

석 사 학 위 논 문

초중량원소 113번, 114번을 포함하는  
다원자분자인 수소화물과 불소화물의  
이성분 계산

손 상 길 (孫 詳 佶)

화학과 (물리화학 전공)

한국과학기술원

1999

초중량원소 113번, 114번을 포함하는  
다원자분자인 수소화물과 불소화물의  
이성분 계산

Two-component calculations for polyatomic  
hydrides and fluorides containing  
superheavy elements 113 and 114

Two-component calculations for polyatomic  
hydrides and fluorides containing  
superheavy elements 113 and 114

Advisor : Professor Yoon Sup Lee

by

Sang-Kil Son

Department of Chemistry (physical chemistry program)  
Korea Advanced Institute of Science and Technology

A thesis submitted to the faculty of the Korea Advanced  
Institute of Science and Technology in partial fulfillment of  
the requirements for the degree of Master of Science in the  
Department of Chemistry (physical chemistry program)

Taejon, Korea

1998. 12. 28

Approved by

---

Professor Yoon Sup Lee

Major Advisor

초중량원소 113번, 114번을 포함하는  
다원자분자인 수소화물과 불소화물의  
이성분 계산

손 상 길

위 논문은 한국과학기술원 석사 학위논문으로 학위논문심사  
위원회에서 심사 통과하였음.

1998년 12월 28일

심사위원장 이 윤 섭 (인)

심사위원 도 영 규 (인)

심사위원 이 역 균 (인)

MCH  
973343

손 상 길. Sang-Kil Son. Two-component calculations for polyatomic hydrides and fluorides containing superheavy elements 113 and 114. 초중량원소 113번, 114번을 포함하는 다원자분자인 수소 화물과 불소화물의 이성분 계산. Department of Chemistry. 1999. 34p. Advisor Prof. Yoon Sup Lee. Text in Korean.

## Abstract

Superheavy elements have become a matter of concern in theoretical chemistry for their unusual trends on the periodic table. Element 113 and 114 which have not been synthesized yet have  $7s^2 7p_{1/2}^1$  and  $7s^2 7p_{1/2}^2$  valence configurations, respectively. Considerable changes of molecular structures, vibrations, and stabilities are expected from spin-orbit interactions for molecules containing these superheavy elements since the  $p_{1/2}$  valence is stabilized by enormous  $7p$  spin-orbit splitting. For  $MX$ ,  $MX_3$  ( $M=Tl$ , 113,  $X=H$ ,  $F$ ),  $MX_2$ ,  $MX_4$  ( $M=Pb$ , 114,  $X=H$ ,  $F$ ), we performed geometry optimizations and normal mode analysis at the HF level of theory, and evaluated the stabilities at the CCSD(T) level using relativistic effective core potential with and without spin-orbit interactions. Spin-orbit coupling contracts the bond lengths for all cases and the bond contraction is more significant for the hydrides than the fluorides. Normal mode analysis reveal that molecular shapes of 113 and 114 molecules are analogous to Tl and Pb ones except for  $113H_3$  and  $113F_3$ , and changes for vibrational frequencies of the hydrides by spin-orbit interactions are substantial. The bond energies are reduced largely by spin-orbit interactions. The bonds become very weak and, in particular, element 114 seems to be chemically inert. The hydrides and fluorides of 113 and 114 prefer the low oxidation state. These results can be explained by the stabilization and the relativistic radial contractions of the  $p_{1/2}$  valence spinor by spin-orbit splitting.

# 목 차

|  |     |
|--|-----|
| Abstract                                   | i   |
| 목 차  | iii |
| 표 목차                                       | iv  |
| 그림 목차                                      | v   |
| 1 서론                                       | 1   |
| 2 계산 방법                                    | 3   |
| 3 결과 및 고찰                                  | 5   |
| 3.1 분자의 구조 최적화 계산 . . . . .                | 5   |
| 3.2 멀리컨 전자분포수 분석 . . . . .                 | 9   |
| 3.3 조화 진동 주파수의 계산 . . . . .                | 11  |
| 3.4 초중량원소의 화합물에 대한 안정성 계산 . . . . .        | 15  |
| 3.5 DHF, ARPP/ARPP+SO 계산 방법과의 비교 . . . . . | 24  |
| 4 결론                                       | 29  |
| 참 고 문 헌                                    | 31  |

## 표 목차

|    |   |    |
|----|---|----|
| 1  | Tl과 Pb 화합물의 최적화된 구조 . . . . .   | 6  |
| 2  | 113과 114 화합물의 최적화된 구조 . . . . .   | 7  |
| 3  | 중심 원자에 대한 멀리컨 전자분포수 분석 . . . . .  | 10 |
| 4  | Tl과 Pb 화합물의 조화 진동 주파수 . . . . .   | 13 |
| 5  | 113과 114 화합물의 조화 진동 주파수 . . . . .   | 14 |
| 6  | Tl과 Pb 화합물의 M-X 결합 에너지 . . . . .  | 16 |
| 7  | 113과 114 화합물의 M-X 결합 에너지 . . . . .  | 17 |
| 8  | Tl과 113 화합물의 $X_2$ 제거 반응 에너지 . . . . .  | 21 |
| 9  | Pb과 114 화합물의 $X_2$ 제거 반응 에너지 . . . . .  | 22 |
| 10 | 113과 114 화합물의 해리 에너지에 대한 AREP/REP,<br>ARPP/ARPP+SO, DHF 계산 결과의 비교 . . . . .     | 25 |
| 11 | 114 화합물의 $X_2$ 제거 반응 에너지에 대한 AREP/REP,<br>ARPP/ARPP+SO, DHF 계산 결과의 비교 . . . . . | 26 |

## 그림 목차

|   |   |    |
|---|---|----|
| 1 | 13족 원소 화합물의 결합 길이 변화 . . . . .                | 8  |
| 2 | $113\text{H}_3$ 의 $C_{2v}$ 구조 . . . . .       | 11 |
| 3 | 13족 원소 화합물의 결합 에너지 변화 . . . . .               | 18 |
| 4 | 결합 에너지(B.E.)에 나타나는 스핀-궤도 효과 . . . . .         | 19 |
| 5 | 13족, 14족 원소 화합물의 $X_2$ 제거 반응 에너지 변화 . . . . . | 23 |



# 1. 서론

초중량원소(superheavy element)는 주기율표에서 7주기에 해당하는 104번 이후의 원소를 말하며 트랜스악티늄족(transactinide) 원소라고도 부른다. 새로운 원소를 찾아서 주기율표를 확장하려는 시도는 계속되고 있으며, 현재까지 1996년에 112번 원소<sup>1</sup>가 합성되었다. 최근에는 113번과 114번 원소를 합성하고자 하는 노력이 계속되고 있다. 특히 114개의 양성자와 184개의 중성자로 이루어진 114번은 마법의 숫자로 불리우며, 핵역학적으로 안정하여 매우 긴 반감기를 가질 것으로 기대되어 핵물리학자와 화학자들의 관심을 불러 일으키고 있다.<sup>2</sup>

새로운 원소의 합성은 많은 어려움이 따르는 데다가 반감기는 수초 대에서 수  $\frac{1}{1000}$  초 정도로 매우 짧기 때문에, 실험적으로 원소가 합성되어도 존재 여부를 밝힐 수 있을 뿐 화학적인 정보를 얻기란 불가능에 가깝다.<sup>3,4</sup> 수십초 대의 반감기를 가지는 원소에 대해 제한적인 실험만이 가능한 실정이며, 현재 112번 원소까지 만들어졌으나 104~106번 원소<sup>5,6</sup>에 대해서만 화학적인 실험이 보고되고 있다. 양자화학계산은 초중량원소의 화학적 성질을 예측하는데 있어서 거의 유일한 방법이며, 계산화학을 통해 초중량 원소의 특이한 성질을 찾아내고자 많은 연구가 진행 중이다.<sup>4</sup>

무거운 원소를 포함하는 분자의 성질을 이해하기 위해서는 상대론적 효과(relativistic effect)를 반드시 포함시켜야 한다.<sup>7</sup> 상대론적 효과의 크기는 근사적으로 핵전하의 제곱에 비례하므로 초중량원소에는 상대론적 효과가 매우 클 것으로 기대된다.<sup>3,4</sup> 상대론적 효과는 초중량원소의 전자구조에 많은 영향을 끼쳐서 7s 궤도 함수(orbital)가 안정해지고, 6d 궤도 함수는 불안정해지며, 7p 궤도 함수는 매우 큰 스핀-궤도 분리(spin-orbit splitting)가 일어나게 된다.<sup>4</sup> 상대론적 효과를 고려한 계산 방법은 상대성 이론을 단일 전자 항에 대해서는 완전히 구현한 DHF(Dirac-Hartree-Fock) 방법과 상대론적 유효 중심 포텐셜(relativistic effective core potential, RECP)을 이

용하는 방법, 상대론적 밀도 범함수 이론(density-functional theory, DFT) 방법이 널리 사용되고 있다.<sup>4</sup>

113번 원소와 114번 원소는 각각 13족과 14족의 7주기 원소에 해당한다. 두 원소는 바닥 상태의 전자배치가 113 :  $[\text{Rn}]5f^{14}6d^{10}7s^27p^1$ , 114 :  $[\text{Rn}]5f^{14}6d^{10}7s^27p^2$ 에 해당하며,<sup>8,9</sup>  $p$  최외각 전자를 가지고 있으므로 상대론적 효과 중의 하나인 스핀-궤도 효과가 크게 나타나서  $P$  상태(state)가  $P_{1/2}$ 와  $P_{3/2}$ 로 분리된다. 분리되는 정도는 113이 2.79 eV,<sup>10</sup> 114+가 4.77 eV<sup>11</sup> 정도로 매우 크다.  $p_{1/2}$  최외각 전자는 방사상의 수축(radial contraction)이 일어나며 에너지적으로 안정화(energetic stabilization)되므로 전자배치는 113 :  $[\text{core}]7s^27p_{1/2}^1$ , 114 :  $[\text{core}]7s^27p_{1/2}^2$ 로 표시할 수 있고,<sup>8,12</sup> 이러한 전자배치를 통해 114는 닫힌 전자 껍질(closed-shell)이므로 비활성 기체와 같은 성질을 가질 것으로 예측할 수 있다.<sup>8,13-15</sup> 113과 114는 스핀-궤도 효과와 상대론적 효과에 의해 원자의 전자구조가 같은 족 원소와는 많은 차이를 보이며, 분자를 형성해도 같은 족 원소와는 특이한 성질을 나타낼 것으로 예상된다.<sup>8,13,16-20</sup>

본 논문에서는 상대론적 유효 중심 포텐셜과 이성분 계산법을 이용하여 7주기인 113번 원소와 114번 원소가 포함된 분자들의 구조와 안정성에 대해 살펴보고 6주기 원소인 Tl, Pb와 비교하여 어떤 특이점을 보이는지 알아볼 것이다. 또한 스핀-궤도 효과가 얼마만큼 중요한 역할을 하는지 살펴볼 것이다.

