非経験的分子軌道法に支援された RRKM 理論による $\text{SiH}_4(\text{g}) \rightarrow \text{SiH}_3(\text{g}) + \text{H}(\text{g})$ 反応の圧力依存性を伴った速度定数の予測

齋藤 永宏[†] 廣田 光仁[†]
石崎 貴裕[†] 不破 章雄

早稲田大学理工学部物質開発工学科

J. Japan Inst. Metals, Vol. 63, No. 4 (1999), pp. 520-526

Prediction of Pressure Dependent Rate Constant for the Reaction, $\text{SiH}_4(\text{g}) \rightarrow \text{SiH}_3(\text{g}) + \text{H}(\text{g})$, Using RRKM Theory Aided by Ab-Initio MO

Nagahiro Saito[†], Mitsuhiro Hirota[†],
Takahiro Ishizaki[†] and Akio Fuwa

Department of Material Science and Engineering, School of Science and Engineering, Waseda University,
Tokyo 169-0027

The pressure dependent rate constant for the reaction, $\text{SiH}_4(\text{g}) \rightarrow \text{SiH}_3(\text{g}) + \text{H}$, has been unknown from the standpoints of both experiment and calculation. It is the basic data of the reaction path analysis for RPT (Reduced Pressure Thermal)-CVD from silane, and hence it is a valuable piece of information in science and technology in view of the reaction control. In this study, the pressure dependent rate constant was predicted using the RRKM theory aided by Ab-initio MO. It was calculated under conditions in which the temperatures were from 600 to 1500 K at intervals of 100 K, the pressures were 133.32×10^{10} , 133.32×10^8 , 133.32×10^6 , 133.32×10^4 , 101.32×10^3 , 133.32×10^2 , 133.32×10^1 , 133.32×10^0 , 133.32×10^{-1} , 133.32×10^{-2} and 133.32×10^{-3} (Pa), and the third body was argon gas. The Arrhenius type rate expression was shown as follows:

$$\begin{aligned} k_{133.32 \times 10^{10}} &= 1.94 \times 10^{16} \exp \left(-\frac{45316}{T} \right) = k_{\text{high}} \\ k_{133.32 \times 10^8} &= 1.93 \times 10^{16} \exp \left(-\frac{45313}{T} \right), \quad k_{133.32 \times 10^6} = 1.22 \times 10^{16} \exp \left(-\frac{44990}{T} \right), \\ k_{133.32 \times 10^4} &= 9.25 \times 10^{14} \exp \left(-\frac{43412}{T} \right), \quad k_{101.32 \times 10^3} = 9.27 \times 10^{13} \exp \left(-\frac{42406}{T} \right), \\ k_{133.32 \times 10^2} &= 1.28 \times 10^{13} \exp \left(-\frac{41909}{T} \right), \quad k_{133.32 \times 10^1} = 1.31 \times 10^{12} \exp \left(-\frac{41752}{T} \right), \\ k_{133.32 \times 10^0} &= 1.29 \times 10^{11} \exp \left(-\frac{41717}{T} \right), \quad k_{133.32 \times 10^{-1}} = 1.28 \times 10^{10} \exp \left(-\frac{41708}{T} \right), \\ k_{133.32 \times 10^{-2}} &= 1.27 \times 10^9 \exp \left(-\frac{41704}{T} \right), \quad k_{133.32 \times 10^{-3}} = 1.27 \times 10^8 \exp \left(-\frac{41704}{T} \right). \end{aligned}$$

Here, the subscript of k stands for the pressure.

(Received November 24, 1998; In Final Form January 25, 1999)

Keywords: Rice-Ramsperger-Kassel-Marcus theory, pressure-dependent, rate constant, silane, chemical vapor deposition

I. 緒 言

減圧下での SiH_4 の気相熱分解反応は、シリコン析出の CVD (Chemical Vapor Deposition) プロセスにおける気相反

応に対応しており、工業的にもシリコン太陽電池材料等の製造プロセス上極めて重要な反応である⁽¹⁾。それらのプロセスを制御するためには、反応経路を明らかにする必要があり、その速度論的解析、つまり、速度定数に関する知見は不可欠である。

シリコン熱分解反応の開始反応は、以下の2つが考えられる。

[†] 早稲田大学大学院生 (Graduated Student, Waseda University)

この二つの開始反応の中で、反応(1)は支配的であり、速度論的関心から過去に多くの速度定数が報告されている⁽²⁾⁻⁽¹⁰⁾。一方、河瀬らは CVD 生成物の結晶性と気相種の相関から、SiH₃ ラジカルが結晶性の良化に大きく関わっていることを報告している⁽¹¹⁾。膜質という観点から反応(2)の速度定数に関する知見は重要であると言えるが、SiH₃ ラジカルの寿命の短かさのため速度定数は実験的に求められていない。高橋らは反応(2)に対し MRSDCI/DZP/UHF/DZP レベルで ab-initio MO 計算を行い、その活性化エネルギーは 373.8(kJ/mol) であり、さらに CVTST(Canonical Variational Transition State Theory)を用いて、速度定数は $k=3.91 \times 10^{15} \exp(-44966/T) (\text{s}^{-1})$ であると報告している⁽¹²⁾。しかし、この速度定数は高圧極限のものであり、現実に行われている減圧下での反応の速度定数を表しておらず、また、減圧するに従い速度定数は漸下する(Fall-off)ことが知られている。

従って、圧力依存性を伴った素反応速度定数は、シランの減圧熱 CVD における反応機構および SiH₃, H 等のラジカル気相種の影響を制御するための反応機構解析⁽¹³⁾の基礎的データである。このような観点から、圧力依存性を伴った速度定数の算出は科学的にも工業的にも重要である。

そこで、本研究では、シランを原料とした減圧熱 CVD プロセスにおける一つの反応経路である SiH₄(g)→SiH₃(g)+H(g) について、RRKM(Rice-Ramsperger-Kassel-Marcus)理論⁽¹⁴⁾⁻⁽²²⁾を用いて、圧力依存性を伴った反応速度定数を理論的に予測することを研究目的とした。

II. RRKM 理論

本研究では Gilbert らによる Weak-Collision RRKM-Master Equation の方法論⁽²²⁾[式(3)]による速度定数の算定を行う。

$$-k_{\text{uni}} \bar{g}(E) = \omega \int_0^\infty [P(E, E') g(E') - P(E', E)] dE' - \bar{k}(E) \bar{g}(E) \quad (3)$$

ここで、 k_{uni} は単分子分解の反応速度定数、 $P(E, E')$ は振動エネルギー準位 E' にある分子が振動エネルギー準位 E に衝突励起する確率、 $\bar{k}(E)$, $\bar{g}(E)$ は振動エネルギー準位 E にある回転量子数 J に対して平均化されたミクロカノニカル速度定数およびボルツマン分布、 ω は参照衝突頻度である。この方程式を解いて得られる最大固有値が熱活性に対する反応速度定数である。この方程式を数値的に解くために以下に示す定義式(a)から(e)および条件式(f), (h)が必要となる。

(a) 参照衝突頻度

$$\omega = 4.415 \times 10^7 d^2 p(T\mu)^{-1/2} \left[\frac{1.16145}{(k_B T/\epsilon)^{0.14874}} + \frac{0.52487}{\exp(0.7732 k_B T/\epsilon)} + \frac{2.16178}{\exp(2.437887 k_B T/\epsilon)} \right] \quad (4)$$

(b) 振動エネルギー準位

$$E = E(n_1, n_2, \dots, n_N) = \sum_{i=1}^N h\nu_i(n_i + 1/2) \quad (n_i = 1, 2, \dots) \quad (5)$$

(c) 回転の状態密度 $\rho_{\text{rot}}(E)$

$$\rho_{\text{rot}}(E) = A(E) \quad (E \leq V_0)$$

$$\rho_{\text{rot}}(E) = A(E) - A(E - V_0) \quad (E > V_0)$$

$$A(E) = \frac{\pi^{u/2}}{\Gamma(p + u/2 + 2)} \left[\prod_{i=1}^u \frac{1}{\sigma_i} \left(\frac{1}{B_i} \right)^{1/2} \right] \left[\prod_{i=1}^p \frac{1}{\sigma_i B_i} \right] \times \left[\frac{1}{\sigma_{\text{hr}} B_{\text{hr}} V_0} \right] E^{p+u/2+2} \quad (6)$$

(d) 回転振動の状態密度 $\rho_{\text{rovib}}(E)$

$$\int_0^\infty dE_+ \delta(E_+) \rho_{\text{rovib}}(E - E_+) = \rho_{\text{rovib}}(E) \quad (7)$$

(e) ミクロカノニカル速度定数 $k(E)$ と状態密度 $\rho_{\text{rovib}}(E)$ の関係

$$k(E) = \int_{E_0}^\infty \frac{\rho_{\text{rovib}}^+(E_+) dE_+}{h \rho_{\text{rovib}}(E)} \quad (8)$$

(f) 衝突による遷移確率

$$P(E, E') = \exp[-(E - E') / \langle \Delta E_{\text{down}} \rangle] / N(E'), \quad (E' < E)$$

$$\langle \Delta E_{\text{down}} \rangle = \frac{\int_0^{E'} (E' - E) P(E, E') dE}{\int_0^{E'} P(E, E') dE} \quad (9)$$

(g) 微視的可逆性条件

Computation of RRKM Parameter

Fig. 1 The flowchart of the calculation in this study.

$$P(E, E') \rho_{\text{rotvib}}(E') \exp(-E'/k_B T) = P(E', E) \rho_{\text{rotvib}}(E) \times \exp(-E/k_B T) \quad (10)$$

(h) 規格化条件

$$\int_0^\infty P(E, E') dE = 1 \quad (11)$$

ここで, k_B はボルツマン定数, d は剛体球モデルの衝突直径, μ は換算質量, ε はレナードジョーンズポテンシャルのポテンシャル深さ, h はプランク定数, ν は振動数, $\rho_{\text{rot}}(E)$, $\rho_{\text{rotvib}}(E)$ は回転および回転振動の状態密度, σ は回転の対称数, B_i , B_{hr} は回転定数および障害回転の回転定数, p , u は2次元および1次元の回転子の数, V_0 は最大回転障壁エネルギー, E_+ は活性化エネルギー, $N(E')$ は規格化条件(h)から得られる規格化定数, $\langle \Delta E_{\text{down}} \rangle$ はエネルギーの高い分子から低い分子への単位衝突あたりの平均エネルギー移動量である. 但し, $\langle \Delta E_{\text{down}} \rangle$ は, 数値解析的に求められる値である.

以上より, Master equation の解を得るためには, 活性化エネルギー(E_+), 振動数(ν), 回転定数(B)が未知であり,

Fig. 2 The coordinate model for $\text{SiH}_4(\text{g}) \rightarrow \text{SiH}_3(\text{g}) + \text{H}(\text{g})$. (The length R is the reaction coordinate and the length r and angle θ are optimized at a given R).

本研究ではこれらの値を非経験的分子軌道法計算により算定した. 計算の流れの概要をフローチャートにまとめ Fig. 1 に示す.

III. 分子軌道計算および結果

1. 計算モデル

$\text{SiH}_4 \rightarrow \text{SiH}_3 + \text{H}$ の反応系を計算のため, この系に対する座標系を Fig. 2 に示すように定めた. ここで, R は中心にある Si(1) 原子と解離する H(2) 原子との結合距離であり, 反応座標と一致する. r と θ は与えられた R に対し, 従属的に最適化される値であり, 2 面角 H(4)-H(3)-H(2)-Si(1) と H(5)-H(4)-H(2)-Si(1) は C_{3v} の対称性を保持するため 120 (degree) に固定した. SiH_4 の基底状態は, 明らかに $R=r$

Fig. 3 The change of length r and angle θ along the reaction coordinate R .

Table 1 Optimized geometry of silane and silyl radical.

Molecule	Symmetry	Method	Length, $r/10^{-1}$ nm	Angle, θ	Ref.
SiH_4	T_d	CAS(2,2)/CC-PVTZ	1.4840	109.5°	This work
		UHF/DZP	1.4793	109.5°	(12)
		MRD-CI/TZP	1.4986	109.5°	(24)
		MP2/MC-311G(2d, 2p)	1.4747	109.5°	(25)
SiH_3	C_{3v}	CAS(2,2)/CC-PVTZ	1.4791	108.4°	This work
		UHF/DZP	1.4796	108.5°	(12)
		MP2/MC-311G(2d, 2p)	1.4747	111.1°	(24)
		CI4(SDQ)/DZP	1.4945	111.2°	(26)

は、実験値⁽²⁸⁾との各モードの誤差は約4(%)前後の誤差であり、計算結果は実験値を良く再現している。

3. ポテンシャルエネルギー

ポテンシャルエネルギー $V(R)$ は、SCF エネルギー $E_{\text{SCF}}(R)$ と零点振動エネルギー $E_{\text{ZERO}}(R)$ の和であり、以下の式で表される。

$$V(R) = E_{\text{SCF}}(R) + E_{\text{ZERO}}(R) \quad (12)$$

Fig. 4 The potential energy profile along the reaction coordinate R .

Fig. 5 The change of the rotational constants of external and hindered rotation.

$\text{SiH}_4 \rightarrow \text{SiH}_3 + \text{H}$ のポテンシャルプロファイルを Fig. 4 に示す。このポテンシャルは Stiff-Morse タイプであるため、遷移状態はエネルギー勾配法より決定することはできない。そこで、本研究において遷移状態の決定は変分型遷移状態理論 (CVTST) を用いて行った。

4. 回転定数および非調和振動数

反応座標方向の振動解析の結果、 $150(\text{cm}^{-1})$ より小さい振動数が現れるが、これらはベンディングモードに対応し水素解離に伴う非調和性を示すものである。つまり、これらのモードについては、振動というより、むしろ回転として取り扱うべきモードである。そこで、本研究では、それらの振動を SiH_3 基の阻害回転として取り扱った。なお、外部回転および非調和振動数(阻害回転)に対する回転定数は、最適化された構造を用いて Gilbert ら⁽²⁹⁾ の Geom プログラムより求めた。その反応座標方向の計算結果を Fig. 5 に示す。阻害回転定数 B_{hr} については、 R が大きくなるに伴い小さくなっており、 SiH_3 基の阻害効果が反応の進行に従い小さくなっていることを示している。

IV. RRKM 理論による速度定数の予測

1. 速度定数計算条件

本研究の速度定数の計算条件は、温度 $600(\text{K})$ から $1500(\text{K})$ まで $100(\text{K})$ 刻み、圧力 133.32×10^{10} , 133.32×10^8 , 133.32×10^6 , 133.32×10^4 , 101.32×10^3 , 133.32×10^2 , 133.32×10^1 , 133.32×10^0 , 133.32×10^{-1} , 133.32×10^{-2} , $133.32 \times 10^{-3}(\text{Pa})$, 第三体を Ar とした。圧力 $133.32 \times 10^{10}(\text{Pa})$ の速度定数の圧力に対する一次微分 ($=dk/dp$) がほぼ 0 になることから、この圧力下での速度定数を高圧極限 ($=k_{\text{high}}=k_{\text{CVTST}}$) の値とした。

2. 温度に依存する遷移状態の決定 (CVTST)

分子軌道計算の結果でも述べたように、反応(2)のポテンシャルは Stiff-Morse 型であり、その遷移状態の位置はエネルギー勾配法により決定することができない。そこで本研究では、「カノニカルな系に対し真の速度定数は反応座標方向に最小となる」という CVTST 理論を用いてその遷移状態の位置を決定した。本研究で取り扱う系は、ミクロカノニカルな系の速度定数であるが、高圧極限の速度定数はカノニカルな系のそれと一致する。すなわち、高圧極限の速度定数を反応座標の関数で表し、その最小値を計算する。本研究では、この関数として 4 次の Polynomial 関数を使用し、速度定数が最小値となる点を計算した。その計算結果の代表例として、 $1500(\text{K})$, $1000(\text{K})$, $600(\text{K})$ における反応座標方向に対する高圧極限速度定数の変化を Fig. 6 に示す。以上の計算結果より得られた温度に対する遷移状態の位置の変化を Fig. 7 に示す。この結果は、温度が高いほど遷移状態の位置が短く、温度が低いほど遷移状態の位置が長くなるという

Fig. 6 The change of high-pressure rate constant along the reaction coordinate.

Fig. 7 The temperature dependence of saddle point determined by Canonical Transition State Theory.

CVTST から得られる一般的な傾向と同じになっていることが分かる。

3. 速度定数

2. で得られた遷移状態より、各温度、各圧力下の速度定数を算出した。その結果をアレニウスタイプの速度定数式で表記したものを **Table 3** に示す。また、温度一定下での速

Table 3 Arrhenius parameter at a given pressure.

Pressure (Pa)	A	B	Pressure (Pa)	A	B
133.32×10^{10}	1.94×10^{16}	45316	133.32×10^1	1.31×10^{12}	41752
133.32×10^8	1.93×10^{16}	45313	133.32×10^0	1.29×10^{11}	41717
133.32×10^6	1.22×10^{16}	44990	133.32×10^{-1}	1.28×10^{10}	41708
133.32×10^4	9.25×10^{14}	43412	133.32×10^{-2}	1.27×10^9	41704
101.32×10^3	9.27×10^{13}	42406	133.32×10^{-3}	1.27×10^8	41704
133.32×10^2	1.28×10^{13}	41909			

Rate expression formula; $k = A \exp\left(-\frac{B}{T}\right)$

Fig. 8 The pressure dependence of rate constant; Fall-Off figure.

