

HOOO-(H₂O)_n (n=1~5) 클러스터의 구조와 에너지에 대한 이론적 연구

김종민 · 홍성윤 · 김승준*

한남대학교 생명나노과학대학 화학과
(접수 2015. 6. 9; 게재확정 2015. 7. 25)

Theoretical Study for the Structures and Binding Energies of HOOO-(H₂O)_n (n=1~5) Cluster

Jong-Min Kim, Sung-Yoon Hong, and Seung-Joon Kim*

Department of Chemistry, HanNam University, Daejeon 300-791, Korea. *E-mail: sjkim@hun.kr
(Received June 9, 2015; Accepted July 25, 2015)

요 약. HOOO-(H₂O)_n (n=1~5) 클러스터에 대해서 다양한 기저집합과 밀도 범함수 이론(DFT) 및 순 이론(*ab initio*) 방법을 사용하여 가능한 여러 구조를 최적화하고 결합에너지와 조화진동수를 계산하였다. HOOO 단량체의 경우에는 CCSD(T) 이론 수준에서 *trans* 구조가 *cis* 구조보다 열역학적으로 더 안정한 것으로 계산되었다. HOOO-(H₂O)_n 클러스터에 대해서는 B3LYP/aug-cc-pVTZ와 CAM-B3LYP/aug-cc-pVTZ 이론 수준에서 분자 구조를 최적화하고 열역학적으로 가장 안정한 분자구조를 예측하였다. HOOO-H₂O 클러스터의 결합에너지는 MP2//CAM-B3LYP 한 점 에너지 계산에서 영점 진동에너지(ZPVE)와 바탕 집합 중첩에러(BSSE)까지 모두 보정한 후 6.05 kcal/mol로 계산되었으며, n=2-5의 경우에는 물 분자의 수가 증가 할수록 물 분자 1개 당 평균 결합에너지는 증가하여 약 7.2 kcal/mol의 값으로 수렴하였다.

주제어: HOOO(H₂O)_n 클러스터, 밀도 범함수 이론, 수소결합

ABSTRACT. The DFT and *ab initio* calculations have been performed to elucidate hydrogen interaction of HOOO-(H₂O)_n (n=1~5) clusters. The optimized geometries, harmonic vibrational frequencies, and binding energies are predicted at various levels of theory. The *trans* conformer of HOOO monomer is predicted to be thermodynamically more stable than *cis* form at the CCSD(T) level of theory. For HOOO-(H₂O)_n clusters, the geometries are optimized at B3LYP/aug-cc-pVTZ and CAM-B3LYP/aug-cc-pVTZ levels of theory. The binding energy of HOOO-H₂O cluster is predicted to be 6.05 kcal/mol at the MP2//CAM-B3LYP/aug-cc-pVTZ level of theory after zero-point vibrational energy (ZPVE) and basis set superposition error (BSSE) correction. The average binding energy per H₂O is increased according to adding a H₂O moiety in HOOO-(H₂O)_n clusters up to 7.2 kcal/mol for n=5.

Key words: HOOO(H₂O)_n cluster, DFT, H-bond interaction

서 론

HOOO 라디칼은 여러 유기물의 오존화 반응에 대한 중간생성물로 존재하며, 강력한 살균력을 나타내어 생활용 또는 산업용 폐수 정화에 중요한 역할을 할 것으로 기대된다.¹ 또한 대기화학이나 환경화학에서의 여러 산화반응에 대한 중간체로서 대기 중에 존재할 것으로 예상되며, 특히 OH 라디칼의 일시적인 저장소로서 주목 받아왔다.² 그 외에도 항체의 촉매 작용으로 들뜬 상태의 산소(¹O₂)에 의한 물의 산화 반응 등 생물학적 산화반응에서 중요한 중간체로서 작용하는 것으로 알려져 왔다.³

이와 같은 중요성에도 불구하고 HOOO 라디칼의 존재는 비교적 최근에 와서 실험에 의하여 확인되었다. 1998년 Speranza는 HOOO와 HOOOH의 열역학적 특성을 비교하

였으며, FTICR-MS 실험으로 HOOO 라디칼의 생성 엔탈피는 -1±5 kcal/mol일 것으로 보고하였다.⁴ 1999년 Cacace 등은 오존의 수소화 과정으로 생성된 HOOO⁺ 이온을 중성화하여 HOOO 라디칼이 약 10⁻⁶초 정도 존재하는 것을 질량분석기 실험을 통하여 처음으로 확인하였다.⁵ 이 후 2000년 Nelander 등은 Ar 매트릭스에서 FT-IR 실험을 통하여 HOO 라디칼에 산소를 첨가 시킬 때 HOOO 라디칼이 생성되는 것을 확인하였으며, HOOO 라디칼의 진동 주파수를 관찰하였다.⁶ 2005년 Suma 등은 FTMW 실험을 통하여 HOOO 라디칼의 회전상수를 측정하여 HO-OO 결합 길이를 1.688 Å로 발표하였다.⁷ 2006년 Cooper 등은 ice(10 K-100 K) 상태의 H₂O와 O₂ 혼합물에 수소를 첨가하여 HOO와 HOOO 라디칼이 생성되는 것을 IR로 확인하였다.⁸ 2007년 Derro 등은 HOOO 라디칼의 IR action 스펙트럼으로 OH

스트레칭 모드의 진동 주파수를 측정하여 HO-OO 결합 에너지의 상한값을 6.12 kcal/mol로 보고하였으며,⁹ 이듬해에는 6가지의 진동 모드에 대해서 추가로 보고하였다.¹⁰ 2010년 Le Picard 등은 HO-OO 해리에너지와 HOOO 라디칼의 생성엔탈피를 LIF(Laser-Induced Fluorescence) 실험으로 측정하여 HO-OO 해리 에너지를 2.9 ± 0.1 kcal/mol로 보고하였다.¹¹ 2012년 Raston 등은 FT-IR 스펙트럼을 통하여 *trans*-HOOO의 진동 주파수를 보고하였다.¹² 같은 해 McCarthy 등은 FT microwave 스펙트럼 실험을 통하여 *trans*-HOOO의 HO-OO 결합 길이를 1.684 Å으로 보고하였다.¹³

HOOO 라디칼에 대한 이론적 연구는 비교적 일찍부터 시작되어 1984년 Mathisen와 Siegbahn은 이론적으로 HOOO 라디칼의 분자구조 및 열역학적 안정성을 예측하였다.¹⁴ 1995년 Vincent 등은 HOOO 라디칼의 여러 가능한 분자구조와 진동 주파수를 계산하였으며,¹⁵ 1996년 Jungkamp와 Seinfeld는 ROOO (R=H, CH₃, C₂H₅)의 분자구조, 에너지 그리고 진동주파수를 계산하였으며, G2 방법으로 표준생성엔탈피 및 RO-OO 결합에너지 등을 예측하였다.¹⁶ 2001년 Yu 연구진은 HOOO 라디칼이 HO와 O₂로 해리되는 반응에 대한 에너지 장벽을 계산하였으며, *cis*-HOOO이 *trans*-HOOO 보다 더 안정할 것으로 예측하였다.¹⁷ 2003년 Cacace 연구진은 *cis*-HOOO 라디칼의 기하학적 구조(HO-OO 결합길이)가 HOOO⁻와 HOOO⁺ 결합길이의 중간 정도로 예측하였다.¹⁸ 2005년 Fabian 등은 HOOO 라디칼의 가능한 여러 중간체들에 대하여 생성 엔탈피를 계산하여 실험값과 비교하였다.¹⁹ 2007년 Mansergas 등은 *cis*와 *trans*-HOOO 라디칼(HO₄ 라디칼 포함)의 HO-OO 결합길이와 결합 에너지를 매우 높은 수준의 이론으로 계산하였으며,²⁰ 2008년 Varner 등은 *trans*-HOOO 라디칼의 HO-OO 결합거리를 CCSD(T) 이론 수준에서 계산하여 1.58–1.62 Å으로 제안하였다.²¹ 2009년에 Denis와 Ornellas는 HOOO 라디칼의 생성 엔탈피를 CCSD(T) 이론 수준에서 약 5.5 kcal/mol로 예측하였으며, 실험값(3.07 kcal/mol)과의 오차를 많이 줄일 수 있었다.²² 같은 해 Varner 등은 *trans*-HOOO 라디칼의 HO-OO 해리 에너지를 CCSD(T) 이론 수준에서 약 2.5 kcal/mol로 예측하였으며,²³ 2010년 Anglada 등은 CASSCF 등의 이론 방법으로 *trans*-HOOO 라디칼의 HO-OO 결합거리는 1.674 Å으로 그리고 HO-OO 해리 에너지는 3.0 kcal/mol 예측하였다.²⁴ 2011년 Varandas는 *trans*-HOOO 라디칼이 *cis* 보다 0.51 kcal/mol 정도 더 안정하다고 이론 계산으로 예측하였으며,²⁵ *trans*-HOOO 라디칼의 HO-OO 해리 에너지를 2.4 kcal/mol로 계산하였다.²⁶ 같은 해 Beames 등은 EOMIP-CCSD 이론 수준에서 *trans*-HOOO 라디칼이 *cis*보다 ~ 70 cm⁻¹ (0.2 kcal/mol) 더 안정하며 *cis*와 *trans* 사이에 ~ 340 cm⁻¹ 정도의 에너지 장벽이 있을 것으로 예측하였다.²⁷ 2012년 Varandas는 *trans*-

