

약한 결합을 갖는 H_{2n+1}^+ ($n=1-6$) complex들에 대한 순 이론 양자역학적 연구

印士釘 · 徐顯一 · 金昇俊*
한남대학교 이과대학 화학과
(2001. 6. 7 접수)

The *ab Initio* Quantum Mechanical Investigation for the Weakly Bound H_{2n+1}^+ ($n=1-6$) Complexes

Eun-Jung In, Hyun-Il Seo, and Seung-Joon Kim*
Department of Chemistry, HanNam University, Taejeon 300-791, Korea
(Received June 7, 2001)

요 약. H_{2n+1}^+ ($n=1-6$) cluster들에 대하여 높은 수준의 순 이론적(*ab initio*) 양자역학적 방법을 사용하여 분자 구조, 진동 주파수(vibrational frequency), 그리고 해리 에너지 등을 계산하였다. 분자구조는 H_5^+ 까지는 TZ2P+d CCSD(T) 수준에서 그리고 H_{11}^+ 과 H_{13}^+ 에 대해서는 TZ2P CCSD(T) 수준까지 최적화하였다. 진동 주파수는 여러 basis set에서 SCF 방법으로 계산하였으며, 본 연구에서 최적화된 모든 분자구조들이 local minimum 구조임을 확인하였다. H_{2n+1}^+ 로부터 H_2 의 해리 에너지(D_e)는 각각의 최적화된 분자 구조에서의 에너지 차로부터 계산하였으며, 영점 진동 에너지(ZPVE)를 고려하여, 지금까지의 이론 및 실험결과(D_0)와 비교하였다.

ABSTRACT. The geometrical parameters, vibrational frequencies, and dissociation energies for H_{2n+1}^+ ($n=1-6$) clusters have been investigated using high level *ab initio* quantum mechanical techniques with large basis sets. The equilibrium geometries have been optimized at the self-consistent field (SCF), the single and double excitation configuration interaction (CISD), the coupled cluster with single and double excitation (CCSD), and the CCSD with connected triple excitations [CCSD(T)] levels of theory. The highest levels of theory employed in this study are TZ2P+d CCSD(T) up to H_5^+ and TZ2P CCSD(T) for H_{11}^+ and H_{13}^+ . Harmonic vibrational frequencies are also determined at the SCF level of theory with various basis sets and confirm that all the optimized geometries are true minima. The dissociation energies, D_e , for H_{2n+1}^+ ($n=2-6$) have been predicted using energy differences at each optimized geometry and zero-point vibrational energies(ZPVEs) have been considered to compare with experimental dissociation energies, D_0 .

서 론

H_{2n+1}^+ cluster들은 삼각형 모양의 H_3^+ 이온 주변에 $n-1$ 개의 H_2 분자가 약한 결합에 의하여 포위되어 있는 complex 화합물로서 이론 화학에서 뿐만 아니라 천체 과학자들에게도 매우 흥미 있는 화합물이다.¹ 이들의 약한 결합에 의한 화학적 불안정성 때문에 실험적으로 관찰하기에는 어려움이 많다. 그러나 우주 물질 가운데

대부분을 차지하고 있는 수소 가스구름 속에는 이러한 종류의 화합물이 많이 포함되어 있는 것으로 알려져 있으며, 1958년 천문학자인 Krasovskii는 항성간 물질보 수소 clusters의 존재를 제안하였다.² 가장 간단한 H_3^+ 으로서 H_3^+ 의 존재는 1912년 분광학자인 J. J Thompson에 의해서 최초로 관찰되었으나,³ 우주 속에서 H_3^+ 존재의 확인은 비교적 최근에 와서야 가능하였다. 1989년에 Drossart 등은 Jupiter의 대기 속에서 방출된 H_3^+ 의

IR 스펙트럼을 관측하였으며⁴ 1992년에는 Miller 등에 의하여 초신성 SN 1987에서 역시 실험적으로 관측하였다.⁵ 따라서 온도가 절대 0도에 가까운 3 K와 압력이 0 bar에 가까운 진공상태의 우주 속에 있는 가스 구름 중에서 H_2^+ , H_3^+ , H_4^+ 등의 cluster들이 발견될 확률은 매우 높다고 하겠다.

H_{2n+1}^+ ($2 \leq n \leq 6$) complex들에 대한 본격적인 연구는 1969년에 R. Clampitt와 J. Gowland가 3 K의 온도와 10^{-10} torr의 압력에서 질량 스펙트럼(mass spectrum)에 의한 H_{2n+1}^+ ($n=1-49$) cluster를 관찰한 이후라고 할 수 있다.⁶ 그들의 실험 결과 수소 cluster들이 생성되어지는 초기에는 H_2^+ 이온이 가장 많이 나타나며, 평형상태에 도달하였을 때에는 H_3^+ 의 피크가 가장 높게 나타났다. 이로서 평형상태에서 가장 안정한 H_{2n+1}^+ ($n \geq 2$) cluster는 H_2^+ 일 것으로 추정되었으며 중심 부분인 삼각형 모양의 H_3^+ 에 H_2 가 추가되는 형태로 수소 cluster들이 존재하게 된다는 것을 제안하였다. 한편 1973년에는 Deursen과 Reusse에 의해서 짝수 질량의 H_{2n}^+ cluster들도 관찰되었지만 이들은 홀수 질량의 수소 cluster들보다 그 세기가 약 50배정도 적게 나타나는 것으로 보고되었다.⁷

H_2^+ 는 1962년 Dawson과 Tickner에 의하여 실험실에서 처음으로 관찰된⁸ 이래 최후까지 많은 이론 및 실험 연구가 수행되어 왔다.^{9,25} 특히 해리 에너지에 관하여는 이론 및 실험결과들 사이에 많은 논란을 불러왔다. 이론 연구로서 1969년 Poshusta와 그의 동료들은 *ab initio* 계산으로 가운데 양성자(proton)에 두 개의 H_2 가 추가되어 사면체구조를 형성할 것으로 예측하였고, 이에 따른 결합 에너지가 10.8 kcal/mol 정도 될 것으로 발표하였다.⁹ 그러나 1970년 Easterfield와 Linnett는 분자궤도함수론에 의한 이론 연구로서 삼각형 모양의 H_3^+ 에 H_2 가 수직으로 약한 결합을 이루고 있는 구조가 가장 안정하며, 해리 에너지는 9 kcal/mol로 예측하였다.¹⁰ 한편 1971년에 Arifov 등은 실험에 의하여 H_2^+ 의 해리 에너지를 5.1 kcal/mol로 그리고 다음해인 1972년에는 Bennett와 Field가 9.7 kcal/mol로 각각 발표함으로써 논쟁이 시작되었다.^{11,12} 이어서 1974년에 Elford와 Milloy는 5.8±1.2 kcal/mol의 실험치를 그리고 다음해인 1975년에는 Hiraoka와 Kebarle이 9.6 kcal/mol의 값을 각각 발표하였다.^{13,14} 이러한 논쟁가운데 1976년 Johnson 등은 8.1±0.1 kcal/mol의 실험치를 제안하였으며,¹⁵ 이 후 1983년 Yamaguchi, Jeffrey, Schaefer에 의한 이론 연구에서는 4.0 kcal/mol의 값을 예측하였다.¹⁶ 그러나 그

당시의 이론계산은 CISD 수준으로 size-consistency 문제가 있다. 그 후 1983년에 와서 Elford 등¹⁷에 의하여 5.8±1.2 kcal/mol, 그리고 비슷한 시기에 Beuhler 등¹⁸에 의하여 6.6±0.3 kcal/mol의 실험치가 발표되었으며, 1987년 Hiraoka 등¹⁹은 그 들의 이전 결과를 수정하여 6.9±0.3 kcal/mol로 다시 발표하였다. 한편 최근의 이론 값(D₀)으로는 1987년에는 Schaefer 등에 의한 full CI 계산으로 5.45 kcal/mol을 제안하였고,²⁰ 1992년 Farizon 등에 의한 TZP CISD 수준에서의 De값으로 7.84 kcal/mol을 예측하였으며,²¹ 1997년 Chernette 등에 의하여 6-311G++ CCSD(T) 수준에서 D₀값 5.26 kcal/mol을 발표하였다.²²

