

질소클러스터 이론예측

A Review of the Theoretical Prediction of Nitrogen Clusters

이 준 웅*
Lee, Jun-Wung

ABSTRACT

Polynitrogen molecules are of great interest as potential high energy-density materials, and hence such structures of various isomers of nitrogen clusters have been calculated using molecular modeling techniques by the researchers from various sectors of scientific institutions. In this article, the predicted meta-stable structures of these hypothetical molecules have been thoroughly reviewed.

1. 서 론

추진제나 고폭화약으로 대별되는 에너지물질들에 대한 끊임없는 성능개선 요구는 개발자들로 하여금 대략 세 가지 방향으로 연구를 이끌어 가도록 하고 있다. 그 첫 번째 방법은 현재 사용되고 있는 에너지 물질들의 성능을 크게 희생하지 않으면서 감도를 개선하여 안전도를 증가시키는 것이고, 두 번째는 더 강력한 에너지물질을 설계 합성하는 것이다. 에너지물질은의 $-NO_2$ 기가 주 에너지 발생원인데, 분자에 더 많은 $-NO_2$ 기를 첨가하거나 이들을 고리(Cycle)화하고 이 고리들을 중첩(Polycycling)시키는 방법이다. 따라서 바람직한 에너지물질의 구조는 분자 내에 더 많은 $-NO_2$ 기와 이 분자내의 탄소나 수소와 결합하여 에너지를 생성할 수 있는 독립적인 산소원자를 포함하는

구조이어야 한다. 에너지물질에 고리형태, 특히 다중 고리 형태가 요구되는 이유는 전자적인 배열의 특성상 이 물질이 분해할 때 소위 'ring strain'이 풀어지면서 에너지 생성에 보탬이 된다는 점이다. 이러한 요구 특성들에 맞는 분자들은 단위 질량 당 방출할 수 있는 에너지가 상대적으로 기존의 에너지물질들 보다 크기 때문에 일명 '고 에너지밀도 물질'(High Energy Density Materials, HEDM)이라고 부른다.

에너지물질을 찾는 세 번째 방향은 NO_2 기의 숫자를 늘리는 것과는 전혀 다른 새로운 개념에서 출발한다. 삼중결합으로 이루어진 질소분자($N \equiv N$)는 자연계에 존재하는 물질들 중 두 번째로 강력한 공유결합을 갖는다. 따라서 단일결합이나 이중결합으로만 이루어진 순수한 n 개의 질소원자로 이루어진 N_n 이 $(n/2)N_2$ 로 분해할 때 n 의 숫자가 커질수록 더 많은 에너지가 방출될 뿐만 아니라 분해 생성물이 질소분자 뿐이기 때문에 기존의 에너지 물질들이 분해할 때 생기는

* 한국과학기술정보연구원 전문연구위원

CO나 NO_x 등과 같은 환경 유해물질이 발생하지 않는 '깨끗한 폭발물'이 되는 것이다. 만일 이러한 질소 클러스터가 존재한다는 것이 이론적으로 확인되고, 합성에 성공하여 실용화된다면 그야말로 1500여 년의 화학 역사상 획기적인 사건이 될 것이다. 문제는 이러한 이상적인 고 에너지밀도의 질소클러스터가 구조적으로 존재 가능하고, 합성경로가 밝혀져서 합성이 가능한가 여부이다.

N≡N의 강력한 삼중결합이 고압 하에서 약해질 수도 있다는 가정 하에 여러 번의 실험이 시도되었고,^[1,2] 이와 병행해서 다중질소분자의 존재가능한 조건과 특성을 이론적으로 규명하려는 노력이 있었다.^[3-5] 그러나 이론적 계산과 실험이 서로 상충하는 결과를 보였는데, 계산에 의하면 질소의 폴리머 형태는 100GPa 이하에서 존재하는 것으로 예측되었으나 다이아몬드 앤빌 셀로 압축해 본 결과 180GPa 이상에서도 다른 물질로 전이되는 현상을 발견하지 못하였다. 또한 동적인 방법의 하나로 Shock Compression 하였을 때 30GPa 이상에서 변형(Anomaly)이 기록되기도 했지만, 이것은 질소원자의 농축된 상태로 해석되었다. 따라서 물리적인 방법에 의해 질소클러스터를 만드는 것 보다는 화학적인 방법, 즉 분자모델링을 이용하여 질소클러스터들의 존재 가능한 구조계산과 이들의 에너지 및 합성경로를 설계하고, 분광학적 특성을 계산하여 실험적으로 합성되었을 때 목표물질인지의 여부를 확인하는 것인데, 이 분야의 연구 역사가 짧기는 하지만 현재의 연구 성과들을 종합해 보면 상당히 희망적이라고 판단된다. 그 동안 알려진 질소클러스터로는 N₂ 외에 N₃⁻가 유일한 화합물이었다. 최초의 N₃⁻의 합성은 1800년대로 거슬러 올라가는 오래되고 잘 알려진 이온이다. 비록 1980년대부터 질소클러스터에 관한 이론적인 연구가 본격화되어 존재 가

능한 분자들의 구조가 속속 예측되고 있지만, 1998년 이전까지는 실제로 질소클러스터가 합성되지 못하다가 1999년 Christe가 N₅⁺ 양이온의 합성에 성공하였다. 이는 실로 N₃⁻가 합성된 이후 약 100여 년 만에 새로운 질소클러스터가 합성으로서 '세기적인 합성'이라는 찬사를 받았다.^[6]

질소클러스터와 관련된 연구 결과는 컴퓨터의 발전과 더불어 1970년대 중반부터 발표되기 시작했는데, 1990년대 초 Engelke가 6면체의 N₆이 강력한 HEDM 후보가 될 수 있다는 연구결과를 발표한 것이 기폭제가 되어 주로 N_{2n} → nN₂으로 분해되는 경우, 즉 짝수의 질소클러스터의 구조계산 연구가 주를 이루고 있었다. 여기에는 N₄, N₄⁺, N₆, N₈, N₁₀, N₁₂, N₂₈과, 최근에는 N₆₀의 구조가 제안되었다.^[7] 홀수 클러스터의 경우 전술한 N₅⁺ 이외에 N₅⁻, N₇⁺, N₇⁻, N₉, N₉⁺, N₉⁻, N₁₁, N₁₅⁻ 등 실로 다양한 클러스터들에 대한 구조계산 결과가 발표되었으며, 순수한 질소클러스터 이외의 CO, NO 및 산소클러스터 분자들의 구조 등이 보고되고 있다.^[8]

2. 분자모델링에 의한 구조예측

양자역학의 등장으로 물질의 본질을 좀 더 깊이 있게 이해할 수 있게 되었고, 양자역학과 컴퓨터가 결합하여 분자의 구조 등을 이론적으로 계산할 수 있는 소위 분자모델링이라는 새로운 학문이 태어나게 되었다. 분자모델링에는 *ab initio* 분자궤도 계산 방법, 반 실험적 방법(Semi-empirical Method)과 분자역학적 방법(Molecular Mechanics) 등 세 가지로 나뉜다. 이 세 가지 방법 중 일명 "제일 원칙"이라고도 불리는 *ab initio* 분자궤도방법이 실제 상황에 가장 적합한

수학적 접근방법을 제시하기 때문에 제일 정확하고 일관성이 있다. *ab initio* 라는 용어는 이 방법에 의한 계산이 오직 양자역학의 법칙과 입자의 질량, 전자의 전하, 빛의 속도나 프랑크의 상수 등과 같은 물리적인 상수들만을 사용하고, 어떠한 가정도 하지 않는다는 것을 의미한다.^[9] 양자역학은 원자내의 각 전자들의 파동함수를 풀어 분자궤도, 분자구조, 및 화학적 특성을 계산해 내는데, 실질적인 응용에는 한계점이 있다. 즉, 양자역학적으로 정확한 파동함수를 해석할 수 있는 분자는 수소분자 뿐이다. 이 문제는 분자 내의 각 전자의 특성을 ‘평균전자파동함수’로 해석할 수 있는 방법을 제시한 Hatree와 Fock의 노력으로 해결할 수 있었다. 현대의 모든 양자역학적 프로그램들은 평균전자파동함수를 이용하며, 이를 일명 Hatree-Fock 함수풀이라고 한다.^[10] Hatree-Fock함수는 하나의 전자에 대한 함수이므로 전자와 전자간의 상관관계를 정확히 설명하지 못하는 취약점이 있는데, 이 문제는 ‘섭동이론’(Perturbation Theory)을 이용하여 보정하고 있다.^[11] *ab initio* 계산에서는 소위 ‘basis set’을 정하게 되는데, 이것은 각 전자껍질에서 계산에 고려해야할 방정식들의 수준인데, 이 basis set이 간단하면 물론 계산도 간단해 지지만 정확도는 떨어진다. 여기에서 소개하는 질소클러스터들에 대한 계산은 거의 *ab initio* 방법과 반 실험적인 방법으로 계산하였고, 일부는 분자역학을 사용한 경우도 있다.