HOOO 라디칼이 *cis* 보다 0.15 kcal/mol 정도 안정하다고 수정하였으며, *trans*-HOOO 라디칼의 HO-OO 해리 에너지를 2.8 ± 0.1 kcal/mol로 수정하였다.²⁸ 2013년 Liang 등은 CCSDT(Q)/CBS 이론 수준에서 *trans*-HOOO 라디칼의 HO-OO 결합거리를 1.6494 Å으로 계산하였다.²⁹ 같은 해 Hoy 등은 2-electron RDM(reduced density matrix) 방법으로 HO-OO 결합거리를 1.6187 Å으로 계산하고, *trans*가 *cis* 보다 1.71 kcal/mol 정도 더 안정할 것으로 예측하였다.³⁰

한편 HOOO 라디칼은 주변 용매에 의하여 안정화될 것으로 예측되는데, 1999년 Aloisio와 Francisco는 HOOO-H₂O complex의 결합에너지(6.5 kcal/mol) 계산을 통하여 lifetime 이 20-500배 정도 길어질 것으로 보고하였다.³¹ 2006년 Chalmet과 Ruiz-López는 HOOO-H₂O와 HOOO-(H₂O)₅ 라디칼의 구조와 결합에너지를 계산하여 HOOO 라디칼의 안정성을 조사하였다.³² 2013년 Cannon 등은 HOOO-H₂SO₄의 결합에너지를 계산하여 HOOO 라디칼이 H₂SO₄에 의해 약 10.0 kcal/mol 정도 안정해 질 것으로 예측하였다.³³ 최근 2013년 Liang 등은 HO₃-(O₂)_n 라디칼을 IR 실험을 통해 n=1~4 까지 산소분자의 증가에 따른 결합에너지와 IR 스펙트럼의 변화를 관찰하였으며, 이론적으로 구조와 HO₃-O₂ 결합 에너지를 계산하였다.³⁴ 같은 해 Anglada 등은 O₃-(H₂O)_n 클러스터의 구조적 특징과 결합에너지를 이론적으로 계산하여 대기 속의 농도를 예측하였다.³⁵

본 연구에서는 HOOO-(H₂O)_n (n=1-5) 클러스터의 모든 가능한 구조를 다양한 이론 수준에서 최적화하여, 열역학적으로 가장 안정한 구조를 예측하고 결합에너지를 계산하였다. 특히 B3LYP 방법의 약점인 약한 결합을 갖는 클러스터들에 대한 long range interaction을 보완하여 개발된 CAM-B3LYP 방법과 순 이론적 방법 가운데 MP2 및 CCSD(T) 방법을 사용하여 보다 정확한 구조적 특징과 결합에너지를 확인하였다. 또한 조화 진동주파수를 계산하여 영점 진동 에너지(zero-point vibrational energy, ZPVE) 보정을 하였으며, 최적화된 분자구조가 안정한 최저 에너지(true minimum) 갖는지를 판단하고 IR 스펙트럼을 예측하였다.

계산 방법

본 논문에서 사용된 기본적인 계산방법은 밀도 범함수 이론(density functional theory, DFT) 가운데 일반적으로 가장 보편적인 B3LYP 방법과 순 이론적 방법 가운데 MP2 및 CCSD(T) 방법을 사용하였다. B3LYP³⁶는 Becke, Lee, Yang 그리고 Parr 네 사람이 만든 함수들을 조합함으로써 교환 상관관계(exchange correlation)를 첨가한 함수이다. 또한 long range interaction과 같은 약한 결합의 상호작용을 기술하는데 문제가 되어 왔던 DFT 방법을 개선한 CAM-B3LYP 방법을 이

용하여 결과를 비교하였다.³⁷ 바탕 집합(basis set)으로는 DZ, TZ에 근거하여 확장된 개념의 Dunning의 표준 바탕 집합으로 correlated calculation을 위해 설계된 cc-pVDZ와 cc-pVTZ를 기본적으로 사용하였으며, 단량체의 경우 aug-cc-pVDZ와 aug-cc-pVTZ를 사용하여 결과를 비교해 보았다.³⁸

분자구조는 단량체의 경우 MP2와 CCSD(T) 이론 수준에서 최적화하였으며, 클러스터의 경우에는 모든 가능한 구조에 대하여 B3LYP와 CAM-B3LYP 이론 수준에서 최적화하였다. 결합에너지는 전자 상관관계 효과를 보다 신중하게 고려하기 위하여 MP2 이론수준에서 한 점(single point) 에너지를 계산하였다. 또한 진동 주파수(vibrational frequency)를 계산하여 영점 진동에너지 보정을 하였으며, 최적화된 분자구조가 안정한 최저 에너지(true minimum) 갖는지를 판단하고 IR 스펙트럼을 예측하였다. MP2 결합 에너지는 바탕집합 중첩에러(BSSE)를 Boys와 Bernardi 방법으로 보정하였으며, BSSE는 종종 과대평가되는 것으로 알려져 있으므로 본 연구에선 50%만 보정하는 것으로 계산하였다.³⁹ 결합 에너지는 HOOO-(H₂O)_n의 절대 에너지와 HO₃ 및 n개의 H₂O 절대 에너지의 차, $\Delta E = E_{\text{HOOO}} - (E_{\text{H}_2\text{O}})_n$ 로 계산하였다. 지금까지 언급한 모든 계산들은 Gaussian09⁴⁰ 프로그램을 사용하였으며, Linux 시스템 하에서 Beowulf PC 클러스터들을 사용하여 계산하였다.

