Journal of the Korean Chemical Society
2016, *Vol. 60, No. 4*
Printed in the Republic of Korea
http://dx.doi.org/10.5012/jkcs.2016.60.4.239

Cu_mSiO_{m+1} 클러스터(m = 0 - 7)의 분자구조 그리고 전기적 특성에 관한 이론 연구

나호현[†] · 남성현[†] · 이기윤[†] · 장예슬[†] · 윤덕영[†] · 배균택*[,‡]
[†]충북과학고등학교
[‡]충북대학교 화학교육과
(접수 2016. 3. 29; 게재확정 2016. 6. 23)

Theoretical Studies of the Structures and Electronic Properties of Cu_mSiO_{m+1} Clusters (m = 0 - 7)

Ho-Hyun Na[†], Seong-Hyun Nam[†], Gi-Yun Lee[†], Ye-Seul Jang[†], Duck-Young Yoon[†], and Gyun-Tack Bae*[,‡]
[†]*Chungbuk Science High School, Cheongju 28189, Korea*
[‡]*Department of Chemistry Education, Chungbuk National University, Cheongju 28644, Korea.*
[*]*E-mail: gtbae@chungbuk.ac.kr*
(Received March 29, 2016; Accepted June 23, 2016)

요 약. 안정된 구조로 알려진 산화구리 클러스터(Cu_nO_n, n = 1 - 8)를 이용하여 구리 원자를 규소 원자로 치환하여 Cu_mSiO_{m+1} (m = 0 - 7)의 안정된 구조를 최적화하였다. B3LYP/LANL2DZ의 이론수준에서 계산하였으며 중성과 하전된 안정된 구조를 계산하였다. 구리원자를 규소 원자로 치환으로 인한 구조적 변화를 위해 결합길이, 결합각, 그리고 Mulliken 전하를 계산하였다. 클러스터의 상대적 안정성을 구하기 위해 second differences in energy를 계산하였고 전기적 특성을 연구하기 위해 이온화 에너지와 전자친화도 계산을 수행하였다.

주제어: 산화금속클러스터, 산화규소클러스터, 밀도함수이론, 미세먼지

ABSTRACT. We investigated the structures and electronic properties of Cu_mSiO_{m+1} clusters with m = 0 - 7. For these clusters, we replaced a Cu atom in the copper oxide clusters with a Si atom. The B3LYP functional and LANL2DZ basis set were used for optimization of the molecular structures of all neutral and charged clusters. The bond distances, bond angles, and Mulliken charges were calculated to study the structural properties. In addition, in order to understand the electronic properties, we examined the ionization energies, electronic affinities, and second differences in energies.

Key words: Copper oxide cluster, Silicon oxide cluster, Density functional theory, Particulate matter

서 론

전통적으로 연소에서 발생하는 오염물은 주된 4가지를 포함한다. 미세먼지(Particulate matter, PM), 중금속, 유기오염물(예를 들면, dioxin 그리고 polycyclic aromatic hydrocarbons, PAHs) 그리고 최근에 발견된 환경 잔류성 자유 라디칼은 전이 산화 금속(transition metal oxide clusters)을 포함한 입자 위에서 형성되고 건강에 위협을 준다.[1-4]

도로에서 발생하는 연소의 부산물로 80%는 자동차로 인한 미세먼지 공기 오염으로 설명된다. 실내에서는 도로와 석탄 연소 공장과의 거리가 오염의 주 원인이 되지만 실외에서 발생된 연소 부산물로 인한 실내의 오염 또한 심각하게 고려된다. 실내에서는 통풍이 되지 않는 곳에서 요리와 난방을 위해 휘발유, 오일, 석유, 숯등이 사용된다. 이러한 오염물등은 화학성분, 금속, 가스, 그리고 입자들을 포함한 복잡한 화합물이다. 이러한 화합물은 분명하게 인류의 건강에 심각한 영향을 끼친다. 폐, 심혈관, 면역성, 신경계 시스템등 다수의 영향이 일어난다.

여러 오염물중에 환경오염에 관련된 미세먼지(Particulate Matter, PM)는 여러도시에서 위협 요소가 되고 있다.[5]

미세먼지는 coarse, fine or ultrafine입자로 분류된다. Coarse 입자는 2.5 μm 보다 큰 반지름을 가지고 있으며 fine 입자는 0.1에서 2.5 μm의 반지름을 가지고 있다. 0.1 μm 보다 작은 반지름을 가진 입자를 ultrafine 입자라고 부른다. 최근 10여년간 미세먼지와 건강과의 관계가 많이 연구되어졌다. 미세먼지로 인한 일일 사망률이 높아지고[6] 있을 뿐만 아니라 폐암 그리고 심혈관 질병에 의한 사망률의 증가가 미세먼지와 깊은 관계가 있다는 것은 놀라운 사실이 아니다.[7]