한편 H_2^+ 의 진동 주파수에 관한 실험연구는 1985년에 Okumura²³ 등에 의하여 처음으로 발표되었으며 (3532 cm⁻¹, 3910 cm⁻¹). 1987년에 Schaefer 등에 의해 이론연구가 수행되어 3910 cm⁻¹는 H_2 의 stretching mode로 그리고 3532 cm⁻¹는 H_2 의 symmetric stretching mode로 각각 assign 되었다.²⁰ 그 후 1988년 Okumura 등은 H_2^+ 과 H_3^+ 을 포함한 진동 주파수에 관한 실험결과를 발표하였으며,²⁴ 1991년도에는 Bae에 의하여 H_2^+ 의 광 해리 스펙트럼 실험에 의하여 5400-10000 cm⁻¹까지 영역에서 혼합 또는 복합 밴드(combination or overtone bands)를 관찰하고 분석하여 ω_1 과 ω_2 를 예측하였다.²⁵ 또한 1993년에는 Spirko와 Kraemer가 비 조화성(anharmonicity)을 고려한 vibrational dynamics 이론연구를 통하여 낮은 에너지의 진동 주파수를 연구하였다.¹

지금까지 언급한 바와 같이 H_2^+ 에 관한 연구는 매우 활발하였으나 H_2^+ 이상의 수소 cluster에 관한 연구는 상대적으로 매우 빈약하다고 할 수 있다. H_3^+ 에 관한 실험연구로는 1972년 Bennett와 Field에 의해서 결합 엔탈피를 1.8 kcal/mol로 발표하였으며,¹² 1975년 Hiraoka와 Kebarle에 의해 H_3^+ 부터 H_{11}^+ 까지의 분자구조와 안정성을 연구하였다.¹¹ 그러나 이 들은 1987년에 자신들의 실험 결과를 반복하여 H_3^+ 의 해리 에너지를 3.3 kcal/mol로 발표하였다. 또한 1983년 Elford 등¹⁷은 3.1 kcal/mol의 실험결과를 발표하였다. H_3^+ 이상의 cluster들에 대해서는 1987년 Hiraoka 등¹⁹의 연구가 유일할데 H_3^+ 부터 H_{11}^+ 까지의 해리 에너지를 각각 3.2, 1.72, 1.64, 1.54, 0.88, 0.80, 0.61 kcal/mol로 발표하였다. 한편 이론연구로는 1973년 Harrison 등을 시작으로,²⁶ 1978년 Yamabe 등이 H_{2n+1}^+ ($n=1-5$)에 대하여,²⁷ 그리고 1980년 Huber가 H_{2n+1}^+ ($n=3-6$)에 대하여 SCI 수준에서 각각 연

구되었으며,²⁸ 1983년에는 Schaefer 등에 의하여 H_3 부터 H_7 까지에 대하여 CISD 수준에서 이론적으로 연구되었다.¹⁶ 또한 1992년 Farizon 등은 TZP CISD 수준에서 H_3^+ 과 H_3^+ 에 대하여 연구하였으며,²¹ 1997년 Chermette 등은 H_3 부터 H_{11} 까지에 대하여 DFT 방법과 CCSD(T)방법에 의한 결과를 비교 분석하였다.²² 그러나 CISD 수준에서의 이론 연구는 size-consistency의 문제가 있어 정확한 값을 예측하기에는 부족하며 1997년 이론연구에서도 H_{11} 에 대한 계산이 생략되어 있어서 보다 체계적인 이론연구가 필요하다고 하겠다.

최근 1990년대에 와서는 small cluster($H_{2n+1}, n-1, 2$) 들을 중심으로 동력학적 실험 연구 및 관찰 또한 활발하게 진행되고 있다.²⁹⁻³² 그러나 H_3^+ , H_3^+ , H_{11}^+ , H_{11}^+ 에 관한 연구는 아직 매우 미진한 상태이며 H_3 와 H_3^+ 에 관한 연구 또한 높은 수준의 이론 연구가 필요한 상태이다. 따라서 본 연구에서는 $H_{2n+1}(n-1-6)$ 에 대하여 DZP, TZ2P, TZ2P-d basis set과 SCF, CISD, CCSD, CCSD(T)의 high level 이론 방법을 사용하여 가장 낮은 에너지 들 갖는 분자 구조를 규명하고, $H_{2n+1}-H_1$ 의 해리 에너지를 계산하여 H_{2n+1} cluster들의 열역학적 안정성을 고찰하였다. 또한 진동 주파수를 계산함으로써 최적화된 분자구조가 안정한 상태의 구조인지 혹은 전이상태의 구조인지를 판명하고, 영점 진동 에너지(ZPVE) 보정을 통하여 보다 정확한 해리 에너지를 예측하였다.

이론 연구방법

본 연구에서는 double zeta(DZ), double zeta plus polarization(DZP), triple zeta plus double polarization(TZ2P), 그리고 TZ2P plus *d*-function(TZ2P-d) 등 4개의 basis set을 사용하였다. DZ는 Huzinaga³³와 Dunning³¹의 표준 basis set로서 수소(H)에 대하여 (4s/2s)의 contracted gaussian function(CGF)을 사용하며, DZP의 polarization 함수로서는 *p*-함수의 orbital exponent, $\alpha_p(H)=0.75$ 를 사용하였다. 한편 TZ2P에서 triple zeta는 Huzinaga-Dunning³³의 (5s/3s) CGF를 사용하였으며 두 쌍의 *p*-polarization 함수에 대한 orbital-exponents는 $\alpha_p(H)=1.5, 0.375$ 를 사용하였다. TZ2P-d basis set은 TZ2P basis set에 하나의 *d*-함수를 추가함으로써 분자 전체에 퍼져 있는 분자궤도 함수의 전자 밀도를 보다 넓은 범위까지 계산에 포함시켜 정확도를 향상시켰다.

지금까지 기술한 basis set을 사용하여 Schrödinger

방정식을 근사적으로 풀어내는 방법으로는 self-consistent field(SCF), configuration interaction(CI), 그리고 coupled cluster(CC) 등이 적용되었다. 위에 기술된 DZ, DZP, TZ2P, 그리고 TZ2P-d 등의 basis set에 대한 SCF level에서 분자 구조에 대한 에너지의 1차 미분을 계산하여 가장 안정한 분자 구조를 예측하였으며 2차 미분을 계산함으로써 적외선(IR) 스펙트럼을 예측하였다.^{36,37} 또한 H_3 가 H_3^+ H_3 로 해리 되는 에너지를 계산하기 위해서는 각각의 최적화된 분자 구조에서의 에너지 차로부터 계산하였다.

$$D_0(H_3^+) = E(H_3^+) - \{E(H_3^+) + E(H_2)\} \quad (1)$$

여기서 아래첨자 *e*는 최적화된 평형상태의 분자구조에서 구한 해리 에너지값을 의미한다. 한편 SCI-에너지는 전자상관관계(electron correlation) 효과가 고려되지 않기 때문에 상대적으로 낮은 수준의 이론 계산 방법이며, 이를 보완하기 위하여 높은 수준의 계산 방법인 CI와 CC방법을 적용하였다. CI와 CC의 경우 single and double excitations term들만을 고려한 방법을 각각 CISD³⁸ 그리고 CCSD³⁹라고 부르며 특히 CCSD의 경우 triple excitation의 일부를 고려한 방법이 CCSD(T)이다. 따라서 가장 큰 basis function인 TZ2P-d에 CCSD(T) 방법을 적용한 것이 본 연구에서 가장 높은 수준의 계산방법이다. 일반적으로 CISD 보다 CCSD가 더 정확한 방법으로 알려져 있으며, CISD로 해리 에너지를 계산하는 경우 size consistency 문제가 발생한다. 한편 CCSD 또는 CCSD(T) 방법은 섭동 이론(perturbation theory)에 기초한 계산법으로 size consistency 문제가 발생하지 않는다.

한편 내부좌표(internal coordinate, R)에 대한 에너지 (E)의 2차 미분은 힘 상수(force constant, k)를 계산할 수 있게 하며 이로부터 진동 주파수를 계산할 수 있다. 본 연구에서는 지금까지 기술된 연구 방법을 사용하여 H_3^+ , H_3^+ , H_3^+ , H_3^+ , H_3^+ 그리고 H_{11}^+ 들의 가장 안정한 분자 구조, 해리 에너지(D_0), 진동주파수 등을 계산하였으며, 모든 계산은 workstation (IBM-RS6000)에서 PSI-2 프로그램⁴⁰으로 수행하였다.

결과 및 고찰

Geometry H_3^+ 는 H_{2n+1} ($n \geq 2$) cluster들의 핵심부분으로서 중심에 양 전하를 갖고 있는 정삼각형 구조를 가지

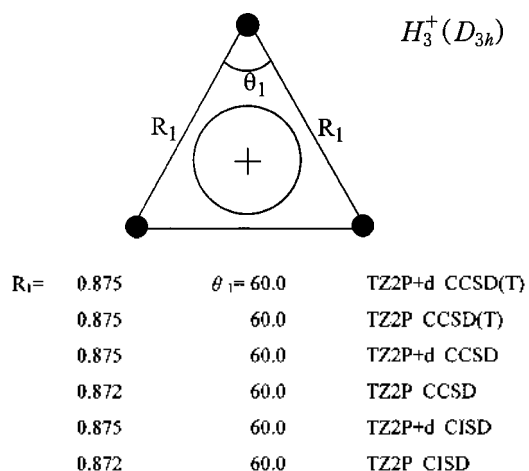


Fig. 1. Predicted geometries of H_3^+ at various levels of theory. Bond lengths are in angstrom(\AA) and bond angles are in degrees($^\circ$).

고 있으며 최적화 된 분자구조는 Fig. 1에 나타내었다. 수소-수소 결합길이는 TZ2P+d basis set에서 CISD, CCSD, CCSD(T) 등 방법에 상관없이 모두 같은 값(0.875 \AA)으로 예측되었는데 이는 상당히 큰 basis set에서는 CISD 수준에서 이미 전자상관관계 효과가 충분히 고려되었다는 의미로 해석할 수 있으며 Dykstra 등에 의한 full CI 결과(0.873 \AA)¹¹와 비교해도 크게 오차가 없음을 알 수 있다. 또한 H2의 실험값(0.742 \AA)¹²과 비교하여 보면 H3의 한 변의 길이가 0.13 \AA 정도 더

길게 나타나는데, 그 이유로는 H3가 3개의 원자에 2개의 전자(three-center two-electron bond)가 비 편제화된 형태로 존재하기 때문인 것으로 해석 할 수 있겠다. 한편 결합 각은 모든 수준에서 60 $^\circ$ 로 정삼각형을 이루고 있다.

H3의 가장 안정한 분자구조는 C_{2v} symmetry를 갖고 있으며 H3 삼각 평면의 한 점에서 약 1.27 \AA 떨어진 거리에 수직으로 H3가 약하게 결합된 구조로 예측되었다. 여러 수준에서 최적화된 분자구조는 Fig. 2에 나타내었으며, 이 가운데 가장 높은 이론은 TZ2P+d CCSD(T)에서 최적화된 구조이다. H3 Cluster에서 중앙에 위치한 H3는 이와 수직하게 결합되어 있는 H3의 영향으로 정삼각형을 이루지 못하고, R1값이 0.986 \AA 으로 R2인 0.811 \AA 보다 긴 이등변 삼각형의 모양을 가지고 있으며, 끼인각 θ_1 또한 48.5 $^\circ$ 로 정삼각형보다 작은 값을 나타내었다. 또한 H3와 H3간의 길이, R3는 1.272 \AA 으로 예측되었으며 R4값은 0.768 \AA 으로 예측되었다. 여기서 R1과 R2값은 전자상관관계효과보다 basis set에 의한 영향을 상대적으로 많이 받는 것으로 나타났는데 즉 d-함수가 포함될 경우 CCSD(T) 수준에서 R1값은 약 0.03 \AA 정도 길어지고, R2값은 0.09 \AA 정도 감소하는 것으로 나타났다. 이는 약한 결합을 갖고 있는 분자 시스템(weakly bound system)에 대한 분자구조 계산에서는 보다 넓은 영역의 전자분포가 고려된 basis function을 사용해야 함을 암시한다고 하겠다. 지금까지 계산된 가장 정확한 이론값인 (4s2p) basis set에서 full CI 계산결과

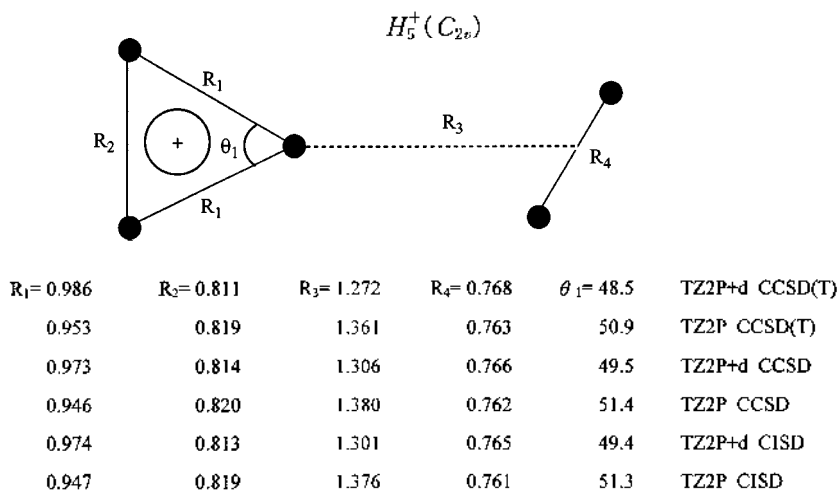
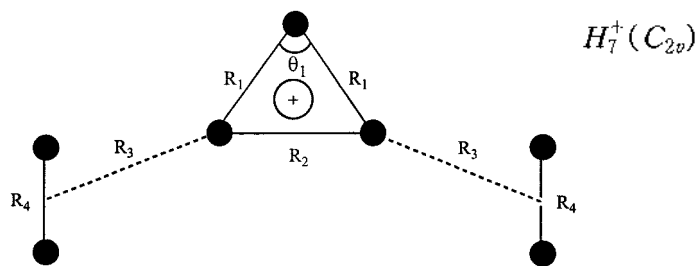


Fig. 2. Predicted geometries of H_5^+ at various levels of theory. Bond lengths are in angstrom(\AA) and bond angles are in degrees($^\circ$).



R_1	R_2	R_3	R_4	θ_1	Method
0.872	0.943	1.574	0.755	65.4	TZ2P+d CCSD(T)
0.870	0.937	1.589	0.754	65.0	TZ2P CCSD(T)
0.872	0.939	1.587	0.751	65.2	TZ2P+d CCSD
0.869	0.933	1.600	0.754	65.0	TZ2P CCSD
0.870	0.937	1.588	0.754	65.2	TZ2P+d CISD
0.868	0.932	1.600	0.754	65.0	TZ2P CISD

Fig. 3. Predicted geometries of H_7^+ at various levels of theory. Bond lengths are in angstrom(\AA) and bond angles are in degrees($^\circ$).

와 비교해 보면 R_1 값은 0.999\AA , R_2 는 0.810\AA , R_3 는 1.247\AA , R_4 는 0.771\AA , 그리고 θ_1 는 47.8° 로 R_3 경우는 0.025\AA 짧게 예측되었으며 그 외의 결합길이 및 각도는 본 연구결과와 잘 일치한다고 할 수 있다.²⁰ 한편 가장 최근의 이론값은 1997년 Chenette 등에 의한 $6-311G++$ basis set에서 CCSD(T) 계산결과와 비교하면 R_1 값은 1.000\AA , R_2 는 0.809\AA , R_3 는 1.303\AA , 그리고 R_4 는 0.770\AA 으로 본 연구결과 및 full-CI 결과와 비교적 잘 일치하지만 R_3 경우 0.031\AA 정도 길게 예측되었다.²²

H_7^+ 는 H_3^+ 의 다른 꼭지점에 H_2 가 하나 더 추가된 것으로 C_{2v} symmetry를 사용하여 여러 이론 수준에서 최적화된 분자구조를 Fig. 3에 나타내었다. 중심에 있는 H_1^+ 의 구조는 두 개의 H_2 가 약하게 결합되어 이등변삼각형을 이루며, 끼인각 θ_1 은 65.4° 로 정삼각형 보다 약간 벌어진 분자구조를 나타내었다. 여기서 H_2 와 H_1^+ 간의 거리, R_3 는 1.574\AA 으로 예측되었는데, 이는 H_2 의 1.272\AA 보다 상당히(0.3\AA 정도) 길어진 것으로 H_2 가 하나 더 추가됨에 따라 중심 H_1^+ 외의 인력이 분산된 것으로 예측된다. 한편 TZ2P에서는 H_1^+ 와 H_2 간의 거리 R_3 가 TZ2P+d에서 보다 약 0.015\AA 정도 더 길게 예측되어 H_1^+ 에서(0.03\AA) 보다는 d -함수의 영향이 상대적으로 적게 나타났다. 그러나 $R_1(0.872\text{\AA})$, $R_2(0.943\text{\AA})$, 그리고 $R_4(0.755\text{\AA})$ 에 대해서는 basis set이나 전자상관관계 효과가 0.1\AA 이내로 그렇게 크지 않은 것으로 예

