

풀러렌-물 클러스터의 상호작용에 대한 양자 역학적 이론 연구

김성현 · 신창호[†] · 김지선 · 강소영 · 김승준*

한남대학교 생명나노과학대학 화학과

[†]KT&G 중앙연구원

(접수 2014. 11. 18; 게재확정 2014. 12. 17)

Quantum Mechanical Investigations for the Interactions between Fullerene and Encapsulated Waters

Sung-Hyun Kim, Chang-Ho Shin[†], Ji-Sun Kim, So-Yung Kang, and Seung-Joon Kim*

Department of Chemistry, HanNam University, Daejeon 300-791, Korea. *E-mail: sjkim@hnu.kr

[†]KT&G Central Research Institute, Daejeon 305-805, Korea

(Received November 18, 2014; Accepted December 17, 2014)

요 약. 풀러렌(fullerene)의 내부에 캡슐화될 수 있는 물 분자의 수와 물 분자들이 증가함에 따라 풀러렌의 안정적인 구조에 미치는 영향을 조사하기 위해 밀도 범함수 이론(density functional theory, DFT)을 이용하여 풀러렌-물 클러스터($(\text{H}_2\text{O})_n@C_{60}$, $(n=1-10)$)의 구조 변화에 따른 열역학적 안정성 및 결합에너지를 계산하였다. 각각의 구조들에 대해서 여러 이론 수준에서 최적화하였으며 진동주파수를 계산하여 가장 안정한 구조를 조사하고 IR 스펙트럼을 예측하였다. 또한 풀러렌 내의 물 분자 수가 증가함에 따른 수소결합의 세기 변화를 순수한 물 클러스터($(\text{H}_2\text{O})_n$, $(n=1-6)$)의 수소결합과 비교 분석하였다.

주제어: 풀러렌, $(\text{H}_2\text{O})_n@C_{60}$ 클러스터, 밀도 범함수 이론, 수소결합

ABSTRACT. The density functional theory (DFT) calculations on $(\text{H}_2\text{O})_n@C_{60}$, $(n=1-10)$ complexes have been performed to elucidate hydrogen interaction between fullerene and water clusters. The optimized geometries, harmonic vibrational frequencies, and binding energies are predicted at various levels of theory. The harmonic vibrational frequencies for the molecules considered in this study show all real numbers implying true minima. We also compare the H-bond interaction between $(\text{H}_2\text{O})_n$ and $(\text{H}_2\text{O})_n@C_{60}$, $(n=1-10)$ clusters.

Key words: Fullerene, $(\text{H}_2\text{O})_n@C_{60}$ cluster, DFT, H-bond interaction

서 론

풀러렌(fullerene)은 60개의 탄소가 오각형 및 육각형으로 이루어진 축구공 모양의 안정된 구조를 나타내는 탄소 동소체로서 1985년 처음 발견되었다.¹ 유사한 탄소 동소체로서 C_{70} , C_{84} 등이 안정하게 존재할 수 있을 것으로 알려져 있다.^{2,3} 풀러렌은 매우 안정하면서도 반응성이 뛰어나며, 금속과 같은 작은 분자들을 가두거나 뺄 수 있게 열려 지기도 하고, 반으로 쪼개어 늘려서 튜브(탄소나노튜브, CNT)처럼 만들 수 있다. 따라서 아직 상용화에는 한계가 있지만 풀러렌은 수소 저장 물질, 초전도체, 의약품 운반하는 운반체, 분자 반응기 그리고 신소재 등 여러 분야에서 그 응용 가능성이 높을 것으로 예상하여 많은 과학자들에 의해서 활발한 연구가 진행되어 지고 있다.^{4,5}

풀러렌에 대한 최근의 실험적 연구로서는 2000년 Krause 연구진이 풀러렌 속에 캡슐화($\text{Sc}_2@C_{84}$, $\text{Tm}@C_{82}$) 되어있는

금속 이온과 풀러렌 케이지(cage) 사이의 결합 세기에 대한 라만 산란(Raman scattering)과 IR 흡수 분광을 통한 진동주파수에 대한 연구결과를 보고하였다.⁶ 그 이후 여러 연구진들은 금속이온들이 캡슐화된 풀러렌의 구조적 특징 및 분광학적 성질에 대하여 연구하였다.⁷⁻¹⁰ 2001년 Peres 등은 C_{60} 또는 C_{70} 풀러렌 케이지 속에 HeNe, CO, N_2 등 분자를 그리고 2002년 Suetsuna 등은 C_{60} 풀러렌에 질소(N_2)를 캡슐화 하는데 성공하였다.^{11,12} 2003년 Murata 연구진은 열린 C_{60} 풀러렌 케이지에 수소(H_2) 분자를 캡슐화 함으로서 수소저장 물질로서의 가능성을 타진하였다.⁴ 그러나 실험적으로 닫혀있는 풀러렌에 수소나 작은 분자를 넣는 반응의 수율은 5% 정도로 적었는데, 2005년 Komatsu 연구진은 100% 수율로 수소를 오픈된 C_{60} 풀러렌에 집어 넣는 분자수술(molecular surgery)라고 불리는 합성 방법을 개발하였다.^{13,14} 그 이후 수소-풀러렌($H_2@C_{60}$) 콤플렉스(complex)에 대한 NMR,^{15,16} IR,¹⁷ INS(inelastic neutron scattering)^{18,19}

스펙트럼을 통한 많은 연구들이 진행되었다. 하나의 물 분자를 열린 바구니 형태의 풀러렌에 집어넣는 반응 메카니즘이 2004년 Iwamatsu 등에 의하여 제안되었으나 닫힌 풀러렌에 물 분자를 캡슐화하는 반응 메카니즘에 관한 실험 연구는 아직 발표된 바가 없다.²⁰

한편 이론 연구로서 2000년 Varganov 연구진은 Li^+ 와 Li_2 가 들어 있는 풀러렌(C_{60}) 복합체의 구조적 특징과 분광학적 특성을 이론적으로 연구하여 광전자 실험 및 X선 실험결과와 비교하였다.²¹ 2003년 Shigeta와 Saito는 Be과 2개의 수소(H_2)가 캡슐화된 C_{60} 속에서 Be 원자의 유효전하에 대한 동역학적 거동을 이론적으로 연구하였다.²² 2004년 Shimotani 연구진은 C_{80} 에 La_2 와 La 이온을²³ 그리고 같은 해 Enyashin 연구진은 C_{82} 와 C_{84} 에 Y_2 가 들어있는 풀러렌 복합체의 구조적 특징과 전자 특성을 비교하였다.²⁴ 2005년 Slanina 연구진은 La이 캡슐화 되어 있는 C_{60} 의 구조적 특성을 이론적으로 분석하였으며,²⁵ 같은 해 Ramachandran와 Sathyamurthy는 C_{60} 속에 물 분자가 4개까지 캡슐화 될 때의 구조적 특징과 결합에너지를 이론적으로 계산하였다.²⁶ 2006년 Kang은 리튬(Li)과 탄소(C)가 C_{36} 에서 보다 더 쉽게 캡슐화 될 수 있다는 것을 주장하였으며,²⁷ 같은 해 Shameema 연구진은 이론적 계산을 통하여 C_{60} 속에 캡슐화 되어있는 기체(HF , H_2O , NH_3 , CH_4)의 결합에너지와 진동 주파수를 계산하여 풀러렌 속에서 기체들이 더 안정할 것으로 예측하였다.²⁸ 한편 Hernández-Rojas 연구진은 C_{60} 외부에 물 클러스터(H_2O)_n, (n=1-21)가 포진되어 있을 때 구조적 변화와 결합에너지를 이론적으로 연구하였으며,²⁹ 2008년 Wang 연구진은 다양한 직경(0.73-1.41 nm)을 갖는 풀러렌(C_{60} , C_{140} , C_{180} , C_{240}) 속에 안정적으로 들어갈 수 있는 물 클러스터의 수를 예측하였다.³⁰ 또한 같은 해 Ramachandran 연구진은 C_{60} 과 H^+ , He , Li^+ , H_2 사이의 상호작용을 순 이론적 방법으로 연구하였다.³¹ 2009년 Ganji 연구진은 C_{60} 속에 안정적으로 들어갈 수 있는 NH_3 클러스터의 수는 하나이지만 7개의 NH_3 가 들어가도 준안정 상태를 유지할 수 있다고 예측하였으며, 8개째에는 고리가 깨질 것으로 예측하였다.³² 2010년 Sharma 연구진은 C_{60} 풀러렌 안에 최대 13개의 질소원자가 캡슐화 될 수 있을 것으로 예측하였다.³³

본 연구에서는 밀도 범함수 이론(density functional theory, DFT) 방법을 사용하여 풀러렌 내부의 물 클러스터(H_2O)_n @ C_{60} n=1-10에 대하여 물 분자의 수가 증가함에 따른 분자들 사이의 구조 변화와 수소결합의 세기를 순수한 물 클러스터 사이의 수소결합과 비교 분석하였다. 또한 진동 주파수를 계산하여 가장 안정한 구조를 확인하고 IR 스펙트럼을 예측하였다.

이론적 방법

본 논문에 사용된 기본적인 계산방법은 밀도 범함수 이론(density functional theory, DFT) 가운데 가장 보편적인 B3LYP 방법과 순 이론적(*ab initio*) 방법인 HF와 MP2 방법을 사용하였다. B3LYP³⁴는 Becke, Lee, Yang 그리고 Parr 네 사람이 만든 함수들을 조합함으로써 교환 상관관계(exchange correlation)를 첨가한 함수이다. 바탕 집합(basis set)으로는 6-31G와 6-31G**를 사용하여 결과를 비교하였다. 풀러렌-물의 결합 에너지를 계산하기 위해서 최저에너지 구조에 대한 진동 주파수(vibrational frequency)를 B3LYP 수준까지 계산하여 영점 진동에너지(zero-point vibrational energy, ZPVE) 보정을 하였으며, 최적화된 분자구조가 안정한 최저 에너지(true minimum) 갖는지를 판단하고 IR 스펙트럼을 예측하였다. 또한 long range interaction과 같은 약한 결합의 상호작용을 기술하는데 문제가 되어 왔던 DFT 방법을 개선한 CAM-B3LYP³⁵ 방법으로 (H_2O)_n@ C_{60} (n=1-6)의 분자구조를 최적화하여 B3LYP 결과와 비교하였으며, 결합 에너지에 대한 전자 상관관계 효과를 고려하기 위하여 MP2 수준에서 한 점(single point) 에너지를 계산하였다. 물-클러스터의 결합 에너지는 (H_2O)_n 클러스터의 절대 에너지와 H_2O 단량체 n개의 절대 에너지의 차, ΔE 로 계산하였으며, 물-풀러렌 클러스터의 결합에너지도 같은 방법으로 계산하였다.

$$\Delta E = E\{(\text{H}_2\text{O})_n\} - n \times E(\text{H}_2\text{O}) \text{ 또는} \\ E\{(\text{H}_2\text{O})_n@\text{C}_{60}\} - \{E(\text{C}_{60}) + n \times E(\text{H}_2\text{O})\}$$

지금까지 언급한 모든 계산들은 Gaussian09³⁶ 프로그램을 사용하였으며, Linux 시스템 하에서 Beowulf PC 클러스터들을 사용하여 계산하였다.

결과 및 고찰

Structures

$\text{H}_2\text{O}@\text{C}_{60}$ 물 분자 한 개 혹은 두 개를 풀러렌 안에 넣었을 때의 구조를 Fig. 1에 나타내었다. B3LYP/6-31G**과 CAM-B3LYP/6-31G** 이론 수준에서 최적화된 물 분자들을 같은 이론 수준에서 최적화된 풀러렌 안에 넣은 구조를 초기 조건으로 최적화하였다. 풀러렌은 총 90개의 C-C 결합을 갖는데 B3LYP/6-31G** 이론 수준에서 1.453 Å 60개와 1.396 Å 30개로 2가지의 값만을 반복적으로 갖으며 6각형 20개와 정오각형 12개로 이루어져 있다. Table 1은 풀러렌 속에서 풀러렌과 물 분자 사이의 길이(C...O) 및 물 분자들 사이의 O...H 길이를 나타낸 것이다. B3LYP/6-31G** 이론 수준에서 물 분자가 한 개 들어 있을 때 풀러렌의 C와 물 분자의

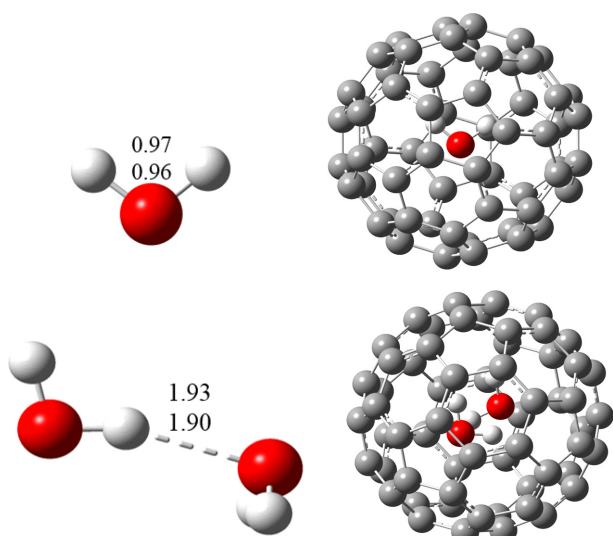


Figure 1. Optimized structures of $\text{H}_2\text{O}@C_{60}$ and $(\text{H}_2\text{O})_2@C_{60}$ at the B3LYP/6-31G** (up) and CAM-B3LYP/6-31G** (down) levels of theory.

O 사이의 길이는 3.44 Å으로 계산되어 폴러렌의 직경이 7 Å 정도인 것을 고려하면, 물 분자가 거의 폴러렌의 중앙에 위치한다는 것을 알 수 있다. 폴러렌 속 물 분자의 O-H 결합 길이는 0.97 Å으로 기체 상태 물 분자의 O-H 결합 길이와 같게 계산되어, 결국 하나의 물 분자가 폴러렌 속에 들어갈 때 물 분자의 구조는 거의 영향을 받지 않는 것으로 나타났다. 한편 long range 상호작용을 보완한 CAM-B3LYP/6-31G** 이론 수준에서 최적화된 C...O 및 O...H 길이는 3.41, 0.96 Å으로 0.01–0.03 Å 정도 짧게 계산되어 약간 더 강한 상호작용을 나타낼 것으로 예상된다. 물 분자 두 개가 폴러렌 안에 들어가면 폴러렌 벽의 C와 물 분자의 O 사이의 길이가 B3LYP/6-31G** 이론 수준에서 2.52 Å으로 가까워지고 결국 물 클러스터의 구조에 영향을 주게 된다. 즉 물 분자 사이의 O...H 길이가 1.80 Å으로 기체 상태 물 이중합체의 수소결합 길이인 1.93 Å 보다 짧게 계산되었으며, 폴러렌 안에 있는 물 클러스터의 O-H 결합 길이 또한 0.96 Å으로 기체 물 분자의 O-H 결합 길이 보다 오히려 짧게 나타났다. 이는 폴러렌 안에 있는 물 클러스터는 정상적인(normal) 수소 결합 보다는 한정된 공간에 두 개의 물 분자가 안정하게 존재하기 위하여 구조적으로 압축되어 변형된 수소 결합 형태를 나타내는 것으로 해석된다. CAM-B3LYP/6-31G** 이론 수준에서 순수한 물 이중합체(H_2O)₂의 수소결합 길이는 1.90 Å으로 0.03 Å 정도 짧게 계산되었으며, 폴러렌 안에 있는 물 클러스터의 경우 C...O 및 O...H 길이는 0.01–0.02 Å 정도 짧게 계산되어 B3LYP 방법의 long range 상호작용에 대한 구조적 영향은 그리 크지 않은 것으로 나타났다.

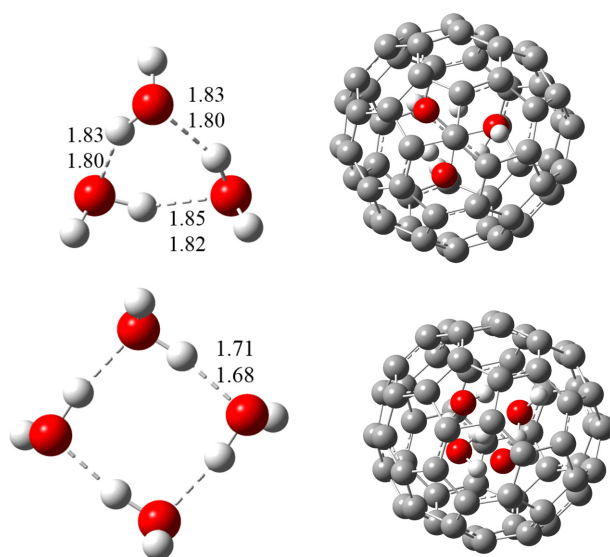


Figure 2. Optimized structures of $(\text{H}_2\text{O})_3@C_{60}$ and $(\text{H}_2\text{O})_4@C_{60}$ at the B3LYP/6-31G** (up) and CAM-B3LYP/6-31G** (down) levels of theory.

물 분자가 세 개 혹은 네 개 폴러렌 안에 들어가 있을 때의 구조를 Fig. 2에 나타내었으며, 폴러렌의 탄소와 물 분자의 산소 사이의 길이(C...O) 및 물 분자 간의 O...H 길이를 Table 1에 나타내었으며, Table 2에는 물 분자의 평균 O-H 결합길이를 물 분자 사이의 O...H 길이를 나타내었으며, 또한 폴러렌은 총 90개의 C-C 결합을 갖는데 이들의 평균 결합길이를 팔호 속에는 가장 긴 C-C 결합길이를 나타내었다. B3LYP/6-31G**에서 $(\text{H}_2\text{O})_3@C_{60}$ 의 C...O 길이는 2.38–2.41 Å으로 계산되어 물 분자가 좀 더 폴러렌의 벽에 가까워지므로 물 클러스터의 구조가 더 많은 영향을 받을 것으로 예측된다. 물 분자 사이의 O...H 길이는 1.33–1.36 Å으로 매우 짧게 계산되어 n=2일 때 보다 한정된 공간 속에서 구조적 압축이 보다 더 심하게 나타남으로 수소 결합과 실제 O-H 결합(평균 0.99 Å) 사이의 경계가 모호해지기 시작해 진다. 한편 물 분자의 수가 증가함에 따라 폴러렌 벽의 C-C 결합 길이에도 영향을 미치기 시작하여 가장 긴 C-C 결합길이는 1.48 Å으로 약 0.02 Å 정도 길어지면서 폴러렌의 벽도 부풀기 시작한다. $(\text{H}_2\text{O})_4@C_{60}$ 의 경우 C...O 길이는 2.27–2.37 Å으로 지속적으로 벽에 가까워지지만 물 클러스터의 O...H 평균 길이는 1.40 Å으로 n=3일 때 보다 오히려 약간 늘어난다. 이는 $(\text{H}_2\text{O})_4$ 의 경우에는 산소 원자들이 평면 사각형 구조를 이루지만 폴러렌 속에서는 사면체 구조를 나타내어 부피를 줄이고, 동시에 폴러렌 벽의 C-C 결합 길이는 부분적으로 1.50 Å까지 늘어나기 때문에 상대적으로 구조적 압력을 덜 받아 물 클러스터의 O...H가 다소 늘어나는 것으로 해석된다. 물 분자의 O-H 평균 결합 길이는 0.98 Å으로 크게 변하지 않는 것으로 나타났다.

Table 1. Some interesting bond lengths (in, Å) of (H₂O)_n@C₆₀ (n=1–6) at various levels of theory

	R	HF		B3LYP		CAM-B3LYP
		6-31G	6-31G**	6-31G	6-31G**	6-31G**
H ₂ O@C ₆₀	C...O ₁	3.35	3.41	3.40	3.44	3.41
	O ₁ -H	0.95	0.94	0.97	0.97	0.96
(H ₂ O) ₂ @C ₆₀	C...O ₁	2.51	2.50	2.53	2.52	2.51
	C...O ₂	2.50	2.50	2.53	2.52	2.50
	O ₁ ...H	1.92	1.88	1.84	1.80	1.79
(H ₂ O) ₃ @C ₆₀	C...O ₁	2.40	2.37	2.41	2.41	2.39
	C...O ₂	2.34	2.37	2.40	2.40	2.39
	C...O ₃	2.37	2.35	2.39	2.38	2.37
	O ₁ ...H	1.61	1.52	1.36	1.36	1.36
	O ₂ ...H	1.57	1.48	1.33	1.35	1.34
	O ₃ ...H	1.46	1.43	1.31	1.33	1.33
(H ₂ O) ₄ @C ₆₀	C...O ₁	2.41	2.35	2.48	2.37	2.36
	C...O ₂	2.38	2.35	2.45	2.37	2.35
	C...O ₃	2.36	2.34	2.38	2.34	2.33
	C...O ₄	2.35	2.34	2.36	2.27	2.26
	O ₁ ...H	1.62	1.84	1.48	1.50	1.50
	O ₂ ...H	1.61	1.67	1.41	1.43	1.41
	O ₃ ...H	1.53	1.46	1.29	1.38	1.37
	O ₄ ...H	1.39	1.41	1.24	1.29	1.28
(H ₂ O) ₅ @C ₆₀	C...O ₁	2.34	2.30	2.37	2.34	2.33
	C...O ₂	2.22	2.23	2.24	2.24	2.23
	C...O ₃	2.21	2.20	2.22	2.21	2.20
	C...O ₄	2.16	2.16	2.21	2.16	2.15
	C...O ₅	2.15	2.15	2.13	2.14	2.14
	O ₁ ...H	1.65	1.61	1.61	1.57	1.56
	O ₂ ...H	1.32	1.31	1.44	1.47	1.45
	O ₃ ...H	1.30	1.28	1.21	1.21	1.21
	O ₄ ...H	1.28	1.25	1.21	1.20	1.20
	O ₅ ...H	1.21	1.21	1.13	1.13	1.12
(H ₂ O) ₆ @C ₆₀	C...O ₁	2.26	2.20	2.14	2.14	2.14
	C...O ₂	2.24	2.20	2.14	2.14	2.14
	C...O ₃	2.22	2.19	2.14	2.14	2.13
	C...O ₄	2.18	2.18	2.14	2.14	2.13
	C...O ₅	2.17	2.16	2.14	2.14	2.13
	C...O ₆	2.17	2.16	2.14	2.14	2.13
	O ₁ ...H	1.30	1.31	1.21	1.27	1.26
	O ₂ ...H	1.30	1.31	1.21	1.27	1.26
	O ₃ ...H	1.30	1.30	1.21	1.27	1.26
	O ₄ ...H	1.29	1.30	1.21	1.27	1.26
	O ₅ ...H	1.29	1.29	1.21	1.27	1.26
	O ₆ ...H	1.28	1.29	1.21	1.27	1.26

역시 n=3,4 일 때 CAM-B3LYP/6-31G** 이론 수준에서의 C...O 및 O...H 길이는 0.01–0.02 Å 정도 짧게 계산되었으며 이러한 경향은 n=5,6일 때도 유사하게 계산되었다.

물 분자가 다섯 개 혹은 여섯 개 풀러렌 안에 들어갈 때의 구조를 Fig. 3에 나타내었으며, 풀러렌의 탄소와 물 분자의

산소 사이의 길이(C...O) 및 물 분자 간의 O...H 길이들은 역시 Table 1에 그리고 물 분자의 평균 O-H 및 O...H 길이와 풀러렌의 평균 또는 가장 긴 C-C 결합길이는 Table 2에 나타내었다. (H₂O)₅@C₆₀의 C...O 길이는 2.14–2.34 Å으로 보다 더 벽에 가까워져서 물 클러스터의 구조에 더 많은

Table 2. Average O...H(R₁), O-H(R₂), and C-C(R₃) bond lengths (in, Å) of (H₂O)_n@C₆₀ at various levels of theory. The values in parentheses are the longest C-C bond lengths

	HF						B3LYP						CAM-B3LYP		
	6-31G			6-31G**			6-31G			6-31G**			6-31G**		
	R ₁	R ₂	R ₃	R ₁	R ₂	R ₃	R ₁	R ₂	R ₃	R ₁	R ₂	R ₃	R ₁	R ₂	R ₃
H ₂ O@C ₆₀			1.43(1.45)			1.42(1.45)			1.44(1.45)			1.43(1.45)			1.43(1.45)
(H ₂ O) ₂ @C ₆₀	1.92	0.95	1.43(1.46)	1.88	0.94	1.43(1.46)	1.84	0.98	1.44(1.47)	1.80	0.97	1.44(1.46)	1.79	0.97	1.43(1.46)
(H ₂ O) ₃ @C ₆₀	1.55	0.95	1.44(1.48)	1.48	0.94	1.43(1.48)	1.33	1.00	1.45(1.49)	1.35	0.99	1.44(1.48)	1.34	0.99	1.44(1.47)
(H ₂ O) ₄ @C ₆₀	1.54	0.95	1.44(1.49)	1.60	0.94	1.44(1.49)	1.36	1.00	1.46(1.50)	1.40	0.98	1.45(1.50)	1.39	0.98	1.45(1.49)
(H ₂ O) ₅ @C ₆₀	1.35	0.96	1.45(1.52)	1.33	0.95	1.45(1.52)	1.32	1.01	1.47(1.52)	1.32	1.01	1.46(1.53)	1.30	1.00	1.46(1.52)
(H ₂ O) ₆ @C ₆₀	1.29	0.95	1.46(1.46)	1.30	0.94	1.46(1.52)	1.21	1.00	1.48(1.53)	1.27	0.98	1.47(1.53)	1.26	0.98	1.47(1.52)
(H ₂ O) ₇ @C ₆₀	1.26	0.95	1.48(1.56)	1.27	0.94	1.48(1.56)	1.30	1.00	1.49(1.62)	1.33	0.98	1.49(1.61)			
(H ₂ O) ₈ @C ₆₀	1.46	0.95	1.49(1.59)	1.53	0.95	1.49(1.57)	1.31	0.99	1.51(1.62)	1.33	0.98	1.50(1.62)			
(H ₂ O) ₉ @C ₆₀	1.30	0.94	1.51(1.65)	1.32	0.94	1.51(1.64)	1.31	0.98	1.52(1.61)	1.32	0.98	1.52(1.64)			
(H ₂ O) ₁₀ @C ₆₀	1.34	0.95	1.53(1.72)	1.44	0.95	1.53(1.68)	1.26	0.98	1.54(1.72)	1.27	0.98	1.53(1.84)			

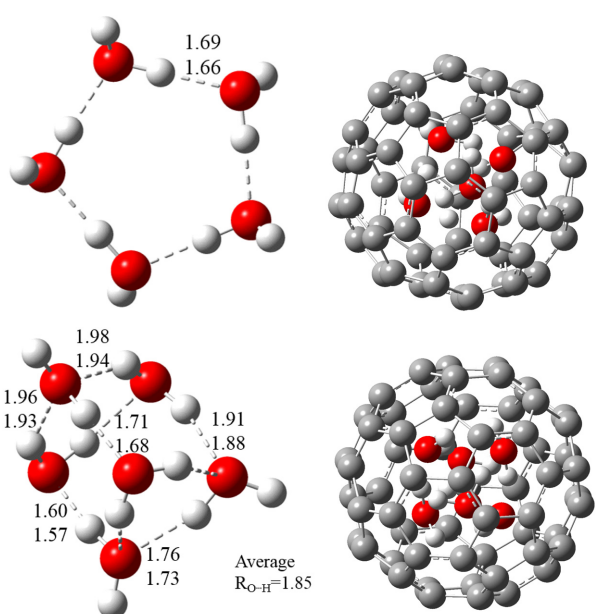


Figure 3. Optimized structures of (H₂O)₅@C₆₀ and (H₂O)₆@C₆₀ at the B3LYP/6-31G** (up) and CAM-B3LYP/6-31G** (down) levels of theory.

영향을 줄 것으로 예측된다. 물 분자 사이의 O...H 길이는 1.13–1.57 Å으로 물 분자의 O-H 평균 결합 길이는 1.01 Å을 감안한다면 실제 결합과 수소 결합의 구분이 모호해지기 시작하며, (H₂O)₅ 클러스터는 오각형 구조로 나타내지만, 폴러렌 안에서는 케이지(cage) 구조를 나타내었다. 물 분자의 수가 증가하면서 구조적 압력이 증가함으로 인하여 폴러렌의 C-C 결합 길이도 1.53 Å까지 증가하게 된다. 여섯 개의 물 클러스터는 최근 높은 이론 수준에서 프리즘 구조가 가장 안정한 것으로 보고되고 있으며,³⁷ B3LYP/6-31G** 이론 수준에서도 프리즘 구조가 가장 안정한 것으로 계산되었다. (H₂O)₆@C₆₀에서는 특이하게 C...O 길이가

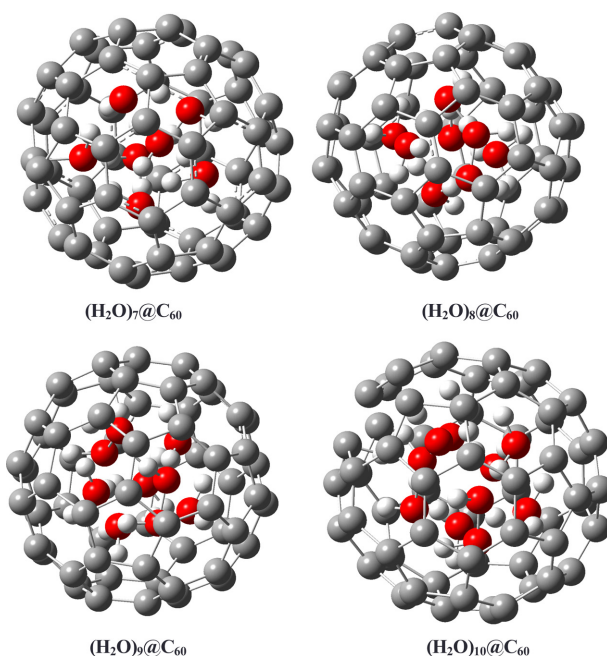


Figure 4. Optimized structures of (H₂O)_n@C₆₀ (n=7–10) at the B3LYP/6-31G** level of theory.

모두 동일한 2.14 Å으로 계산되었으며 물 분자 사이의 O...H 길이 또한 1.27 Å으로 동일하게 계산되어 산소 6개가 정팔면체(O_h) 대칭을 나타내고 있다. 물 분자의 O-H 평균 결합 길이는 0.98 Å으로 그리고 폴러렌의 C-C 결합 길이는 1.53 Å으로 계산되어 n=5와 크게 다르지 않게 계산되었다.

(H₂O)_n@C₆₀ (n=7–10)의 B3LYP/6-31G**에서 최적화된 구조를 Fig. 4에 도시하였으며, Table 2에는 물 분자의 평균 O-H, O...H 길이와 폴러렌의 C-C 평균 결합 길이를 나타내었다. n=7–9에서 평균 C-C 결합 길이는 약 0.06–0.09 Å 정도 늘어났으며, 가장 긴 C-C 결합 길이는 1.61에서 1.64 Å까지 늘어나 매우 불안정한 준안정 상태를 유지할 것으로

Table 3. Relative energies (ΔE , in kcal/mol) of $(\text{H}_2\text{O})_n$ and $(\text{H}_2\text{O})_n@C_{60}$ at various levels of theory. Values in parentheses are binding energies corrected ZPVE

	HF		B3LYP		MP2//B3LYP		Pre. Theory		
	6-31G	6-31G**	6-31G	6-31G**	6-31G	6-31G**	HF ^a	MP2 ^b	NH ₃ ^c
$(\text{H}_2\text{O})_2$	-7.8(-5.3)	-5.5(-3.4)	-9.7(-7.1)	-7.7(-5.1)	-8.2	-6.9			
$(\text{H}_2\text{O})_3$	-24.3(-17.9)	-17.1(-11.3)	-33.2(-26.1)	-25.0(-18.5)	-26.4	-22.6			
$(\text{H}_2\text{O})_4$	-42.4(-32.3)	-29.1(-20.3)	-58.1(-47.9)	-41.8(-32.6)	-45.6	-37.8			
$(\text{H}_2\text{O})_5$	-56.7(-44.0)	-37.8(-27.0)	-76.7(-64.6)	-53.3(-42.2)	-60.3	-48.3			
$(\text{H}_2\text{O})_6$	-68.1(-51.0)	-48.6(-34.8)	-95.1(-77.5)	-70.7(-56.3)	-75.2	-66.3			
$\text{H}_2\text{O}@C_{60}$	-0.57(0.4)	0.4(1.5)	-3.4(-2.1)	-2.5(-1.3)	-10.4	-15.9	-0.5	-9.9	-14.8
$(\text{H}_2\text{O})_2@C_{60}$	60.3(66.4)	66.4(72.4)	40.4(45.7)	45.7(51.1)	22.9	10.0	60.3	24.5	60.2
$(\text{H}_2\text{O})_3@C_{60}$	161.1(172.5)	174.4(185.2)	110.0(118.9)	122.1(130.8)	86.6	64.2	161.3	90.2	166.5
$(\text{H}_2\text{O})_4@C_{60}$	293.4(310.0)	314.9(330.8)	210.1(223.0)	236.4(248.1)	176.7	154.0	291.5	182.3	342.7
$(\text{H}_2\text{O})_5@C_{60}$	507.7(526.8)	542.1(559.6)	388.0(401.2)	416.4(428.1)	345.0	311.1			517.9
$(\text{H}_2\text{O})_6@C_{60}$	720.5(745.4)	768.9(792.5)	553.8(571.4)	601.6(616.0)	498.4	477.6			736.5
$(\text{H}_2\text{O})_7@C_{60}$	1051.1(1075.5)	1107.4(1129.6)	802.3(820.9)	856.0(872.4)	743.9	712.9			1022.0
$(\text{H}_2\text{O})_8@C_{60}$	1423.4(1452.1)	1457.0(1486.0)	1111.2(1131.4)	1142.7(1159.0)	1037.3	972.2			1180.7
$(\text{H}_2\text{O})_9@C_{60}$	1818.5(1848.2)	1848.0(1875.3)	1459.3(1477.0)	1498.2(1511.1)	1464.6	1313.0			
$(\text{H}_2\text{O})_{10}@C_{60}$	2273.5(2303.2)	2283.4(2312.7)	1829.5(1843.8)	1861.4(1872.6)	1747.7	1669.3			

$\Delta E = E(\text{H}_2\text{O})_n - n \times E(\text{H}_2\text{O})$ or $E(\text{H}_2\text{O})_n@C_{60} - [E(C_{60}) + n \times E(\text{H}_2\text{O})]$

^aRef. 26; HF/6-31G results. ^bRef. 26; MP2/6-31G//HF/6-31G results. ^cRef. 32; For $(\text{NH}_3)_n@C_{60}$ ($n=1-8$) clusters

예측된다. 이와 동시에 물과 풀러렌 사이에 새로운 C-O 결합이 생기기 시작하며 물 분자 사이에서도 수소가 떨어져 나와 부분적으로 단일 물 분자를 특정하기가 어려워지며 O와 H의 클러스터 구조를 나타낸다. $(\text{H}_2\text{O})_{10}@C_{60}$ 에서는 가장 긴 C-C 결합 길이가 1.84 Å까지 늘어남으로 실제 결합이 깨지는 것으로 판단되며 열린 고리 형태의 구조를 나타낼 것으로 보인다. 또한 물과 풀러렌의 상호작용으로 새로운 C-H 결합이 생겨나며 평균 O...H 길이는 1.27 Å으로 계산되어 실제 O-H 결합의 평균 길이인 0.98 Å과 불과 0.29 Å정도 차이로 압축되어 구조적 압력을 더욱 많이 받을 것으로 예측된다.

Energies

여러 이론 수준에서 계산된 물 클러스터와 풀러렌 사이의 결합에너지를 Table 3에 나타내고 이전에 계산된 결과와 비교하였다. 결합에너지(ΔE)는 아래의 식에 의하여 계산하였다.

$$\Delta E = E\{(\text{H}_2\text{O})_n@C_{60}\} - \{E(C_{60}) + n \times E(\text{H}_2\text{O})\}$$

B3LYP/6-31G** 이론 수준까지는 최적화된 분자구조에서의 결합에너지를 계산하여 영점 진동에너지를 보정하여 팔호 속에 표시하였으며, DFT 방법은 long range 상호작용을 기술하는데 약점이 있으므로 순 이론적(*ab initio*) 방법인 MP2 이론 수준에서 한 점(single point) 에너지 계산 방법을 이용하여 결합에너지를 계산하였다. 물 클러스터의 경우 결합에너지는 음수로 계산되어 물 분자 수가 증가할수록 열

역학적으로 더 안정화 되는 것으로 나타났다. 한편 $(\text{H}_2\text{O})_n@C_{60}$ 은 $n=1$ 일 경우에만 결합 에너지가 음수로 계산되어 더 안정화되고, $n \geq 2$ 인 경우부터는 결합 에너지가 양수로 나타나 물-풀러렌 클러스터를 형성하는 것이 열역학적으로 더 불안정해지는 것으로 예측되었다. 이는 앞선 이론 연구와 일치하는 결과이며,²⁶ 결국 $n \geq 2$ 인 경우에는 흡열 반응이지만 준안정 상태(*metastable state*)로 존재할 것으로 판단된다.

$\text{H}_2\text{O}@C_{60}$ 에 대한 결합에너지는 MP2/6-31G**/B3LYP/6-31G** 이론수준에서 -15.9 kcal/mol로 계산되었으며, 이는 기존의 계산 결과인 -9.9²⁶ 또는 -10.6²⁸ kcal/mol 보다 약간 더 큰(절대값) 값을 나타내는데 이는 더 큰 바탕집합(basis set)과 B3LYP에서 최적화된 구조를 사용하였기 때문인 것으로 사료된다. $(\text{H}_2\text{O})_2@C_{60}$ 인 경우 결합에너지는 10.0 kcal/mol로 약한 흡열과정으로 계산되어 비교적 안정한 형태의 준안정 상태를 나타낼 것으로 예측되어 기체 상태에서의 존재 가능성은 충분할 것으로 기대된다. $n \geq 3$ 인 경우 결합에너지는 물 분자가 증가함에 따라 상당히 급하게 불안정해지지만 NH₃의 결합에너지와 비교하면 상대적으로 안정할 것으로 예측되며, $(\text{NH}_3)_n@C_{60}$ 의 경우에는 $n=8$ 에서 고리가 열릴 것으로 계산되었으나,³² 물 분자의 경우에는 $n=10$ 에서 열릴 것으로 예측된다.

IR Spectrum

Fig. 5에는 B3LYP/6-31G** 이론수준에서 계산된 물 클러스터 $(\text{H}_2\text{O})_n$ ($n=1-6$)와 물-풀러렌 클러스터 $(\text{H}_2\text{O})_n@C_{60}$

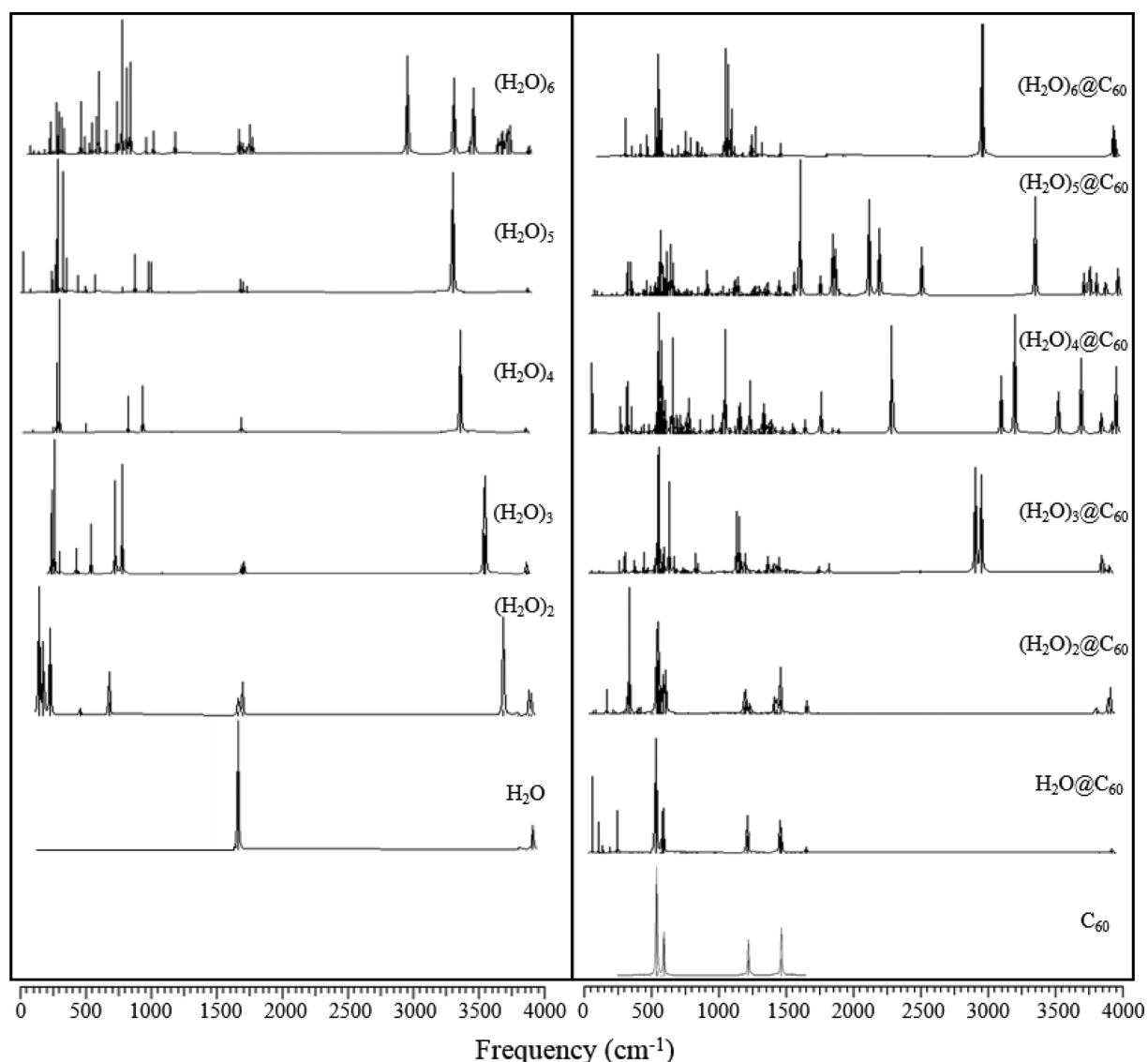


Figure 5. Harmonic vibrational frequencies (cm^{-1}) of $(\text{H}_2\text{O})_n$ ($n=1-6$) and $(\text{H}_2\text{O})_n@C_{60}$ ($n=0-6$) calculated at the B3LYP/6-31G** level of theory.

($n=0-6$)의 최적화된 구조에 대한 IR 스펙트럼을 나타내었다. 또한 O-H 스트레칭(stretching)에 대한 진동주파수를 Table 4에 나열하였으며, 괄호 속에 피크의 세기를 표시하였다. 좌측 물 클러스터, $(\text{H}_2\text{O})_n$ 의 스펙트럼에서 H_2O 의 경우 O-H 스트레칭에 대한 피크가 3799 와 3912 cm^{-1} 에서 나타나는데 $(\text{H}_2\text{O})_2$ 의 경우에는 $3687-3899 \text{ cm}^{-1}$ 로 적색 변이(red shift) 되며 이는 수소결합에 의하여 O-H 결합세기가 약해지기 때문으로 해석된다. 물 분자의 수가 증가하면서 O-H 스트레칭 모드의 적색 변이는 점차적으로 더 심해지는 것을 볼 수 있다.

오른쪽에 있는 $(\text{H}_2\text{O})_n@C_{60}$ 의 스펙트럼에서는 $n=1$ 일 때 3822 와 3917 cm^{-1} 에서 약한 피크가 나타나는데, 이는 H_2O 에

비하여 청색 변이(blue shift)가 일어나는 것을 볼 수 있으며 이는 이전 이론 연구와 일치하는 결과이다.²⁸ $(\text{H}_2\text{O})_n@C_{60}$ 의 스펙트럼에서 물 분자의 수가 증가하면서 적색 변이가 일어나지만, $(\text{H}_2\text{O})_n$ 에 대해서는 청색 변이가 일어남을 알 수 있다. 예를 들어 $(\text{H}_2\text{O})_2@C_{60}$ 의 경우 $3769-3906 \text{ cm}^{-1}$ 로 $\text{H}_2\text{O}@C_{60}$ 의 경우에 비하면 약한 적색 변이가 나타나지만 $(\text{H}_2\text{O})_2$ 에 비한다면 청색 변이가 일어난 것을 볼 수 있다. $(\text{H}_2\text{O})_3@C_{60}$ 의 경우에는 물 분자 사이의 평균 O...H 길이가 1.35 \AA 로 급격히 줄어들고 물 분자내의 평균 O-H 결합 길이는 오히려 0.99 \AA 으로 늘어남으로 인하여 O-H 스트레칭 모드의 적색 변이가 심하게 일어나는 것을 볼 수 있다. $(\text{H}_2\text{O})_n@C_{60}$ $n=4$ 의 경우 평균 O-H 결합 길이는 크게 변하지 않지만 가장 긴

Table 4. Harmonic vibrational frequencies (in cm^{-1}) for O–H stretching modes of $(\text{H}_2\text{O})_n$ and $(\text{H}_2\text{O})_n@C_{60}$ ($n=1-6$) at the B3LYP/6-31G** level of theory. Values in parentheses are intensities (in km/mol)

	Frequencies
H_2O	3799(2), 3912(20)
$(\text{H}_2\text{O})_2$	3687(252), 3792(10), 3879(45), 3899(47)
$(\text{H}_2\text{O})_3$	3437(4), 3542(638), 3546(608), 3863(57), 3865(42), 3867(29)
$(\text{H}_2\text{O})_4$	3213(0), 3363(1608), 3363(1609), 3422(22), 3864(59), 3864(47), 3864(47), 3865(0)
$(\text{H}_2\text{O})_5$	3159(14), 3294(2511), 3298(2423), 3376(23), 3383(26), 3864(37), 3867(44), 3868(29), 3869(26), 3871(41)
$(\text{H}_2\text{O})_6$	2952(1055), 3305(920), 3431(138), 3453(764), 3643(178), 3665(189), 3677(167), 3709(339), 3728(384), 3875(41), 3876(40), 3877(50)
$\text{H}_2\text{O}@C_{60}$	3822(1), 3917(4)
$(\text{H}_2\text{O})_2@C_{60}$	3769(0), 3801(4), 3889(6), 3906(11)
$(\text{H}_2\text{O})_3@C_{60}$	2500(1), 2906(88), 2948(93), 3846(22), 3859(4), 3902(9)
$(\text{H}_2\text{O})_4@C_{60}$	2288(53), 3100(24), 3200(53), 3522(32), 3693(31), 3845(15), 3922(8), 3953(28)
$(\text{H}_2\text{O})_5@C_{60}$	1970(2) 2114(70), 2193(43), 2507(36), 3350(61), 3711(14), 3754(35), 3805(14), 3874(17), 3965(25)
$(\text{H}_2\text{O})_6@C_{60}$	2555(0), 2563(0), 2881(0), 2883(0), 2952(221), 2958(222), 3926(58), 3926(11), 3933(55), 3934(0), 3946(26), 3951(0)

O–H 결합 길이가 약 1.05 Å까지 늘어나 적색 변이가 심하게 일어나는 것을 볼 수 있으며, 마찬가지로 $n=5$ 의 경우에도 가장 긴 O–H 결합 길이가 약 1.11 Å까지 늘어남으로서 적색 변이가 심하게 일어나는 것을 볼 수 있다.

결론

폴리렌 내부의 물 클러스터 $(\text{H}_2\text{O})_n@C_{60}$, ($n=1-10$)에 대하여 물 분자의 수가 증가함에 따른 분자들 사이의 구조 변화와 수소결합의 세기를 순수한 물 클러스터 사이의 수소결합과 비교 분석하였다. $\text{H}_2\text{O}@C_{60}$ 에서는 물 분자가 거의 폴리렌의 중앙에 위치하며 물 분자의 구조에 거의 영향을 주지 않는 것으로 예측되며, 결합에너지는 MP2/6-31G**//B3LYP/6-31G** 이론 수준에서 -15.9 kcal/mol 로 계산되었다. 이는 기존의 계산 결과와 유사하며²⁸ 또한 $\text{NH}_3@C_{60}$ 의 결합에너지와도 유사한 값을 나타내었다.³² $(\text{H}_2\text{O})_n@C_{60}$ $n \geq 2$ 인 경우에는 폴리렌 안에 물 분자가 흡착되는 반응이 흡열 반응(결합에너지가 +값)으로 나타났으며 준안정 상태로 존재할 것으로 예측된다. 폴리렌 속의 물 클러스터는 한정된 공간에 여러 개의 물 분자가 안정적으로 존재하기 위하여 전형적인 수소결합에서 벗어나 단순 패킹된 구조 형태를 나타낸다. 예를 들어 $n=4$ 일 때 물 클러스터는 중심 산소가 평면 고리 형태를 이룰 때 가장 안정한 구조이지만 폴리렌 속에서는 사각뿔 형태를 이루게 된다.

또한 $n=7$ 이상에서부터는 부분적으로 화학흡착(C–O 결합)이 일어나며, 평균 $\text{O} \cdots \text{H}$ 길이는 1.19 Å으로 평균 O–H 결합 길이인 0.98 Å과 비교하여 볼 때 약 0.2 Å 정도의 차이를 나타낸다. 이는 물 분자에서 수소가 떨어져 나올 수 있을 것으로 예측되며 따라서 개별적인 물 분자로 존재한다고 특정하기 어렵다고 판단된다. 평균 $\text{O} \cdots \text{H}$ 길이는

$n=8$ 부터 다시 약간 증가하는데 이는 물과 폴리렌 사이의 부분적인 화학 흡착 및 C–C 결합 길이의 증가로 폴리렌이 열리기 시작하기 때문인 것으로 예측된다. 결국 $n=10$ 일 때 물과 폴리렌의 상호작용으로 새로운 C–H 결합이 생겨나며 가장 긴 C–C 결합길이는 1.84 Å까지 늘어나면서 결합이 끊어지게 되고 부분적으로 열린 고리(open ring) 형태의 구조를 나타낼 것으로 보인다.

$(\text{H}_2\text{O})_n$ 의 IR 스펙트럼에서는 물 분자의 수가 증가하면서 수소결합에 의하여 O–H 결합세기가 약해지기 때문에 적색 변이가 일어나며 $(\text{H}_2\text{O})_n@C_{60}$ 의 IR 스펙트럼에서는 $(\text{H}_2\text{O})_n$ 에 비하여 제한된 공간 속에서 받는 구조적 압력에 의하여 청색 변이가 일어나는 것을 볼 수 있다.

Acknowledgments. 본 연구는 2014년도 한남대학교 학술연구비 지원에 의하여 수행되었으며 이에 감사를 드립니다.

REFERENCES

- Kroto, H. W.; Heath, J. R.; O'Brien, S. C.; Curl, R. F.; Smalley, R. E. *Nature* **1985**, *318*, 162.
- Manolopoulos, D. E.; May, J. C.; Down, S. E. *Chem. Phys. Lett.* **1991**, *181*, 105.
- Beck, R. D.; St. John, P.; Alvarez, M. M.; Diederich, F.; Whetten, R. L. *J. Phys. Chem.* **1991**, *95*, 8402.
- Murata, Y.; Murata, M.; Komatsu, K. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 7152.
- Hu, Y. H.; Ruckenstein, E. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 11277.
- Krause, M.; Hulman, M.; Kuzmany, H.; Kuran, P.; Dunsch, L.; Dennis, T. J. S.; Inakuma, M.; Shinohara, H. *J. Mol. Struct.* **2000**, *521*, 325.
- Liu, S.; Sun, S. *J. Organomet. Chem.* **2000**, *599*, 74.

8. De Nadaï, C.; Mirone, A.; Dhesi, S. S.; Bencok, P.; Brookes, N. B.; Marenne, I.; Rudolf, P.; Tagmatarchis, N.; Shinohara, H.; Dennis, T. J. S. *Phys. Rev. B* **2004**, *69*, 184421.
9. Krause, M.; Liu, X.; Wong, J.; Pichler, T.; Knupfer, M.; Dunsch, L. *J. Phys. Chem. A* **2005**, *109*, 7088.
10. Chen, N.; Zhang, E.-Y.; Wang, C.-R. *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*, 13322.
11. Peres, T.; Cao, B. P.; Cui, W. D.; Khong, A.; Cross, R. J.; Saunders, M.; Lifshitz, C.; *Int. J. Mass Spectr.* **2001**, *210*, 241.
12. Suetsuna, T.; Dragoe, N.; Harneit, W.; Weidinger, A.; Shimotani, H.; Ito, S.; Takagi, H.; Kitazawa, K. *Chem. Eur. J.* **2002**, *8*, 5079.
13. Komatsu, K.; Murata, M.; Murata, Y. *Science* **2005**, *307*, 238.
14. Murata, M.; Murata, Y.; Komatsu, K. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 8024.
15. Carravetta, M.; Johannessen, O. G.; Levitt, M. H.; Heinmaa, I.; Stern, R.; Samoson, A.; Horsewill, A. J.; Murata, Y.; Komatsu, K. *J. Chem. Phys.* **2006**, *124*, 104507.
16. Carravetta, M.; Danquigny, A.; Mamone, S.; Cuda, F.; Johannessen, O. G.; Heinmaa, I.; Panesar, K.; Stern, R.; Grossel, M. C.; Horsewill, A. J.; Samoson, A.; Murata, M.; Murata, Y.; Komatsu, K.; Levitt, M. H. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2007**, *9*, 4879.
17. Mamone, S.; Ge, M.; Hivonen, D.; Nagel, U.; Danquigny, A.; Cuda, F.; Grossel, M. C.; Murata, Y.; Komatsu, K.; Levitt, M. H.; Rööm, T.; Carravetta, M. *J. Chem. Phys.* **2009**, *130*, 081103.
18. Horsewill, A. J.; Panesar, K. S.; Rols, S.; Johnson, M. R.; Murata, Y.; Komatsu, K.; Mamone, S.; Danquigny, A.; Cuda, F.; Maltsev, S.; Grossel, M. C.; Carravetta, M.; Levitt, M. H. *Phys. Rev. Lett.* **2009**, *102*, 013001.
19. Horsewill, A. J.; Rols, S.; Johnson, M. R.; Murata, Y.; Murata, M.; Komatsu, K.; Carravetta, M.; Mamone, S.; Levitt, M. H.; Chen, J. Y. C.; Johnson, J. A.; Lei, X.; Turro, N. *J. Phys. Rev. B.* **2010**, *82*, 081410.
20. Iwamatsu, S.; Uozaki, T.; Kobayashi, K.; Re, S.; Nagase, S.; Murata, S. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 2668.
21. Varganov, S. A.; Avramov, P. V.; Ovchinnikov, S. G. *Physics of the Solid State* **2000**, *42*, 388.
22. Shigeta, Y.; Saito, H. *Synth. Met.* **2003**, *135-136*, 765.
23. Shimotani, H.; Ito, T.; Iwasa, Y.; Taninaka, A.; Shinohara, H.; Nishibori, E.; Takata, M.; Sakata, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 364.
24. Enyashin, A. N.; Ivanovskii, A. L. *Theoretical and Experimental Chemistry* **2004**, *40*, 273.
25. Slanina, Z.; Lee, S.-L.; Adamowicz, L.; Filip, U.; Nagase, S. *Int. J. Quantum Chem.* **2005**, *104*, 272.
26. Ramachandran, C. N.; Sathyamurthy, N. *Chem. Phys. Lett.* **2005**, *410*, 348.
27. Kang, H. S. *J. Phys. Chem. A* **2006**, *110*, 4780.
28. Shameema, O.; Ramachandran, C. N.; Sathyamurthy, N. *J. Phys. Chem. A* **2006**, *110*, 2.
29. Hernández-Rojas, J.; Bretón, J.; Llorente, J. M. G.; Wales, D. J. *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*, 13357.
30. Wang, L.; Zhao, J.; Fang, H. T. *J. Phys. Chem. C* **2008**, *112*, 11779.
31. Ramachandran, C. N.; Roy, D.; Sathyamurthy, N. *Chem. Phys. Lett.* **2008**, *461*, 87.
32. Ganji, M. D.; Mohseni, M.; Goli, O. *J. Mol. Struct. Theochem.* **2009**, *913*, 54.
33. Sharma, H.; Garg, I.; Dharamvir, K.; Jindal, V. K. *J. Phys. Chem. C* **2010**, *114*, 9153.
34. (a) Becke, A. D. *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 5648. (b) Lee, C.; Yang, W.; Parr, R. G. *Phys. Rev.* **1988**, *B37*, 785.
35. Yanai, T.; Tew, D. P.; Handy, N. C. *Chem. Phys. Lett.* **2004**, *393*, 51.
36. M. J. Frisch; et al. *Gaussian 09, Revision A*; Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2009.
37. Hincapié, G.; Acelas, N.; Castaño, M.; David, J.; Restrepo, A. *J. Phys. Chem. A* **2010**, *114*, 7809.