분자모델링 계산에서 사용되는 구체적인 방법, 즉 계산에 사용되는 이론의 레벨과 basis set의 선정 등은 연구자들에게 허용되는 시간과 가용한 전산 장비의 성능 등에 의해 결정된다. 분자모델링에 의한 분자의 구조계산 작업은 입체화학에서 정의하는 *point group*을 이용하여 단순화할 수 있는데, 정사면체의

N_4 는 T_d 대칭, 정사각형의 평면구조의 N_4 는 D_{2d} 대칭, 정 6면체의 큐베인(Cubane)은 O_h 대칭을 이용하여 쉽게 계산할 수 있다. 분자모델링 계산 및 분자의 대칭과 관련된 자세한 내용은 문헌을 참고하기 바란다.^[12,13]

3. 질소클러스터의 이론예측

분자모델링 방법을 이용해서 찾아야하는 새로운 HEDM은 다음 세 가지 요구조건을 만족해야 한다. 즉, i)화학적 반응을 통해 많은 에너지를 방출, ii)취급하는 동안에 안전성이 유지, iii)로켓이나 탄두의 중량을 감소시키기 위해서 가벼워야한다. 첫 번째 조건을 만족하기 위해서는 분자의 생성열이 커서 많은 에너지를 저장할 수 있어야하고, 두 번째 조건을 만족하기 위해서는 분해할 때의 활성화 에너지 장벽(Energy Barrier)이 큰 준 안정적인 물질이어야 한다. 이 두 조건은 서로 상충하는 특성들이기 때문에 동시에 만족하기가 쉽지가 않다.^[14] 이러한 요구조건을 물리화학적 용어로 표현을 한다면, “대단히 큰 발열반응을 하는 준 안정적인 특성을 지닌 가벼운 원소”로 이루어진 물질을 찾는 것이다. 화학에서 준 안정성은 일반적으로 어떤 분자가 열역학적으로 불안정한 상태이나, 그 형상을 상당기간 유지할 수 있는 경우 사용하는 용어이다. 인(P)이 발광할 때와 같이 전자적으로 여기된 상태의 분자가 선택법칙에 의해 낮은 에너지 준위로 변하지 못하고 여기된 상태를 계속 유지하는 경우가 준 안정적 물질의 한 예이다. 또 분자 내의 원자 배열로 인해 소위 기하학적 준안정상태가 되는 경우도 있다.^[15]

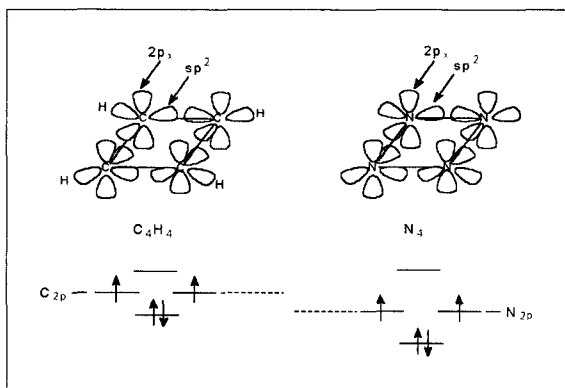
4. 질소클러스터

4.1 개요

질소분자의 삼중결합은 질소의 단일결합이나 이중결합에 비해 대단히 강력하기 때문에 여러 개의 질소로 이루어진 단일결합이나 이중결합의 질소클러스터가 존재한다면 N₂로 분해하려는 불안정성을 보일 것이다. 이것은 탄소-탄소 결합의 경우에서처럼 단일결합에서 이중결합으로, 그리고 삼중결합으로 변하면서 결합에너지가 점진적이고도 규칙적으로 증가하는 것과는 대조가 된다. 질소원자는 CH 그룹과 'Isoelectric'이기 때문에 탄화수소 분자와 전자적인

[표 1] 탄소와 질소의 결합에너지 비교

결합	결합에너지 KJ/mol
C-C	368
C=C	723
C≡C	962
N-N	159
N=N	414
N≡N	945



[그림 1] 4각 평면의 C₄H₄와 N₄의 전자적 대응

구조가 대응하는 질소 분자가 존재하리라는 예상을 할 수가 있다. 예를 들면 고리형태의 N₃⁺와 N₆는 각각 Cycloprophenyl⁺ 및 벤젠과 비슷한 방향족 특성을 갖는 반면, 아래 그림에서 보는바와 같이 N₄는 이와 대응하는 사이클로부타다이엔(Cyclobutadiene)과 같은 반방향족 특성을 보이리라는 예상을 할 수 있다.^[16]

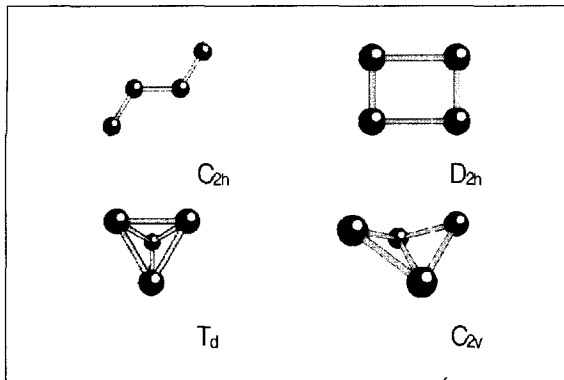
4.2 N_n

짝수의 질소클러스터의 존재가능성에 대한 이론적인 연구는 Engelke가 C₈H₈과 전자적으로 대응하는 옥타나이트로큐베인(Octanitrocubane)에 대한 연구가 기폭제가 되었다. 현재까지 연구된 짝수의 질소클러스터로는 N₄, N₆, N₈, N₁₀, N₂₈, 및 N₆₀ 등이 있는데, 전술한 대로 N₈에 대한 연구가 가장 많고 특히 최근 로렌스 리버모어의 Manaa가 풀러렌(Fullerene)과 전자적 구조가 대응되는 N₆₀의 존재가능성을 예측하는 *ab initio* 계산결과를 보고하여 비상한 관심을 끌고 있다.

4.2.1 N₄

N₄ 이성체들이 새로운 HEDM으로 주목받아 왔기 때문에 이에 대한 이론적 연구가 보고되고 있다. 이들에 대한 최초의 합성가능성은 1969년 Schustorovich와,^[17] 1996년에 Wright에 의해 발표되었으며,^[18] 그 이후에도 여러 화학자들에 의해 합성이 시도되었으나 성공하지는 못하고 있다. 다만 2003년에 Cacace 등은 N₂에 전자를 충돌 시켜 N₄⁺를 만든 다음 이를 중화제이온화 방법으로 얻은 N₄를 1 μsec 이상 관찰하였다고 보고하였다.^[19] Glukhovtsev는 C₂ 대칭의 선형 구조가 다른 구조에 비해 안정하다는 계산을 하였지만 에너지가 높은 T_d 구조가 더 주목을 받고 있다.^[20]

1990년 Francel과 Chesick은 4면체인 N₄의 바닥상태 에너지와 N₄ → 2N₂의 분해반응의 생성열을 찾기



[그림 2] N₄ 이성체들의 입체 구조

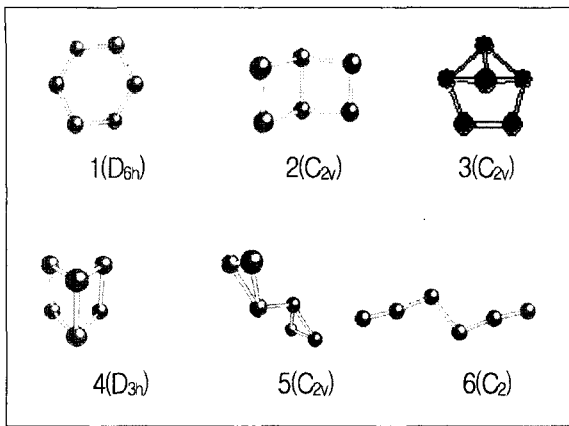
위한 *ab initio* 계산을 수행하였다.^[21] 이 계산에 의하면 N₄가 분해할 때의 발열량이 814KJ/mol이기 때문에 쉽게 분해 될 수 있어 보이지만, 이 분해과정의 에너지 장벽이 315KJ/mol로 비교적 높기 때문에 준 안정적인 분자라고 예측하였다. 한편 Lee 등은 4면체의 에너지를 계산하였는데, N₄ → 2N₂의 발열량이 779 KJ/mol로 계산하여 이 물질이 HEDM임을 확인했고, 또한 에너지 장벽도 Francel과 비슷한 255KJ/mol로 계산하여 준 안정적일 것이라는 데는 의견을 같이 했으나, Lee는 분자내의 Singlet 및 Triplet의 퍼텐셜 에너지 면이 한두 군데에서 서로 중첩이 되기 때문에 4면체 구조의 N₄가 HEDM으로서 적합한 물질인지 여부는 분자구조내의 퍼텐셜 에너지면의 중첩의 형태와 정도에 달려있다고 보고 있다.^[22] N₄에 대해 종합해 보면, 이들 이성체들 모두 준안정적인 구조로 계산되었으나, 이 중 열린 사슬의 C_{2h} 대칭의 N₄가 가장 안정적으로 예상된다. 그러나 이의 합성에 관해서는 아직 주목할 만한 것이 없다. 사슬형이 고리형보다 안정된 것은 사실이나 이들은 에너지 측면에서 HEDM이 되기가 힘들어 보인다.