결과 및 고찰

분자 구조

HOOO CAM-B3LYP/aug-cc-pVTZ와 CCSD/aug-cc-pVTZ 이론수준에서 최적화된 *cis*-와 *trans*-HOOO 라디칼의 구조를 Fig. 1에 나타내었으며, 다른 이론 수준에서 계산된 HO-OO 결합길이는 Table 1에 나열하였다. HOOO 라디칼의 경우 에너지 차이는 비록 작지만 CCSD(T) 이론 수준에서

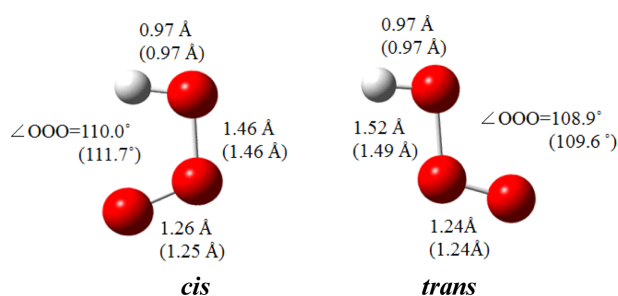


Figure 1. Optimized structures of HOOO radical at the CCSD/aug-cc-pVTZ level of theory and the CAM-B3LYP/aug-cc-pVTZ level of theory in parentheses.

trans-HOOO 라디칼이 *cis* 형태보다 더 안정한 것으로 확인되었으며, 분자 구조를 정확히 예측하기 위해서는 매우 높은 수준의 이론이 요구된다고 알려져 있다.^{28,29} 본 연구에서 *trans*-HOOO 라디칼의 경우 CAM-B3LYP와 CCSD의 HO-OO 결합길이는 각각 1.49와 1.52 Å으로 계산되어, 실험값¹³인 1.684 Å이나 최근의 이론 계산값²⁹인 1.62 Å 보다는 다소 작게 계산되었으나, OH(0.97 Å)와 OO 결합 길이(1.24 Å) 및 OOO 결합각(108.9°)에 대한 계산결과는 실험값 및 이전 이론값과 비교적 잘 일치하였다. HOOO-(H₂O)_n 클러스터에 대한 계산은 컴퓨터 용량과 long range interaction을 고려하여 CAM-B3LYP 이론 수준에서 분자 구조를 최적화하였다.

HOOO-H₂O의 CAM-B3LYP/aug-cc-pVTZ 이론 수준에서 여러 최적화된 구조 가운데 가장 안정한 3가지 구조에 대하여 그 구조를 Fig. 2에 나타내었으며 그 외의 구조는 Fig. S1에 나타내었다. 가장 안정한 **1a** 구조는 *cis*-HOOO에 물 분자 하나가 결합되어 6각형 고리(ring) 구조로 수소결합을 하고 있으며 각각의 수소결합 길이는 1.74 Å과 2.37 Å으로 나타났다. 이와 같이 단량체에서는 *trans* 형태가 안정하지만 하나의 물 분자와 클러스터를 형성하기에는 *cis*

Table 1. Absolute energies (E, in hartree) and relative energies (ΔE , in kcal/mol), HO-OO bonding distance(R) of HOOO monomer. ΔE in *trans*-HOOO is relative to *cis*-HOOO and values in parentheses (ΔE_0) include zero-point vibrational energy (ZPVE) correction.

		B3LYP	CAM-B3LYP	MP2	CCSD		CCSD(T)//CCSD		Previous study	
		aug-cc-pVTZ	aug-cc-pVTZ	aug-cc-pVTZ	aug-cc-pVDZ	aug-cc-pVTZ	aug-cc-pVDZ	aug-cc-pVTZ	Theo.	Exp.
H ₂ O	E	-76.466197	-76.438067	-76.328992	-76.268633	-76.3336698	-76.2738967	-76.3423137		
<i>cis</i> -HOOO	E	-226.158102	-226.085810	-225.740802	-225.578278	-225.756159	-225.602133	-225.789962		
	R	1.507	1.458	1.434	1.486	1.461			1.53 ^a , 1.57 ^b 1.57 ^c	
<i>trans</i> -HOOO	E	-226.158312	-226.085060	-225.739973	-225.577607	-225.754665	-225.603013	-225.789964	-0.14 ^a , -0.2 ^b -1.7-1.8 ^c	
	$\Delta E(\Delta E_0)$	-0.13(-0.21)	0.47(0.34)	0.52(0.62)	0.42(0.02)	0.94(1.46)	-0.55	-0.001		
	R	1.546	1.489	1.546	1.543	1.520			1.585 ^a , 1.62 ^b 1.619 ^c , 1.649 ^d	1.684 ^e 1.688 ^f

Previous theory: ^aCCSD(T)-C0/CBS in Ref. 25, ^bEOMIP-CCSD in Ref. 27, ^c2-RDM(M) in Ref. 29, ^dCCSDT(Q)/CBS in Ref. 28. Exp: ^eRef. 7, ^fRef. 23

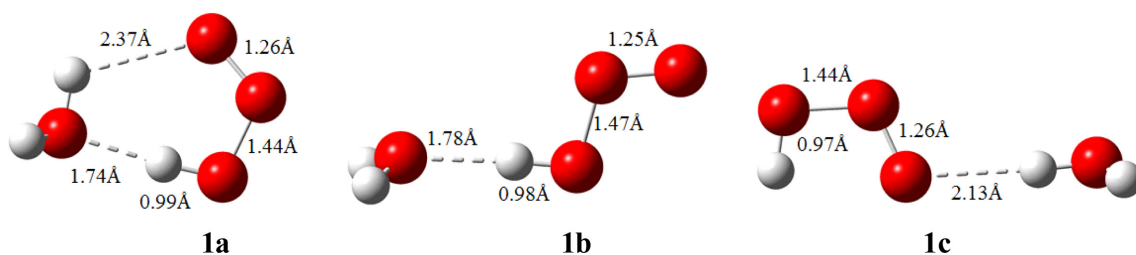


Figure 2. Optimized structures of HOOO-H₂O at the CAM-B3LYP/aug-cc-pVTZ level of theory.

형태(1a)가 더 유리하며, 이는 HOOO가 수소 주게(H-donor)로 작용하면서 동시에 말단 산소는 비록 약하지만 수소 받게(H-acceptor)로 작용하여 이중의 수소 결합을 형성하기 때문인 것으로 이해된다. HOOO가 수소 주게 역할을 할 때 수소결합이 더 강하며 OH 결합길이(0.99 Å)는 단량체에서 보다 0.02 Å 정도 길어지며 연결된 OO 결합길이(1.44 Å)는 0.02 Å 정도 감소하는 것으로 나타났다. 반면 약한 수소결합을 하는 OO 결합길이(1.26 Å)는 상대적으로 영향을 덜 받는 것으로 계산되었다. 다음 안정한 구조로서 1b는 *trans*-HOOO의 수소와 물 분자의 산소 사이에 하나의 수소결합을 하고 있으며 그 결합 길이는 1.78 Å으로 나타났다. HOOO가 수소 주게 역할을 하는 OH 결합길이(0.98 Å)는 역시 단량체에서 보다 약간 길어지며 연결된 OO 결합길이(1.47 Å) 역시 약간 감소하는 것으로 나타났다. 한편 1c는 *cis*-HOOO의 산소와 물 분자의 수소 사이에 수소결합을 하고 있으며 그 결합 길이는 2.13 Å으로 비교적 크게 계산되어 그 결합 에너지는 상대적으로 낮을 것으로 예상된다. 이 경우 수소결합에 연결된 OO 결합 길이(1.26 Å)는 상대적으로 약간 길어지지만 그 변화는 크지 않으며, 안 쪽 OO 결합 길이(1.44 Å)는 약간 길어지는 것으로 예측되었다. 말단 OH 결합길이는 수소결합에 거의 영향을 받지 않는 것으로 예측된다.

