

n-butylsilane의 마이크로파 스펙트럼 분석 및 *ab initio* 계산을 통한 Conformer 분석

김지현 · 가수현 · 오정진[†]
숙명여자대학교 화학과

Microwave Spectrum, *ab initio* Calculation, Conformational Stabilities and Assignments of n-butylsilane

Jihyun Kim, Soohyun Ka and Jung Jin Oh[†]

Department of Chemistry, Sookmyung Women's University, Seoul 140-742, Korea

Received December 5, 2011/Accepted December 26, 2011

Using microwave spectroscopy, many gas molecules have been determined dipole moments, spectroscopic constants, and structure parameters. Through this study, we find out characteristics of gas molecules and these data can be good information about the atmospheric chemical reaction. The spectrum of n-butylsilane, expected to exist in the atmosphere, was analyzed. n-butylsilane has five conformers aa, ag, ga, gg, gg'. All conformers are prolate asymmetric rotors; the kappa value is between -0.96 and -0.99. To assign rotational spectra, the tentative rotational constants were calculated using Gaussian 03. For aa conformer strong *a*-type transition with *J* from 3 to 7 were found and assigned. For ag conformer, *a*-type transitions and some of *c*-type transitions were found. For ga conformer, *a*-type transition and some of *b*-type transitions constants were found. However, the spectra of the gg, gg' conformer were not found. The three rotational, centrifugal distortion constants were determined and the fit was done using Watson's S reduced Hamiltonian.

Key words : Microwave, Spectroscopy, Atmospheric molecule, Molecular rotation, n-butylsilane.

1. 서 론

분자의 회전전이로 인해서 발생하는 마이크로파 영역의 스펙트럼을 연구하는 마이크로파 분광학은 기체 분자의 구조 및 특성, 반응 중간체를 밝히는 데에 다른 분광학에 비해 높은 정확성을 가지고 있다. 또한 분자마다 특수한 형태의 마이크로파 스펙트럼을 나타내기 때문에 IR이나 Raman 분광학처럼 분자를 검출하는데 사용되기도 한다. 특히 마이크로파는 다른 매질에 대한 간섭 정도가 다른 파장영역에 비해 작으며, 이 같은 이유로 원거리에서 있는 기체 분자 및 대기나 우주상에 존재하는 기체 분자 검출 및 확인이 가능하다. 이러한 특성을 이용하여 마이크로파를 이용한 대기 관측, 대기 농도 분포 관측이 세계 여러 나라에서 이루어지고 있다.

이 논문에서는 대기에 존재하는 기체 분자인 n-butylsilane의 마이크로파 스펙트럼을 분석하여, 분자의 각종 분광학적 상수를 얻고 이를 통해 분자 구조 및 특성을 규명하는 내용을 담고 있다. 또한 n-butylsilane만의 특수한 스펙트럼 형태는 후에 대기 및 우주에서 n-butylsilane의 존재 확인 및 그 농도 분포를 관측하는데 기초자료로 이용될 수 있을 것이다.

n-butylsilane은 기체 상태에서 총 다섯 종류의 이성질체 형태로 존재하며, 이들 각각을 Si-C1-C2-C3와 C1-C2-C3-C4의 dihedral angle을 이용하여 anti-anti (aa), anti-gauche (ag), gauche-anti (ga), gauche-gauche (gg), gauche-gauche' (gg')라고 명명하였다 (Fig. 1). 이러한 명명은 n-butylsilane과 아주 흡사한 구조를 가지는 n-butylgermane¹⁾과 같은 방법으로 하였

[†]To whom correspondence should be addressed.

E-mail: jjinoh@sm.ac.kr

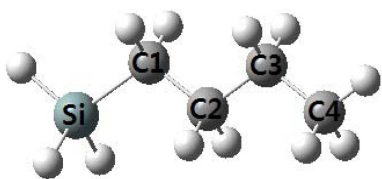


Fig. 1. Labeling of n-butylsilane.

다. 이 이외에도 diethylsilane²⁾, diethyldifluorosilane²⁾, difluoroisocyanato silane³⁾과 같은 silicon을 포함하고 있는 분자의 마이크로파 분석 자료를 바탕으로 본 분자의 스펙트럼을 분석하였다.

2. 실험방법

n-butylsilane의 마이크로파 스펙트럼은 Eastern Illinois University (EIU)에 있는 chirped-pulse Fourier-transform microwave (CP-FTMW) spectrometer⁴⁾를 이용하여 측정하였다. CP-FTMW는 Pate와 Cooke⁵⁻⁷⁾에 의해서 개발된 것으로 이전에 통상 사용되었던 Balle-Flygare type FTMW⁸⁾에 비해 높은 정확도와 정밀도를 가진 기기이다. EIU에 있는 CP-FTMW는 Pate나 Cooke의 CP-FTMW와 기본적인 구조는 같다. 이 기기를 이용하여 n-butylsilane의 7-18 GHz의 순수한 마이크로파 스펙트럼을 얻었고, 이는 Fig. 2에 나타났다.

실험 시 분광기에 넣은 n-butylsilane은 Aldrich에서

구입한 것을 사용하였다. Carrier gas로는 He과 Ne을 17.5 : 82.5 비율로 섞어 샘플과 함께 분광기로 분사하였고, 이때 샘플의 농도는 약 0.5% 정도로 유지하면서 실험을 수행하였다. 이 분광기의 bandwidth는 약 480 MHz로, 약 7-18 GHz 범위에서 약 480 MHz 단위로 스펙트럼을 측정하고, LabView⁹⁾ 프로그램을 이용하여 각각의 부분적인 스펙트럼을 하나의 스펙트럼으로 합친 것이다. 기체 분자의 기본적인 정보를 알고, 그를 이용하여 마이크로파 스펙트럼을 assign을 하기 위해 *ab initio* 계산을 수행하였다. 계산은 Gaussian 03¹⁰⁾ 프로그램을 이용하여 MP2 6-311++(2d,2p) basis set으로 수행하였고, 이 결과를 후에 마이크로파를 분석하여 얻은 각종 분자 정보와 비교 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

n-butylsilane은 탄소와 실리콘 원자가 단일 결합으로 연결된 선형 분자로, 기체 상태에서 자유롭게 회전이 가능하다. 이러한 자유로운 회전에 의해 이성질체가 존재하게 되고, 가능한 이성질체에 대한 기본적인 정보는 *ab initio* 계산을 통해 얻었다. 각 이성질체의 정확한 구조는 Fig. 3에 자세히 나타나 있다.

Ab initio 계산 결과에 따르면 aa 이성질체가 가장 안정한 분자이고, gg' 이성질체가 가장 불안정한 분자이다 (aa<ag<ga<gg<gg', Table 1). 마이크로파 스펙

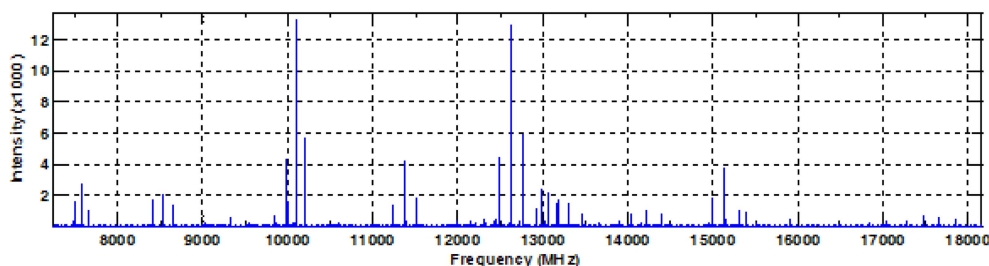


Fig. 2. Microwave spectrum for n-butylsilane.

Table 1. *Ab initio* calculated energy and relative stability for the five conformers of n-butylsilane

	E (hartree)	ΔE (kJ/mol)	Stability	Intensity (T=5K)	Intensity (T=10K)
aa ^a	-448.2181	0.00	1	1	1
ag ^a	-448.2174	1.85	2	4.39093E-20	2.09545E-10
ga ^a	-448.2171	2.65	3	1.83243E-28	1.35367E-14
gg ^a	-448.2168	3.37	4	6.46505E-36	2.54265E-18
gg' ^a	-448.2136	11.67	5	9.7051E-123	9.85145E-62

^aStructure of conformer is given in Fig. 3.

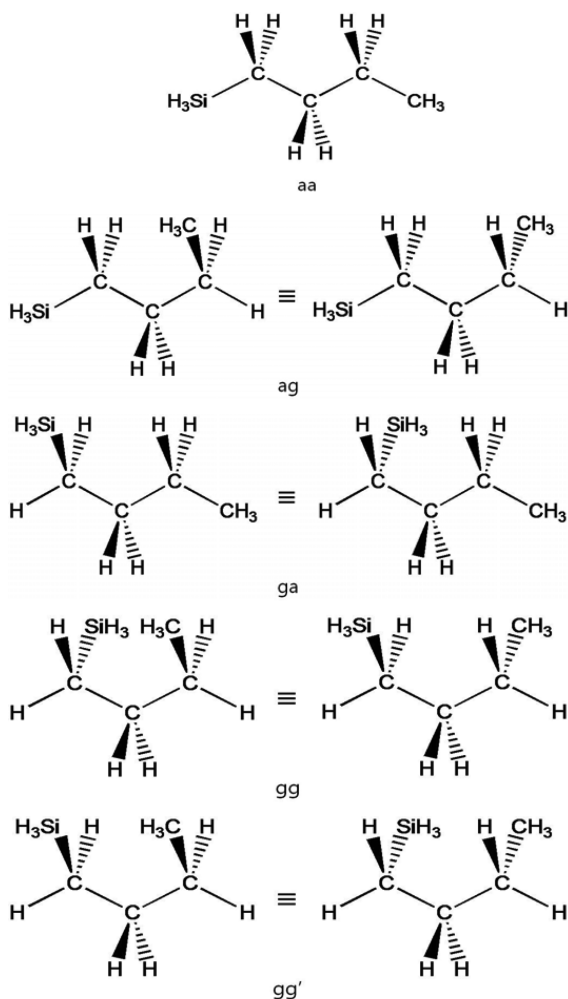


Fig. 3. Structure of the five conformers for n-butylsilane.

트럼에서 가장 안정한 이성질체의 peak가 큰 세기를 갖고, 반면 불안정한 이성질체의 경우 너무 작은 세기로 인해서 noise에 섞여 분간할 수 없거나, 아예 스펙트럼에 나타나지 않는 경우가 있다. 때문에 각 이성질체의 안정도를 따져, 가장 안정한 것부터 차례로 분석하였다.

스펙트럼에서 peak를 assign하는 데는 JB95¹¹⁾라는 컴퓨터 그래픽 인터페이스 프로그램과 SPFIT/SPCAT¹²⁾이라는 fitting 프로그램을 사용하였다. 각 peak를 fitting하는 과정은 정확한 중심 주파수를 찾기 위해 하게 되는데 몇몇의 경우 위 프로그램만으로 정확한 주파수를 얻기 힘든 경우가 있다. 이때는 OriginPro8¹³⁾ 프로그램을 이용하여 peak가 최대한 Gaussian 함수 형태가 되도록 fitting을 하여 중심 주파수를 결정하였다. Fig. 4에 peak 예시 그림을 나타내었다. 빨간색 점의

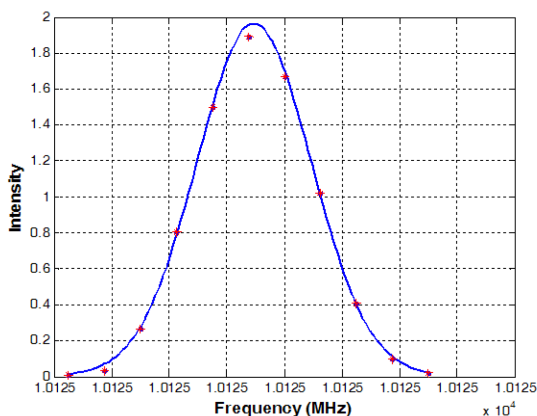


Fig. 4. The example of peak fitting graph.

경우 실험적으로 얻은 스펙트럼 데이터이고, Origin 프로그램을 이용하여 파란색 실선 모양의 Gaussian 함수 형태로 fitting하는 과정을 거쳐 중심 주파수를 결정하였다.

결과적으로 총 다섯 개의 이성질체 중에 안정한 순으로 aa, ag, ga 이성질체의 peak를 스펙트럼에서 찾아 assign할 수 있었다. 그러나 gg와 gg'는 스펙트럼에서 확인 할 수 없었다.

이성질체 aa의 경우(Table 2), 가장 안정한 형태인 만큼 강한 세기를 가진 다수의 peak를 나타내었다. aa parent 뿐만 아니라 탄소 하나가 ^{13}C 으로, 실리콘이 ^{29}Si , 혹은 ^{30}Si 으로 치환된 형태의 peak 역시 찾을 수 있었다. 총 aa parent (Normal), $^{13}\text{C}_1$, $^{13}\text{C}_2$, $^{13}\text{C}_3$, $^{13}\text{C}_4$, ^{29}Si , ^{30}Si 에 해당하는 peak를 assign할 수 있었다. aa parent의 경우 a-type 전이뿐만 아니라 강한 b-type 전이를 찾을 수 있었다. 이는 *ab initio* 계산으로 구한 dipole moment가 각각 $\mu_a=0.865$ D, $\mu_b=0.401$ D 라는 것을 보고 b-type 전이가 존재하리라고 쉽게 예측할 수 있다. Dipole moment의 상대적인 크기를 보고 a-type, b-type의 전이 상대적인 세기 역시 예측할 수 있었다. 치환된 형태의 이성질체의 경우 a-type 전이가 현저히 작은 세기를 갖기 때문에 이보다 더 작은 세기를 갖는 b-type 전이는 스펙트럼에서 찾을 수 없었다.

이성질체 ag의 경우, ag parent, ^{29}Si , ^{30}Si 에 대해 각각 26개, 7개, 8개의 전이를 찾았다. 또한 ag parent에 대해서는 a-type 뿐만 아니라 c-type 전이 역시 찾을 수 있었고, 이는 μ_b 에 비해 큰 μ_a 와 μ_c 값을 갖는다는 *ab initio* 계산 결과와 일치한다. ($\mu_a=0.835$ D, $\mu_b=0.036$ D, $\mu_c=0.209$ D). ag parent, ^{29}Si ,

Table 2. Spectroscopic constants for n-butylsilane aa conformer

	Normal	¹³ C ₁ ^b	¹³ C ₂ ^b	¹³ C ₃ ^b	¹³ C ₄ ^b	²⁹ Si ^b	³⁰ Si ^b
A ^a (MHz, calc)	14280.70444	14090.73149	14257.29560	14180.74391	14205.68067	14262.98827	14246.23511
B ^a (MHz, calc)	1290.69150	1289.30185	1289.66373	1279.07743	1260.17072	1273.66264	1257.47314
C ^a (MHz, calc)	1236.19380	1233.48090	1235.07556	1224.79483	1207.62845	1220.43435	1205.44202
A (MHz)	14153.41969(163)	14113.3(70)	14172.5(58)	14091.7(76)	14338.4(96)	14136.06714(281)	14124.61106(313)
B (MHz)	1289.58040(34)	1288.23388(43)	1288.63102(45)	1278.05050(47)	1259.06285(130)	1272.637807(303)	1256.525710(313)
C (MHz)	1235.150123(305)	1232.46894(36)	1234.09706(47)	1223.82163(57)	1206.59165(128)	1219.468958(301)	1204.55043(32)
κ (Kappa)	-0.992	-0.991	-0.992	-0.992	-0.992	-0.992	-0.992
N ^d	36	10	8	8	9	15	14
Δv _{rms} (kHz) ^e	4.82	9.61	8.40	10.19	11.17	7.39	8.66

^aCalculation were performed using MP2/6-311++G(2d,2p) Gaussian 03 program.

^bAtom numbering is given in Fig. 1.

^cCentrifugal distortion constants of D_J=0.12792(305) kHz, D_{JK}=-3.9910(293) kHz, and d₁=-0.01413(136) kHz were fitted for the Normal species; these values were held fixed in fits for the other isotopic species.

^dN is the number of fitted transitions.

^eΔv_{rms} = Δv_{obs} - Δv_{calc}

³⁰Si 모두 각각 J가 3에서 6에 해당하는 *a*-type 전이를 찾았다. 그러나 ag parent에 비해 작은 세기를 갖는 ²⁹Si, ³⁰Si로 치환된 형태의 경우 몇몇 peak는 찾을 수 없었다. 특히 K=2인 전이는 두 이성질체 모두 찾기가 힘들었다.

이성질체 ga의 경우, 위의 두 이성질체에 비해 비교적 불안정한 형태로 기체 상태에 적은 양만이 ga 형태로 존재할 것으로 예상된다. 때문에 가장 작은 세기를 가짐은 물론이고, peak의 수도 13개로 가장 적다. ga의 경우 오직 ga parent의 peak만을 확인 할 수 있었고, J가 3에서 5에 해당하는 *a*-type 전이와 6개의 *b*-type

전이를 찾아 assign 하였다. 각각의 실험적으로 얻은 주파수와 계산 주파수 사이의 오차는 가장 큰 것이 0.02로 높은 정확성을 보이고 있다. ag와 ga 이성질체의 분광학적 상수는 Table 3에 정리되어 있다.

최종적으로 각 이성질체에 해당하는 rotational constants와 distortion constants를 구할 수 있었다. Rotational constant의 경우 *ab initio* 계산을 통해 얻은 값과 분광학적 실험을 통해 얻은 값이 매우 비슷하다는 것을 확인할 수 있었다(Table 2, 3). 이를 통해 n-butylsilane과 이와 비슷한 구조를 가지는 탄화수소 기체 분자의 경우 *ab initio* 계산이 MP2 level 6-

Table 3. Spectroscopic constants for n-butylsilane ag, ga conformer

	Normal (ag)	²⁹ Si ^b	³⁰ Si ^b	Normal (ga)
A ^a (MHz, calc)	10830.20270	10827.14174	10824.25074	8544.41580
B ^a (MHz, calc)	1464.74797	1444.47662	1425.23287	1644.95109
C ^a (MHz, calc)	1390.75732	1372.46564	1355.07775	1492.98779
A (MHz)	10755.17145(171)	10787.9(53)	10785.5(55)	8568.65580(264)
B (MHz)	1458.06524(46)	1437.99651(63)	1418.94758(46)	1628.00642(100)
C (MHz)	1386.00075(59)	1367.85638(63)	1350.59967(50)	1482.33434(77)
κ (Kappa)	-0.985	-0.985	-0.986	-0.959
N ^d	26	7	8	13
Δv _{rms} (kHz) ^e	5.64	7.66	6.12	8.99

^aCalculation was performed using MP2/6-311++G(2d,2p) Gaussian 03 program.

^bAtom numbering is given in Fig. 1.

^cCentrifugal distortion constants of D_J=0.2184(50) kHz, D_{JK}=-2.524(56) kHz, d₁=-0.0224(52) kHz and D_J=0.6289(163) kHz, D_{JK}=-10.147(195) kHz, d₁=-0.0387(88) kHz were fitted for the Normal species in the ag, ga conformers; these values were held fixed in fits for the other isotopic species.

^dN is the number of fitted transitions.

^eΔv_{rms} = Δv_{obs} - Δv_{calc}

Table 4. Observed transition frequencies for n-butylsilane aa, ag, ga conformer of parent species

J'Ka'Kc'- J''Ka''Kc''	Normal (aa)		J'Ka'Kc'- J''Ka''Kc''	Normal (ag)		J'Ka'Kc'- J''Ka''Kc''	Normal (ga)	
	Observed ^a	O-C ^b		Observed ^a	O-C ^b		Observed ^a	O-C ^b
a-type			a-type			a-type		
313-212	7492.45348	0.00	313-212	8423.84067	0.01	313-212	9111.10024	0.00
303-202	7573.49086	0.00	303-202	8530.51219	0.01	303-202	9321.88827	0.01
312-211	7655.73951	0.00	322-221	8532.24699	0.01	312-211	9548.08198	-0.01
			321-220	8533.90379	0.00			
414-313	9989.72312	0.00	312-211	8640.02414	0.00	414-313	12145.47858	0.00
404-303	10097.16617	0.00				404-303	12418.55548	0.01
423-322	10098.88492	0.00	414-313	11231.27926	0.00	413-312	12728.01360	0.00
422-321	10100.59918	-0.01	404-303	11372.03942	0.00			
413-312	10207.43167	0.00	423-322	11375.95869	-0.01	505-404	15506.19110	0.01
			422-321	11380.13237	0.00			
515-414	12486.80625	0.00	413-312	11519.51043	0.00	b-type		
505-404	12620.13987	0.00				312-303	7460.52467	0.00
524-423	12623.36993	0.00	515-414	14038.28318	0.00	615-606	8666.43898	0.00
533-432	12624.52248	-0.01	505-404	14211.86624	-0.01	111-000	10051.02742	0.02
523-422	12626.80150	-0.01	524-423	14219.38972	0.00	606-515	12597.78112	-0.01
514-413	12758.93831	0.00	523-422	14227.72678	-0.01	212-101	13015.69163	-0.01
			514-413	14398.55119	0.00	313-202	15908.39858	-0.01
616-515	14983.67770	0.01						
606-505	15142.24701	0.00	616-515	16844.76706	0.00			
625-524	15147.69820	0.01	606-505	17049.62263	0.00			
633-532	15149.66601	0.00	625-524	17062.45540	0.00			
624-523	15153.72900	0.01	624-523	17077.04807	0.01			
615-514	15310.21074	0.00	615-514	17277.03057	0.00			
717-616	17480.26437	0.00	c-type					
707-606	17663.28646	-0.01	515-505	8804.44836	0.00			
726-625	17671.82423	0.00	212-202	9225.47030	0.00			
716-615	17861.19155	-0.01	111-101	9297.11948	0.01			
			110-000	12213.23810	0.00			
			211-101	15129.37678	0.00			
b-type			312-202	18081.68826	0.00			
111-202	7814.56095	0.00						
110-101	12918.27795	0.00						
211-202	12972.89728	0.00						
312-303	13055.14564	0.00						
413-404	13165.41181	0.00						
514-505	13304.20872	0.00						
615-606	13472.17910	0.00						
716-707	13670.07714	0.00						
817-808	13898.81273	0.00						
918-909	14159.36537	0.00						
111-000	15388.57521	0.00						
212-101	17858.89067	0.00						

^aObserved frequency in MHz.^bO-C is observed frequency minus calculated frequency in MHz.

311++(2d,2p) basis set에서 충분히 타당한 결과를 보여준다고 할 수 있을 것이다. 또한 마이크로파 스펙트럼에서 assign한 각 이성질체의 parent species 전이

주파수를 Table 4에 나타내었다. 이 데이터는 후에 대기에서 n-butylsilane의 존재 여부를 확인하는데 사용될 수 있다.

4. 결 론

마이크로파 분광학은 대기를 구성하는 물질인 기체 분자의 특징을 분석하는데 여러 이점을 지니고 있으며, 마이크로파 자체를 이용하여 특정 기체 분자의 분포를 분석하는 데에 쓰인다. 수많은 분자종이 존재하여 매우 다양한 화학 반응이 일어나는 대기를 연구하기 위해 기초적으로 수행해야 하는 것은 대기 구성 물질인 기체 분자 각각의 특성을 규명하여 각 화학 반응 메커니즘을 파악하는 것이다.

이 논문에서는 n-butylsilane 기체 분자의 스펙트럼을 분석하여, 기체상으로 존재하는 각 이성질체의 주파수와 분광학적 상수를 얻을 수 있었다. 이들 상수는 *ab initio* 계산 결과와도 잘 일치하며, 이를 이용하여 n-butylsilane의 구조적 정보 및 특성을 규명할 수 있다.

감사의 글

This Research was supported by the Sookmyung Women's University Research Grants 2010.

참고문헌

1. A.J. LaPlante et al, Microwave and vibrational spectra, *ab initio* calculations, conformational stabilities and assignments of the fundamentals of the Cs conformer of n-butylgermane, *Journal of Molecular Structure*, **2011**, 985, 5-13.
2. S.A. Peebles et al, Rotational Spectra and Conformational Analysis of Diethylsilane and Diethyldifluorosilane, *Journal of Physical Chemistry A*, **2009**, 113, 3137-3142
3. G.A. Guirgis et al, The molecular structure of difluoroisocyanato silane: A combined microwave spectral and theoretical study, *Journal of Molecular Structure*, **2010**, 983, 5-11.
4. D.A. Obenchain et al. Rotational spectrum of three conformers of 3,3-difluoropentane: Construction of a 480 MHz bandwidth chirped-pulse Fourier-transform microwave spectrometer, *Journal of Molecular Spectroscopy*, **2010**, 261, 35-40.
5. G.G. Brown et al. A broadband Fourier transform microwave spectrometer based on chirped pulse excitation, *Review of Scientific Instruments*, **2008**, 79, 053103.
6. G.G. Brown et al. The rotational spectrum of epifluorohydrin measured by chirped-pulse Fourier transform microwave spectroscopy, *Journal of Molecular Spectroscopy*, **2006**, 238, 200-212
7. G.S. Grubbs et al. A search accelerated correct intensity Fourier transform microwave spectrometer with pulsed laser ablation source, *Review of Scientific Instruments*, **2007**, 78, 096106.
8. T.J. Balle et al. Fabry-Perot cavity pulsed Fourier transform microwave spectrometer with a pulsed nozzle particle source, *Review of Scientific Instruments*, **1981**, 52, 33.
9. LabView version 7.1, National Instruments Corporation, **2004**.
10. M.J. Frisch, G.W. Trucks, H.B. Schlegel, G.E. Scuseria, M.A. Robb, J.R. Cheeseman, J.A. Montgomery, T. Vreven, K.N. Kudin, J.C. Burant, J.M. Millam, S.S. Iyengar, J. Tomasi, V. Barone, B. Mennucci, M. Cossi, G. Scalmani, N. Rega, G.A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, M. Klene, X. Li, J.E. Knox, H.P. Hratchian, J.B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R.E. Stratmann, O. Yazyev, A.J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J.W. Ochterski, P.Y. Ayala, K. Morokuma, G.A. Voth, P. Salvador, J.J. Dannenberg, V.G. Zakrzewski, S. Dapprich, A.D. Daniels, M.C. Strain, O. Farkas, D.K. Malick, A.D. Rabuck, K. Raghavachari, J.B. Foresman, J.V. Ortiz, Q. Cui, A.G. Baboul, S. Clifford, J. Cioslowski, B.B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R.L. Martin, D.J. Fox, T. Keith, M.A. Al-Laham, C.Y. Peng, A. Nanayakkara, M. Challacombe, P.M.W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M.W. Wong, C. Gonzalez and J.A. Pople, Gaussian 03, Revision D.01, Gaussian, Inc., Wallingford, CT (**2004**).
11. The jb95 spectral fitting program can be downloaded from the following NIST web address: <<http://physics.nist.gov/Divisions/Div844/facilities/uvs/jb95userguide.htm/>>
12. H. M. Pickett, *Journal of Molecular Spectroscopy*, **1991**, 148, 371-377.
13. OriginPro version 8.0, InChIBase Corporation, **2009**.