측되었다. 1983년 Schaefer group의 계산결과와 비교해 보면 DZ/P CISD(C_{2v})에서, R_1 는 0.863\AA , R_2 는 0.928\AA , R_3 는 1.586\AA , 그리고 R_4 는 0.749\AA 으로 비록 상대적으로 낮은 수준의 계산이었으나 본 연구결과와는 비교적 잘 일치하는 결과를 보여 주었다.¹⁶ 1997년 결과와 비교하면 R_3 가 약 1.542\AA 로 본 연구결과 보다 0.032\AA 정도 짧게 예측되었다.²²

계속해서 H_7^+ 의 남은 꼭지점에 H_2 가 하나 더 결합하여 H_8^+ 를 형성할 수 있으며 여러 수준에서 최적화된 분자구조를 Fig. 4에 기술하였다. H_8^+ 는 H_7^+ 의 세 꼭지점에 모두 H_2 가 붙어 있기 때문에 중심 H_1^+ 는 다시 정삼각형 구조를 나타내지만, TZ2P+d CCSD(T)에서의 R_1 값이 0.890\AA 으로 예측되어 H_1^+ 만 있는 경우와 비교해서 약 0.015\AA 정도 길어지는 것을 볼 수 있다. 이는 역시 각 꼭지점에 약하게 결합되어 있는 H_2 의 영향이지만 상대적으로 그렇게 크지 않은 변화로서 결합력이 많이 약해져 있음을 의미한다. 한편 H_2 와 H_1^+ 간의 거리 R_3 는 1.677\AA 으로 H_7^+ 에서 보다 약 0.1\AA 정도 더 늘어난 값으로, 역시 약해진 결합력을 보여 준다. 그리고 H_1^+ 와 마찬가지로 d -함수의 영향으로 TZ2P+d에서의 R_3 값이 TZ2P에서 보다 약 0.08\AA 정도 감소하였다. 그러나 이러한 d -polarization 함수의 효과는 H_2 가 하나 있을 때(즉 H_3^+) 0.03\AA , 두 개 있을 때 (H_4^+) 0.15\AA , 그리고 세 개 있을 때 0.08\AA 으로 H_2 가 하나씩 추가될수

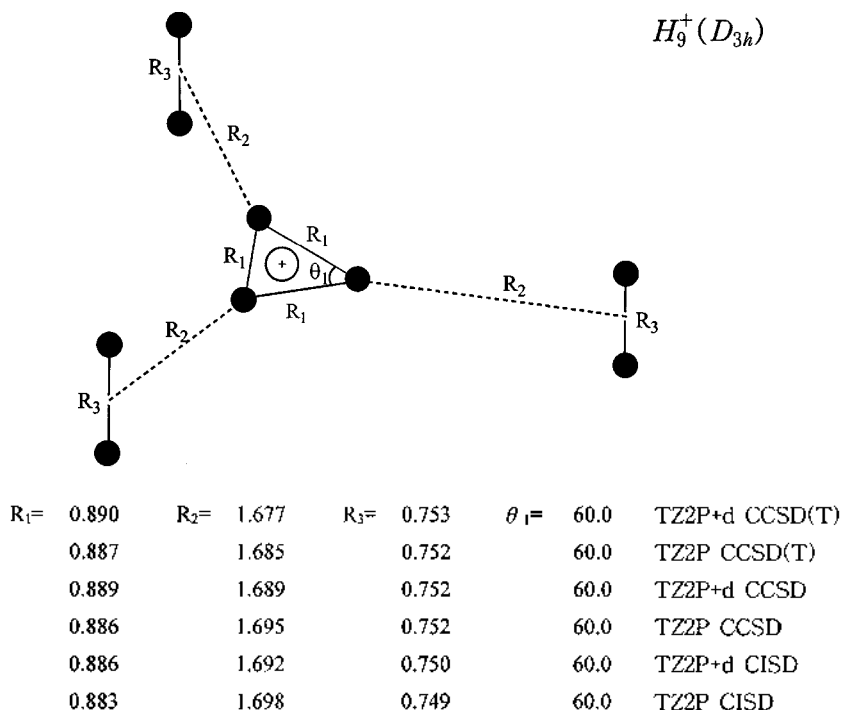


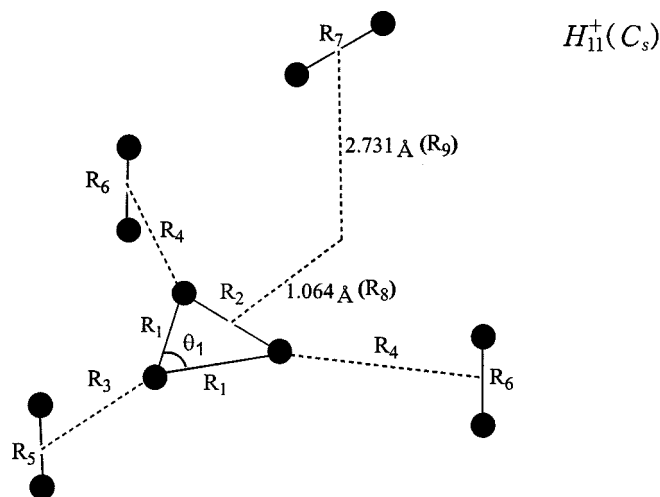
Fig. 4. Predicted geometries of H_9^+ at various levels of theory. Bond lengths are in angstrom(\AA) and bond angles are in degrees($^\circ$).

록 각각 절반 정도씩 감소하는 것으로 나타났다. 한편 $R_1(0.890\text{\AA})$ 과 $R_3(0.753\text{\AA})$ 는 basis set이나 전자상관관계 효과가 매우 작은(0.003\AA 이내) 것으로 예측되었다. 1983년의 계산값을 참고하면 DZP CISD에서 R_1 은 0.878\AA , R_2 는 1.700\AA , 그리고 R_3 는 0.746\AA 으로 예측하였으며,¹⁶ 1997년 CCSD(T) 결과와 비교하면 R_3 값이 1.647\AA 으로 역시 0.03\AA 정도 짧은 결과를 보여주었다.²²

H_{11}^+ 의 분자구조는 H_6 의 삼각평면 위에 하나의 H_2 가 떠있는 C_{3v} symmetry를 갖는 구조로서 자세한 계산 결과는 Fig. 5에 보였다. 여기서 d -함수에 대한 고려는 분자크기에 대한 제한 때문에 생략하여 가장 높은 수준의 계산은 TZ2P CCSD(T)이며 이는 지금까지 계산된 가장 높은 수준의 결과이다. 새로 첨가되는 H_2 에 의한 H_6 의 구조변화는 그리 크지 않으며 단지 H_6 의 반대 방향으로 붙어 있는 H_2 와의 거리 R 는 1.698\AA 으로 d -함수의 영향을 고려한다면 TZ2P+d CCSD(T)에서 1.690\AA 정도(H_6 에서 d -함수의 효과로 0.008\AA 짧아짐)로 예측할 수 있으며, 이는 H_6 와 비교하여 0.013\AA 정도 길어지는 변화를 나타내었다. H_6 와 새로 추가된 H_2 사이의 거리 R_6 과 R_9 는 각각 1.064\AA , 2.731\AA 이며 삼

각평면 위쪽방향으로 상당히 멀리 떨어져 있는 구조를 보여 주어 매우 약한 결합을 가질 것으로 예측된다. 또한 양쪽 H_6 평면꼭지점에 연결된 H_2 들은 새로 추가된 H_2 의 영향으로 약간 가라앉은 형태를 보였다. 본 연구에서의 계산은 지금까지 보고된 이론 계산 가운데 가장 높은 수준의 계산이었으며, 1978년 Yamabe에 의한 4-31G-p HF 계산 결과와 비교해 보면 R_6 , R_9 가 각각 1.9502\AA , 1.9506\AA 으로 계산되었고, H_6 와 H_2 간의 거리 R_6 과 R_9 는 각각 약 1.012\AA , 2.973\AA 으로 상대적으로 큰 차이를 보이고 있다.²⁷ 한편 최근 계산결과와 비교하면 R_6 , R_9 값이 CISD에서 1.673\AA , 1.656\AA 그리고 $B_3(H)$ 에서 1.654\AA , 1.630\AA 으로 비교적 잘 일치하는 결과를 보여 주었다.²² 그러나 그들의 DFT 계산에서는 추가되는 H_2 가 삼각평면에 거의 바로 위(H_6 평면과 새로 추가된 H_2 사이의 각도가 91.7°)에 위치하는 것으로 예측된 반면 본 연구에서는 1.064\AA 정도 떨어진 위치에서 위쪽으로 붙어 있는 것으로 예측되었다.

H_{13}^+ 는 H_{11}^+ 의 삼각평면 아래쪽으로 새로운 H_2 가 추가된 C_{3v} symmetry를 갖는 구조로 여러 수준에서 계산된 결과를 Fig. 6에 나타내었다. 이 구조에서 특징적인



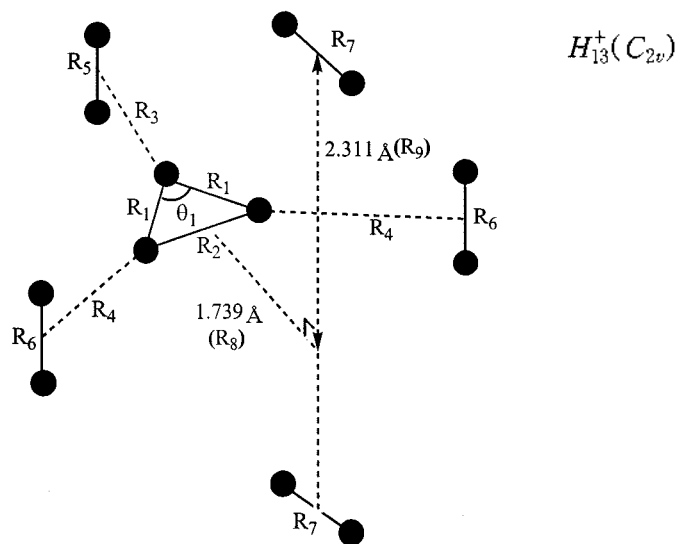
$R_1=0.884$	$R_2=0.888$	$R_3=1.698$	$R_4=1.684$	$R_5=0.752$	$R_6=0.752$	$R_7=0.745$	$\theta_1=60.3$	TZ2P CCSD(T)
0.890	0.895	1.678	1.641	0.753	0.753	0.746	60.4	DZP CCSD(T)
0.883	0.886	1.722	1.661	0.751	0.751	0.745	60.3	TZ2P CCSD
0.889	0.893	1.686	1.650	0.753	0.753	0.746	60.3	DZP CCSD
0.880	0.883	1.727	1.666	0.748	0.758	0.742	60.3	TZ2P CISD
0.886	0.890	1.691	1.655	0.750	0.750	0.743	60.3	DZP CISD

Fig. 5. Predicted geometries of H_{11}^+ at various levels of theory. Bond lengths are in angstrom(\AA) and bond angles are in degrees($^\circ$).

것은 외곽에 결합된 두 개의 H_2 는 H_2^+ 의 전자구름에 의한 영향으로 삼각평면과 평행하지 않고 약간 기울어진 형태를 보였다. 대체적으로 H_2^+ 와 H_2 내부의 결합길이 및 결합각은 H_{11}^+ 와 크게 다르지 않는 것으로 나타났으나, H_2 와 H_2^+ 사이의 약한 결합에 대한 결합길이는 R_3 , R_7 가 각각 1.706 \AA , 1.684 \AA 으로 H_{11}^+ 보다 약 0.1 \AA 정도 길어진 것으로 예측되었으며, 추가된 H_2 까지의 거리 R_8 과 R_9 는 각각 1.739 \AA , 2.311 \AA 으로 예측되어 평면에서는 더 멀리 떨어진 거리에서 그리고 위, 아래로가는 약간 짧아진 결합길이를 보여 주었다. 지금까지 유일한 이론 값인 1997년 Chemette 등에 의한 계산 결과에서는 R_3 과 R_7 값이 1.670 \AA , 1.630 \AA 으로서 H_2 과 H_2^+ 에서와 같이 본 연구결과 보다 약간 짧은 결합길이를 나타내었다. 한편 이들의 보고서에는 R_8 과 R_9 에 대한 언급은 나타나 있지 않았다.²²

Frequencies. 진동 주파수는: 최적화된 분자가 true minimum인지 또는 전이 상태(transition state)인지를 확인하는 데 필요하며, 또한 이론 해리 에너지(D_0)값을 실

험 측정값인 D_0 (Dissociation energy)와 직접 비교하기 위하여 필요한 ZPVE 보정을 위해서도 필수적이라 하겠다. 진동 주파수들은 에너지를 내부 좌표(internal coordinate)에 대하여 2차 미분하여 구할 수 있으며, 모두 양의 값을 가지면 안정한 구조(minimum structure)를 의미한다. H_{2n-1}^+ clusters는 $N-2n+1$ 개의 원자로 된 비 선형 분자이므로 $3N-6$ 개의 독립적인 진동 방식을 갖는다. 이것을 적용하면 각 진동방식의 개수가 원자의 수가 3개인 H_3^+ 은 3개, H_4^+ 은 9개, H_5^+ 은 15개이며 H_6^+ 은 21개이고 H_{11}^+ 은 27개, H_{13}^+ 은 32개이다. 이들 mode 중에 허수가 1개이면 전이상태이며, 2개 이상이면 실제로 존재하지 않는 상태(ghost state). 즉 실험으로 확인할 수 없는 상태를 말한다. 본 연구에서는 SCI에서 내부 좌표(internal coordinate)에 대한 에너지의 2차 미분을 유도된 식으로부터 계산하였으며,³⁷ 이 SCF 진동주파수는: 조화진동 주파수로서 비 조화성(anharmonicity) 등의 이유로 실험값 보다 일반적으로 약 10%정도 높은 것으로 알려져 있다.⁴³ Table 1에 $H_{2n-1}^+(n=1-6)$ 의 진동



$R_1 = 0.881$	$R_2 = 0.887$	$R_3 = 1.706$	$R_4 = 1.684$	$R_5 = 0.751$	$R_6 = 0.752$	$R_7 = 0.745$	$\theta_1 = 60.6$	TZ2P CCSD(T)
0.887	0.897	1.686	1.643	0.753	0.753	0.746	60.7	DZP CCSD(T)
0.880	0.887	1.714	1.696	0.751	0.751	0.745	60.5	TZ2P CCSD
0.887	0.897	1.693	1.653	0.753	0.753	0.746	60.7	DZP CCSD
0.876	0.883	1.705	1.720	0.747	0.747	0.741	60.5	TZ2P CISD
0.883	0.891	1.700	1.662	0.749	0.750	0.743	60.6	DZP CISD

Fig. 6. Predicted geometries of H_{13}^+ at various levels of theory. Bond lengths are in angstrom(\AA) and bond angles are in degrees($^\circ$).

주파수를 TZ2P(d) SCF 수준에서 계산하여 wave number (cm^{-1}) 단위로 나타내었으며, 모두 양의 값을 가짐으로 local minimum 구조임을 알 수 있다.

