

S_nO_n , S_nO_{2n} , S_nO_{3n} ($n = 1 \sim 4$)의 열역학적 안정성과 결합에너지에 대한 DFT 이론 연구

김시조 · 김승준*

한남대학교 생명나노과학대학 화학과
(접수 2009. 8. 6; 수정 2009. 9. 11; 게재확정 2009. 9. 21)

DFT Study for the Thermodynamic Stability and Binding Energetics of S_nO_n , S_nO_{2n} , S_nO_{3n} ($n = 1 \sim 4$)

Si-Jo Kim and Seung-Joon Kim*

Department of Chemistry, HanNam University, Daejeon 300-791, Korea
(Received August 6, 2009; Revised September 11, 2009; Accepted September 21, 2009)

요 약. 본 연구에서는 반응성이 큰 황이 산소와 결합하여 산화황이 되고 이것들이 클러스터를 이루었을 때의 구조와 결합에너지에 대하여 조사하였다. S_nO_n , S_nO_{2n} , S_nO_{3n} ($n = 1 \sim 4$)까지의 여러 가능한 분자 구조를 B3LYP/6-311G** 이론수준까지 최적화 하였으며, 단량체(SO, SO₂, SO₃)가 증가할 때의 결합 에너지를 MP2/6-311G** 수준까지 계산하였다. S_nO_n ($n = 1 \sim 4$)의 경우 S-O 단량체 증가에 따라 상대적으로 안정화되는 경향이 강하게 나타났으며, 약 20-25 kcal/mol 정도 증가하는 것으로 예측 되었다. 반면 S_nO_{2n} , S_nO_{3n} ($n = 1 \sim 4$)의 경우에는 SO₂ 나 SO₃의 증가에 따른 열역학적 안정성이 상대적으로 덜 안정화 되는 것으로 나타났으며, SO₂ 단량체가 증가함에 따른 결합에너지 변화는 2.2 kcal/mol, 그리고 SO₃ 단량체가 증가함에 따라 흡열반응으로 나타나 열역학적으로 더욱 불안정해질 것으로 예상된다.

주제어: 황-산소 클러스터, 범 밀도 함수이론, 고밀도 에너지 물질, 결합에너지

ABSTRACT. The theoretical calculations for S_nO_n , S_nO_{2n} , S_nO_{3n} ($n = 1 \sim 4$) have been considered at the B3LYP level of theory with various basis sets. The optimized geometries, harmonic vibrational frequencies, and binding energies are evaluated to elucidate the thermodynamic stability and spectroscopic properties. The harmonic vibrational frequencies for the molecules considered in this study show all real numbers implying true minima. The binding energies due to increasing of SO, SO₂, SO₃ monomers are calculated at the MP2/6-311G** level of theory. For S_nO_n ($n = 1 \sim 4$), the binding energy difference is about 20 ~ 25 kcal/mol by adding SO monomer. For S_nO_{2n} and S_nO_{3n} ($n = 1 \sim 4$), the binding energy differences are relatively small by comparing to S_nO_n .

Keywords: S_nO_n , S_nO_{2n} , S_nO_{3n} , DFT, HDEM, Binding energy

서 론

흑색화약은 화약류 중 가장 오래 전에 발명되어 유일한 화약으로 사용이 되었다. 이 중에 흑색 화약의 추진제 가운데 황이 포함되어 있다. 황은 반응성이 매우 큰 원소로서 폭발물이나 화약 등의

주원료로 사용되어져 왔다. 단위 질량 당 방출할 수 있는 에너지가 상대적으로 기존의 에너지물질 들 보다 큰 고 에너지 밀도 물질을 HEDM (high-energy density materials)라고 부른다. 이 HEDM은 세 가지의 요구조건을 필요로 한다. 첫 번째는 현재 사용되고 있는 에너지 물질들의 성능을 크게

회생하지 않으면서 감도를 개선하여 안정성을 증가시키는 것이고, 두 번째는 더 강력한 에너지 물질을 설계 합성하는 것이다. 세 번째는 로켓이나 탄두의 중량을 감소시키기 위해서 가벼워야 한다. 첫 번째 조건을 만족하기 위해서는 분해될 때 활성화 에너지 장벽이 큰 준안정적인 물질이어야 하며, 두 번째 조건을 만족하기 위해서는 화합물의 생성열이 커서 많은 에너지를 저장할 수 있어야 한다. 이 두 조건은 서로 상충하는 특성들이기 때문에 동시에 만족하기가 쉽지 않다. 결국 효율적인 HEDM 물질을 개발하기 위해서는 이러한 요구 조건을 만족시키는 대단히 큰 발열 반응을 하는 준안정적인 특성을 갖는 물질을 찾는 것이다.¹ 지금까지는 HEDM으로 질소(N) 클러스터나 NO 클러스터들에 대하여 많은 연구가 되어졌으나, 적은 양으로도 큰 에너지를 낼 수 있는 SO 클러스터도 HEDM의 후보물질로 주목받고 있다.

본 연구 주제 가운데 가장 모체가 되는 SO_2 는 산성비의 주범으로서 광해리 등 광화학 반응 메커니즘을 이해하고자 하는 많은 연구가 진행되어 왔다. 그러나 $(SO_2)_n$ 과 같은 산소-황 클러스터들에 대한 연구는 1990년 이후 본격화 되었다. 1990년에 McKee는 SO_2 와 SO_2^+ 로 이루어진 ion-molecule에 대해 순 이론적(*ab initio*) 방법으로 이들의 interaction에 관한 결합에너지를 연구하였다.² 1991년 Amine은 $(H_2O)_2$ 구조를 기초로 하여 $(SO_2)_2$ 의 isomer에 대한 구조를 microwave spectrum로 연구한 논문이 발표되었다.³ 1995년에는 SO_2 와 SO_2^- 로 이루어진 anion dimer에 대한 구조와 dimer를 형성하였을 때 두 분자간의 S-O 결합과 에너지에 대해 이론적으로 연구하였다.⁴ 1996년 McKee는 여러 산소와 황 클러스터들의 1,2가 음이온들에 대한 구조 및 열역학적 안정성에 대하여 이론적으로 연구한 논문을 발표하였다.⁵

1997년에 Li와 McKee은 SO_2 에 H_2O 와 OH 를 결합하여 SO_3 와 H_2SO_4 에 대한 반응 메커니즘에 대한 논문을 발표하였다.⁶ 2000년 Groves 와 Lewars는 $(SO)_n$ 및 $(SO_2)_n$ oligomer ($n = 2 \sim 5$)들의 여러 가능한 분자 구조를 B3LYP/6-311G* 이론 수준에서 계산하여 열역학적 안정성을 예측하였다.⁷ 2001년 Frapper는 SO_2 와 이 단량체들의 클러스터 $[(SO_2)_n]$, ($n = 1 \sim 4$) 등에 대하여 분자구조 및 열역학적 안

정성을 이론적으로(DFT) 예측하였다.⁸ 또한 2004년 Knappenberger 등은 SO_2 의 해리 반응에 대한 메커니즘을 이해하기 위하여 SO_2 클러스터 $[(SO_2)_n]$, ($n = 1 \sim 4$)를 통한 SO_2 의 해리 반응 메커니즘을 제안하였다.⁹ 2007년에는 Givan 등에 의하여 SO_3 의 이, 삼중합체의 FTIR 및 이론적 연구 결과가 발표되었다.¹⁰ 황 또는 이산화황 같은 물질들은 물에 달거나 소량의 양으로도 큰 반응이 일어난다는 점에서 실험적으로는 아직 연구에 어려움이 많이 있는 실정이다.

본 연구에서는 앞에서 했던 연구들과 비교하여 보다 다양한 형태의 황-산소 클러스터들에 대한 분자구조 및 열역학적 안정성을 조사하기 위하여 범 밀도함수 이론(density functional theory, DFT), 즉 B3LYP/6-31G와 B3LYP/6-311G** 이론 수준에서 SO , SO_2 , SO_3 의 분자가 각각 하나씩 늘어남에 따라 S_nO_n , S_nO_{2n} , S_nO_{3n} ($n = 1 \sim 4$) 분자구조의 변화와 결합에너지의 경향성, 그리고 IR 스펙트럼 등 분자분광학적 특성을 예측하였다.

계산방법

본 논문에서 사용된 기본적인 method는 범 밀도함수 이론(density functional theory, DFT)을 사용하였다. DFT는 기존에 알려져 있던 semi-empirical의 장점인 큰 분자의 응용이 가능하다는 점과 순 이론적(*ab initio*)방법의 장점인 실제 시스템과 거의 동일한 계산값을 얻을 수 있다는 장점들을 모두 충족시킬 수 있는 방법으로서 최근에 들어 널리 사용되고 있는 방법이다. DFT method 가운데 일반적으로 가장 에러가 적다고 알려져 있는 B3LYP를 본 논문에서는 사용하였다. B3LYP^{11,12}는 Becke, Lee, Yang 그리고 Parr 네 사람이 만든 함수들을 조합함으로써 exchange correlation을 첨가한 함수이다. 또 basis set로는 6-31G**, 6-311G**를 사용하였다.

$(SO)_n$, $(SO_2)_n$, $(SO_3)_n$, ($n = 1 \sim 4$)에 대하여 B3LYP/6-31G**, B3LYP/6-311G** 이론수준에서 분자구조를 최적화하고 에너지를 계산하였다. 또한 진동주파수를 계산하여 최적화된 분자구조가 가장 안정한 최저 에너지(true minimum)를 갖는 구조인지를 판단하였으며, 결합에너지를 계산하기

위하여 단량체인 SO와 SO₂ 그리고 SO₃에 대해서도 위에서 언급된 모든 수준에서 분자구조를 최적화 하였다. 또한 DFT 이론 수준에서 최적화된 분자구조에서 MP2 single point 에너지 계산은 보다 정확한 결합에너지를 예측하기 위하여 영점에너지(zero-point vibrational energy) 보정을 하였으며, basis set superposition error (BSSE)¹³를 보정하였다. 지금까지 언급한 모든 계산들은 Gaussian03 프로그램을 사용하였으며, machine으로는 Linux system하에서 Beowulf PC cluster들을 사용하여 계산하였다.¹⁴

결과 및 고찰

분자 구조

S_nO_n (n = 1~4) 기저상태의 분자구조

Fig. 1에는 S_nO_n (n = 1~4)의 여러 가능한 분자구조와 DFT 수준에서 최적화된 결합 길이를 나타내었다. 위에 표시된 값은 6-31G** 그리고 아래

에 표시된 값은 6-311G**에서 최적화된 결합길이를 Å단위로 나타내었다. SO monomer의 S-O 결합길이는 6-31G**에서는 1.517 Å으로 계산이 되었고, 6-311G**에서는 1.511 Å으로 약간 짧아지는 것으로 나타났다. 실험값은 1.481 Å로 6-311G**와 더 일치함을 알 수 있다.⁵ S₂O₂의 경우 cis(1), trans(2), ring 구조(3) 형태의 3가지 서로 다른 구조가 최적화 되었으며, 이 가운데 cis 구조가 열역학적으로 가장 안정한 구조로 확인되었다. (1)번 cis 구조는 C_{2v} symmetry를 그리고 (2)번 trans 구조는 C_{2h} symmetry를 가지고 있다. 일반적으로 S-O 결합길이는 6-31G**보다 6-311G**에서 더 짧게 나타났으며, SO monomer의 S-O의 결합보다 강한 결합을 나타내었다. S-S의 결합길이는 6-311G**에서 보다 6-31G**에서 더 짧게 계산되었다. (3)번 ring 구조는 C_{2v} symmetry를 가지며 S-O 결합 길이는 링 스트레인 때문에 1.741 Å으로 SO monomer나 dimer의 S-O 결합 보다 상당히 길게 계산되었다.

