initio* 계산 결과, carbonyl oxide가 용매 효과에 민감하게 반응하여 용액상에서 zwitterionic state로 존재할 가능성을 시사하기도 하였으며,¹¹ 1993년 D. Cremer 등의 CCSD(T)/TZ2P 계산 결과는 이를 뒷받침하고 있다.¹² 그러나, 아직까지 실험적으로나 이론적으로 결정적인 증거를 제시하지 못한 상태이다.



알켄-오존 반응의 다른 중간 생성물인 primary 그리고 secondary ozonide는 비교적 안정하기 때문에 분리 정제가 가능하다. Primary ozonide(1)의 분자 구조는 1988년에 Gillies¹³ 등이 microwave spectrum을 이용한 실험에서 밝혀졌는데, 가장 안정한 에너지 상태에서 Cs symmetry를 갖고 있으며 pseudorotation에 의한 ring inversion의 energy barrier는 최소

한 300~400 cm⁻¹보다 클 것으로 예측하였다. Secondary ozonide(3)의 microwave spectrum은 1972년 Gillies와 Kuczkowski 등에 의해 발표되었는데,¹⁴ 그 분자 구조는 C₂ symmetry를 나타내고 있으며 inversion에 대한 에너지 barrier는 매우 클 것으로 예측하였다. 한편, POZ와 SOZ의 분자구조에 관한 이론 연구는 1979년 D. Cremer¹⁵와 1981년 Ruoff 등¹⁶이 SCF와 MCSCF 수준에서 분자 구조를 예측하였으나, electron correlation을 포함한 CISD와 CCSD 수준의 이론 연구는 발표된 바가 없다. 또한, 분자 분광학적 성질에 대한 연구는 1972년 Hull¹⁷에 의하여 POZ(1)의 IR spectrum이 관찰되었고, 1981년에 Kohlmler와 Andrews¹⁸는 xenon matrix에서의 오존-알켄 반응에 대한 spectrum을 얻어 약 400~1200 cm⁻¹ 영역에 대한 진동 주파수를 관찰하였다. 7년 후에 Gillies 등¹³은 그들의 microwave spectrum으로부터 얻은 98과 171 cm⁻¹을 five-membered ring의 ring twisting과 bending vibration에 기인한 것으로 밝히고 있다. 그러나, POZ와 SOZ에 대한 IR과 Raman data에 대한 실험 및 이론 data는 충분하지 못한 실정이다.

따라서, 본 연구에서는 높은 수준의 *ab initio* 방법을 사용하여 오존-알켄 반응의 중간 생성물인 carbonyl oxide, POZ, 그리고 SOZ 등의 분자구조와 vibrational frequencies 등 분자 분광학적 성질을 규명하고자 한다. 또한 실험에 의해 관찰된 fundamental vibrational frequencies를 계산 결과와 비교 분석하여 각 vibrational mode에 따라 assign할 것이며 반응 경로에 대한 potential energy surface를 추적하여 reaction barrier 및 안정화 에너지 등을 정량적으로 고찰해 보고자 한다.

이 론

본 연구에서 사용된 basis set은 double zeta(DZ), double zeta plus polarization (DZP), triple zeta plus polarization(TZP), triple zeta plus double polarization(TZ2P) [PSI-2 program]과 6-31G, 6-31G*, 6-31G** [GAUSSIAN-94 program]로서, DZ는 Huzinaga¹⁹와 Dunning²⁰의 standard basis set로서 탄소(C)와 산소(O)에 대해서 (9s5p/4s2p) 그리고, 수소(H)에 대해서 (4s/2s)의 contracted gaussian function을 사용하였다. DZP의 polarization function으로는 탄소(C)와 산소

(O)에 대해서 *d* function을 그리고 수소(H)에 대해서 *p* function을 사용하였는데 각각의 orbital exponents로서 $\alpha_d(C)=0.75$, $\alpha_d(O)=0.85$ 그리고 $\alpha_p(H)=0.75$ 를 사용하였다. 한편 TZP와 TZ2P에서 triple zeta는 Huginaga¹⁹-Dunning²²의 (10s6p/5s3p)와 (5s/3s) contracted gaussian function을 사용하였으며 TZP에 사용된 polarization function은 DZP와 동일하며 TZ2P에 사용된 두 쌍의 polarization function에 대한 orbital exponent는 $\alpha_d(C)=1.5, 0.375$; $\alpha_d(O)=1.7, 0.425$ 그리고 $\alpha_p(H)=1.5, 0.375$ 를 사용하였다. 6-31G는 탄소(C)와 산소(O)에 대해서 (10s4p/3s2p) 그리고 수소(H)에 대해서 (4s/2s)의 contracted gaussian function을 사용하였다. 6-31G*의 polarization function으로는 탄소와 산소에 대해서 *d* polarization function을 사용하였는데 각각의 orbital exponents로 $\alpha_d(C)=0.80$, $\alpha_d(O)=0.80$ 를 사용하였다. 반면 6-31G**의 polarization function으로는 탄소와 산소에 대해서 *d* function을 그리고 수소에 대해서 *p* function을 사용하였는데 각각의 orbital exponents로 $\alpha_d(C)=0.80$, $\alpha_d(O)=0.80$ 그리고 $\alpha_p(H)=1.10$ 를 사용하였다. 각각의 basis set에 대한 gaussian function의 개수는 carbonyl oxide에 대해서 DZ는 34개, DZP는 58개, 그리고 TZ2P는 96개이다. 또한, primary ozonide와 secondary ozonide에 대해서 6-31G는 53개, DZ는 58개, 6-31G*는 83개, 6-31G**는 95개, DZP는 100개, TZP는 124개, 그리고 TZ2P는 166개로서 high level theory의 경우 TZ2P는 컴퓨터 용량의 한계에 의해 제한적으로 사용되었다.