미국 20개 도시에서 미세먼지 수치를 측정하여 모여진 데이터에 의하면 PM_{10} (PM < 10 μm)의 레벨과 심혈관 또는

호흡기 질환에 의한 사망률과의 관계가 있음을 보여준다.[5,7]

따라서 눈에 보이지 않는 미세먼지가 우리의 건강을 위협하고 있다. 특히 ultrafine 입자는 폐에 깊이 침투하여 호흡기 질환과 폐암을 일으키는 것으로 알려져있다.[5,8–11]

전이 금속 클러스터(구리, 철) 와 규소는 환경 잔류성 자유 라디칼 형성에 중요하다. 이러한 전이 금속 클러스터는 환경 오염 물질인 polychlorinated dibenzo-*p*-dioxins and dibenzofurans (PCDD/Fs), polyaromatic hydrocarbons (PAHs) 그리고 검댕의 전구 물질 형성의 촉매로 알려져 있다.[12] 다이옥신의 형성에 관한 몇가지 이론이 있다. 1) 600 °C 이상의 온도에서 전구 분자로부터 기체상에서 형성 2) 온도 200–600 °C 사이에서 *de novo* 합성 3) 온도 200–600 °C 사이에서 전이 산화 금속의 촉매화에 의한 전구 물질의 축합반응. 다이옥신의 형성의 70%는 전이 산화 금속의 촉매화로 설명할 수 있다.[13–17] 따라서 산화 구리 클러스터의 연구는 매우 중요하다.

산화 구리 클러스터의 이론적인 연구는 Density Functional Theory (DFT)를 이용하여 많이 수행되었다.[18–23] CuO_2 클러스터는 두가지 이성질체를 (CuOO end-on과 CuOO side-on)가 제안되었다.[18] CuO_3 클러스터는 세가지 이성질체가 연구되었다.[19] $OCuO_2$ (C_{2v}), $Cu(O_3)$ (C_{2v}) 그리고 OCuOO (C_s) 클러스터 이다. 또한 CuO_4 and CuO_5 클러스터의 안정된 구조가 보고되었다.[20] DFT와 plane-wave approach 를 이용하여 중성과 하전된 CuO_6 클러스터의 연구가 수행되었다.[21] 최근에 중성과 하전된 Cu_3O_n (n = 1 - 6) 클러스터의 구조적 그리고 전기적 특성을 DFT와 몬테카를로 시뮬레이션을 이용하여 연구되었다.[24]

본 연구는 이미 알려진 산화 구리 클러스터 (Cu_nO_n, n = 1 - 8)에 규소 원자를 치환하면서 나타나는 구조적 그리고 전기적인 특성의 변화를 연구하고자 한다.

계산 방법

이미 보고된 안정된 산화 구리 클러스터 (Cu_nO_n, n = 1 - 8)는 *ab initio* Monte Carlo Simulation 과 DFT를 이용하여 중성과 하전된 것 모두 계산되었다.[23] 본 연구는 알려진 산화 구리 클러스터를 단일항과 이중항 스핀 상태를 고려하여 중성과 하전된 클러스터를 다시 계산하였으며 계산되어진 안정된 구조들에 구리 원자들을 규소 원자로 치환해가면서 가장 안정된 Cu_mSiO_{m+1} (m = 0 - 7) 클러스터를 DFT를 이용하여 얻었다. 모든 계산은 B3LYP/LANL2DZ 모델을 이용하였고 가장 안정된 구조의 중성과 하전된 구조를 계산하여 이온화 에너지, 전자 친화도 그리고 Mulliken 전하를 계산하였다. 또한 second differences in energy 계산을 통해 클러스터 크기에 따른 안정성을 계산하였다. 모든 계산은 Gaussian 09[25] 프로그램을 이용하여 수행하였다.

결과 및 고찰

본 연구에서의 Cu_mSiO_{m+1} 클러스터(m = 0 - 7)의 안정한 구조는 *Fig.* 1에 나타난다. Cu_mSiO_{m+1} 클러스터의 구조는 구리 원자 한 개를 규소원자로 치환하여도 Cu_nO_n (n = 1 - 8) 클러스터 구조 (*Fig.* S1)와 크게 다르지 않다. 그러나 원자간 결합 길이와 결합각에서는 차이가 크게 나타나며 Cu_7O_7 클러스터의 경우 구리원자가 규소원자로 치환되었을 때 구조변화가 가장 크게 나타났고 Cu_8O_8 클러스터의 경우 Cu_7O_7 클러스터와 비슷한 구조가 나타났다.

Table 1에는 Cu_mSiO_{m+1} 클러스터(m = 0 - 7)의 결합길이를 (Cu-O, Si-O, 그리고 O-O) 나타내었다. SiO 클러스터는

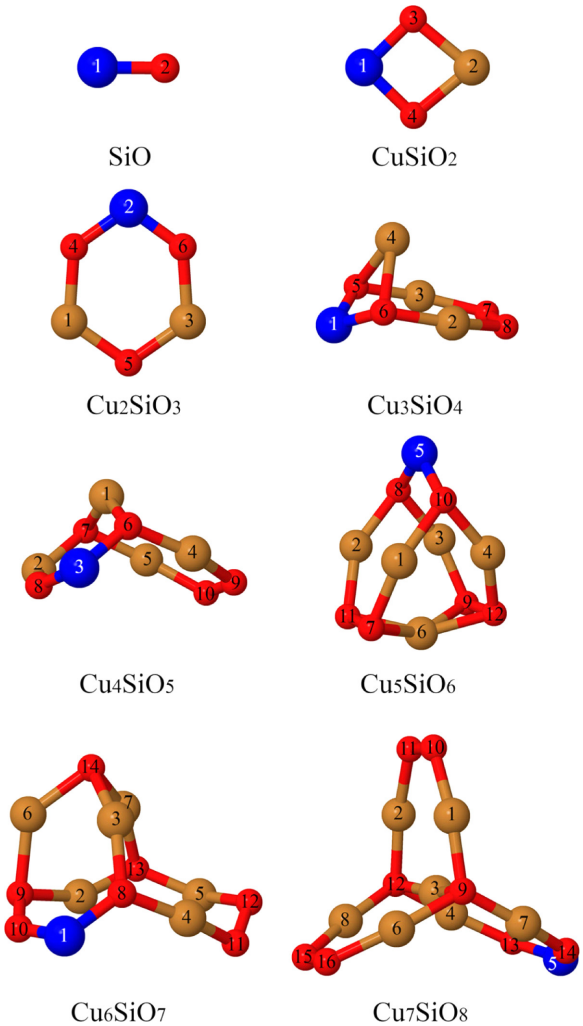


***Figure* 1.** The optimized Cu_mSiO_{m+1} clusters (m = 0 - 7) Copper/Silicon/Oxygen atoms are colored yellow/blue/red.

***Table* 1.** The bond lengths (Cu-O, Si-O, and O-O) of Cu_mSiO_{m+1} clusters (m = 0 - 7)

Clusters	Distance (Å)					
SiO	$d_{1\text{-}2}$=1.56					
$CuSiO_2$	$d_{1\text{-}3}$=1.74	$d_{1\text{-}4}$=1.74	$d_{2\text{-}3}$=1.91	$d_{2\text{-}4}$=1.91		
Cu_2SiO_3	$d_{1\text{-}4}$=1.86	$d_{1\text{-}5}$=1.81	$d_{2\text{-}4}$=1.66	$d_{2\text{-}6}$=1.66	$d_{3\text{-}5}$=1.81	$d_{3\text{-}6}$=1.86
Cu_3SiO_4	$d_{1\text{-}5}$=1.74	$d_{1\text{-}6}$=1.74	$d_{2\text{-}6}$=1.90	$d_{2\text{-}8}$=1.94	$d_{3\text{-}5}$=1.90	$d_{3\text{-}7}$=1.94
	$d_{4\text{-}5}$=2.13	$d_{4\text{-}6}$=2.13	$d_{7\text{-}8}$=1.40			
Cu_4SiO_5	$d_{1\text{-}7}$=1.93	$d_{1\text{-}6}$=1.94	$d_{2\text{-}7}$=1.91	$d_{2\text{-}8}$=1.89	$d_{3\text{-}6}$=1.74	$d_{3\text{-}8}$=1.65
	$d_{4\text{-}6}$=1.90	$d_{4\text{-}9}$=1.90	$d_{5\text{-}7}$=1.84	$d_{5\text{-}10}$=1.86	$d_{9\text{-}10}$=1.41	
Cu_5SiO_6	$d_{1\text{-}7}$=1.96	$d_{1\text{-}10}$=1.95	$d_{2\text{-}8}$=1.95	$d_{2\text{-}11}$=1.96	$d_{3\text{-}8}$=1.95	$d_{3\text{-}9}$=1.96
	$d_{4\text{-}10}$=1.95	$d_{4\text{-}12}$=1.96	$d_{5\text{-}8}$=1.73	$d_{5\text{-}10}$=1.73	$d_{6\text{-}7}$=2.04	$d_{6\text{-}9}$=2.04
	$d_{6\text{-}11}$=2.04	$d_{6\text{-}12}$=2.04	$d_{7\text{-}11}$=1.55	$d_{9\text{-}12}$=1.55		
Cu_6SiO_7	$d_{1\text{-}8}$=1.71	$d_{1\text{-}10}$=1.74	$d_{2\text{-}9}$=1.93	$d_{2\text{-}13}$=1.90	$d_{3\text{-}8}$=1.91	$d_{3\text{-}14}$=1.90
	$d_{4\text{-}8}$=1.88	$d_{4\text{-}11}$=1.87	$d_{5\text{-}12}$=1.86	$d_{5\text{-}13}$=1.82	$d_{6\text{-}9}$=2.01	$d_{6\text{-}14}$=1.95
	$d_{7\text{-}13}$=1.90	$d_{7\text{-}14}$=1.89	$d_{9\text{-}10}$=1.52	$d_{11\text{-}12}$=1.41		
Cu_7SiO_8	$d_{1\text{-}10}$=1.92	$d_{1\text{-}9}$=1.91	$d_{2\text{-}11}$=1.92	$d_{2\text{-}12}$=1.91	$d_{3\text{-}9}$=1.97	$d_{3\text{-}12}$=1.92
	$d_{4\text{-}12}$=1.91	$d_{4\text{-}13}$=1.87	$d_{5\text{-}13}$=1.62	$d_{5\text{-}14}$=1.62	$d_{6\text{-}9}$=1.91	$d_{6\text{-}16}$=1.92
	$d_{7\text{-}9}$=1.91	$d_{7\text{-}14}$=1.87	$d_{8\text{-}12}$=1.91	$d_{8\text{-}15}$=1.92	$d_{10\text{-}11}$=1.40	$d_{15\text{-}16}$=1.40