HOOO-(H₂O)₂의 최적화된 구조 가운데 가장 안정한 3가지 구조를 Fig. 3에 나타내었으며, 그 외의 구조는 Fig. S2에 나타내었다. 가장 안정한 2a 구조는 *cis*-HOOO 라디

칼이 2개의 물과 3개의 수소결합을 하고 있으며 각각의 수소결합 길이는 1.65, 1.77, 2.00 Å으로 계산되었다. HOOO의 수소는 물 분자에 수소 주게 역할을 하며, 산소는 또 다른 물 분자로부터 수소 받게 역할을 하는데 수소 주게 역할을 할 때의 수소결합(1.65 Å)이 가장 강하며 물 분자 사이의 수소결합(1.77 Å)은 중간 정도의 크기를 나타내었다. 수소결합에 관여하는 HOOO의 OO(1.27 Å)와 OH 결합길이(1.00 Å)는 약간 길어지며 안 쪽 OO 결합길이(1.44 Å)는 약간 감소하는 것으로 나타났다. 2b 구조 또한 2a 구조와 유사하게 *cis*-HOOO 라디칼에 2개의 물 분자와 수소결합을 하고 있으며 각각의 수소결합 길이는 1.66, 1.79, 2.01 Å으로 계산되어 2a 구조 보다는 약간 약한 수소결합을 하는 것으로 예측된다. 수소결합에 의한 HOOO 라디칼의 구조변화는 2a와 유사한 경향성을 나타내었다. 2c는 *trans*-HOOO의 수소 주게 역할을 하는 수소와 인접한 산소가 수소 받게 역할을 함으로서 2개의 물 분자와 수소결합을 하고 있으며 각각의 수소결합 길이는 1.72, 1.85, 2.09 Å으로 더욱 길어져 2a 또는 2b 보다 약한 수소결합을 할 것으로 예측된다.

HOOO-(H₂O)₃의 최적화된 구조 가운데 가장 안정한 3가지 구조를 Fig. 4에 나타내었으며 그 외의 구조는 Fig. S3에 나타내었다. 가장 안정한 3a 구조는 *trans*-HOOO에 세 개의 물 분자가 결합되어 4각형 고리(ring)구조로 수소결합을 하고 있으며 각각의 수소결합 길이는 1.62, 1.71, 1.75, 그리고 1.94 Å으로 계산되었다. 그 외에 HOOO의 말단 산소가 수소 받게 역할을 하는 약한 수소결합(2.59 Å)을 함으로

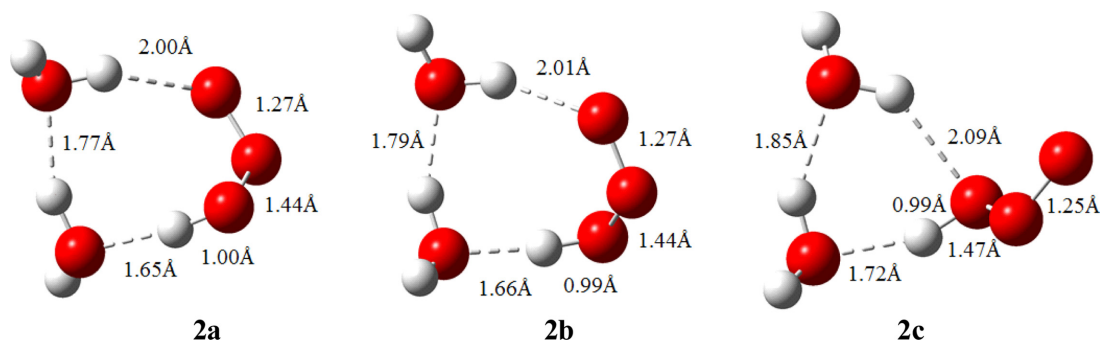


Figure 3. Optimized structures of HOOO-(H₂O)₂ at the CAM-B3LYP/aug-cc-pVTZ level of theory.

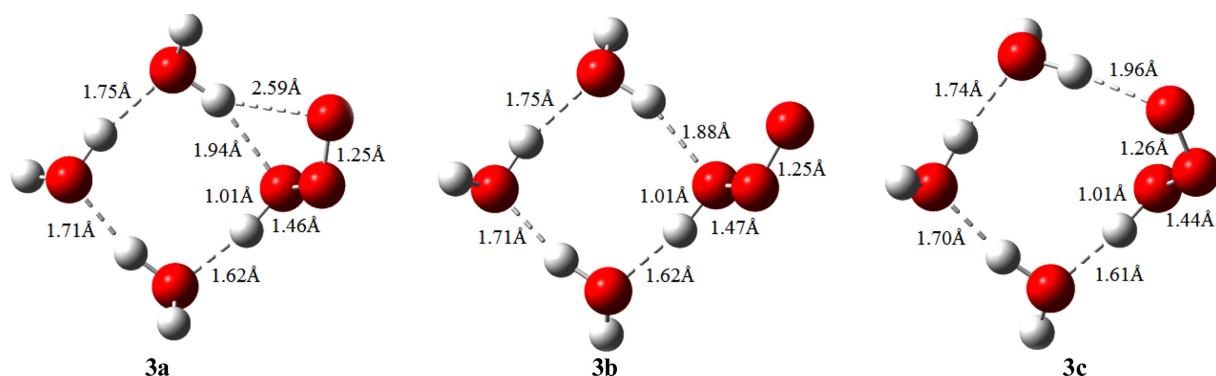


Figure 4. Optimized structures of HOOO-(H₂O)₃ at the CAM-B3LYP/aug-cc-pVTZ level of theory.

상대적으로 강한 결합에너지를 나타내는 것으로 나타났다. 수소 결합 길이로 볼 때 HOOO가 수소 주개 역할을 할 때의 수소결합(1.62 Å)이 가장 강하며, 물 분자 사이의 수소결합은 중간 정도의 크기를 그리고 수소 받게로 작용하는 수소결합이 가장 약한 것으로 나타났다. 또한 수소결합에 관여하는 HOOO의 OH 결합길이(1.01 Å)는 약간 길어지며 안쪽 OO 결합길이(1.46 Å)는 약간 감소하는 것으로 나타났다. 다음으로 안정한 **3b** 구조는 **3a**와 유사한 구조적 특징을 나타내지만 HOOO의 말단 산소가 수소 받게 역할을 하는 점이 다르며, 수소 결합 길이는 1.61, 1.70, 1.74, 그리고 1.96 Å으로 계산되어 결합에너지는 크게 다르지 않을 것으로 예측된다. **3c** 구조 역시 **3a**와 유사한 구조적 특징을 나타내며 수소 결합 길이는 1.62, 1.71, 1.75, 그리고 1.88 Å으로 계산되었다. 다만 HOOO의 말단 산소가 수소결합에 관여하지 않으므로 **3a** 보다는 상대적으로 약한 결합에너지를 나타낼 것으로 예측된다.

HOOO-(H₂O)₄의 최적화된 구조 가운데 가장 안정한 3가지 구조를 Fig. 5에 나타내었으며 그 외 구조는 Fig. S4에 나타내었다. 가장 안정한 **4a** 구조는 *trans*-HOOO에 물 분자 네 개가 결합되어 5각형 고리(ring) 구조로 수소결합을 하고 있으며 각각의 수소결합 길이는 1.58, 1.66, 1.70, 1.72, 그

리고 1.87 Å으로 계산되었다. HOOO의 말단 산소가 수소 받게 역할을 하는 약한 수소결합을 나타내며, 수소결합에 관여하는 HOOO의 OH 결합길이(1.01 Å)가 약간 길어지며 안쪽 OO 결합길이(1.46 Å)는 약간 감소하는 것 등의 구조적 특징이 **3a**와 매우 유사하게 나타났다. **4b** 구조는 **4a**와 유사한 구조적 특징을 나타내지만 HOOO의 말단 산소가 수소 받게 역할을 하며, 수소 결합 길이는 1.61, 1.68, 1.72, 1.75, 그리고 1.88 Å으로 계산되어 결합에너지는 크게 다르지 않을 것으로 예측된다. **4c** 구조 역시 **4a**와 유사한 구조적 특징을 나타내지만 HOOO가 *cis* 형태이며 수소 주개 역할을 하는 수소와 인접한 산소가 수소 받게 역할을 한다. 수소 결합 길이는 1.57, 1.67, 1.70, 1.73, 그리고 1.82 Å으로 계산되었다.