Carbonyl oxide의 분자구조는 DZ, DZP 그리고 TZ2P 등의 basis set에 대하여 self-consistent field(SCF) level에서 analytical gradient method²²를 사용하여 최적화하였으며, 그 계산 결과는 전자 상호 작용(electron correlation effect)를 고려한 CISD(single and double excited configuration interaction)방법에서 carbonyl oxide의 분자 구조를 최적화하는데 사용하였다. CISD level에서 사용된 basis set는 DZP와 TZ2P이며 최적화 과정은 internal coordinate에 대한 energy의 1차미분식에 대한 analytic gradient technique를 사용하였다.²² 보다 더 정확한 계산을 위해서 single and double excitation couple cluster(CCS₂)²³ 방법이 사용되었는데 CISD의 최적화된 분자구조와 wavefunction을 초기 조건으로 하여 역시 analytic gradient method에 의해 최적화하였다. Correlation

procedure에서 사용된 CISD, CCSD wavefunction들에 대해서 아주 낮은 고유값(eigenvalues)을 차지하고 있는 3개의 core-like molecular orbital(MO)과 고유값을 갖는 3개의 virtual MO를 excitation에서 제외 시킴으로 전체의 전자 배치(electron configuration) 수를 줄여 계산의 효율성을 기했다.

Primary ozonide(POZ)와 secondary ozonide(SOZ)의 분자구조는 DZ, DZP, TZP 그리고 TZ2P 등의 basis set에 대하여 self-consistent field(SCF) level에서 analytical gradient method²²를 사용하여 최적화하였으며, 그 계산 결과는 전자 상호 작용(electron correlation effect)을 고려한 CISD(single and double excited configuration interaction)방법에서 POZ와 SOZ의 분자 구조를 최적화하는데 사용하였다. CISD level에서 사용된 basis set는 DZP와 TZP이며 최적화 과정은 internal coordinate에 대한 energy의 1차미분식에 대한 analytic gradient technique를 사용하였다.²³ 보다 더 정확한 계산을 위해서 single and double excitation couple cluster(CCS₂)²⁴ 방법이 사용되었는데 CISD의 최적화된 분자구조와 wavefunction을 초기 조건으로 하여 역시 analytic gradient method에 의해 최적화하였다. Correlation procedure에서 사용된 CISD, CCSD wavefunction들에 대해서 아주 낮은 고유값(eigenvalues)을 차지하고 있는 5개의 core-like molecular orbital(MO)과 높은 고유값을 갖는 5개의 virtual MO를 excitation에서 제외시킴으로 전체의 전자 배치(electron configuration) 수를 줄여 계산의 효율성을 기했다. 또한, 6-31G, 6-31G* 그리고 6-31G** 등의 basis set에 대하여 전자 상호 작용(electron correlation effect)을 고려한 Møller-Plesset second order(MP2)방법에서 POZ와 SOZ의 분자 구조를 최적화하는데 사용하였다.

POZ와 SOZ의 조화 진동 주파수(harmonic vibrational frequency) 및 IR(infrared) 스펙트럼의 intensity는 SCF와 MP2 level에서 analytic second energy derivative²⁵ 프로그램을 이용하여 계산하였으며, CISD level에서는 이차미분을 이용한 analytic derivative 프로그램이 아직 개발되어 있지 않으므로 numerical method에 의해 계산하였다. 즉, 최적화된 분자구조에서 에너지에 대한 1차미분을 analytical method로 계산한 후 finite displacement에 의해서 2차 미분값을 계산하였다. 지금까지 기술된 이론 방법 가

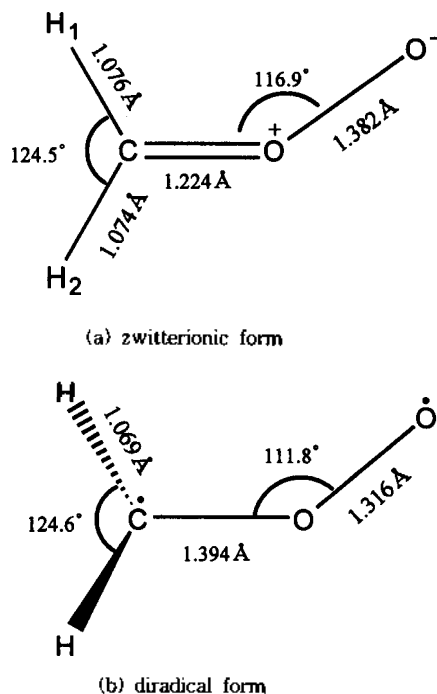


Fig. 1. Predicted geometries for carbonyl oxide at the TZ2P CISD level of theory. Bond lengths are in Å and angles are in degrees.

운데 MP2를 제외한 모든 계산은 Schaefer group에서 개발한 PSI-2²⁶ program으로 workstation(IBM RS6000)에서 계산하였으며, MP2 계산은 GAUSSIAN-94 pro-

gram으로 SERI 슈퍼컴퓨터(Cray C916/16512)를 사용하여 계산하였다.

결과 및 고찰

Energetics and Geometrical Parameter. Criegee mechanism의 중간 생성물인 carbonyl oxide의 전자 구조에 대한 연구는 간접적인 실험 방법과 많은 이론적 연구가 이루어진 상태이다.³⁻¹² 그러나, carbonyl oxide에 대한 전자 구조는 서로 상반된 다른 견해를 가지고 있다. carbonyl oxide에 대한 분자 구조는 본 연구에서 가장 high level인 TZ2P CISD에서 Fig. 1과 같이 예측되었으며 zwitterionic form과 diradical form에 대한 절대 에너지값과 분자구조의 여러 geometrical parameter들을 Table 1에 나타내었다. 계산 결과를 분석해 보면 일반적으로 basis set의 크기가 클수록 결합길이는 감소하는 경향을 보였고, electron correlation effect는 결합 길이를 약간 증가시키는 경향을 보이고 있다. 특히 DZ에서 DZP로 갈수록 결합길이는 크게 감소하고 있는 것을 보아서, carbonyl oxide의 분자 구조를 기술함에 있어서 polarization function의 영향이 매우 중요하게 작용한다는 것을 암시한다.

High level인 TZ2P CISD수준에서, C-O와 O-O 결합 길이가 각각 1.224 Å과 1.382 Å인 zwitterionic

Table 1. Absolute energies and geometrical parameters of carbonyl oxide at various levels of theory. All bond lengths are in angstroms (Å)

method	energy	R(C-H ₁)	R(C-H ₂)	R(C-O)	R(O-O)	θ(HCH)	θ(COO)	θ(H ₁ CO)
zwitterionic form								
DZ SCF	-188.537932	1.077	1.078	1.222	1.627	120.2	116.2	120.5
DZP SCF	-188.609558	1.083	1.084	1.204	1.473	121.9	115.1	119.8
TZ2P SCF	-188.637641	1.077	1.078	1.194	1.475	121.9	114.4	119.8
DZ CISD	-188.838468	1.090	1.089	1.262	1.506	122.9	117.1	119.7
DZP CISD	-189.057681	1.085	1.083	1.241	1.370	124.7	118.0	119.1
TZ2P CISD	-189.154062	1.076	1.074	1.224	1.382	124.5	116.9	119.0
DZ CCSD	-188.879901	1.095	1.094	1.292	1.477	124.2	117.6	119.6
DZP CCSD	-189.120427	1.089	1.087	1.267	1.368	125.5	117.9	119.1
TZ2P CCSD	-182.225406	1.080	1.078	1.249	1.376	125.4	117.2	118.9
diradical form								
DZP SCF	-188.602892	1.077	1.077	1.391	1.311	121.1	112.0	114.7
TZ2P SCF	-188.625681	1.071	1.071	1.386	1.308	121.3	112.1	114.8
DZP CISD	-189.025776	1.081	1.081	1.404	1.326	123.2	111.4	115.3
TZ2P CISD	-189.118302	1.069	1.069	1.394	1.316	124.6	111.7	116.0

form이 각각 1.394 Å과 1.316 Å인 diradical form보다 더 안정한 화합물로 존재할 것이라고 예측하였고, 두 형태의 에너지 차이는 약 22.4 kcal/mol이다. 한편, carbonyl oxide의 더 안정한 화합물인 zwitterionic form를 분석해 보면, C-O결합 길이에 대해 electron correlation effect의 영향이 상당히 크게 나타남을 볼 수 있는데, TZP basis set을 사용하였을 때 SCF에서 CISD로 가면서 결합길이가 0.03 Å 정도 증가하였으며, CISD에서 CCSD로 가면서 결합길이가 0.025 Å정도 증가하였다. 이번 계산에서 탄소와 산소 원자에 대한 *f* function과 수소 원자에 대한 *d* function을 포함한 basis set에서의 electron correlation effect는 계산하지 않았지만 dioxirane의 결과와²⁷ 비교해 볼 때 *f*, *d* function의 영향은 매우 클 것으로 예측할 수 있다. 한편, C-H 및 O-O결합 길이에 대해서는 basis set의 크기나 electron correlation effect의 영향이 상대적으로 크지 않는 것으로 나타났다(0.01 Å이내). 한편, 결합각에 대한 electron correlation effect가 미치는 영향은 HCH와 COO 결합각을 제외하고 매우 적은 것으로 나타났다. 즉, HCH와 COO 결합각의 경우 electron correlation effect에 따라 2.6° 및 2.8°의 증가를 나타냈으며 그 외에는 0.8° 이내의 변화를 나타내어 상대적으로 안정한 결과를 보이고 있다.

Criegee mechanism의 다른 중간 생성물인 primary ozonide와 secondary ozonide는 1972년과 1988년 Gillies에 의해 각각 microwave spectrum¹³과 millimeter wave spectrum¹⁴을 통하여 분자 구조를 발표하였다. 한편, POZ와 SOZ의 분자 구조에 대한 이론 연구는 electron correlation effect를 배제한 SCF¹⁵ 그리고 MCSCF¹⁶ level에서의 결과만이 발표되어 있는 상태이다. POZ와 SOZ의 ground state에 대한 분자 구조는 본 연구에서 가장 high level인 TZP CCSD에서 Fig. 2와 같이 예측되었으며, 다른 여러 level에서 절대 에너지값과 분자구조의 여러 geometrical parameter들을 Table 2에 나타내었다. 계산 결과를 분석해 보면, 일반적으로 basis set이 증가할수록 결합길이는 감소하는 경향을 보이며 electron correlation effect는 결합길이를 약간 증가하는 경향을 보이고 있다. 특히 DZ에서 DZP로 갈수록 결합길이는 크게 감소하는 경향을 보아서, primary ozonide나 secondary ozonide의 분자 구조를 기술함에 있어서 polarization function의 영향

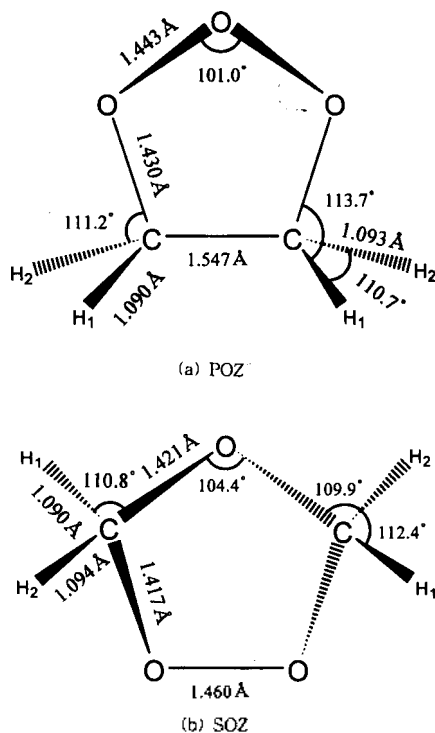


Fig. 2. Predicted geometries for primary ozonide (POZ) and secondary ozonide (SOZ) at the TZP CCSD level of theory. Bond lengths are in Å and angles are in degrees.

이 매우 중요하게 작용함을 예측할 수 있다. 그러나 DZP에서 TZP로 basis set이 증가함에 따라 SCF, CISD 그리고 CCSD 등의 모든 level에서 결합길이의 변화가 크지 않는 것으로 나타났으며, 또한 TZP SCF에서 TZ2P SCF로 증가함에 따라 크게 변하지 않는 것으로 나타났다.