S₃O₃의 경우에는 S-S 결합으로 이루어진 (1),

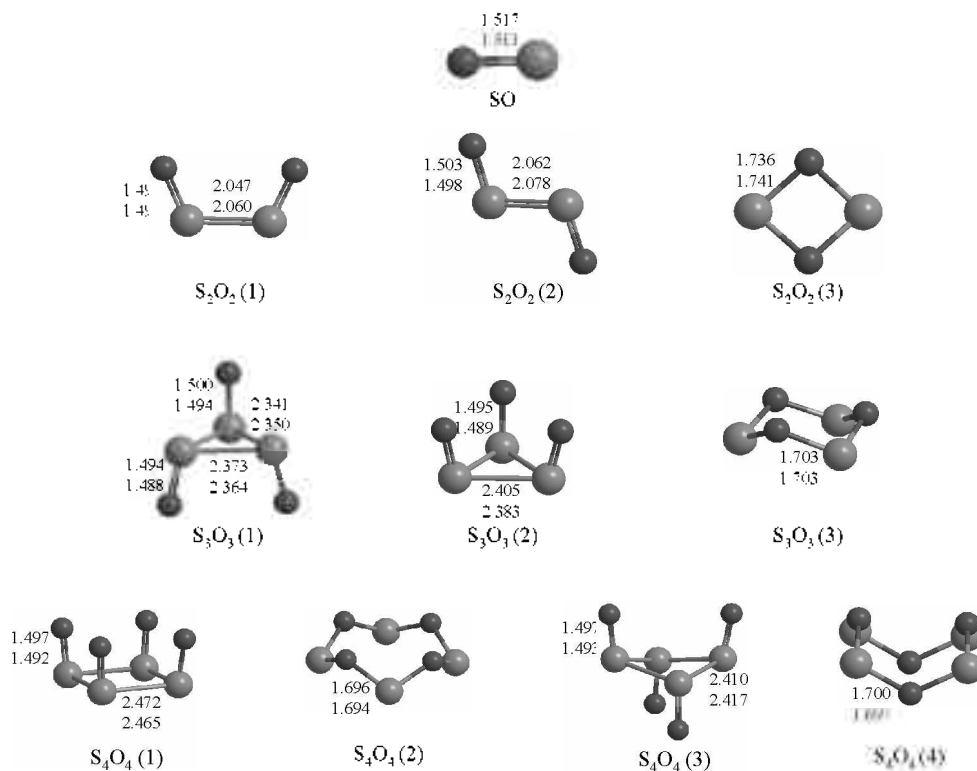


Fig. 1. The B3LYP/6-311G** structure of S_nO_n (n = 1~4). Bond lengths are in Å.

(2)번 구조와 S-O 결합에 의한 (3)번 링 구조형태의 3가지 구조가 최적화 되었는데, 산소 하나가 위로 그리고 2개가 아래로 내려간 (1)번 구조가 산소 세 개가 모두 위로 올라간 (2)번 구조보다 안정한 것으로 나타났으며, S-O 결합에 의한 링 구조(3)는 상대적으로 불안정한 것으로 계산되었다. (1)번 구조는 C_s symmetry를 이루고 말단 산소가 아래로 향한 S-O의 결합길이는 B3LYP/6-311G**에서 1.488 Å로 말단산소가 위로 향한 S-O의 결합길이(1.494 Å) 보다 약간 짧게 계산되었다. S-S의 결합길이는 말단 산소가 아래로 향한 황과 말단산소가 위로 향한 황사이의 길이는 2.350 Å으로 나타났고, 말단산소가 아래로 향한 두 황 사이의 길이는 두 산소의 반발력으로 인해 약간 더 긴 2.364 Å으로 계산이 되었다. (2)번 구조는 C_{3v} symmetry를 나타내고 S-O의 결합길이는 1.489 Å으로 계산되었으며, S-S의 결합길이는 2.383 Å으로 (1)번 구조보다 약간 길게 나타났다. (3)번의 구조

는 S-O의 결합에 의한 ring구조를 이루는 구조이며, $S_2O_2(3)$ 구조와 유사하게 계산되었으나 S-O 결합 길이는 1.703 Å으로 약간 짧게 계산되었다.

S_4O_4 의 경우 또한 4가지 구조가 최적화되었는데 S-S결합으로 이루어진 링 구조 2개와 S-O 결합으로 이루어진 링 구조 2개로서 이들의 에너지 차이는 상대적으로 작게 나타났다. (1)번 구조는 C_{4v} symmetry를 가지며, B3LYP/6-311G**에서 S-O 결합길이는 1.492 Å으로, S-S결합길이는 2.465 Å으로 $S_3O_3(2)$ 의 S-S결합보다 약간 더 길게 계산되었다. (2)번 구조와 (4)번 구조는 S-O의 결합이 연결되어 ring 형태를 이루고 있다. 두 구조의 차이는 위에서 내려다보면 큰 차이가 없지만 그림에서 보이는 것처럼 옆에서 보았을 때 원소의 위치가 틀리다. (2)번 구조는 C_1 symmetry를 나타내고 (3)번 구조는 C_2 symmetry를 나타낸다. (3)번 구조는 말단산소 두 개는 위쪽을 향하고 나머지 말단산소는 아래로 향하고 있는 구조이며, D_{2h} symmetry를 나타낸다. B3LYP/6-311G**에서 S-O결합길이는 1.493 Å, S-S결합길이는 2.417 Å로 (1)번 구조의 결합길이 보다 조금 더 짧게 나타난 것을 확인할 수 있었다.

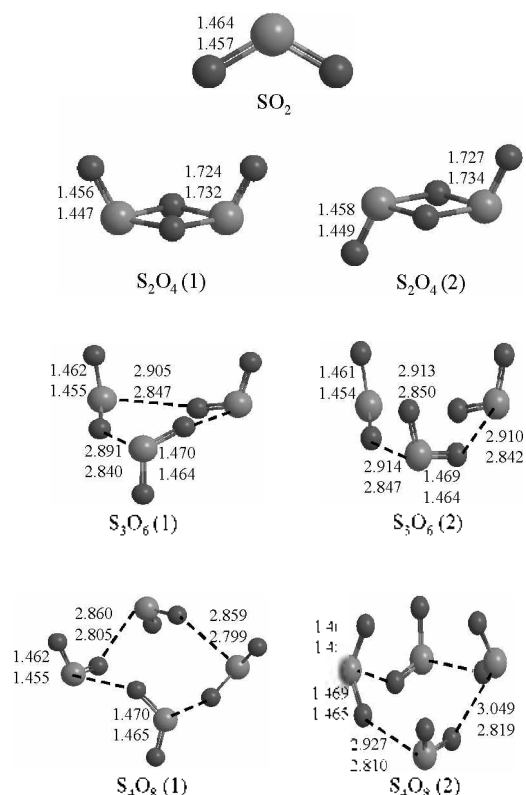


Fig. 2. The B3LYP/6-311G** structure of S_nO_n ($n = 1 \sim 4$). Bond lengths are in Å.

