Journal of the Korean Chemical Society
2010, *Vol. 54, No. 4*
Printed in the Republic of Korea
DOI 10.5012/jkcs.2010.54.4.387

수소화붕소[B_nH_n, B_nH_{n+1}, B_nH_{n+2} (n = 3-6)]의 분자구조 및 분광학적 성질에 대한 이론 연구

김시조 · 송미선 · 김승준*
한남대학교 생명나노과학대학 화학과
(접수 2010. 5. 7; 수정 2010. 5. 24; 게재확정 2010. 5. 28)

Theoretical study for the molecular structures and spectroscopic properties of various boron hydrides (B_nH_n, B_nH_{n+1}, B_nH_{n+2}, n = 3-6)

Si-Jo Kim, Mi-Sun Song, and Seung-Joon Kim*
Department of Chemistry, HanNam University, Daejeon 300-791, Korea
**E-mail: sjkim@hnu.kr*
(Received May 7, 2010; Revised May 24, 2010; Accepted May 28, 2010)

요약. 여러 수소화붕소류 가운데 상대적으로 덜 알려진 B_nH_n, B_nH_{n+1}, B_nH_{n+2} (n = 3-6)의 여러 가능한 구조들을 B3LYP/6-311G* 이론 수준에서 최적화하여 구조적인 특성과 에너지와의 상호 연관성을 조사하였다. 각 화합물의 가장 안정한 분자구조(global minimum)를 확인하고, 보다 정확한 상대 에너지를 계산하기 위하여 진동주파수를 계산하여 영점진동에너지(ZPVE)를 보정하였다. 중성 B_3H_3, B_3H_4, B_3H_5에서 BH 단량체가 늘어남에 따라 나타나는 구조적인 뒤틀림이나 기하학적인 변화를 조사하고 기저에너지와 상대에너지를 계산하여 BH 단량체가 증가함에 따른 결합에너지와 평균에너지의 경향성을 예측하였다.
주제어: 수소화붕소, B_nH_n, B_nH_{n+1}, B_nH_{n+2} (n = 3-6), 범 밀도 함수이론, 결합에너지

ABSTRACT. The theoretical calculations for B_nH_n, B_nH_{n+1}, B_nH_{n+2} (n = 3-6) have been considered at the B3LYP level of theory with the 6-311G* basis set. 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 and the binding energies are corrected using zero-point vibrational energies (ZPVE). The binding energies and average energies due to increasing of BH monomer are predicted.
Keywords: Borane, B_nH_n, B_nH_{n+1}, B_nH_{n+2}, DFT, Binding energy

서론

붕소는 짧은 공유 반지름을 가지고 있는 전자결핍 반금속이다. 또한, 붕소는 2300 K나 되는 극도로 높은 녹는점과 다이아몬드와 비슷한 경도를 가지고 있다. 이런 특이한 성질 때문에, 붕소 화합물은 높은 온도의 반도체, 안전한 화학적 절연체, 높은 에너지 밀도 연료 등을 포함하여 다양한 기술적 실용성에 재료가 될 가능성이 있다. 몇몇 붕소를 포함하는 금속은 이러한 비교적 높은 초전도성 온도 때문에 널리 중요한 관심사가 되고 있다.[1-3] 수소화붕소(boron hydride)는 높은 반응성과 연소성 때문에 1912년 Stock이 고진공 분기관(high-vacuum manifolds)을 고안하기까지 정제가 불가능하였고, 그 이후에도 수율은 대표적인 것이 고작 4 ~ 5% 정도에 불과했다.[4] 이 때문에 초기 수소화붕소의 구조와 특성에 관한 연구에는 많은 제약이 있었으나, Stock은 B_2H_6, B_4H_{10}, B_5H_9, B_6H_{10} 그리고 $B_{10}H_{14}$ 등을 합성하고, 그 들의 구조를 예측하였다.

자연 상태에서 일반적인 붕소는 α와 β-능면체 구조가 가장 알려진 형태이다. 이 두 가지 구조는 B_{12}의 20면체 형태로 이루어져 있다. 1999년 Fujimori는 3차원 전자 밀도 분배를 통해 α-능면체 붕소의 화학적 결합의 특색을 연구하였다.[5] 그 결과 집단 표면의 원소를 통해 3중심 공유 결합 연결망의 성질을 밝혔으며 원자 간 공간에서 세 원자가 삼각형을 형성하는 것과 원자 사이에 굽은 결합의 주목할 만한 특징을 갖는 3중심 결합을 형성함을 발견했다. 붕소 또는 수소화붕소 화합물들은 산소와의 반응성이 커서 다루기도 힘들고 수율이 적어 쉽게 얻지 못하기 때문에 자세한 실험 연구는 매우 부족한 실정이다. 이러한 수소화붕소는 간단한 원자가 결합모형으로 그 구조를 설명하기에는 너무 많은 공명구조 때문에 어려움이 있으며 3중심 결합으로 설명되어질 수 있다.