그림 2에서 보여주는 입체구조와 이 이후에 소개되는 거의 모든 구조의 그림들은 Bartlett이 N₂에서 N₁₀

까지 종합해 놓은 자료들을 발췌하였거나,^[23] 여기에 없는 것들은 조사한 원문에서 따온 것들이기 때문에 원자들 간의 상대적인 거리나, 결합각은 맞다고 보아야한다. 좀 더 정확한 자료들을 원하면 해당 문헌을 참고하기 바란다.

4.2.2 N₆

Engelke는 1989년 과 1992년 두 번에 걸쳐서 그림-3에서 보여주는 N₆의 여섯 가지 이성체들에 대한 이론연구 결과를 발표하였다. 이 이성체들이 관심을 끄는 이유는 이것과 전자적 구조가 대응하는 탄화수소들의 구조가 이미 알려져 있고, 이것들이 3N₂로 분해할 때에 많은 양의 에너지를 방출할 수 있다고 예측되기 때문이다. Engelke는 이 구조들이 (CH)_{6-n}N₆에서 n=6인 경우이기 때문에 이것과 대응하는 탄화수소 화합물들과 연관해서 유추해 보면 이들 구조들 또한 안정할 것이라는 가정 하에 *ab initio* 계산을 수행하였다. 모델로 사용한 여섯 개의 탄화수소 분자는 Benzene, Dewar Benzene, Benzvalene, Triprismane, Bicyclopropenyl 및 Diazide 등이다. Engelke의 1989년의 계산(다섯 개의 이성체만 계산)에 의하면 다섯 가지 구조 모두가 Local Minima이나, 진동주기에 의해 판단해 볼 때 벤젠 구조의 1번 보다는 나머지 2~5번이 구조적으로 명확한 것으로 예측하였다. 에너지의 경우 1, 2, 3, 5번은 ΔH_f=1,045~1,255KJ/mol, 이고 4번의 경우 1,560KJ/mol 정도로 계산되었으나, Hatree-Fock의 SCF 방법에서 고려되지 못한 전자적인 상관관계를 섭동이론을 이용하여 보정하면 실제로는 위의 값들보다 약 125~209 KJ/mol 정도 낮아질 것으로 예상된다. 그렇다하더라도 N₆의 분해에너지는 N₄보다 많고 좀 더 안정적일 것으로 예측된다.^[24]



[그림 3] N₆ 이성체의 구조

Engelke의 1992년의 두 번째 계산에서는 처음 계산보다는 좀 더 구체적인 예측을 하였는데, 2번과 4번만이 안정적이면서도 높은 에너지를 갖고 있고 이 중 4번 구조가 비교적 높은 활성화 에너지 장벽을 갖는 준 안정적인 구조를 유지할 수 있어 합성가능성도 있으리라 예상했다.^[25] 1980년 Vogler는 착염인 cis-[Pt(N₃)₂-(PPh₃)₂]을 저온에서 광분해하여 N₆를 합성했다고 주장하고 있으나,^[26] 이 주장은 한번도 실험적으로 재현되지 못했기 때문에 유감스럽게도 학계에서 받아들이지 않고 있다. 2002년 Wang 등은 HN₃와 N₃F로부터 N₆(C_{2v})를 합성하는 반응경로를 이론적으로 예측한 결과를 발표하였다.^[27]

4.2.3 N₈

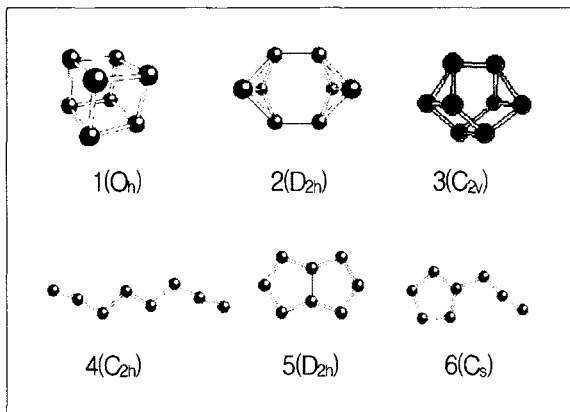
오랫동안 화학자들은 대칭의 다원자분자가 그 모습이 아름다울 뿐만 아니라, 그들의 흥미 있는 특성들 때문에 많은 관심을 가져왔고, 따라서 천이금속을 포함한 주요 중금속으로 이루어진 여러 가지의 6면체 분자들이 알려져 왔다.^[28] N₈ 연구의 계기가 된 큐베인은 1964년 Eaton 등에 의해 최초로 합성되었고,^[29] 이 물질에 대한 구조, IR 및 Raman 데이터 등이 계

산되었고,^[30] 1992년 합성 및 반응성 등에 대한 Review가 Eaton에 의해 발표되었다.^[31] 큐베인은 스트레인 에너지가 큰 탄화수소 분자로서 당연히 새로운 HEDM으로서 관심의 대상이 되었고, 따라서 이를 대량으로 합성하려는 노력이 이어지고 있다.^[32] 현재는 큐베인의 에너지를 증가시키기 위해서 수소를 NO₂기로 치환하는 연구가 진행되고 있는데, 현재까지 6개의 나이트로기 첨가를 지나,^[33] 8개의 모서리에 모두 치환하는 쾌거를 이루었으며, 큐베인 전반에 대한 특성은 1997년 Tsanaktsidis에 의해 발표되었다.^[34]

질소 큐베인은 1981년 Trinquier 등에 의해 처음 제안되었고^[35] 1985년 Gordon이 이를 다시 거론하였으나^[36] HEDM으로 처음 제안한 사람은 Engelke와 Bartlett이다.^[15,37] Engelke는 1990년 'Is N₈ Cubane Stable?' 이라는 논문에서 6면체의 N₈이 큐베인과 Isoelectric이라는 점에 착안하여 N₈ 큐베인의 HEDM의 가능성에 대해 집중적으로 논의하였다.^[37] 탄소 큐베인이 알려진 유기물질 중 가장 높은 스트레인 에너지(695KJ/mol)를 갖고 있다. 따라서 이것과 격자모양이 같은 질소클러스터도 역시 높은 스트레인 에너지를 갖으리라고 예상되기 때문에 탄소 큐베인에서 CH가 질소원자로 치환된 N₈은 아직 실험적으로 관찰되지는 않았지만 탄소 큐베인이 200°C에서 서서히 분해하는 열 안정성을 보인다는 사실은 N₈ 큐베인도 안정적인 수 있다는 것을 암시한다. Engelke의 계산에 의하면 N₈ 큐베인은 안정적인 분자로서, 4N₂로 분해하면서 대량의 에너지(2220 ± 210KJ/mol)를 방출할 수 있다. 이 값은 예상대로 N₄나 N₆보다 훨씬 높고, 또한 구조적으로 좀 더 안정적인 뿐 아니라 활성화 에너지가 약 167KJ/mol로 계산되어 일단 합성만 되면 상당히 안정성을 보이는 HEDM이 될 것으로 예측되고 있다. Engelke는 N₈ 큐베인에 대한 폭발성능 예측, 예

를 들면, Chapman-Jouguet 폭발속도(D_{CJ})와 폭발압력(P_{CJ}) 등을 계산하였다. Stine의 방법^[38]을 이용해서 계산한 N_8 큐베인의 밀도는 $2.65\text{g}/\text{cm}^3$ 정도이나 질소 원자들의 고립 전자쌍(Lone Pair)들에 의한 분자들 간의 반발력을 고려하면 실제 밀도는 계산 값 보다 적을 것으로 예상된다. 유체역학 코드들은 밀도, ΔH_f 및 분자식이 주어지면 D_{CJ} , P_{CJ} 와 같은 폭발특성을 계산할 수 있다. Tiger Code로 계산한 값들은 D_{CJ} 가 $15.26\text{mm}/\mu\text{sec}$ 이고 P_{CJ} 가 150.1GPa 정도이다. Engelke 이후 N_8 큐베인에 대한 많은 연구결과들이 보고되었는데,^[39~46] 구조, 진동 및 에너지와 같은 평형 특성에 관한 것들이 주종을 이루고 있고, 예외가 있다면 1997년 Evangelisti가 N_8 의 분해경로를 발표한 정도이다.^[44]