S_nO_{2n} ($n = 1 \sim 4$) 기저상태의 분자구조

Fig. 2에는 S_nO_{2n} ($n = 1 \sim 4$)의 여러 가능한 분자구조와 DFT 수준에서 최적화된 결합 길이를 나타내었다. SO_2 의 분자구조에서 S-O 결합길이를 살펴보면 6-31G**에서는 1.464 Å으로 계산이 되었고, 6-311G**에서는 1.457 Å으로 상당히 짧게 계산되었다. SO_2 의 실험값은 1.432 Å으로 6-311G**에서 실험값과 잘 일치하는 것을 알 수 있다.⁵ 또한 이 결합길이는 Fig. 1에서 보여준 SO monomer의 결합보다 좀 더 짧게 계산된 것을 알 수 있다. 이 구조는 C_{2v} symmetry를 가진다.

S_2O_4 의 구조는 cis(1)와 trans(2) 두개의 구조가 가능하며, cis 구조에서는 C_{2v} symmetry를 나타내고 trans 구조에서는 C_1 symmetry를 나타내었다. 일반적으로 trans 구조가 cis 구조보다 열역학적으로 더 안정하여 중간에 있는 S-O의 결합이 더 짧은 결합을 할 것이라고 예측되지만 오히려 cis 구조에서 trans 구조보다 더 짧게 나타났다. 말단산소와 결합되어 있는 S-O의 결합은 cis가 trans보다 약

간 더 짧게 계산이 되었다. B3LYP/6-311G**에서 cis는 1.447 Å, trans는 1.449 Å으로 계산이 되었고, 이 결합길이는 SO₂의 결합길이보다 더 짧은 것을 알 수 있다. 중간의 산소와 결합하는 S-O의 결합은 두 구조 모두 B3LYP/6-31**가 B3LYP/6-311G**보다 짧게 계산이 되었다.

S₃O₆의 구조는 앞에서 마주보거나 대칭이 되는 것이 없으므로 C₁ symmetry를 갖는다. (1)번 구조 같은 경우 두 개의 산소는 위로 올라간 구조이고 (2)번 구조는 세 개의 산소가 다 위로 올라간 구조이다. 이 구조들 같은 경우에는 지금까지 앞에서 보여주었던 구조들과는 조금 다르게 SO₂ 분자끼리는 매우 약한 결합을 하는 것을 알 수 있다. 이 구조는 SO₂ monomer의 결합이 상대적으로 강하여 분자들끼리 real bond를 형성하지 못한 것으로 예측이 된다. (1)번 구조에서 두 SO₂ 분자들 사이의 결합길이는 평균 2.844 Å 정도로 나타났다. (2)번 구조의 경우는 산소의 반발력으로 인해 SO₂ 분자 사이의 길이가 약간 더 길어진 것을 확인할 수 있었다.

S₄O₈의 구조는 앞에서 설명한 S₃O₆의 구조적 특징과 매우 유사한 것을 알 수 있다. 이 구조 역시 C₁ symmetry를 갖는다. (1)번 구조는 산소 두 개가 위로 향하고 나머지 2개는 옆으로 뻗은 구조이며, (2)번 구조는 산소 네 개 모두 위로 향한 구조이다. 이 구조들 또한 SO₂ monomer의 결합이 강하여 SO₂ 분자끼리는 매우 약한 결합을 하는 것을 알 수 있고, S₃O₆보다는 좀 더 짧아진 것을 확인할 수 있었다. 그리고 B3LYP/6-31G**에서 보다 B3LYP/6-311G**에서 결합길이가 많이 짧아진 것을 알 수 있었다.

S_nO_{3n} (n = 1~4) 기저상태의 분자구조

Fig. 3에는 S_nO_{3n} (n = 1~4)의 여러 가능한 분자구조와 DFT 수준에서 최적화된 결합 길이를 나타내었다. SO₃는 C_{3h} symmetry를 가지고, S-O 결합길이는 B3LYP/6-31G**에서는 1.453 Å, B3LYP/6-311G**에서는 1.446 Å으로 계산되었다. 실험값은 1.430 Å으로 이 또한 6-311G**와 더 잘 일치하는 것을 확인할 수 있었다.⁵ S₂O₆에서 S-O 결합길이는 S₂O₄보다 더 짧게 계산이 되었는데 이는 늘어난 산소에 의하여 보다 강한 결합을 나타내기 때문인 것으로 추정된다. B3LYP/6-311G**에서

말단산소와의 S-O 거리는 1.430 Å으로 매우 짧게 계산이 되었고, 중간산소와의 길이는 1.695 Å으로 계산되었다. 이 구조는 D_{3h} symmetry를 가지는 것을 알 수 있다.

S₃O₉는 C₃ symmetry를 가지는 것을 알 수 있으며, S-O 결합길이를 확인해 볼 때 위로 향한 말단산소의 길이가 밑으로 향한 말단산소의 길이보다 조금 더 길게 계산된 것을 볼 수 있다. 그리고 중간산소와의 S-O 결합길이는 B3LYP/6-31G**에서는 1.680 Å, B3LYP/6-311G**에서 1.676 Å으로 S₂O₆에서 계산된 값보다 더 짧게 계산된 것을 알 수 있다. S₄O₁₂는 C₁ symmetry를 가진다. S₃O₉ 구조처럼 위로 향한 말단산소의 길이가 밑으로 향한 말단산소의 길이보다 길게 계산된 것을 확인할 수 있었다. 중간산소와의 결합길이는 전체적으로 짧아질 것으로 예측되었지만, 오히려 비대칭적으로 한 쪽은 약간 길고, 한 쪽은 약간 짧게 계산이 된 것을 확인할 수 있었다. 결합길이는 B3LYP/6-311G**에서 긴 쪽은 평균적으로 1.689 Å, 짧은 쪽은 1.657 Å 정도로 계산이 되었다.

진동주파수 및 영점에너지(ZPVE)

B3LYP/6-311G** 수준에서 S_nO_n, S_nO_{2n}, S_nO_{3n}, (n = 1~4)의 최적화된 구조에 대하여 조화 진동주파수를 계산한 결과 모두 실수값을 나타내어 열역학적으로 안정한 최저 에너지(true minimum) 구조인 것을 확인하였다. 계산 결과 가운데 가장

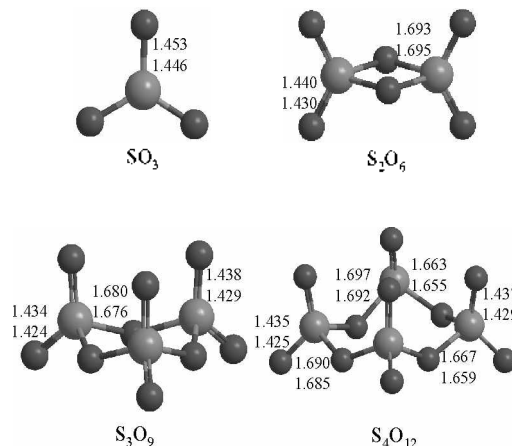


Fig. 3. The B3LYP/6-311G** structure of S_nO_{3n} (n = 1~4). Bond lengths are in Å.

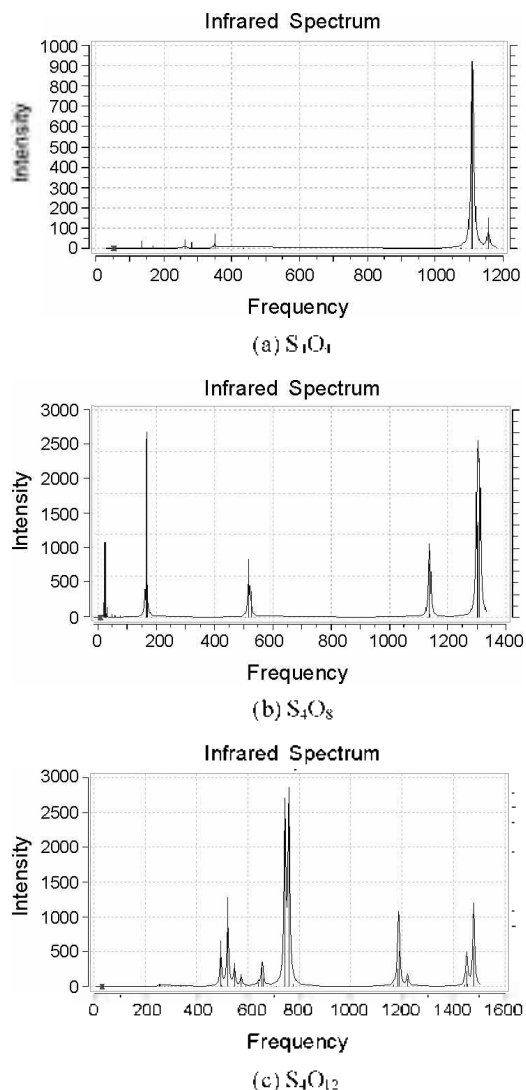


Fig. 4. Harmonic vibrational frequencies(in cm^{-1}) and infrared intensities(in kcal/mol) of (a) S_4O_4 , (b) S_4O_8 and (c) S_4O_{12} at the B3LYP/6-311G^{***} level of theory.

큰 소중함체인 $S_4O_4(1)$, $S_4O_8(1)$, $S_4O_{12}(1)$ 구조에 대한 조화진동수를 피크(peak)의 세기(intensity)를 고려하여 Fig. 4에 나타내었다. S_4O_4 의 조화진동수를 살펴보면, $1100 \sim 1150 \text{ cm}^{-1}$ 근처에서 S-O 스트레칭 모드(stretching mode)가 관측될 것으로 예측되고, 350 cm^{-1} 근처에서 S-O-S 밴딩 모드(bending mode)가 약한 피크로 관측될 것으로 예측된다. S_4O_8 의 조화진동수를 살펴보면, 1150 cm^{-1} 근처와 1300 cm^{-1} 근처에서 S-O 스트레칭 모드가 관

측될 것으로 예측되고, 500 cm^{-1} 근처에서 SO_2 밴딩 모드 관측될 것으로 예측되었다. 고리의 뒤틀림 모드(torsional mode)는 $150 \sim 200 \text{ cm}^{-1}$ 에서 매우 강한 피크로 관측될 것으로 예측된다. 고리의 뒤틀림에 대한 진동수파수가 매우 작은 것은 고리 구조의 열역학적 불안정성 때문으로 생각된다.

S_4O_{12} 의 조화진동수를 살펴보면, $1450 \sim 1500 \text{ cm}^{-1}$ 근처와 1200 cm^{-1} 근처에서 S-O 스트레칭 모드(stretching mode)가 관측될 것으로 예측되고, 역시 750 cm^{-1} 근처에서 S-O-S 스트레칭 모드가 강한 피크로 그리고 500 cm^{-1} 근처에서 SO_2 밴딩 모드(bending mode)가 약한 피크로 관측될 것으로 예측된다. SO_3 dimer와 물의 complex를 이루는 $H_2S_2O_7$ 에 대한 FTIR 실험 결과¹⁰와 비교해 보면, 1443 cm^{-1} 과 1474 cm^{-1} 에서 SO_2 의 반 대칭(antisymmetric) 스트레칭 모드가 그리고 1200 cm^{-1} 에서 대칭(symmetric) 스트레칭 모드가 관찰되었으며, 또한 793 cm^{-1} 과 787.3 cm^{-1} 에서 S-O-S 반 대칭(antisymmetric) 스트레칭 모드로, 그리고 486 cm^{-1} 에서 O-S-O 밴딩 모드가 관찰되어 본 계산과 잘 일치하는 것으로 나타났다.