HOOO-(H₂O)₅ 최적화된 구조 가운데 가장 안정한 3가지 구조에 대하여 그 구조를 Fig. 6에 나타내었으며 그 외 구조는 Fig. S5에 나타내었다. 계산된 가장 안정한 구조인 **5a**는 *trans*-HOOO 라디칼의 수소와 인접한 산소가 (H₂O)₅ 클러스터와 수소결합(1.56 Å, 1.82 Å)을 하고 있으며 (H₂O)₆ 클러스터의 책(book) 구조와 유사한 구조를 나타내었다. **5b**는 *cis*-HOOO 라디칼의 수소와 인접한 산소가 (H₂O)₅ 클러스터와 수소결합(1.56 Å, 1.84 Å)을 하고 있으며 말단

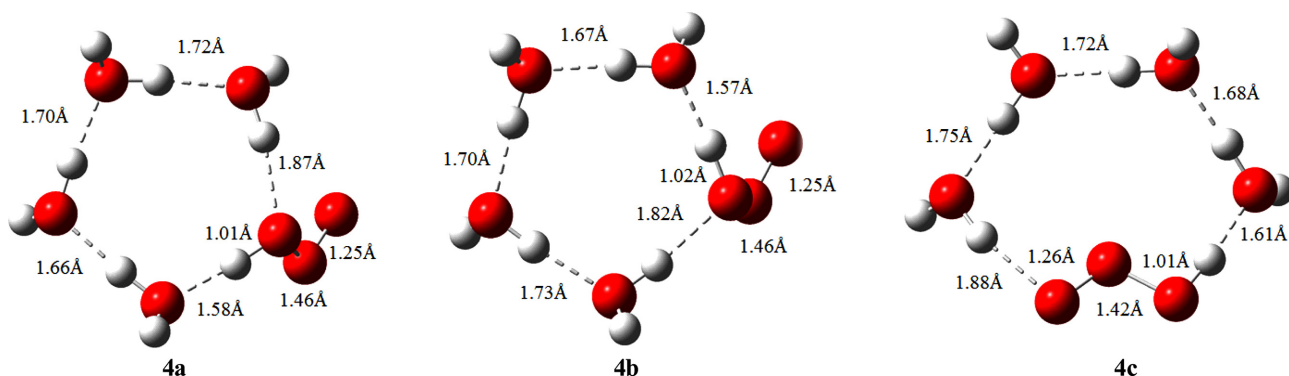


Figure 5. Optimized structures of HOOO-(H₂O)₄ at the CAM-B3LYP/aug-cc-pVTZ level of theory.

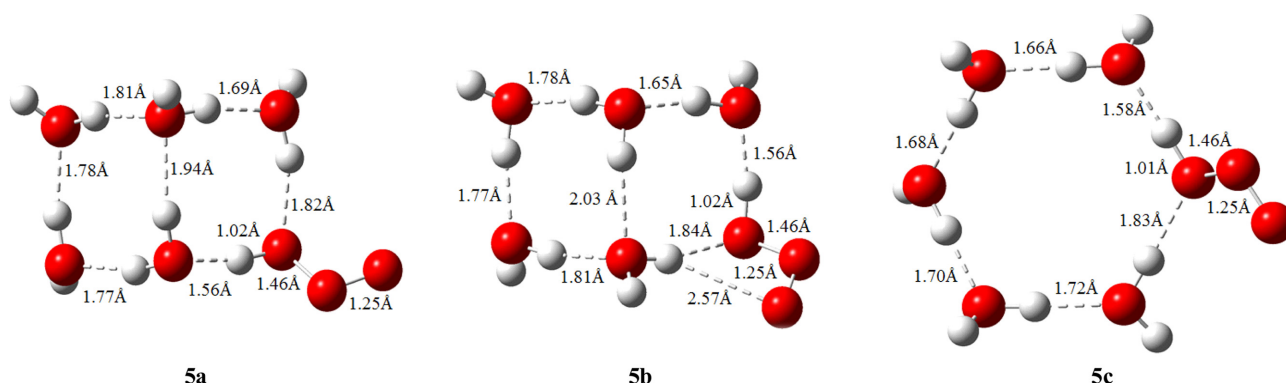


Figure 6. Optimized structures of HOOO-(H₂O)₅ at the CAM-B3LYP/aug-cc-pVTZ level of theory.

산소는 상대적으로 약한 수소결합(2.57 Å)을 하고 있는 것으로 예측할 수 있다. 5c는 *trans*-HOOO 라디칼의 수소와 인접한 산소가 (H₂O)₅ 클러스터와 수소결합(1.58 Å, 1.83 Å)을 하고 있는 것은 5a와 유사하나 *trans*-HOOO와 물 분자들이 육각 고리(ring)구조를 나타내어 4a와 유사한 구조적 특징을 보여 주었다. 다만 5a와 5b에 비해 수소결합의 수가 적어 상대적으로 덜 안정한 구조로 계산되었다.

결합에너지

Table 1에는 *cis*-, *trans*-HOOO 단량체에 대하여 B3LYP, CAM-B3LYP, MP2, 그리고 CCSD 이론 방법을 사용하여 최적화된 구조에 대한 HO-OO 결합길이, 절대에너지(E),

그리고 *cis*와 *trans* 사이의 상대에너지(ΔE)를 나타내었으며 이전 이론 결과 및 실험 결과와 비교하였다. HOOO 단량체의 경우CAM-B3LYP, MP2, 그리고 CCSD 이론 수준에서는 *cis* 구조가 더 안정한 것으로 계산되었으나, CCSD(T) 이론 수준에서는 *trans* 구조가 더 안정한 것으로 계산되었으며, 이와 같은 계산결과는 이전 이론 및 실험 연구 결과와 일치하는 것으로 나타났다.^{25,27-29}

HOOO-(H₂O)_n (n=1-5) 클러스터에 대하여 aug-cc-pVDZ와 aug-cc-pVTZ의 바탕 집합(basis set)과 B3LYP와 CAM-B3LYP 이론 방법을 사용하여 최적화된 구조의 결합에너지(ΔE)와 영점 진동 에너지를 보정한 결합에너지(ΔE₀)를 Table 2에 나타내었다. 결합에너지는 아래의 식과 같이 중합체의 절

Table 2. The absolute energy (E, in hartree) of HOOO and H₂O monomers and binding energies (ΔE, in kcal/mol) of HOOO-(H₂O)_n (n=1~5) at various levels of theory. ΔE₀ is relative energy including zero-point vibrational energy (ZPVE) correction. ΔE_B is relative energy including 50%-BSSE correction

