

Cu-NO 복합체에 대한 DFT 계산에 따른 Cu의 자동차 촉매변환기 적합성

하광아[†] · 이민주^{‡,*}

[†]창원남고등학교

[‡]창원대학교 생물학화학융합학부

(접수 2017. 10. 11; 게재확정 2018. 7. 24)

The Availability of Automobile Catalytic Convert of Copper Based on the DFT Calculations of Cu-NO Complexes

Kwanga Ha[†] and Min-Joo Lee^{‡,*}

[†]Changwon-Nam High School, Changwon 51508, Korea.

[‡]Department of Biology and Chemistry, Changwon National University, Changwon 51140, Korea.

*E-mail: mjlee@changwon.ac.kr

(Received October 11, 2017; Accepted July 24, 2018)

요 약. 화석연료의 사용과 그 2차오염으로 인해 매년 수도권의 초미세먼지(PM2.5)는 점점 증가하는 추세에 있다. 본 연구는 초미세먼지의 주된 원인물질이라고 알려져 있는 자동차의 매연에서 발생하는 NO_x의 제거에 저렴한 Cu 촉매의 이용 가능성에 초점을 두었다. 이를 위하여 일산화질소(NO) 분자가 Cu에 결합하여 형성할 수 있는 Cu-NO 복합체의 가능한 3가지 구조에서의 에너지와 결합길이, IR 및 라만 스펙트럼의 변화를 알아보기 위하여 Gaussian 09 프로그램에서 MPW1PW91 법을 이용하여 기저함수 6-311(+)G(d,p) 수준에서 계산을 수행하였다. 그 결과, Cu-NO 복합체의 생성 엔탈피는 선형, 굽은형, 다리형 구조에 대하여 각각 $\Delta H = 104.89, 91.98, -127.48$ kJ/mol의 값을 얻었고, NO 결합길이는 복합체가 되었을 때 약 0.03~0.10 Å 정도 NO 분자보다 길어지는 경향을 보여 Cu-NO 결합으로부터 O가 보다 쉽게 환원될 수 있음을 보여준다. 또한 NO와 Cu-NO 복합체의 IR 및 라만 스펙트럼은 각 진동 모드에 대한 피크의 위치와 세기가 확연히 달라져 Cu 촉매에서 Cu-NO 복합체의 생성 여부도 적외선 또는 라만 분광법으로 손쉽게 확인될 수 있음을 알 수 있었다.

주제어: NO, Cu-NO 복합체, 초미세먼지, 생성 엔탈피, IR 및 라만 스펙트럼

ABSTRACT. The purpose of this study is to show the possibility of using Cu catalyst in removal of NO_x from automobile exhaust which is regarded as the primary source of fine dust PM2.5. The energy and the bond lengths of the three possible structures of Cu-NO complex, which is formed by binding NO molecule to Cu, and the changes in IR and Raman spectra are calculated using MPW1PW91 method on the level of 6-311(+)G(d,p) of basis sets with Gaussian 09 program. As a result, the enthalpy of formation of the Cu-NO complexes are obtained as $\Delta H = 104.89, 91.98, -127.48$ kJ/mol for the linear, bent, and bridging forms of them, respectively. And the bond lengths between N and O in NO complexes, which becomes longer than NO molecule, indicates that O is easily reduced from Cu-NO. In addition, the Cu-NO complexes using Cu catalyst can be easily measured by infrared or Raman spectroscopy because in the IR and Raman spectra of the NO and Cu-NO complexes the position and the intensity of bands are definitely different in each vibration mode.

Key words: NO, Cu-NO complexes, Fine dust, Energy stability, IR and Raman spectra

서 론

화석연료의 사용으로 인해서 발생한 대기오염의 문제는 유해가스와 산성비, 온실가스의 문제를 넘어서 초미세먼지로 인한 인류의 건강 문제로까지 확대되어오고 있는 실정이다. 먼지는 TSP(Total Suspended Particles, 총부유먼지), PM10, PM2.5로 구분된다. PM(Particulate Matter)10은 10 μm보다 입자의 크기가 작은 미세입자를 가리키고, PM2.5는 직

경이 1000분의 2.5 mm보다 더 작은 먼지로 머리카락 직경(약 60 μm)의 1/20~1/30보다 더 작은 입자를 말한다.¹ PM2.5의 생성원인은 특정 배출원에 따라 직접 발생하는 것과 화석연료의 사용으로 인한 것과 자연발생적으로 생긴 것으로 나누어 볼 수 있다. 그 중 문제가 되고 있는 것은 화석연료의 사용으로 인한 황산화물(SO_x), 질소산화물(NO_x), 암모니아(NH₃), 휘발성 유기화합물(VOCs) 등이 대기 중의 특정 조건에서 Fig. 1과 같은 메커니즘을 거쳐 유독한 2차 오염

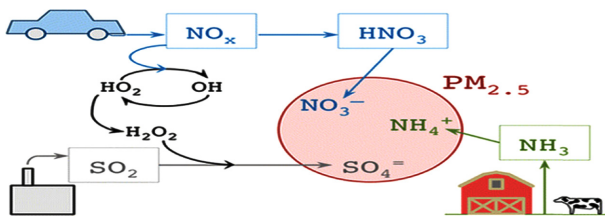


Figure 1. Production process of atmospheric secondary pollutants.³

물질을 생성해 에어로졸의 형태로 존재하는 것이다.²

2015년 우리나라는 환경정책 기본법 시행령[제2조 환경기준]을 개정하여 PM_{2.5} 대기 환경기준을 Table 1과 같이 제시하였다.⁴

초미세먼지는 어떤 한 나라만의 문제가 아니고 전 세계적인 문제이며, Fig. 2를 보면 이 초미세먼지는 지구촌 거의 전 지역에서 발생하여 북극과 남극에까지 날아간다. 특히 중국에서 발생한 초미세먼지는 한국과 일본에까지 날아가 한국과 중국, 일본 세 나라는 환경장관회의를 정기적으로 개최하여 이 문제에 대해 논의해 오고 있는 실정이다.⁵

우리나라 수도권의 경우 미세먼지의 원인을 분석해보면 외부영향에 대한 분석모델의 종류에 따라 편차를 보이고 불확실성이 매우 크기는 하지만, 중국의 내몽고에서 발원한 황사 등의 외부원인이 수도권 미세먼지 농도의 30% 이상을 보이고 있으며 관측소가 설치된 제주의 경우에도 황사 발생 시에 미세먼지 질량농도는 평상시에 비해 PM₁₀이 10.8배, PM_{2.5}는 3.4배로 상승하였다.⁷ 국립환경과학원이 2013년에 발표한 대기오염물질 배출량 통계에 의하면, 수도권은 비산먼지(30%)가 가장 많고, 경유차(24%), 건설기계(21%), 생물성 연소(13%), 발전소(4%) 등의 순으로 나타나 미세먼지에 영향을 주는 요인은 황사 외에 내부원인도 높게 작용하는 것으로 보여진다. 수도권의 미세먼지의 분포율은 Fig. 3과 같다(비산먼지, CO 제외).⁸

국내에서의 지역 내 오염물질 배출은 상당히 높은 편이지만, 특히 반응성이 높은 유기물질과 결합한 질소산화물은 대기 중 체류시간이 짧기 때문에 월경성 이동이 어려우므로 국내 생성원인이 높은 것으로 보여진다.⁹⁻¹¹ 한편, 서울시의 초미세먼지는 Fig. 4에서 보듯이 2013년 10월부터 측정되기 시작하였으며 Table 1의 우리나라 기준인 25 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 이상인 횟수가 2014년 4회, 2015년 5회, 2017년 7회로 점점 증가하는 추이에 있음을 알 수 있다.¹²

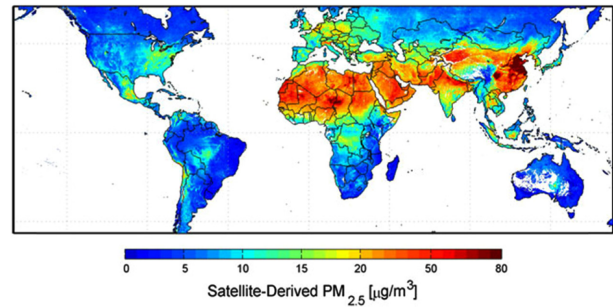


Figure 2. Global satellite-derived map of PM_{2.5} averaged over 2001-2006. Credit: Dalhousie University, Aaron van Donkelaar.⁶

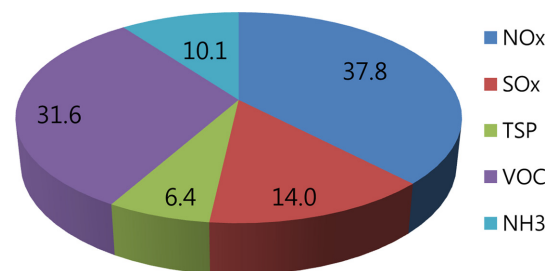


Figure 3. Composition ratio of air pollutants in Seoul metropolitan area (2013).

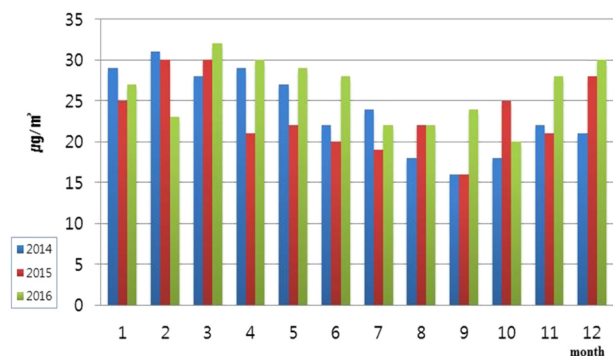


Figure 4. The variation trends of fine dust in Seoul (2014-2016).

PM_{2.5}의 증가는 사람들의 건강에 심각한 영향을 끼치는데 그 질환의 범위는 호흡기계 질환, 소화기계 질환, 순환기계 질환, 알레르기 질환, 안과 질환 및 암에 이르기까지 그 피해 범위는 광범위하다. 특히 PM_{2.5}의 가장 심각한 문제점은 사람들이 알아차리지 못할 정도로 아주 미세한 입자이고 일단 몸에 들어가면 제거하기 어렵다는 것이다. 따라서 인체에 대한 피해를 줄이기 위해서는 이러한 입자

Table 1. PM_{2.5} Atmospheric environment standards

Item	Period	Standard Concentration	Measurement Method
Fine Dust (PM _{2.5})	24 Hour average	50 $\mu\text{g}/\text{m}^3$	Weight concentration method (Automatic measurement method)
	Annual average	25 $\mu\text{g}/\text{m}^3$	

들의 생성 원인을 찾아 제거하는 것이 절대적으로 중요하다.^{13,14} 우리나라는 SO_x 와 NO_x 로 인한 피해를 최소화하기 위해 이전부터 집진기나 촉매변환기를 사용해 왔고, 촉매 변환기는 자동차에 의무적으로 장착되며 백금(Pt) 또는 로듐(Rh)과 같은 금속을 사용하여 자동차 배기 기체의 일산화질소(NO) 등을 환원반응 등을 통해 감소시켜 왔다.^{15,16}

한편 구리(Cu)는 아주 흔하고 안정적인 금속으로 기존의 Pt, Rh를 대체하여 촉매변환기에 사용할 수 있을 것으로 알려져 있다.¹⁷ 이에 본 연구에서는 초미세먼지뿐만 아니라 여러 가지 광화학물질을 생산하는 질소산화물의 농도를 감소시키는데 기여하기 위하여, 기존의 촉매변환기에서 사용하는 고가의 Pt, Rh를 대체하여 저렴한 Cu를 사용했을 때 생성되는 구리-산화질소 복합체(Cu-NO complex)에 대한 구조와 에너지, 그리고 진동 스펙트럼의 특성을 이론적으로 연구하였다.

계 산

Cu와 NO 사이의 결합은 Fig. 5와 같이 네 가지 구조가 가능한 것으로 알려져 있다.¹⁸ 이때 중심 원소인 질소(N)의 궤도함수 혼성은 sp 와 sp^2 의 두 가지 종류로 나누어지는데, sp 혼성인 경우는 그 구조가 모두 선형(linear form) 구조를 가진다. 이 선형 구조는 Cu와 산소(O) 그리고 질소(N) 원자가 각각 이중결합을 하는 구조(Fig. 5의 (a))와 Cu 원자와 N 원자 사이에는 단일결합이고 N 원자와 O 원자 사이에 삼중결합을 하는 구조(Fig. 5의 (b))로 여겨지고 있다.¹⁸ 그러나 본 연구 결과 이 두 구조는 진동 운동의 진동수와 총 에너지가 동일하므로 서로 공명 구조인 것으로 여겨진다.

sp^2 혼성 궤도함수는 평면삼각형 구조이므로 sp^2 혼성의 구조에는 세 개의 원자가 물 분자의 구조와 같은 굽은형(bent form) 구조(Fig. 5의 (c))와 N 원자에 Cu 원자가 두 개 결합하는 다리형(bridging) 구조(Fig. 5의 (d))를 이룰 것으로 여겨진다. 이때 모든 구조(a)~(d)에서 각각의 원자는 8전

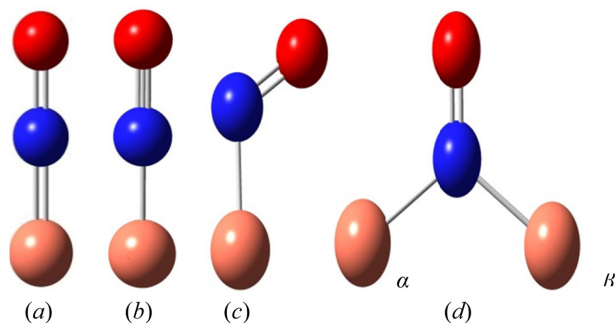


Figure 5. Possible structures of Cu-NO complexes.¹⁸ Reds stand for O, blues for N, and oranges for Cu.

자 규칙(octet rule)을 만족한다.

NO와 Cu의 Cu-NO 복합체들에 대한 최적화된 구조의 영점 에너지와 진동 스펙트럼을 예측하기 위하여 Gaussian 09 프로그램¹⁹을 사용하여 계산을 수행하였다. 이 계산을 수행하기 위하여 NO와 Fig. 5와 같은 네 가지 형태의 Cu-NO 복합체의 구조를 GaussView 5.0 프로그램²⁰을 사용하여 그렸다. 이렇게 그려진 구조를 가지고 Gaussian 09 프로그램에서 계산할 입력(input) 파일을 작성하였다. NO와 Cu-NO 복합체들의 최적화된 구조 파라미터와 영점 에너지는 원자번호 21번인 스칸듐(Sc) 이후의 원소에서 적용하는 hybrid Hartree-Fock density functional 방법 중 하나인 MPW1PW91을 이용하여 기저함수(basis set) 6-311(+)G(d,p) 수준에서 구하였는데, 이때 superposition error로 인해서 countercompoise를 통한 BSSE계산을 수행하였다.^{21,22} 여기에서 얻어진 구조에 대한 이론적 진동 스펙트럼을 구하기 위해서 동일한 방법(MPW1PW91)과 기저함수(6-311(+)G(d,p))에서 frequency 계산을 수행하였다. 이 계산 결과들은 Table 2와 3에 정리해 놓았다.

결과 및 고찰

Cu-NO 복합체의 안정도 및 NO의 분해 용이성

NO와 Cu-NO 복합체의 구조 매개변수는 Table 2에 잘 보여주고 있고 보정된 영점 에너지는 다음과 같다. Cu와 NO는 각각 -1640.54592와 -129.88811 hartree이고, N원자의 sp 궤도함수 구조를 가지는 선형 구조는 -1770.39408 hartree, sp^2 혼성의 구조를 가지는 (c)와 (d)는 각각 -1770.44755와 -3411.02850 hartree이다.

Cu와 NO의 결합으로 인한 (a)~(d)구조의 안정화 효과를 비교하기 위하여 간단한 보정을 하면, 일단 (a)~(d)구조에 결합된 Cu 원자의 갯수가 동일하지 않으므로 가장 많은 Cu 원자가 결합되어 있는 (d)구조를 기준으로 각 구조의 에너지 값을 비교하면 다음과 같다. (d)구조에 2개의 Cu가 결합되어 있으므로 영점 에너지는 $\text{NO} + 2\text{Cu} = -3410.97995$, 선형 + Cu = -3410.94000, (c) + Cu = -3410.99347, (d) = -3411.02850 hartree이다. 그러므로 $\text{NO} + 2\text{Cu} = -3410.97995$ hartree를 기준(0.0)으로 하여 Cu-NO 복합체의 각 구조에 대한 상대적인 값을 구하면 선형 + Cu = 0.039948 hartree (104.89 kJ/mol), (c) + Cu = 0.035033 hartree (91.98 kJ/mol), (d) = -0.048554 hartree (-127.47 kJ/mol)이다. 그러므로 다리형 구조의 생성은 발열, 굽은형과 선형 구조의 생성은 흡열 과정일 것으로 여겨지며, 복합체의 각 구조와 독립된 일산화질소의 안정도는 (d) > NO > (c) > 선형 순이다. 한편 sp^2 의 구조인 (d)구조는 frequency 계산 결과 진동수가 -26 cm^{-1} (Table 3)인 값을 가지므로 (d)는 전이상태(transition state) 구조일 것으로 여겨

Table 2. Structural parameters, zero-point corrected energies, and enthalpy differences of Cu, NO and Cu-NO complexes*

Parameter	Bond Length of NO	Bond Length of CuN	Bond Angle of CuNO	Zero-point Corrected Energy (BSSE)	ΔH
Cu	-	-	-	-1640.54592	-
NO	1.1417	-	-	-129.88810	-
NO + Cu				-1770.43402	0
Linear form	1.1905	1.7696	180.00	-1770.39408	104.89
Bent form	1.1697	1.9373	118.76	-1770.44755	91.98
NO + 2Cu				-3411.21513	0
Bridging form	1.2405	1.8854	118.03	-3411.02850	-127.48

*Bond lengths are in Å, bond angles in degree, zero-point corrected energies in hartree, and ΔH in kJ/mol.

Table 3. Vibrational modes, vibrational frequencies, IR intensities, and Raman scattering activities of NO molecule and Cu-NO complexes*

Cu-NO											
Linear Form						Bent Form					
Species	No.	Vib. mode	Freq.	IR int.	Raman act.	Species	No.	Vib. mode	Freq.	IR int.	Raman act.
A ₁ [Σ ⁺]	v ₁	NO stretch	1762	400	21710	A'	v ₁	NO stretch	1742	1320	220
	v ₂	CuN stretch	474	24	2384		v ₂	CuN stretch	464	21	1
E ₁ [Π]	v ₃	CuNO bend, in-plane	241	11	0		v ₃	CuNO bend	278	4	17
	v ₄	CuNO bend, out-of-plane	742	1961	109706						
Cu ₂ -NO						NO					
Bridging Form											
Species	No.	Vib. mode	Freq.	IR int.	Raman act.	Species	No.	Vib. mode	Freq.	IR int.	Raman act.
A ₁	v ₁	NO stretch	1420	375	0	A ₁ [Σ ⁺]	v ₁	NO stretch	2037	50	12
	v ₂	Cu _a NCu _β sym. stretch	315	7	4272600						
	v ₃	Cu _a NCu _β bend	110	8	1035926						
B ₂	v ₄	Cu _a NCu _β asym. stretch	807	16037	9895947						
	v ₅	NO bend	250	141	610865						
B ₁	v ₆	Imaginary	-26	3	9						

*Frequencies are in cm^{-1} , IR intensities in KM/mol, Raman scattering activities in A^4/AMU .

진다.

또한, Table 2의 구조 파라미터들을 보면 NO가 Cu와 복합체를 형성하게 되면 모든 구조에서 NO 결합길이가 독립 분자 NO의 결합길이 1.1417 Å에 비하여 0.028에서 0.099 Å 까지 길어지는 것을 알 수 있다. 그러므로 NO가 Cu와 복합체를 형성하면 N과 O의 결합이 보다 쉽게 해리될 수 있음을 알 수 있다.

NO 및 Cu-NO 복합체의 진동 스펙트럼

NO와 Cu-NO 복합체의 구조들에 대해서 frequency 계산으로 얻어진 진동 방식과 진동수 및 IR 세기와 라만 산란 활성도는 Table 3과 같고, IR과 라만 스펙트럼은 Fig. 6과 같다.

NO 분자의 경우 2원자 분자이므로 기준 진동 방식은 N=O 신축(NO stretching) 진동만이 있다. 이 진동 운동은 IR 세기는 50 KM/mol, 라만 산란 활성도는 12 A^4/AMU 인 진동수 2037 cm^{-1} 의 상대적으로 매우 약한 피크를 나타낼

것으로 얻어졌다.

한편 음의 진동수(imaginary frequency)가 없어 안정된 구조일 것으로 예측되는 선형 구조와 굽은형 구조의 NO 신축 진동의 진동수는 각각 1762과 1742 cm^{-1} 로 얻어졌고, IR 세기는 각각 400과 1320 KM/mol, 라만 산란 활성도는 각각 21710과 220 A^4/AMU 로 얻어졌다. 이는 진동수는 NO 분자의 2037 cm^{-1} 보다 각각 275과 295 cm^{-1} 낮은 값이며, IR 세기는 NO 분자의 50 KM/mol보다 각각 8과 26배 강하고 라만 활성도는 1809와 18배 강하다. 이러한 변화는 NO에 Cu 원자가 결합됨으로써 일어난 현상으로 볼 수 있다.

반면에 음의 진동수가 얻어져 전이상태 구조일 것으로 여겨지는 다리형 구조의 NO 신축 진동의 진동수는 1420 cm^{-1} 로 NO 분자보다는 ~600 cm^{-1} , 선형 또는 굽은형 구조 보다는 ~300 cm^{-1} 정도 낮다. 그리고 IR 세기는 375 KM/mol로 NO 분자보다 31배 강하나, 라만 활성도는 0으로 비허용 모드임을 알 수 있다.

Fig. 6에서 Cu-NO 복합체의 형성 여부는 IR 또는 라만

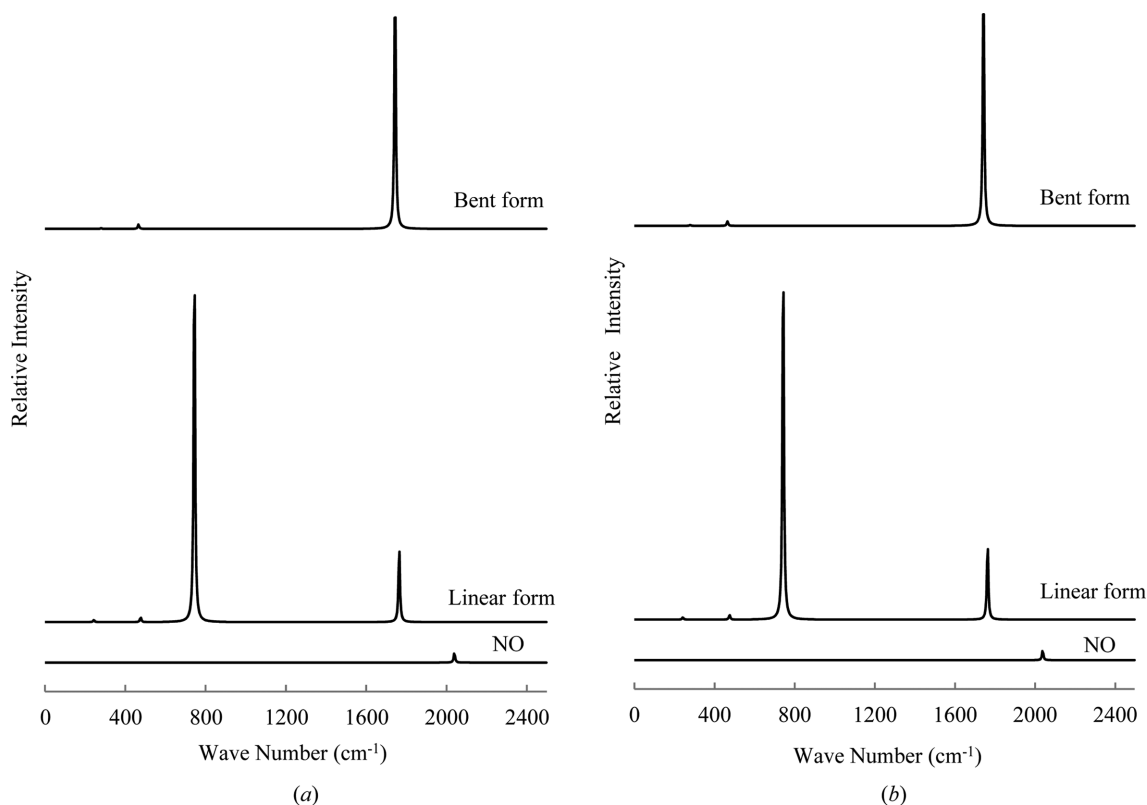


Figure 6. Calculated (a) IR and (b) Raman spectra of NO and Cu-NO Complexes.

스펙트럼으로부터 쉽게 측정될 수 있음을 알 수 있다. Fig. 6의 IR과 라만 스펙트럼의 $\sim 750\text{ cm}^{-1}$ 영역에서 선형 구조는 매우 강한 피크가 나타나는 반면에 굽은형은 피크가 존재하지 않는다. 한편 선형 구조는 1760 cm^{-1} , 굽은형 구조는 1740 cm^{-1} 영역에서 뚜렷하고 강한 피크가 나타나므로 Cu-NO 복합체의 생성 여부는 IR 또는 라만 스펙트럼을 측정함으로써 어렵지 않게 확인할 수 있을 것으로 여겨진다.

결론

본 연구에서는 기존의 촉매변환기에 초미세먼지의 주요 성분 중 하나인 질소산화물의 농도를 감소시키기 위하여 촉매변환기에 사용되는 고가의 Pt, Rh을 보다 저렴한 Cu로 대체했을 때 생성될 것으로 예측되는 여러 Cu-NO 복합체의 생성 가능성과 진동 스펙트럼의 특성을 DFT 계산법을 사용하여 연구하였다. 그 결과 Cu-NO 복합체는 다리형 > NO > 굽은형 > 선형 순으로 열역학적 안정도가 낮아진다는 것을 보정된 총에너지 값을 통해서 알 수 있었다. 이 중 다리형 구조는 전이상태 구조일 것으로 여겨지며, 선형과 굽은형 구조는 안정된 복합체를 형성하는 구조일 것으로

여겨진다. 이들 복합체의 생성 엔탈피 ΔH 는 약 $92.0\sim 104.9\text{ kJ/mol}$ 정도로 흡열과정을 알 수 있었다. 또한 생성된 복합체의 NO 결합길이는 독립 분자 NO의 결합길이보다 약 0.03 에서 $0.10\text{ \AA}$ 까지 길어져 복합체가 형성되면 N과 O 사이의 결합이 보다 쉽게 해리되어 인체에 유해한 질소산화물 NO가 인체에 무해한 O_2 와 N_2 등으로 어렵지 않게 변환될 수 있을 것으로 보인다. 또한 Cu 금속 촉매에 Cu-NO 복합체의 형성 여부는 frequency 계산 결과 Fig. 6에서 보는 바와 같이 IR 또는 라만 분광법을 사용하여 스펙트럼의 위치 및 세기 변화로부터 손쉽게 판별할 수 있을 것임을 알 수 있었다.

REFERENCES

1. Hyun, J.-W. Legislative research for the improvement of air quality laws to reduce particulate matters, Korea Legislation Research Institute: Sejong, South Korea, 2015; p 15.
2. Inoue, H. Secret Killer, Ultra Fine Dust PM2.5; Junnamusoo: Seoul, Korea, 2014; p 59.
3. Holt, J.; Selin, N. E.; Solomon, S. *Environ. Sci. Tech.* **2015**, *49*, 4834. DOI: 10.1021/acs.est.5b00008.
4. National Institute of Environmental Research Climate and

- Air Quality Research Department; Ultra Fine Dust (PM2.5) Emission Factor Kit; JinhanMandB: 2014; p 1.
5. Inoue, H. Secret Killer, Ultra Fine Dust PM2.5; Junnamusoop: Seoul, Korea, 2014; p 24.
 6. <http://www.nasa.gov/topics/earth/features/health-sapping.html>.
 7. Kim, K.-J.; Lee, S.-H.; Hyeon, D.-R.; Ko, H.-J.; Kim, W.-H.; Kang, C.-H *Anal. Sci. Technol.* **2014**; 27(1), 1.
 8. <http://webbook.me.go.kr/DLi-File/NIER/09/021/5609643.pdf>
 9. Park, R.-S.; Han, G.-M. *Magaz. Kor. Soc. Hazard Mitig.* **2014**, 26.
 10. Kim, S. D. et al. Chemical properties of fine particle in Seoul metropolitan area, Proceedings of the Korea Society for Atmospheric Environment Fall Conference, Jeju, Korea, November 2003; p 79.
 11. <http://webbook.me.go.kr/DLi-File/NIER/06/023/5637077.pdf>
 12. <https://www.me.go.kr/issue/finedust/ebook.pdf>, 2017.
 13. Kim, Y. S. *Human Influence of Fine Dust, Air Clean Technology*, **2002**, 15, 29.
 14. Han, B. W. et al, *J. Kor. Soc. Liv. Environ. Sys.* **2012**, 19, 27.
 15. Sukonnik, I. M.; Chang, S.; Jha, B. *Metal Supported Automotive Catalytic Converters*; Werkstoff-Informationsges: Frankfurt, Germany, 1997; p 10.
 16. Maus, W. *Metal Supported Automotive Catalytic Converters*; Werkstoff-Informationsges: Frankfurt, Germany, 1997; p 3.
 17. Habib, H. A.; Basner, R.; Brandenburg, R.; Armbruster, U.; Martin, A. *ACS Catal.* **2014**, 4, 2479.
 18. Garin, F. *Appl. Catal. A General*, **2001**, 222, 183.
 19. 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, O.; Foresman, J. B.; Ortiz, J. V.; Cioslowski, J.; Fox, D. J. *Gaussian 09, Revision D.01*, Gaussian, Inc., Wallingford, CT, USA, 2013.
 20. Dennington, R.; Keith, T.; Millam, J. *GaussView, Version 5*, Semichem Inc., Shawnee Mission, Kansas, USA, 2009.
 21. Adamo, C.; Barone, V. *Chem. Phys. Lett.*, **1997**, 274, 242.
 22. Dunning, Jr., J. *J. Chem. Phys.* **1989**, 90, 1007.