절대에너지 및 결합에너지

S_nO_n , S_nO_{2n} , S_nO_{3n} , ($n = 1 \sim 4$)에 대한 B3LYP 수준에서 최적화된 분자구조에서의 절대에너지(harmonic) 및 SO_m 단위체에 따른 결합에너지(kcal/mol)를 Table 1, 2에 정리하였다. 결합에너지는 $\Delta E(S_nO_{nm}) = E(S_nO_{nm}) - n \cdot E(SO_m)$ ($m = 1 \sim 3$, $n = 1 \sim 4$)에 의하여 계산하였다. 또한 MP2에너지는 B3LYP에서 최적화된 분자 구조에서 single point 에너지 계산을 하였으며 영점 진동에너지(zero-point vibrational energy)는 같은 basis set에서 B3LYP의 계산결과를 사용하여 보정하였다. 또한 BSSE 보정은 결합 에너지를 너무 크게 계산되는 경향이 있으므로 50% BSSE 보정을 하였다.¹⁵⁻¹⁶

Table 1에 나타낸 S_nO_n ($n = 1 \sim 4$)의 절대에너지를 살펴보면 S_2O_2 의 경우 B3LYP/6-311G^{**} 수준에서는 (1)번 cis 구조의 에너지가 (2)번 trans 구조보다 0.2 kcal/mol 높게 계산되었으나 MP2/6-311G^{**} 수준에서는 0.5 kcal/mol 정도 낮게 계산되어 열역학적으로 가장 안정한 global minimum으로 계산되었다. (3)번 ring 구조는 50 kcal/mol 이상 에너지

Table 1. Absolute energies (E, in hartree), zero-point vibrational energies (ZPVE, in kcal/mol), relative energies (ΔE , in kcal/mol) for $(SO)_n$ ($n = 1 \sim 4$) at various levels of theory.

Level of theory	B3LYP						MP2*				
	6-31G**			6-311G**			6-31G**		6-311G**		
	E(ihartree)	ZPVE	ΔE^a	E	ZPVE	ΔE^a	E	ΔE^a	E	ΔE^a	BSSE (ΔE) ^b
SO	-473.305734	1.6	0	-473.353128	1.6	0	-472.573068	0	-472.632979	0	
S ₂ O ₂ (1)	-946.722383	5.1	-67.7	-946.814869	5.0	-66.4	-945.252767	-65.0	-945.371170	-64.2	-59.3
S ₂ O ₂ (2)	-946.723395	5.0	-68.4	-946.815187	4.9	-66.7	-945.252824	-65.1	-945.370322	-63.8	-58.9
S ₂ O ₂ (3)	-946.658113	5.0	-27.5	-946.743765	4.8	-21.9	-945.178940	-18.8	-945.284697	-10.2	-2.0
S ₃ O ₃ (1)	-1420.085502	8.2	-102.2	-1420.227588	8.1	-102.2	-1417.862727	-86.7	-1418.042663	-86.9	-78.5
S ₃ O ₃ (2)	-1420.078534	8.2	-97.8	-1420.219226	8.1	-97.0	-1417.868342	-90.2	-1418.041554	-86.2	-78.0
S ₃ O ₃ (3)	-1420.081477	8.4	-99.5	-1420.212784	8.2	-92.9	-1417.860712	-85.2	-1418.022176	-73.9	-59.8
S ₄ O ₄ (1)	-1893.439682	11.4	-131.0	-1893.624695	11.1	-128.4	-1890.494214	-121.7	-1890.722662	-115.0	-104.7
S ₄ O ₄ (2)	-1893.459370	11.2	-143.6	-1893.636286	11.0	-135.8	-1890.496298	-123.2	-1890.714507	-110.0	-90.9
S ₄ O ₄ (3)	-1893.445269	10.9	-135.0	-1893.633895	10.9	-134.4	-1890.472681	-108.7	-1890.710024	-107.3	-96.8
S ₄ O ₄ (4)	-1893.449818	11.3	-137.5	-1893.629141	11.0	-131.3	-1890.488728	-118.4	-1890.708058	-105.9	-86.4

*MP2 single point energy calculation at the optimized B3LYP structures. ^aRelative energies(ΔE) per SO repeat unit of the oligomers with respect to the free SO monomer after ZPVE correction, that is, $\Delta E(S_4O_4) = E(S_4O_4) - 4 E(SO)$. ^bRelative energies corrected for the basis set superposition errors (BSSE) using the counterpoise correction method.

가 높은 것으로 나타났다. SO 단위체가 증가함에 따른 에너지 변화는 MP2/6-311G** 이론 수준에서 영점 진동에너지 및 BSSE 보정 후에 -59.3 kcal/mol 로 계산되어 상당히 결합력이 강할 것으로 예측되었으며, 링 구조의 경우에는 링 스트레인에 의하여 결합력이 많이 떨어지는 것으로 나타났다. S₃O₃의 경우에도 3가지 구조가 최적화되었는데 S-S 결합으로 이루어진 (1), (2)번 구조가 S-O 결합에 의한 (3)번 링 구조보다 안정한 것으로 계산되었다. 이 경우에는 O 하나가 위로 그리고 2개가 아래로 내려간 (1)번 구조가 O 세 개가 모두 위로 올라간 (2)번 구조보다 MP2/6-311G** 수준에서는 0.7 kcal/mol 정도 낮은 에너지를 나타내었다. BSSE 보정 후 결합 에너지의 경우 -78.5 kcal/mol 로 계산되어 SO 단량체가 증가할수록 결합에너지는 증가하는 것으로 나타났다. S₄O₄의 경우 또한 4가지 구조가 최적화되었는데 S-S 결합으로 이루어진 링 구조 2개와 S-O 결합으로 이루어진 링 구조 2개로서 이들의 에너지 차이는 상대적으로 작게 나타났다. 가장 안정한 구조의 결합 에너지는 MP2/6-311G** 수준에서 -104.7 kcal/mol 로 역시 증가하는 것으로 나타났으며 S-O 단량체 증가에 따라 약 20~25 kcal/mol 정도 증가하는 것으로 예측되었다.

