

단 신

HOOCI-H₂O Cluster의 구조와 결합에너지에 대한 ab initio 연구

김영미 · 성은모*
충북대학교 과학교육학부
(2008. 5. 16 접수)

Ab Initio Study of the Structure and Binding Energy of HOOCI-H₂O Cluster

Young-Mi Kim and Eun-Mo Sung*

Department of Science Education, Chungbuk National University, Cheongju 361-763, Korea
(Received May 16, 2008)

요 약. HOOCI-H₂O cluster에 대하여 안정한 구조와 결합에너지를 MP2/6-311G(d,p), MP2/6-311G(2d,2p)의 방법으로 계산하였고 vibrational frequency계산을 하여 HOOCI의 vibrational frequency와 비교하였다. Skew HOOCI-H₂O cluster가 가장 안정한 cluster로 나타났고 결합에너지는 46-48 kJ/mol 정도이며 trans HOOCI-H₂O cluster의 경우도 이보다 불안정하나 비교적 큰 결합에너지를 갖는 것으로 나타났다.

주제어: HOOCI-H₂O cluster, HOOCI-H₂O 결합에너지

ABSTRACT. The geometrical structure, binding energy and vibrational frequencies of HOOCI-H₂O cluster were investigated with MP2/6-311G(d,p) and MP2/6-311G(2d,2p) methods. The most stable conformer is skew HOOCI-H₂O cluster and the binding energy was 46-48 kJ/mol. The trans HOOCI-H₂O cluster is less stable than skew form, but the binding energy is big enough to stabilize the complex. The vibrational frequencies of skew and trans HOOCI-H₂O cluster were calculated and compared with the spectrum of HOOCI.

Keywords: HOOCI-H₂O Cluster, Binding Energy of HOOCI-H₂O

서 론

성충권내에서 염소를 포함하는 분자와 물 분자 사이의 상호작용에 관한 연구는 오랫동안 상당한 관심의 대상이었고 특히 Cl과 ClO를 포함하는 화합물(HCl, HOCl, HClO₂ 등)은 오존층 파괴에 원인이 되는 염소 라디칼의 생성에 중요한 화합물들로서 주목을 받아 왔다.¹⁻⁵

HOCl의 경우는 그 구조에 대한 연구^{6,7}뿐 아니라 HOCl-H₂O cluster에 대한 연구도 이론적으로 많이 진행되어 왔다. Escribano⁸ 등은 HOCl(H₂O)_n, n=1-4, clusters에 대한 ab initio 계산으로 이 분자들의 안정한 구조, 결합 에너지, 진동 스펙트럼등을 얻었다.

이 이전에도 Dibble과 Francisco⁹에 의해 HOCl-H₂O

complex의 안정한 구조를 비교적 큰 basis sets을 사용하여 얻었다. Re, Osamura, Suzuki 그리고 Schaefer III¹⁰는 HCl(H₂O)_n cluster, n=1-5에 대하여 density functional 방법과 Hartree-Fock 방법으로 계산하였다.

HOOCI의 경우 H₂O와의 complex에 대한 연구는 알려진 것이 없고 HOOCI 분자에 대한 이론 연구가 많이 진행되어 왔다. Lee와 Rendell¹¹은 CCSD(T)¹² 방법으로 HOOCI의 안정한 구조와 dipole moment, harmonic vibrational frequencies등을 계산하였고 HOOCI의 생성열을 계산하였다. 그 후 Francisco등¹³은 HClO₂의 이성질체들에 대한 연구 결과에서 HOOCI, HOCIO, HClO₂ 중 가장 안정한 형태의 분자가 HOOCI임을 밝혔다. CCSD(T) 방법으로 6-311G(d,p)¹⁴ basis set을 이용하여 계산한 이성질체들의 에너지에서 각 이성

질체의 상대적 안정화 에너지를 얻었다.