1997년 Tian 등은 입체구조를 갖는 N_8 의 세 가지 이성체들(O_h , D_{2h} , C_{2v})에 대한 이론적인 계산을 하였는데, O_h 구조가 가장 많은 에너지를 함유하는 것으로 발표하여 Engelke의 예측을 뒷받침하고 있다.^[43] 그 밖에도 N_8 의 이성체들에 관한 연구가 보고 되고 있는데, 현재까지 N_8 의 퍼텐셜에너지 면에 10개의 서로 다른 Local Minima가 확인되었고, 그 중 가장 안

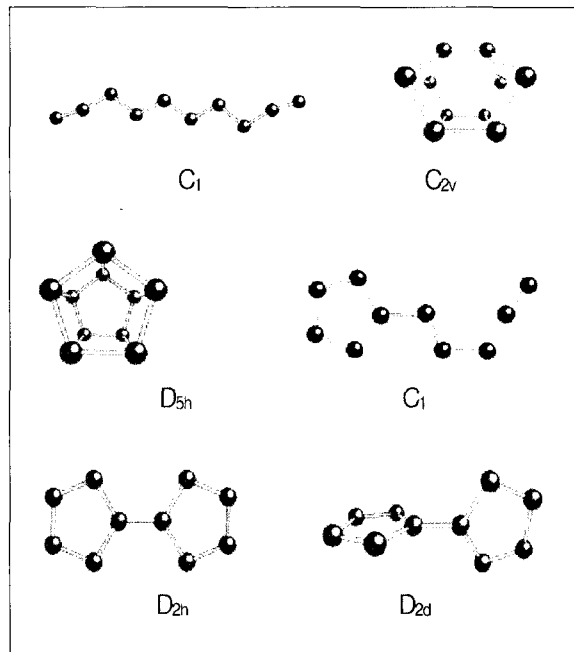


[그림 4] N_8 의 이성체 구조

정된 구조는 Azidopentazole(구조 6, C_s)이라는데 의견을 같이하고 있다.^[41,42] 그 다음으로 안정된 구조는 이보다 약 $63\text{KJ}/\text{mol}$ 높은 위치에 있는 Octaazapentalene(구조 5, D_{2h})과 Diazidodiimide($N_3-N=N-N_3$)인데, Nguyen은 후자가 좀 더 안정적일 것이라고 예측하였다.^[39~42,46]

4.2.4 N_{10}

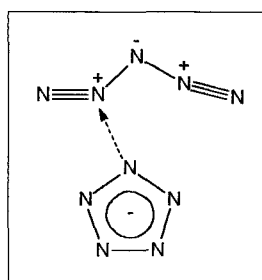
Christe는 1999년 N_5^+ 합성을 발표한데 이어 2000년에 N_5^- 는 SbF_6^- 나 $Sb_2F_{11}^-$ 의 염으로 약 70°C 까지 안정성을 유지한다고 발표하였다.^[47] 따라서 이러한 안정적인 N_5^- 양이온을 이용하여 N_8 또는 N_{10} 의 합성가능성이 제기 되었고, Gagliardi 등은 N_3^- , N_5^- 와 가상의 음이온인 N_5^- 로부터 N_8 과 N_{10} 을 합성할 수 있는지를 조사하였다.^[48] 안정적인 구조의 N_{10} 의 존재 가능성은 Manaa에 의해서도 조사되었는데, 두개의 5각형



[그림 5] N_{10} 의 이성체 구조

고리가 결합된 구조가 안정적이고 더 나아가서 이 N_{10} 을 N_{60} 합성의 기초물질로 이용할 수 있을 것이라고 예측하였다.^[7] Gagliardi의 진동 주파수 조사에 의하면 $N_5^+N_5^-$ 이온쌍은 거의 에너지 장벽 없이 Manaa가 예측한 두개의 오각형 고리로 연결된 안정된 구조로 변환되지만, $N_5^+N_3^-$ 이온쌍은 Azidopentazole 이성체로 변환된 다음 곧 $4N_2$ 로 분해되는 것으로 해석하여 Nguyen 등의 예측과는 대치되어 좀 더 자세한 검증이 필요하다 하겠다.

Gagliardi는 N_5^- 가 오히려 N_5^+ 보다 안정적인 구조로 예측하여 이의 합성도 가능하리라고 판단하고 있다. 만일 예측대로 N_5^- 가 실제로 합성된다면 $N_5^+N_5^-$ 를 거쳐 Manaa의 N_{10} 합성도 실현될 수 있을 것으로 보인다. N_{10} 에 관한 가장 최근의 연구로는 2002년에 Florida대학의 Bartlett이 N_5^+ 와 N_5^- 를 결합시키면 $N_5^+N_5^-$ 형태의 N_{10} 이 될 수 있다는 결과를 발표한 것이다. $N_3^+N_3^-$ 의 경우 전하들이 밀착되어 있어서 일종의 착물 이라고 볼 수 있는 것과는 달리, 기체상태의 $N_5^+N_5^-$ 는 전하가 충분히 떨어져 있어서 이온쌍이라고 볼 수 있다. Bartlett은 $N_5^+N_5^-$ 의 이온쌍이 N_{10} 퍼텐셜에너지 면의 Local Minimum이고, 이것의 활성화 에너지 장벽이 약 104.54KJ/mol 정도로 계산이 되었기 때문에 N_{10} 의 존재가능성이 이론적으로 가능하다고 주장하였다. Bartlett이 계산한 $N_5^+N_5^-$ 의 구조를



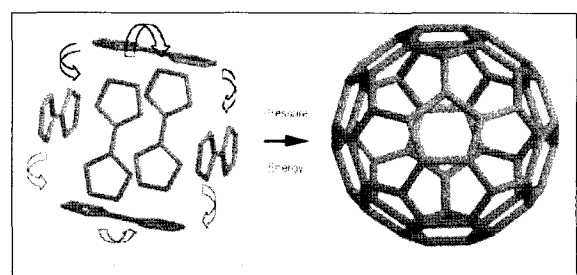
[그림 6] $N_5^+N_5^-$ 의 구조

그림 6에 나타내었는데, 이때의 생성열은 1,238KJ/mol이고, 이 물질이 분해하면 모두 N_2 로 되기 때문에 이 값을 분해열로 보아도 무방하다. 이 물질의 에너지 밀도는 8.8KJ/g이고 밀도는 1.9g/cm³정도로 계산되었다.^[49]

4.2.5 N_{60}

D_{2d} 대칭의 Bipentazole 구조가 N_{10} 의 Local Minimum이라는 계산을 보고한 Manaa는 같은 논문에서 두 개의 Pentazole 고리를 연결하는 결합이 상호 회전이 가능하다는 점에 착안하여 N_{10} 여섯 개가 결합하면 질소의 단일결합으로만 이루어진 N_{60} 풀러렌도 가능하리라고 제안하였다.^[7]

이러한 제안의 배경은 풀러렌의 발견인데, 20 면체의 C_{60} 은 나노화학의 새로운 분야를 열었을 뿐만 아니라, 이색적인 구조를 갖는 새로운 물질들을 찾으려는 노력이 활발해지는 계기가 되었다. C_{60} 의 3차원 π -결합이 질소나 보론처럼 탄소와 비슷한 전자적 결합구조를 갖는 원소들에게도 적용될 수 있다면 C_{60} 과 대응하는 질소나 보론의 풀러렌의 존재도 가능할 것이라고 예견하고, 그러한 탄소 풀러렌을 만드는 기초물질로 Bipentazole(D_{2d})이 가장 유력한 후보가 될 것이라고 제안하고 있다. Manaa는 N_{60} 내의 결합길이가 5각형 고리의 결합길이는 1.430Å(R_1)이고 육각형



[그림 7] $6N_{10} \rightarrow N_{60}$ 의 합성

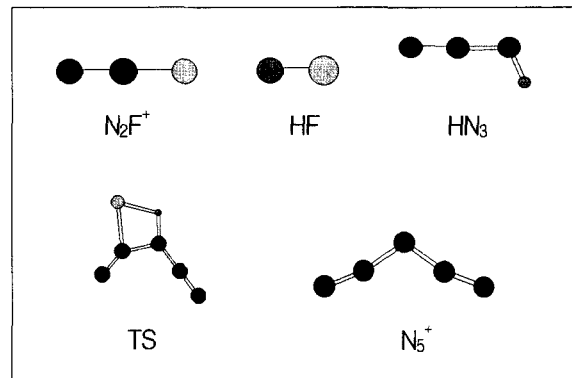
고리에서 공유되는 결합의 길이는 1.436Å(R_2) 정도로 계산했는데, 이 값들은 실험값($R_1 = 1.432\text{Å}$, $R_2 = 1.388\text{Å}$)들과 잘 일치한다.^[50] Manaa는 N_{10} 을 기반물질로 N_{60} 을 직접 합성하거나, 또는 N_{10} 이 고온, 고압에서 N_{60} 으로 전이될 수 있을 것으로도 보고 있다. 이러한 변환은 분자간의 결합이 정적(다이아몬드 엔빌셀) 또는 동적(속 압축)방법에 의해 가능할 것으로 보고 있다. 극한조건 하에서 $6N_{10} \rightarrow N_{60}$ 의 전이가 가능한지를 알아보기 위해 *ab initio* 방법과 분자역학 시뮬레이션을 결합해서 계산이 진행 중인데, 그 결과가 주목된다. 현재까지 진행된 계산에 의하면 $N_{60} \rightarrow 6N_{10}$ 의 반응열은 -1016KJ/mol 정도이다.