度定数の圧力依存性を表した Fall-Off 図を **Fig. 8** に示す。この結果より、高圧極限と $133.32(\text{Pa})$ 下での速度定数の比 $k_{133.32}/k_{\text{high}}$ は、 $1500(\text{K})$ で 0.46 、 $600(\text{K})$ で 1.03 であり、高温になるにつれ CVTST の計算では、速度定数が過大評価されることになる。このことは減圧熱 CVD 反応解析には圧力依存性を伴った速度定数が不可欠であることを示唆している。

以上より、シランを原料とした減圧熱 CVD 反応の一つの反応経路である $\text{SiH}_4(\text{g}) \rightarrow \text{SiH}_3(\text{g}) + \text{H}(\text{g})$ について、圧力依存性を伴った速度定数の定量的予測を行うことができた。これらの速度定数は、減圧下におけるシランを原料とした熱 CVD プロセスの素過程を解明するための一つの基礎的パラメータであり、反応経路の解明に重要な知見を与えると共に良好な反応操作に先験的な知見を与えるものである。

V. 結 言

$\text{SiH}_4(\text{g}) \rightarrow \text{SiH}_3(\text{g}) + \text{H}(\text{g})$ の単分子熱分解反応に対して, RRKM 理論を用いて, 従来研究が行われていない圧力依存性を伴った速度定数を算出した. 活性化エネルギー, 振動数, 回転定数の各 RRKM パラメータは CASMP(2, 2)/cc-pVTZ//CAS(2, 2)/cc-pVTZ レベルの非経験的分子軌道法より算出した. 本研究で求めた, 圧力依存性を伴う速度定数のアレニウスタイプの表記は以下の通りである.

$$k_{133.32 \times 10^{10}} = 1.94 \times 10^{16} \exp\left(-\frac{45316}{T}\right) = k_{\text{high}}$$

$$k_{133.32 \times 10^8} = 1.93 \times 10^{16} \exp\left(-\frac{45313}{T}\right),$$

$$k_{133.32 \times 10^6} = 1.22 \times 10^{16} \exp\left(-\frac{44990}{T}\right),$$

$$k_{133.32 \times 10^4} = 9.25 \times 10^{14} \exp\left(-\frac{43412}{T}\right),$$

$$k_{101.32 \times 10^3} = 9.27 \times 10^{13} \exp\left(-\frac{42406}{T}\right),$$

$$k_{133.32 \times 10^2} = 1.28 \times 10^{13} \exp\left(-\frac{41909}{T}\right),$$

$$k_{133.32 \times 10^1} = 1.31 \times 10^{12} \exp\left(-\frac{41752}{T}\right),$$

$$k_{133.32 \times 10^0} = 1.29 \times 10^{11} \exp\left(-\frac{41717}{T}\right),$$

$$k_{133.32 \times 10^{-1}} = 1.28 \times 10^{10} \exp\left(-\frac{41708}{T}\right),$$

$$k_{133.32 \times 10^{-2}} = 1.27 \times 10^9 \exp\left(-\frac{41704}{T}\right),$$

$$k_{133.32 \times 10^{-3}} = 1.27 \times 10^8 \exp\left(-\frac{41704}{T}\right).$$

ここで, k の下添字は圧力(Pa)を示す.

これらの速度定数は, シランの減圧熱 CVD における素過程解明の基礎的かつ定量的パラメータとなるものである.

本研究を遂行するにあたり, 研究費用の一部は日本学術振興会特別研究員奨励金によった. また, 計算機資源の一部は, 分子科学研究所の HPC システム, 早稲田大学メディアネットワークセンターの VX-S システムを利用した. ここに, ご援助に心より謝意を表します.