Primary ozonide에서, C-O와 O-O 결합길이에 대한 electron correlation의 영향은 크게 나타남을 볼 수 있는데, TZP basis set을 사용하였을 때 SCF에서 CISD로 가면서 결합길이가 각각 0.024 Å, 0.007 Å 정도씩 증가했으며, CISD에서 CCSD로 가면서 각각 0.038 Å, 0.016 Å정도씩 증가하였다. 한편, C-C 및 C-H 결합길이에 대해서는 basis set의 크기나 electron correlation effect의 영향이 C-O와 O-O 결합 길이에 비해 상대적으로 크지 않은 것으로 나타났다. 이상의 결과로서 basis set 가운데 polarization function의 효과는 매우 크고, triple zeta는 상대적으로 적은 영향을 미칠 것으로 추정된다. 또한 결합각

Table 2. Absolute energies (in hartree) and geometrical parameters of primary ozonide and secondary ozonide at various levels of theory

method	SCF ^a				MP2 ^b			CISD ^c			CCSD ^d		
	DZ	DZP	TZP	TZ2P	6-31G	6-31G*	6-31G**	DZ	DZP	TZP	DZ	DZP	TZP
Primary Ozonide													
Energy	-302.370818	-302.510716	-302.542491	-302.548158	-302.869204	-303.232824	-303.2643325	-302.851459	-303.276563	-303.366018	-302.946954	-303.3570468	-303.447867
R(C-H ₁)	1.076	1.082	1.080	1.078	1.095	1.092	1.088	1.091	1.085	1.081	1.103	1.095	1.090
R(C-H ₂)	1.078	1.085	1.083	1.080	1.095	1.094	1.091	1.093	1.088	1.083	1.104	1.098	1.093
R(O-O)	1.434	1.378	1.380	1.377	1.491	1.430	1.427	1.486	1.406	1.405	1.535	1.445	1.443
R(C-O)	1.425	1.407	1.407	1.405	1.491	1.430	1.427	1.479	1.414	1.414	1.501	1.430	1.430
R(C-C)	1.548	1.541	1.538	1.538	1.561	1.549	1.548	1.566	1.542	1.537	1.579	1.553	1.547
θ(OOO)	102.9	102.9	102.8	102.9	98.9	100.3	100.3	101.6	101.9	101.9	100.4	101.0	101.0
θ(CCO)	-	-	-	-	105.9	104.0	104.0	-	-	-	-	-	-
θ(COO)	-	-	-	-	100.8	100.9	101.0	-	-	-	-	-	-
θ(HCH)	110.8	110.2	110.2	110.3	111.2	110.5	110.6	111.3	110.5	110.5	111.5	110.7	110.7
θ(CCH ₁)	113.9	113.7	113.7	113.7	113.5	113.9	113.7	113.6	113.6	113.7	113.6	113.6	113.7
θ(CCH ₂)	112.2	111.8	111.8	111.8	111.3	111.2	111.0	111.8	111.4	111.4	111.5	111.1	111.2
Secondary Ozonide													
Energy	-302.445330	-302.601463	-302.634539	-302.640535	-302.929793	-303.312332	-303.343650	-302.916769	-303.362173	-303.452218	-303.004531	-303.4346920	-303.526091
R(C-H ₁)	1.073	1.083	1.080	1.077	1.092	1.092	1.089	1.090	1.086	1.082	1.101	1.096	1.091
R(C-H ₂)	1.076	1.086	1.083	1.081	1.093	1.096	1.092	1.092	1.090	1.085	1.102	1.099	1.094
R(C-O ₁)	1.435	1.396	1.395	1.393	1.477	1.421	1.421	1.463	1.405	1.404	1.482	1.421	1.421
R(C-O ₂)	1.443	1.396	1.395	1.393	1.480	1.418	1.417	1.470	1.404	1.402	1.489	1.418	1.417
R(O-O)	1.445	1.391	1.395	1.392	1.548	1.478	1.478	1.499	1.420	1.420	1.549	1.460	1.460
θ(COC)	108.3	106.0	106.0	106.0	105.5	104.1	104.1	107.1	105.2	105.1	106.4	104.6	104.4
θ(COO)	-	-	-	-	98.0	98.4	98.4	-	-	-	-	-	-
θ(OCC)	-	-	-	-	106.0	105.9	105.9	-	-	-	-	-	-
θ(HCH)	113.3	111.7	111.7	111.7	113.9	112.3	112.2	113.9	112.0	112.1	114.3	112.3	112.4
θ(OeCH ₁)	110.7	111.2	111.2	111.2	110.0	110.8	110.9	110.5	111.1	111.1	110.2	110.9	110.8
θ(OeCH ₂)	110.0	110.2	110.2	110.2	109.7	110.0	110.0	109.7	110.0	110.0	109.7	109.9	109.8

All bond lengths are in angstrom (Å) and bond angle are in degrees (°), ^aPSI-2 program, ^bGAUSSIAN-94 program

에 대한 electron correlation effect나 basis set의 크기가 미치는 영향은 COC 결합각을 제외하고 매우 적은 것으로 나타났다. 즉 COC 결합각의 경우 polarization function에 의해 1.5°의 감소를 나타냈으며 그 외에는 0.5° 이내의 변화를 나타내고 있다.

Secondary ozonide에서, C-O와 O-O 결합길이에 대한 electron correlation의 영향은 크게 나타남을 볼 수 있는데, TZP basis set을 사용하였을 때 SCF에서 CISD로 가면서 결합길이가 각각 0.009 Å, 0.025 Å 정도씩 증가했으며, CISD에서 CCSD로 가면서 각각 0.017 Å, 0.040 Å 정도씩 증가하였다. 한편, C-C 및 C-H 결합길이에 대해서는 basis set의 크기나 electron correlation effect의 영향이 C-O와 O-O 결합길이에 비해 상대적으로 크지 않은 것으로 나타났다. 이상의 결과로서 basis set 가운데 polarization function의 효과는 매우 크고, triple zeta는 상대적으로 적은 영향을 미칠 것으로 추정된다. 또한 결합각에 대한 electron correlation effect나 basis set의 크기가 미치는 영향은 COC와 HCH 결합각을 제외하고

매우 적은 것으로 나타났다. 즉 COC와 HCH 결합각의 경우 polarization function에 의해 각각 2.5°, 1.5°의 감소를 나타냈으며 그 외에는 0.5° 이내의 변화를 나타내고 있다.