4.3 홀수개의 질소클러스터

질소 큐베인에 대한 연구가 기폭제가 되어 짝수 개의 질소클러스터에 대한 많은 연구가 보고 되고 있으나,^[39,51~55] 극히 안정적인 N_2 이외에 실제로 합성된 질소클러스터는 홀수개의 이온인 N_3^- 와 N_5^+ 뿐이다. 따라서 점점 더 홀수 질소클러스터에 대한 관심이 쏠리고 있는데, 예를 들면, N_5 , N_5^+ , N_5^- ,^[48,56~58] N_7^+ , N_7^- ,^[59~61] N_9^+ , N_9^- , N_9 ,^[8,62] N_{11} , N_{11}^+ , N_{11}^- ,^[63,64] $N(N_3)_4^+$,^[60] N_{15}^- ^[19] 등에 대한 연구결과들이 보고되고 있다.

4.3.1 N_5^+ 의 이론예측

N_5^+ 에 대한 연구보고는 1999년 동시에 두 건이 발표되었다. 하나는 Christe의 N_5^+ 합성에 관한 보고이고,^[6] 또 하나는 *ab initio* 계산에 의해 N_5^+ 합성 경로를 확인한 것인데,^[65] 북경공과대학의 Xu 등은 Christe가 N_5^+ 를 $N_2F^+AsF_6^-$ 와 HN_3 를 -78°C 에서 반응시켜 N_5^+ 를 만들어낸 반응기구를 이해하기 위한 목적으로 $N_2F^+ + HN_3 \rightarrow N_5^+ + HF$ 반응의 퍼텐셜 에너



[그림 8] N_5^+ 의 반응물, 전이상태 및 생성물의 구조

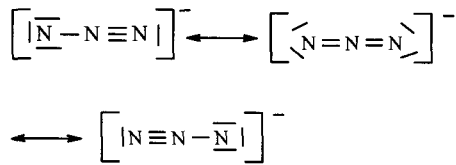
지에 대한 *ab initio* 이론 계산을 수행하였다. 두 논문의 내용으로 보아 각기 독립적인 연구를 수행하였으나 Christe의 합성 소식을 듣고, 급히 계산을 하여 그 결과를 'Chemical Physics Letters'로 보낸 듯 하다. 다음 그림은 Xu가 *ab initio* 계산에 의해 반응물인 N_2F^+ , HN_3 , HF와 전이상태 및 최적화된 N_5^+ 의 구조들을 그려놓은 것이다. 계산된 반응열은 -321.6 KJ/mol이고, 전이상태의 활성화 에너지 장벽은 57 KJ/mol로서 이 값들은 Christe의 합성실험에서 관찰된 발열반응과, 합성 후 비교적 안정성을 보이는 실험 결과와 정성적으로 일치하는 경향을 보인다.

4.3.2 N_6^+ 의 합성

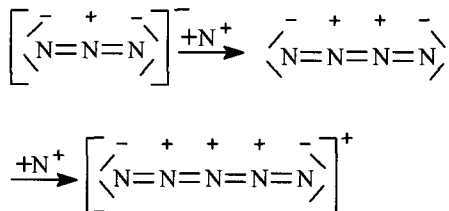
1999년 Christe의 N_5^+ 합성은 N_3^- 가 합성된 이래 근 100년만의 질소클러스터의 합성으로서 화학계에 비상한 관심을 끌었다. N_5^+ 는 1999년 그 해의 화합물로 선정되었고, Christe와 그의 동료들은 이 연구의 업적으로 2000년 미국 화학회로부터 무기화학 분과상을 수상하였다.

질소로만 이루어진 고리화합물이나 다중고리화합물의 합성경로가 잘 알려지지 않았고, 사슬형 다중질소

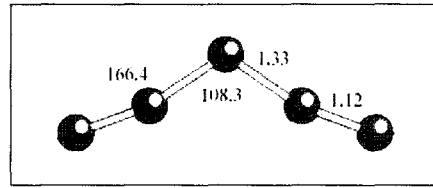
화합물의 퍼텐셜에너지가 고리형 화합물보다 낮기 때문에, Christe는 좀 더 접근이 용이하다고 판단되는 사슬형에 초점을 맞추었다.^[66] Christe는 우선 시작물질을 선정하는 과정에서 N—N 단일결합이 주변의 결합과 전자적인 공명현상으로 이중결합으로 바뀔 수 있는 결합을 갖는 물질을 선정하였다. 잘 알려진 아زيد 음이온의 N—N 결합은 모두 전자적 공명에 의해 이중결합의 특성을 갖는 안정적인 구조를 갖기 때문에, 여기에는 원자가전자가 오직 네 개뿐인 N⁺ 이온이 첨가될 수 있을 것으로 보였다.



위의 그림에서처럼 N₃⁻의 두개의 결합이 모두 이중결합으로 될 수 있기 때문에 여기에 N⁻를 연속적으로 첨가하면 N₄를 거쳐서 결국은 N₅⁺가 될 수 있다는 계획으로 실험을 수행하였다.



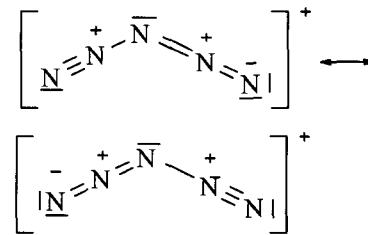
위의 화학식들에는 이중결합들이 연결되어 있는데, 이러한 전하분포는 오직 N₃⁻에만 해당되고, 양전하가 중첩된 N₄와 N₅⁺는 실현가능성이 없다. 그러나 Pyykko 등의 계산에 의하면^[67] N₅⁺의 질소배열이 ABCBA 타입에서 BCB의 각도가 110.7° 인 C_{2v} 대칭



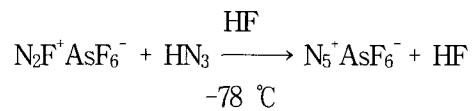
[그림 9] Christe의 N₅⁺의 결정구조

의 평면구조로 예측하였다. 또한 Christe는 N₅⁺의 구조와 IR 및 MNR 진동특성을 계산하고, 보정을 위해서 실험적으로 구조와 진동특성 등이 알려진 N₂F⁺, H₂N₃⁺ 및 CH₃NO₂ 등에 대한 계산도 실시하였다. 계산결과 N₅⁺는 그림 9와 같은 안정된 사슬형 구조를 갖는 것으로 예측되었다.

Christe는 이렇게 양전하가 연속적으로 연결된 N₅⁺의 구조가 가능하게 하기 위해서 다음과 같은 공명구조이어야 한다고 생각하였다.



위와 같은 이론을 바탕으로 에너지를 제고시킬 수 있는 약한 결합, 여기에 요구되는 전하 그리고 발열반응을 쉽게 일으킬 수 있는 적당한 리간드 등을 반응개시물질을 선정하는 기준으로 정하여 다음과 같은 반응식에 의해 N₅⁺를 합성하는데 성공하였다.