Table 2에는 S_nO_{2n}, S_nO_{3n} ($n = 1 \sim 4$)의 절대에너지 및 결합에너지를 나타내고 있다. S₂O₄의 경우 boat 형태의 (1)번 구조가 chair 형태의 (2)번 구조보다 3.6 kcal/mol 정도 안정하게 계산되었으며, SO₂ 단량체가 증가하면서 에너지가 증가하여 더 불안정해지는 것으로 계산되었다. 즉 SO₂ 이중합체로 되는 반응의 경우 MP2/6-311G** 수준에서 BSSE 보정 후 47.2 kcal/mol 정도 흡열 반응으로 나타났다. 그러나 S₃O₆의 경우에는 SO₂ 단량체의 증가에 따라 다시 안정화되는 경향이 있는데, 2가지 S-O 결합으로 이루어진 링 구조가 최적화되었으며 이들 사이의 에너지 차이는 0.2 kcal/mol로 매우 작게 나타났다. 결합 에너지는 MP2/6-311G** 수준에서는 -5.3 kcal/mol로 계산되었으며, 이는 S_nO_n의 경우에 비하여 상대적으로 약한 결합력을 나타낼 것으로 예상된다. S₄O₈의 경우에도 2가지의 S-O 결합으로 이루어진 링 구조가 최적화되었으며 이들 간의 에너지 차이 또한 거의 없는 것으로 계산되었다. 결합 에너지는 MP2/6-311G** 수준에서는 -7.5 kcal/mol로 계산되었으며, S₃O₆에서 S₄O₈로 SO₂ 단량체의 증가에 따른 결합에너지 증가는 2.2 kcal/mol 로 S_nO_n의 경우에 비하여 상대적으로 작게 나타났다.

S_nO_{3n} ($n = 1 \sim 4$)의 경우에는 하나씩의 구조가

Table 2. Absolute energies (E, in hartree), zero-point vibrational energies (ZPVE, in kcal/mol), relative energies (ΔE , in kcal/mol) for $(SO_2)_n$ and $(SO_3)_n$ ($n = 1 \sim 4$) at various levels of theory.

Level of theory	B3LYP						MP2 ^a				
	6-31G**			6-311G**			6-31G**		6-311G**		
	E	ZPVE	ΔE^a	E	ZPVE	ΔE^a	E	ΔE^a	E	ΔE^a	BSSE (ΔE) ^b
SO_2	-548.587464	4.3	0	-548.655964	4.2	0	-547.682011	0	-547.775089	0	
$S_2O_4(1)$	-1097.147375	10.3	18.9	-1097.274942	10.0	24.8	-1095.319854	29.4	-1095.490844	38.8	47.2
$S_2O_4(2)$	-1097.142131	10.1	22.1	-1097.270015	9.9	27.8	-1095.313623	33.1	-1095.484811	42.5	50.8
$S_3O_8(1)$	-1645.775692	14.0	-7.2	-1645.983417	14.0	-8.3	-1643.060645	-8.1	-1643.339841	-7.8	-5.3
$S_3O_8(2)$	-1645.775275	14.0	-7.0	-1645.983021	14.1	-8.0	-1643.060416	-7.9	-1643.339703	-7.6	-5.1
$S_4O_{12}(1)$	-2194.370059	19.0	-10.9	-2194.647260	19.0	-12.5	-2190.749979	-12.0	-2191.121639	-11.2	-7.4
$S_4O_{12}(2)$	-2194.369831	18.8	-10.9	-2194.646118	18.9	-11.9	-2190.751156	-12.9	-2191.121547	-11.2	-7.5
SO_3	-623.759206	7.4	0	-623.848206	7.4	0	-622.672032	0	-622.798519	0	
S_2O_6	-1247.521644	16.7	-0.1	-1247.688576	16.6	6.7	-1245.344810	1.4	-1245.584085	9.9	18.4
S_3O_9	-1871.301250	26.0	-11.0	-1871.556784	26.0	-3.8	-1868.040262	-11.4	-1868.404041	-1.5	14.6
S_4O_{12}	-2495.064012	34.8	-11.9	-2495.405272	34.6	-2.8	-2490.718181	-13.7	-2491.202568	-0.3	21.7

^aMP2 single point energy calculation at the optimized B3LYP structures. ^bRelative energies(ΔE) per SO_n ($n=2-3$) repeat unit of the oligomers with respect to the free SO_n monomer after ZPVE correction, that is, $\Delta E = E(S_3O_9) - 3 E(SO_3)$. ^cRelative energies corrected for the basis set superposition errors (BSSE) using the counterpoise correction method.

최적화 되었었는데 S_2O_6 의 경우 SO_3 단량체가 증가하면서 에너지가 증가하여 더 불안정해 지는 것으로 계산되었다. 즉 SO_3 이중합체로 되는 반응의 경우 MP2/6-311G** 수준에서 BSSE 보정 후 18.4 kcal/mol 정도 흡열 반응으로 나타났으며, S_3O_9 의 경우에는 14.6 kcal/mol로 계산되어, S_nO_n 과 S_nO_{2n} 경우에 비하여 상대적으로 약한 결합력을 나타낼 것으로 예상되었다. S_4O_{12} 의 경우 결합 에너지는 21.7 kcal/mol로 계산되어 S_nO_{3n} 의 경우에는 SO_3 단량체가 증가함에 따라 흡열반응으로 나타나 불안정화될 것으로 예상된다.