		B3LYP		CAM-B3LYP				MP2//CAM-B3LYP			
		aug-cc-pVDZ		aug-cc-pVTZ		aug-cc-pVDZ		aug-cc-pVTZ		aug-cc-pVDZ	
		ΔE(ΔE ₀)	ΔE(ΔE ₀)	ΔE(ΔE ₀)	ΔE _B	ΔE(ΔE ₀)	ΔE _B	ΔE(ΔE ₀) ^a	ΔE _B	ΔE(ΔE ₀) ^a	ΔE _B
n=1	1a	-6.88(-4.86)	-6.64(-4.58)	-8.24(-6.74)	-6.52	-7.96(-5.84)	-5.77	-8.47(-6.97)	-6.20	-8.58(-6.46)	-6.05
	1b	-6.75(-4.96)	-6.53(-4.71)	-8.09(-6.25)	-6.06	-7.82(-5.93)	-5.88	-7.37(-5.53)	-4.88	-6.70(-3.84)	-4.49
	1c	-1.37(-0.32)	-1.32(-0.20)	-2.05(-0.87)	-0.78	-2.42(-0.74)	-0.71	-2.89(-1.70)	-1.36	-2.98(-1.78)	-1.55
n=2	2a	-15.55(-10.92)	-15.09(-10.40)	-18.77(-13.97)	-13.48	-18.62(-13.33)	-13.20	-19.44(-14.64)	-14.18	-19.23(-14.41)	-14.47
	2b	-14.98(-10.56)	-14.54(-10.02)	-18.19(-13.65)	-13.14	-17.59(-12.97)	-12.84	-18.85(-14.31)	-13.90	-18.68(-14.07)	-14.15
	2c	-14.02(-9.80)	-13.50(-9.19)	-16.52(-12.18)	-11.70	-15.90(-11.50)	-11.39	-16.14(-11.80)	-11.55	-15.62(-11.23)	-11.40
n=3	3a	-25.61(-18.63)	-24.78(-17.73)	-30.05(-22.89)	-22.16	-29.01(-21.81)	-21.94	-30.38(-23.22)	-21.84	-29.95(-22.74)	-22.31
	3b	-25.90(-19.65)	-25.94(-18.67)	-30.91(-23.66)	-22.95	-29.40(-22.56)	-22.04	-29.61(-22.36)	-19.69	-30.70(-23.39)	-22.03
	3c	-25.10(-24.37)	-24.27(-17.32)	-29.57(-22.60)	-21.86	-28.54(-21.51)	-21.30	-29.86(-22.89)	-21.53	-29.48(-22.45)	-22.04
n=4	4a	-36.31(-26.95)	-35.15(-25.68)	-41.89(-32.32)	-31.37	-40.48(-30.90)	-30.65	-40.97(-31.40)	-27.87	-45.15(-30.57)	-28.77
	4b	-35.14(-25.98)	-34.07(-24.76)	-40.14(-30.88)	-29.94	-38.87(-29.51)	-29.26	-38.75(-29.48)	-27.30	-38.34(-28.98)	-28.16
	4c	-32.81(-23.61)	-31.67(-22.42)	-39.14(-29.62)	-28.67	-37.74(-28.25)	-28.01	-38.36(-28.84)	-25.45	-37.96(-28.47)	-26.75
n=5	5a	-42.80(-31.18)	-41.04(-29.44)	-50.31(-37.50)	-36.07	-48.22(-35.44)	-35.10	-51.07(-38.26)	-34.82	-50.14(-37.37)	-35.91
	5b	-44.01(-31.88)	-42.34(-30.19)	-50.39(-38.24)	-36.97	-48.56(-36.35)	-36.04	-49.25(-37.10)	-33.91	-48.36(-36.15)	-34.82
	5c	-43.85(-32.06)	-42.23(-30.30)	-50.95(-38.73)	-37.47	-49.04(-36.82)	-36.51	-49.80(-37.58)	-33.09	-48.58(-36.36)	-34.09

^aZPVE corrections at the MP2//CAM-B3LYP level of theory are used the CAM-B3LYP results.

대에너지와 클러스터를 구성하는 단량체의 절대 에너지 합의 차로 계산하였다.

$$\Delta E = E\{\text{HOOO}-(\text{H}_2\text{O})_n\} - \{E(\text{HOOO}) + n \times E(\text{H}_2\text{O})\}$$

보다 정확한 결합에너지를 예측하고자 CAM-B3LYP 이론 수준에서 최적화된 분자구조에 대해 MP2 이론 수준에서 한 점(single point)에너지를 계산하였으며, 바탕집합 중첩 에러(BSSE)를 50%까지 보정하여 ΔE_B 로 나타내었다. 일반적으로 수소결합과 같은 약한 결합을 갖는 클러스터에서 B3LYP 계산은 정확성이 떨어지는 문제가 있어서 이를 보완한 CAM-B3LYP 계산 결과를 MP2 계산 결과와 비교해 보았다. 각각의 클러스터에 대해서 가장 안정한 3개의 구조에 대한 결합에너지만 나타내었으며, 나머지는 Table S1에 나열하였다.

HOOO-H₂O의 경우 가장 안정한 **1a**의 결합에너지는 aug-cc-pVTZ 바탕집합과 CAM-B3LYP의 이론 수준에서 ZPVE와 50%-BSSE를 보정한 후에 5.77 kcal/mol로 계산되었으며, 같은 바탕집합의 MP2/CAM-B3LYP 이론 수준에서 6.05 kcal/mol로 계산되어 결합에너지의 세기가 0.28 kcal/mol 정도 증가하였다. 비슷한 이론 수준(MP2/cc-pVTZ)에서 H₂O₂-H₂O(5.06 kcal/mol) 보다는 강하며 H₂O₃-H₂O(6.44 kcal/mol) 보다는 약한 결합에너지를 나타내었는데, 이는 HOOO의 경우 H₂O₃ 보다 수소가 하나 부족해서 그 만큼 수소결합이 약하기 때문인 것으로 해석할 수 있겠다.⁴¹ HOOO-(H₂O)₂의 경우 가장 안정한 **2a**의 결합에너지는 계산된 가장 높은 이론 수준에서 ZPVE와 50%-BSSE를 보정한 후에 14.47 kcal/mol로 계산되어 2개의 물 분자 수로 나누어 물 분자 1개 당 평균 결합에너지는 7.24 kcal/mol로서 **1a** 보다 약 1.2 kcal/mol 정도 강한 결합에너지를 나타내었다. 이와 같은 경향성은 n=3(**3a**)일 경우에도 계속되어 물 분자 1개 당 평균 결합 에너지는 7.44 kcal/mol로 물 분자의 수가 증가 할수록 물 분자 1개 당 평균 결합에너지는 증가하는 것으로 나타났는데 n=4(**4a**)와 5(**5a**)의 경우에는 7.19와

7.18 kcal/mol로 다시 감소하며 약 7.2 kcal/mol의 일정한 값으로 수렴하는 것으로 나타났다.

조화진동수

여러 이론 수준에서 최적화된 HOOO 라디칼의 *cis*, *trans* 단량체들에 대한 조화 진동수를 Table 3에 나타내었으며, 이전 이론 계산 및 실험 결과와 비교하였다. CCSD/aug-cc-pVTZ 이론 수준에서 *cis*-HOOO 라디칼의 IR 스펙트럼은 OH 신축 모드(stretching mode)가 3732 cm⁻¹에서 관찰될 것으로 예측되며, 1451 cm⁻¹에서 바깥쪽 OO 신축 모드, 1234 cm⁻¹에서 HOO 벤딩 모드(bending mode), 916 cm⁻¹에서 OOO 벤딩 모드, 555 cm⁻¹에서 가운데 OO 신축 모드, 그리고 205 cm⁻¹에서 HOOO 뒤틀림 모드(torsional mode)가 관찰될 것으로 계산되었다. OH 신축 모드의 경우 다양한 이론적 수준에서 계산된 값과 잘 일치하며,^{19,25} 실험값과 비교하였을 때 338 cm⁻¹ 정도 크게 계산되었는데 이는 실험값이 비 조화(anharmonic) 진동수임을 감안한다면 비교적 잘 일치한다고 할 수 있겠다.⁶ HOO 벤딩 모드(1234 cm⁻¹)는 실험값(1223 cm⁻¹)과 비교하였을 때 오차가 10 cm⁻¹ 이내로 잘 일치하고 있으며 다양한 이론적 수준으로 계산된 값(1222–1227 cm⁻¹)과도 잘 일치하였다. *Trans*-HOOO 라디칼의 경우 OH 신축 모드는 3784 cm⁻¹ 근처에서 관찰될 것으로 예측되며, 1501 cm⁻¹에서 바깥쪽 OO 신축 모드, 1307 cm⁻¹에서 HOO 벤딩 모드, 1229 cm⁻¹에서 OOO 벤딩 모드, 547 cm⁻¹에서 가운데 OO 신축 모드, 그리고 94 cm⁻¹에서 HOOO 뒤틀림 모드가 관찰될 것으로 예측되었다. OH 신축 모드의 경우 실험값(3528 cm⁻¹)과 비교하였을 때 256 cm⁻¹ 정도 크게 계산되었는데 비 조화 진동을 감안한다면 매우 잘 일치하며, HOO와 OOO 벤딩 모드 그리고 가운데 OO 신축 모드에 대한 계산값은 실험값과 비교하였을 때 비 조화 진동을 감안하더라도 상당히 크게 계산되었는데 이는 OO-OH 결합길이의 오차에서 기인하며, 정확한 계산을 위해서는 높은 이론 수준[CCSD(T)/CBS 등]의 계산이 필요하겠다.