DFT 방법과 MP2 방법에 의한 HClO₂의 potential energy surface를 통하여 Peyerimhoff등¹⁵도 HOOC1이 안정함을 밝혔다. 그 후 Zheng등¹⁶은 HOOX→HOXO→HXO₂(X=Cl, Br, I)의 이성질화 반응을 DFT 방법으로 연구하여 전이 상태의 구조를 밝히고 그 에너지를 계산하였다. 최근 Maciel등¹⁷은 ROOR'(R, R'=H, F, Cl, NO, CN) 분자들의 peroxidic bond에 대한 양자역학 계산을 보고하였다. 여기에서도 HOOC1의 구조와 에너지에 대하여 같은 경향을 보였다. 이 이외에도 Alkorta등¹⁸에 의한 HOOC1 분자의 racemization barrier를 계산한 결과가 나와있다.

이 논문에서는 HOOC1의 안정한 구조를 계산하여 그 결과를 앞의 연구와 비교해보고 HOOC1과 H₂O의 cluster에 대하여 그 특성을 연구하고자 한다.

계산 및 결과

Gaussian 03를 이용하여 MP2 방법으로 계산하였고 basis set으로는 6-311G(d,p), 6-311G(2d,2p)등을 사용

하였다. 먼저 HClO₂의 여러 이성질체 중에서 가장 안정한 형태로 알려진 HOOC1에 대하여 구조를 최적화시켰다. 그 결과 Table 1과 같은 결과를 얻었다.

위의 결과에서 볼 수 있듯이 HOOC1의 상대적 안정도는 skew 형태가 가장 안정하고 그 다음이 trans 그리고 cis의 순서인 것을 알 수 있다. 가장 안정한 skew 형태와 trans 형태의 에너지 차이는 16.46 kJ/mol 이고 cis 형태와의 차이는 32.37 kJ/mol 이다. 이 상대적 안정도는 이전의 연구 결과와 일치하는 것이다. Fig. 1에서는 HOOC1의 이 세 가지 형태를 나타내고 있다.

위의 안정한 HOOC1의 구조를 토대로 이 HOOC1에

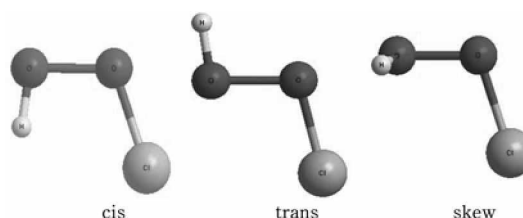


Fig. 1. Structures of the HOOC1 isomers.

Table 1. Equilibrium structures for HClO₂ isomers^a

Molecule	Coordinate	MP2/6-311G**	MP2/6-311G(d,p) ^b	MP2/6-311G(2d,2p) ^b	MP2/6-31G(d) ^c
HOOC1 skew	HO	0.967	0.966	0.965	0.980
	OO	1.410	1.408	1.423	1.437
	ClO	1.753	1.751	1.750	1.739
	HOO	101.2	101.3	100.7	100.6
	ClOO	109.2	109.2	108.1	108.1
HOOC1		89.6	89.7	88.2	90.2
Energy (a.u.)		-610.21259(0) ^c	-610.29910	-610.37913	-610.11503
HOOC1 trans	HO	0.966	0.966	0.965	0.981
	OO	1.462	1.462	1.745	1.488
	ClO	1.705	1.705	1.706	1.701
	HOO	96.7	96.7	96.6	96.3
	ClOO	104.8	104.8	103.8	103.8
HOOC1		180.0	180.0	180.0	180.0
Energy (a.u.)		-610.20632(3.93) ^c	-610.29286	-610.37219	-610.01937
HOOC1 cis	HO	0.966	0.966	0.965	0.980
	OO	1.451	1.451	1.465	1.478
	ClO	1.722	1.722	1.720	1.717
	HOO	103.2	103.2	102.4	103.3
	ClOO	109.8	109.8	108.6	109.6
HOOC1		0.0	0.0	0.0	0.0
Energy (a.u.)		-610.20026(7.74) ^c	-610.28376	-610.36896	-610.10302

^aBond distances are in angstroms and bond angles in degrees and energies in a.u.

^bTaken from ref 13.