H_3^+ 에 대한 진동 주파수는 stretching mode가 3511 cm^{-1} , 그리고 bending mode는 2861 cm^{-1} 로 예측되었으며, scaling factor로 0.9를 적용하면, 3160 cm^{-1} , 2575 cm^{-1} 로서 1987년 Majewski의 stretching mode에 대한 실험값¹⁴ 3175 cm^{-1} , 그리고 1983년 Oka의 bending mode에 대한 실험치¹⁵ 2521 cm^{-1} 과 비교적 잘 일치함을 보였다. H_3^+ 에 대한 진동 주파수에서 ω_3 은 H_3^+ 에 약하게 결합되어 있는 H_2 의 stretching mode로 해석된다. 이에 관한 1988년 Okumura의 실험 값은 3910 cm^{-1} 으로, 본 연구의 4387 cm^{-1} 에 scaling factor 0.9를 적용하면 거의 일치함을 알 수 있다.²¹ 또한 ω_2 , ω_1 는 H_3^+ ring에 대한 stretching과 bending mode로 해석할 수 있겠는데, ω_3 은 H_3^+ 의 3511 cm^{-1} 로부터 3605 cm^{-1} 로 약간 증가하였으며, H_3^+ 의 축퇴(degenerate)되어 있던 bending mode는 2580 cm^{-1} , 2461 cm^{-1} 로 분리가 일어나며 약간

감소되는 것을 볼 수 있다. 이는 H_3^+ 에서 H_2 가 H_3^+ 삼각 평면에 결합될 때 삼각형의 한 변이 짧아지고 두 변은 길어지는 분자구조의 변화와 일치하는 결과이다(Fig. 1 참조). 한편 ω_2 , ω_1 은 H_3^+ 에 약하게 결합되어 있는 H_2 에 의해 생기는 다섯 개의 mode로서 H_2 와 H_3^+ 의 연결된 부분에서 대칭 그리고 비대칭 stretching mode와 H_2 에 의한 wagging, rocking 그리고 twisting mode들로 해석할 수 있겠다.

H_3^+ 는 H_3^+ 에 결합된 두개의 H_2 의 stretching이 4447 cm^{-1} , 4443 cm^{-1} 에서 나타났으며, H_3^+ 에서 각 분자들간의 stretching 및 bending이 ω_3 , ω_2 까지 3446 , 2712 , 2564 cm^{-1} 정도로 예측되었다. 밑으로 ω_2 부터 1000 cm^{-1} 이하의 값들은 H_2 와 H_3^+ 간의 wagging, rocking, 그리고 twisting mode 등으로 설명할 수 있겠다. 1988년 Okumura의 실험 값은 ν_2 이 3980 cm^{-1} 으로 역시 비 조화성(anharmonicity) 등을 고려한 scaling factor 0.9를 적용하면 잘 일치하는 결과이다.²⁴ H_3^+ 은 H_3^+ 에 H_2 가 3개 결합되어 있기 때문에 ω_1 - ω_3 까지의 값들이 4472 , 4467 ,

Table 1. Vibrational frequencies of $H_{2n-1}(n-1-6)$ at the TZ2P+d SCF level of theory

	H_3^+	H_4^+	H^-	H_5^-	H_6^-	H_7^-
ω_1	3511	4387	4447	4472	4551	4548
ω_2	2861	3605	4443	4467	4477	4547
ω_3	2861	2580	3446	4467	4472	4492
ω_4		2461	2712	3400	4471	4487
ω_5		937	2564	2681	3421	4471
ω_6		721	822	2681	2709	3456
ω_7		596	759	753	2690	2759
ω_8		480	647	753	734	2694
ω_9		170	613	696	726	729
ω_{10}			488	631	691	685
ω_{11}			455	596	619	666
ω_{12}			385	596	577	575
ω_{13}			141	402	557	571
ω_{14}			112	402	416	520
ω_{15}			92	365	384	437
ω_{16}				160	372	417
ω_{17}				103	356	395
ω_{18}				103	196	329
ω_{19}				91	164	284
ω_{20}				91	156	199
ω_{21}				69	116	187
ω_{22}					113	169
ω_{23}					111	160
ω_{24}					101	150
ω_{25}					86	146
ω_{26}					73	142
ω_{27}					38	121
ω_{28}						109
ω_{29}						100
ω_{30}						94
ω_{31}						60
ω_{32}						42
ω_{33}						41

4467 cm^{-1} 등이며, H_7^- 에서 각 분자들간의 stretching 및 bending이 ω_1 - ω_8 까지 3400, 2681, 2681 cm^{-1} 로 예측되었다. 1988년 Okumura의 H_5^- 의 ν_1 - ν_5 에 대한 실험값은 4020 cm^{-1} 으로 역시 scaling factor 0.9를 적용하면 잘 일치하는 결과를 보여 주었다.²¹ 그 외의 약한 결합을 하는 H_7^- 와 H_3^+ 간의 진동 주파수들은 ω_9 - ω_{33} 로서 1000 cm^{-1} 이하의 값들로 계산되었다.

H_{11}^- 의 진동 주파수들은 H_3^+ 에 H_2 4개가 붙어 있는데 그 가운데 3개는 H_3^+ 과 유사하게 나타났고, 새로 추가된 H_2 에 대한 ω_1 이 4551 cm^{-1} 의 값으로 예측되었다. 이

는 자유 H_2 분자의 진동 주파수(4585 cm^{-1})에 근접한 값으로 H_3^+ 에 붙어 있는 H_2 에 비해 훨씬 더 약하게 결합되어 있음을 의미한다. ω_8 - ω_{33} 은 H_3^+ 에 대한 값들로 3421, 2709, 2690 cm^{-1} 이다. H_3^+ 에서도 H_2 에 3개의 H_2 가 binding 되어 있고 그 들의 진동 주파수들이 4492, 4487, 4471 cm^{-1} 에서, 그리고 외곽에 위 아래로 2개의 H_2 가 binding 되어 있음으로 인해 4548, 4547 cm^{-1} 에 전체 5개의 H_2 의 stretching에 해당하는 피크(peak)가 존재하고 3개의 H_2 에 해당하는 peak 그리고 25개의 1000 cm^{-1} 이하 피크들이 존재하게 된다.

Dissociation Energies. Table 2에 각 cluster들의 영점 진동 에너지(ZPVE)를 나열하였으며, $\Delta(ZPVE)$ 는 다음과 같이 계산하여 kcal/mol로 나타내었다.

$$\Delta(ZPVE) = ZPVE(H_{2n-1}^+) - \{ZPVE(H_{2n-2}^+) + ZPVE(H_2)\}$$

ZPVE는 계산된 해리 에너지(D_e)를 실험치(D_0)와 비교하기 위하여 고려되었는데, 본 연구에서는 SCF 수준에서 조화진동에너지를 계산한 후 0.9의 scaling factor를 사용하여 비 조화성(anharmonicity) 등을 보완하여 $\Delta(ZPVE)$ *로 나타내었다. 한편 $H_{2n-1}^+(2 \leq n \leq 6)$ complex들에 대한 해리 에너지(D_e)는 각각의 최적화된 분자 구조에서의 에너지 차로부터 계산하였다. 즉, H_3^+ 가 H_2 와 H_2 로 해리 되는 경우 $D_e(H_3^+) = E(H_2) + E(H_2) - E(H_3^+)$ 로 구할 수 있다. 이 경우 CISD 방법은 전자상관관계 효과는 고려되지만, size consistency 문제가 있어서 정량적인 정확성이 떨어진다. 그러나 coupled cluster(CC) 방법은 이론적으로 size consistency 문제가 발생하지 않으므로 가장 정확한 방법이라고 할 수 있겠다. 따라서 가장 높은 수준의 계산은 H_3^+ 까지는 TZ2P+d CCSD(T)이며 H_{11}^- 와 H_{13}^+ 에 대해서는 TZ2P CCSD(T) 수준이다. 여러 이론 수준에서 계산된 해리 에너지 값(D_e)을 ZPVE 교정을 포함한 D_0 값과 함께 Table 3에 나타내었으며, 지금까지의 이론 및 실험결과와 비교하였다.

H_3^+ 의 해리 에너지는 1970년부터 최근까지 이론 및 실험값이 약 5-10 kcal/mol사이에서 많은 논란을 불러왔다.^{9,22} 비교적 최근의 실험결과를 살펴보면 1983년에 Blford 등에 의하여 5.8±1.2 kcal/mol,¹⁷ 그리고 비슷한 시기에 Beuhler 등에 의하여 6.6±0.3 kcal/mol,¹⁸ 그리고 1987년 Hiraoka 등에 의하여 6.9±0.3 kcal/mol로 발표되었다.¹⁹ 한편 신뢰할만한 이론값으로는 1987년에는 Schaefer 등에 의한 full CI 계산으로 5.45 kcal/mol을

Table 2. Zero-point vibrational energies(ZPVEs) in kcal mol for the hydrogen clusters, H_{2n-1} ($n=1-6$) at the DZP, TZ2P, TZ2P+d SCF levels of theory

	DZP SCF			TZ2P SCF			TZ2P+d SCF		
	ZPVE	Δ (ZPVE)	Δ (ZPVE)*	ZPVE	Δ (ZPVE)	Δ (ZPVE)*	ZPVE	Δ (ZPVE)	Δ (ZPVE)*
H_2	6.64			6.56			6.56		
H_3^-	13.30			13.26			13.20		
H_5^-	23.05	3.12	2.77	22.88	3.05	2.75	22.78	3.03	2.75
H_7^-	31.96	2.28	2.03	31.73	2.29	2.06	31.63	2.29	2.09
H_9^-	40.34	1.74	1.55	40.09	1.80	1.62	40.00	1.81	1.65
H_{11}^-	48.12	1.15	1.02	47.79	1.14	1.02	47.72	1.16	1.06
H_{13}^-	55.75	1.00	0.89	55.43	1.08	0.97	55.45	1.17	1.07

Δ (ZPVE): obtained from $ZPVE(H_{2n-1}) - \{ZPVE(H_{2n-1}) + ZPVE(H_2)\}$.