文 献

- (1) たとえば, CVD ハンドブック, 化学工学会編集, 朝倉書店, (1991), 295.
- (2) H. J. Mick, V. N. Smirnov and P. Roth: Ber. Bunsenges. Phys. Chem., **97**(1993), 793.
- (3) P. Neudorfl, A. Jodhan and O. P. Strausz: J. Phys. Chem., **84**(1980), 338.
- (4) V. N. Votintsev, I. S. Zaslonko, V. S. Mikheev and V. N. Smirnov: Kinet. Catal., **27**(1986), 843.
- (5) M. Koshi, S. Kato and H. Matsui: J. Phys. Chem., **95**(1991), 1223.
- (6) J. H. Purnell and R. Walsh: Chem. Phys. Lett., **110**(1984), 330.
- (7) J. G. Martin, H. E. O'Neal and M. A. Ring: Int. J. Chem. Kinet., **22**(1990), 613.
- (8) J. W. Erwin, M. A. Ring and H. E. O'Neal: Int. J. Chem. Kinet., **17**(1985), 1067.
- (9) V. N. Votintsev, I. S. Zaslonko, V. S. Mikheev and V. N. Smirnov: Kinet. Catal., **27**(1987), 843.
- (10) C. G. Newman, H. E. O'Neal, M. A. Ring and F. Leska and N. Shipley: Int. J. Chem. Kinet., **11**(1979), 1167.
- (11) M. Kawase: Ph. D. Thesis of Kyoto University, (1997).
- (12) J. Takahashi, T. Momose and T. Shida: Bull. Chem. Soc. Jpn., **67**(1994), 74.
- (13) K. F. Jensen, H. Simka, T. G. Mihopoulos, P. Futerko and M. Hierlemann: "Modeling Approaches for Rapid Thermal Chemical Vapor Deposition: Combining Transport Phenomena with Chemical Kinetics," in Advances in Rapid Thermal and Integrated Processing, (F. Roozeboom, Ed.), (F. Roozeboom, Ed.) 305-332(1996).
- (14) R. A. Marcus and O. K. Rice: J. Phys. Colloid Chem., **55**(1951), 894.
- (15) R. A. Marcus: J. Chem. Phys., **20**(1952), 359.
- (16) H. M. Rosenstock, M. B. Wallenstein, A. L. Wahrhaftig and H. Eyring: Proc. Natl. Acad. Sci. USA, **38**(1952), 667.
- (17) R. A. Marcus: J. Chem. Phys., **43**(1968), 2658.
- (18) R. A. Marcus: J. Chem. Phys., **52**(1970), 1018.
- (19) T. Bear and W. L. Hase: Unimolecular Reaction Dynamics Theory and Experiments, New York: Oxford University Press, (1996).
- (20) K. A. Holbrook, M. J. Pilling and S. H. Robertson: Unimolecular Reaction Second Edition, JOHN WILEY & SONS, (1996).
- (21) J. I. Steinfeld, J. S. Francisco and W. L. Hase: Chemical Kinetics and Dynamics, Prentice-Hall, Inc., (1989).
- (22) R. G. Gilbert and S. C. Smith: Theory of Unimolecular and Recombination Reactions, Blackwell Scientific Publications, (1990).
- (23) Gaussian94 (revision D.1), M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, P. M. W. Gill, B. G. Johnson, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, T. A. Keith, G. A. Petersson, J. A. Montgomery, K. Raghavachari, M. A. Al-Laham, V. G. Zakrzewski, J. V. Ortiz, J. B. Foresman, J. Cioslowski, B. B. Stefanov, A. Nanayakkara, M. Challacombe, C. Y. Peng, P. Y. Ayala, W. Chen, M. W. Wong, J. L. Andres, E. S. Replogle, R. Gomperts, R. L. Martin, D. J. Fox, J. S. Binkley, D. J. Defress, J. Baker, J. P. Stewart, M. Head-Gordon, C. Gonzalez and J. A. Pople, Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, 1995.
- (24) A. Sax and G. Olbrich: J. Am. Chem. Soc., **107**(1985), 4868.
- (25) M. S. Gordon, D. R. Gano, J. S. Binkley and M. J. Frisch: J. Am. Chem. Soc., **108**(1986), 2191.
- (26) J. Kalcher: Chem. Phys., **118**(1987), 273.
- (27) J. A. Seetula, Y. Feng, D. Gutman, P. W. Seakins and M. J. Pilling: J. Phys. Chem., **95**(1991), 1658.
- (28) P. Ho, M. E. Coltrin, J. S. Binkley and C. F. Melius: J. Phys. Chem., **89**(1985), 4647.
- (29) R. G. Gilbert: Quantum Chemistry Group, Indiana University, (1988), QCPE 460.