^cRelative energies in kcal/mol

H₂O가 결합한 cluster의 구조와 에너지를 알아보았다.

가장 안정한 형태인 skew HOOC1에 H₂O가 결합한 HOOC1-H₂O cluster에 대하여 먼저 구조의 최적화로 가장 안정한 complex 형태를 찾아보았다. H₂O가 HOOC1로 접근할 때 HOOC1의 H에 H₂O의 O가 접근하여 complex를 이룰 것으로 보고 이 형태의 cluster에 대한 계산을 하였다. 이러한 사실은 Dibble등에 의한 HOCl-H₂O cluster 연구에서 밝혀진 것으로 여러 가지 접근 경로 중 HOCl의 H와 H₂O의 O가 결합하는 경로가 가장 안정한 에너지를 갖는 것으로 나타났다.⁹ 우선 HOOC1에 O가 접근하는 방향에 따른 에너지 변화를 살펴보았다. Fig. 2에서 보여주고 있는 것처럼 H₂O의 O가 HOOC1의 HOO와 같은 평면에 있을 때와 같은 평면상에 있지 않을 때 에너지 변화를 보면 같은 평면에 있을 때 더 안정화됨을 보여준다.

같은 평면상에서 HOOC1의 OH와 H₂O의 O가 이루는 각을 변화시켜 최적화 시켰다. 그 결과 ClOOH의 OH와 H₂O의 O가 직선상에 있지 않고 약간 굽은 형태가 됨을 알 수 있다. 이 각에서 ClOOH의 OOH에 대한 H₂O의 OH가 갖는 이면각을 살펴보면 아래 Fig. 3와 같이 나타난다. 이 그림에서 syn과 anti 형태를 볼 수 있는데 최적의 에너지는 anti보다 syn 형태가 더 안정함을 알 수 있다. 이렇게 최적화된 skew ClOOH-H₂O cluster의 구조를 Fig. 4와 Table 2에 나타내었다.

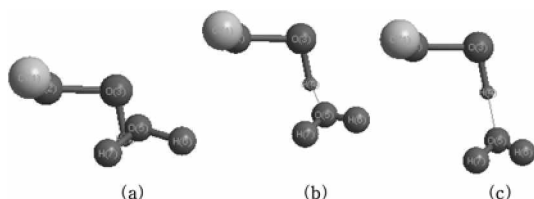


Fig. 2. Several conformers of the skew HOOC1-H₂O cluster. (a), (b) are the conformations, of which O atom of H₂O is out of plane of HOO plane. And the conformation (c) has O atom of H₂O in same plane of HOO.

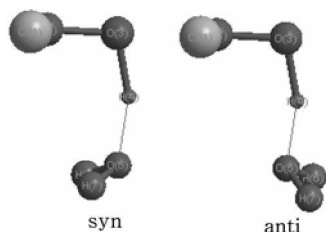


Fig. 3. Syn and anti conformer of the skew HOOC1-H₂O cluster.

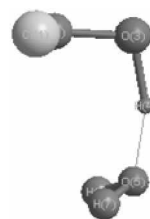


Fig. 4. The optimized structure for skew HOOC1-H₂O cluster.

Table 2. The optimized structure of skew HOOC1-H₂O cluster^a

	MP2/ 6-311g(d,p)	MP2/ 6-311g(2d,2p)	MP2/ 6-311g++g(d,p)
ClO	1.768	1.763	1.752
OO	1.400	1.418	1.408
OH _a	0.979	0.979	0.979
H _a ...O	1.778	1.806	1.809
OH _b	0.960	0.961	0.961
ClOO	109.6	108.5	109.6
OH _a	100.2	99.3	100.4
OH _a O	163.6	158.5	164.1
H _a OH _b	108.4	105.0	112.7
H _b OH _b	103.5	103.6	104.2
ClO...OH _a	87.1	86.5	89.0
OO...H ₂ O	-13.0	-10.3	15.5
OH _a ...OH _b	41.2	28.6	40.1
OH _b ...OH _b	-71.9	-77.4	-81.7
energy	-686.49433	-686.58129	-686.51521
zero-point energy ^c	0.04235	0.04239	

^aHydrogen atom on HOOC1. ^bHydrogen atoms on H₂O.