## 2. 계산 방법

유효 중심 포텐셜 방법은 핵에 가까이 있는 중심 부분의 전자를 중심 핵(core)으로 처리하고 나머지를 최외각 전자로 잡는다.  $N$ 개의 원자와  $n_v$ 개의 최외각 전자를 가진 다원자 분자에 대해서 이성분 분자 해밀토니안(two-component molecular Hamiltonian)은 다음과 같이 나타낼 수 있다.<sup>21</sup>

$$H = \sum_{i=1}^{n_v} \left[ -\frac{1}{2} \nabla_i^2 + \sum_{a=1}^N \left( -\frac{Z_a^{\text{eff}}}{r_{ai}} + U_a^{\text{REP}} \right) \right] + \sum_{i>j}^{n_v} \frac{1}{r_{ij}} + \sum_{a>b} \frac{Z_a^{\text{eff}} Z_b^{\text{eff}}}{r_{ab}}$$

$i, j$ 는 최외각 전자를 나타내며  $a, b$ 는 중심핵을 나타내고,  $Z_a^{\text{eff}}$ 는 중심핵  $a$ 의 전하,  $U_a^{\text{REP}}$ 는 원자  $a$ 의 REP(relativistic effective potential)를 나타낸다. REP를 표현하는 여러가지 방법이 존재하며 본 논문에서는 다음과 같은 형태의 REP를 사용하였다.

$$U^{\text{REP}} = U_{LJ}^{\text{REP}}(r) + \sum_{l=0}^{L-1} \sum_{j=|l-\frac{1}{2}|}^{l+\frac{1}{2}} \sum_{m=-j}^j [U_{lj}^{\text{REP}}(r) - U_{LJ}^{\text{REP}}(r)] |ljm\rangle \langle ljm|$$

$|ljm\rangle \langle ljm|$ 은 이성분 투사 연산자(two-component projection operator)이다. 위의 REP를 사용한 해밀토니안의 일전자 고유함수(one-electron eigenfunction)인 분자 스핀너(molecular spinor)는 두 개의 성분을 가지게 된다.  $U^{\text{REP}}$ 는 스칼라 상대론적 유효 중심 포텐셜(scalar relativistic effective core potential)인 AREP(averaged relativistic effective potential),  $U^{\text{AREP}}$ 와 유효 일전자 스핀-궤도 연산자(effective one-electron spin-orbit operator, ESO),  $U^{\text{SO}}$ 의 합으로 표현된다.

$$U^{\text{REP}} = U^{\text{AREP}} + U^{\text{SO}}$$

REP 방법에서는 스칼라 상대론적 효과는 AREP에 포함되며, 스핀-궤도 효과에 해당하는 값은 유효 일전자 스핀-궤도 연산자에 의해 얻어진다.

이성분 계산은 KRHF(Kramers' restricted Hartree-Fock) 방법<sup>22</sup>으로 계산하였다. KRHF 프로그램은 유효 일전자 스핀-궤도 연산자를 가지고 REP를 이용하여 HF 수준에서 이중 군 대칭(double group symmetry)을 따르는 분자 스피너를 만들어내며, HF 수준에서 스핀-궤도 상호작용이 모두 포함된다. KRHF 방법의 일차 미분값을 이용한 구조 최적화 프로그램<sup>23</sup>을 이용하여 분자 구조를 결정하였으며, 얻어진 분자 구조의 지역 최소 에너지(local minimum energy)의 여부를 확인하기 위해 기준 진동 방식(normal mode of vibration) 분석<sup>24</sup>을 수행하였다. 전자 상관성 효과를 포함하는 계산은 KRCCSD(T)(Kramers' restricted coupled-cluster singles and doubles with perturbative triple contributions) 방법<sup>25</sup>을 이용하였다. KRCCSD(T)는 KRHF 계산 결과를 단일 레퍼런스(single reference)로 하여 스핀-궤도 상호작용을 포함하면서 전자 상관성 효과를 고려할 수 있다.

사용한 상대론적 유효 중심 포텐셜은 Dirac-Fock 최외각 스피너(valence spinor)의 형태와 스피너 에너지에서 유도한 형태 일관성 유효 중심 포텐셜(shape-consistent effective core potential)<sup>26,27</sup>을 사용하였다. Tl과 Pb는 Christiansen *et al.*이 만든 13개의 최외각 전자를 가지는 유효 중심 포텐셜<sup>28</sup>을 사용하였으며, 113과 114는 Nash *et al.*이 만든 21개의 최외각 전자를 가지는 유효 중심 포텐셜<sup>29</sup>을 사용하였다. 사용한 기저 함수(basis function)는 Tl : [4s5p5d],<sup>28</sup> Pb : [5s5p6d],<sup>28</sup> 113 : [6sd6p],<sup>29</sup> 114 : [6sd6p]<sup>29</sup>를 사용하였고 H : (5s1p)/[3s1p],<sup>30</sup> F : (9s5p1d)/[4s2p1d]<sup>31</sup>를 사용하였다.

AREP 계산은 분자의 경우 GAUSSIAN 94<sup>32</sup>를 이용하여 HF 구조 최적화와 CCSD(T) 에너지를 계산하였고 원자의 경우 ROHF(restricted open-shell HF), ROCCSD(T)(restricted open-shell CCSD(T))<sup>33,34</sup> 방법을 이용하여 ACES II<sup>35</sup>로 계산하였다. 모든 REP 계산은 이성분 패키지를 이용하였다. 전자 상관성 계산에서는 플루오르의 1s 궤도 함수를 제외하고는 모든 채워진 궤도 함수(occupied orbital)와 비어있는 궤도 함수(virtual orbital)가 포함되었다.

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1 분자의 구조 최적화 계산

먼저 AREP와 REP를 이용하여 HF 수준에서 Tl, Pb, 113, 114의 수소 화물과 불소화물의 구조 최적화 계산을 수행하였다. X = H, F일 때 TlX, 113X는 선형 구조( $C_{\infty v}$ ), TlX<sub>3</sub>, 113X<sub>3</sub>는 각각 삼각형 구조( $D_{3h}$ )와 변형된 삼각형 구조( $C_{2v}$ ), PbX<sub>2</sub>, 114X<sub>2</sub>는 굽어진 구조( $C_{2v}$ ), PbX<sub>4</sub>, 114X<sub>4</sub>는 정사면체 구조( $T_d$ )로 계산되었다.

표 1에 Tl과 Pb 화합물의 AREP와 REP에서 최적화된 구조를 나타내었고 그 차이를 구하여  $\Delta_{so}$ 로 표시하였으며, 표 2에는 113과 114 화합물의 분자 구조를 나타내었다. 113X<sub>3</sub>의 경우 T자 형태의  $C_{2v}$  구조가 약간 안정하므로 표 2에는  $D_{3h}$  구조와 함께  $C_{2v}$  구조를 나타내었다.

$\Delta_{so}$  값으로 스핀-궤도 효과가 분자 구조에 어떠한 영향을 끼치는지 알아볼 수 있다. 모든 경우에서 분자의 결합 길이는 줄어들었으며, 6주기 원소인 Tl, Pb 화합물의 경우 TlH가  $-0.027 \text{ \AA}$  정도의 변화를 보이고 다른 분자는  $-0.013 \text{ \AA}$  이내의 차이를 보이고 있다. 하지만 7주기 원소인 113, 114 화합물의 경우 113H가  $-0.300 \text{ \AA}$  정도로 가장 큰 변화를 보이고 있으며 다른 분자도  $-0.058 \text{ \AA}$  이내의 큰 차이를 보여주고 있다. 스핀-궤도 효과에 의한 결합 길이의 변화는 7주기 원소의 화합물에서 분명하게 나타나며 113H의 결합 길이의 변화는 TlH의 변화량에 비해 11배 정도 차이가 난다. 이것을 분자의 결합 길이에 대한 비율로 살펴보면 TlH는 1.4%에 해당하지만, 113H는 17.5%에 해당하는 매우 큰 변화량이다. PbX<sub>2</sub>, 114X<sub>2</sub> 화합물에서 X-M-X 사이각도는 수소화물의 경우 각도가 약간 증가하였으나, 불소화물의 경우 약간 감소하였고 그 변화의 크기는 Pb의 경우가  $+0.8, -0.4$ 도( $^\circ$ ), 114의 경우가  $+1.9, -2.9$ 도( $^\circ$ ) 정도로 나타났다.

이러한 분자 결합 길이의 감소는 스핀-궤도 효과에 의한  $p_{1/2}$  스피너의 수축에 의해 설명될 수 있다.  $\Delta_{so}$  값을 살펴보면 수소화물일 때보다

표 1: Tl과 Pb 화합물의 최적화된 구조. 길이 단위는 Å, 각도 단위는 도(°).

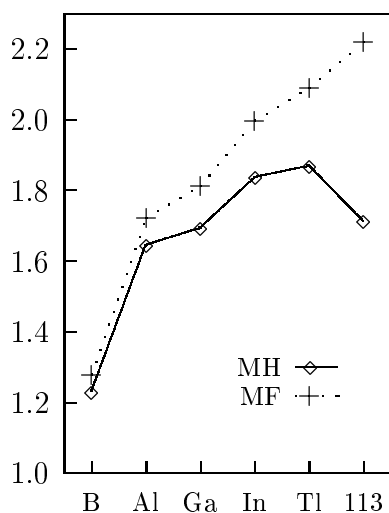
|                                     |                   | AREP  | REP   | $\Delta_{so}$ |
|-------------------------------------|-------------------|-------|-------|---------------|
| <b>TlX</b> ( $C_{\infty v}$ )       |                   |       |       |               |
|                                     | r(Tl-H)           | 1.894 | 1.867 | -0.027        |
|                                     | r(Tl-F)           | 2.096 | 2.090 | -0.006        |
| <b>TlX<sub>3</sub></b> ( $D_{3h}$ ) |                   |       |       |               |
|                                     | r(Tl-H)           | 1.732 | 1.726 | -0.006        |
|                                     | r(Tl-F)           | 1.972 | 1.970 | -0.002        |
| <b>PbX<sub>2</sub></b> ( $C_{2v}$ ) |                   |       |       |               |
|                                     | r(Pb-H)           | 1.833 | 1.820 | -0.013        |
|                                     | r(Pb-F)           | 2.037 | 2.033 | -0.004        |
|                                     | $\angle$ (H-Pb-H) | 91.6  | 92.4  | +0.8          |
|                                     | $\angle$ (F-Pb-F) | 95.1  | 94.7  | -0.4          |
| <b>PbX<sub>4</sub></b> ( $T_d$ )    |                   |       |       |               |
|                                     | r(Pb-H)           | 1.740 | 1.737 | -0.003        |
|                                     | r(Pb-F)           | 1.951 | 1.950 | -0.001        |

표 2: 113과 114 화합물의 최적화된 구조. 길이 단위는 Å, 각도 단위는 도(°).

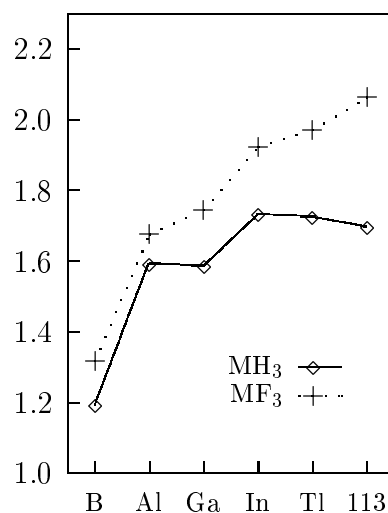
|   | AREP  | REP   | $\Delta_{\text{so}}$ |
|---|-------|-------|----------------------|
| <b>113X</b> ( $C_{\infty v}$ )          |       |       |                      |
| r(113-H)                                | 2.013 | 1.713 | -0.300               |
| r(113-F)                                | 2.265 | 2.221 | -0.043               |
| <b>113X<sub>3</sub></b> ( $D_{3h}$ )    |       |       |                      |
| r(113-H)                                | 1.735 | 1.697 | -0.038               |
| r(113-F)                                | 2.075 | 2.062 | -0.013               |
| <b>113X<sub>3</sub></b> ( $C_{2v}$ )    |       |       |                      |
| r(113-H <sub>1</sub> )                  | 1.912 | 1.837 | -0.075               |
| r(113-H <sub>2,3</sub> )                | 1.645 | 1.627 | -0.018               |
| r(113-F <sub>1</sub> )                  | 2.214 | n/a   | n/a                  |
| r(113-F <sub>2,3</sub> )                | 1.932 | n/a   | n/a                  |
| $\angle(\text{H}_1\text{-113-H}_{2,3})$ | 98.0  | 99.2  | +1.2                 |
| $\angle(\text{F}_1\text{-113-F}_{2,3})$ | 93.5  | n/a   | n/a                  |
| <b>114X<sub>2</sub></b> ( $C_{2v}$ )    |       |       |                      |
| r(114-H)                                | 1.909 | 1.851 | -0.058               |
| r(114-F)                                | 2.199 | 2.178 | -0.021               |
| $\angle(\text{H-114-H})$                | 88.9  | 90.8  | +1.9                 |
| $\angle(\text{F-114-F})$                | 100.7 | 97.8  | -2.9                 |
| <b>114X<sub>4</sub></b> ( $T_d$ )       |       |       |                      |
| r(114-H)                                | 1.780 | 1.769 | -0.011               |
| r(114-F)                                | 2.104 | 2.099 | -0.005               |

는 불소화물일 때가 효과는 더욱 작게 나타나는데 그 이유는 전기음성도가 큰 플루오르가 결합하여 분자를 형성하면 중심원자의  $p_{1/2}$  전자분포수(population)가 크게 감소하여 스핀-궤도 효과가 적게 나타나게 되기 때문이다.

스핀-궤도 효과를 고려한 7주기의 113, 114 화합물의 계산된 결합 길이는 6주기의 Tl, Pb 화합물의 결합 길이와 비슷하거나 약간 크게 나타났다. 하지만 113H, 113H<sub>3</sub>의 경우는 TlH, TlH<sub>3</sub>에 비해 결합 길이가 오히려 줄어든 것을 볼 수 있었다. 13족 원소의 수소화물과 불소화물의 결합 길이를 그래프로 도시하면 그림 1과 같다. 불소화물은 원자번호가 증가할수록 결합 길이도 증가하였다. 수소화물은 113 화합물에서 길이가 감소하며, 113H는



(a) MX의 결합 길이(Å)



(b) MX<sub>3</sub>의 결합 길이(Å)

그림 1: 13족 원소 화합물의 결합 길이 변화. Tl과 113 화합물의 결합 길이는 REP HF 최적화 계산으로 얻은 값이고 나머지 불소화물과 GaH는 스핀-궤도 효과를 고려하지 않은 상대론적 QCI(quadratic configuration interaction) 최적화 계산으로 얻은 값이다.<sup>16</sup> 나머지 수소화물의 값은 실험 결과이다.<sup>36</sup>



GaH 결합 길이<sup>16</sup>의 수준이다. 스핀-궤도 효과가 고려된  $TlH_3$ 은 스핀-궤도 효과가 고려되지 않은  $InH_3$ <sup>16</sup>보다 약간 작게 계산되었다.

113H, 113F는 간단한 형태의 이원자 분자로 HF 수준과 더불어 여러 전자 상관성 효과를 고려한 결합 길이가 알려져 있다.<sup>11,37</sup> DHF 계산에서 구한 113H의 결합 길이는 1.703 Å이고 113F의 결합 길이는 2.188 Å로 표 2의 REP HF 계산값인 1.713 Å, 2.221 Å값과 비교적 잘 일치한다. REP 계산에  $f$  기저 함수를 추가하면 DHF 결과에 더 가까워진다.<sup>37</sup>

### 3.2 멀리컨 전자분포수 분석

표 3은 AREP와 REP를 이용하여 계산된 모든 분자에서 중심 원자의 멀리컨 전자분포수 분석(Mulliken population analysis)을 나타낸 것이다. Tl, Pb의 경우는 중심핵으로 처리하지 않은  $p$  최외각 전자가  $6p$  밖에 없지만 113, 114의 경우는  $p$  최외각 전자가  $6p, 7p$ 에 해당하므로  $p$  전자분포수에  $6p$ 와  $7p$ 의 합을 표시하였다.  $6p$  전자분포수는 6에 가까운 값으로 쉽게 예상할 수 있으며  $7p$  전자분포수는 그 나머지로 근사할 수 있다.

중심 금속의 전하의 스핀-궤도 효과에 의한 변화는 주로  $p$  전자분포수에 달려 있으며 스핀-궤도 효과에 의해  $p$  전자분포수는 증가하였고 전하는 감소한 것을 볼 수 있다. 스핀-궤도 효과를 고려하면  $p_{1/2}$  궤도 함수는 안정화되기 때문에  $p$  전자분포수가 크게 나타나게 되는 것이다. 즉 중심 원자에 더 많은 전자가 분포하게 되어 스핀-궤도 효과에 의해 중심 원자가 더 큰 전기음성도를 가지게 됨을 알 수 있다. 113H의 경우 스핀-궤도 효과에 의한 차이가 가장 크게 나타나므로 오히려 113의 REP 전하가 음의 값을 가진다.

중심원자의  $p$  전자분포수의 값이 작을 경우 대부분  $p_{1/2}$ 에 해당하므로  $p$  전자분포수의 값으로 스핀-궤도 효과의 정도를 예측할 수 있다.  $p$  전자분포수를 살펴보면 수소화물에 비해서 불소화물일 때 매우 작은 값을 가진다는 것을 알 수 있고, 이것으로 불소화물의 스핀-궤도 효과가 작게 나타나는 것을 설명할 수 있다. 114H<sub>2</sub>의 경우 REP의  $p$  전자분포수는  $7p \simeq 2.08$ 이고 114H<sub>4</sub>의 경우  $7p \simeq 2.31$ 이지만 결합 길이에 나타난 스핀-궤도 효과는

표 3: 중심 원자에 대한 멀리컨 전자분포수 분석.

|                         | 6 <i>p</i> population              |      | charge |       |
|-------------------------|------------------------------------|------|--------|-------|
|                         | AREP                               | REP  | AREP   | REP   |
| <b>TlH</b>              | 0.77                               | 0.81 | +0.32  | +0.29 |
| <b>TlF</b>              | 0.31                               | 0.32 | +0.72  | +0.71 |
| <b>TlH<sub>3</sub></b>  | 1.29                               | 1.31 | +0.56  | +0.55 |
| <b>TlF<sub>3</sub></b>  | 0.45                               | 0.46 | +1.86  | +1.85 |
| <b>PbH<sub>2</sub></b>  | 1.69                               | 1.74 | +0.42  | +0.40 |
| <b>PbF<sub>2</sub></b>  | 0.63                               | 0.65 | +1.37  | +1.36 |
| <b>PbH<sub>4</sub></b>  | 2.10                               | 2.12 | +0.56  | +0.55 |
| <b>PbF<sub>4</sub></b>  | 0.68                               | 0.69 | +2.45  | +2.44 |
|                         | 6 <i>p</i> + 7 <i>p</i> population |      | charge |       |
|                         | AREP                               | REP  | AREP   | REP   |
| <b>113H</b>             | 6.86                               | 7.33 | +0.18  | -0.11 |
| <b>113F</b>             | 6.26                               | 6.35 | +0.72  | +0.67 |
| <b>113H<sub>3</sub></b> | 7.41                               | 7.60 | +0.20  | +0.07 |
| <b>113F<sub>3</sub></b> | 6.53                               | 6.62 | +1.40  | +1.35 |
| <b>114H<sub>2</sub></b> | 7.87                               | 8.08 | +0.24  | +0.10 |
| <b>114F<sub>2</sub></b> | 6.56                               | 6.73 | +1.37  | +1.25 |
| <b>114H<sub>4</sub></b> | 8.21                               | 8.31 | +0.34  | +0.26 |
| <b>114F<sub>4</sub></b> | 6.80                               | 6.92 | +1.79  | +1.69 |

114H<sub>2</sub>가 더 크다. 중심 원자에 결합하는 리간드가 많을 수록  $p_{3/2}$  궤도 함수가 결합에 참여할 수 있으므로<sup>11</sup> 스핀-궤도에 의한 전자분포수의 변화를 명확히 보려면  $p_{1/2}$ 와  $p_{3/2}$ 의 전자분포수를 분리할 수 있어야 할 것이다.

### 3.3 조화 진동 주파수의 계산

표 4와 표 5는 계산을 한 모든 분자에 대해서 조화 진동 주파수(harmonic vibrational frequency)를 나타낸 것이다. REP와 AREP를 이용하여 각각 주파수를 구하였으며  $\Delta_{so}$ 를 계산하였다. 진동 주파수도 결합 길이와 마찬가지로 불소화물보다 수소화물일 때가 스핀-궤도 효과에 의한 변화량이 더 크게 나타났다. 또한 마찬가지로 7주기인 113, 114 경우에 스핀-궤도 효과가 크게 나타나는 것을 확인할 수 있다. 특히 113H의 신축 진동방식(stretching mode,  $\Sigma_g$ )의 주파수가 26.6%, 114H<sub>2</sub>의 비대칭 신축 진동방식(antisymmetric stretching mode,  $B_2$ )의 주파수가 17.5% 정도의 변화를 보여 매우 큰 차이를 보이고 있다.

특이한 점은 113H<sub>3</sub>, 113F<sub>3</sub>의 경우 Tl 화합물과 달리  $D_{3h}$  형태가 전이상

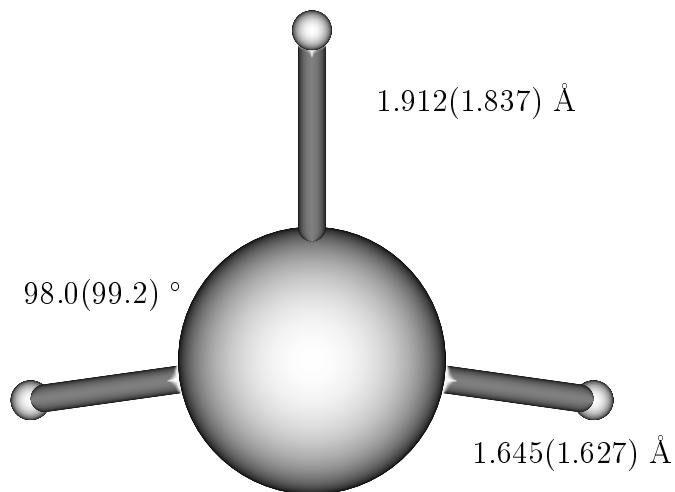


그림 2: 113H<sub>3</sub>의  $C_{2v}$  구조, 괄호 밖은 AREP 구조, 괄호 안은 REP 구조

태(transition state)임을 알 수 있었다. E' 대칭 방식(symmetry mode)에 해당하는 음의 값을 가지는 주파수가 발견되었으며, AREP와 REP를 사용한 최적화 구조에서 모두 나타났다. 이것은 기준 진동 방식 분석에 의해 두 개의 리간드가 굽힘 진동(bending vibration)을 하여  $D_{3h}$ 에서  $C_{2v}$ 로 변하는 방식임을 확인할 수 있었으며, T자에 가까운  $C_{2v}$  대칭을 가진 최적화된 구조를 찾을 수 있었다.  $113H_3$ 의  $C_{2v}$  대칭 구조를 그림 2에 나타내었다. 이러한 현상은 상대성 효과에 의해 불안정해진 113원자의 6d 궤도 함수가 결합에 많이 참여하기 때문으로 생각되어진다.<sup>11</sup> 그러나  $D_{3h}$ 와  $C_{2v}$ 의 에너지 차이는  $113H_3$ ,  $113F_3$  각각 1.9, 2.5 kcal/mol 정도로 매우 작으며, 이후 에너지 계산에서는  $D_{3h}$ 를 기준으로 하였다.

표 4: Tl과 Pb 화합물의 조화 진동 주파수. 단위는  $\text{cm}^{-1}$ .

|                        |            | AREP | REP  | $\Delta_{\text{so}}$ |
|------------------------|------------|------|------|----------------------|
| <b>TlH</b>             | $\Sigma_g$ | 1410 | 1442 | +32                  |
| <b>TlF</b>             | $\Sigma_g$ | 480  | 483  | +3                   |
| <b>TlH<sub>3</sub></b> | $E'$       | 584  | 586  | +2                   |
|                        | $A_2''$    | 687  | 688  | +1                   |
|                        | $E'$       | 1865 | 1874 | +9                   |
|                        | $A_1'$     | 1911 | 1923 | +12                  |
| <b>TlF<sub>3</sub></b> | $E'$       | 92   | 92   | +0                   |
|                        | $A_2''$    | 142  | 142  | +0                   |
|                        | $E'$       | 612  | 613  | +1                   |
|                        | $A_1'$     | 616  | 618  | +2                   |
| <b>PbH<sub>2</sub></b> | $A_1$      | 805  | 794  | -11                  |
|                        | $B_2$      | 1679 | 1682 | +3                   |
|                        | $A_1$      | 1681 | 1695 | +14                  |
| <b>PbF<sub>2</sub></b> | $A_1$      | 177  | 178  | +1                   |
|                        | $B_2$      | 542  | 547  | +5                   |
|                        | $A_1$      | 562  | 565  | +3                   |
| <b>PbH<sub>4</sub></b> | $T_2$      | 690  | 690  | +0                   |
|                        | $E$        | 769  | 771  | +2                   |
|                        | $T_2$      | 1958 | 1957 | -1                   |
|                        | $A_1$      | 1974 | 1981 | +7                   |
| <b>PbF<sub>4</sub></b> | $T_2$      | 157  | 158  | +1                   |
|                        | $E$        | 122  | 123  | +1                   |
|                        | $T_2$      | 656  | 657  | +1                   |
|                        | $A_1$      | 656  | 657  | +1                   |

표 5: 113과 114 화합물의 조화 진동 주파수. 단위는  $\text{cm}^{-1}$ .

|                         |                   | AREP | REP  | $\Delta_{\text{so}}$ |
|-------------------------|-------------------|------|------|----------------------|
| <b>113H</b>             | $\Sigma_g$        | 1187 | 1618 | +431                 |
| <b>113F</b>             | $\Sigma_g$        | 431  | 443  | +12                  |
| <b>113H<sub>3</sub></b> | E'                | -164 | -158 | +6                   |
|                         | A <sub>2</sub> '' | 815  | 820  | +5                   |
|                         | E'                | 1864 | 1883 | +19                  |
|                         | A <sub>1</sub> '  | 1936 | 2049 | +113                 |
| <b>113F<sub>3</sub></b> | E'                | -149 | -156 | -7                   |
|                         | A <sub>2</sub> '' | 152  | 158  | +6                   |
|                         | E'                | 521  | 527  | +6                   |
|                         | A <sub>1</sub> '  | 559  | 569  | +10                  |
| <b>114H<sub>2</sub></b> | A <sub>1</sub>    | 743  | 670  | -73                  |
|                         | B <sub>2</sub>    | 1469 | 1250 | -219                 |
|                         | A <sub>1</sub>    | 1552 | 1588 | +36                  |
| <b>114F<sub>2</sub></b> | A <sub>1</sub>    | 131  | 139  | +8                   |
|                         | B <sub>2</sub>    | 494  | 486  | -8                   |
|                         | A <sub>1</sub>    | 516  | 522  | +6                   |
| <b>114H<sub>4</sub></b> | T <sub>2</sub>    | 508  | 492  | -16                  |
|                         | E                 | 645  | 633  | -12                  |
|                         | T <sub>2</sub>    | 1849 | 1762 | -87                  |
|                         | A <sub>1</sub>    | 1826 | 1854 | +28                  |
| <b>114F<sub>4</sub></b> | T <sub>2</sub>    | 86   | 81   | -5                   |
|                         | E                 | 17   | 18   | +1                   |
|                         | T <sub>2</sub>    | 549  | 543  | -6                   |
|                         | A <sub>1</sub>    | 531  | 536  | +5                   |

### 3.4 초중량원소의 화합물에 대한 안정성 계산

HF 수준에서 최적화된 구조를 가지고 CCSD(T) 계산을 하여 Tl, Pb, 113, 114 화합물의 안정성에 대해 계산을 수행하였다. HF와 CCSD(T) 수준에서 M-X 결합 에너지를 계산한 결과를 표 6, 표 7에 정리하였다. 영점 진동 에너지(zero-point vibrational energy)는 고려하지 않았다. 분자의 결합 에너지는 분자가 원자 상태로 해리(dissociation)될 때의 에너지를 중심 원자와 결합하고 있는 리간드의 수로 나눈 값이며, 하나의 M-X 결합이 깨어질 때 내어놓는 에너지를 의미한다.

삼불소화물(trifluoride)와 사불소화물(tetrafluoride)의 REP KR-CCSD(T) 계산의 경우는 계산량이 너무 방대해지므로 계산이 불가능하였다. 근본적으로 스핀-궤도 효과와 전자 상관성 효과는 서로 독립적으로 더해질 수 없지만(nonadditivity), HF와 CCSD(T)의 스핀-궤도 효과의 크기가 비슷하므로 삼불소화물과 사불소화물의 결합 에너지를 근사적으로 예측할 수 있다. HF 수준에서 얻은 결합 에너지의  $\Delta_{so}$  값을 AREP CCSD(T) 계산의 결합 에너지에 더하면 REP KRCCSD(T) 결합 에너지를 근사할 수 있는데, 이 값을 이용하여 계산하면  $TlF_3$ ,  $PbF_4$ ,  $113F_3$ ,  $114F_4$ 의 결합 에너지는 각각 62.9, 67.6, 21.0, 15.6 kcal/mol 정도로 예측될 수 있다.

결합 에너지는 모든 경우 스핀-궤도 효과에 의해 감소하였다.  $\Delta_{so}$  크기는 6주기에서  $TlX$ 와  $PbX_2$  화합물의 경우 각각  $-11.0 \sim -14.5$  kcal/mol,  $-9.6 \sim -14.6$  kcal/mol 정도 였고,  $TlX_3$ 과  $PbX_4$ 는 약간 작은  $-3.4 \sim -4.5$  kcal/mol,  $-5.2 \sim -6.6$  kcal/mol 정도 였다. 수소화물보다는 불소화물일 때의  $\Delta_{so}$  차이가 약간 큰 수준이었다. 하지만 7주기 원소인 113과 114 화합물인 경우  $\Delta_{so}$  차이는 6주기에 비해서 매우 크게 나타나서, 113F인 경우 HF와 CCSD(T) 수준에서 각각  $-50.0$ ,  $-43.6$  kcal/mol, 114F<sub>2</sub>의 경우  $-59.3$ ,  $-53.8$  kcal/mol 정도 값의 차이를 보여주고 있으며 가장 작은 차이를 보여주는 113H<sub>3</sub>의 경우를 제외하면  $-16 \sim -59$  kcal/mol 정도의 차이가 나타난다. 6주기 원소의 경우와 마찬가지로 불소화물일 때 더 큰 변화를 보여주었다.

스핀-궤도 효과를 고려한 REP 계산 결과를 보면 113과 114의 불소화

표 6: Tl과 Pb 화합물의 M-X 결합 에너지. 단위는 kcal/mol.

|                        |         | AREP  | REP  | $\Delta_{so}$ |
|------------------------|---------|-------|------|---------------|
| <b>TlH</b>             | HF      | 38.4  | 26.3 | -12.1         |
|                        | CCSD(T) | 54.7  | 43.7 | -11.0         |
| <b>TlF</b>             | HF      | 74.1  | 59.6 | -14.5         |
|                        | CCSD(T) | 109.9 | 96.8 | -13.1         |
| <b>TlH<sub>3</sub></b> | HF      | 34.8  | 31.0 | -3.8          |
|                        | CCSD(T) | 46.8  | 43.4 | -3.4          |
| <b>TlF<sub>3</sub></b> | HF      | 37.0  | 32.5 | -4.5          |
|                        | CCSD(T) | 67.4  | n/a  | n/a           |
| <b>PbH<sub>2</sub></b> | HF      | 36.7  | 27.1 | -9.6          |
|                        | CCSD(T) | 54.3  | 41.8 | -12.5         |
| <b>PbF<sub>2</sub></b> | HF      | 64.8  | 52.8 | -12.0         |
|                        | CCSD(T) | 102.3 | 87.7 | -14.6         |
| <b>PbH<sub>4</sub></b> | HF      | 37.9  | 32.7 | -5.2          |
|                        | CCSD(T) | 52.1  | 45.5 | -6.6          |
| <b>PbF<sub>4</sub></b> | HF      | 39.9  | 34.0 | -5.9          |
|                        | CCSD(T) | 73.5  | n/a  | n/a           |

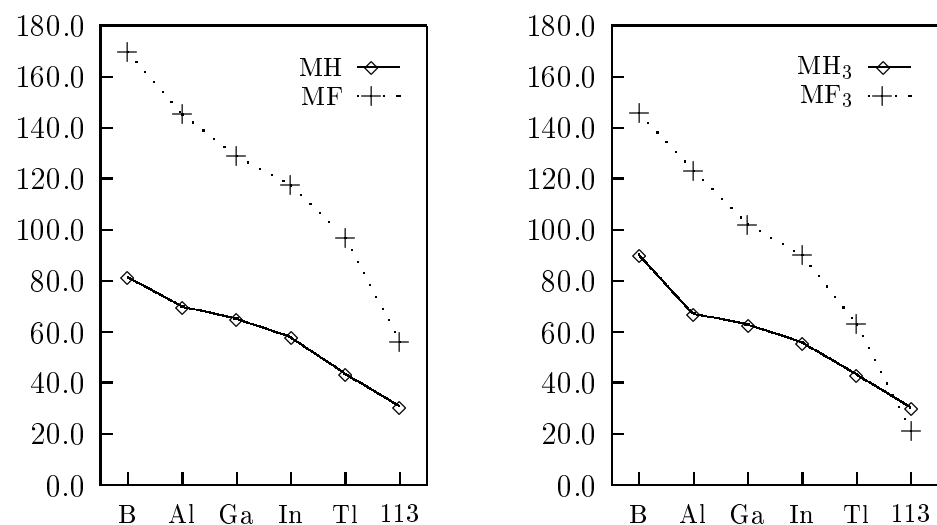


표 7: 113과 114 화합물의 M-X 결합 에너지. 단위는 kcal/mol.

|                         |         | AREP | REP   | $\Delta_{so}$ |
|-------------------------|---------|------|-------|---------------|
| <b>113H</b>             |         |      |       |               |
|                         | HF      | 31.6 | 7.4   | -24.2         |
|                         | CCSD(T) | 50.7 | 30.8  | -19.9         |
| <b>113F</b>             |         |      |       |               |
|                         | HF      | 64.1 | 14.1  | -50.0         |
|                         | CCSD(T) | 99.7 | 56.1  | -43.6         |
| <b>113H<sub>3</sub></b> |         |      |       |               |
|                         | HF      | 18.1 | 9.5   | -8.6          |
|                         | CCSD(T) | 37.6 | 30.4  | -7.2          |
| <b>113F<sub>3</sub></b> |         |      |       |               |
|                         | HF      | -6.9 | -22.5 | -15.6         |
|                         | CCSD(T) | 36.6 | n/a   | n/a           |
| <b>114H<sub>2</sub></b> |         |      |       |               |
|                         | HF      | 31.0 | -11.4 | -42.4         |
|                         | CCSD(T) | 51.1 | 11.4  | -39.7         |
| <b>114F<sub>2</sub></b> |         |      |       |               |
|                         | HF      | 54.5 | -4.8  | -59.3         |
|                         | CCSD(T) | 90.8 | 37.0  | -53.8         |
| <b>114H<sub>4</sub></b> |         |      |       |               |
|                         | HF      | 20.8 | -3.9  | -24.7         |
|                         | CCSD(T) | 40.8 | 17.3  | -23.5         |
| <b>114F<sub>4</sub></b> |         |      |       |               |
|                         | HF      | 0.1  | -29.8 | -29.9         |
|                         | CCSD(T) | 45.5 | n/a   | n/a           |

물과 수소화물은 매우 약한 결합을 형성한다. 113 삼불소화물과 114 화합물의 경우는 HF 수준에서 결합이 나타나지 않으며, CCSD(T) 수준에서도 113 화합물 경우 30~56 kcal/mol 정도로 매우 약한 결합을 하고 있고 114 화합물 경우 11~37 kcal/mol 정도로 반 데르 발스(van der Waals) 결합의 성격을 띄며 거의 결합을 하기 어렵다는 것을 알 수 있다. 13족 원소의 수소화물과 불소화물의 결합 에너지를 그래프로 나타내면 그림 3과 같다. 주기가 내려갈수록 결합 에너지는 급격히 감소하고 있음을 알 수 있다. 또한 113F<sub>3</sub>의 안정성은 매우 낮아져서 113H<sub>3</sub>보다 약한 결합을 하고 있다.

CCSD(T) 수준에서 Tl과 Pb 화합물의 REP 결합 에너지와 비교해 보면, 13~51 kcal/mol 정도로 감소한다. AREP 결합 에너지와는 113F<sub>3</sub>과 114F<sub>4</sub>를 제외하면 REP 경우보다 훨씬 적은 4~12 kcal/mol 정도로 차이



(a) MX의 결합 에너지(kcal/mol)

(b) MX<sub>3</sub>의 결합 에너지(kcal/mol)

그림 3: 13족 원소 화합물의 결합 에너지 변화. Tl과 113 화합물의 결합 에너지는 REP KRCCSD(T) 계산으로 얻은 값이고 나머지 분자들의 결합 에너지는 스핀-궤도 효과를 보정해준 상대론적 QCI 계산으로 얻은 값이다.<sup>16</sup>

가 나는 것을 고려할 때, 7주기 원소가 6주기 원소보다 안정성이 떨어지는 것은 대부분 스핀-궤도 효과에서 오는 것임을 알 수 있다.

결합 에너지에 나타나는 스핀-궤도 효과는 원자 상태일 때와 분자 상태일 때의 스핀-궤도 효과 차이로 설명되어진다. 스핀-궤도 효과에 의해  $p_{1/2}$ (REP) 궤도 함수는  $p$ (AREP) 궤도 함수보다 에너지적으로 안정화된다. 수소와 플루오르 같은 원소와 결합하면서 분자를 형성하게 되면  $p_{1/2}$  전자분포수가 줄어들고 결합하는 리간드가 늘어나면서  $p_{3/2}$ 에 전자가 참여하게 되어 원자 상태보다는 분자 상태일 때가 스핀-궤도 효과는 줄어들게 되고, 그 차이가 원자 상태와 분자 상태의 에너지 차이인 해리 에너지(dissociation energy) 또는 결합 에너지에 반영되어 113 또는 114를 포함하는 분자의 안정성을 크게 떨어뜨리는 영향을 주는 것이다. 이러한 결합 에너지에 나타나는 스핀-궤도 효과를 그림 4에 나타내었다.

표 6과 표 7에서  $\Delta_{so}$ 를 보면 불소화물일 때가 크게 나타난다. 스핀-궤도 효과는 결합 길이와 진동 주파수의 경우와 같은 맥락에서 살펴볼 수 있는데, 전기 음성도가 큰 플루오르가 결합을 하여  $p_{1/2}$  전자분포수가 크게

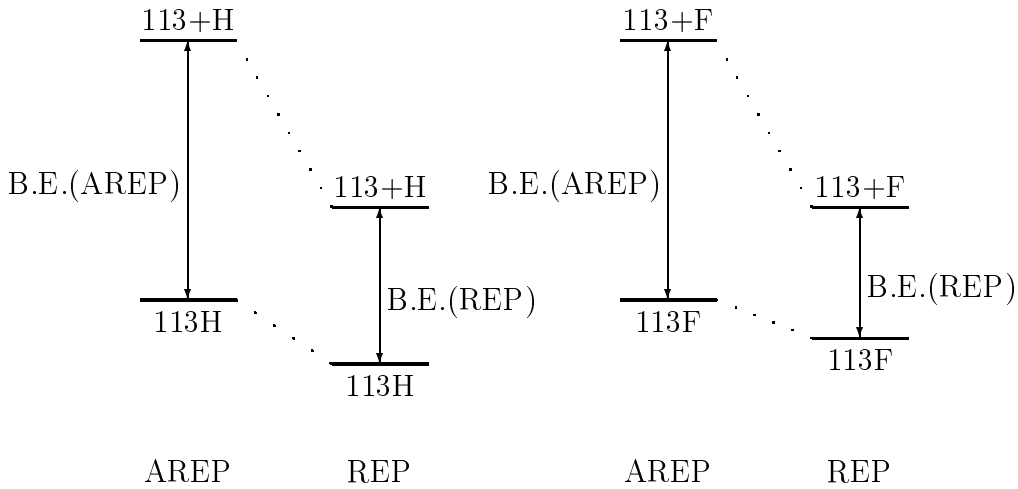
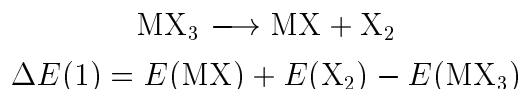


그림 4: 결합 에너지에 나타나는 스핀-궤도 효과

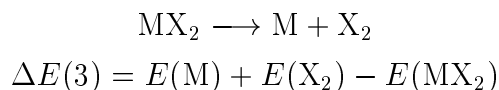
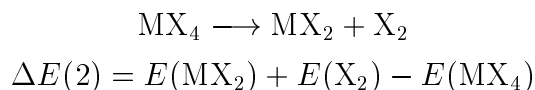
줄어들므로 분자 상태의 스핀-궤도 효과가 줄어들게 되어 결과적으로 결합 에너지에 미치는 스핀-궤도 효과는 크게 나타나게 된다.

또한 불소화물의 결합 에너지를 살펴보면 플루오르가 결합하면서 113 원소에서는 113F<sub>3</sub>의 113-F 결합보다 113F의 결합이 더 강하며, 114에서는 114F<sub>4</sub>의 114-F 결합보다 114F<sub>2</sub>의 결합이 더 강하다는 것을 알 수 있다. 수소화물의 경우 113H과 113H<sub>3</sub>의 113-H 결합 에너지는 30 kcal/mol 정도로 비슷하며 114H<sub>2</sub>와 114H<sub>4</sub>의 114-H 결합 에너지는 11~17 kcal/mol 정도로 유사한 수준이지만 113F의 결합 에너지와 113F<sub>3</sub>의 예측된 결합 에너지는 각각 56.1, 21.0 kcal/mol 이고 114F<sub>2</sub>와 114F<sub>4</sub>의 경우는 각각 37.0, 15.6 kcal/mol 으로 나타나므로, 113F<sub>3</sub>과 114F<sub>4</sub>의 결합은 상대적으로 약하다는 것을 알 수 있다. 이것은 전자를 가져와서 결합을 형성하는 전기음성도가 큰 플루오르가 상대론적 효과에 의해 안정화된 *s* 전자와 스핀-궤도 효과에 의해 안정화된 *p* 전자를 가져오기 어렵기 때문이다.

Tl, 113 화합물에서 +3과 +1 산화상태의 상대적 안정성을 알아보기 위해서 아래 X<sub>2</sub> 제거 반응의 반응 에너지를 계산하였다. (M = Tl, 113, X = H, F)



Pb, 114 화합물에서 +4, +2, +0 산화상태의 상대적 안정성을 살펴보기 위해 아래와 같은 X<sub>2</sub> 제거 반응 에너지를 계산하였다. (M = Pb, 114, X = H, F)



Tl, 113에 대해서는 표 8에, Pb, 114에 대해서는 표 9에 계산된 X<sub>2</sub> 제거 반응 에너지를 정리하였다. 표 8을 보면 Tl인 경우 수소화물일 때는

표 8: Tl과 113 화합물의 X<sub>2</sub> 제거 반응 에너지. 단위는 kcal/mol.