수소화붕소류는 크게 2가지의 군 즉, 안정한 B_nH_{n+4} 계열

과 수소가 많은 B_nH_{n+6} 계열로 분류 할 수 있는데, 이 가운데 B_8H_{16}, B_8H_{18}, $B_{20}H_{16}$ 등 많은 고급 수소화붕소류는 실제 실험적으로 합성되었다.[6] 2000년 이후에는 이 두 계열과는 다른 여러 계열의 수소화붕소 화합물들에 대한 이론적 연구가 매우 활발하게 이루어지고 있다. 2000년에 McKee 등은 B_nH_n (n = 5-13, 16, 19, 22) 및 $B_nH_n^-$ (n = 5-13) 등에 관한 이론 연구를 통하여 중성의 $B_{13}H_{13}$이 특히 열역학적으로 안정한 구조를 나타내는 것으로 발표하였다.[7] 2001년 Kalvoda 등은 $(B_nH_n)^{2-}$ (n = 5-12) 와 B_4H_4 화합물에 대한 구조 및 안정성에 대한 이론적인 연구결과를 발표하였으며,[8] 2002년에는 Zint 등에 의하여 $(B_6H_6)^{2-}$의 유도체들에 대한 기체상에서의 열역학적 안정성에 대한 이론적인 연구결과를 발표하였다.[9] 2003년 Olah와 그의 연구진들은 $B_2H_{2n}^{2+}$ (n = 1-4)의 분자구조 및 열역학적 안정성에 대한 이론 연구 결과를 발표하였다.[10] 2005년에는 Tian에 의하여 BH_3, B_3H_7 등의 분자구조 및 진동주파수 등의 분광학적 성질을 높은 이론 수준에 의하여 계산한 결과를 실험 결과와 비교하였다.[11] 또한 같은 해에 King 등은 $B_nH_n^z$ (n = 8-11, z = -2, -4, -6)을 같은 전자 수를 갖는 게르마늄 클러스터 (Ge_n^z)와 그 구조적 특성 및 상대적인 에너지를 비교하였다.[12] 2006년에는 B_2H_5의 IR 스펙트럼을 실험적으로 관찰하였으며,[13] 2009년에는 Yu 등[14]에 의하여 $B_6H_5^+$의 분자구조 및 방향족 성질(aromaticity)을 규명하는 이론 연구가 발표되었다. 또한 같은 해에 Olson 과 Boldyrev는 B_3H_y (y = 4-7) 수소화붕소에 대하여 가장 안정한 상태의 분자구조 와 퍼텐셜 에너지 표면(potential energy surfaces)에 대한 이론 연구 결과를 발표하였다.[15] 이와 같이 최근까지 여러 형태의 수소화붕소에 관한 연구는 매우 활발하게 이루어지고 있으나 안정한 B_nH_{n+4}, B_nH_{n+6} 계열이나 또는 $B_nH_n^{-2}$ 음이온(anion)과 BH_n^{2+} 양이온(cation) 등에 대한 연구가 주를 이루고 있으며, 중성의 수소화붕소 화합물(일반적으로 보란이라고 함)에 대한 연구는 상대적으로 활발하지 않은 편이다.

본 연구에서는 수소화붕소의 여러 종류 가운데 상대적으로 덜 알려진 B_nH_n, B_nH_{n+1}, B_nH_{n+2} (n = 3-6)의 여러 가능한 구조들을 B3LYP/6-311G* 이론 수준에서 예측하고 각각의 구조에서 B-B 그리고 B-H 사이의 결합 성질을 이해하며, 절대에너지와 기준 분자와의 상대에너지를 계산하여 선형, 평면형, 입체형 등의 구조적인 특성에 따른 에너지와의 상호 연관성을 고찰하였다. 각 화합물의 가장 안정한 분자구조(global minimum)를 확인하고, 보다 정확한 상대 에너지를 계산하기 위하여 진동주파수를 계산하여 영점진동에너지(ZPNE)를 보정하였다. 중성 B_3H_3, B_3H_4, B_3H_5에서 BH 단량체가 늘어남에 따라 나타나는 구조적인 뒤틀림이나 기하학적인 변화를 조사하고 기저에너지와 상대에너지를 계산하여 BH 단량체가 증가함에 따른 결합에너지의 경향성을 조사하였다.

계산 방법

본 논문에 사용된 기본적인 계산방법은 범 밀도 함수 이론(density functional theory, DFT) 가운데 일반적으로 가장 보편적으로 사용되어지고 있는 B3LYP를 사용하였다. B3LYP[16,17]는 Becke, Lee, Yang 그리고 Parr 네 사람이 만든 함수들을 조합함으로써 교환 상관관계(exchange correlation)를 첨가한 함수이다. 또한 basis set은 6-311G*를 사용하였다. 먼저 중성 B_3H_5를 시작으로 BH 단량체가 늘어남에 따른 구조적인 뒤틀림이나 기하학적인 변화를 관찰하고 기저에너지와 해리 에너지를 계산하여 BH 단량체가 증가함에 따른 에너지 변화의 경향성을 관찰하였다. 또한 진동주파수를 계산하여 최적화된 분자구조가 안정한 최저 에너지(true minimum) 갖는지를 판단하였으며, 중합에너지를 계산하기 위하여 단량체인 BH, BH_3, B_2, B_2H_2, B_2H_4, B_3 등에 대해서도 위에서 언급한 모든 수준에서 분자구조를 최적화 하였다. 지금까지 언급한 모든 계산들은 Guassian 03[18] 프로그램을 사용하였으며, 계산용 컴퓨터 시스템으로는 Linux system하에서 Beowulf PC cluster들을 사용하여 계산하였다.

결과 및 고찰

분자 구조

B_3H_3, B_3H_4, B_3H_5 기저상태의 분자구조

Fig. 1에 B_3H_3, B_3H_4, B_3H_5의 B3LYP/6-311G* 수준에서 최적화된 분자구조를 결합길이와 결합각을 Å과 degree(°) 단위로 각각 나타내었다. 붕소가 3개씩 존재함으로 B_3H_3는 B-B-B 사이에 열린 3중심 결합(three-center two electron bond)을 그리고 B_3H_4는 닫힌 3중심 결합과 수소 가교(bridged) 3중심 결

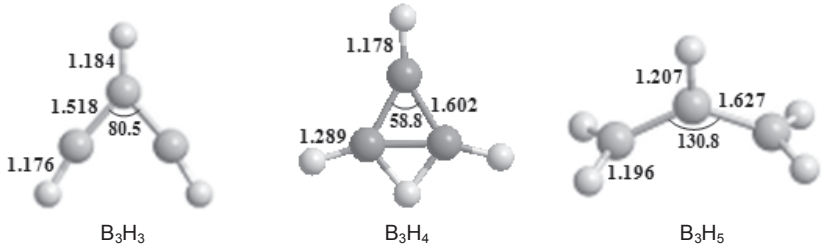

***Fig.* 1.** Optimized structures of B_nH_n, B_nH_{n+1}, B_nH_{n+2} (n = 3) isomers at the B3LYP/6-311G** level of theory.