Table 3. The harmonic vibrational frequencies (cm⁻¹) of *cis*-, *trans*-HOOO radicals at the various level of theory

	<i>cis</i> -HOOO					<i>trans</i> -HOOO								
	B3LYP		CCSD		Exp. ^a	Prev. theory		B3LYP		CCSD		Exp. ^b	Prev. theory	
	aug-cc-pVTZ	MP2	aug-cc-pVDZ	aug-cc-pVTZ		CCSD(T) ^c	MRCI ^d	aug-cc-pVTZ	MP2	aug-cc-pVDZ	aug-cc-pVTZ		CCSD(T) ^c	MRCI ^d
OH stretch	3671	3656	3702	3732	3361	3680	3722	3727	3716	3750	3784	3528	3737	3722
OO stretch(T) [*]	1400	1649	1427	1451		1406	1356	1373	1431	1359	1501		1377	1455
HOO bend	1223	1456	1209	1234	1223	1227	1222	1231	1165	1237	1307	998	1235	1056
OOO bend	716	1695	851	916	566	727	596	665	582	708	1229	482	674	476
OO stretch(C) [*]	460	599	535	555		470	282	463	284	488	547	244	467	180
HO ₃ torsions	220	270	190	205		224	239	176	52	93	94	122	178	120

^aRef. 6; (FT-IR spectrometer). ^bRef. 10; (Infrared action spectroscopy). ^cRef. 19; CCSD(T)-CBS(W1U). ^dRef. 25; MRCI-C6/VTZ. *T: Terminal, C: Central

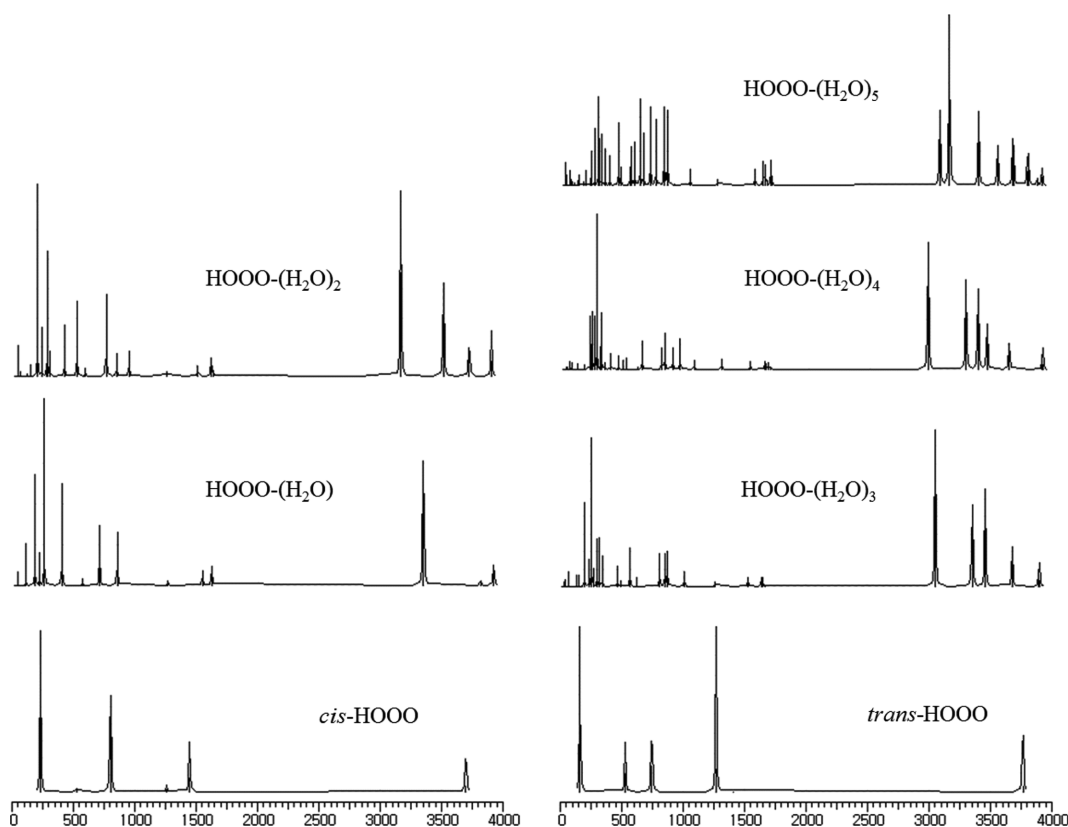


Figure 7. Predicted IR spectra for *cis*-, *trans*-HOOO monomers and HOOO-(H₂O)_n (n=1~5) clusters at the CAM-B3LYP/aug-cc-pVTZ level of theory.

HOOO-(H₂O)_n (n=1-5) 클러스터에 가운데 가장 안정한 클러스터에 대한 IR 스펙트럼을 CAM-B3LYP/aug-cc-pVTZ 이론 수준에서 계산하여 Fig. 7에 나타내었다. HOOO-(H₂O)_n (n=1,2) 클러스터의 경우에는 *cis*-HOOO 단량체에 물 분자가 수소 결합되어 클러스터를 이루고 있으며, n=3-5인 경우에는 *trans*-HOOO에 물 분자가 결합되어 있는 것이 가장 안정한 구조이므로 각각의 단량체에 대한 IR 스펙트럼을 밑에 표시하고 그 위에 클러스터에 대한 스펙트럼을 도시하였다. HOOO-H₂O(n=1)의 경우 HOOO의 O-H 신축 방식 피크가 단량체 보다 359 cm⁻¹ 정도 그리고 n=2 일 때는 537 cm⁻¹ 정도의 적색 이동(red shift)이 나타나는 것으로 계산되었다. 이는 수소결합에 의하여 HOOO의 O-H 결합이 약해지기 때문인 것으로 설명할 수 있겠다. 한편 n=3의 경우 O-H 신축방식 피크는 단량체보다 713 cm⁻¹, n=4일 때 798 cm⁻¹, 그리고 n=5 일 때는 696 cm⁻¹ 정도의 적색 이동이 나타나는 것으로 계산되었으며 HOOO의 O-H 결합이 점차 약해지는 것을 확인할 수 있다. 결과적으로 물의 개 수(n)가 증가 하면서 라디칼과 물 클러스터간의 수소 결합이 증가하며 따라서 O-H 신축 방식의 적색 이동이 커지는 것을 확인할 수 있다.

결론

HOOO-(H₂O)_n (n=1-5) 클러스터의 모든 가능한 구조를 다양한 이론 수준에서 최적화하여 열역학적으로 가장 안정한 구조를 예측하고 결합에너지를 계산하였다. HOOO 단량체의 경우 *cis*와 *trans* 구조가 최적화되었으며 CAM-B3LYP, MP2, 그리고 CCSD 이론 수준에서 *cis* 구조가 더 안정한 것으로 계산되었으나, CCSD(T) 이론 수준에서 *trans* 구조가 더 안정한 것으로 계산되었다. HOOO 단량체가 물 분자(H₂O)와 클러스터를 이루면서 안정한 상태를 이루는지 확인하기 위하여 HOOO-(H₂O)_n (n=1-5) 클러스터의 가능한 여러 이성질체들에 대하여 CAM-B3LYP/aug-cc-pVTZ 이론 수준까지 최적화하여 가장 안정한 구조를 확인하고 MP2/CAM-B3LYP 한 점 에너지 계산으로 각 중합체의 결합에너지를 계산하였다. 영점 진동에너지와 바탕집합 중첩에러(BSSE)까지 모두 보정한 후 HOOO-H₂O 클러스터의 결합에너지는 6.05 kcal/mol로 계산되었으며, n=2의 경우에는 14.47 kcal/mol로 계산되어 물 분자 1개 당 평균 결합에너지는 7.24 kcal/mol로서 HO₃-H₂O 보다 약 1.2 kcal/mol 정도 강한 결합에너지를 나타내었다. 이와 같은 경향성은 n=3일

경우에도 계속되어 물 분자 1개 당 평균 결합 에너지는 7.44 kcal/mol로 물 분자의 수가 증가 할수록 물 분자 1개 당 평균 결합에너지는 증가하는 것으로 나타났는데 n=4와 5의 경우에는 7.19와 7.18 kcal/mol로 다시 감소하며 약 7.2 kcal/mol의 일정한 값으로 수렴하는 것으로 나타났다.