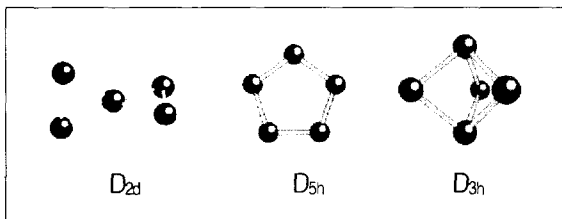


N₅⁺의 에너지 특성도 계산되었는데,^[20] 기체상태의

N_5^- 의 $\Delta H_f^0 = 1478\text{KJ/mol}$, $\Delta H_f^{298} = 1469\text{KJ/mol}$ 이다. ^{15}N 로 표식된 $N_5^- \text{AsF}_6^-$ 를 수정관에 넣고 -78°C 에서 $+22^\circ\text{C}$ 까지 진공 하에 단계적으로 가열하면서 증발되는 물질을 분석하였는데 소량의 N_2 기체가 발생했고 대부분의 $N_5^- \text{AsF}_6^-$ 는 고체 상태로 남아 있는 것이 확인되어 실온에서의 안정도도 어느 정도 확인된 셈이다.

4.3.3 N_5^-

Glukhovtsev 등은 5각형의 음이온인 $N_5^- (D_{5h})$ 는 π -전자 구조를 갖는 방향족 특성 때문에 특히 안정적일 것이라고 예측하였다.^[42] 전술한대로 Gagliardi도 N_5^- 가 일단 합성만 되면 N_5^- 보다 안정적이라는 계산 결과를 발표한바 있다. Nguyen 등은 $N_5^- (D_{5h})$ Pentazole이 $N_3^- + N_2$ 로 분해하는 경로를 계산하였는데, 이 음이온이 꽤 높은 활성화 에너지 장벽($110 \sim 114\text{KJ/mol}$)을 갖는 비교적 안정적인 고리구조의 클러스터라고 주장하고 있다.^[58] 이상의 연구결과들을 종합해 보면 N_5^- 가 합성만 된다면 상당히 안정적일 구조가 될 것으로 보이고, N_5^- 와 결합하여 N_{60} 으로 가는 시작물질인 N_{10} 의 합성도 앞 당겨질 수도 있을 것으로 예상된다.

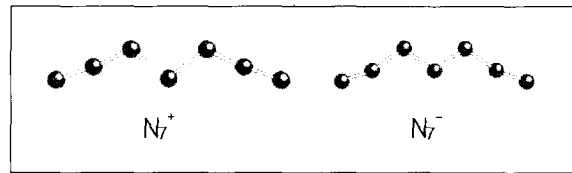


[그림 10] N_5^- 이성체들의 결정구조

4.3.4 N_7^- 와 N_7^+

Michels 등은 1995년에 N_7^- 의 경우 열린 사슬의

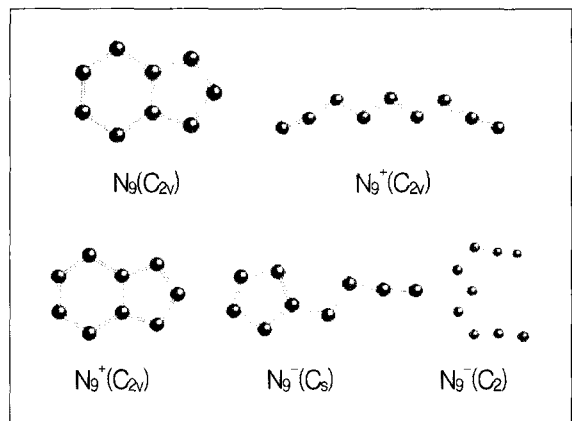
diazidoamide(N_3-N-N_3)가 Local Minimum이라는 계산결과를 발표한데 이어,^[59] 2002년 Liu 등은 N_7^- 는 C_{2v} 와 C_2 대칭의 선형구조가, N_7^+ 는 선형의 C_{2v} 가 안정적이라는 사실을 확인하였다.^[60] 그러나 Li 등은 $N_7^- \rightarrow N_3^- + 2N_2$ 분해반응의 활성화 에너지 장벽이 약 21KJ/mol 정도 밖에 되지 않아 이의 안정성에 의문을 제기하고 있어 좀 더 확실한 검증이 필요하다 하겠다.^[61]



[그림 11] N_7^+ 와 N_7^- 의 선형구조

4.3.5 N_9

1957년 Huisgen 등이 Phenylpentazole의 유도체를 합성했다는 보고^[68]와 N_5^- 와 N_7^- 이 안정된 구조라는 이론연구가 발표됨에 따라, 북경대학의 Li 등은 2000년에 N_9 , N_9^+ , N_9^- 등에 대한 *ab initio* 계산을 하여, 이들의 이성체들의 기하학적 구조를 최적화하였다. 계

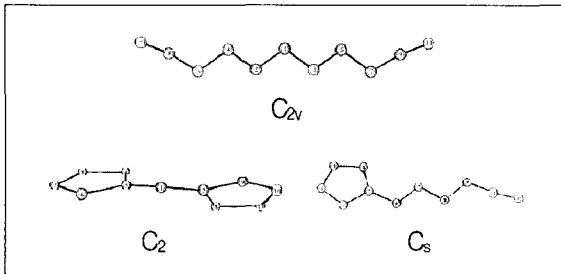


[그림 12] N_9 이성체 이온들의 구조

산에 의하면 N_9 의 C_{2v} 대칭인 열린 사슬모양이 가장 안정된 구조로 예측되었다.^[8]

4.3.6 N_{11}^-

Liu와 Li 등은 2002년 N_{11}^- 에 관해 두 편의 논문을 발표했는데, C_{2v} 대칭의 사슬구조와 Pentazole 고리 두 개가 한 개의 질소 원자를 사이에 두고 양쪽에 배열된 C_2 대칭이 안정적인 구조이나, 후자의 경우 활성화 에너지 장벽이 불과 23.5KJ/mol 정도 밖에 되지 않아 불안정할 것으로 예측했다.^[63,64]



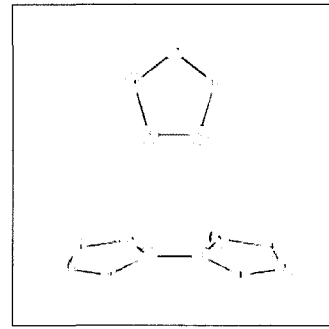
[그림 13] N_{11} 이성체 구조

4.3.7 N_{15}^-

홀수 개의 질소클러스터의 경우 그동안의 연구결과를 종합해 보면 대개의 안정된 구조는 선형의 사슬형태가 일반적이나, N_{15}^- 는 여기에 해당되지 않는다. Chen 등은 비교적 퍼텐셜에너지가 낮은 N_{15}^- 이성체들의 최적화된 구조와 진동주파수 및 이들에 대한 분해경로를 조사한 결과 N_{15}^- 의 가장 안정된 구조는 N_7^- N_9^- N_{11}^- 등과는 달리 고리형태의 D_{5h} 대칭의 N_5^- 와 D_{2d} 대칭의 N_{10} 의 착물 형태로 예측되었다.^[69]

4.4 Hetero Clusters

이론적으로 상당히 매력이 있는 질소 원소만의 클러스터 분자는 실제로 그 합성이 용이하지 않고, 설혹

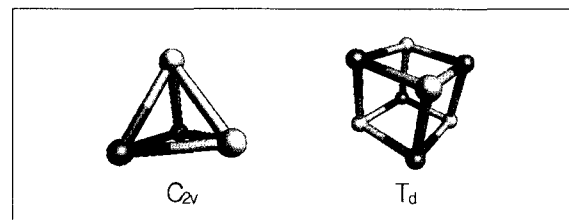


[그림 14] N_5 의 안정된 구조(C_1)

합성이 가능하다하더라도 대부분 이론적으로 예측된 활성화 에너지 장벽이 낮아(<100KJ/mol) 아직은 현실적으로 실용 가능한 HEDM을 기대하기는 이른 것 같다. Christe의 N_5^- 가 NaF_6^- 의 염의 형태로 합성된 사실을 상기하면 순수한 N_n ($N>3$) 보다는 에너지 측면에서 약간의 불리한 점을 감수하더라도 다른 원소들과 질소클러스터 이온이 결합된 좀 더 안정된 형태의 분자를 찾아보는 것도 의의 있는 일이라 하겠다.

4.4.1 CO Cluster

Evangelisti는 CO가 자연계에 존재하는 2원자 분자 중 가장 강력한 결합(1069.63KJ/mol)을 하고 있기 때문에 만일 $(CO)_n$ 이 존재 가능하다면 이 물질이 $n(CO)$ 로 분해하면서 많은 에너지를 방출할 것이라는 가정하고 몇 가지 $(CO)_n$ 에 대한 이론계산을 수행한 결과 C_2O_2 (C_{2v})와 C_4O_4 (T_d)가 Local Mimima라고 발

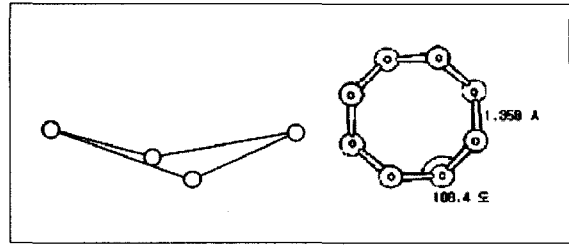


[그림 15] C_2O_2 와 C_4O_4 의 입체구조

표하였다.^[70] 비록 $(CO)_n \rightarrow n(CO)$ 로 분해할 때 발생하는 에너지가 높을 것으로 예상되지만(420KJ/mol of CO), 이들에 대한 활성화 에너지와 진동특성 등이 아직 계산되지 않았기 때문에 이 물질이 실제로 합성가능할지는 아직 미지수이다.

4.4.2 산소클러스터

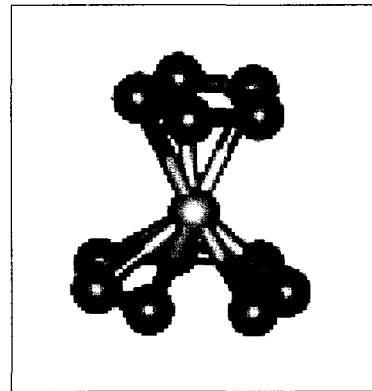
산소의 고리는 엄밀한 의미에서 질소클러스터도 헤테로 클러스터도 아니지만 산소-산소의 결합력이 약하다는 점은 산소로 이루어진 고리형태의 클러스터가 HEDM이 될 수 있다는 것을 암시한다. Seidel과 Schaefer는 S_8 과 전자적으로 대응하는 가상의 산소고리구조에 대해 *ab initio* 계산을 수행하였다. 이 연구에서 그림 16과 같은 고리 모양의 O_4 가 안정된 구조로 예측되었으며, $O_4 \rightarrow 2O_2$ 로 분해할 때 약 418 KJ/mol의 에너지가 발생하는 것으로 계산하였다.^[71] 1989년 포항공대의 김광수 교수와 조지아대학의 Schaefer 등은 O_4 의 경우와 마찬가지로 S_{12} 와 전자적으로 대응하는 O_{12} 에 대해서 조사하였다.^[72] 이들의 계산에 의하면 O_{12} 는 여러 가지 측면에서 고려해 볼 때, 안정된 구조를 갖고 있을 것이라고 예측하였다. 1990년 김광수 교수 팀은 O_8 고리 분자에 대한 연구결과도 보고하였는데, 이들의 계산에 의하면 $O_8 \rightarrow 4O_2$ 로 분해할 때의 에너지는 약 401.4KJ/mol 정도로 이는 생각했던 것보다는 상당히 낮은 수준이다. 이것은 비록 O_8 이 상당한 위력을 갖는 HEDM은 못되더라도, 대신 안정된 구조가 될 수 있다는 점에서 이를 합성하는 것이 쉬우리라는 예상을 할 수가 있다. 따라서 산소 고리화합물의 경우 O_4 나 O_6 가 O_8 보다는 산소 원자 한 개당 보유하는 에너지가 높을 것으로 추정되거나 실제로 합성가능성이 가장 높은 것은 O_8 이 될 것이다.^[73]



[그림 16] O_4 와 O_8 의 고리구조

4.4.3 기타 클러스터

2002년 Gagliardi는 N_5MN_7 (M=Ti, Zr, Hf, Tn)으로 표현되는 클러스터 구조가 안정적이라고 발표하였다.^[76] 이 중 특히 N_5TnN_7 이 가장 안정적인 구조로 예측하였는데, 이 물질이 $N_5TnN_7 \rightarrow Tn + 6H_2$ 로 분해할 때의 활성화 에너지 장벽이 약 90KJ/mol 정도 이고, 분해할 때의 방출되는 에너지가 약 552KJ/mol 이라고 보고하였다. 헤테로 클러스터와 관련된 가장 최근의 연구는 2003년에 발표된 SN_x 에 관한 연구이다.^[77] Wang 등은 질소 원자가 여러 개인 황화물인 SN_4 , N_3SN_4 ,와 $S(N_4)_m^{2-}$ ($m = 1 \sim 4$)에 대해서 조사하였는데, 유향의 비교적 큰 반경 내에 느슨하게 배치된 전자구조 때문에 좀 더 많은 N_4 가 결합할 수 있을 것으로 보았다.



[그림 17] N_5TnN_7

4. 결 론

질소클러스터에 관해 문헌을 통해 조사한 결과를 요약하면 N_4 에서부터 N_{60} 에 이르기까지 다양한 개수의 질소클러스터들의 여러 이성체들이 비교적 안정적인 구조를 갖고 있을 뿐만 아니라, 정도의 차이는 있지만 분해반응의 활성화 에너지 장벽도 어느 정도 높아(> 60KJ/mol) 이론적으로는 여러 가지의 질소클러스터가 존재할 수 있음을 이론화학자들이 충분히 증명하였다. 처음에는 순수한 질소분자로의 분해를 가정해서 짝수의 질소클러스터가 주로 연구되었는데, 여기에는 Engelke의 N_8 큐베인이 HEDM의 가능성이 있다는 일련의 연구논문들이 그 시작점이 되었었다. 그러나 본문에서도 언급했듯이 여러 실험화학자들의 노력에도 불구하고 이들의 합성이 그리 용이하지가 않다는 것은 1999년 Christe의 N_5^- 의 합성이 N_3^- 의 합성 이래 장장 100여 년이 걸린 것을 보아도 알 수 있을 것이다. 질소클러스터의 합성이 어렵다는 것은 이 물질의 합성이 워낙 위험한 발열반응을 수반하기 때문에 이론적으로 구조가 확인되었다 하더라도, 그 합성경로가 명확히 알려지지 전까지는 이와 관련된 연구에 선뜻 나서기가 어려운 분야이기 때문이다. 그러한 관점에서 볼 때에 Christe의 N_5^- 의 합성은 시사하는 점이 많다고 할 수 있다. 그는 합성경로를 설계할 때 N_3^- 가 전자적 공명에 의해 $[N-N\equiv N]^- \leftrightarrow [N=N=N]^- \leftrightarrow [N\equiv N-N]^-$ 를 반복한다는 점에 착안하여 $[N=N=N]^-$ 에 N를 두 번 연속해서 첨가하여 줌으로써 N_5^- 를 합성할 수 있다고 판단하였는데, Christe의 이러한 아이디어는 너무나 명확하고 단순하기까지 하여, 이 질소클러스터의 합성에 100년이 걸렸다는 사실이 믿어지지 않을 정도이다. 따라서 다른 질소클러스터들의 합성도 조만간 참신하고 기발한 아이디어에

의해 가능해 지리라고 확신한다. 그러한 맥락에서 Manaa의 N_{60} 풀러렌도 주목해야할 질소클러스터 중의 하나라고 생각된다. C_{60} 이 먼저 발견이 되고 탄소 나노튜브 분야가 꽃을 피웠듯이, N_{60} 은 C_{60} 과 구조적으로 대응하는 분자이기 때문에 이의 합성이 의외로 빨리 가능해 질 수도 있다고 본다.

참 고 문 헌

- [1] Bell, P.M., Mao, H.K. and Hemley, R.J., *Physica B*, **139** p.16 (1986).
- [2] Reichlin, R., Schiferl, D., Martin, S., Vanderborgh, C. and Mills, R.L., *Phys. Rev. Lett.*, **55**, p.1464 (1985).
- [3] McMahan, A.K. and Lesar, R., *Phys. Rev. Lett.*, **54**, 1929, (1985).
- [4] Martin, R.M. and Needs, R.J., *Phys. Rev. B*, **34**, 5082 (1986).
- [5] Mailhiot, C., Yang, L.H. and McMahan, A.K., *Phys. Rev. B*, **46**, p.14419 (1992).
- [6] Christe, K.O., William, W.W., Sheehy, J.A., Boatz, J.A., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **38**, (13/14), p.2004 (1999).
- [7] Manaa, M.R., *Chem. Phys. Lett.*, **331**, 262 (2000).
- [8] Li, Q.S., Wang, L.J., Xu, W.G., , *Theor. Chem. Acc.* , **104**, p.67 (2000).
- [9] Dorsett, H., White, A., DSTO-4D-0253, U.S. 2002.
- [10] 조수경 '분자모델링을 이용한 화약 연구', GWSD-419-940524, 국방과학연구소 (1994).