결론

S_nO_n , S_nO_{2n} , S_nO_{3n} ($n = 1 \sim 4$) 가능한 분자구조를 B3LYP/6-311G** 수준까지 최적화 하였으며, 모든 최적화된 구조에서의 진동주파수가 실수로 계산되어 열역학적으로 안정한 구조로 확인되었다. 단량체 SO_2 와 SO_3 의 분자구조는 McKee의 논문에서 나온 실험값과 거의 일치하였다.⁵ 구조적 특징으로는 S_nO_n ($n = 1 \sim 4$)의 경우 S-O 결합에 의한 링 구조보다는 S-S 결합에 산소가 붙어 있는 구조가 더 안정한 것으로 계산되었다. S_nO_{2n} ($n = 1 \sim 4$)의 경우에는 S-O 결합에 의한 링 구조에 산소가 위

혹은 아래로 추가되는 형태의 분자구조를 이루며, 가능한 분자구조들 간에 에너지 변화는 매우 작은 것으로 나타났다. S_nO_{3n} ($n = 1 \sim 4$)의 경우에는 가능한 분자구조가 제한적이어서 하나의 구조만 최적화 되었으며, S-O 결합에 의한 링 구조에 산소 2개가 위 혹은 아래로 추가되는 구조를 나타내었다.

본 연구에서 계산한 구조들 가운데 가장 큰 소 중합체인 $S_4O_4(1)$, $S_4O_8(1)$, S_4O_{12} 구조에 대한 조화진동수를 B3LYP/6-311G** 수준에서 계산하였다. S_4O_4 의 경우 S-O 스트레칭 모드가 1100 ~ 1150 cm^{-1} 근처에서 관측될 것으로 예측되고, 350 cm^{-1} 근처에서 S-O-S 벤딩 모드(bending mode)가 약한 피크로 관측될 것으로 예측되었다. S_4O_8 의 경우에는 1150 cm^{-1} 근처와 1300 cm^{-1} 근처에서 S-O 스트레칭 모드가 관측될 것으로 예측되고, 500 cm^{-1} 근처에서 SO_2 벤딩 모드 관측될 것으로 예측되었다. S_4O_{12} 의 조화진동수는 SO_3 dimer 와 물의 complex 를 이루는 $H_2S_2O_7$ 에 대한 FTIR 실험 결과와 매우 잘 일치하는 것으로 나타났다.¹⁰

S_nO_n , S_nO_{2n} , S_nO_{3n} , ($n = 1 \sim 4$)에 SO_m ($m = 1 \sim 3$) 단량체의 증가에 대한 결합에너지를 B3LYP 와 MP2 수준에서 영점 진동에너지(zero-point vibrational energy)를 보정하여 계산하였다. S_nO_n ($n = 1 \sim 4$)의

경우 S-O 단량체 증가에 따라 상대적으로 안정화 되는 경향이 강하게 나타났으며, 약 20~25 kcal/mol 정도 증가하는 것으로 예측되었다. 반면 S_nO_{2n} ($n = 1 \sim 4$)의 경우에는 SO_2 의 증가에 따른 열역학적 안정성이 상대적으로 덜 안정화 되는 것으로 나타났다. SO_2 단량체가 증가함에 따른 결합에너지 변화는 2.2 kcal/mol로 상대적으로 작게 계산되었다. 그리고 S_nO_{3n} ($n = 1 \sim 4$)의 경우에는 SO_3 단량체가 증가함에 따라 흡열반응으로 나타나 열역학적으로 더욱 불안정해 질 것으로 예상된다. 이처럼 S_nO_n , S_nO_{2n} , S_nO_{3n} ($n = 1 \sim 4$)의 분자구조에서 고에너지 밀도 물질(HEDM)로서의 가능성을 살펴 보았다. 본 연구에서 최적화된 모든 구조가 HEDM의 특징을 가진 것은 아니지만 실험적으로 합성이 가능한 구조로 더 정밀한 연구가 필요할 것으로 사료된다.

본 연구는 2009년도 한남대학교 교내 학술연구비 지원에 의하여 수행되었으며 이에 감사드립니다.

REFERENCES

- Li, Q. S.; Wang, L. J.; Xu, W. G. *Theor. Chem. Acc.* **2000**, *104*, 67.
- McKee, M. L. *J. Phys. Chem.* **1990**, *94*, 8553.
- Taleb-Bendiab, A.; Hillig II, K. W.; Kuczkowski, R. L. *J. Chem. Phys.* **1991**, *94*, 6956.
- Berthe-Gaujac, N.; Jean, Y.; Volatron, F. *Chem. Phys. Lett.* **1995**, *243*, 165.
- McKee, M. L. *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 3473.
- Li, W. K.; McKee, M. L. *J. Phys. Chem. A* **1997**, *101*, 9778.
- Groves, C.; Lewars, E. *THEOCHEM* **2000**, *530*, 265.
- Frappier, G. *New J. Chem.* **2001**, *25*, 440.
- Knappenberger, K. L.; Castleman, A. W. *J. Chem. Phys.* **2004**, *121*, 3540.
- Givan, A.; Loewenschuss, A.; Nielsen, C. J.; Rozenberg, M. *J. Mol. Struct.* **2007**, *830*, 21.
- A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 5648.
- Lee, C.; Yang, W.; Parr, R. G. *Phys. Rev.* **1988**, *B37*, 785.
- Boys, S. F.; Bernardi, F.; Boys, S. F.; Bernardi, F. *Mol. Phys.* **1970**, *19*, 553.
- Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Gill, P. M. W.; Johnson, B. G.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Keith, T.; Petersson, G. A.; J. A.; Raghavachari, K.; Al-Laham, M. A.; Zakrzewski, V. G.; Ortiz, J. V.; Foresman, J. B.; Cioslowski, J.; Stefanov, B. B.; Nanayakkara, A.; Challacombe, M.; Peng, C. Y.; Ayala, P. Y.; Chen, W.; Wong, M. W.; Andres, J. L.; Replogle, E. S.; Gomperts, R.; Martin, R. L.; Fox, D. J.; Binkley, J. S.; Defrees, D. J.; Baker, J.; Stewart, J. P.; Head-Gordon, M.; Gonzalez, C.; Pople, J. A. GAUSSIAN 03, Revision A; Gaussian, Inc.: Pittsburgh, PA, **2003**.
- Tarakeshwar, P.; Choi, H. S.; Lee, S. J.; Lee, J. Y.; Kim, K. S.; Ha, T.; Jang, J. H.; Lee, J. G.; Lee, H. J. *Chem. Phys.* **1999**, *111*, 5838.
- Kim, S. J.; Seo, H. I.; Boo, B. H. *Molecular Physics*, **2009**, *107*, 1261.