^cBond distances are in angstroms and bond angles in degrees, and energies in a.u.

이 Table에서 보는 바와 같이 HOOC1-H₂O cluster에서 OH...O가 이루는 각이 161±2°로 직선보다 약간 굽은 형태를 보이며, H₂O의 두 H는 앞의 그림에서 보이는 데로 anti 형태보다 syn 형태가 안정함을 볼 수 있다.

Trans HOOC1의 경우도 trans HOOC1-H₂O cluster의 구조의 최적화로 안정한 cluster의 형태를 찾아보았다. Table 3는 trans HOOC1-H₂O cluster의 안정한 구조를 나타낸다. 이 구조에서 보면 H₂O는 trans HOOC1의 O쪽으로 약간 굽은 구조를 보이며 H₂O의 두 H는 HOOC1의 OO에 대해 anti가 아닌 syn 구조를 보인다. 이 cluster의 경우 HOOC1...O가 한 평면상에 있으며 두 H가 평면을 중심으로 양쪽으로 뻗어 있는 구조를 보인다.

Table 4에는 cis HOOC1-H₂O cluster의 구조를 MP2/

Table 3. The optimized structure of trans HOOC1 - H₂O cluster^f

	MP2/6-311G(d,p)	MP2/6-311G(2d,2p)
ClO	1.708	1.709
OO	1.459	1.474
OH _s	0.978	0.978
H _s ...O	1.782	1.816
OH _a	0.960	0.959
ClOO	105.3	104.3
OOH _s	96.1	95.3
OH _s O	171.4	162.9
H _s OH _s	112.6	102.1
H _a OH _s	103.8	103.8
ClO...OH _s	180.0	180
OO...H ₂ O	171.4	162.9
OH _s ...OH _s	57.4	52.7
	-57.4	-52.7
energy	-686.48679	-686.57265
zero-point energy	0.04169	0.04653

^fHydrogen atom on HOOC1. ^hHydrogen atoms on H₂O.
^eBond distances are in angstroms and bond angles in degrees, and energies in a.u.

Table 4. The optimized structure of cis HOOC1-H₂O cluster^f

	ClO	OOH _s	OOH _a
	1.723	103.3	156.0
	1.452	OH ₂ O	0.0
MP2/6-	OH _s	0.966	ClO...OH _s
311G(d,p)	H _s ...O	1.768	OO...H ₂ O
	OH _a	0.959	OH _s ...OH _s
	ClOO	109.9	60.0
energy ^g	-686.47647		

^fHydrogen atom on HOOC1. ^hHydrogen atoms on H₂O.
^eBond distances are in angstroms and bond angles in degrees, and energies in a.u.

6-311G(d, p)만으로 최적화시킨 구조를 나타내었다. Cis HOOC1-H₂O cluster의 경우 cis HOOC1구조에서 H₂O는 Cl에서 먼 바깥쪽으로 굽은 구조를 나타낸다. Fig. 5에 이와 같은 trans HOOC1-H₂O cluster와 cis HOOC1-H₂O cluster 분자의 구조를 나타내었다. 이 그림에서는 trans form의 OH_sO가 일직선상에 있는 것처럼 보이거나 Table 3에서 볼 수 있는 것처럼 실재는 약간 굽은 구조이다.

Skew HOOC1-H₂O cluster와 trans HOOC1-H₂O cluster의 vibrational frequency와 intensity를 계산한 결과가 Table 5에 나와 있다. 이 결과를 HOOC1의 vibrational frequency와 비교하였다. Skew HOOC1-H₂O cluster의 vibrational frequency가 HOOC1보다 대부분 낮게 나타났으나 OOH bend와 OO stretch mode에서 약간 높게 나타났음을

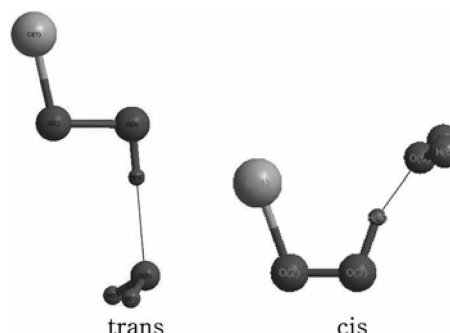


Fig. 5. Optimized structures of trans, and cis HOOC1-H₂O clusters.

볼 수 있다. 반면 trans HOOC1-H₂O cluster의 vibrational frequency는 OH_s stretch mode를 제외하고는 다른 mode의 경우, HOOC1의 vibrational frequencies보다 더 높게 나타났다.

HOOC1-H₂O cluster의 결합 energy를 다음과 같이 계산하여 그 결과를 Table 6에 나타내었다.

$$\Delta E = E(\text{HOOC1-H}_2\text{O cluster}) - [E(\text{HOOC1}) - E(\text{H}_2\text{O})]$$

Skew HOOC1-H₂O의 결합에너지가 가장 크고 trans 나 cis는 이보다 낮음을 알 수 있다. 따라서 skew HOOC1-H₂O가 가장 안정한 complex를 형성함을 볼 수 있다. cis의 경우 현저히 낮은 결합에너지를 보인다.

결론

HOOC1-H₂O cluster의 안정한 구조와 결합에너지를 알아본 결과 skew HOOC1-H₂O cluster가 가장 안정하게 나타났으며 trans HOOC1-H₂O는 이보다 높은 에너지 상태이긴 하나 비교적 큰 결합에너지를 보이며 complex 형성의 가능성을 보여주었다.

Skew HOOC1-H₂O cluster의 경우 HOCl-H₂O cluster와 비교해 보면 HOCl-H₂O의 경우도 OH...O angle이 171=3°로 약간 굽은 구조이고 H₂O의 두 H가 syn과 anti의 구조를 보이며 에너지는 비슷하나 syn이 약간 더 낮음을 보여준다. 이러한 결과가 HOCl-H₂O의 경우와 일치함을 볼 수 있다. 결합에너지는 HOCl-H₂O의 경우 zero-point correction을 하기 전에 43.8 kJ/mol로 나타났으며 zero-point correction 후 34.3 kJ/mol로 skew HOOC1-H₂O의 46.6 kJ/mol보다 좀 낮음을 볼 수 있다. complex 형성의 H...O distance가 skew HOOC1-H₂O의 경우 1.78~1.81Å로 나타났으며 HOCl-H₂O의 경우도 1.77~1.81Å로 거의 일치함을 알 수 있다. Cl-O

Table 5. Vibrational frequencies and intensities of skew HOOCI - H₂O cluster and HOOCI

Molecule	Approximate vibrational mode	Harmonic frequencies(cm ⁻¹) and IR Intensities	
		MP2/6-311G(d,p)	MP2/6-311G(2d,2p)
skew HOOCI-H ₂ O	OH ₂ stretch	3586 [558]	3539 [485]
	OOH ₂ bend	1554 [53]	1565 [55]
	OO stretch	913 [98]	881 [70]
	CIOO bend	609 [17]	619 [14]
	CIO stretch	349 [65]	362 [6]
	H ₂ OH ₂ bend	1662 [52]	1684 [56]
trans HOOCI-H ₂ O	OH ₂ stretch	3609 [750]	3564 [642]
	OOH ₂ bend	1524 [53]	1522 [54]
	OO stretch	901 [4]	882 [4]
	CIOO bend	699 [5]	697 [4]
	CIO stretch	413 [16]	405 [29]
	H ₂ OH ₂ bend	1660 [53]	1681 [64]
HOOCI [†]		MP2/6-31G(d)	CCSD(T)/TZ2P
	OH ₂ stretch	3669 [37]	3744 [38]
	OOH bend	1418 [60]	1399 [46]
	OO stretch	870 [41]	835 [30]
	CIOO bend	685 [17]	633 [20]
	CIO stretch	379 [23]	361 [19]

