

Buckminsterfullerene의 전자구조와 분자물성

기술해설 1

The Electron Structures and Molecular Properties of Buckminsterfullerene

구 할 본*, 김 현 철*
(Hal-Bon Gu, Hyun-Cheol Kim)

Key Words(중요용어) : Buckminsterfullerene(C_{60}), Jahn-Teller effect(Jahn-Teller효과), ESR(전자스핀공명), HOMO(최고피점궤도), LUMO(최저공궤도), Degenerate(축퇴).

1. 서 론

지구촌을 열광시켰던 월드컵축구가 브라질의 우승으로 15회 대회의 대행진을 마쳤지만, 우리는 16강이란 꿈이 사라져, 많은 아쉬움을 간직한채, 프랑스 대회에서는 8강의 희망을 향하여 우리는 다시 뛰어야 한다. 왜 희망이 사라지고 아쉬움만 가득 남았을까? 그것은 오로지 축구공이 둥글기 때문에 어디로 굴러 가는가를 누구도 알지 못하였기 때문이다. 아마 축구공의 방향을 알았다면 우리는 축배를 들었을 것이다. 다음의 월드컵을 위하여 축구공의 신비를 공학적 측면에서 연구하지 않으면 안된다. 우선 5, 6각형으로 구성된 축구공의 꼭지점이 몇개일까? 과연 그 꼭지점에는 무엇이 존재할까? 60개, C가 존재한다. C_{60} 이다. 이것은 사상가/건축가인 Buckminster Fuller이 1935년 저술에서 아인슈타인 상대성이론, 특히 $E=mc^2$ 이라는 관계에 대해서 3장의 지면을 할애해 논평하고 있다. 그 중에서 이 이론에서 예견되는 에너지가, 이로부터 인류의 일상생활을 혁명적으로 그 밑바탕부터 변화시키는 것이 명백한 사실이라고 되풀이해서 기술하고 있다. 이것을 그가 썼을 때에는 이미 핵분열 실험을 시작한 수년전이며, 아인슈타인 자신조차도 그 당시 Fuller의 논평에 대해서 자신의 이론은 우주론이나 천체물리학 이외에는 실용성은 없다고 단호하게 반론했다.¹⁾

[원자력 시대]라는 이름까지 붙여진 현대를 살아가는 우리들은, Fuller의 통찰력에 탄복하지 아니할 수 없다. 1985년에 Kroto등에 의해 실험적으로 그 존재가 처음으로 시사된 탄소의 바구니 모양의 분자²⁾ (C_{60} 이나 다른 cluster를 포함한다)가 그 이름을 따서 Buckminster fullerenes 또는 Fullerenes 또는 그의 애칭 Bucky를 들어 Bucky ball

이라 불려지고 있다. 그 유래는 단순히 그가 훌륭한 통찰력을 갖고있기 때문이 아니라, 실제로 그가 자연계의 micro한구조를 모방해서 macro한 구조물들을 차례차례 만들어냈기 때문이다.

이러한 구조물들 가운데 C_{60} 분자의 구조가 포함되어 있는 것은 아주 우연한 것일까? 재미있는 것으로, Fuller가 micro한 자연계의 결정구조에서 힌트를 얻어 macro한 구조를 만든 process와는 역으로 Kroto등은 Fuller의 macro구조를 의식해서 그것들의 발견에 이름을 붙였다. 이러한 구조의 일반적인 법칙을 발견한 Euler³⁾와 C_{60} 그것을 예언한 大澤⁴⁾의 이름을 붙이지 않은 것은 현대 北美文화 의 강한 영향력을 말하고 있다.

2. Jahn-Teller효과가 C_{60} 물성에 미치는 영향

C_{60} 의 특징적인 물성은, 그 분자 구조가 아주 둥글다는 것에 유래하고 있다. C_{60} 은 지금까지 알려진 분자 가운데서 가장 높은 대칭성을 띤 I_h 점군(点群)에 속하고 있다. 그것은 球상의 자유전자 모델을 가정해서, 궤도 각운동량 양자수 L에 의해 π 전자 궤도를 분류할 수 있다.⁵⁾ C_{60} 의 최고피점궤도(HOMO)는 5중 축퇴궤도 h_u , 최저공궤도(LUMO)는 3중축퇴 t_{1u} 이며, 자유전자 모델 계산의 $L=5$ 인 궤도에 관계된다(그림 1). 그런데 LUMO가 부분적으로 점유된다면 Jahn-Teller효과를 받는다. 이 Jahn-Teller효과는 C_{60} 분자의 전자 물성에 다양성을 부여하고 있고, 예를 들면 전기 전도성과 관련해서 많은 연구가 수행되고 있다.⁶⁾ 여기서는 Jahn-Teller효과의 실험적 출현 예로써, C_{60}^- (일가 음이온)의 전자 흡수 측정과 ESR측정의 결과와 그것에 관해서 전자상태의 비경험적 분자궤도 계산 결과를 조금 소상하게 생각하면⁷⁻¹⁰⁾ C_{60}^- 의 전자상태(전자배치)를(그림 2)에 나타낸다.

이 전자배치에서 C_{60}^- 의 전자 상태에 있어서 두 가지의 중요한 포인트가 얻어진다. 첫째로, 여분의

* : 전남대학교 전기공학과

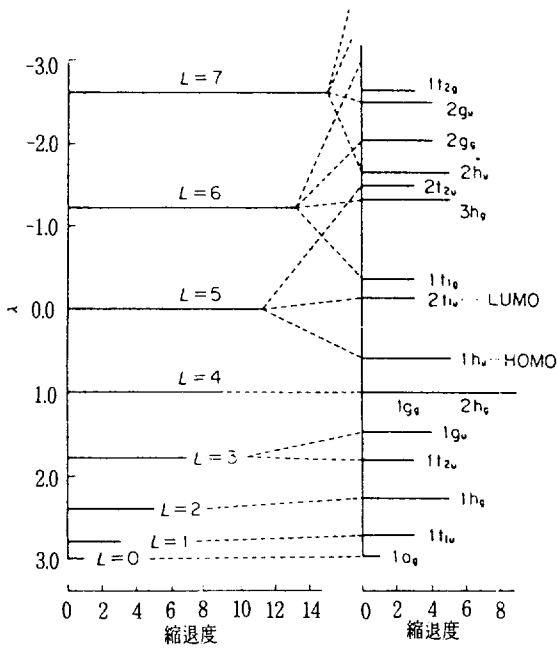


그림 1. 자유전자 모델 계산에 의해 얻어진 궤도의 상관도

Fig. 1. Orbital relation of free electron model.

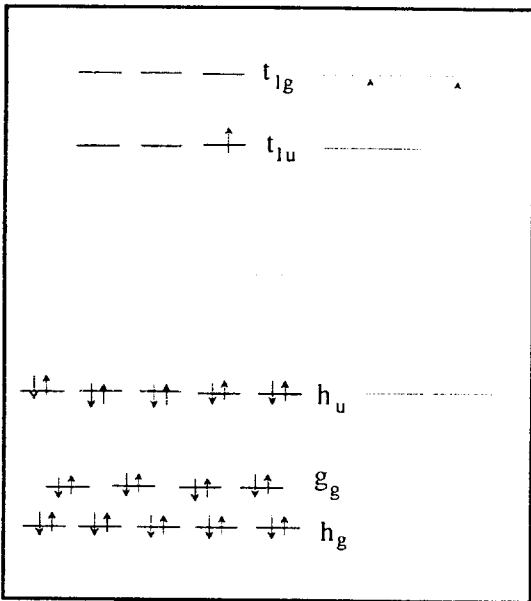


그림 2. C₆₀⁻의 전자 상태(전자배치)

Fig. 2. Distribution of electron in C₆₀⁻

부가된 전자가 같은 에너지를 갖는 세개의 t_{1u} 궤도에 오르는 자유도가 존재하고 그 전자상태는 2중으로 축퇴하는 것으로 여겨진다. 또 둘째로, 아주 근

사적이지만 그림에서 화살표로 표시한 전자 여기(t_{1u}-t_{1g}, h_u-t_{1g})에 대응하는 허용전자 흡수 spectra가 기대된다. 그 궤도에너지 차로부터, 그 천이 에너지는 대략 1eV(t_{1u}-t_{1g}), 2eV(h_u-t_{1g})로 예상된다. 특히 장파장인 1eV의 천이는 중성 C₆₀에는 보이지 않는 것이고, 1000nm 부근에 새로운 전자 흡수대가 출현하는 것이 기대 되었다.

3. C₆₀ 모양의 왜형

1990년 C₆₀시료를 이용해 저온 matrix 방사선 조사법으로 C₆₀⁻의 생성에 성공했고, 그 전자 흡수 spectra를 외부로 발표했다.⁷⁾ 그 후, 전극환원법에 의해 C₆₀⁻를 생성했고, 1000nm 부근에 발생한 새로운 강한 허용전자 흡수대가 관측되었다.(그림3) 이 두개는 전혀 다른 방법으로 얻어진 spectra인데도 불구하고 아주 잘 일치하고 있다. 이것은 C₆₀⁻ spectra가 얻어지고 있는 증거이다. 또 흡수 spectra의 진동 구조를 해석해 보면, 실온의 측정 data에서 1410cm⁻¹와 370cm⁻¹의 진동계열이 관측되었

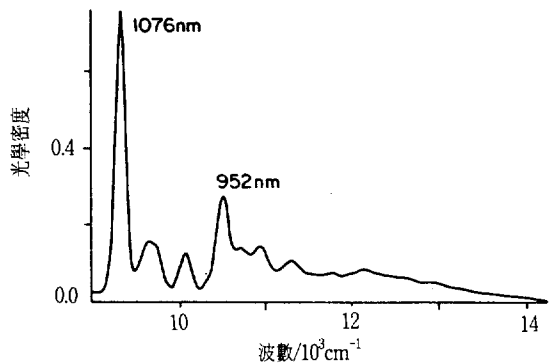
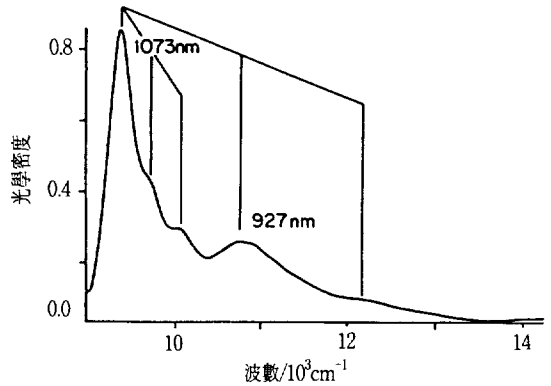


그림 3. C₆₀⁻의 전자흡수 spectra.

Fig. 3. Electron absorption spectra of C₆₀⁻.

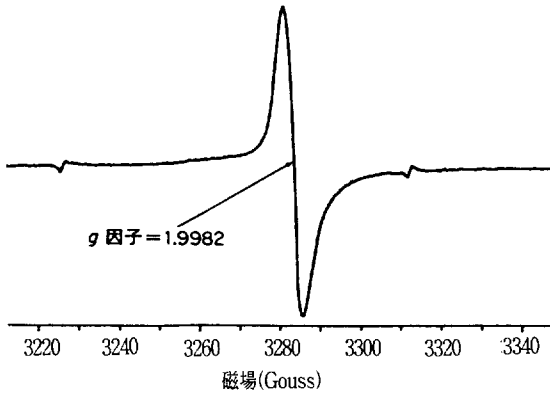


그림 4. C₆₀⁻의 ESR spectra.
Fig. 4. ESR spectra of C₆₀⁻

다. 이것은 중성의 C₆₀에서 관측된 1469cm⁻¹와 497 cm⁻¹의 스토크 진동에 대응하고 있다고 생각된다. 한편 77K의 측정 data에서는 이 두개의 진동 계열 이외에도 복수의 진동선이 확인되고, C₆₀⁻이 I_h대칭으로 부터 왜형되어 있는(Jahn-Teller왜형)것을 이야기 하고 있다.

전극 환원법으로 얻어진 C₆₀⁻의 ESR spectra에서도 Jahn-Teller 왜형을 나타내는 증거가 얻어졌다.(그림 4) 만약 C₆₀⁻이 I_h대칭을 유지하고 그 기저전자상태가 3중 축퇴되어 있다고 한다면, 전자의 궤도 각운동량이 사멸되지 않고 남아 있을 것이다. 그러면 그 결과 전자 스핀-궤도 상호작용이 일어나서 C₆₀⁻의 전자 스핀 상태는 α스핀 상태와 β스핀 상태의 혼합상태로 되며 그 g-인자 값은 자유전자 스핀의 값 2.0023 보다 훨씬 작아진다. 그러나, 실험적으로 얻어진 값은 1.9982이고 유기 분자의 radical로서는 작기는 하지만 약 2.0023에 가까운 값이다. 따라서 C₆₀⁻은 Jahn-Teller효과에 의해 I_h대칭의 구조에서 왜형되고 그 기저전자 상태의 축퇴를 해제하여 안정화되어 있다고 생각된다.

4. Spectra 異方性的의 평균화

또하나 이 ESR spectra에서 중요한 사실을 알 수 있다. 측정 온도가 액체질소 온도(77K)이기 때문에, C₆₀⁻은 결빙된 용매 가운데 가두어진 상태로 있다. 이러한 상태에서는 C₆₀⁻분자 전체의 병진이나 회전운동은 靜磁場에 대한 분자의 방향 異方性에 의한 변형을 수반한다. 그런데 이 spectra에는 현저한 spectra이방성이 보이지 않고 77K의 측정으로는 이상할 정도로 등방적(等方的)이다. 좀더 온도를 내려 측정해 보면 (그림 5)와 같이 약 40K 이하부터 spectra이방체가 관측된다.⁹⁾ 이것은, 분자

전체의 회전 운동은 속박되어 있음에도 불구하고, 靜磁場에 대한 spectra 이방성의 평균화가 40K 이상의 온도에서 일어나고 있는 것을 나타내고 있다. 평균화는 뒤에 서술할 동적인 Jahn-Teller효과로 설명된다.

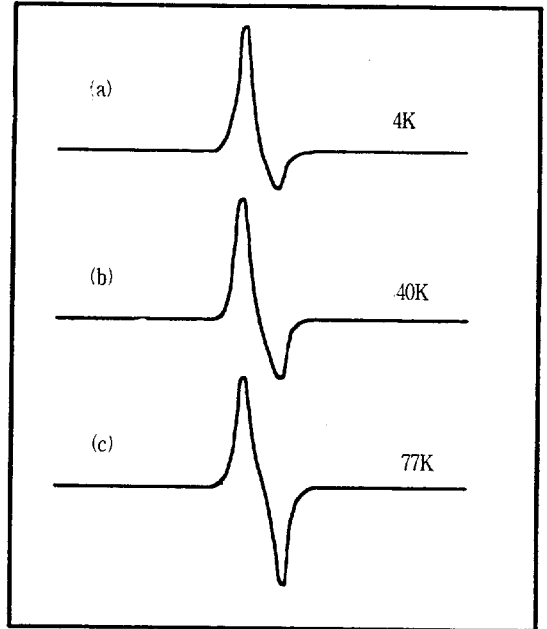


그림 5. C₆₀⁻의 ESR spectra의 온도변화
Fig. 5. Variation of temperature at C₆₀⁻'s ESR spectra.

5. C₆₀은 복수의 안정구조 사이를 점핑(jumping)

여기서, 분자화학연구소의 諸態*(현재, 미국 Emory대학)등의 C₆₀⁻에 관한 비경험적 분자궤도 계산의 결과를 소개할까 한다.¹⁰⁾ 3중으로 축퇴된 상태에 있는 I_h대칭분자의 Jahn-Teller왜형에 있어서, 다양한 입장에서 이전보다 더욱 연구되고 있지만,¹¹⁾ 諸態등은 비경험적 분자궤도법을 이용해 실제로 C₆₀⁻분자의 안정구조와 에너지 준위를 계산했다. C₆₀⁻의 3중축퇴된 기저 t_{1u}상태는 Jahn-Teller 활성적 기준좌표 방향으로 변형을 받아 D_{2h}, D_{3d}, D_{5d} 구조로 변형하고, 축퇴가 해제되어 안정화한다. (그림 6) 이 사실을 상세하게 설명하기 위해서, D_{2h}구조로의 변형을 예로 들어 보자(그림 7) 3중으로 축퇴한 t_{1u}라는 3개의 궤도(파동함수)는 정확히 동등한 축구공에 엇갈려 직교하는 세 벡터 x, y, z와 대응 시킬 수 있다. 여기서, C₆₀분자를 구성하는 두개의 5각형이 마주하고 있는 모서리를 등분하는

C_2 축을 Z 축이라 하고, Z 축방향으로 축구공이 럭비공처럼 늘어난 변형을 생각한다. 이것이 D_{2h} 이지만 때 축퇴되어 있는 t_{1u} 궤도는 z 벡터에 대응하는 궤도 b_{1u} , x 벡터에 대응하는 궤도 b_{3u} , y 벡터에 대응하는 궤도 b_{2u} 로 각각 다른 레벨 분리가 가능하게 되고 축퇴가 풀린다. 궤도 b_{1u} 는 럭비공의 적도이고 위상이 반전하는 파동함수(적도면에 있어서 반결합성)이다. 이 변형에서 궤도 에너지는 다른 궤도와는 반대로 안정화한다. radical 전자가 이 b_{1u} 궤도에 올라 있는 전자 배치로 표현이 가능한 C_{60}^- 의 기저상태는, 이 Jahn-Teller 왜형때문에 결과적으로 축퇴가 풀려서 안정화한다. 다른 대칭성의 구조에 있어서도 사정은 동일하고, D_{3d} 구조는 C_3 축방향에, D_{5d} 구조는 C_5 축방향에 각각 늘어난 모양의 변형 구조이다. 諸態들의 계산에 의하면, 각각의 최적화된 구조는 I_h 구조보다도 동등하게 $0.09eV$ 안정화한다.

그런데 C_{60} 분자상에는 이것들의 안정구조가 등가로 많이 존재한다. C_{60} 분자에는 C_2 축이 15개, C_3 축이 10개, C_5 축이 6개 있으며, 축의 숫자만큼 변형구조를 생각할 수 있다.(그림 8) 결국 한 분자에 관하여 15개의 D_{2h} , 10개의 D_{3d} , 6개의 D_{5d} 인 등가의 구조가 있다. 그것들 사이의 포텐셜 장벽이 충분히 낮다면, 저온에 있어서도 등가인 구조 사이를

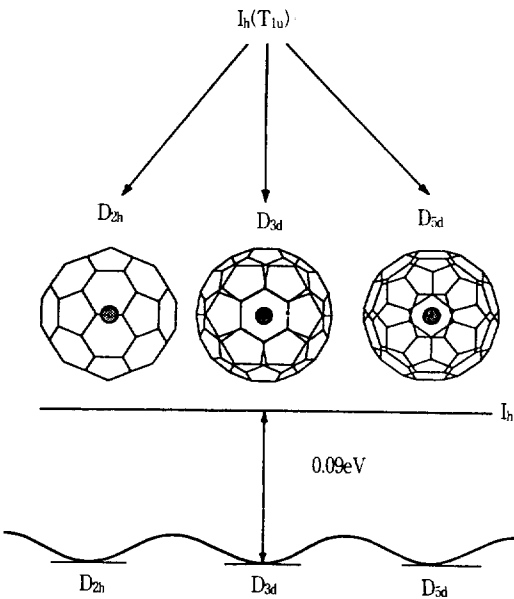


그림 6. C_{60}^- 의 Jahn-Teller 왜형과 에너지준위
Fig. 6. Jahn-Teller defect and energy level of C_{60}^- .

넘나들 수가 있어서 분자 전체의 회전운동이 속박

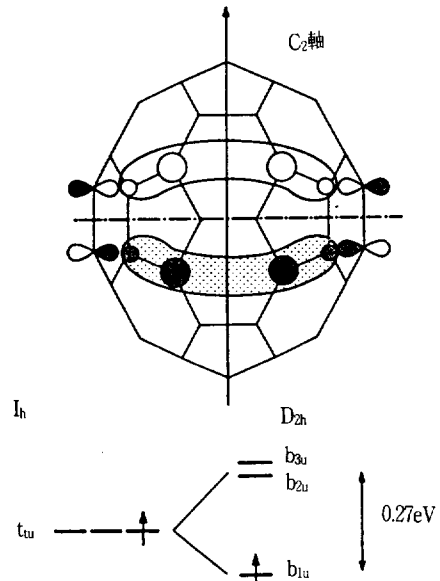


그림 7. D_{2h} 구조를 갖는 C_{60}^- 의 HOMO.
Fig. 7. HOMO of C_{60}^- with D_{2h} structure.

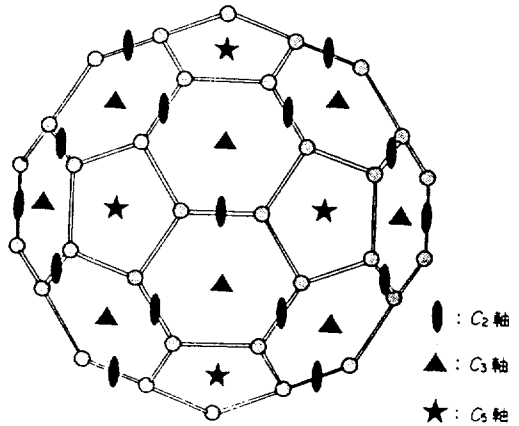


그림 8. C_{60} 분자의 등가 대칭축
Fig. 8. Equivalent symmetric shaft of C_{60}^- molecule.

되어 있어도 Jahn-Teller 변형 구조간의 점핑에 의해 擬似회전 운동이 가능하게 된다. 諸態들의 계산 결과에 의하면 다른 대칭성을 갖는 구조의 에너지 준위는 거의 동일하다. 이것으로부터 다른 대칭성의 구조간에 있어서도 점핑을 생각할 수 있고 보다 용이한 擬似회전 운동이 일어날 수 있다. 이 擬似회전 운동이 액체질소 온도에서의 ESR spectra 이방성을 평균화한 원인이다.

6. 금속 내포 Fullerenes의 강한 전자 공여성

알칼리 금속을 dope한 C₆₀의 초전도성의 발견 이후, Fullerenes cage에 내포된 대기 중에서 안정한 금속 cluster의 검출 보고가 제2의 커다란 화제가 되고 있다. 그러나 금속 내포 Fullerenes의 분자 구조와 전자 상태에 있어서는 아직 다양한 의논의 여지가 남아 있다. 여기서는 Yokohama국립대학의 永瀬등이 행한 La@C₈₂의 전자상태에 관한 비경험적 분자 궤도 계산의 결과를 소개한다.¹²⁾

永瀬등은 대기중의 C₈₂의 이성체 가운데 가장 존재 비율이 높다고 보고되어 있는 C₂구조의 에너지가 다른 구조 이성체에 비교해서 가장 안정한 것을 반경험적 분자 궤도법의 구조 최적화법으로 확인했다. 그위에 이 cage의 내외에 란탄 원자를 배치해서 그 전자 상태와 에너지를 비경험적 분자 궤도법으로 논의했다. (그림 9)에 나타난 것처럼 C₂대칭성을 유지하고 cage의 안팎에 란탄을 배치했다.

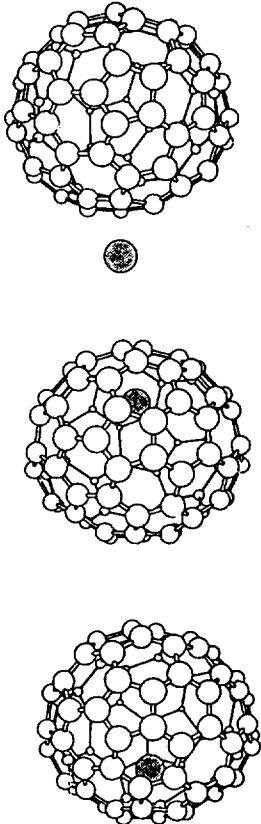


그림 9. La@C₈₂의 분자모형
Fig. 9. Molecular model of La@C₈₂.

그 결과 얻어진 포텐셜 곡선이 (그림 10)이다. C₈₂의 가장 안정한 C₂구조 이성체의 C₂축은 탄소

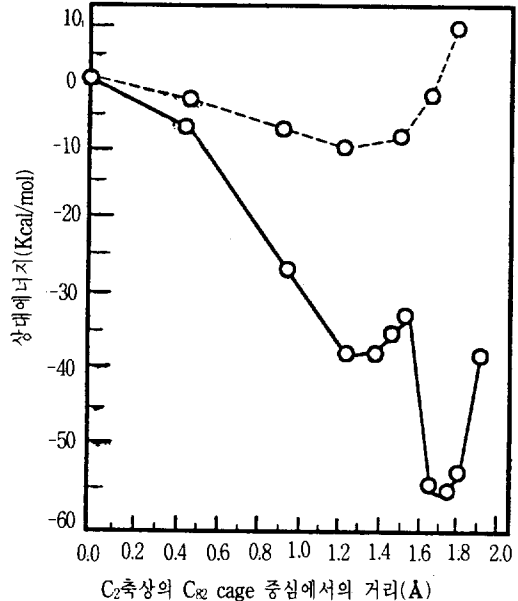


그림 10. La@C₈₂의 C₂축상의 란탄의 배치에 의한 포텐셜

Fig. 10. Potential by arranging Lantane on C₂ shaft in La@C₈₂.

6개로 된 육각형을 묶고 있는 결합의 중점에 교차하고 있다. 중심으로부터 약 1.7Å만큼의 육각형 근처의 란탄이 6개의 탄소에 배치된 형태가 되는 점에서 2.0eV남짓도 안정화한다. 이때의 전자 상태는 La³⁺C₈₂³⁻로 표현된다. 란탄상의 스핀밀도는 0.1 이하의 값이고, ESR측정으로 얻어진 란탄 핵스핀의 초미세 구조 정수와도 모순되지 않는다. 永瀬등의 계산법은 란탄 원자가 C₈₂ cage가운데 내포되어 있는 구조가 안정이고, 실험적으로 ESR측정 등으로 검출되고 있는 La@C₈₂가 이 안정한 구조에 대응하고 있는 것을 나타내고 있다. 또 최안정 구조로의 La@C₈₂의 이온화 포텐셜의 계산치는 5.4eV이다. 이것은 다른 유기 분자에 비교하면 상당히 작은 값이기 때문에 전자 친화력이 큰 분자(예를 들면 C₆₀)와 만났을 때에는 강한 전자 공여체가 되는 재미있는 결과가 얻어진다.

永瀬등의 계산 결과에서도 시사하고 있지만, 금속 내포 Fullerenes은 강한 전자 공여성을 갖고 있는 것이 실험적으로도 보고되어 있다.¹³⁾ 이때문에 C₆₀이나 대기중의 다른 Fullerenes와 착합체(錯合體)를 만들기도하고, 용매와의 상호작용에 의해 특정한 성질을 갖는 것이 예상된다. 그 예로서, 최근의 연구 예를 들어보면 Sc@C₈₂의 이황화탄소 용액의 ESR spectra를 (그림 11)에 표시하지만, 실온에서 용매의 응고점 근처까지 온도를 내려 측정

하면 spectra가 변화한다.¹⁴⁾ 이 spectra변화는 용액 중의 radical분자 전체의 운동성의 변화에 의해 설명될 수 있는 현상이며, 용매의 점도나 radical 분자의 용액 내에서의 크기를 parameter로써 해석할 수 있다. 그 결과 이황화탄소 용액 중에서는 Sc@C₈₂는 C₆₀ 또는 용매와의 커다란 cluster를 형성하고 있다고 생각되어진다.