Si-O 결합길이가 1.56 Å로 CuO 클러스터(1.80 Å)보다 짧다. $CuSiO_2$ 클러스터는 규소 원자가 첨가되어도 Cu_2O_2와 같이 마름모 구조이며 Si-O 결합 길이(평균 1.74 Å)는 Cu_2O_2 클러스터(평균 1.86 Å) 보다 짧다.

Cu_3O_3 클러스터의 경우 규소 원자를 치환할 수 있는 방법이 세가지이다. 하지만 세가지 구조 모두 같은 구조이다. 계산된 Cu_2SiO_3 클러스터는 Cu_3O_3 클러스터와 같은 평면 구조이다. Cu_3O_3 클러스터의 Cu-O 평균 결합 길이는 1.87 Å 이고 Cu_2SiO_3 클러스터의 Cu-O 평균 길이는 1.84 Å 그리고 Si-O 평균 결합 길이는 1.66 Å이다. Cu_3SiO_4클러스터에서 처음으로 입체구조를 얻었고 한개의 O-O 결합이 나타났다.

Cu_4SiO_5 클러스터는 6 membered ring과 7 membered ring을 가지고 있다. 또한 한개의 O-O 결합을 가지고 있다. Cu_5SiO_6 클러스터는 새장 구조를 가지고 있으며 산소 원자 4개와 결합한 구리 원자를 가지고 있다. Cu_6SiO_7 클러스터는 규소 원자 첨가로 인하여 Cu_7O_7 클러스터가 큰 구조 변화가 있다(*Fig.* 1).

Table 2에는 계산된 Mulliken 전하를 보여준다. 규소가 포함되어 있지 않은 Cu_nO_n 클러스터(*Table* S2)와 규소가 포함된 Cu_mSiO_{m+1} 클러스터의 전하를 비교하면 Cu_mSiO_{m+1} 클러스터에 있는 규소의 전하가 같은 위치에 있는 구리의 전하보다 약 두 배 크다. Cu_mSiO_{m+1} 클러스터의 경우 규소 원자의 평균 전하는 +0.95이고 같은 위치의 구리 원자의 평균 전하는 +0.48이다. Cu_7O_7 클러스터의 경우 구리(원

***Table* 2.** The Mulliken charges of Cu_mSiO_{m+1} clusters with m = 0 - 7

Clusters	Charges (atom number)					
SiO	0.69(1)			-0.69(2)		
$CuSiO_2$	0.90(1)	0.53(2)		-0.71(3)	-0.71(4)	
Cu_2SiO_3	0.61(1)	1.04(2)	0.61(3)	-0.82(4)	-0.62(5)	-0.82(6)
Cu_3SiO_4	0.95(1)	0.39(2)	0.39(3)	-0.81(5)	-0.81(6)	-0.24(7)
	0.36(4)			-0.24(8)		
Cu_4SiO_5	0.51(1)	0.52(2)	0.98(3)	-0.88(6)	-0.71(7)	-0.84(8)
	0.45(4)	0.49(5)		-0.26(9)	-0.26(10)	
Cu_5SiO_6	0.40(1)	0.40(2)	0.40(3)	-0.37(7)	-0.85(8)	-0.37(9)
	0.40(4)	0.97(5)	0.61(6)	-0.85(10)	-0.37(11)	-0.37(12)
Cu_6SiO_7	0.94(1)	0.51(2)	0.48(3)	-0.94(8)	-0.41(9)	-0.48(10)
	0.49(4)	0.63(5)	0.40(6)	-0.28(11)	-0.27(12)	-0.76(13)
	0.36(7)			-0.66(14)		
Cu_7SiO_8	0.39(1)	0.39(2)	0.49(3)	-0.79(9)	-0.23(10)	-0.23(11)
	0.47(4)	1.16(5)	0.39(6)	-0.79(12)	-0.81(13)	-0.81(14)
	0.47(7)	0.39(8)		-0.23(15)	-0.23(16)	

***Table* 3.** The bond angles of Cu_mSiO_{m+1} clusters with m = 0 - 7

Clsuters	Average angle	Angle				
SiO						
$CuSiO_2$	96	$\angle_{1\text{-}3\text{-}2}$=96	$\angle_{1\text{-}4\text{-}2}$=96			
Cu_2SiO_3	123	$\angle_{1\text{-}4\text{-}2}$=129	$\angle_{1\text{-}5\text{-}3}$=110	$\angle_{2\text{-}6\text{-}3}$=130		
Cu_3SiO_4	102	$\angle_{1\text{-}6\text{-}2}$=119	$\angle_{1\text{-}5\text{-}3}$=119	$\angle_{2\text{-}6\text{-}4}$=85	$\angle_{3\text{-}5\text{-}4}$=85	
Cu_4SiO_5	109	$\angle_{1\text{-}6\text{-}3}$=117	$\angle_{1\text{-}6\text{-}4}$=93	$\angle_{1\text{-}7\text{-}2}$=88	$\angle_{1\text{-}7\text{-}5}$=93	$\angle_{2\text{-}8\text{-}3}$=135
		$\angle_{2\text{-}7\text{-}5}$=114	$\angle_{3\text{-}6\text{-}4}$=123			
Cu_5SiO_6	103	$\angle_{1\text{-}7\text{-}6}$=96	$\angle_{1\text{-}10\text{-}4}$=82	$\angle_{1\text{-}10\text{-}5}$=120	$\angle_{2\text{-}8\text{-}3}$=82	$\angle_{2\text{-}8\text{-}5}$=120
		$\angle_{2\text{-}11\text{-}6}$=96	$\angle_{3\text{-}8\text{-}5}$=120	$\angle_{3\text{-}9\text{-}6}$=96	$\angle_{4\text{-}10\text{-}5}$=120	$\angle_{4\text{-}12\text{-}6}$=96
Cu_6SiO_7	103	$\angle_{1\text{-}8\text{-}3}$=124	$\angle_{1\text{-}8\text{-}4}$=125	$\angle_{2\text{-}9\text{-}6}$=92	$\angle_{2\text{-}13\text{-}5}$=123	$\angle_{2\text{-}13\text{-}7}$=84
		$\angle_{3\text{-}8\text{-}4}$=102	$\angle_{3\text{-}14\text{-}6}$=82	$\angle_{3\text{-}14\text{-}7}$=89	$\angle_{5\text{-}13\text{-}7}$=118	$\angle_{6\text{-}14\text{-}7}$=91
Cu_7SiO_8	107	$\angle_{1\text{-}9\text{-}3}$=82	$\angle_{1\text{-}9\text{-}6}$=112	$\angle_{1\text{-}9\text{-}7}$=120	$\angle_{2\text{-}12\text{-}3}$=83	$\angle_{2\text{-}12\text{-}4}$=119
		$\angle_{2\text{-}12\text{-}8}$=113	$\angle_{3\text{-}9\text{-}6}$=82	$\angle_{3\text{-}12\text{-}4}$=83	$\angle_{3\text{-}12\text{-}8}$=82	$\angle_{4\text{-}12\text{-}8}$=124
		$\angle_{4\text{-}13\text{-}5}$=136	$\angle_{5\text{-}14\text{-}7}$=135	$\angle_{6\text{-}9\text{-}7}$=123		

자번호 1)가 규소로 치환되면 구리(원자번호 6)와의 반발력이 커져서 클러스터의 구조가 크게 바뀐다.

Table 3은 Cu_mSiO_{m+1} 클러스터의 Cu-O-Cu 그리고 Cu-O-Si의 결합각과 평균 결합각을 나타내었다. 마름모 형태인 $CuSiO_2$ 클러스터의 결합각 (Cu-O-Si)은 평균 96°이다. Cu_2SiO_3 클러스터는 한 개의 Cu-O-Cu 결합각이 110°이고 두 개의 Cu-O-Si 결합각은 각각 129°와 130°이다. 따라서 Cu_2SiO_3 클러스터 평균 결합각은 123°이다. Cu_3SiO_4, Cu_4SiO_5, Cu_5SiO_6, Cu_6SiO_7 그리고 Cu_7SiO_8 클러스터의 평균 결합각은 각각 102°, 109°, 103°, 103°, 그리고 107°이다(*Table* 3).

Cu_nO_n (n = 1 - 8) 클러스터의 경우 홀수 번호(n = 3, 5, 그리고 7) 클러스터의 평균 Cu-O-Cu 결합각이 짝수 번호 (n = 2, 4, 그리고 6) 클러스터 보다 109.5°에 가깝다.[23] Cu_3O_3, Cu_5O_5, 그리고 Cu_7O_7 클러스터의 평균 Cu-O-Cu 결합각은 각각 98°, 103°, 102°이고 Cu_2O_2, Cu_4O_4, 그리고 Cu_6O_6 클러스터의 평균 Cu-O-Cu 결합각은 각각 82°, 90°, 94°이다. 홀수 번호 클러스터가 109.5°에 가까워지면서 홀수 번호의 클러스터가 짝수번호의 클러스터 보다 더 안정하다. 이는 second differences in energy 계산으로 알 수 있다. Second differences in energy는 아래 식으로 계산된다.

$$\Delta^2E(n) = [E(n+1) - E(n)] - [E(n) - E(n-1)] \quad (1)$$

Second differences in energy 계산으로 클러스터의 상대적인 안정성을 알 수 있다. Cu_nO_n (n = 1 - 8) 클러스터의 경우 홀수 번호의 클러스터가 높은 값의 second differences in energy 값을 가지며 이는 홀수 번호의 클러스터가 짝수 번호의 클러스터보다 안정함을 의미한다.

Cu_nO_n (n = 1 - 8) 클러스터에 규소가 첨가되면서 Cu-O-Cu 그리고 Cu-O-Si의 결합각이 크게 변하였고 (*Table* 3) second differences in energy 계산에 (*Fig*. 2) 따르면 홀수 번호의 클러스터가 짝수 번호의 클러스터보다 더 안정하지 않다. Cu_nO_n 클러스터에 규소 원자 하나가 첨가되면서 짝수 클러스터인 Cu_5SiO_6 클러스터가 가장 안정되고 구조적 변화가 가장 큰 Cu_6SiO_7 클러스터가 가장 불안정하다.

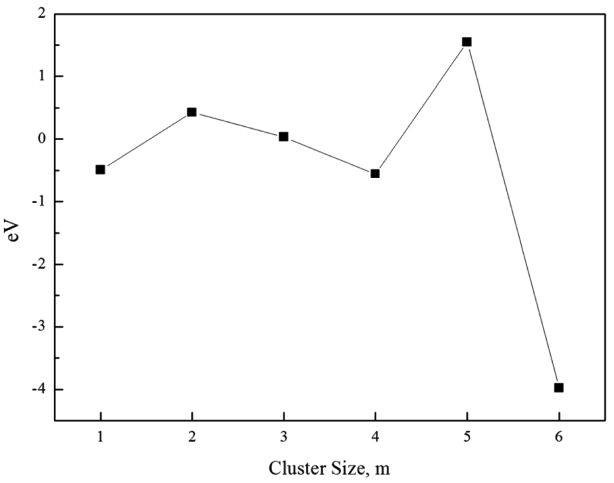


***Figure* 2.** Second differences in energy of Cu_mSiO_{m+1} clusters with m = 0 - 7.

Cu_nO_n (n = 1 - 8) 클러스터와 Cu_mSiO_{m+1} 클러스터의 이온화 에너지 비교를 *Figs*. 3-4에 나타내었다. 일반적으로 이온화 에너지는 클러스터의 크기가 증가함에 따라 진동하는 특성이 있다. Cu_nO_n (n = 1 - 8) 클러스터의 경우 홀수 번호 클러스터가 큰 이온화 에너지를 가지고 반대로 짝수 번호 클러스터는 작은 이온화 에너지 값을 갖는다. (*Fig*. 3) 따라서 클러스터가 증가함에 따라 전형적인 진동의 모습을 가지고 있다.

Cu_nO_n (n = 1 - 8) 클러스터와 Cu_mSiO_{m+1} 클러스터의 전자친화도 비교를 *Figs*. 5-6에 나타내었다. Cu_nO_n (n = 1 - 8)