HOOO 라디칼의 단량체들에 대한 진동 주파수는 CCSD/ aug-cc-pVTZ 이론 수준에서 계산하였으며 HOOO-(H₂O)_n (n=1-5) 클러스터들의 가능한 여러 이성질체들에 가운데 가장 안정한 구조에 대해서는 CAM-B3LYP/aug-cc-pVTZ 이론 수준에서 조화 진동주파수를 계산하였다. HOOO-(H₂O)_n (n=1,2) 클러스터의 경우에는 cis-HOOO 단량체에 물 분자가 수소 결합되어 클러스터를 이루고 있으며, HOOO의 O-H 신축 방식 피크는 물 분자와 클러스터를 이루면서 적색 이동하는 것으로 나타났다. 한편 n=3-5의 경우에는 trans-HOOO 단량체에 물 분자가 수소 결합되어 클러스터를 이루고 있으며, 역시 물의 개 수(n)가 증가 하면서 라디칼과 물 클러스터간의 수소결합이 증가하며 O-H 신축 방식의 적색 이동이 커지는 것을 확인할 수 있다.

Acknowledgements. 이 논문은 2010년도 정부(교육부)의 재원으로 한국연구재단(NRF-2010-0022978)의 지원을 받아 수행된 기초연구 사업임.

REFERENCES

- Cannon, D.; Tuttle, T.; Koller, J.; Plesničar, B. *Comp. Theor. Chem.* **2013**, 1010, 19.
- Yang, J.; Yang, X. *Comp. Theor. Chem.* **2014**, 1034, 53.
- Cerkovnik, J.; Plesničar, B. *Chem. Rev.* **2013**, 113, 7930.
- M. Speranza. *J. Phys. Chem. A* **1998**, 102, 7535.
- Cacace, F. *Science* **1999**, 285, 81.
- Nelander, B.; Engdahl, A.; Svensson, T. *Chem. Phys. Lett.* **2000**, 332, 403.
- Suma, K.; Sumiyoshi, Y.; Endo, Y. *Science* **2005**, 308, 1885.
- Cooper, P. D.; Moore, M. H.; Hudson, R. L. *J. Phys. Chem. A* **2006**, 110, 7985.
- (a) Derro, E. L.; Murray, C.; Sechler, T. D.; Lester, M. I. *J. Phys. Chem. A* **2007**, 111, 11592. (b) Murray, C.; Derro, E. L.; Sechler, T. D.; Lester, M. I. *J. Phys. Chem. A* **2007**, 111, 4727.
- Derro, E. L.; Sechler, T. D.; Murray, C.; Lester, M. I. *J. Phys. Chem. A* **2008**, 128, 244313.
- Le Picard, S. D.; Tizniti, M.; Canosa, A.; Sims, I. R.; Smith, I. W. M. *Science* **2010**, 328, 1258.
- Raston, P. L.; Liang, T.; Doublerly, G. E. *J. Chem. Phys.* **2012**, 137, 184302.
- McCarthy, M. C.; Lattanzi, V.; Kokkin, D.; Martinez, O. *J. Chem. Phys.* **2012**, 136, 034303.
- Mathisen, K. B.; Siegbahn, P. E. M. *Chem. Phys.* **1984**, 90, 225.
- Vincent, M. A.; Hillier, I.; Burton, N. A. *Chem. Phys. Lett.* **1995**, 233, 111.
- Jungkamp, T. P. W.; Seinfeld, J. H. *Chem. Phys. Lett.* **1996**, 257, 15.
- Yu, H. G.; Varandas, A. J. C. *Chem. Phys. Lett.* **2001**, 334, 173.
- Cacace, F.; Cipollini, R.; de Petris, G.; Troiani, A. *J. Mass Spectrum.* **2003**, 228, 717.
- Fabian, W. M. F.; Kalcher, J.; Janoschek, R. *Theor. Chem. Acc.* **2005**, 114, 182.
- Mansergas, A.; Anglada, J. M.; Olivella, S.; Ruiz-Lopez, M. F.; Martins-Costa, M. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2007**, 9, 5865.
- Varner, M. E.; Harding, M. E.; Gauss, J.; Stanton, J. F. *Chem. Phys.* **2008**, 346, 53.
- Denis, P. A.; Ornellas, F. R. *J. Phys. Chem. A* **2009**, 113, 499.
- Varner, M. E.; Harding, M. E.; Vázquez, J.; Gauss, J.; Stanton, J. F. *J. Phys. Chem. A* **2009**, 113, 11238.
- Anglada, J. M.; Olivella, S.; Solé, A. *J. Chem. Theory Comput.* **2010**, 6, 2743.
- Varandas, A. J. C. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2011**, 13, 9796.
- Varandas, A. J. C. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2011**, 13, 15619.
- Beames, J. M.; Lester, M. I.; Murray, C.; Varner, M. E.; Stanton, J. F. *J. Chem. Phys.* **2011**, 134, 044304.
- Varandas, A. J. C. *J. Chem. Theory Comput.* **2012**, 8, 428.
- Liang, T.; Magers, D. B.; Raston, P. L.; Allen, W. D.; Doublerly, G. E. *Chem. Phys. Lett.* **2013**, 4, 3584.
- Hoy, E. P.; Schwerdtfeger, C. A.; Mazziotti, D. A. *J. Phys. Chem. A* **2013**, 117, 1817.
- Aloisio, S.; Francisco, J. S. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, 121, 8592.
- Chalmet, S.; Ruiz-López, M. F. *Chem. Phys. Chem.* **2006**, 7, 463.
- Cannon, D.; Tuttle, T.; Koller, J.; Plesničar, B. *Comp. Theor. Chem.* **2013**, 1010, 19.
- Liang, T.; Raston, P. L.; Doublerly, G. E. *Chem. Phys. Chem.* **2013**, 14, 764.
- Anglada, J. M.; Hoffman, G. J.; Slipchenko, L. Y.; Costta, M. M.; Ruiz-López, M. F.; Francisco, J. S. *J. Phys. Chem. A* **2013**, 117, 10381.
- (a) Becke, A. D. *J. Chem. Phys.*, **1993**, 98, 5648. (b) Lee, C.; Yang, W.; Parr, R. G. *Phys. Rev.* **1988**, B37, 785.
- Yanai, T.; Tew, D. P.; Handy, N. C. *Chem. Phys. Lett.* **2004**, 393, 51.
- (a) Dunning, T. H. *J. Chem. Phys.* **1989**, 90, 1007. (b) Kendall, R. A.; Dunning, T. H.; Harrison, R. J. *J. Chem. Phys.* **1992**, 96, 6796.
- Boys, S. F.; Bernardi, F.; Boys, S.F.; Bernardi, F. *Mol. Phys.* **1970**, 19, 553.
- M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H. P. Hratchian, A. F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J. L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao,

H. Nakai, T. Vreven, J. A. Montgomery, Jr., J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J. J. Heyd, E. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, J. M. Millam, M. Klene, J. E. Knox, 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, R. L. Martin, K. Morokuma, V. G. Zakrzewski, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, S. Dapprich, A. D. Daniels, Ö. Farkas, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, J. Cioslowski, and D. J. Fox, *Gaussian 09, Revision A*; Gaussian, Inc., Wallingford CT, **2009**.
41. Song, H.-S.; Seo, H.-I.; Shin, C.-H.; Kim, S.-J. *J. Korean Chem. Soc.* **2015**, *59*, 117.