Δ (ZPVE)*: applied scaling factor of 0.90.

Table 3. Dissociation energies (in kcal mol) D_e and D_0 of H_{2n+1}^+ ($n=1-6$) at various levels of theory

	H_3^+		H_5^+		H_7^+		H_{11}^+		H_{13}^+	
	D_e	(D_0)	D_e	(D_0)	D_e	(D_0)	D_e	(D_0)	D_e	(D_0)
DZP SCF	5.56	(2.75)	3.65	(1.60)	3.11	(1.54)	0.96	(-0.08)	0.91	(0.01)
TZ2P SCF	5.61	(2.83)	3.85	(1.77)	3.26	(1.64)	1.14	(0.11)	1.07	(0.11)
TZ2P+d SCF	5.67	(2.95)	3.87	(1.81)	3.30	(1.67)	1.18	(0.13)	1.13	(0.07)
DZP CCSD	7.76	(4.96)	4.07	(2.02)	3.55	(1.99)	1.15	(0.12)	1.10	(0.20)
TZ2P CCSD	7.64	(4.90)	4.72	(2.66)	4.06	(2.54)	1.62	(0.60)	1.58	(0.61)
TZ2P+d CCSD	8.09	(5.37)	4.70	(2.64)	4.16	(2.53)				
DZP CCSD(T)	8.03	(5.23)	4.11	(2.06)	3.60	(2.04)	1.18	(0.15)	1.12	(0.22)
TZ2P CCSD(T)	7.91	(5.17)	4.82	(2.76)	4.16	(2.54)	1.69	(0.67)	1.65	(0.68)
TZ2P+d CCSD(T)	8.44	(5.71)	4.79	(2.72)	4.27	(2.64)				
Previous Theories	7.94 ^a 8.34 ^b	(5.26) ^a (5.45) ^b	3.72 ^a	(0.13) ^a	3.37 ^a	(1.53) ^a	$D_e(H_{11}^+) + D_e(H_{13}^+) - 2.08a$			
Experiments	6.9-0.3 ^c 6.6-0.3 ^d 5.8-1.2 ^e		3.3±0.2 ^c 3.1-0.1 ^d		3.2±0.2 ^c		1.72-0.1 ^c		1.64±0.1 ^c	

a: reference 22; 6-311G+ · CCSD(T). * $H_{13}^+ + H_9^+ + 2H_2$

b: reference 20; Estimated (6s3p) full CI

c: reference 19

d: reference 18

e: reference 17

제안하였고,²⁰ 1997년 Chemette 등에 의하여 6-311G+ CCSD(T) 수준에서 5.26 kcal/mol을 발표하였다.²² 본 연구에서 TZ2P+d CCSD(T) 수준에서 5.71 kcal/mol로 예측되었는데 이는 Elford 등에 의한 실험값과 매우 잘 일치하는 결과를 보여 주었다.

H_3^+ 와 H_5^+ 는 H_2 삼각평면의 남아 있는 꼭지점에 H_3 가 하나씩 약하게 결합되는 구조를 갖고 있으며 상대적으로 H_2 보다 안정성이 떨어진다고 하겠다. H_7^+ 와 H_9^+ 의 해리 에너지(D_0)는 TZ2P+d CCSD(T)에서 각각 2.72

kcal/mol과 2.64 kcal/mol로 거의 비슷한 안정성을 가지며 H_3^+ 와 비교하여 거의 절반정도로 감소하는 경향을 나타내었다. H_7^+ 에 대한 최근 이론연구 결과로서는 1997년 Chemette 등에 의하여 D_e 값이 3.72 kcal/mol (15.55 kJ/mol) 그리고 D_0 값이 0.13 kcal/mol (0.54 kJ/mol)로 발표되었으나,²² 이는 ZPVE 보정이 잘못되었거나 어떤 실수가 있었던 것으로 보인다. 또한 지금까지 실험값으로는 1983년 Elford 등에 의한 3.1-0.1 kcal/mol¹⁷ 그리고 1987년 Hiraoka 등¹⁹에 의한 3.3±0.2 kcal/mol

로 본 연구결과와 비교적 잘 일치한다고 하겠다. H_5^+ 에 대해서는 1997년 Chermette 등의 이론계산으로 1.53 kcal/mol로 예측되었으며,²³ 실험값으로는 1987년 Hiraoka 등¹⁹에 의한 3.2-0.2 kcal/mol 이 유일하게 발표되었다. 본 연구결과는 H_5^+ 와 H_6^+ 의 상대안정성으로 볼 때 실험값과 매우 유사한 결과 및 경향을 나타내었다.

상대적으로 연구 역사가 짧은 H_{11}^+ 과 H_{13}^+ 는 아직 신뢰할 만한 이론 결과가 발표되지 않은 상태이며 본 연구가 가장 높은 수준의 이론계산으로서 TZ2P CCSD(T) 수준에서 D_0 는 1.69, 1.65 kcal/mol 그리고 D_e 는 0.67, 0.68 kcal/mol로 거의 비슷한 안정성을 갖는 것으로 예측되었다. 지금까지 발표된 이론 계산으로는 1992년 Parizon 등에 의하여 TZP CISD 수준에서 D_e 값이 0.96, 0.89 kcal/mol로 발표하였으나 size consistency 문제 때문에 신뢰도가 떨어지며,²¹ 1997년 Chermette 등에 의하여 높은 수준, 즉 6-311G+- CCSD(T)에서 계산은 하였으나 H_{11}^+ 에 대한 계산은 생략되어 H_{11}^+ 와 H_{13}^+ 의 해리 에너지(D_0)의 합으로 2.08 kcal/mol을 발표하였다.²² 한편 유일한 실험결과로서 1987년 Hiraoka 등이 H_{11}^+ 에 대하여 1.72±0.1 kcal/mol, 그리고 H_{13}^+ 에 대해서는 1.64±0.1 kcal/mol을 발표하였다.¹⁹ 본 연구결과는 실험값에 비하여 D_0 값이 약 1 kcal/mol 정도 크게 예측되었는데 이는 α 함수 효과 및 basis set superposition error (BSSE)의 고려 등으로 개선될 수 있을 것으로 사료된다.

결 론

H_{2n-1} series(n-1-6)에 대하여 높은 수준에서 분자 구조, 진동 주파수, 그리고 해리 에너지 등을 계산하였다. 분자구조는 H_5^+ 까지는 TZ2P(d) CCSD(T) 수준에서 그리고 H_{11}^+ 과 H_{13}^+ 에 대해서는 TZ2P CCSD(T) 수준까지 최적화하였다. 지금까지의 이론 및 실험에 의한 보고와 같이 H_5^+ 까지는 H_5^+ 의 삼각 꼭지점에 H_2 가 수직으로 결합되어 있으며, H_{11}^+ 과 H_{13}^+ 에서는 H_2 가 삼각평면의 위, 아래에 보다 약하게 결합되어 있는 구조를 보여 주었다. 그러나 Okumura 등²³이나, Paul 등²⁶이 예측한 대로 삼각평면의 바로 위, 아래에 H_2 가 결합되어 있는 것이 아니라, 삼각형의 변 쪽에서 약 1.064Å (H_{11}^+), 1.739Å (H_{13}^+) 정도 떨어진 위치에서 위, 아래로 약 2.3-2.7Å 떨어진 구조로 예측되었다. 물론 이들의 결합력이 매우 약하기 때문에 상온에서 H_2 가 거의 자유롭게 회전운동을 할 것으로 생각되며, 따라서 실험으로 이

들의 위치를 정확히 관찰하는 것은 쉽지 않을 것으로 예측된다. 한편 진동 주파수는 여러 basis set에서 SCF 방법으로 계산하였으며, 본 연구에서 최적화된 모든 분자구조들이 local minimum 구조임을 확인하였다. 또한 실험에 의하여 관찰된 fundamental frequency와 비교적 잘 일치하는 이론값을 얻었으며, 이 값들에 scaling factor 0.9를 적용한 ZPVE를 고려하여 해리 에너지(D_0)를 계산하였다. $H_{2n-1}(n-1-6)$ 에 대한 해리 에너지(D_0)는 전반적으로 지금까지의 이론 및 실험값과 잘 일치하는 결과를 얻었다. H_5^+ 와 H_6^+ 는 서로 거의 비슷한 안정성을 가지고, 해리 에너지(D_0)는 H_5^+ 와 비교하여 약 절반정도로 감소하는 경향을 나타내었다. H_{11}^+ 와 H_{13}^+ 또한 서로 비슷한 안정성을 가지며, 그 해리 에너지가 H_5^+ 와 H_6^+ 과 비교하여 절반 이상 감소하는 경향을 나타내었다. 이는 H_5^+ 에 추가로 결합되는 H_2 들의 약한 결합의 정도를 나타내는 것으로 분자구조에서 예측된 것과 그 경향성이 일치되는 결과를 보여준다.

본 연구는 2000년도 한남대학교 교내 학술연구비 지원에 의하여 수행되었으며 이에 감사를 드립니다.

인 용 문 헌

1. Spirko, V.; Kraemer, W. P. *J. Mol. Spectrosc.* **1993**, *159*, 521.
2. Krasovskii, V. I. *Sov. Astron.* **1958**, *2*, 775.
3. Thompson, J. J. *Philos. Mag.* **1912**, *24*, 209.
4. Drossart, P. *et al. Nature.* **1989**, *340*, 539.
5. Miller, S.; Tennyson, J.; Lepp, S.; Dalgarno, A. *Nature.* **1992**, *355*, 420.
6. Clampitt, R.; Towland, J. *Nature (London)* **1969**, *223*, 815.
7. Van Deusen, A.; Reuss, J. *Int. J. Mass. Spectrom. Ion Phys.* **1973**, *11*, 483.
8. Dawson, P. H.; Tickner, A. W. *J. Chem. Phys.* **1962**, *37*, 672.
9. Poshusta, R. D.; Haugen, J. A.; Zetik, D. E. *J. Chem. Phys.* **1969**, *51*, 3343.
10. Easterfield, J.; Linnett, J. W. *Chem. Commun.* **1970**, *64*.
11. Arifov, U. A.; Pozharov, S. L.; Chernov, I. G. and Mukhamediev, Z. A. *High Energy Chem. (USSR)* **1971**, *5*, 69.
12. Bennett, S. L.; Field, F. H. *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, *94*, 8669.
13. Ellford, M. T.; Milloy, H. B. *Aust. J. Phys.* **1975**, *62*, 2267.
14. Hiraoka, K.; Kebarle, P. *J. Chem. Phys.* **1975**, *27*, 795.

15. Johnsen, R.; Huang, C.; Biondi, M. A. *J. Chem. Phys.* **1976**, *65*, 1539.
16. Yamaguchi, Y.; Gaw, J. F.; Schaefer, H. F. *J. Chem. Phys.* **1983**, *78*(6), 15.
17. Elford, M. T. *J. Chem. Phys.* **1983**, *79*, 5951.
18. Beuhler, R. J.; Ehrenson, S.; Friedman, I. *J. Chem. Phys.* **1983**, *79*, 5982; Beuhler, R. J.; Friedman, I., *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **1984**, *88*, 265.
19. Hiraoka, K. *J. Chem. Phys.* **1987**, *87*, 4048.
20. Yamaguchi, Y.; Gaw, J. F.; Remington, R. B.; Schaefer, H. F. *J. Chem. Phys.* **1987**, *86*, 5072.
21. Farizon, M.; Chermette, H.; Farizon-Mazuy, B. *J. Chem. Phys.* **1992**, *96*, 1325.
22. Chermette, H.; Razafinjanahary, H.; Carrion, J., *J. Chem. Phys.* **1997**, *107*, 10643.
23. Okumura, M.; Yeh, L. I.; Lee, Y. T. *J. Chem. Phys.* **1985**, *83*(7), 3705.
24. Okumura, M.; Yeh, L. I.; Lee, Y. T. *J. Chem. Phys.* **1988**, *88*(1).
25. Bae, Young K. *Chem. Phys. Lett.* **1991**, *180*.
26. Harrison, S. W.; Massa, L. J.; Solomon, P. *Nature (London) Phys. Sci.* **1973**, *245*, 31.
27. Yamabe, S.; Hirao, K.; Kitaura, K. *Chem. Phys. Lett.* **1978**, *56*, 546.
28. Huber, H. *Chem. Phys. Lett.* **1980**, *70*, 353.
29. Boothroyd, Arnold I.; Keogh, William J.; Matin, Peter G.; Peterson, Michael R.; *J. Chem. Phys.* **1991**, *95*(6).
30. Larsson, M.; Danared, H.; Mowat, J. R.; Sigray, P.; Sundström, G.; Broström, L.; Filevich, A.; Källberg, A.; Mannervik, S.; Rensfelt, K. G. and Datz, S. *J. Am. Phys. Soc.* **1993**, *70*, 430.
31. Jiao, Haijun.; Schleyer, Paul Ragué, N.; Mikhail; Glukhovtsev, *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 12299.
32. Aguado, Alfredo; Tablero, César and Paniagua, Miguel *J. Chem. Phys.* **1999**, *110*(16), 7789-7795.
33. Huzinaga, S. *J. Chem. Phys.* **1965**, *42*, 1293.
34. Dunning, T. H. *J. Chem. Phys.* **1970**, *53*, 2823.
35. Dunning, T. H. *J. Chem. Phys.* **1971**, *55*, 716.
36. Pulay, P. In *Modern Theoretical Chemistry*, Schaefer, H. F., Ed.; Plenum: New York, U. S. A., 1977; Vol. *J*, p 153.; Goddard, J. D.; Handy, N. C.; Schaefer, H. F. *J. Chem. Phys.* **1979**, *71*, 1525.
37. Saxe, P.; Yamaguchi, Y.; Schaefer, H. F. *J. Chem. Phys.* **1987**, *77*, 5647.
38. Brooks, B. R.; State, W. D.; Goddard, P.; Yamaguchi, Y.; Schaefer, H. F. *J. Chem. Phys.* **1980**, *72*, 4652.
39. Scheiner, A. C.; Seuseria, G. E.; Rice, J. E.; Lee, T. J.; Schaefer, H. F. *J. Chem. Phys.* **1987**, *87*, 5361.
40. Janssen, C. L.; Seidl, E. T.; Seuseria, G. E.; Hamilton, T. P.; Yamaguchi, Y.; Remington, R. B.; Xie, Y.; Vacek, G.; Sherrill, C. D.; Crawford, T. D.; Fernann, J. T.; Allen, W. D.; Brooks, B. R.; Fitzgerald, G. B.; Fox, D. J.; Gaw, J. F.; Handy, N. C.; Laidig, W. D.; Lee, T. J.; Pitzer, R. M.; Rice, J. E.; Saxe, P.; Scheiner, A. C. and Schaefer, H. F. *PSI 2.0.8*; PSITECH Inc.; Watkinssvills, GA, U.S.A., 1994.
41. Dykstra, C. E.; Gaylord, A. S.; Gwinn, W. D.; Swope, W. C. and Schaefer, H. F. *J. Chem. Phys.* **1978**, *68*, 3951.
42. Kolos, W.; Wolniewicz, L. *J. Chem. Phys.* **1968**, *49*, 404.; *J. Mol. Spectrosc.* **1975**, *54*, 303.
43. Yamaguchi, Y.; Scherfer, H. F. *J. Chem. Phys.* **1980**, *73*, 2310.
44. Majewski, W. A.; Marshall, m. D.; Mckellar, A. R. W.; Johns, J. W. C. and Watson, J. K. G. *J. Mol. Spectrosc.* **1987**, *122*, 341.
45. Oka, T. In *Molecular Ions: Spectroscopy, Structure, and Chemistry*; Miller, T. A.; Boudeybey, V. E.; North-Holland: Amsterdam, 1983.
46. Paul, W.; Schlemmer, S.; Lücke, B.; Gerlich, D. *Chem. Phys.* **1996**, *209*, 265.