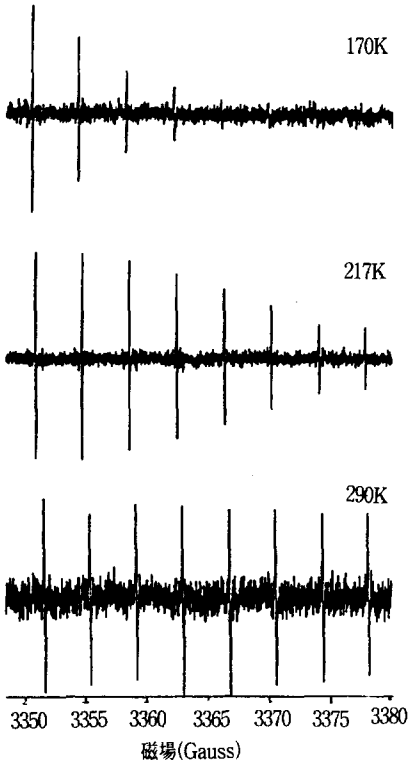


그림 11. Sc@C₈₂이황화탄소용액의 ESR spectra의 온도변화

Fig. 11. Variation of temperature at Sc@C₈₂/Carbon disulfide's ESR spectra.

현시점에서는 우리들은 금속 내포 Fullerenes의 검출에 성공한 것에 지나지 않고, 그 본성의 무엇

인가를 아직 모색중에 있다. 금속 내포 Fullerenes의 單離·精製, ESR측정 이외의 측정수단에 의한 연구가 활발하게 수행되고 있는 중이다. 지금쯤 벌써 새로운 실험적 보고가 되어 있을 것이다.

참 고 문 헌

1. B. Fuller and R. Marks : The Dymaxion World of Buckminster Fuller, 木島安史, 梅澤忠雄譯 (鹿島出版會, 東京, 1991).
2. H.W. Kroto, J.R. Heath, S.C. O'brien, R.F. Curl and R.E. Smalley : Nature 318, 162 (1985).
3. Leonhard Euler : Elementa Doctrinate Solidorum (1758).
4. 大澤映二 : 化學25, 854 (1970).
5. M. Ozaki, A. Takahashi : Chem. Phys. Lett. 127, 242 (1986).
6. R.C. Haddon : Acc. Chem. Res. 25, 127 (1992) ; M. Schuller et al. : Phys. Rev. Lett. 68, 526 (1992); C.M. Varma et al. : Science 254, 989 (1991).
7. T. Kato et al. : Chem. Phys. Lett. 180, 446 (1991).
8. T. Kato et al. : Chem. Phys. Lett. 186, 35 (1991).
9. T. Kato et al. : in preparation.
10. N. Koga, K. Morokuma : Chem. Phys. Lett. 196, 191 (1992).
11. A. D. Liehr : Phys. Chem. 67, 389 (1963); V. P. Khlopin et al. : Theor. Chem. Acta 48, 87 (1978); A. Ceulemans : J. Chem. Phys. 87, 5374 (1987).
12. S. Nagase et al. : Chem. Phys. Lett. in press.
13. M.M. Ross et al. : J. Phys. Chem. 96, 5231 (1992).
14. T. Kato et al. : in preparation.

저자소개



김현철

1968년 12월 17일생. 1994년 2월 전남대학교 전기공학과 졸업. 1994년 현재 전남대학교 대학원 재학중.



구할본

1951년 10월 24일생. 1974년 2월 영남대학 전기공학과 졸업. 1976년 2월 영남대학 전기공학과 석사. 1988년 3월 일본 Osaka대학 전기공학과(공학). 1993년 6월-8월 일본 Osaka대학 파견교수. 1994년 현재 전남대학교 전기공학과 조교수.