- [11] Hehre, W.J., Radom, L., Schleyer, P.V.R., Pople, J.A., John Wiley & Sons, New York, (1986).
- [12] Cramer, C.J., 'Essentials of Computational Chemistry', John Wiley & Sons, Ltd. (2002).
- [13] Eliel, E.L. and Wilen, S.H., 'Stereochemistry of Organic Compounds', John Wiley & Sons, Ltd. (2002).
- [14] Li, Q.S., Wang, L.J., Xu, W.G., , *Theor. Chem. Acc.* , **104**, p.67 (2000).
- [15] Lauderdale, W., Stanton, J.F., Bartlett, U.J., *J. Phys. Chem.* , **96**, p.1173 (1992).
- [16] Wright, J.S., *J. American Chemical Society*, /96:15/ July 24, **1974**.
- [17] Schustorovich, E.M., *Zh. Strukt. Khim.* **10**, (159), p.947 (**1969**).
- [18] Trinquier, J.P., Malrieu, Daudey, J.P., *Phys. Lett.*, **80**, p.552 (**1981**).
- [19] Cacace, F., de Petris, G. and Troiani, A., *Science*, 295, p.480 (2002).
- [20] Gludhovtsev. M.N., Schleyer, P.v.R., *Int. J. Quantum Chemistry*, **46**, p.119 (**1993**).
- [21] Francel, M.M., Chesick, J.P., *J. Phys. Chem.*, **94**, p.526 (**1990**).
- [22] Lee, T.J., Rice J.E., *J. Chem. Phys.*, **94** (2), p.15 (1991).
- [23] Bartlett, R.J., <http://www.qtp.ufl.edu/~bartlett/polynitrogen.doc.gz>.
- [24] Engelke, R., *J. Phys. Chem.*, **93**, p.5722 (1989).
- [25] Engelke, R., *J. Phys. Chem.*, **96**, p.10789 (1992).
- [26] Vogler, A., Wright, R.E., Kunkeley, H., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **19**, p.717 (1980).
- [27] Wang, L.J., Warburton, P. and Mezey, P.G., *J. Phys. Chem. A*, **106**, p.2748 (2002).
- [28] Schultz, S., Gillan, E.G., Ross, J.L., Rogers, L.M. Rogers, R.D. and Barron, A.R., *Organometallics*, **15**, p.4880 (1996).
- [29] Eaton, P.E. and Cole, T.W., *J. Am. Chem. Soc.*, **86**, p.3157 (1964).
- [30] Vlahacos, C.P., Hameka, H.F. and Jensen, J.O., *Chem. Phys. Lett.*, **259**, p.283 (1996).
- [31] Eaton, P.E., *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **31**, p.1421 (1992).
- [32] Yildirim, T., Gehring, P.M., Neumann, D.A, Eaton, P.E. and Emrick, T., *Phys. Rev. Lett.*, **78**, p.4938 (1997).
- [33] Lukin, K., Li, J., Gilaridi, R. and Eaton, P.E., *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **35**, p.864 (1996).
- [34] Tsanaktsidis, J., *Adv. Strain Org. Chem.*, **6**, p.67 (1997).
- [35] Trinquier, G., Malreau, J.-P. and Daudey, J.-P., *Chem. Phys. Lett.*, **80**, p.552 (1981).
- [36] Schmidt, M.W. and Gordon, M.S., *Inorg. Chem.*, **24**, p.4503 (1985).
- [37] Engelke, R. and Stine, J.R., *J. Phys. Chem.*, **94**, p.5689 (1990).
- [38] Stine, J.R., 'Prediction of Crystal Densities of Organic Explosives by Group Additivity', Los Alamos Report LA-8029 (1981).
- [39] Leininger, M.L., Sherrill, C.D. and Schaefer, J.F., *J. Phys. Chem.*, **99**, p.2324 (1995).

- [40] Gimarc, B.M. and Zhao, M., *Inorg. Chem.*, **35**, p.3289 (1996).
- [41] Nguyen, M.T. and Ha, T.-K., *Chem. Ber.*, **129**, p.1157 (1996).
- [42] Glukhovtsev, M.N., Jiao, H. and Schleyer, P., *Inorg. Chem.*, **35**, p.7124 (1996).
- [43] Tian, A., Ding, F., Zhang, L., Xie, Y. and Schaefer, H.F., *J. Phys. Chem. A*, **101**, p.1946 (1997).
- [44] Gagliardi, L., Evangelisti, S., Widmark, P.-O. and Roos, B.O., *Theor. Chem. Acc.*, **97**, p.136 (1997).
- [45] Leininger, M.L., Van Huis, T.J. and Schaefer, J.F., *J. Phys. Chem. A*, **101**, p.4460 (1997).
- [46] Gagliardi, L., Evangelisti, S., Roos, B.O. and Widmar, P.-O., *J. Mol. Struct.*, **428**, p.1 (1998).
- [47] Kriste, K.O., Dixon, D.A., Mclemore, D., Wilson, W.W., Sheehy, J.A. and Boatz, J.A., *J. Fluorine Chem.*, **101**, p.151 (2000).
- [48] Gagliardi, L., Evangelisti, S. and Roos, R.D., *J. Chem. Phys.*, **114** (24), p.10733 (2001).
- [49] Kenneth, S.F., Wilson, J., Bartlett, R.J., *J. Phys. Chem. A*, **106**, p.4639 (2002).
- [50] Hawkins, J.M., Meyer, A., Lewis, T.A., Loren, S. and Hollander, F.J., *Science*, **252** p.312 (1991).
- [51] Korkin, A.A., Balkova, A., Bartlett, R.J., Boyd, R.J. and Schleyer, P.v.R., *J. Phys. Chem.* **100**, p.5702 (1996).
- [52] Bittererova, M. and Brinck, T., *J. Phys. Chem. A*, **104**, p.11999 (2000).
- [53] Gagliardi, L., Evangelisti, S., Barone, V. and Roos, B.O., *Chem. Phys. Lett.*, **320**, p.518 (2000).
- [54] Chen, C., Sun, K.-C. and Shyu, S.-F., *J. Mol. Struct. (Theochem)*, **459**, p.113 (1999).
- [55] Kkapatke, T.M. and Harcourt, R.D., *J. Mol. Struct. (Theochem)*, **541**, p.237 (2001).
- [56] Wang, X., Hu, H.-R., Tian, A., Wong, N.B., Chien, S.-H. and Li, W.-K., *Chem. Phys. Lett.*, **329**, p.483 (2000).
- [57] Nguyen, M.T. and Ha, T.-K., *Chem. Phys. Lett.*, **317**, p.135 (2000).
- [58] Nguyen, M.T. and Ha, T.-K., *Chem. Phys. Lett.*, **335**, p.335 (2001).
- [59] Michels, H.H., Montgomery, J.A., Christe, K.O. and Dixon, D.A., *J. Phys. Chem.*, **99**, p.187 (1995).
- [60] Liu, Y.D., Zhao, J.F. and Li, Q.S., *Theor. Chem. Acc.*, **107**, p.140 (2002).
- [61] i, Q.S. and Zhao, J.F., *J. Phys. Chem. A*, **106**, p.5928 (2002).
- [62] Li, Q.S. and Wang, L.J., *J. Phys. Chem. A*, **105**, p.1203 (2001).
- [63] Li, Q.S. and Liu, Y.D., *Chem. Phys. Lett.*, **353**, p.204 (2002).
- [64] Liu, Y.D., Yin, P.G., Guan, J. and Li, Q.S., *J. Mol. Struct. (Theochem)*, **588**, p.37 (2002).
- [65] Xu, W.G., Li, G.L., Wang, L.J., Li, Q.S., *Chem. Phys. Lett.*, **314**, p.300 (1990).
- [66] McMahan, A.K. and Lesar, R., *Phys. Rev. Lett.*, **54**, 1929, (1985).
- [67] Pyykko, P. and Runeberg, N., *J. Mol. Struct.*

- (*Theochem*), **234**, p.279 (1991).
- [68] Huisgen, R. and Uzi, I., *Chem Ber.*, **90**, p.2914 (1957).
- [69] Chen, L., Li, Q. and Xu, W., *J. Mol. Model.*, **9**, p.99 (2003).
- [70] Evangelisti, S., *Chem Phys.*, **218**, p21 (1997)
- [71] Seidl, E.T. and Schaefer, J.F., *J. Chem Phys.*, **88** (11), p.7043 (1988).
- [72] Kim, K.S., Kim, H.S., Kim, S.W., Jang, J.H. and Schaefer, H.F., *J. Am Chem Soc.*, **111**, p.7746 (1989).
- [73] Kim, K.S., Jang, J.H., Kim, S.W., Min, B.J., *J. Chem Phys.*, **92** (3), p.1887 (1990).
- [74] Engelke, R., *J. Org. Chem.*, **57**, p.4841 (1992).
- [75] Engelke, R., *J. Am. Chem. Soc.*, **115**, p.2961 (1993).
- [76] Gagliardi, L. and Pyykko, P., *J. Phys. Chem. A*, **106**, p.4690 (2002).
- [77] Wang, L.J., Mezey, P.G. and Zgierski, M.Z., *Chem Phys. Lett.*, **369** p.386 (2003).