Harmonic Vibrational Frequencies and IR Intensities. Table 3에는 primary ozonide의 vibrational frequencies와 IR 스펙트럼의 세기를 여러 이론의 level에서 계산하여 각각 wavenumber(cm^{-1})와 km/mol 단위로 나타내었다. POZ은 11개의 A' symmetry mode와 10개의 A'' asymmetry mode가 나타난다. 일반적으로 SCF level에서의 vibrational frequencies는 실험치에 비해 약 10%, MP2 level에서는 약 5%, CISD level에서는 약 5%정도 크게 계산이 되는 것으로 알려져 있으며 이를 감안한다면, POZ 경우에는 3000 cm^{-1} 근처에서 3개, 900-1000 cm^{-1} 근처에서 2개, 700 cm^{-1} 근처에서 2개 정도의 피크를 예상할 수 있겠다. POZ과 SOZ의 IR spectrum은 1981년에 Christopher와 Andrews에 의해서 여러 vibrational mode에 대하여 시험적으로 assign하여 보고하고 있

Table 3. Harmonic vibrational frequencies (in cm^{-1}) and IR intensity (in km/mol) for primary ozonide at various levels of theory

mode ^a	sym	SCF ^a		CISD ^b	MP2 ^b		exp.	
		DZP	TZ2P*	DZP	6-31G*	6-31G**		
ω_1	OOC asym bend	a''	128(3)	127(92)	127(3)	101(4)	103(4)	
ω_2	OOO out	a'	424(4)	424(4)	425(1)	406(5)	405(5)	
ω_3	OOO bend	a'	811(3)	809(3)	771(6)	698(13)	697(14)	650
ω_4	OCC asym bend	a''	820(10)	820(10)	782(9)	703(1)	702(1)	
ω_5	HCH sym rock	a'	930(0)	933(1)	910(7)	744(31)	744(30)	730
ω_6	CC str	a'	1038(13)	1023(11)	948(17)	875(2)	874(2)	
ω_7	OO asym str	a''	1055(41)	1038(10)	1018(11)	890(0)	888(1)	
ω_8	OO sym str	a'	1085(41)	1071(38)	1031(16)	973(11)	972(11)	927
ω_9	CO asym str	a''	1204(11)	1180(11)	1138(12)	1030(28)	1030(28)	983
ω_{10}	CO sym & OO sym str	a'	1214(45)	1190(41)	1141(44)	1054(1)	1055(1)	
ω_{11}	HCH asym rock	a''	1271(1)	1273(0)	1227(0)	1182(0)	1177(0)	
ω_{12}	HCH asym twist	a''	1347(0)	1355(0)	1296(0)	1256(0)	1254(0)	
ω_{13}	HCH sym twist	a'	1353(3)	1359(4)	1311(19)	1267(1)	1264(1)	1214
ω_{14}	HCH asym wag	a''	1483(1)	1489(1)	1435(4)	1378(0)	1378(0)	
ω_{15}	HCH sym wag	a'	1502(2)	1496(1)	1445(1)	1382(2)	1382(1)	
ω_{16}	HCH asym bend	a''	1636(0)	1642(0)	1589(2)	1558(0)	1555(0)	
ω_{17}	HCH sym bend	a'	1658(0)	1661(0)	1609(0)	1575(0)	1572(0)	
ω_{18}	CH ₁ asym str	a''	3236(40)	3215(29)	3209(26)	3121(20)	3140(22)	
ω_{19}	CH ₁ sym str	a'	3249(70)	3230(61)	3222(61)	3129(34)	3149(38)	
ω_{20}	CH ₂ asym str	a''	3302(2)	3276(2)	3285(0)	3196(0)	3221(0)	
ω_{21}	CH ₂ sym str	a'	3321(52)	3297(41)	3303(51)	3213(26)	3237(28)	

^aPSI-2 Program, ^bGAUSSIN-94 Program

다.¹⁸ 그러나 그 이후에 다른 실험적 관찰이나 이론적 연구는 보고된 바 없다.

계산을 통해서 얻은 POZ의 vibrational mode는 Table 3과 Fig. 3에 나타내었다. 실험적 data는 없지만, 3000 cm^{-1} 근처에서 나타나는 피크는 C-H symmetry 그리고 C-H asymmetry stretching mode로 assign 할 수 있다. C-O symmetric stretching mode는 TZ2P SCF level에서 1190 cm^{-1} 로 그리고 electron correlation effect를 고려한 DZP CISD와 6-31G** MP2 level에서는 1141, 1055 cm^{-1} 로 계산되었다. C-O asymmetric stretching mode는 TZ2P SCF level에서 1180 cm^{-1} 로 그리고 electron correlation effect를 고려한 DZP CISD와 6-31G** MP2 level에서는 1138, 1030 cm^{-1} 로 예측되었다. 특히, 6-31G** MP2 level에서의 결과는 1981년 Andrews가 시험적으로 assign한 실험결과(983, 927 cm^{-1})와 일치하고 있다. O-O asymmetric stretching mode는 TZ2P SCF level에서 1038 cm^{-1} 로 그리고 electron correlation effect를 고려한 DZP CISD와 6-31G** MP2 level에서는 1018, 888 cm^{-1} 로 예측되었다. 실험적으로 약한 IR intensity를 갖는 O-O symmetric stretching mode(846 cm^{-1})는 TZ2P SCF level에서 1071 cm^{-1} 로 그리고 electron correlation effect를 고려한 CISD와 MP2 level에서는 1031, 972 cm^{-1} 로 예측되었다. 특히, SCF와 MP2 level에서는 O-O asymmetric stretching mode보다 더 강한 IR intensity(38, 11 km/mol)를 갖고 있는 것으로 예측되었다. 더불어 실험적으로 C-O stretching mode로 assign한 727 cm^{-1} peak는 6-31G** MP2 level에서의 이론적 결과(744 cm^{-1})와

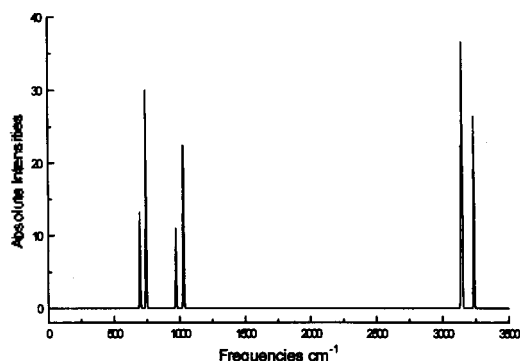


Fig. 3. Infrared (IR) spectrum of primary ozonide (POZ) at the 6-31G** MP2 level of theory. For the assignment of IR band and absolute intensities, see Table 3.

잘 일치하고 있다. POZ의 HCH bending mode은 약 1000~1600 cm^{-1} 사이에서 8개가 나타나는 것으로 예측되었고, 대부분의 세기가 0과 1 사이에 있는 것으로 보아 실험적 관찰이 용이하지 않을 것으로 보인다. 다만, 실험적으로 관찰이 된 1214 cm^{-1} 의 peak는 HCH symmetric twist mode로 예측된다.

Table 4에서는 secondary ozonide의 vibrational frequencies와 IR 스펙트럼의 세기를 여러 이론의 level에서 계산하여 각각 wavenumber(cm^{-1})와 km/mol 단위로 나타내었으며 Fig. 4에는 intensity를 고려하여 관찰 가능한 IR peak를 그림으로 표시하였다. SOZ은 11개의 symmetry mode(A)와 10개의 asymmetry mode(B)가 나타난다. 3000 cm^{-1} 근처에서 2개, 1500 cm^{-1} 근처에서 1개, 950-1100 cm^{-1} 근처에서 3-4개, 800 cm^{-1} 근처에서 1개, 200 cm^{-1} 근처에서 1개 정도의 피크를 예상할 수 있겠다. 계산을 통해서 얻은 SOZ의 vibrational frequencies에 대한 assignment는 Table 4에 나타내었다. 실험 데이터는 없지만, 3000 cm^{-1} 근처에서 나타나는 피크는 C-H symmetry stretching 그리고 asymmetry stretching mode로 assign 할 수 있다. C-O stretching mode는 C-O_s와 C-O_a의 두 종류가 있다. C-O symmetric stretching mode는 TZ2P SCF level에서 각각 1087, 1230 cm^{-1} , electron correlation effect를 고려한 DZP CISD와 6-31G** MP2 level에서는 각각 1067, 1182; 992, 1074 cm^{-1} 로 예측되었다. 전반적으로 SCF, CISD와 MP2 level에서의 이론적 결과는 1981년에 Andrews가 시험적으로 assign한 실험결과(952, 1030 cm^{-1})와 잘 일치하고 있다. C-O asymmetric stretching mode는 TZ2P SCF level에서 각각 1234(C-O_s), 1086(C-O_a) cm^{-1} , electron correlation effect를 고려한 DZP CISD와 6-31G** MP2 level에서는 각각 1205, 1062; 1129, 981 cm^{-1} 로 예측되었다. 전반적으로 SCF, CISD와 MP2 level에서의 이론적 결과는 1981년에 Andrews가 시험적으로 assign한 실험결과(1079 cm^{-1})와 잘 일치하고 있다. 하지만, 실험 결과에서는 C-O stretching mode 경우 3개만을 assign하였다. 그것은 C-O_a asymmetric stretching mode는 C-O_s symmetric stretching mode와 거의 겹쳐있고, 또한 C-O_a asymmetric stretching mode는 다른 세 개의 C-O stretching mode에 비해 아주 작은 IR intensity(3 km/mol)를 가지고 있기 때문일 것으로 예측된다. O-O symmetric stretching mode는 TZ2P SCF level에

Table 4. Harmonic vibrational frequencies (in cm^{-1}) and IR intensity (in km/mol) for secondary ozonide at various levels of theory

mode*	sym	SCF ^a		CISD ^a		MP2 ^b		exp.
		DZP	TZ2P*	DZP	6-31G*	6-31G**		
ω_1 COO asym bend	b	182(23)	186(20)	179(17)	174(19)	173(18)		
ω_2 torsion	a	381(6)	381(6)	387(7)	392(7)	390(6)		
ω_3 COO asym & OCO asym	b	803(4)	800(3)	762(6)	709(3)	709(3)		
ω_4 bend	a	842(0)	841(0)	806(0)	752(1)	753(0)		
ω_5 COC bend	a	1050(80)	1035(72)	990(46)	838(9)	837(10)		806
ω_6 OO str	b	1098(20)	1086(4)	1062(35)	980(5)	981(4)		
ω_7 CO _p asym str	a	1111(6)	1087(18)	1067(3)	992(64)	992(62)		952
ω_8 CO _e sym str	a	1242(29)	1230(45)	1182(50)	1075(32)	1074(30)		1030
ω_9 CO _p sym str	b	1253(152)	1234(234)	1205(198)	1129(194)	1129(194)		1079
ω_{10} CO _e asym str	b	1267(116)	1269(30)	1212(36)	1171(13)	1168(13)		1130
ω_{11} HCH asym rock	a	1286(35)	1281(17)	1222(4)	1177(0)	1174(0)		
ω_{12} HCH sym rock	b	1343(6)	1346(4)	1295(16)	1242(7)	1240(7)		
ω_{13} HCH asym twist	a	1346(5)	1351(7)	1300(7)	1252(3)	1251(3)		
ω_{14} HCH sym twist	b	1505(7)	1507(6)	1452(2)	1399(2)	1399(2)		
ω_{15} HCH asym wag	a	1582(37)	1576(21)	1522(30)	1457(14)	1460(16)		
ω_{16} HCH sym wag	b	1667(0)	1671(7)	1615(5)	1580(6)	1579(8)		
ω_{17} HCH asym bend	a	1679(0)	1684(0)	1627(0)	1592(0)	1591(0)		
ω_{18} HCH sym bend	b	3233(187)	3212(158)	3198(159)	3109(108)	3125(119)		
ω_{19} CH ₂ asym str	a	3237(2)	3216(2)	3202(1)	3112(0)	3128(1)		
ω_{20} CH ₂ sym str	a	3315(3)	3290(2)	3289(1)	3202(0)	3221(1)		
ω_{21} CH ₁ sym str	b	3316(72)	3290(85)	3290(55)	3203(46)	3222(50)		