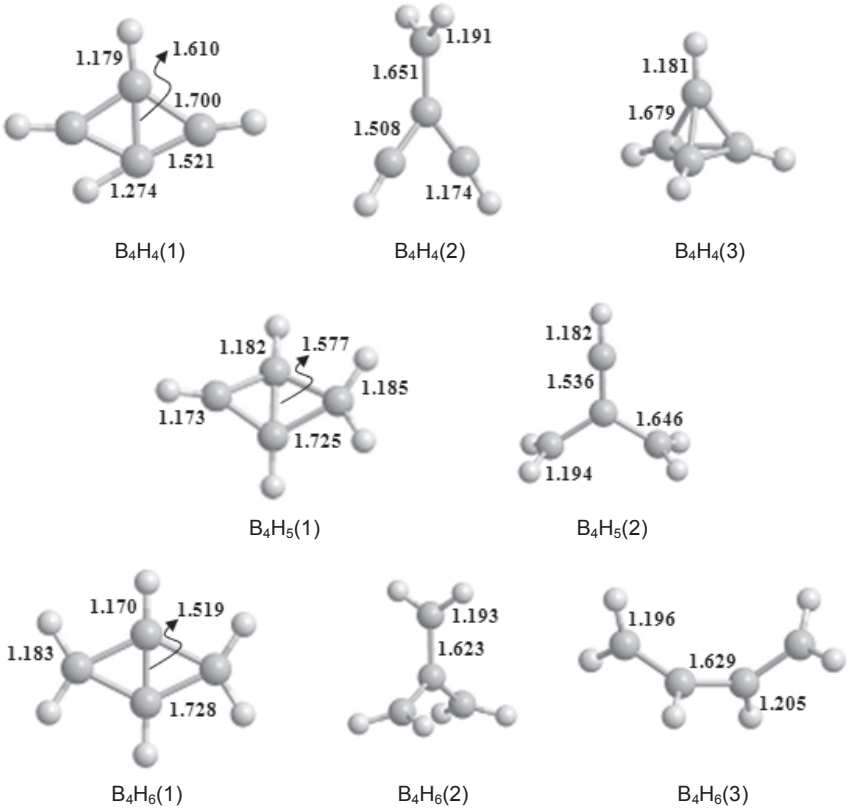

***Fig.* 2.** Optimized structures of B_nH_n, B_nH_{n+1}, B_nH_{n+2} (n = 4) isomers at the B3LYP/6-311G** level of theory.

합을 나타내는 것으로 계산되었다. 수소의 개수가 증가할수록 양쪽의 B-B 결합길이는 1.518, 1.602, 1.627 Å로 점차 늘어나는 것을 확인 할 수 있는데, 이것은 말단수소의 개수가 증가함에 따라 말단의 B-H 결합 개수가 증가하면서 B-B 사이의 결합길이에 영향을 주는 것으로 해석할 수 있겠다. B_3H_5의 경우에는 수소의 수가 너무 많아서 3중심 결합을 형성하기 어려우며 따라서 열린 사슬(open chain) 형태의 구조를 나타내었다.

B_4H_4, B_4H_5, B_4H_6 기저상태의 분자구조

Fig. 2에는 B_4H_4, B_4H_5, B_4H_6의 분자구조와 B3LYP/6-311G* 수준에서 최적화된 결합길이를 나타내었다. B_4H_4, B_4H_5, B_4H_6은 각각 3, 2, 3가지의 서로 다른 구조가 계산되었고, 열역학적 안정성에 따라 번호를 붙였다. 가장 먼저 표기된 (1)구조가 열역학 적으로 가장 안정한 구조인 가장 안정한 분자구조(global minimum)이다. B_4H_4(1) 구조를 살펴보면 가장 밑에 위치한 말단 수소가 한쪽으로 치우쳐져 있는 것을 볼 수 있는데 이것은 말단 수소의 반발력에 의해 이런 구조가 생성이 되는 것이다. 또한 이렇게 한 쪽으로 치우쳐진 B-H 결합길이는 다른 B-H 결합길이인 약 1.179 Å보다 약 0.1 Å 긴 1.274 Å으로 계산이 되었다. B_4H_4(2) 구조에서 말단수소가 하나 (B-BH) 결합된 B-B 결합보다 말단수소가 두 개 (B-BH_2) 결합된 B-B 결합이 약 0.143 Å더 길게 계산이 되었고, B-H 결합 또한 수소가 하나 결합된 것보다 약 0.02 Å 더 길게 계산 되었다.

B_4H_4(1), B_4H_5(1), B_4H_6(1)에서 구조 중앙에 위치한 B-B의 결합길이는 각각 1.610, 1.577, 1.519 Å으로 점차 줄어드는 것을 확인 할 수 있었고, B_4H_4에서 B_4H_6로 수소가 늘어날수록 좀 더 대칭적인 구조를 갖는다. B_4H_6에서 (3)구조는 열린 사슬 구조의 경우 3중심결합이 없으므로 각각의 붕소가 다른 원자들과의 상호관계가 상대적으로 적음으로써 가장 불안정한 상태로 확인할 수 있었다.

B_5H_5, B_5H_6, B_5H_7 기저상태의 분자구조

Fig. 3에서는 B_5H_5, B_5H_6, B_5H_7의 분자구조와 B3LYP/6-311G* 수준에서 최적화된 결합길이를 나타내었다. 이 구조들도 (1)번 구조가 각 단위체의 가장 안정한 분자구조(global minimum)이다. B_5H_5에서는 4가지의 서로 다른 구조가 최적화 되었고, B_5H_5(1)는 *Fig.* 2의 B_4H_4(1)처럼 말단의 BH_2가 한쪽으로 치우쳐진 것을 확인 할 수 있었고, B-BH_2의 B-B 결합길이는 약 0.1 Å정도 긴 1.682 Å으로 확인 되었다. B_5H_5(2)에서는 B-B 결합길이는 1.692-1.710 Å, B-H 결합길이는 1.179 - 1.190 Å으로 계산 되었다. B_5H_5(3)와 B_5H_5(4)에서 B_5H_5(4)가 말단수소의 반발력을 덜 받을 것으로 예상되었으나 B_5H_5(3)

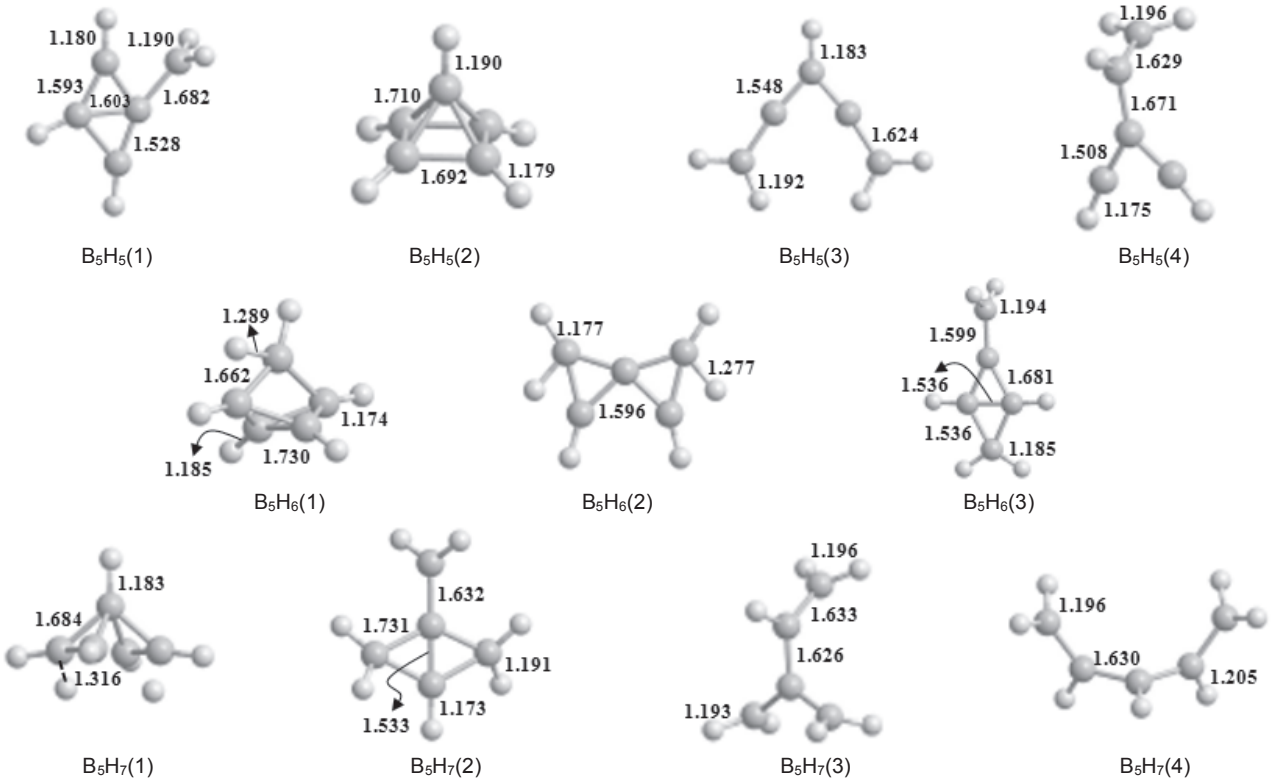

***Fig.* 3.** Optimized structures of B_nH_n, B_nH_{n+1}, B_nH_{n+2} (n = 5) isomers at the B3LYP/6-311G** level of theory.

가 C_{2v} symmetry를 가짐으로써 B_5H_5(4) 보다 더 안정한 것으로 나왔다.

B_5H_6구조에서는 3가지의 서로 다른 구조가 최적화 되었는데 이 구조들에서는 지금까지 앞에서 보여준 안정성 순서가 바뀐 것을 볼 수 있다. B_4H_n 시리즈나 B_5H_5 구조에서는 붕소끼리 마주보는 두 개의 삼각형을 이룬 구조가 가장 안정한 구조였으나 B_5H_6 경우는 붕소끼리 바구니(cage)형태를 이룬 구조가 가장 안정한 구조로 계산되었다. 이것은 B_5H_6(1)은 B_5H_6(2), B_5H_6(3)보다 대칭적이진 않지만, 붕소끼리의 3중심 결합이 더 강해지면서 붕소끼리의 상호작용이 안정성에 많은 기여를 한 것으로 보인다. B_5H_6(2)구조에서는 모든 B-B 결합길이는 1.596 Å, BH_2의 각각에 대한 B-H 결합길이는 서로 0.1 Å정도의 차이를 보였다.

B_5H_7구조도 B_5H_6에서처럼 붕소끼리 바구니형태를 이룬 구조가 가장 안정한 것으로 나타났고, B-B 결합길이는 1.684 Å, B-H 결합길이는 위쪽으로 향한 수소, 양 옆으로 향한 수소와의 결합은 1.183 Å이였지만 밑으로 향한 수소와의 결합은 0.133 Å가 긴 1.316 Å으로 계산 되었다. B_5H_7(2)과 앞에서 언급한 B_5H_5(1), B_5H_6(2)과 중앙에 위치한 B-B 결합길이는 1.603, 1.536, 1.533 Å으로 줄어드는 것으로 B_4H_n 시리즈와 유사한 경향을 띄는 것을 확인할 수 있었다. 또한 B_5H_7도 붕소가 줄지어 있는 구조, B_5H_7(4)이 가장 불안정한 것으로 확인할 수 있었다.

B_6H_6, B_6H_7, B_6H_8 기저상태의 분자구조

Fig. 4에서는 B_6H_6, B_6H_7, B_6H_8의 분자구조와 B3LYP/6-311G* 수준에서 최적화된 결합길이를 나타내었다. B_6H_6구조에서는 5가지의 서로 다른 구조들이 최적화되었다. 열역학적으로 가장 안정한 구조는 바구니형태로 나타났고 B-B 결합길이는 1.657 - 1.735 Å로 B_5H_5에서 보다 약간 더 길게 계산되었으며, B-H 결합길이는 1.173 - 1.183 Å으로 B_5H_5와 유사하게 계산 되었다. 전체적으로 3중심 결합이 많은 경우 더 안정한 것으로 예측되며, 평면 구조 보다는 바구니형태가 더 안정한 것으로 나타났다. 열린 사슬 모양의 B_6H_6(5)은 가장 불안정한 구조이며 다른 구조들과의 에너지 차이도 상당히 큰 것으로 계산되었다.

B_6H_7은 3개의 안정한 구조가 최적화 되었으며, 이 경우 H의 개수가 증가하면서 3중심 결합이 상대적으로 적어지는 형태로 나타났다. B_6H_7(1)의 경우 B-B 결합길이는 1.541 - 1.658 Å, B-H 결합길이는 B-H에서는 1.175 Å, BH_2에서는 1.197 Å으로 확인되었다. B_6H_7(1) 과 B_6H_7(2)의 에너지 차이는 매우 작지만, 열린 사슬 모양의 B_6H_7(3)은 가장 불안정한 구조이며 다른 구조들과의 에너지 차이 또한 상당히 큰 것으로 예측되었다.

B_6H_8은 서로 다른 3가지의 구조를 찾을 수 있었고, 이 구조들 또한 안정성에서는 위에서 언급한 것들과 유사한 경향성을 파악하여, 3중심 결합이 많은 B_6H_8(1)이 가장 안정한 구조로

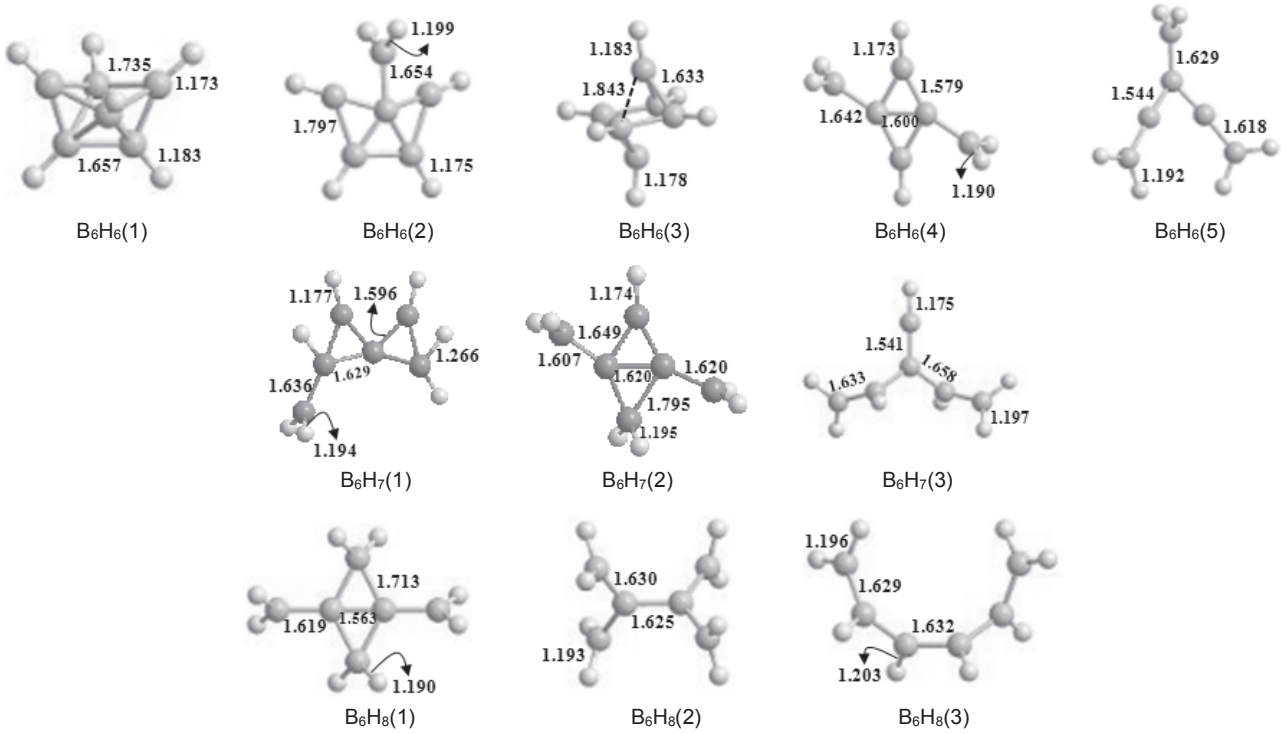

***Fig.* 4.** Optimized structures of B_nH_n, B_nH_{n+1}, B_nH_{n+2} (n = 6) isomers at the B3LYP/6-311G** level of theory.

***Table* 1.** Absolute energies (E, in hartree), zero-point vibrational energies (ZPVE, in kcal/mol), relative energies (ΔE, in kcal/mol) for B_3H_3 + $(BH)_n$, B_3H_4 + $(BH)_n$ B_3H_5 + $(BH)_n$ (n = 1-3) at B3LYP/ 6-311G** level of theory.