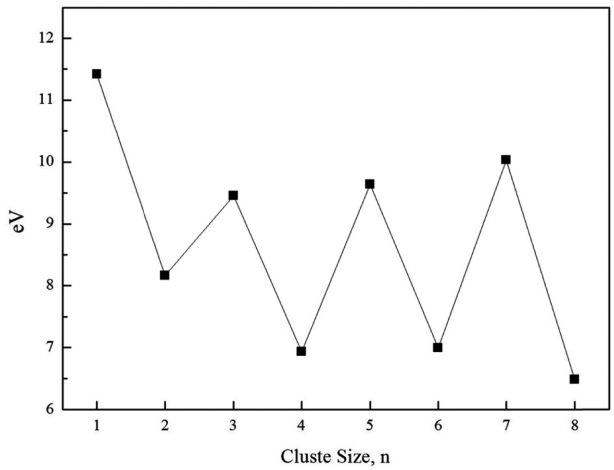


***Figure* 3.** Calculated ionization energies of Cu_nO_n clusters with n = 1 - 8.

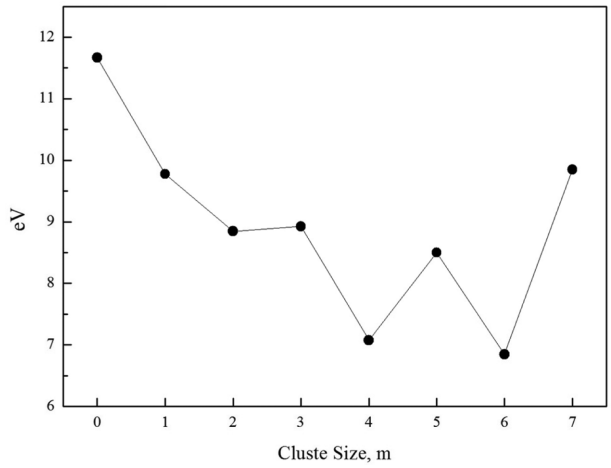


***Figure* 4.** Calculated ionization energies of Cu_mSiO_{m+1} clusters with m = 0 - 7.

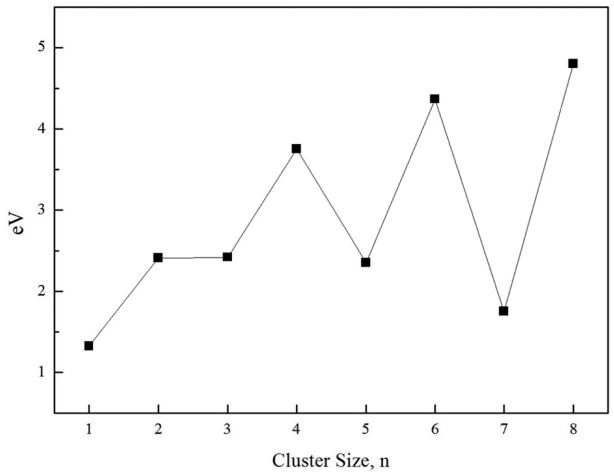


***Figure* 5.** Calculated electron affinities of Cu_nO_n clusters with n = 1 - 8.

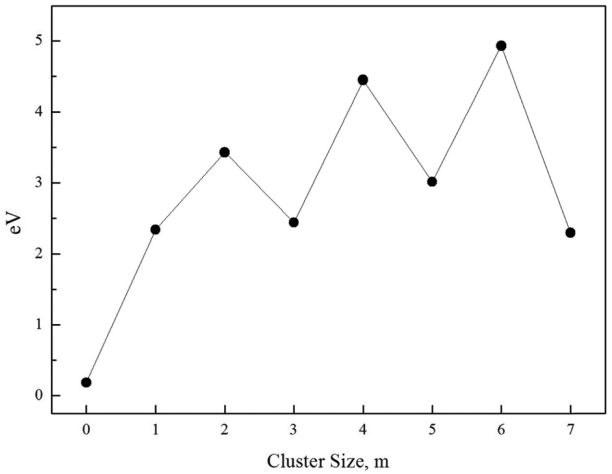


***Figure* 6.** Calculated electron affinities of Cu_mSiO_{m+1} clusters with m = 0 - 7.

클러스터는 전형적으로 전자친화도에서 진동하는 모습을 보인다(*Fig*. 5). 짝수 번호의 클러스터들이 홀수 번호의 클러스터보다 큰 값을 가진다. 안정된 Cu_nO_n 클러스터에 규소 원자가 첨가되면서 전자친화도는 Cu_nO_n 클러스터와 같이 진동하는 모습을 보이고 반대로 짝수 번호의 클러스터들이 홀수 번호의 클러스터보다 큰 값을 가진다(SiO 클러스터 예외).

결 론

본 연구는 미세먼지에 많이 포함되어 있는 전이금속들의 촉매 역할을 통해 환경성 자유 라디칼의 형성을 이해하기 위한 연구를 이론적으로 수행하는데 있다. 이미 알려진 산화 금속 클러스터에 규소 원자를 하나 치환하여 안정된 Cu_mSiO_{m+1} 클러스터 (m = 0 - 7)를 연구하였다. 모든 중성 그리고 하전된 클러스터는 B3LYP/LANL2DZ 모델을 이용하여 수행하였다.

구조적 특성을 연구하기 위해 결합길이, 결합각 그리고 Mulliken 전하를 계산하였다. 안정된 Cu_nO_n 클러스터에 규소를 첨가하면 작은 클러스터터의 구조는 큰 변화가 없지만 Cu_6SiO_7과 Cu_7SiO_8 클러스터는 큰 변화가 있었다. 구조적 변화는 Charge가 큰 영향이 있다. Cu_mSiO_{m+1} 클러스터에 있는 규소의 전하가 똑같은 위치에 있던 구리의 전하보다 두 배 가량 크다. Second differences in energy 계산으로 Cu_5SiO_6 클러스터가 상대적으로 다른 클러스터보다 더 안정하다는것을 알 수 있다. 규소를 첨가하였을 때의 전기적인 특성 비교를 위해 이온화에너지와 전자친화도를 계산하였다. 규소의 첨가로 이온화 에너지와 전자친화도의 변화가 크게 일어났다. 이온화 에너지의 경우 짝수 번호의

클러스터들이 홀수번호의 클러스터보다 이온화 에너지가 크고 전자친화도의 경우 짝수 번호의 클러스터들이 홀수 번호의 클러스터보다 큰 값을 가진다.