^aPSI-2 Program, ^bGAUSSIN-94 Program

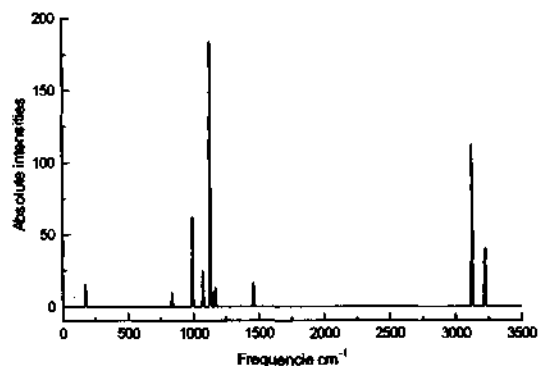


Fig. 4. Infrared (IR) spectrum of secondary ozonide (SOZ) at the 6-31G** MP2 level of theory. For the assignment of IR band and absolute intensities, see Table 4.

서 1035 cm^{-1} , electron correlation effect를 고려한 DZP CISD와 6-31G** MP2 level에서는 각각 990, 837 cm^{-1} 로 예측되었다. SCF, CISD level에서는 약간의 차이를 보이고 있지만, MP2 level에서의 이론 결과는 1981년에 Andrews가 시험적으로 assign한 실험 결과(806 cm^{-1})와 잘 일치하고 있다. 이론 결과에서

HCH bending mode은 약 $1100\text{--}1600 \text{ cm}^{-1}$ 사이에서 8개가 나타나는 것으로 나타났고, 그중 실험적으로 관찰이 가능한 peak는 2개 정도이다. 그 중 실험적으로 관찰이 된 1130 cm^{-1} 의 peak는 이론적 결과와 비교해 볼 때, HCH asymmetric rocking mode (6-31G** MP2 level 1168 cm^{-1})로 예측할 수 있다. 그리고 500 cm^{-1} 이하에서 한 개 정도의 피크가 관찰될 수 있을 것으로 예측할 수 있다.

Potential surface energy. TZP CCSD에서, Creegee 매커니즘에 대한 potential energy surface는 다음 Fig. 5와 같이 나타난다. 각각의 절대 에너지는 Table 5에 열거하였다. TZP CCSD level에서, 에틸렌과 오존의 절대 에너지값의 합을 0으로 잡고, 각 단계의 상대적인 에너지값(ΔE)은 각각 -65.2 , -77.1 , -114.3 kcal/mol 로 예측되었다. Secondary ozonide는 primary ozonide보다 49.1 kcal/mol 정도가 더 안정하며, primary ozonide는 반응물보다 -65.2 kcal/mol 정도 더 낮은 에너지를 갖는 것으로 계산되었다. 반면, carbonyl oxide와 $\text{CH}_2=\text{O}$ 는 primary ozonide보

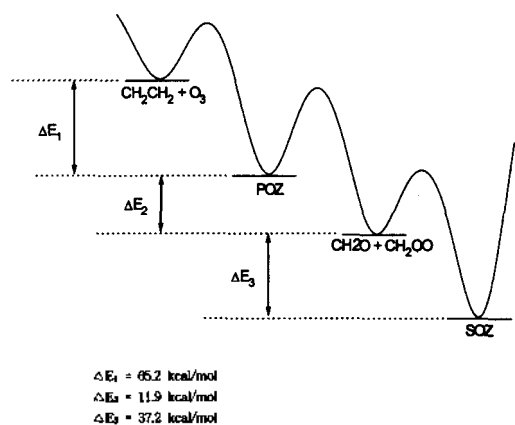


Fig. 5. Potential energy surface for alkene-ozone reaction at the TZP CCSD level of theory.

다 11.9 kcal/mol 정도 낮은 에너지 상태로 계산되었으며, 결국 secondary ozonide가 가장 안정한 상태로 존재하는 것으로 예측되었다. 상대적으로 안정한 것으로 알려진 secondary ozonide와 primary ozonide는 분리 정제가 가능할 것으로 실험적으로 예측되었지만, 이번 계산에서는 각 단계의 전이 상태에 대한 절대 에너지값을 계산하지 않은 상태이기 때문에 이론적으로 예측하기 힘들다. 하지만 실험적인 결과에 비추어 볼 때, carbonyl oxide 단계의 에너지 장벽 또는 활성화 에너지값이 다른 두 단계(반응물 → primary ozonide, carbonyl oxide → secondary ozonide)보다 상대적으로 클 것으로 예측할 수 있다. 실제로

carbonyl oxide은 높은 반응성 때문에 다른 반응물이 없는 상태에서도 자신의 고리화 이성질체인 dioxirane으로 빠른 전환에 의하여 수명이 매우 짧은 것으로 알려져 있다.

한편, 반응 장벽 또는 활성화 에너지에 대한 연구는 각 단계에 따른 전이 상태의 화합물에 대한 절대 에너지값을 찾아야 하는데, 이번 연구에서는 각 단계의 상대 안정화 에너지값만을 기술한 potential energy surface만을 언급하였으며 앞으로 지속적인 연구가 필요하겠다.

결론

알켄-오존 반응에서 나타나는 중간 생성물의 분자 구조와 vibrational frequency 그리고 IR Intensity를 수준 높은 ab initio 양자역학적 방법에 의해 계산하였다. 대부분의 중간생성물의 C-O, O-O 결합길이는 polarization function 및 electron correlation effect의 영향을 비교적 많이 받는 것으로 나타났으며, 다른 결합길이에 대해서는 상대적으로 영향이 미약한 것으로 나타났다. 특히, TZ2P CISD level에서 carbonyl oxide의 분자 구조는 zwitterionic form이 diradical form보다 약 22.4 kcal/mol 정도가 더 안정한 것으로 나타났다. 이번 계산에서, primary ozonide와 secondary ozonide의 분자 구조는 microwave spectrum을 이용한 실험적 결과^{13,14}와 잘 일치하고 있

Table 5. Absolute energies (in hartree) and relative energies (kcal/mol) of intermediates on Alkene-Ozone reaction at various levels of theory

