Si(100)-2×1 表面上ナフタレン吸着の 赤外吸収分光解析[†]

岡村康史・小川 賢・浜 裕之

木村康男・石井久夫・庭野道夫

東北大学電気通信研究所 ☎ 980-8577 宮城県仙台市青葉区片平 2-1-1

(2003 年 4 月 10 日受付；2003 年 6 月 3 日掲載決定)

Infrared Spectroscopy Study of Adsorption of Naphthalene on a Si(100)-2×1 Surface

Koshi OKAMURA, Satoshi OGAWA, Hiroyuki HAMA,

Yasuo KIMURA, Hisao ISHII and Michio NIWANO

Research Institute of Electrical Communication, Tohoku University

2-1-1 Katahira, Aoba-ku, Sendai, Miyagi 980-8577

(Received April 10, 2003 ; Accepted June 3, 2003)

The adsorption of naphthalene on a Si(100)-2×1 surface at room temperature was investigated using infrared absorption spectroscopy (IRAS) in the multiple internal reflection geometry (MIR). To determine the adsorption configurations on the surface in detail, IRAS spectra in the C-H stretching vibration region were analyzed in comparison with calculations based on the density functional theory. As a result, it was found that naphthalene adsorbs on the surface in different manners depending on the surface coverage of the molecules. At low coverage, a single configuration is favored, in which the 1, 4, 6, 9 carbon atoms of a naphthalene molecule are bound to the dangling bonds of two adjacent Si dimers to form sp³ bonds. At high coverage, on the other hand, the molecules adsorb in several energetically preferred configurations. Furthermore, the effect of coupling of vibration modes between two adjacent molecules adsorbed on the surface was observed at high coverage.

1. は じ め に

近年、エレクトロニクス材料として有機分子を用いた有機電界発光 (EL) 素子、有機電界効果トランジスタ、有機太陽電池等の有機デバイス開発が盛んに行われている。また、有機分子が元来有する機能性と、成熟した半導体微細加工技術との融合による、有機-無機ハイブリッドデバイスの創製に対する期待も高まっている。このような有機-無機ハイブリッドデバイスでは有機分子とシリコン界面構造の解明とその制御が重要となるため、多くの有機分子が有する π 共役電子系と、ダングリン

グボンドをもつシリコン表面の接合時における幾何学的および電子的構造に対する基礎的な理解が必要不可欠となる。

有機電界効果トランジスタ¹⁾の材料として注目されているペンタセンとシリコンの接合系は、そういった有機-無機ハイブリッドデバイスにおける典型的な接合のひとつである。この系に関しては、走査トンネル顕微鏡 (STM) 等によりその吸着構造や結晶性に関する研究²⁻⁵⁾が行われているが、低被覆率領域から高被覆率領域にわたる詳細な吸着構造については明らかになっていない。特に、走査トンネル顕微鏡による吸着分子像の観察は進んでいるものの、吸着結合の形成が分子に与える影響、詳細な結合サイトの同定等、界面特性を論じる上で重要な点が十分解明されていないのが現状である。

[†] 第 22 回表面科学講演大会 (2002 年 11 月 26 日～11 月 28 日) にて発表

E-mail: koshi@riec.tohoku.ac.jp

ベンタセンの基本単位であるベンゼンに関しては、Si(100)-2×1表面上における吸着構造の解析が盛んに行われている⁶⁻⁸⁾。ベンゼンは π 共役電子を有する有機分子の表面吸着に対する1つのモデルではあるが、ベンタセンを含む大型カタ縮合芳香族炭化水素のSi(100)表面上における吸着構造を考える上では、カタ縮合することによる分子構造の違い、対称性の低下などが吸着に及ぼす影響も考慮する必要がある。したがって、ナフタレン、アントラセンといった縮環数が増加した場合について吸着構造を逐次調べていくことが重要である。

そこで、本研究ではベンタセンと同じく、ベンゼン環がカタ縮環した縮合多環芳香族炭化水素のうちで、最も小さい分子であるナフタレンをモデルとして取り上げ、表面感度が高い多重内部反射型赤外吸収分光法(MIR-IRAS)⁸⁻¹⁰⁾を用いて、Si(100)表面への吸着過程を解析した。Si(100)面上におけるベンゼンの吸着過程と比較することにより、カタ縮合が吸着構造に与える効果を検証するとともに、吸着子間の相互作用を検討するため1分子吸着クラスター(単量体モデル)と2分子吸着クラスター(二量体モデル)に対する振動数計算も行い、ナフタレンの吸着構造を詳細に解析した。

2. 実験方法と解析方法

本研究で用いたMIR-IRASでは、赤外光をプリズム基板内部に端面から入射する。赤外光がプリズム基板の表裏両面で全反射を繰り返しながら基板中を伝播する際、基板表面から外側へ波長程度の領域には、いわゆるエバネッセント波が存在し、基板表面に吸着している分子の振動を励起する。多重内部反射型では、この分子振動の励起による赤外吸収が全反射されるたびに起こるため、基板表面における吸着分子の赤外吸収スペクトルを極めて高感度に測定できる。

実験は、その場観察可能な赤外吸収分光装置を超高真空槽と組み合わせて行った。真空槽はターボ分子ポンプとチタンサブリーメーションポンプを用いて排気され、その到達真空度は 1.0×10^{-10} Torrであった。試料の短冊状($10 \times 40 \times 0.5$ mm³) Si基板を比抵抗 $8 \sim 12$ Ω cmの両面研磨されたn-type Si(100)ウェハーから切り出し、その両短辺端を基板表面に対して45度に研磨したものを、MIR-IRAS用のプリズム基板として真空槽内に設置した。干渉計から出た赤外光をCaF₂の真空窓を通して真空槽内に導入し、Si基板の短辺端に集光した。そして、試料内を多重内部反射した後もう一方の短辺端から出た光をCaF₂の真空窓を通して真空槽外に取り出し、InSb赤外検出器に集光した。基板表面は、溶液中でのRCA洗浄¹¹⁾による前処理と、超高真空中における1300℃以

上のフラッシングを含む通電加熱処理を施すことにより清浄化した。2つのドメインから成る2×1構造を示すLEED像が観察されたこと、またSi(100)-2×1表面に原子状水素を曝露した際に特徴的なSi-H伸縮振動を示す赤外吸収ピークが明瞭に観測されたことにより、Si(100)-2×1表面が形成されていることを確認した。有機分子のナフタレンは常温大気圧下で固体であるが、真空中では昇華して高い蒸気圧を与えるため、真空槽内へはバリアブルリークバルブを通して気体として導入した。ナフタレン導入量の単位としては、圧力と時間の積であるラングミュア($1 \text{ L} \equiv 1.0 \times 10^{-6} \text{ Torr} \cdot \text{s}$)を用いた。なお、実験に用いた赤外光は非偏光であり、ナフタレン吸着系の赤外吸収スペクトルはSi清浄表面のスペクトルを参照スペクトルとして求めた。また、干渉計の分解能は 4 cm^{-1} であった。実験装置の詳細については他の文献を参照されたい^{8, 10)}。

赤外吸収スペクトルを解析するための理論計算は、Gaussian 98分子軌道パッケージ¹²⁾を用いて行った。計算法は、Lee-Yang-Parrのcorrelation functional¹³⁾とBecke-style 3-parameter¹⁴⁾を用いた密度汎関数法(DFT-B3LYP)であり、基底関数には6-31 G(d', p')を用いた。このソフトウェアでは結晶格子の周期構造を考慮した計算ができないため、Si(100)表面を適当な大きさのSiクラスターでモデル化した。単量体モデルについてはFig. 3のSi₁₅H₁₆クラスターを、吸着子間相互作用を検証するための二量体モデルについてはFig. 6のSi₂₇H₂₄クラスターを用いた。結晶の周期構造をクラスターでモデル化したことによって表面以外の裏面や側面に生じるダングリングボンドは水素で終端し、振動数計算をする際には水素に十分重い質量を割り当てることで、Siクラスター内に局在した振動モードを求めた。これらのSiクラスター上に予想される構造でナフタレン分子を吸着させ、分子軌道計算でこの複合系の構造最適化を行った後、振動数計算を行った。なお、Si(100)表面上におけるジシランやベンゼンの吸着系に対してこのSiクラスターを用いた計算を行い、実験結果をよく説明できることを確認している^{8, 10)}。計算で得られる振動数は、原子間ポテンシャルの非調和性を無視していることなどから実測の値とは系統的な誤差があることが知られている。本研究では、有機分子の振動数解析に推奨されているスケール因子0.945を採用し¹⁵⁾、更に実測値と一致するように振動数の計算値全てに対して 18 cm^{-1} を加えた。

3. 結果と考察

3.1 Si(100)-2×1 表面に吸着したナフタレンの赤外吸収スペクトル

ナフタレン分子を Si(100)-2×1 表面に曝露したときの C-H 伸縮振動 ($\nu_{\text{C-H}}$) 領域における赤外吸収スペクトルを、ラングミュア単位で表記した曝露量の関数として Fig. 1 に示す。図からわかるように実測スペクトルには記号 A' (3065 cm^{-1}), A (3053 cm^{-1}), B (3024 cm^{-1}), C (3013 cm^{-1}), D' (2963 cm^{-1}), D (2943 cm^{-1}), E (2930 cm^{-1}), F (2892 cm^{-1}) で示した多数のピークが現れており、それぞれのピーク強度はナフタレンの曝露量に強く依存している。これらのスペクトル変化を詳細に解析するため、各曝露量前後における差分スペクトルを求め、Fig. 2 に示した。1~2 L の低被覆率領域ではピーク A と D が選択的に成長し、わずかにピーク B, C, E の寄与が認められる。吸着量が増していくと、ピーク A, D がわずかに低波数側にシフトしながら成長するとともに、ピーク B, C, E の成長が顕著となる。また、低被覆率領域では観測されていなかったピーク A', D', F も新

たに観測される。各吸収ピーク強度はほぼ 7 L で飽和しており、この曝露量付近でナフタレンが Si 表面に飽和吸着することがわかる。

炭化水素系の分子において、一般に sp^2 配位の C 原子が関与する $\nu_{\text{C-H}}$ 振動は 3000~3100 cm^{-1} に、 sp^3 配位の C 原子が関与する場合は 2800~3000 cm^{-1} に現れることが知られている¹⁶⁾。ナフタレン分子の場合はすべての C 原子が sp^2 配位であるため、 $\nu_{\text{C-H}}$ 振動に由来するバンドはすべて 3000 cm^{-1} より高波数側に現れる。Fig. 1 ではすべてのスペクトルにおいて、 sp^2 配位由来のバンドのみならず sp^3 配位由来のバンドにも吸収ピークが現れており、吸着に際してナフタレン分子の C=C 二重結合の一部が Si 表面上のダングリングバンドと σ (シグマ) 結合し、C—C 一重結合に変化したことを示している。このことから、ナフタレン分子が Si(100) 表面上に化学吸着していることがわかる。

Fig. 1 からわかるように、低被覆率領域ではピーク数が少ないのに対して、高被覆率領域では多数のピークが混在し複雑なスペクトルになっている。このことは、低被覆率領域では特定の吸着構造が支配的であるのに対して、被覆率が増すと複数の吸着構造が関与していることを示唆している。また、Fig. 2 からわかるように、低被

Fig. 1 Infrared absorption spectra in the C-H stretching vibration region of naphthalene adsorbed on a Si(100)-2×1 surface at room temperature as a function of naphthalene exposure in units of Langmuir.

Fig. 2 Changes in spectral profile of infrared absorption spectra at each step of exposure.

覆率領域で成長しているピーク A, D が 3 L あたりを境に減少し, それに呼応するように, それぞれのピークの高波数側に位置するピーク A', D' が成長している。このことから被覆率が増加すると, 何らかの吸着子間相互作用の影響が現れると考えられる。そこで, 被覆率に依存したナフタレンの吸着過程をより詳細に議論するため, 次節以降で低被覆率領域と高被覆率領域に分けて, それぞれの領域における吸着構造を考察する。

3.2 低被覆率領域におけるナフタレンの吸着過程

ナフタレンはベンゼンが 2 個カタ縮合した構造をもつことから, ベンゼンの場合と類似の吸着構造をとると予想される。そこで, 既に報告されている Si(100)-2×1 表面上におけるベンゼンの吸着構造⁶⁻⁸⁾を参考にして, 以下に示すようなナフタレンの吸着構造を仮定した。そして, それらの各吸着モデルについて密度汎関数法による理論計算を行い, 吸着したナフタレン分子と Si クラスタから成る系の全エネルギーと C-H 伸縮振動数を求めた。

Fig. 3 に示すように, ナフタレンが Si ダイマーを 1 つだけ使って吸着する構造としては, ベンゼンにおける“tilted”, “butterfly”を模した構造を仮定した。一方, Si ダイマーを 2 つ使って吸着する構造としては, ベンゼンにおける“tight bridge”および“twisted bridge”に類似した構造を, さらにナフタレン分子特有の吸着構造も検討した。以後本稿ではこれらの吸着構造を, 簡便のため括弧内の数字により“構造 1”～“構造 6”と表記することにする。

吸着構造の違いによるエネルギー安定性を検討するため, 各吸着構造における全エネルギーを比較したところ, 構造 1 におけるエネルギーが最も小さいことがわかった。そこで, それぞれの吸着構造における全エネルギーの, 構造 1 の場合に対する相対値を Fig. 3 に併せて示した。低被覆率領域では, ナフタレン分子が Si 表面上に孤立して吸着しているとみなせることから, 全エネルギーの相対値から導かれるボルツマン因子を考えることによって, 熱平衡状態における各吸着構造の存在比を大まかに評価した。その結果から, 室温においては構造 1 が最も多く, 構造 2, 3 も僅かに存在する一方で, 構造 4, 5, 6 はほとんど存在しないと期待される。

次に, スペクトル形状を詳細に考察する。Fig. 4 に構造 1～6 に対する計算から求めた理論スペクトルを, 1 L, 2 L の実測スペクトルと併せて示した。エネルギー的に最も安定な構造 1 の理論スペクトルにより, 1 L の実測スペクトルのピーク A と D の波数と強度をよく説明できる。2 L の実測スペクトルではピーク A と D に加えて, ピーク B, C, E が出現している。これは, 構造 1

Fig. 3 Possible configurations of an isolated naphthalene molecule adsorbed on a Si(100)-2×1 surface. ΔE in the figures indicates the difference of the total energy for each configuration with respect to that of structure 1. A Si₁₅H₁₆ cluster model employed in the calculations is also shown in the bottom.

と構造 3 のスペクトルの重ね合わせと考えると実験結果を説明できる。一方, 先のエネルギーの議論から構造 3 と同程度の存在が予測される構造 2 に関しては, 実測スペクトルに対応する構造が現れていない。この理由は今のところはっきりしないが, 計算に用いたクラスターサイズが十分ではなく, 構造 1>構造 3>構造 2 の順でエネルギー的に安定であるという定性的な結果は正しいものの, 実際には構造 2 のエネルギーがもう少し大きいためであると考えられる。以上の議論により, 構造 1 と構造 3 の理論スペクトルを室温におけるボルツマン因子により存在比 1 : 0.3 で重み付けした合成スペクトルを求めてみると, 2 L の実測スペクトルとよく対応しているのがわかる。以上, 低被覆率領域におけるナフタレン吸着をまとめると, (i) 隣り合う 2 つの Si ダイマー上に

Fig. 4 Infrared absorption spectra in the C-H stretching vibration region at low coverage of naphthalene together with calculated spectra of each adsorption configuration for an isolated molecule. Spectrum labeled “sum” shows the summed spectrum of structure 1 and structure 3 superposed at the ratio of 1.0 : 0.3.

吸着して構造 1 と 3 を形成し、構造 1 の寄与が大きいこと、(ii) 1 個のダイマーだけを利用する吸着構造、すなわち構造 5 と 6 の形成がエネルギー的に不利であることから抑制されることが結論される。

3.3 高被覆率領域におけるナフタレンの吸着過程

前述のように、高被覆率領域における赤外吸収スペクトルは、低被覆率領域の場合と明らかに異なる。すなわち、低被覆率領域に成長が認められたピーク A、D に加えて、ピーク B、C、E の強度が増加し、曝露量 5 L からは、ピーク D と E の強度比が逆転している。また、低被覆率領域では観測されなかったピーク A'、D'、F も新たに現れる。この違いを論じるために、まず低被覆率領域における解析で用いた前節の計算結果と比較してみる。

Fig. 5 に、曝露量が 10 L の実測スペクトルと構造 1～6 に対する理論スペクトルを併せて示す。この図から、高被覆率領域では構造 1 の吸着構造に加えて、構造 2、3、4 で吸着する分子の割合が大きくなっていると推測される。しかし、この単量体モデルでは、構造 1 よりも

Fig. 5 Infrared absorption spectra in the C-H stretching vibration region at high coverage of naphthalene together with calculated ones for an isolated molecule.

エネルギーが高いはずの構造 2、3、4 で吸着する分子の割合が高被覆率領域で増えることや、ピーク A'、D' の 2 つの新しいピークの成長を説明できない。そこで、我々はこの違いを吸着子間の相互作用によるものと推測し、以下のような二量体モデルによる考察を行った。

吸着子間相互作用の効果を考慮するため、**Fig. 6** のような 2 分子が吸着した系の理論計算を $\text{Si}_{27}\text{H}_{24}$ クラスタを用いて行った。低被覆率領域では構造 1 が支配的であることを考慮して、構造 1 で吸着した分子に隣接して、もう 1 つの分子が構造 1～4 で同一ダイマー列上に吸着した二量体構造を仮定した。構造 [1+1]、[1+2]、[1+3]、[1+4] は、構造 1 に隣接して、それぞれ構造 1、構造 2、構造 3、構造 4 で分子が吸着した状態を表している。また、各吸着構造のエネルギー安定性を検討するための基準には、構造 [1+1] の全エネルギーを用いた。

ここで各吸着構造のエネルギーを比較すると、高被覆率領域においては、構造 [1+1] よりも、構造 [1+2] や [1+3] の方がエネルギー的に安定であることがわかる。これは、高被覆率領域において構造 1 の隣に新たに別の分子が吸着する場合、2 分子が隣接して吸着したこ

Fig. 6 Configurations of two naphthalene molecules adsorbed on a $\text{Si}(100)\text{-}2\times 1$ surface. One molecule is assumed to adsorb in structure 1, and another in either of structure 1, 2, 3 and 4 at the neighboring site on the same Si dimer row. ΔE in the figures indicates the difference of the total energy for each configuration with respect to that of structure [1+1]. A $\text{Si}_{27}\text{H}_{24}$ cluster model employed in the calculations is also shown in the bottom.

とによる立体障害に起因するナフタレン分子の構造的ひずみが、構造 [1+1] の場合に大きくなるためであると考える。これに比べて、構造 1 の隣に構造 2, 3 で分子が吸着した場合この立体障害による影響が緩和されるため、エネルギー的に安定になると理解できる。また、二量体モデルの理論スペクトルは概ね単量体モデルの理論スペクトルを 2 倍加算した形になっているものの、構造 [1+1] の理論スペクトルには、単量体モデルの構造 1 と異なり 2 分子の振動モード結合により 3065 cm^{-1} 付近に新たな 2 つのピークが現れている。これらの結果は、Si 上におけるナフタレン分子の吸着過程を解析する上で、吸着子間相互作用による効果がきわめて重要であることを示している。

以上の結果から、高被覆率領域におけるナフタレンの吸着過程を考察する。Fig. 7 に示した 10 L の実測スペクトルと二量体モデルの理論スペクトルとの比較から、高被覆率領域では、低被覆率領域において支配的であった

Fig. 7 Infrared absorption spectra in the C-H stretching vibration region at high coverage of naphthalene together with calculated spectra of each adsorption configuration for two molecules.

構造 1 のみならず、それ以外の吸着構造も考慮する必要があることがわかる。すなわち、構造 [1+1] に加えて、ピーク B, C, E, F が構造 [1+2], [1+3], [1+4] での吸着を反映していると考えられる。構造 [1+2], [1+3], [1+4] の相対的な存在比は求めることができないが、計算で求めた全エネルギーを考慮すると、構造 [1+2], [1+3] が支配的で、構造 [1+4] はほとんど存在しないと推測される。

次に高被覆率領域において新たに観測されるピーク A' と D' について考察する。Fig. 2 に示したように、低被覆率領域で観測されたピーク A の強度が曝露量 3 L を境に減少するとともに、ピーク A' が成長し、またピーク A は低波数側にシフトしていることがわかる。ピーク A の減少とそれに伴うピーク A' の増加は、構造 1 で吸着していた分子の隣に新たに構造 1 で分子が吸着することで、隣接した部位の C-H 伸縮振動が振動モード結合のためピーク A' に移行し、また構造 1 の分子の隣に構造 2 や 3 の分子が吸着したことにより、C-H 伸縮振動が低波数シフトしたためと解釈できる。ピーク D' についても同様に、ピーク D が隣接分子との振動モード結合により生じたものと推測されるが、具体的な吸着構造

については今のところ特定できていない。これについては、Si(100) 面上に存在するステップ等の欠陥サイトに吸着したナフタレンによるものとも考えられる。

以上、高被覆率領域におけるナフタレンの吸着過程をまとめると、(i)二量体モデルを仮定して検討した結果、ナフタレン分子は構造 1 のみならず、構造 1 に隣接して構造 2, 3 で吸着していること、(ii) 隣接して吸着したナフタレン 2 分子の振動モード結合の効果が現れることが結論される。

4. ま と め

有機半導体材料として注目されているアセン系列の芳香族炭化水素のプロトタイプとしてナフタレンに注目し、その Si(100)-2×1 表面への吸着構造を多重内部反射型赤外吸収分光法と密度汎関数法による分子軌道計算を用いて調べた。その結果、低被覆率領域では、各吸着構造の中でエネルギー的に最も安定な構造 1 で優先的に吸着することがわかった。一方、高被覆率領域では、二量体モデルを用いて検討した結果、構造 1 のみならず、構造 1 に隣り合って構造 2, 3 で吸着する分子の割合が増すことがわかった。また、高吸着領域において新たに観測されたピーク A' は、隣接して共に構造 1 で吸着したナフタレン 2 分子による振動モード結合の効果であることがわかった。このように分子の表面吸着量に従って吸着構造が変化する現象は Si 表面上におけるベンゼンの吸着過程でも観測された現象であり、 π 共役電子系分子の Si 表面吸着において一般的に生じ得る現象と考えられる。また、これらの分子が吸着した表面を適当な温度で熱処理すれば、分子の再配列の様子や、それぞれの吸着構造のエネルギー安定性についての情報が得られる。現在この熱処理の効果について検討を進めている。

文 献

1) D.J. Gundlach, Y.Y. Lin, T.N. Jackson, S.F. Nelson and

- D.G. Schlom: IEEE Electron Device Lett. **18**, 87 (1997).
- 2) M. Kasaya, H. Tabata and T. Kawai: Sur. Sci. **400**, 367 (1998).
- 3) T. Yamaguchi: J. Phys. Soc. Jpn. **68**, 1321 (1999).
- 4) F.-J.M. zu Heringdorf, M.C. Reuter and R.M. Tromp: Nature **412**, 517 (2001).
- 5) G. Hughes, J. Roche, D. Carty and T. Cafolla: J. Vac. Technol. B **20**, 1620 (2002).
- 6) K.W. Self, R.I. Pelzel, J.H.G. Owen and C. Yan: J. Vac. Sci. Technol. A **16**, 1031 (1998).
- 7) G.P. Lopinski, T.M. Fortier, D.J. Moffatt and R.A. Wolkow: J. Vac. Sci. Technol. A **16**, 1037 (1998).
- 8) 渡辺隼人, 篠原正典, 木村康男, 斎藤峯雄, 庭野道夫: 表面科学 **24**, 98 (2002).
- 9) