

BN과 AlN 시트에 다양한 기체(CO_x, NO_x, SO_x)의 흡착에 관한 이론 연구

김성현 · 김백진 · 신창호[†] · 김승준*

한남대학교 생명나노과학대학 화학과

[†]KT&G 중앙연구원

(접수 2016. 9. 1; 게재확정 2016. 11. 17)

Theoretical Investigation for the Adsorption of Various Gases (CO_x, NO_x, SO_x) on the BN and AlN Sheets

Sung-Hyun Kim, Baek-Jin Kim, Chang-Ho Shin[†], and Seung-Joon Kim*

Department of Chemistry, Hannam University, Daejeon 34430, Korea.

[†]KT&G Central Research Institute, Daejeon, 34128, Korea. *E-mail: sjkim@hnu.kr

(Received September 1, 2016; Accepted November 17, 2016)

요약. 본 연구는 그래핀과 유사한 2차원 붕소-질소(BN)와 알루미늄-질소(AlN) 시트에 여러 대기 유해 가스(CO_x, NO_x, SO_x)가 흡착될 때의 구조적 특징과 결합에너지를 밀도 범함수 이론(DFT)과 MP2 방법을 사용하여 연구하였다. 분자 구조는 B3LYP/6-31G**와 CAM-B3LYP/6-31G** 이론 수준에서 최적화하고, 진동 주파수를 계산하여 열역학적으로 가장 안정한 분자 구조를 확인하였다. 결합에너지는 MP2/6-31G** 이론 수준에서 한 점(single point) 에너지를 계산하고, 영점 진동에너지(ZPVE)와 바탕집합 중첩에러(BSSE)를 모두 보정하였다. BN 시트에 가스의 흡착은 모두 물리흡착으로 예측되었으며, AlN 시트에 대한 가스 흡착은 CO_x나 NO_x에 대해서는 물리흡착이 그리고 SO_x에 대해서는 화학 흡착이 일어날 것으로 예측되었다.

주제어: 붕소-질소 시트, 알루미늄-질소 시트, 밀도 범함수 이론, 대기 유해가스

ABSTRACT. The adsorption of various atmospheric harmful gases (CO_x, NO_x, SO_x) on graphene-like boron nitride(BN) and aluminum nitride(AlN) sheets was theoretically investigated using density functional theory (DFT) and MP2 methods. The structures were fully optimized at the B3LYP/6-31G** and CAM-B3LYP/6-31G** levels of theory and confirmed to be a local minimum by the calculation of the harmonic vibrational frequencies. The MP2 single-point binding energies were computed at the CAM-B3LYP/6-31G** optimized geometries. Also the zero-point vibrational energy (ZPVE) and 50%-basis set superposition error (BSSE) corrections were included. The adsorptions of gases on the BN sheet were predicted to be a physisorption process and the adsorptions of gases on the AlN sheet were predicted to be a physisorption process for CO_x and NO_x but to be a chemisorption process for SO_x.

Key words: BN sheet, AlN sheet, DFT, Atmospheric harmful gases (CO_x, NO_x, SO_x)

서론

우리나라는 해마다 중국에서 날아오는 황사와 자동차 배기가스로 인한 심각한 대기오염을 겪고 있으며, 지속적인 화석연료의 사용으로 인한 환경오염 문제가 여전히 해결되지 않고 있는 실정이다. 이들 대기오염의 주범으로는 CO_x, NO_x, SO_x가 있으며, 이들은 산성비, 사막화, 오존파괴, 온실효과 등 생태계 파괴 및 지구온난화에 큰 영향을 미치는 것으로 알려져 있다. 이러한 오염물질을 측정하고 제거하기 위한 다양한 연구가 활발하게 진행 중에 있으며, 그 가운데 2004년 맨체스터 대학의 Geim과 Novoselov에 의해 발견 되고, 2010년 노벨물리학상을 받은 그래핀을

센서로 활용하기 위한 많은 연구가 진행되고 있다.¹ 그래핀은 원자 한 층의 두께를 가진 2차원 평면구조의 탄소 구조 체로써 육각형의 벌집형태를 이루고 있어 구조적으로 강도가 강하고, 열전도성 매우 뛰어나며, 표면적을 20% 정도 늘려도 성질이 변하지 않아 가공성도 뛰어나다.² 그래핀에 전자가 더해지거나 빼앗기면 전도도가 초기 상태에 비해 높아지거나 낮아진다. 이로 인하여 가스의 존재를 확인할 수 있는 가스 센서로서 활용이 가능해진다. 센서의 재연성을 높이기 위해서는 흡착된 분자들을 가열하거나 혹은 전기에너지를 가하여 흡착된 가스를 탈착시켜서 초기화 할 수 있어야 한다. 이는 2011년 Kang 등에 의해 그래핀 히터가 고안되었으며³ 그 후 2014년 Choi 등에

의해 그래핀 센서와 히터가 융합된 투명 가스 센서가 만들어져 다양한 분야에서 활용 가능성을 보였다.⁴

그러나 그래핀의 가장 치명적인 단점으로는 제로 밴드 갭으로 인하여 전기 전도를 조절할 수 없는 것과 빠른 전자 이동과 낮은 저항으로 좋은 감도를 가지지만 이로 인하여 일부 가스를 선택적으로 감지하는데 어려운 점이 있다. 이러한 이유로 그래핀과 유사한 3-5족 나노 시트인 붕소-질소(BN) 또는 알루미늄-질소(AlN) 시트의 가스 흡착에 대한 관심이 높는데 3-5족 시트는 sp^2 결합을 통한 극성 공유 결합을 이루고 있어 매우 단단하며,⁵ 그래핀과 달리 비 전도성 물질로서 그래핀에 제한된 도핑을 통하여 스위치 효과를 기대할 수 있으며, 우수한 절연 성질로 인하여 반도체와 같은 여러 전자장치에도 사용될 수 있을 것으로 기대되고 있다.⁶

BN에 관한 연구는 1994년 Rubio 연구진에 의해 BN 나노튜브의 존재 가능성이 이론적으로 예측되고,⁷ 이듬해인 1995년 Chopra 연구진에 의해 처음으로 합성되면서 활성화 되었다.⁸ 이 후 2004년 Corso 등에 의해 BN 나노 메시(nanomesh) 필름이 합성되었으며,⁹ 2005년에는 영국의 Geim 연구진에 의해 그래핀과 유사한 이차원(2-D) boron nitride(BN) 시트가 발견되면서 가스 센서로서의 활용 가능성에 대하여 최근 많은 연구가 진행되고 있다.¹⁰ 2010년 Song 등은 BN 나노 필름을 합성하여 밴드갭이 5.5 eV인 것을 확인 하였으며,¹¹ 이듬해인 2011년 Anota 연구진은 말단을 수소로 처리된 BN 시트에 오존(O_3) 가스의 흡착 에너지가 0.41 eV로 계산되어 기체 센서로서의 활용 가능성을 예측하였다.¹² 같은 해 Jiao 등은 BN 시트의 붕소(B) 위치에 결합이 있을 때 이산화탄소(CO_2)를 흡착시키면 결합 위치에 탄소가 화학적으로 결합되어 탄소가 떨어져 나가고 산소 기체가 발생될 수 있을 것으로 예측하였다.¹³ 2012년 Hernández는 환경 오염물질인 페놀을 BN 시트와 결합이 있는 BN 시트에 흡착하여 오염물질을 제거하는데 활용할 수 있는지 그 가능성을 타진하였다.¹⁴ 2014년 Liu와 Turner는 C와 BN이 혼합된 나노튜브(CBNNT)에 산소(O_2) 분자가 흡착될 때 그 흡착 에너지와 구조적 변화를 이론적으로 연구하여 가스 센서 혹은 산소환원반응의 촉매로서 활용 가능성 등에 대하여 연구하였다.¹⁵ 또한 최근(2016년)에 Najafi는 BN과 AlN 나노 튜브에 황(S)을 기능기로 부착시켰을 때 CO_2 가스의 흡착 에너지와 HOMO, LUMO 에너지 사이의 관계성에 대한 연구 결과를 발표하였다.¹⁶

알루미늄 나이트라이드(aluminum nitride, AlN) 화합물은 1974년 Sacai 연구진이 분말로 합성하여 발견하였고,¹⁷ 1975년 Chu와 Kelm 연구진이 염화알루미늄을 열분해하여 실리콘 기판에 증착함으로써 AlN 필름을 합성한 이래 활발한 연구가 진행되어 왔다.¹⁸ 그래핀과 유사한 구조를 갖는

AlN은 높은 HOMO-LUMO 에너지 차이로 인하여 광학 및 광전자공학에 폭 넓게 응용되어 왔으며,¹⁹ 2003년 Zhao 등은 AlN 나노튜브의 밴드 갭(band gap)이 2.84–3.95 eV로 반도체로서 활용 가능성을 타진하였다.²⁰ 2007년 Hark 연구진에 의하여 그래핀과 유사한 2-D 구조를 갖는 AlN 시트가 합성되면서 AlN 나노튜브와 시트의 가스 흡착에 관한 많은 연구가 보고되어 왔다.²¹ 2009년 Li 연구진은 AlN 나노튜브에 수소(H_2)의 물리 흡착에너지를 4.84 kcal/mol로 예측하였으며,²² 이듬해인 2010년 Jiao 연구진은 밀도 범함수 이론을 이용하여 AlN 나노튜브에 CO_2 의 물리 흡착에너지를 0.28 kcal/mol로 계산하였다.²³ 2012년 Ahmadi 연구진은 AlN 나노튜브에 포름알데히드(formaldehyde)를 화학적으로 흡착시켜 독성 가스 물질의 화학적 센서로서의 활용 가능성을 타진하였다.²⁴ 같은 해 Beheshtian 연구진은 AlN 나노튜브 표면에 NO_2 의 흡착 시 흡착에너지와 전하 이동 등에 관한 연구를 이론적으로 수행하여 나노 사이즈 가스 센서로서의 활용 가능성을 확인하였다.²⁵ 이듬해인 2013년에 Rastegar 연구진은 AlN 시트 표면에 NH_3 와 NO_2 분자를 흡착 시켜 흡착에너지, 구조적 특징, 전하의 이동, HOMO-LUMO 갭 등을 계산하였으며 NO_2 의 선택적 검출 가능성을 예측하였다.²⁶

본 연구에서는 밀도 범함수이론(DFT)을 이용하여 그래핀과 유사한 이차원 BN과 AlN 시트에 CO_x , NO_x , SO_x ($x=1-2$) 등의 유해 가스가 흡착될 때 그 구조적 변화에 따른 결합 에너지를 계산하여 유사 그래핀 시트의 가스 센서로서의 활용 가능성을 타진하였다. 보다 정확한 결합에너지 계산을 위하여 MP2 이론 수준에서 한 점 에너지를 계산하였으며, 영점 진동에너지(zero-point vibrational energy, ZPVE)와 바탕 집합 중첩 오류(basis set superposition errors, BSSE)를 보정하였다. 또한 최적화 된 구조에서 진동 주파수를 계산하여 최저에너지(true local minimum) 구조인 것을 확인하였다.

계산 방법

말단을 수소로 처리한 BN($B_{16}N_{16}H_{14}$)과 AlN($Al_{16}N_{16}H_{14}$) 시트 그리고 CO_x , NO_x , SO_x 기체 분자들의 구조는 밀도 범함수 이론 가운데 가장 보편적으로 사용되는 B3LYP 방법을 사용하여 최적화하였다. B3LYP는 Becke, Lee, Yang 그리고 Parr 네 사람이 만든 함수들을 조합함으로써 교환 상관관계(exchange correlation)를 첨가한 함수이다.²⁷ 그러나 B3LYP의 경우 long range interaction과 같은 약한 결합을 잘 고려하지 못하는 단점이 있어 기체 분자가 물리적으로 약하게 흡착된 complex에 대한 분자구조 최적화에는 이 점이 보완된 CAM-B3LYP 방법을 사용하였다.²⁸ 바탕집합

(basis set)으로는 6-31G**를 사용하였으며, 모든 구조는 Fig. 1과 같이 시트의 hollow, bridge, top 위치에서 다양하게 최적화 하였다. 먼저 hollow 위치는 육각형 고리 한 가운데에 흡착될 경우이며, bridge는 붕소(또는 알루미늄)와 질소 사이에 그리고 top은 바로 붕소(또는 알루미늄) 위에 가스 분자가 흡착되는 경우를 의미한다. 2원자 분자의 경우에는 수직 또는 수평으로 그리고 3원자 분자는 비선형이므로 다양한 구조로 최적화 시켜 여러 기저 상태(local minimum) 가운데 가장 안정한 에너지(global minimum) 구조를 확인하였다.

BN 또는 AlN 시트에 여러 기체들의 결합 에너지(ΔE)는 시트와 가스 분자의 절대 에너지의 합으로부터 가스가 흡착된 complex의 절대 에너지 차로 다음과 같이 계산하였다.

$$\Delta E = \{E(\text{sheet}) + E(\text{gas})\} - E(\text{complex})$$

전자 상관관계 효과를 보다 신중하게 고려하기 위하여 CAM-B3LYP/6-31G** 이론 수준에서 최적화된 분자 구조에서 MP2/6-31G** 이론수준의 한 점(single point) 에너지를 계산하였다(MP2/6-31G**//CAM-B3LYP/6-31G** 이후 MP2//CAM-B3LYP로 표기함). 또한 보다 정확한 결합에너지 계산을 위하여 진동 주파수(vibrational frequency)를 계산하여 영점 진동에너지(ZPVE)를 보정하였으며, 최적화된 분자 구조가 안정한 최저 에너지를 갖는지 판단하였다. 또한 바탕집합 중첩에러(BSSE)²⁹를 보정하였는데 BSSE는 종종 과대평가되는 것으로 알려져 있어 본 연구에서는 50%만 보정하였다.³⁰ 지금까지 언급한 모든 계산들은 Gaussian09³¹ 프로그램을 사용하였으며, Linux 시스템 하에서 Beowulf PC 클러스터들을 사용하여 계산하였다.

결과 및 고찰

Structures

Fig. 1에는 말단이 수소로 치환된 BN 또는 AlN 시트의 hollow, bridge, top 등 다양한 흡착 위치(site)를 표시하였으며, Fig. 2에는 이들 시트위에 CO 가스의 흡착에 대한 가능한 여러 구조를 B3LYP/6-31G**와 CAM-B3LYP/6-31G** 이론 수준에서 최적화하여 나타내었다. BN 시트에서 CO 분자 흡착의 경우 수평(∥)과 수직(⊥)으로 물리적 흡착이 일어나는 두 구조가 각각 가장 안정한 구조로 계산되었으며, 시트의 hollow 위치에 흡착이 일어나는 것으로 예측되었다. 수직 흡착의 경우 역시 hollow 위치에 흡착되며, CO와 시트 사이의 각도는 178.4°로 거의 완벽한 수직에 가깝게 흡착이 될 것으로 예측된다. 또한 Table 1에서 보는 바와 같이 CO의 결합길이는 흡착 이전의 결합길이와 변화가 없으며, 시트의 6각형 구조에서 마주보는 붕소(B)와 질소

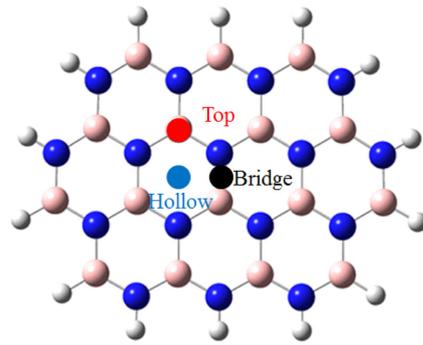


Figure 1. Various adsorption sites of gas molecule on the BN (or AlN) sheet.

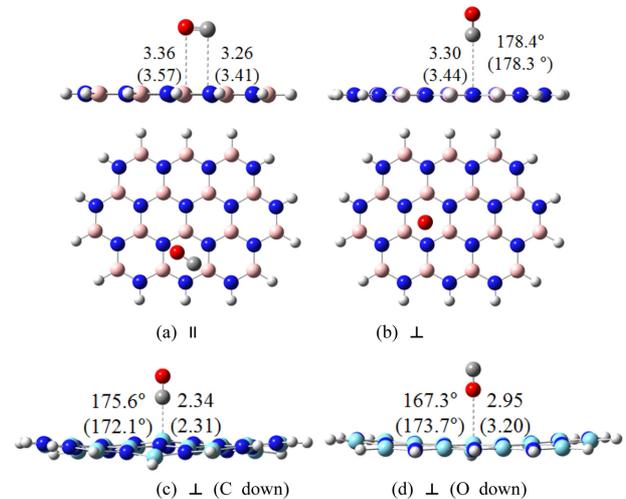


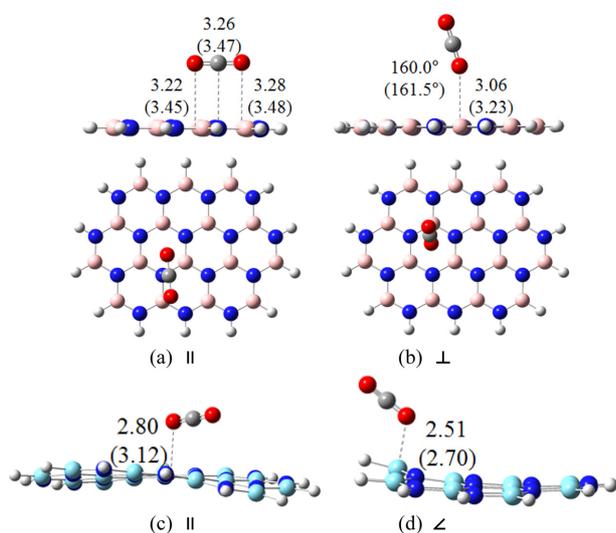
Figure 2. The structures of CO adsorption on the BN (a, b) and AlN (c, d) sheets at the CAM-B3LYP/6-31G**(B3LYP/6-31G**) level of theory.

(N) 사이의 거리가 흡착 전후 2.89 Å으로 변화가 없는 것으로 나타났다. 한편 AlN 시트에서 CO 흡착의 경우 수직 흡착이 안정한 구조로 최적화되었으며 탄소가 아래로 흡착된 (c)와 산소가 아래로 흡착된 (d)의 두 가지 흡착 구조가 안정한 것으로 계산되었다. AlN 시트에서 CO 기체의 흡착은 BN 시트에서의 흡착과 비교할 때 흡착거리가 짧아 상대적으로 강한 결합을 나타낼 것으로 예측된다. 또한 C-O 결합길이는 흡착 전후에 변화가 없는 것으로 계산되어 물리흡착이 일어날 것으로 예측된다.

Fig. 3에는 BN과 AlN 시트에 CO₂ 기체의 흡착에 대하여 최적화된 구조를 나타내었다. BN 시트에서 CO₂ 분자 흡착의 경우 (a), (b)와 같이 수평(∥)과 수직(⊥) 두 방향으로 흡착이 가능하며 수평 흡착의 경우 산소는 시트의 hollow 위치로부터 3.22, 3.28 Å 그리고 탄소는 시트로부터 3.26 Å 거리에서 물리 흡착이 일어나는 것으로 예측되었다. 수직 흡착의 경우 BN 시트의 hollow 위치에 산소가 3.06 Å 위치에 흡착이 되었으며, 각도는 160.0°로 약간 기울어져서

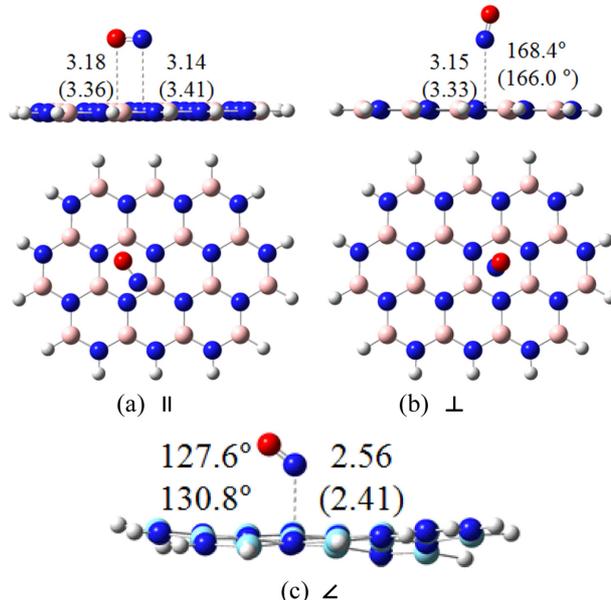
Table 1. Geometrical parameters of various gases on **BN** and **AlN** sheets at the B3LYP/6-31G** and CAM-B3LYP/6-31G** levels of theory. Bond lengths (R) are in Å and bond angles (\angle) are in deg ($^{\circ}$)

	Gases only				Gases on BN Sheet				Gases on AlN Sheet					
	B3LYP		CAM		B3LYP		CAM		B3LYP		CAM			
	R(XO)	\angle ($^{\circ}$)	R(XO)	\angle ($^{\circ}$)	R(XO)	\angle ($^{\circ}$)	R(XO)	\angle ($^{\circ}$)	R(XO)	\angle ($^{\circ}$)	R(XO)	\angle ($^{\circ}$)		
CO	1.14		1.13			1.14		1.13		\perp	1.13		1.13	
CO ₂	1.17	180.0	1.16	180.0		1.17	179.6	1.16	179.5		1.17	178.8	1.16, 1.17	178.4
					\perp	1.17	179.9	1.16	180.0	\angle	1.16, 1.17	179.3	1.16, 1.17	179.2
NO	1.16		1.15			1.16		1.15		\angle	1.15		1.15	
					\perp	1.16		1.15						
NO ₂	1.20	133.9	1.19	134.0	\wedge	1.20	134.0	1.19	134.1	\wedge	1.26	117.7	1.25	117.2
						1.20	133.7	1.19	133.9	\vee	1.21, 1.31	117.1	1.20, 1.30	117.2
SO	1.52		1.50		a(\angle)	1.52		1.51		a()	1.64		1.63	
					b(\angle)	1.52		1.51		b()	1.59		1.58	
SO ₂	1.46	119.1	1.45	119.0		1.47	118.5	1.45	118.4		1.57	110.2	1.56	109.8
					\wedge	1.47, 1.48	117.2	1.45, 1.46	117.8					

**Figure 3.** The structures of CO₂ adsorption on the **BN** (a, b) and **AlN** (c, d) sheets at the CAM-B3LYP/6-31G** (B3LYP/6-31G**) level of theory.

흡착될 것으로 계산되었다. 또한 **AlN** 시트에 CO₂ 흡착의 경우 (c), (d)와 같이 두 가지 구조가 최적화 되었는데 (c) 구조의 경우 산소가 시트의 알루미늄 위치로부터 2.80 Å 그리고 (d) 구조의 경우 산소가 2.51 Å 위치에 흡착이 되어 비교적 강한 결합을 나타낼 것으로 예측되었다. 한편 CO₂의 C-O 결합길이는 두 시트에서 모두 흡착 전후 변화가 거의 변화가 없는 것으로 계산되어 물리흡착이 일어날 것으로 예측되었다.

NO 기체의 흡착에 대하여 가능한 분자구조를 최적화하여 그 결과를 Fig. 4에 나타내었다. **BN** 시트에서 NO 흡착의 경우 (a), (b)와 같이 역시 수평과 수직 두 방향으로 흡착된 구조가 최적화 되었으며, 수평 흡착 구조의 경우

**Figure 4.** The structures of NO adsorption on the **BN** (a, b) and **AlN** (c) sheets at the CAM-B3LYP/6-31G** (B3LYP/6-31G**) level of theory.

시트의 hollow 위치로 흡착이 일어났으며, 수직 흡착의 경우 hollow 위치에 질소가 시트 쪽으로 향하며 각도가 168.4° 기운 상태로 흡착 되었다. **AlN** 시트의 경우 (c) 구조 한 가지로 최적화 되었는데 질소가 시트의 bridge 위치로부터 2.56 Å 거리에서 시트와 127.6° 정도 기울어서 물리흡착이 일어날 것으로 예측되었다. N-O의 결합길이는 두 시트에서 모두 흡착 전후 변화가 거의 변화가 없는 것으로 계산되어 물리흡착이 일어날 것으로 예측되었다.

Fig. 5에는 NO₂의 흡착에 대하여 최적화된 구조를 나타내었다. **BN** 시트에 NO₂ 흡착의 경우 (a), (b)와 같이 산소

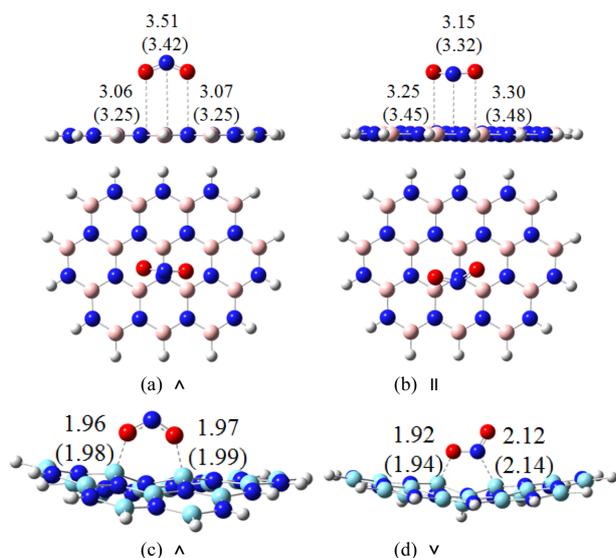


Figure 5. The structures of adsorption NO_2 on the **BN** (a, b) and **AlN** (c, d) sheets at the CAM-B3LYP/6-31G** (B3LYP/6-31G**) level of theory.

가 아래로 위치한 구조(\wedge)와 시트와 수평으로 흡착된 구조(\parallel)가 최적화 되었다. 두 경우 모두 산소는 hollow 위치에 그리고 질소는 시트의 질소 위 top 위치 근처에서 흡착이 일어났다. 흡착 전후의 N-O 결합길이는 큰 변화가 없어 물리흡착으로 예측되었다. **AlN** 시트의 경우에는 (c), (d)와 같이 N이 아래로 흡착된 구조(\vee)와 N이 위쪽으로 흡착된 구조(\wedge)가 최적화 되었다. 이 경우 Al과 O 사이의 결합길이는 1.92-1.97 Å으로 계산되어 Al-O 단일 결합 길이가 1.80 Å인 것을 감안 한다면 약한 화학흡착 혹은 강한 물리흡착이 일어날 것으로 예측되었다. 흡착 후 N-O 결합길이 또한 1.20–1.30 Å으로 길어지며 흡착 거리가 가까워짐에 따라 시트의 왜곡이 더 심해지는 것으로 나타났다.

SO 기체의 흡착에 대하여 최적화된 구조는 Fig. 6에 나타났다. **BN** 시트에 SO 흡착의 경우 (a), (b)와 같이 황이 시트의 질소로부터 2.61–2.79 Å 거리에서 산소 보다 더 시트에 가까이 비스듬하게 흡착되는 것으로 계산되었다. S와 O 사이의 결합길이는 흡착 전후 미세하게 증가하며, 시트의 B-N 결합길이가 또한 흡착 전후 약간 길어지는 것으로 계산되어 비교적 강한 물리 흡착이 일어날 것으로 예측되었다. **AlN** 시트의 경우 (c), (d)와 같이 수평으로 화학 흡착이 일어날 것으로 계산되었으며 S와 N 사이의 결합 길이는 1.80(c), 1.87(d) Å으로 (c)에서 더 강한 화학 흡착이 일어날 것으로 예측되었다. 또한 기체 S-O 사이의 결합길이는 흡착 전 1.50 Å에서 흡착 후 (c)에서 1.63 Å 그리고 (d)에서 1.58 Å으로 상당히 길어지는 변화를 나타냄으로 역시 화학흡착이 일어날 것으로 예측된다. 이와 같이 화학 흡착이 일어나는 이유로는 전기 음성도가 큰 질소(N)와 비어있는 d 궤도함

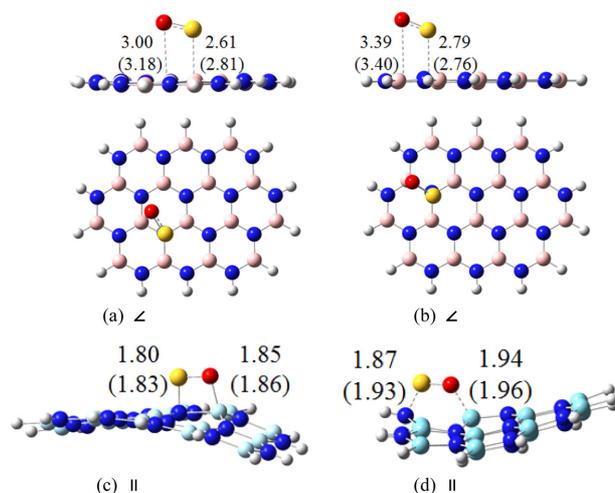


Figure 6. The structures of SO adsorption on the **BN** (a, b) and **AlN** (c, d) sheets at the CAM-B3LYP/6-31G** (B3LYP/6-31G**) level of theory.

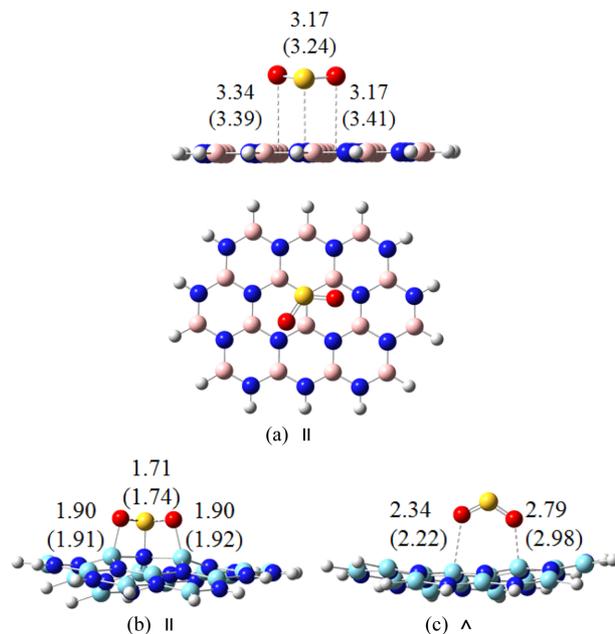


Figure 7. The structures of SO_2 adsorption on the **BN** (a) and **AlN** (b, c) sheets at the CAM-B3LYP/6-31G** (B3LYP/6-31G**) level of theory.

수를 가지고 있는 황(S) 사이의 결합으로 설명되어질 수 있겠다.

Fig. 7에는 SO_2 의 흡착구조를 나타내었다. **BN** 시트에 SO_2 흡착의 경우 수평 흡착 구조만 최적화 되었으며, 수직 흡착 구조는 허수의 진동주파수를 나타내어 전이 상태(transition state)인 것으로 판명되었다. 산소는 시트의 hollow 위치에 그리고 황은 질소 위치에 수평하게 각각 흡착 되는 것으로 나타났으며, S-O의 결합길이는 거의 변화가 없으나, 시트에서 B-N의 결합길이는 상당히 증가하여 비교적 강한 물

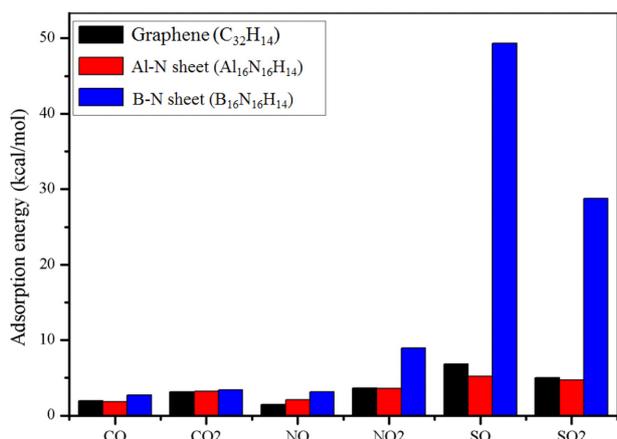


Figure 8. Comparison of the largest adsorption energy (ΔE_0)^{FP} of the CO_x, NO_x, SO_x on the various sheet at the MP2//CAM-B3LYP level of theory.

리흡착이 일어날 것으로 예측되었다. **AlN** 시트의 경우 수평으로 흡착된 (b)구조와 S가 위쪽으로 흡착된 (c)구조가 최적화 되었다. (b)구조의 경우 SO₂의 산소(O)와 시트의 Al 사이의 길이가 1.90 Å으로 계산되어 거의 화학 흡착에 가까우며 SO₂ 기체의 S-O의 결합길이 또한 흡착 전 1.45 Å에서 흡착 후 1.57 Å으로 늘어났다. (c)구조의 경우에는 O-Al 길이가 2.34, 2.79 Å으로 물리 흡착이 일어나며, SO₂ 기체의 S-O의 결합길이는 흡착전후에 큰 변화가 없는 것으로 예측되었다.

Adsorption energies

Table 2에는 CO_x, NO_x, SO_x 기체 분자들과 **BN**과 **AlN** 시트의 흡착에너지(ΔE)를 B3LYP/6-31G** 이론수준에서 계

산하여 그 결과를 순수한 그래핀의 흡착에너지와 비교하였다. 보다 정확한 계산을 위해서 약한 결합을 고려하여 보완 개발된 CAM-B3LYP/6-31G** 이론 수준에서 분자구조를 최적화하였으며, 이 최적화된 분자구조에서 MP2/6-31G** 이론 수준의 한 점 에너지를 계산(MP2//CAM-B3LYP)하여 흡착에너지를 계산하였다. 모든 이론 수준에서 영점 진동 에너지(ZPVE)를 고려하였으며(ΔE₀), CAM-B3LYP와 MP2 이론 수준에서는 바탕 집합 중첩 오류(BSSE)를 고려하였다(ΔE₀)^{CP}. 바탕 집합 중첩 오류의 경우 종종 과대평가 되는 것으로 알려져 있어 50%만 고려하였다.³⁰ **BN** 시트 (B₁₆N₁₆H₁₄)에서의 가스 흡착은 모두 물리 흡착을 나타내며 거의 모든 경우에 수평(∥)으로 흡착되는 경우가 수직(⊥)으로 흡착되는 경우에 비해서 더 강한 물리 흡착을 나타내었다. CO와 NO의 경우 MP2//CAM-B3LYP 이론 수준에서 ZPVE와 BSSE를 고려한 후 2.1 kcal/mol 이내로 약한 물리 흡착을 나타내며, CO₂와 NO₂의 경우 수평 흡착에서 3.2–3.5 kcal/mol 정도의 물리 흡착을 나타내었다. SO의 경우에는 수평과 수직을 구분하기 어려우나 5.20 kcal/mol로 계산된 기체 가운데 가장 강한 물리흡착이 일어날 것으로 예측되었으며 SO₂의 경우에도 4.71 kcal/mol로 비교적 강한 물리흡착을 나타내었다. 결과적으로 가장 높은 MP2//CAM-B3LYP 이론 수준에서 각 기체의 가장 강한 물리 흡착 결과를 비교한다면 CO 보다는 NO가 그리고 CO₂ 보다는 NO₂가 각각 강한 물리 흡착을 나타내었으며, CO_x나 NO_x 보다는 SO_x가 상대적으로 강한 물리흡착을 나타내고 있다. 이와 같은 경향은 순수한 그래핀의 기체 흡착에서도 NO 가스의 흡착을 제외하고는 유사한 결과를 보여주고 있다.

AlN 시트(Al₁₆N₁₆H₁₄)에서의 CO의 가스 흡착은 모두 수

Table 2. Adsorption energies (ΔE, in kcal/mol) of various gases on the **BN** and **AlN** sheet at various levels of theory. Values in parentheses are adsorption energies corrected ZPVE (ΔE₀, in kcal/mol) and 50%-BSSE corrected ((ΔE₀)^{CP}, in kcal/mol)

	BN(B₁₆N₁₆H₁₄)						AlN(Al₁₆N₁₆H₁₄)						graphene(C₃₂H₁₄)								
	B3LYP		CAM-B3LYP		MP2//CAM-B3LYP		B3LYP		CAM-B3LYP		MP2//CAM-B3LYP		B3LYP		CAM-B3LYP		MP2//CAM-B3LYP		MP2//CAM-B3LYP		
	ΔE(ΔE ₀)	ΔE(ΔE ₀)	(ΔE ₀) ^{CP}	ΔE(ΔE ₀)	(ΔE ₀) ^{CP}		ΔE(ΔE ₀)	ΔE(ΔE ₀)	(ΔE ₀) ^{CP}	ΔE(ΔE ₀)	(ΔE ₀) ^{CP}		ΔE(ΔE ₀)	ΔE(ΔE ₀)	(ΔE ₀) ^{CP}	ΔE(ΔE ₀)	(ΔE ₀) ^{CP}		ΔE(ΔE ₀)	(ΔE ₀) ^{CP}	
CO	∥	0.93(0.68)	1.61(1.29)	0.31	3.21(3.00)	1.82	⊥	4.82(3.71)	5.57(4.40)	2.17	6.80(5.63)	2.70	∥	2.84(2.65)	2.00						
		0.74(0.58)	1.31(1.09)	0.22	2.72(2.40)	1.37	⊥	1.51(1.30)	2.29(2.01)	0.74	3.32(3.03)	1.52	⊥	2.53(2.34)	1.79						
CO ₂	∥	1.45(1.27)	2.42(2.20)	0.97	5.03(4.81)	3.19	∥	3.31(3.04)	5.03(4.57)	3.25	7.14(6.49)	3.43	∥	4.35(4.17)	3.16						
		0.61(0.54)	1.22(1.11)	0.14	2.92(2.81)	1.87	∠	2.70(2.23)	4.16(3.51)	1.21	5.13(4.67)	2.88	⊥	2.68(2.55)	1.96						
NO	∥	0.95(0.71)	1.71(1.40)	0.33	3.80(3.49)	2.09	∠	4.16(3.34)	4.22(3.48)	1.61	6.57(5.83)	3.18	∥	2.38(2.15)	1.50						
	⊥	0.57(0.43)	1.12(0.94)	0.25	2.71(2.53)	1.69							⊥	2.17(2.01)	1.35						
NO ₂	∧	1.60(1.34)	2.69(2.34)	0.76	6.04(5.69)	3.57	∧	21.24(19.96)	25.95(24.44)	20.87	16.47(14.95)	8.96	∧	5.30(4.95)	3.64						
	∥	1.28(1.08)	2.29(2.01)	0.71	5.36(5.07)	3.34	∨	15.87(14.18)	20.45(18.51)	14.86	13.68(11.73)	5.66	∥	4.09(3.88)	2.86						
SO	a	4.81(4.35)	5.09(4.61)	2.50	9.80(9.32)	5.20	a	57.33(55.72)	62.15(60.38)	58.48	60.78(59.01)	49.36	∠	9.96(9.50)	6.84						
	b	4.64(4.19)	4.83(4.37)	2.37	8.86(8.39)	4.62	b	44.42(42.13)	48.32(45.82)	43.91	48.80(46.29)	37.09	∠	7.89(7.59)	5.44						
SO ₂	∥	2.40(1.95)	3.62(3.15)	1.25	7.83(7.36)	4.71	∥	39.65(37.49)	47.69(45.37)	38.99	43.17(40.85)	28.78	∥	6.75(6.48)	5.01						
	∧						∧	6.20(5.59)	8.27(7.50)	4.47	12.67(11.91)	7.18	⊥	5.25(4.83)	3.55						

The basis set for all levels is 6-31G** and ZPVE corrections at the MP2//CAM-B3LYP level of theory are used the CAM-B3LYP/6-31G** results.

직으로 흡착되며 탄소가 아래로 내려온 경우의 흡착에너지는 MP2//CAM-B3LYP 이론 수준에서 ZPVE와 BSSE를 고려한 후 2.70 kcal/mol로 계산되어 산소가 아래로 내려온 경우의 1.52 kcal/mol 보다 강한 물리흡착을 나타내었다. CO₂의 흡착은 수평과 수직을 구분하기 어려우나 수평(∥)에 가까운 흡착 구조를 나타내는 경우 흡착에너지는 3.43 kcal/mol로 계산되어 비스듬하게 흡착되는 경우(∠)의 2.88 kcal/mol 보다 강하게 물리 흡착하는 것으로 예측되었다. NO의 흡착은 역시 수평 수직을 구분하기 어려우며 N이 시트쪽으로 향하고 비스듬히 흡착될 것으로 예측되며 흡착 에너지는 3.18 kcal/mol로 계산되었다. 이와 같이 AIN 시트에서 CO, CO₂, NO 기체 흡착은 BN 시트나 순수한 그래핀에서의 물리 흡착과 유사하거나 약간 강한 정도의 물리 흡착을 나타내었다. NO₂의 흡착에너지는 CAM-B3LYP 이론에서 ZPVE와 BSSE를 고려한 후 20.87 kcal/mol로 화학 흡착 수준에 에너지를 보이지만 시트의 Al과 NO₂의 O 사이의 거리가 1.92 Å으로 실질적인 결합으로 보기에는 어려움이 있다. 역시 MP2 한 점 에너지 계산 결과 8.96 kcal/mol로 예측이 되어 상대적으로 강한 물리흡착이 일어날 것으로 예측된다. SO와 SO₂의 경우에는 화학 흡착이 일어날 것으로 예측되며 MP2//CAM-B3LYP 이론 수준에서 ZPVE와 BSSE를 고려한 후 흡착 에너지는 각각 49.36과 28.78 kcal/mol로 각각 계산되었다. SO₂의 경우에는 물리 흡착된 구조 또한 최적화 되었으며 흡착 에너지는 7.18 kcal/mol로 계산되었다. 일반적으로 AIN 시트가 그래핀과 BN 시트나 순수한 그래핀 시트 보다 강한 흡착에너지를 보이며 특히 AIN 시트는 SO와 SO₂ 기체에 대하여 강한 화학흡착을 나타냄으로서 센서로서의 활용 가능성이 높을 것으로 판단

되며, NO₂의 경우에도 강한 물리흡착을 나타내어 활용 가능성이 있을 것으로 예측된다.

HOMO-LUMO energy gab

Table 3에는 여러 이론 수준에서 BN과 AIN 시트에 가스가 흡착되기 전과 후의 HOMO(E_H), LUMO(E_L) 에너지와 HOMO-LUMO 에너지 차이(ΔE_g)를 eV 단위로 비교하였다. BN 시트에서 CO_x의 흡착시에는 흡착 전후의 HOMO, LUMO 사이의 변화가 거의 없으며, NO_x의 흡착시에는 HOMO는 거의 변화가 없으나 LUMO의 에너지는 흡착 후에 상당히 낮아짐으로서 HOMO-LUMO 에너지 차이가 상당히 감소하는 것으로 나타났다. SO_x의 흡착시에는 HOMO의 에너지는 증가하며 LUMO 에너지의 감소는 더욱 심해져서 HOMO-LUMO 에너지 차이가 더 감소하는 것으로 예측되었다. 이와 같은 오비탈 에너지의 변화는 Fig. 9,10에 예를 들어 나타낸바와 같이 SO 흡착시 HOMO와 LUMO 그리고 SO₂ 흡착시 LUMO의 전자분포가 가스(SO_x)에 집중되어 있어 흡착 전후 오비탈 에너지의 변화가 큰 것으로 해석될 수 있겠다. AIN 시트에 CO_x와 NO_x 기체 흡착의 경우는 BN 시트에서의 흡착과 유사하게 흡착 전후의 HOMO, LUMO 사이의 변화가 크지 않으나, SO_x 기체의 흡착시 HOMO는 높아지고 LUMO의 에너지는 낮아짐으로서 HOMO-LUMO 에너지 차이가 감소하는 것으로 나타났다. 다만 SO₂(∥)의 흡착시에는 HOMO는 거의 변화가 없으나 LUMO 에너지의 감소가 매우 심해져서 HOMO-LUMO 에너지 차이가 상당히 감소하는 것으로 예측되었다. SO₂(∧)의 흡착시에는 LUMO 에너지의 감소가 특히 심한데 이는 BN 시트에서와 유사하게 LUMO의 전자분포(Fig. 10 참조)가 가스(SO₂)에 집

Table 3. HOMO (E_H, in eV), LUMO (E_L, in eV) energies and HOMO-LUMO energy gap (ΔE_g, in eV) of BN, AIN sheets at various levels of theory

	BN sheet									AIN sheet										
	B3LYP			CAM-B3LYP			MP2//CAM-B3LYP			B3LYP			CAM-B3LYP			MP2//CAM-B3LYP				
	E _L	E _H	ΔE _g	E _L	E _H	ΔE _g	E _L	E _H	ΔE _g	E _L	E _H	ΔE _g	E _L	E _H	ΔE _g	E _L	E _H	ΔE _g		
BN	0.01	-6.57	6.58	1.38	-8.08	9.45	4.30	-9.81	14.11	AIN	-1.26	-6.45	5.19	-0.08	-8.03	7.95	1.92	-9.71	11.63	
CO	∥	-0.56	-6.58	6.02	1.09	-8.09	9.18	4.25	-9.82	14.07	⊥	-1.94	-6.41	4.47	-0.43	-7.98	7.54	2.09	-9.67	11.75
	⊥	-0.60	-6.55	5.95	1.03	-8.07	9.10	4.14	-9.82	13.96	⊥	-1.21	-6.43	5.22	-0.01	-8.00	8.00	2.03	-9.65	11.69
CO ₂	∥	0.01	-6.58	6.58	1.37	-8.09	9.47	4.30	-9.83	14.13	∥	-1.25	-6.45	5.21	-0.04	-8.02	7.99	1.99	-9.69	11.68
	⊥	0.00	-6.54	6.54	1.39	-8.05	9.44	4.31	-9.77	14.08	∠	-1.20	-6.41	5.21	-0.00	-7.98	7.97	2.01	-9.67	11.68
NO	∥	-2.34	-6.56	4.22	-0.57	-8.08	7.51	2.61	-9.82	12.43	∠	-3.03	-6.46	3.43	-1.56	-8.01	6.45	1.97	-9.70	11.67
	⊥	-2.37	-6.55	4.19	-0.61	-8.07	7.46	2.59	-9.82	12.41										
NO ₂	∧	-2.43	-6.54	4.12	-0.77	-8.05	7.25	2.16	-9.76	11.92	∧	-2.51	-6.49	3.98	-0.93	-8.06	7.13	1.76	-9.74	11.50
	∥	-2.35	-6.58	4.22	-0.70	-8.09	7.39	2.24	-9.82	12.06	∨	-2.65	-6.43	3.79	-1.06	-8.01	6.95	1.89	-9.64	11.54
SO	a(∠)	-3.33	-5.05	1.72	-1.98	-6.77	4.79	0.57	-9.07	9.63	a(∥)	-1.67	-5.90	4.23	-0.37	-7.40	7.03	1.72	-9.13	10.85
	b(∠)	-3.38	-5.09	1.71	-2.03	-6.80	4.77	0.56	-9.08	9.64	b(∥)	-2.10	-6.18	4.09	-0.62	-7.72	7.10	1.57	-9.29	10.86
SO ₂	∥	-3.30	-6.61	3.31	-1.79	-8.12	6.33	0.62	-9.85	10.47	∥	-1.46	-6.42	4.96	-0.21	-8.00	7.79	1.79	-9.65	11.44
	∧									∧	-4.87	-6.30	1.42	-3.48	-7.85	4.37	-1.13	-9.47	8.34	

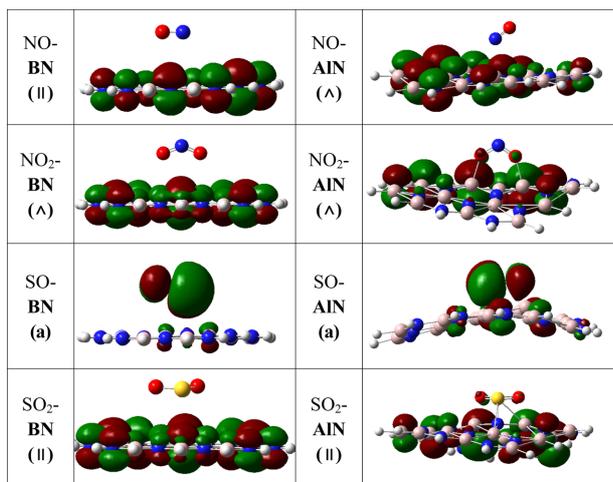


Figure 9. Highest occupied molecular orbitals (HOMOs) of gas adsorption on the BN and AlN sheets at the CAM-B3LYP/6-31G** level of theory.

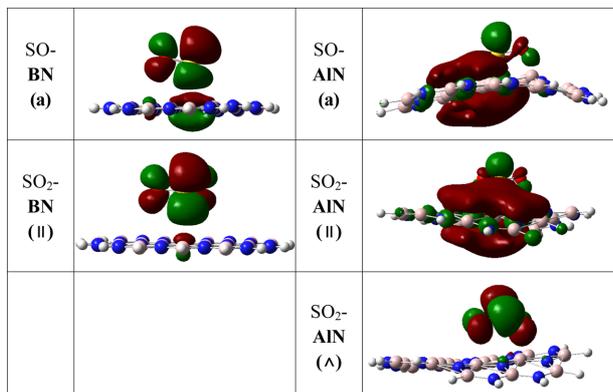


Figure 10. Lowest unoccupied molecular orbitals (LUMOs) of gas adsorption on the BN and AlN sheets at the CAM-B3LYP/6-31G** level of theory.

중되어 있어 흡착 후에 에너지 변화가 크게 나타난 것으로 해석된다.

결론

지속적인 화석연료의 사용으로 인해 발생된 대기오염은 지구 온난화, 산성비, 스모그 등 다양한 피해를 주고 있으며 대기오염을 줄이고자 활발한 연구가 다양하게 진행되고 있다. 한 층으로 이루어진 그래핀의 발견은 이러한 유해 가스의 흡착과 저장 등에 관한 연구를 활발하게 하였다. 그러나 그래핀은 제로 밴드갭의 치명적인 약점이 있어 이의 보완책으로 BN이나 AlN 시트를 이용한 가스 흡착 센서 개발 연구가 활발하게 진행되고 있다. 본 연구에서는 BN, AlN 시트에 CO_x, NO_x, SO_x 가스 분자가 흡착된 구조를 CAM-B3LYP 이론수준까지 최적화 하고, 흡착 에너지를 계산하여

시트와 기체분자 사이의 흡착 정도를 비교 분석 하였다. BN 시트에 가스의 흡착 에너지는 MP2//CAM-B3LYP 이론 수준에서 ZPVE와 BSSE를 고려한 후 1.37–5.20 kcal/mol로 계산되었으며, 가스 분자에서 시트까지의 거리는 2.61 Å 이상으로 모두 물리흡착이 일어날 것으로 예측되었다. 이는 그래핀(C₃₂H₁₄)시트에서의 흡착 에너지 1.50–6.84 kcal/mol과 유사한 결과이며, BN 시트에서의 흡착에너지는 가장 높은 이론 수준에서 각 기체의 가장 강한 물리 흡착 결과를 비교할 때 CO 보다는 NO가 그리고 CO₂ 보다는 NO₂가 각각 강한 물리 흡착을 나타내었으며, CO_x나 NO_x 보다는 SO_x가 상대적으로 강한 물리흡착을 나타내는 것으로 예측되었다.

AlN 시트에 CO, CO₂, NO 기체 흡착은 MP2//CAM-B3LYP 이론 수준에서 ZPVE와 BSSE를 고려한 후 1.52-3.43 kcal/mol로 계산되었으며, 가스 분자에서 시트까지의 거리는 2.34 Å 이상으로 BN 시트나 순수한 그래핀에서와 같이 물리 흡착을 나타낼 것으로 예측되었다. NO₂ 흡착의 경우에는 CAM-B3LYP 이론수준에서의 결합에너지는 20.87 kcal/mol 그리고 시트의 Al과 NO₂의 O 사이의 길이가 1.92 Å 정도로서 화학흡착에 가까운 결과를 나타내지만 MP2 수준의 한 점 에너지 계산 결과 결합에너지가 8.96 kcal/mol로 계산되어 상대적으로 강한 물리흡착이 일어날 것으로 예측되었다. SO와 SO₂의 흡착 에너지는 MP2//CAM-B3LYP 이론 수준에서 ZPVE와 BSSE를 고려한 후 49.36, 28.78 kcal/mol로 그리고 시트의 Al과 SO_x의 S 사이의 결합길이는 1.80, 1.71 Å으로 각각 계산되어 실제 결합이 형성되어 화학 흡착이 일어날 것으로 예측되었다. Fig. 8에는 BN, AlN, 그리고 그래핀 시트에 각 CO_x, NO_x, SO_x 가스 분자의 가장 강한 흡착에너지를 갖는 구조에 대하여 가장 높은 이론 수준(MP2//CAM-B3LYP)에서 ZPVE와 BSSE를 고려한 후 그 결과를 서로 비교하였다.

결론적으로 BN 시트의 CO_x 흡착시 물리흡착이 일어나 흡착에너지가 매우 작으며 흡착 전후에 HOMO-LUMO 갭에도 크게 영향을 미치지 않으므로 센서로서의 역할이 불투명할 것으로 예측되며, NO_x와 SO_x의 경우에는 물리 흡착으로 흡착에너지는 작지만 흡착 전후 HOMO-LUMO 갭의 변화가 커서 활용 가능성을 배제할 수는 없을 것으로 사료된다. AlN 시트에 CO_x와 NO_x의 흡착시에는 물리흡착이 일어나며 흡착 전후에 HOMO-LUMO 갭에도 크게 영향을 미치지 않으므로 센서로서의 역할이 불투명할 것으로 예측되며, SO_x의 경우에는 화학흡착이 일어나며 흡착 전후에 HOMO-LUMO 갭의 차이 또한 상당하여 센서로서의 가능성이 매우 높을 것으로 예측된다.

Acknowledgments. 본 연구는 2016년도 한남대학교 학술연구비 지원에 의하여 수행되었으며 이에 감사를 드립니다.

REFERENCES

- Novoselov, K. S.; Geim, A. K.; Morozov, S. V.; Jiang, D.; Zhang, Y.; Dubonos, S. V.; Grigorieva, I. V.; Firsov, A. A. *Science* **2004**, *306*, 666.
- Henwood, D.; Carey, J. D. *Phys. Rev. B* **2007**, *75*, 245413.
- Kang, J.; Kim, H.; Kim, K. S.; Lee, S.-K.; Bae, S.; Ahn, J.-H.; Kim, Y.-J.; Choi, J.-B.; Hong, B. H. *Nano Lett.* **2011**, *11*, 5154.
- Choi, H.; Choi, J. S.; Kim, J.-S.; Choe, J.-H.; Chung, K. H.; Shin, J.-W.; Kim, J. T.; Youn, D.-H.; Kim, K.-C.; Lee, J.-I.; Choi, S.-Y.; Kim, P.; Choi, C.-G.; Yu, Y.-J. *Small* **2014**, *10*, 3685.
- Pattanayak, J.; Kar, T.; Scheiner, S. *J. Phys. Chem. A* **2002**, *106*, 2970.
- Davis, R. F. *Proc. IEEE* **1991**, *79*, 702.
- Rubio, A.; Corkill, J. L.; Cohen, M. L. *Phys. Rev. B* **1994**, *49*, 5081.
- Chopra, N. G.; Luyken, R. J.; Cherrey, K.; Crespi, V. H.; Cohen, M. L.; Louie, S. G.; Zettl, A. *Science* **1995**, *269*, 966.
- Corso, M.; Auwärter, W.; Muntwiler, M.; Tamai, A.; Greber, T.; Osterwalder, J. *Science* **2004**, *303*, 217.
- Novoselov, K. S.; Jiang, D.; Schedin, F.; Booth, T. J.; Khotkevich, V. V.; Morozov, S. V.; Geim, A. K. *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **2005**, *102*, 10451.
- Song, L.; Ci, L.; Lu, H.; Sorokin, P. B.; Jin, C.; Ni, J.; Kvashnin, A. G.; Kvashnin, D. G.; Lou, J.; Yakobson, B. I.; Ajayan, P. M. *Nano Lett.* **2010**, *10*, 3209.
- Chigo Anot, E.; Hernández Cocolletzi, H.; Rubio Rosas, E. *Eur. Phys. J. D* **2011**, *63*, 271.
- Jiao, Y.; Du, A.; Zhu, Z.; Rudolph, V.; Lu, G. Q.; Smith, S. C. *Catal. Today* **2011**, *175*, 271.
- Galicía Hernández, J.; Cocolletzi, G.; Anot, E. *J. Mol. Model.* **2012**, *18*, 137.
- Liu, H.; Turner, C. H. *J. Comput. Chem.* **2014**, *35*, 1058.
- Najafi, M. *Appl. Surf. Sci.* **2016**, *384*, 380.
- Sakai, T.; Iwata, M. *J. Cer. Soc. Jap.* **1974**, *82*, 41.
- Chu, T. L.; Kelm Jr, R. W. *J. Electrochem. Soc.* **1975**, *122*, 995.
- Areshkin, D. A.; Shenderova, O. A.; Adiga, S. P.; Brenner, D. W. *Diamond Relat. Mater.* **2004**, *13*, 1826.
- Zhao, M.; Xia, Y.; Zhang, D.; Mei, L. *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.* **2003**, *68*, 2354151.
- Zhang, X.; Liu, Z.; Hark, S. *Solid State Commun.* **2007**, *143*, 317.
- Yafei, L.; Zhen, Z.; Panwen, S.; Zhang, S. B.; Zhongfang, C. *Nanotechnology* **2009**, *20*, 215701.
- Jiao, Y.; Du, A.; Zhu, Z.; Rudolph, V.; Smith, S. C. *J. Mater. Chem* **2010**, *20*, 10426.
- Ahmadi, A.; Hadipour, N. L.; Kamfiroozi, M.; Bagheri, Z. *Sens. Actuators, B* **2012**, *161*, 1025.
- Beheshtian, J.; Baei, M. T.; Bagheri, Z.; Peyghan, A. A. *Microelectronics J* **2012**, *43*, 452.
- Rastegar, S. F.; Peyghan, A. A.; Ghenaatian, H. R.; Hadipour, N. L. *Appl. Surf. Sci.* **2013**, *274*, 217.
- (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.
- Boys, S. F.; Bernardi, F. *Mol. Phys.* **1970**, *19*, 553.
- Tarakeshwar, P.; Choi, H. S.; Lee, S. J.; Lee, J. Y.; Kim, K. S.; Ha, T.; Jang, J. H.; Lee, J. G.; Lee, H. *J. Chem. Phys.* **1999**, *111*, 5838.
- 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, O. Farkas, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, J. Cioslowski, and D. J. Fox, Gaussian 09, Revision A; Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2009.