Method/basis set	C ₂ H ₄	O ₃	POZ	CH ₂ O	CH ₂ OO	SOZ
DZ SCF	-78.011990	-224.208470	-302.370818	-113.830712	-188.337932	-302.445330
DZP SCF	-78.049308	-224.309103	-302.510716	-113.894761	-188.609558	-302.601463
TZP SCF	-78.060891	-224.345262	-302.542491	-113.909018	-188.632027	-302.634539
TZ2P SCF	-78.064019	-224.354373	-302.548158	-113.913885	-188.637640	-302.640535
Relative Energy (TZ2P SCF)	-302.418346		-302.548158	-302.551489		-302.640535
	$\Delta E=0$		$\Delta E=-81.5$	$\Delta E=-83.5$		$\Delta E=-139.4$
DZP CISD	-78.328495	-224.828799	-303.276563	-114.223348	-189.057681	-303.36217
TZP CISD	-78.352486	-224.933523	-303.366018	-114.259795	-189.112005	-303.452218
Relative Energy (TZP CISD)	-303.285991		-303.366018	-303.371800		-303.452218
	$\Delta E=0$		$\Delta E=-50.2$	$\Delta E=-53.8$		$\Delta E=-104.3$
DZP CCSD	-78.352975	-224.900397	-303.357047	-114.250344	-189.120427	-303.434692
TZP CCSD	-78.377879	-224.966090	-303.447867	-114.288563	-189.178291	-303.526091
Relative Energy (TZP CCSD)	-303.343969		-303.447867	-303.466854		-303.526091
	$\Delta E=0$		$\Delta E=-65.2$	$\Delta E=-77.1$		$\Delta E=-114.3$

다. 한편, primary ozonide와 secondary ozonide의 IR spectrum은 전체 21개의 peak가 예상되지만 IR intensity를 고려하여 각각 7, 8개 peak만이 실험적으로 관찰이 가능할 것으로 예측되었다. 전반적으로 1981년에 Andrews가 시험적으로 assign한 실험 결과와 이번 연구에서 계산한 POZ과 SOZ의 vibrational mode와 frequencies는 대체로 잘 일치하고 있다.

본 연구는 1996년도 학술진흥재단의 공모과제 연구비에 의하여 수행되었으며 이에 감사드립니다.

인 용 문 헌

- Criegee, R.; Wenner, G. *Justus Liebig's Ann. Chem.* **1949**, *564*, 9.
- Bunnelle, W. H. *Chem. Rev.* **1991**, *91*, 335.
- Sander, W. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, *29*, 344.
- Kuczkowski, R. L. *Ozone and Carbonyl Oxides: In 1,3-Dipolar Cycloaddition Chemistry*; Padwa, A. Ed; Wiley: New York, 1984; p 197, chapter 11.
- Bucher, G.; Sander, W. *Chem. Ber.* **1992**, *125*, 1851.
- Cremer, D. *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 7199.
- Cremer, D. *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 3633.
- Cremer, D.; Schmidt, T.; Guss, J.; Radhakrishnan, T. P. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, *27*, 427.
- Gauss, J.; Cremer, D. *Chem. Phys. Lett.* **1989**, *163*, 549.
- Cremer, D.; Schmidt, T.; Sander, W.; Bischof, P. *J. Org. Chem.* **1989**, *54*, 2515.
- Bach, R. D.; Andres, J. L.; Owensby, A. L.; Schlegel H. B.; McDouall, J. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 7207.
- Cremer, D.; Gauss, J.; Kraka, E.; Stanton, J. F.; J. F. Lovas, J. F. *J. Barillett, Chem. Phys. Lett.* **1993**, *209*, 547.
- Gillies, J. Z.; Gillies, C. W.; Suenram, R. D.; Lovas, R. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 7991.
- Gillies, C. W.; Kuczkowski, R. L. *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, *94*, 6337.
- Cremer, D. *J. Chem. Phys.* **1979**, *70*, 1898; Cremer, D. *J. Chem. Phys.* **1979**, *70*, 1911; Cremer, D. *J. Chem. Phys.* **1979**, *70*, 1928.
- Ruoff, P.; Saebo, S.; Almlof, J. *Chem. Phys. Lett.* **1981**, *83*, 549.
- Hull, L. A.; Hisatsune I. C.; Heicklen, J. *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, *94*, 4856.
- Kohlmeier, C. K.; Andrew, L. *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 2578.
- Huzinaga, S. *J. Chem. Phys.* **1965**, *42*, 1293.
- Dunning, T. H. *J. Chem. Phys.* **1970**, *53*, 2823.
- Dunning, T. H. *J. Chem. Phys.* **1971**, *55*, 716.
- Yamaguchi, Y.; Osamura, Y.; Goddard, J. D.; Schaefer, H. F. *A New Dimension to Quantum Chemistry: Analytic Derivative Methods in Ab initio Molecular Electronic structure Theory*; Oxford University Press: New York, 1994.
- Brooks, B. R.; Laidig, W. D.; Sate, P.; Goddard, J. D.; Yamaguchi, Y.; Schaefer, H. F. *J. Chem. Phys.* **1980**, *72*, 4652.
- Scheiner, A. C.; Scuseria, G. E.; Rice, J. E.; Lee, T. J.; Schaefer, H. F. *J. Chem. Phys.* **1987**, *87*, 5361.
- Saxe, P.; Yamaguchi, Y.; Schaefer, H. F. *J. Chem. Phys.* **1982**, *77*, 5647.
- PSI 2.0.8; C. L. Janssen; E. T. Seidl; G. E. Scuseria, T. P. Hamilton; Y. Yamaguchi; R. B. Remington; Y. Xie, G. Vacek; C. D. Sherrill; T. D. Crawford; J. T. Fermann; W. D. Allen; B. R. Brooks; G. B. Fitzgerald; D. J. Fox; J. F. Gaw; N. C. Handy; W. D. Laidig; T. J. Lee; R. M. Pitzer; J. E. Rice; P. Saxe; A. C. Scheiner and H. F. Schaefer; PSITECH Inc. Watkinssvills, GA. U.S.A., 1994.
- Kim, S. J.; Schaefer, H. F.; Kraka, E.; Cremer, D. *Mol. Phys.* **1996**, *88*, 93.