^aHydrogen atom on HOOCI. ^bHydrogen atoms on H₂O. [†]Harmonic frequencies taken from ref. 13

Table 6. The total optimized energy and binding energy of HOOCI - H₂O cluster

		Total energy(a.u.)	Binding energy(kJ/mol)
skew HOOCI-H ₂ O	MP2/6-311G(d,p)	-686.49433	46.6
	MP2/6-311G(2d,2p)	-686.58129	48.3
trans HOOCI-H ₂ O	MP2/6-311G(d,p)	-686.48679	43.3
	MP2/6-311G(2d,2p)	-686.57265	43.8
cis HOOCI-H ₂ O	MP2/6-311G(d,p)	-686.47647	32.1

distance는 HOCl-H₂O의 경우 1.71Å로 skew HOOCI-H₂O는 이보다 훨씬 긴 1.77Å을 보이고, trans HOOCI-H₂O는 1.71Å으로 비슷해진다. HOOCI-H₂O cluster의 vibrational frequency는 HOOCI의 vibrational frequency와 비슷하나 mode에 따라 조금씩 차이를 보인다.

이와 같이 HOOCI-H₂O cluster는 skew HOOCI-H₂O의 경우 가장 안정한 complex 형성을 보이며 그 구조는 HOCl-H₂O와 유사하나 결합에너지는 그보다 큰 안정한 상태임을 알 수 있다.

이 논문은 2006년도 충북대학교 학술연구 지원사업의 연구비 지원에 의하여 연구되었음.

인용문헌

1. Solomon, S; Garcia, R. R.; Rowland, F. S.; Wuebbles,

- D. J. Nature, **1986**, 321, 755.
 2. Molina, M. J.; Tso, T. L.; Molina, L. T.; Wang, F. C. Y. science, **1987**, 238, 1253.
 3. Molina, L. T.; Molina, M. J. J. Phys. Chem. **1978**, 82, 2410.
 4. Kroes, G. J.; Clary, D. C. J. Phys. Chem. **1992**, 96, 7079.
 5. Jalbout, A. F.; Solimannejad, M. J. Mol. Structure, **2003**, 626, 87.
 6. Flowers, B. A.; Francisco, J. S. J. Phys. Chem. A, **2001**, 105, 494.
 7. Zou, S.; Skokov, S.; Bownam, J. M. J. Phys. Chem. A, **2001**, 105, 2423.
 8. Ortiz-Repiso, M.; Escribano, R.; Gomez, P. C. J. Phys. Chem. A, **2000**, 104, 600.
 9. Dibble, T. S.; Francisco, J. S. J. Phys. Chem. **1995**, 99, 1919.
 10. Re, S.; Osamura, Y.; Suzuki, Y.; Schaefer, H. F., III J. Chem. Phys. **1998**, 109, 973.

11. Lee, T. J.; Rendell, A. P. *J. Phys. Chem.* **1993**, *97*, 6999.
 12. Raghavachari, K.; Trucks, G. W.; Pople, J. A.; Head-Gordon, M. *Chem. Phys. Lett.*, **1989**, *157*, 479.
 13. Francisco, J. S.; Sander, S. P.; Lee, T. J.; Rendell, A. P. *J. Phys. Chem.* **1994**, *98*, 5644.
 14. Krishnan, R.; Binkley, J. S.; Seeger, R.; Pople, J. A. *J. Chem. Phys.* **1980**, *72*, 650.
 15. Sumathi, R.; Peyerimhoff, S. D. *J. Phys. Chem. A*, **1999**, *103*, 7515.
 16. Li, X.; Zeng, Y.; Meng, L.; Zheng, S. *J. Phys. Chem. A*, **2007**, *111*, 1530.
 17. Maciel, G. S.; Bitencourt, A. C. P.; Ragni, M.; Aquilanti, V. *J. Phys. Chem. A*, **2007**, *111*, 12604.
 18. Zborowski, K.; Alkorta, I.; Elguero, J. *J. Phys. Chem. A*, **2006**, *110*, 7247.
-