	E	ZPVE	ΔE^a (ΔE_0)^b	E/n	ΔE/n
BH	-25.296711	3.3			
B_3H_3	-76.246435	20.7		-25.415478	
B_4H_4(1)	-101.753083	31.0	131.7 (124.7)	-25.438271	14.3
B_5H_5(1)	-127.205697	38.2	97.8 (93.9)	-25.441139	1.8
B_6H_6(1)	-152.678046	47.3	110.2 (104.4)	-25.446341	3.2
B_4H_4(3)	-101.693546	29.1	94.4 (89.3)	-25.423387	4.96
B_5H_5(2)	-127.186730	38.6	123.3 (117.1)	-25.437346	8.76
B_6H_6(1)	-152.678046	47.3	122.1 (116.7)	-25.446341	5.64
B_3H_4	-76.882286	27.9			
B_4H_5(1)	-102.328846	35.3	94.0 (89.9)		
B_5H_6(1)	-127.800499	44.7	109.8 (103.7)		
B_6H_7(1)	-153.235997	52.0	87.1 (83.1)		
B_3H_5	-77.501015	31.8			
B_4H_6(1)	-102.974164	42.4	110.7 (103.4)		
B_5H_7(1)	-128.448406	52.3	111.4 (104.8)		
B_6H_8(1)	-153.860954	56.8	72.7 (71.5)		

[a]Relative energies (ΔE_2); ex) $\Delta E(B_6H_6) = [E(B_5H_5) + E(BH)] - E(B_6H_6)$. [b]Relative energies after zero-point vibrational correction (ΔE_0).

확인 되었다. 앞에서 계산이 된 B_4H_6(1), B_5H_7(2)과 B_6H_8(1)은 각 구조들에서 BH만 늘어난 구조들이다. 같은 시리즈에서 붕소의 개수는 같고 수소 개수만 늘어날 때는 구조의 중앙에 위치한 B-B 결합길이가 전체적으로 짧아지는 경향성을 띄지만, 이렇게 B-H가 늘어나는 구조들에 대한 B-B 결합길이는 B_4H_6(1), B_5H_7(2), B_6H_8(1)에서 각각 1.519, 1.533, 1.563 Å으로 늘어나는 것을 알 수 있다.

절대에너지 및 결합에너지

Table 1에 B_nH_n, B_nH_{n+1}, B_nH_{n+2} (n = 3-6)들의 가장 안정한

***Table* 2.** Absolute energies (E, in hartree), zero-point vibrational energies (ZPVE, in kcal/mol), relative energies (ΔE, in kcal/mol) for B_3H_5 + $(BH)_n$ (n = 1-3) at B3LYP/6-311G** level of theory.

		E	ZPVE	ΔE_1[a] (ΔE_0)[c]	ΔE_2[b] (ΔE_0)[c]
	B_3H_5	-77.501015	31.8	0	0
Three-center structure	B_4H_6(1)	-102.974164	42.4	110.7 (103.4)	110.7 (103.4)
	B_5H_7(2)	-128.414034	49.5	200.6 (189.5)	89.8 (86.1)
	B_6H_8(1)	-153.860954	56.8	294.8 (279.7)	94.3 (90.2)
Line structure	B_4H_6(2)	-102.951262	40.3	96.3 (91.1)	96.3 (91.1)
	B_5H_7(3)	-128.390935	47.6	186.1 (176.9)	89.7 (85.8)
	B_6H_8(2)	-153.837591	55.6	280.1 (266.3)	94.1 (89.4)
Chain structure	B_4H_6(3)	-102.942099	39.3	90.6 (86.4)	90.6 (86.4)
	B_5H_7(4)	-128.382943	46.8	181.0 (172.6)	90.4 (86.2)
	B_6H_8(3)	-153.823956	54.4	271.6 (258.9)	90.6 (86.3)

[a]Relative energies (ΔE_1); ex) $\Delta E(B_6H_8) = [E(B_3H_5) + 3 \times E(BH)] - E(B_6H_8)$. [b]Relative energies ($\Delta E_2$); ex) $\Delta E(B_6H_8) = [E(B_5H_7) + E(BH)] - E(B_6H_8)$. [c]Relative energies after zero-point vibrational correction (ΔE_0).

분자구조의 절대에너지, 영점 진동 에너지(ZPVE) 그리고 상대에너지(ΔE)를 나열하였으며, ΔE는 다음과 같이 계산하여 kcal/mol 단위로 나타내었다.

$$\Delta E(B_nH_n) = E(B_nH_n) - [E(B_{n-1}H_{n-1}) + E(BH)] \ (n = 4\text{-}6)$$

ZPVE는 계산된 해리 에너지(D_e)를 실험치(D_0)와 비교하기 위하여 고려되었으며 계수인자(scaling factor)는 사용하지 않았다. 또한 BH 단위체에 따른 안정화 에너지를 이해하기 위해 B_nH_n에 대하여 E/n 및 ΔE/n (n = 4-6)을 계산하여 비교하였다. B_nH_n 시리즈에 대한 최저에너지 구조의 BH 증가에 따른 에너지 변화를 보면 B_4H_4는 124.7 kcal/mol로서 결합에너지가 상대적으로 높게 나타났으며, B_5H_5 에서는 93.9 kcal/mol로 감소하였다가 B_6H_6에서는 다시 104.4 kcal/mol로 증가하는 것으로 나타났다. 이는 각 화합물의 최저에너지 구조가 유사한 구조 형태를 갖지 아니함으로 나타난 현상으로 생각되어, 유사한 바구니형태의 구조를 갖는 B_4H_4(3), B_5H_5(2), 그리고 B_6H_6(1) 사이의 에너지를 비교해 보면 B_4H_4(3)에서는 89.3 kcal/mol로 상대적으로 적게 나타났으나, B_5H_5(2)와 B_6H_6(1) 경우 123.3 과 122.1 kcal/mol로 유사하게 계산되었다. 일반적으로 n > 7 이상의 경우 바구니 형태의 구조가 가장 안정한 구조로 예측되고 있는데 이 경우 BH 단위체당 결합에너지는 약 120 kcal/mol 정도가 될 것으로 예측된다. 한편 BH 당 평균에너지 변화를 계산해 보면 바구니구조의 경우 약 5 - 8 kcal/mol 정도로 계산되었는데 이는 이전 계산 결과와 잘 일치하는 것으로 나타났다.[11]

B_nH_{n+1}와 B_nH_{n+2} 시리즈에 대해서 최저에너지 구조들 사이의 BH 단위체 증가에 따른 결합 에너지 차이를 비교해 보면 n = 4,5의 경우 약 90 - 110 kcal/mol 정도로 나타났으며, n = 6의 경우에는 상대적으로 약간 낮은 결합에너지를 나타내는 것으로 계산되었다. 유사한 구조를 갖는 B_4H_6, B_5H_7, B_6H_8에 대한 B3LYP/6-311G** 수준에서 최적화된 분자구조에서의 절대에너지(hartree) 및 B_3H_5에서 BH가 늘어남에 따른 결합에너지(kcal/mol)를 *Table* 2에 정리하였다. 결합에너지는 $\Delta E(B_{n+1}H_{m+1}) = [E(B_3H_5) + (n\text{-}2) \times E(BH)] - E(B_{n+1}H_{m+1})$ (n = 3-5, m = 5-7)에 의하여 계산하였으며, 영점 진동에너지를 보정하였다.

이 결합에너지는 늘어나는 구조에 따라 3종류로 분류를 하였는데, 먼저 3중심 결합으로 붕소가 마주보는 두 개의 삼각형을 가지면서 늘어나는 구조를 삼 중심 구조(three-center structure)로 명명 하였고, B_3H_5에서 중심에 있는 붕소로부터 붕소가 하나씩 늘어나는 구조를 선형 구조(line structure)로 명명하였으며, 말단에 붕소가 하나씩 늘어나는 구조를 사슬 구조(chain structure)라고 명명하였다. 이런 각각의 종류에 대한 절대에너지를 살펴보면 B_4H_6, B_5H_7, B_6H_8에 대해서 3종류 중 삼 중심 구조가 가장 결합에너지가 강한 것으로 계산되었다. 삼 중심 구조가 나머지 두 구조, 선형 구조와 사슬 구조와의 결합에너지를 비교해 보면 선형 구조는 12.3 - 13.4 kcal/mol 정도의 차이를 보였고, 사슬 구조는 16.9 - 20.8 kcal/mol 정도 차이만큼 삼 중심 구조가 더 안정한 것으로 예측 할 수 있었고, 이것으로 앞에서 언급했듯이 붕소끼리 3중심결합을 가지는 구조가 가장 안정한 것을 다시 한 번 확인 할 수 있었다. 각 구조에 따라 B_4H_6에서 B_5H_7, 그리고 B_6H_8로 BH가 증가할수록 결합에너지는 삼 중심 구조에서는 103.4, 86.1, 90.2 kcal/mol로 계산이 되었고, 선형 구조에서는 91.1, 85.8, 89.4 kcal/mol로, 사슬 구조에서는 86.4, 86.2, 86.3 kcal/mol로 계산이 된 것으로 보아 결합에너지는 B_4H_6에서 가장 강하며 B_5H_7에서 B_6H_8 로 갈수록 약간 증가하는 것으로 예측되었다.

진동주파수 및 영점에너지(ZPVE)

B3LYP/6-311G** 수준에서 B_nH_n, B_nH_{n+1}, B_nH_{n+2} (n = 3-6)들의 최적화된 구조에 대하여 조화 진동주파수를 계산한 결

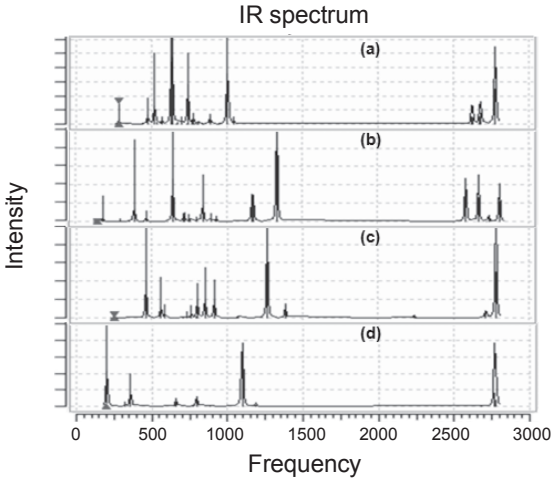

***Fig.* 5.** Harmonic vibrational frequencies (in cm^{-1}) and infrared intensities (in kcal/mol) for the global minima of (a) B_6H_6 (b) B_5H_5 (c) B_4H_4 and (d) B_3H_3, at the B3LYP/6-311G** level of theory.

과 모두 실수값을 나타내어 열역학적으로 안정한 최저 에너지(true minimum) 구조인 것을 확인하였다. 계산 결과 가운데 B_nH_n (n = 3-6)구조에 대한 조화진동수를 피크(peak)의 세기(intensity)를 고려하여 *Fig*. 5에 나타내었다. (a)는 B_6H_6 그리고 (d)는 B_3H_3의 조화진동수를 나타내며, B_3H_3의 경우 2700 - 2800 cm^{-1} 근처에서 B-H 스트레칭 모드(stretching mode)가 관측될 것으로 예측되고, n이 증가 할수록 B-H 스트레칭은 적색 이동(red shift) 되는 것으로 계산되었다. 또한 B-B 스트레칭은 B_3H_3의 경우 1100 cm^{-1} 근처에서 나타나며 이는 B_2H_5에 대한 실험 결과(1033 cm^{-1})[13]와 잘 일치하는 것으로 나타났다. 한편, n이 4 와5로 증가 할수록 청색 이동(blue shift) 되는 것으로 나타났으며, B_6H_6의 경우에는 다시 적색 이동 되는 결과를 나타내었다. 이는 B_6H_6의 경우 B-B 사이의 상호작용(interaction)이 B_5H_5 보다 약해지며 결합길이가 약간 길어지는 분자구조와 일치되는 결과로 해석된다. B-B-H 벤딩 모드(bending mode)는 B_3H_3의 경우 약 200 cm^{-1}에서 강한 피크로 관측될 것으로 예측되며, n이 증가 할수록 청색 이동 되는 것으로 나타났다.

결론

B_nH_n, B_nH_{n+1}, B_nH_{n+2} (n = 3-6)들의 가능한 분자구조를 B3LYP/6-311G** 수준까지 최적화 하였으며, 모든 최적화된 구조에서의 진동주파수가 실수로 계산되어 열역학적으로 안정한 구조로 확인되었다. 전체적으로 3중심 결합을 많이 갖는 구조가 안정한 구조로 계산되었다. B_nH_n의 경우 n = 4, 5에서는 바구니구조보다 평면형 구조이면서 3중심 결합을 갖는 구조가 가장 안정한 구조로 나타났으며, n = 6인 경우에는 바구니구조가 가장 안정한 구조로 계산되었다. B_nH_{n+1}과 B_nH_{n+2}의 경우에도 일반적으로 3중심 평면 구조 또는 바구니구조가 가장 안정하며, 다음은 선형구조, 그리고 가장 불안정한 것은 사슬구조로 나타났다. 이런 구조적 특성은 안정성에 붕소간의 3중심 결합뿐만 아니라 수소와 bridge 된 3중심 결합도 구조를 더 안정하게 만드는 역할을 하며, 3중심 결합의 개수가 많고 결합 거리가 대칭을 이루면 더욱 안정한 것으로 나타났다.

B_nH_n, B_nH_{n+1}, B_nH_{n+2} (n = 3-6)들의 최저에너지 구조(global minimum) 혹은 유사한 구조를 갖는 화합물들에 대하여 BH가 증가함에 따른 에너지 변화를 예측하여 열역학적 안정성을 예측하여 보았으며, 또한 BH의 평균에너지의 변화를 계산하여 n = 4-6으로 증가하면서 5 - 8 kcal/mol 정도의 안정성이 증가하는 것으로 예측되었다. 할로겐화 붕소들(B_nX_n)들에 대해서는 일부(n = 4, 8, 9, 11) 실험적으로 밝혀져 있으나, 이와 같은 수소화붕소류(B_nH_n, B_nH_{n+1}, B_nH_{n+2})들은 아직 실험적으로 밝혀지지 않고 있다. 지금까지 많이 연구되어지지 않은 이러한 수소화붕소류도 이론적으로는 어느 정도 열역학적 안정성을 가지고 존재할 수 있을 것으로 예측된다. 붕소 화합물은 탄소 화합물과 상당부분 비슷한 특징을 가지고 있으므로, 탄소 화합물로는 다루기 힘든 실험이나 연구 등을 붕소 화합물로 대신하여 사용하는 경우가 늘고 있다. 이런 경향을 볼 때 앞으로 붕소 화합물의 연구가 점점 더 요구되어진다고 하겠다.

본 연구는 2010년도 한남대학교 교내 학술연구비 지원에 의하여 수행되었으며 이에 감사를 드립니다.

REFERENCES

1. Li, Q. S.; Jin, Q. *J. Phys. Chem. A*. **2004**, *108*, 855.
2. Lee, J. E.; Choi, G. C.; Rim, B. O.; Kim, S. M.; Park, N. G.; Ha, Y. K.; Kim, Y. Si. *Materials Science & Eng. C*. **2004**, *24*, 269.
3. Zhao, Y.-Y.; Zhang, M.-Y.; Chen, B.-G.; Zhang, J.; Sun, C.-C. *Journal of Molecular Structure*. **2005**, *759*, 25.
4. Stock, A. *Hydrides of Boron and Silicon*; Cornell Univ. press: Ithaca, 1933.
5. Fujimori, M.; Nakata, T.; Nakayama, T.; Nishinori, E.; Kimura, K.; Takata, M.; Sakata, M. *Phys. Rev. Letters* **1999**, *82*, 4452.
6. Douglas.; McDaniel.; Alexander. *Concepts and models of inorganic chemistry*; John Wiley & Sons publishing company: 2000.
7. McKee, M. L.; Wang, Z.-X.; Schleyer, P. v. R. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 4781.
8. Kalvoda, S.; Paulus, B.; Dolg, M.; Stoll, H.; Werner, H.-J. *Phys. Chem. Chem. Phys*. **2001**, *3*, 514.
9. Zint, N.; Dreuw, A.; Cederbaum, L. S. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 4910.
10. Dias, J. F.; Rasul, G.; Seidl, P. R.; Prakash, G. K. S.; Olah, G. A. *J. Phys. Chem. A* **2003**, *107*, 7981.
11. Tian, S. X. *J. Phys. Chem. A* **2005**, *109*, 5471.
12. King, R. B.; Silaghi-Dumitrescu, I.; Lupan, A. *Inorg. Chem*. **2005**, *44*, 7819.
13. Longenecker, J. G.; Mebel, A. M.; Kaiser, R. I. *Inorg. Chem*.

2007, *46*, 5739.
14. Yu, H. L.; Sang, R. L.; Wu, Y. Y. *J. Phys. Chem. A* **2009**, *113*, 3382.
15. Olson, J. K.; Boldyrev, A. I. *Inorg. Chem*. **2009**, *48*, 10060.
16. Becke, A. D. *Phys. Rev. B* **1988**, *38*, 3098.
17. Lee, C.; Yang, W.; Parr, R. G. *Phys. Rev. B* **1988**, *37*, 785.
18. 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.; Montgomery, 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.