Acknowledgments. 이 논문은 2015년 R&E 연구비 지원에 의하여 연구되었음.

REFERENCES

1. Khachatryan, L.; Vejerano, E.; Lomnicki, S.; Dellinger, B. *Environ. Sci. Technol.* **2011**, *45*, 8559.
2. Dellinger, B.; Pryor, W. A.; Cueto, R.; Squadrito, G. L.; Hegde, V.; Deutsch, W. A. *Chem. Res. Toxicol.* **2001**, *14*, 1371.
3. Maskos, Z.; Khachatryan, L.; Dellinger, B. *Energy & Fuels* **2005**, *19*, 2466.
4. Knaapen, A.; Shi, T.; Borm, P. A.; Schins, R. F. *Mol. Cell. Biochem.* **2002**, *234-235*, 317.
5. Samet, J. M.; Dominici, F.; Curriero, F. C.; Coursac, I.; Zeger, S. L. *New Engl. J. Med.* **2000**, *343*, 1742.
6. Schwartz, J. *Environ. Res.* **1991**, *56*, 204.
7. Dockery, D. W.; Pope, C. A.; Xu, X.; Spengler, J. D.; Ware, J. H.; Fay, M. E.; Ferris, B. G.; Speizer, F. E. *New Engl. J. Med.* **1993**, *329*, 1753.
8. Pope, C. A. *Am. J. Public Health* **1989**, *79*, 623.
9. Pope, C. A. *Arch. Environ. Health* **1991**, *46*, 90.
10. Schwartz, J. *Arch. Environ. Health* **1994**, *49*, 366.
11. Schwartz, J.; Morris, R. *Am. J. Epidemiol.* **1995**, *142*, 23.
12. Cormier, S. A.; Lomnicki, S.; Backes, W.; Dellinger, B. *Environ. Health Persp.* **2006**, *114*, 810.
13. Ghorishi, S. B.; Altwicker, E. R. *Hazard. Waste Hazard. Mater.* **1996**, *13*, 11.
14. Lomnicki, S.; Dellinger, B. *Proceed. Combust. Inst.* **2002**, *29*, 2463.
15. Altwicker, E. R. *J. Hazard. Mater.* **1996**, *47*, 137.
16. Froese, K. L.; Hutzinger, O. *Environ. Sci. Technol.* **1996**, *30*, 998.
17. Lomnicki, S.; Dellinger, B. *J. Phys. Chem. A* **2003**, *107*, 4387.
18. Hrusak, J.; Koch, W.; Schwarz, H. *J. Chem. Phys.* **1994**, *101*, 3898.
19. Deng, K.; Yang, J.; Zhu, Q. *J. Chem. Phys.* **2000**, *113*, 7867.
20. Massobrio, C.; Pouillon, Y. *J. Chem. Phys.* **2003**, *119*, 8305.
21. Pouillon, Y.; Massobrio, C. *Chem. Phys. Lett.* **2002**, *356*, 469.
22. Pouillon, Y.; Massobrio, C. *Appl. Surf. Sci.* **2004**, *226*, 306.
23. Bae, G.-T.; Dellinger, B.; Hall, R. W. *J. Phys. Chem. A* **2011**, *115*, 2087.
24. Bae, G.-T. *Bull. Korean Chem. Soc.* **2016**, *37*, 638.
25. Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Scuseria, G. E.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Scalmani, G.; Barone, V.; Mennucci, B.; Petersson, G. A.; Nakatsuji, H.; Caricato, M.; Li, X.; Hratchian, H. P.; Izmaylov, A. F.; Bloino, J.; Zheng, G.; Sonnenberg, J. L.; Hada, M.; Ehara, M.; Toyota, K.; Fukuda, R.; Hasegawa, J.; Ishida, M.; Nakajima, T.; Honda, Y.; Kitao, O.; Nakai, H.; Vreven, T.; Montgomery Jr., J. A.; Peralta, J. E.; Ogliaro, F.; Bearpark, M. J.; Heyd, J.; Brothers, E. N.; Kudin, K. N.; Staroverov, V. N.; Kobayashi, R.; Normand, J.; Raghavachari, K.; Rendell, A. P.; Burant, J. C.; Iyengar, S. S.; Tomasi, J.; Cossi, M.; Rega, N.; Millam, N. J.; Klene, M.; Knox, J. E.; Cross, J. B.; Bakken, V.; Adamo, C.; Jaramillo, J.; Gomperts, R.; Stratmann, R. E.; Yazyev, O.; Austin, A. J.; Cammi, R.; Pomelli, C.; Ochterski, J. W.; Martin, R. L.; Morokuma, K.; Zakrzewski, V. G.; Voth, G. A.; Salvador, P.; Dannenberg, J. J.; Dapprich, S.; Daniels, A. D.; Farkas, Ö.; Foresman, J. B.; Ortiz, J. V.; Cioslowski, J.; Fox, D. J.; Gaussian, Inc.: Wallingford, CT, USA, 2009.