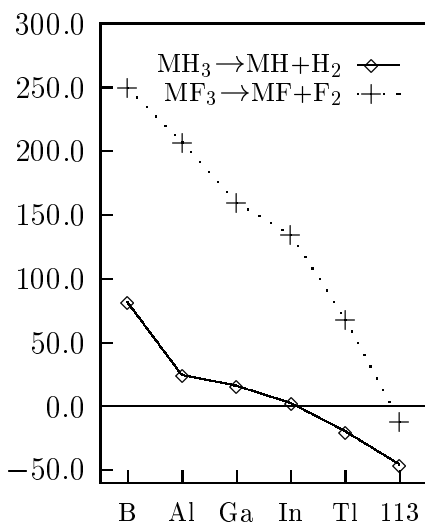
|  | AREP  | REP   | $\Delta_{so}$ |
|--|-------|-------|---------------|
| <b>TlH<sub>3</sub> → TlH + H<sub>2</sub></b>   |       |       |               |
| HF   | -17.5 | -16.7 | +0.8          |
| CCSD(T)  | -20.1 | -19.3 | +0.8          |
| <b>TlF<sub>3</sub> → TlF + F<sub>2</sub></b>   |       |       |               |
| HF   | 68.8  | 69.6  | +0.8          |
| CCSD(T)  | 67.3  | n/a   | n/a           |
| <b>113H<sub>3</sub> → 113H + H<sub>2</sub></b> |       |       |               |
| HF   | -60.7 | -62.2 | -1.5          |
| CCSD(T)  | -43.6 | -45.6 | -2.0          |
| <b>113F<sub>3</sub> → 113F + F<sub>2</sub></b> |       |       |               |
| HF   | -53.1 | -49.8 | +3.3          |
| CCSD(T)  | -15.0 | n/a   | n/a           |

표 9: Pb과 114 화합물의 X<sub>2</sub> 제거 반응 에너지. 단위는 kcal/mol.

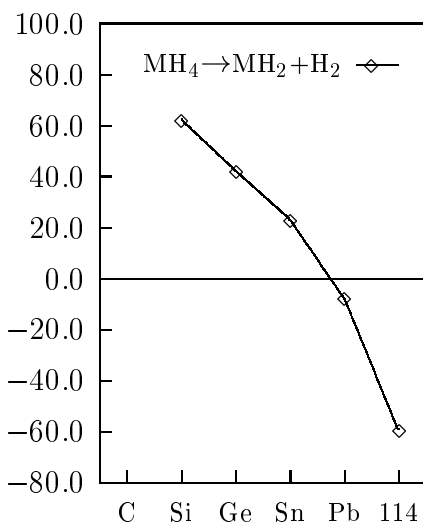
|  | AREP  | REP    | $\Delta_{so}$ |
|--|-------|--------|---------------|
| <b>PbH<sub>4</sub> → PbH<sub>2</sub> + H<sub>2</sub></b>   |       |        |               |
| HF   | -5.2  | -6.8   | -1.6          |
| CCSD(T)  | -6.1  | -7.5   | -1.4          |
| <b>PbH<sub>2</sub> → Pb + H<sub>2</sub></b>                |       |        |               |
| HF   | -9.9  | -29.3  | -19.4         |
| CCSD(T)  | 2.8   | -22.3  | -25.1         |
| <b>PbF<sub>4</sub> → PbF<sub>2</sub> + F<sub>2</sub></b>   |       |        |               |
| HF   | 61.8  | 62.1   | +0.3          |
| CCSD(T)  | 64.3  | n/a    | n/a           |
| <b>PbF<sub>2</sub> → Pb + F<sub>2</sub></b>                |       |        |               |
| HF   | 161.3 | 137.3  | -24.0         |
| CCSD(T)  | 179.6 | 150.4  | -29.2         |
| <b>114H<sub>4</sub> → 114H<sub>2</sub> + H<sub>2</sub></b> |       |        |               |
| HF   | -62.0 | -75.9  | -13.9         |
| CCSD(T)  | -45.0 | -59.3  | -14.3         |
| <b>114H<sub>2</sub> → 114 + H<sub>2</sub></b>              |       |        |               |
| HF   | -21.4 | -106.2 | -84.8         |
| CCSD(T)  | -3.7  | -83.1  | -79.4         |
| <b>114F<sub>4</sub> → 114F<sub>2</sub> + F<sub>2</sub></b> |       |        |               |
| HF   | -76.8 | -78.0  | -1.2          |
| CCSD(T)  | -24.4 | n/a    | n/a           |
| <b>114F<sub>2</sub> → 114 + F<sub>2</sub></b>              |       |        |               |
| HF   | 140.7 | 22.2   | -118.5        |
| CCSD(T)  | 156.6 | 49.1   | -107.5        |

$\Delta E(1) < 0$ 이므로 +1 산화상태가 +3 산화상태보다 안정하지만, 불소화물일 때는  $\Delta E(1) > 0$ 이므로 +3 산화상태로 존재하는 것이 보다 안정한 것을 알 수 있다. 하지만 113인 경우 수소화물, 불소화물 모든 경우  $\Delta E(1) < 0$ 으로 +1 산화상태일 때가 안정한 것으로 계산되어 113H, 113F로 존재하는 것이 에너지적으로 유리하다는 것을 알 수 있다.

표 9에서 Pb인 경우도 마찬가지로 방법으로 살펴보면 수소화물일 때는  $\Delta E(2) < 0$ 이므로 +4 산화상태보다는 +2 산화상태가 안정하고  $\Delta E(3) < 0$ 이므로 +2 산화상태보다는 +0 산화상태가 안정한 것으로 계산되며, 불소화물일 때는  $\Delta E(2) > 0$ ,  $\Delta E(3) > 0$ 으로 +4 산화상태가 보다 안정하다. 하지만 114 화합물인 경우 수소화물일 때는  $\Delta E(2), \Delta E(3) < 0$ 으로 +0 산



(a) MX<sub>3</sub>의 반응 에너지(kcal/mol)



(b) MH<sub>4</sub>의 반응 에너지(kcal/mol)

그림 5: 13족, 14족 원소 화합물의 X<sub>2</sub> 제거 에너지 변화. Tl, Pb, 113, 114 화합물의 결합 에너지는 REP KRCCSD(T) 계산으로 얻은 값이다. 나머지 13족 원소가 포함된 분자들의 결합 에너지는 스핀-궤도 효과를 보정해 준 상대론적 QCI 계산으로 얻은 값이고,<sup>16</sup> 나머지 14족 원소가 포함된 분자들의 결합 에너지는 DHF 계산으로 얻은 값이다.<sup>38</sup>

화상태가 안정하여 결국 원자상태로 존재할 것임을 예상할 수 있으며, 불소 화물을 형성할 때는  $\Delta E(2) < 0, \Delta E(3) > 0$ 으로 +4 산화상태보다는 +2 산화상태, 즉  $114F_2$ 로 존재하는 것이 더 안정한 것으로 나타난다.<sup>20</sup> 하지만  $114F_2$ 에서 CCSD(T) 수준의  $\Delta E(3) = 49.1$  kcal/mol로 Pb의 경우인 150.4 kcal/mol보다는 크게 줄어들었다.

13족 원소와 14족 원소의  $X_2$  제거 반응의 반응 에너지를 그래프로 나타내면 그림 5와 같다. 13족 원소 화합물의 경우 주기가 내려갈수록 +3보다 +1이 안정화되어 TlH, 113H, 113F의 일수소화물이 안정하게 존재할 것으로 예상할 수 있다. 14족 원소의 수소화물도 마찬가지로 주기가 내려갈수록 낮은 산화수를 선호하는 것을 볼 수 있다.

### 3.5 DHF, ARPP/ARPP+SO 계산 방법과의 비교

표 10은 113과 114 화합물에 대한 해리 에너지를 Seth가 계산한 ARPP, ARPP+SO, DHF 계산 결과<sup>11</sup>와 비교한 결과이다. ARPP(spin-averaged relativistic pseudopotential)은 최외각 전체 에너지에 맞춘 유효 중심 포텐셜이다. +SO에 해당하는 스핀-궤도 효과는 원자 또는 이온의 스핀-궤도 분리(spin-orbit splitting)값에 맞춘 SOPP(spin-orbit pseudopotential)를 이용하여 SO-CI(spin-orbit configuration interaction) 수준에서 계산된다. SO-CI 계산에서는 작은 기저 함수와 매우 제한적인 CI(configuration interaction)이 사용된다. ARPP의 HF 에너지와 CCSD(T) 에너지에 SO-CI 수준에서 계산된 SO 값을 각각 더하여 ARPP+SO의 HF, CCSD(T) 에너지를 구한다.

113H, 113F, 114H<sub>2</sub>, 114H<sub>4</sub>의 DHF CCSD(T) 값은 각각 33.2, 58.1, 26.7, 70.7 kcal/mol 이고 REP CCSD(T) 값은 각각 30.8, 56.1, 22.7, 69.3 kcal/mol로 나타났으며 HF 수준에서도 마찬가지로 4.3 kcal/mol 이내로 잘 일치하는 것을 볼 수 있다. REP 계산에서 얻은 해리 에너지는 DHF 결과와 매우 잘 일치하였으며, REP의 결과는 DHF 결과보다 약간 작게 계산되었다.

ARPP+SO 결과는 REP, DHF 결과와 많은 차이를 보인다. 113F의 경



표 10: 113과 114 화합물의 해리 에너지에 대한 AREP/REP, ARPP/ARPP+SO, DHF 계산 결과의 비교. 단위는 kcal/mol.

|                         | AREP <sup>a</sup> | REP <sup>a</sup> | $\Delta_{\text{so}}(1)$ | ARPP <sup>b</sup> | ARPP<br>+SO <sup>b</sup> | $\Delta_{\text{so}}(2)$ | DHF <sup>c</sup> |
|-------------------------|-------------------|------------------|-------------------------|-------------------|--------------------------|-------------------------|------------------|
| <b>113H</b>             |                   |                  |                         |                   |                          |                         |                  |
| HF                      | 31.6              | 7.4              | -24.2                   | 39.2              | 16.1                     | -23.1                   | 11.5             |
| CCSD(T)                 | 50.7              | 30.8             | -19.9                   | 60.0              | 37.4                     | -22.6                   | 33.2             |
| <b>113F</b>             |                   |                  |                         |                   |                          |                         |                  |
| HF                      | 64.1              | 14.1             | -50.0                   | 70.3              | 21.4                     | -48.9                   | 14.8             |
| CCSD(T)                 | 99.7              | 56.1             | -43.6                   | 114.4             | 71.7                     | -42.7                   | 58.1             |
| <b>114H<sub>2</sub></b> |                   |                  |                         |                   |                          |                         |                  |
| HF                      | 62.0              | -22.9            | -84.9                   | 77.4              | -4.9                     | -82.3                   | -20.9            |
| CCSD(T)                 | 102.2             | 22.7             | -79.5                   | 125.5             | 43.0                     | -82.5                   | 26.7             |
| <b>114F<sub>2</sub></b> |                   |                  |                         |                   |                          |                         |                  |
| HF                      | 108.9             | -9.5             | -118.4                  | 121.2             | 15.3                     | -105.9                  |                  |
| CCSD(T)                 | 181.5             | 74.0             | -107.5                  | 205.1             | 99.3                     | -105.8                  |                  |
| <b>114H<sub>4</sub></b> |                   |                  |                         |                   |                          |                         |                  |
| HF                      | 83.4              | -15.4            | -98.8                   | 124.3             | 32.9                     | -91.4                   | -11.1            |
| CCSD(T)                 | 163.0             | 69.3             | -93.7                   | 210.8             | 119.4                    | -91.4                   | 70.7             |
| <b>114F<sub>4</sub></b> |                   |                  |                         |                   |                          |                         |                  |
| HF                      | 0.3               | -119.3           | -119.6                  | 41.1              | -67.5                    | -108.6                  |                  |
| CCSD(T)                 | 182.1             | n/a              | n/a                     | 231.8             | 123.2                    | -108.6                  |                  |

<sup>a</sup> AREP, REP의 HF 수준에서 최적화한 구조로 계산한 결과.

<sup>b</sup> 113H, 113F는 각 계산법에 해당하는 수준, 114H<sub>2</sub>, 114H<sub>4</sub>는 ARPP, ARPP+SO의 MP2 수준, 114F<sub>2</sub>, 114F<sub>4</sub>는 ARPP의 MP2 수준에서 각각 최적화한 구조로 계산한 결과.<sup>11</sup>

<sup>c</sup> 113H, 113F는 각 계산법에 해당하는 수준, 114H<sub>2</sub>, 114H<sub>4</sub>는 DHF 수준에서 각각 최적화한 구조로 계산한 결과.<sup>11</sup>

표 11: 114 화합물의 X<sub>2</sub> 제거 반응 에너지에 대한 AREP/REP, ARPP/ARPP+SO, DHF 계산 결과의 비교. 단위는 kcal/mol.

|  | AREP <sup>a</sup> | REP <sup>a</sup> | $\Delta_{\text{so}}(1)$ | ARPP <sup>b</sup> | ARPP<br>+SO <sup>b</sup> | $\Delta_{\text{so}}(2)$ | DHF <sup>c</sup> |
|--|-------------------|------------------|-------------------------|-------------------|--------------------------|-------------------------|------------------|
| <b>114H<sub>4</sub> → 114H<sub>2</sub> + H<sub>2</sub></b> |                   |                  |                         |                   |                          |                         |                  |
| HF   | -62.0             | -75.9            | -13.9                   | -36.9             | -46.0                    | -9.1                    | -73.7            |
| CCSD(T)  | -45.0             | -59.3            | -14.3                   | -23.0             | -31.9                    | -8.9                    | -59.3            |
| <b>114H<sub>2</sub> → 114 + H<sub>2</sub></b>              |                   |                  |                         |                   |                          |                         |                  |
| HF   | -21.4             | -106.2           | -84.8                   | -6.4              | -88.6                    | -82.2                   | -104.4           |
| CCSD(T)  | -3.7              | -83.1            | -79.4                   | 17.2              | -65.3                    | -82.5                   | -76.6            |
| <b>114F<sub>4</sub> → 114F<sub>2</sub> + F<sub>2</sub></b> |                   |                  |                         |                   |                          |                         |                  |
| HF   | -76.8             | -78.0            | -1.2                    | -42.8             | -44.1                    | -1.3                    |                  |
| CCSD(T)  | -24.4             | n/a              | n/a                     | -5.5              | -6.8                     | -1.3                    |                  |
| <b>114F<sub>2</sub> → 114 + F<sub>2</sub></b>              |                   |                  |                         |                   |                          |                         |                  |
| HF   | 140.7             | 22.2             | -118.5                  | 158.4             | 54.2                     | -104.2                  |                  |
| CCSD(T)  | 156.6             | 49.1             | -107.5                  | 172.8             | 68.6                     | -104.2                  |                  |

<sup>a</sup> AREP, REP의 HF 수준에서 최적화한 구조로 계산한 결과.

<sup>b</sup> 114H<sub>2</sub>, 114H<sub>4</sub>는 ARPP, ARPP+SO의 MP2 수준, 114F<sub>2</sub>, 114F<sub>4</sub>는 ARPP의 MP2 수준에서 각각 최적화한 구조로 계산한 결과.<sup>11</sup>

<sup>c</sup> DHF 수준에서 최적화한 구조로 계산한 결과.<sup>11</sup>

우 ARPP+SO와 DHF의 CCSD(T) 계산 결과의 차이는 13.6 kcal/mol 정도이고 114H<sub>2</sub>와 114H<sub>4</sub>에서는 CCSD(T) 수준에서 16.3, 48.7 kcal/mol 정도로 차이가 나며 모든 경우에서 ARPP+SO 값이 크다는 것을 살펴볼 수 있다. 마찬가지로 ARPP+SO 결과는 REP 값과도 많은 차이를 보이며 특히 114 화합물에서 두드러지게 나타나서 114F<sub>4</sub>의 CCSD(T) 수준 계산에서는 ARPP+SO와 REP의 차이가 50.1 kcal/mol 정도로 나타나고 있다. 이러한 차이는 DHF와 ARPP간의 기저 함수 수준의 불일치,<sup>11</sup> ARPP 또는 SOPP의 문제, DHF 계산상의 문제, 그리고 스핀-궤도 효과를 고려해주는 방법상의 문제 등 많은 이유가 있을 수 있다.

표 10의 AREP/REP의 차이인  $\Delta_{so}(1)$ 과 ARPP/ARPP+SO인  $\Delta_{so}(2)$ 를 비교해 보면 13 kcal/mol 이내로 일치하고 있음을 볼 수 있고, 따라서 두 방법 모두 해리 에너지에 나타나는 스핀-궤도 효과의 크기는 유사하다는 것을 알 수 있다. 스칼라 상대론적 효과에 해당하는 AREP와 ARPP의 경우를 비교해 보면, 113 화합물의 AREP와 ARPP 계산 결과는 6~15 kcal/mol 정도로 비교적 일치하고 있지만, 114 화합물의 AREP와 ARPP의 계산 결과를 비교해 보면 15~50 kcal/mol 정도로 많은 차이를 보여준다.

114 화합물의 X<sub>2</sub> 제거 반응 에너지에 대하여 DHF, ARPP, ARPP+SO와 비교한 결과를 표 11에 정리하였다. 마찬가지로 REP 결과와 DHF 결과는 6.5 kcal/mol 이내로 일치하였고, AREP/REP의  $\Delta_{so}(1)$ 과 ARPP/ARPP+SO의  $\Delta_{so}(2)$ 는 유사하게 나타났다. 하지만 AREP와 ARPP의 차이는 14~34 kcal/mol 정도로 크게 차이가 났으며, 이러한 차이가 REP와 ARPP+SO의 결과에 반영되어 나타났다. 이러한 점으로 미루어 볼 때, 114원소에 대한 ARPP에서 문제가 있는 것으로 생각된다.

ARPP+SO의 결과는 DHF 결과와 일치하지 않지만 해리 에너지의 크기와 H<sub>2</sub>, F<sub>2</sub> 제거 반응 에너지의 부호를 가지고 113과 114의 여러 산화 상태의 안정성을 정성적으로 설명할 수 있었다.<sup>11,20</sup> REP 계산을 통해 DHF 계산과 잘 일치하는 결과를 얻을 수 있으며, 결과의 분석을 통해 ARPP+SO에서 알 수 있었던 산화 상태의 정성적인 안정성을 확인해 볼 수 있다. REP 결과는 ARPP+SO의 경우와 마찬가지로 113 화합물은 +1 산화상태가 안

정하며, 114 화합물은 수소화물의 경우는 존재하지 않고, 불소화물의 경우 +2 산화상태인  $114F_2$ 가 안정하다는 것을 알 수 있다. 하지만 정량적인 크기에 있어서 114 화합물의 반응 에너지의 경우 REP의 계산 결과가 ARPP+SO의 계산 결과보다 17~34 kcal/mol 정도 낮게 나오므로, REP의 경우가 수소화물의 +0 산화상태의 안정성과 불소화물의 +2 산화상태의 안정성이 더 크게 나타난다. 또한  $114F_2$ 의 ARPP+SO 해리 에너지는 99.3 kcal/mol<sup>11</sup>로  $HgF_2$ 의 해리 에너지인 119.5 kcal/mol<sup>39,40</sup>과 유사한 수준으로 예측되었지만, REP 해리 에너지는 더욱 낮아져서 74.0 kcal/mol 정도이므로  $XeF_2$ 의 해리 에너지인 64.1 kcal/mol<sup>41,42</sup>과 비슷한 수준이며 거의 비활성 기체와 같은 반응성을 가진다는 것을 알 수 있다.

## 4. 결론

상대론적 효과와 스핀-궤도 효과를 고려한 유효 중심 포텐셜 방법을 이용하여 113과 114의 수소화물, 불소화물에 대한 결합 길이, 진동 주파수, 결합 에너지와 여러 산화상태의 안정성을 계산하였으며, 에너지적인 측면에서 DHF, ARPP/ARPP+SO 계산 결과와 비교해 보았다. 113과 114 화합물의 결합 길이는 스핀-궤도 효과에 의해 줄어 들었으며, 줄어드는 정도는 0.3 Å이내였다. 계산된 결합 길이는 Tl과 Pb 화합물에 비해 약간 크거나 유사하였고 113H, 113H<sub>3</sub>의 경우 오히려 줄어들었다. 멀리컨 전자분포수 분석으로 스핀-궤도 효과에 의해 중심금속의 전하는 감소하고 *p* 전자분포수는 증가함을 알 수 있었다. 113H<sub>3</sub>, 113F<sub>3</sub>을 제외하면 Tl과 Pb의 분자 모양을 그대로 유지하고 있었으며, 기준 진동 방식 분석을 통하여 계산된 분자 구조가 지역 최소 에너지를 가짐을 확인하였다. 113H<sub>3</sub>, 113F<sub>3</sub>은 Tl의 경우와는 달리 T자에 가까운 C<sub>2v</sub> 구조가 안정한 형태임을 확인할 수 있었다. 113과 114 화합물 모두 Tl과 Pb 화합물보다 안정성이 크게 떨어졌으며 스핀-궤도 효과가 주된 영향임을 알 수 있었다. 113 화합물은 30~56 kcal/mol 정도로 매우 약한 결합이며 114 화합물은 11~37 kcal/mol 정도로 거의 결합을 형성하기 어려웠다. 산화상태의 안정성을 계산해 보면 낮은 산화상태를 선호하여 113의 경우는 113H, 113F로 존재하는 것이 안정하며, 114의 수소화물은 존재하기 어렵고, 불소화물은 114F<sub>2</sub>로 존재하는 것이 안정하였다. 스핀-궤도 효과에 의한 결합 길이의 감소, 진동 주파수의 변화는 수소화물인 경우가 크게 나타났으며, 결합 에너지의 감소는 불소화물인 경우가 크게 나타났다. 이러한 현상은 *p*<sub>1/2</sub> 최외각 전자의 방사상의 축소와 에너지적인 안정화로 설명될 수 있다. REP를 이용한 계산과 DHF 계산 결과는 잘 일치하고 있으며, ARPP+SO 계산과는 114 화합물의 경우에 다소 차이를 보여주고 있으나 이것은 114의 ARPP에 문제가 있는 것으로 생각되어진다. *p* 최외각 전자를 가지는 초중량원소가 포함된 분

자의 계산에서는 스핀-궤도 효과가 분자의 구조와 안정성에 큰 영향을 주고 있음을 알 수 있었다.

## 참 고 문 헌

- [1] S. Hofmann, V. Ninov, F. P. Heßberger, P. Armbruster, H. Folger, G. Münzenberg, H. J. Schött, A. G. Popeko, A. V. Yeremin, S. Saro, R. Janik, and M. Leino, *Z. Phys. A* **354**, 229 (1996).
- [2] M. Jacoby, *Chem. Eng. News* **23**, 48 (Mar. 1998).
- [3] V. G. Pershina, *Chem. Rev.* **96**, 1977 (1996).
- [4] P. Schwerdtfeger and M. Seth, in *The Encyclopedia of Computational Chemistry*, P. v. R. Schleyer, N. L. Allinger, T. Clark, J. Gasteiger, P. Kollman, and H. F. Schaefer III, Eds., (John Wiley and Sons, New York, 1998).
- [5] M. Schädel, *Radiochim. Acta* **70/71**, 207 (1995).
- [6] M. Schädel, W. Bröchle, R. Dressler, B. Eichler, H. W. Gäggeler, R. Günther, K. E. Gregorich, D. C. Hoffman, S. Hübener, D. T. Jost, J. V. Kratz, W. Paulus, D. Schumann, S. Timokhin, N. Trautmann, A. Türler, G. Wirth, and A. Yakushev, *Nature* **388**, 55 (1997).
- [7] P. Pyykkö, *Chem. Rev.* **88**, 563 (1988).
- [8] B. Fricke, W. Greiner, and J. T. Waber, *Theoret. Chim. Acta* **21**, 235 (1971).
- [9] J. P. Desclaux, *At. Data Nucl. Data Tables* **12**, 311 (1973).
- [10] E. Eliav, U. Kaldor, Y. Ishikawa, M. Seth, and P. Pyykkö, *Phys. Rev. A* **53**, 3926 (1996).

- [11] M. Seth, Ph.D. thesis, The University of Auckland, (1998).
- [12] J. Malý and M. Hussonnois, *Theoret. Chim. Acta* **28**, 363 (1973).
- [13] O. L. Keller, Jr., J. L. Burnett, T. A. Carlson, and C. W. Nestor, Jr., *J. Phys. Chem.* **74**, 1127 (1970).
- [14] K. S. Pitzer, *J. Chem. Phys.* **63**, 1032 (1975).
- [15] K. S. Pitzer, *Int. J. Quant. Chem.* **25**, 131 (1984).
- [16] P. Schwerdtfeger, G. A. Heath, M. Dolg, and M. A. Bennett, *J. Am. Chem. Soc.* **114**, 7518 (1992).
- [17] B. Fricke, *Struct. Bond.* **21**, 89 (1975).
- [18] C. S. Nash, Ph.D. thesis, Ohio State University, (1996).
- [19] C. P. Wood and N. C. Pyper, *Chem. Phys. Lett.* **84**, 614 (1981).
- [20] M. Seth, K. Fægri, and P. Schwerdtfeger, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **37**, 2493 (1998).
- [21] W. C. Ermler, Y. S. Lee, P. A. Christiansen, and K. S. Pitzer, *Chem. Phys. Lett.* **81**, 70 (1981).
- [22] S. Y. Lee and Y. S. Lee, *J. Comp. Chem.* **13**, 595 (1992).
- [23] Y.-K. Han, C. Bae, Y. S. Lee, and S. Y. Lee, *J. Comp. Chem.* **19**, 1526 (1998).
- [24] Y.-K. Han and Y. S. Lee, *J. Phys. Chem. A*.
- [25] H. S. Lee, Y.-K. Han, M. C. Kim, C. Bae, and Y. S. Lee, *Chem. Phys. Lett.* **293**, 97 (1998).
- [26] Y. S. Lee, W. C. Ermler, and K. S. Pitzer, *J. Chem. Phys.* **67**, 5861 (1977).



- [27] P. A. Christiansen, Y. S. Lee, and K. S. Pitzer, *J. Chem. Phys.* **71**, 4445 (1979).
- [28] S. A. Wildman, G. A. DiLabio, and P. A. Christiansen, *J. Chem. Phys.* **107**, 9975 (1997).
- [29] C. S. Nash, B. E. Bursten, and W. C. Ermler, *J. Chem. Phys.* **106**, 5133 (1997).
- [30] R. Krishnan, J. S. Binkley, R. Seeger, and J. A. Pople, *J. Chem. Phys.* **72**, 650 (1980).
- [31] T. H. Dunning, Jr., *J. Chem. Phys.* **53**, 2823 (1970).
- [32] GAUSSIAN 94, REVISION D.4, M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, P. M. W. Gill, B. G. Johnson, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, T. Keith, G. A. Petersson, J. A. Montgomery, K. Raghavachari, M. A. Al-Laham, V. G. Zakrzewski, J. V. Ortiz, J. B. Foresman, J. Cioslowski, B. B. Stefanov, A. Nanayakkara, M. Challacombe, C. Y. Peng, P. Y. Ayala, W. Chen, M. W. Wong, J. L. Andres, E. S. Replogle, R. Gomperts, R. L. Martin, D. J. Fox, J. S. Binkley, D. J. Defrees, J. Baker, J. P. Stewart, M. Head-Gordon, C. Gonzalez, and J. A. Pople. (1995).
- [33] R. J. Bartlett, J. D. Watts, S. A. Kucharski, and J. Noga, *Chem. Phys. Lett.* **165**, 513 (1990).
- [34] M. Rittby and R. J. Bartlett, *J. Phys. Chem.* **92**, 3033 (1988).
- [35] ACES II, J. F. Stanton, J. Gauss, J. D. Watts, M. Nooijen, N. Oliphant, S. A. Perera, P. G. Szalay, W. L. Lauderdale, S. R. Gwaltney, S. Beck, A. Balková, D. E. Bernholdt, K.-K. Baeck, H. Sekino, and R. J. Bartlett. Integral package include: VMOL(J. Almlöf and P. R. Taylor), VPROPS(P. R. Taylor) and ABACUS(T.

- U. Helgaker, H. J. Aa Jensen, P. Jørgensen, P. R. Taylor and J. Olsen).
- [36] G. Herzberg, *Spectra of Diatomic Molecules*, (Van Nostrand Reinhold Company, 1950).
- [37] Y.-K. Han, C. Bae, and Y. S. Lee, *J. Chem. Phys.*
- [38] K. G. Dyall, *J. Chem. Phys.* **96**, 1210 (1992).
- [39] M. Kaupp and H. G. von Schnering, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **32**, 861 (1993).
- [40] M. Kaupp, M. Dolg, H. Stoll, and H. G. von Schnering, *Inorg. Chem.* **33**, 2122 (1994).
- [41] V. I. Pepkin, Y. A. Lebedev, and A. Y. Apin, *Zh. Fiz. Khim.* **43**, 1564 (1969).
- [42] S. Reichman and F. Schreiner, *J. Chem. Phys.* **51**, 2355 (1969).

## 감사의 말

이 논문을 완성하기까지 주위의 모든 분들로부터 수많은 도움을 받았습니다. 먼저 지도 교수님이신 이윤섭 교수님께 진심으로 감사드립니다. 저를 양자화학이라는 학문에 빠져들게 해 주셨고, 학자의 자세란 어떤 것인가를 알려주셨습니다. 바쁘신 일정에도 논문의 지도 및 심사를 해주신 도영규 교수님, 이억균 교수님께 깊은 감사를 드립니다. 학부와 대학원을 거치면서 과학기술원 화학과 여러 교수님들의 정성어린 지도를 통해 배운 지식들이 오늘 제가 이렇게 결실을 맺을 수 있게 되는 밑바탕이 되었습니다. 그분들께 진심으로 감사드립니다.

2년의 석사과정동안 무엇보다도 애착이 가는 곳은 양자화학연구실, 일명 양자방입니다. 실험실 만행으로 계시면서 저희를 이끌어 주시는 용석이형, 인생 공부에 많은 조언을 해주시는 효석이형, 학문에 대한 열정을 가지고 아낌없는 지원을 해주시며 자기 일처럼 도와주신 영규형, 틈마다 클래식을 들려주시던 수진이 누나, 힘든 일을 맡으셨어도 언제나 웃음을 잃지 않으시던 철범이형, 절 동생처럼 보살피 주시며 성실한 모습의 표본이신 경훈이형, 굶은 일도 마다않고 절 도와준 성원이형, 앞으로도 더욱 잘 해나갈 윤정이, 이 모두에게 감사를 드립니다. 실험실에 별 도움되는 것도 없이 먼저 훌쩍 떠나게 되어 미안함과 아쉬움이 남습니다. 양자방 사람들 모두 힘을 합쳐, 하고 있는 연구가 순조롭게 진행되어 세계적으로 독보적인 연구 성과를 거두길 기대합니다.

또한 졸업한 선배님 중 저에게 많은 관심을 가져주셨던 유정근 선배님, 전산에 관계된 많은 것을 가르쳐주신 유웅식 선배님께 감사드립니다. 방학 때 와서 저희를 즐겁게 해주던 희철이형에게도 고맙다는 말을 전하고 싶습니다. 제겐 생소한 분자자성체에 대해 자상한 도움을 주신 무기방의 창섭이형께도 고마움을 전합니다.

고등학교부터 동고동락하며 지내온 동문 친구들, 대학교때 사귀어 친하게 지냈던 친구들은 제게 큰 힘이 되어 주었습니다. 특히 3년간 군말없

이 방을 같이 써준 영태에게 고마울 따름입니다. 이제 새로운 길을 개척해 나가는 과동기 친구들에게도 고맙다는 말을 전하면서, 모두들 자신이 가는 길에 최고가 되어서 만나자는 약속을 하고 싶습니다.

과학원 생활을 풍요롭게 해준 동아리 활동도 잊지 못할 것입니다. KMUG의 친구들, 선배님들께 고마움을 전하고, 첫 시작을 함께 했던 그리미주아 창립 멤버들, 같이 힘써준 선배님들과 후배님들께 고마움을 전합니다. 함께 한 시간 즐거웠고 소중한 추억으로 남을 것입니다.

학교 구석구석 정이 안가는 곳이 없습니다. 팔베고 누워서 넓게 하늘을 바라볼 수 있는 잔디밭, 힘들 때면 찾게 되는 오리연못, 새벽이면 어김없이 찾아오는 자욱한 안개, 하룻밤을 꼬박샌 후 푹푹한 새벽 내음, 이 모든 것에 추억이 깃들여 있습니다. 과학원 생활이 그리울 것 입니다.

마지막으로 제게 소중한 친구인 희정이와 하나 밖에 없는 형, 그리고 오늘날 저를 있을 수 있도록 사랑으로 키워주신 부모님께 감사하다는 말과 사랑한다는 말을 함께 전하면서 이 논문을 바칩니다.

## 이 력 서

성 명 : 손 상 길  
생 년 월 일 : 1975년 7월 13일  
출 생 지 : 부산광역시  
본 적 : 경상남도 밀양군 산내면

## 학 력

1993.3-1997.2 한국과학기술원 화학과 (B.S.)  
1997.3-1999.2 한국과학기술원 화학과 (M.S.)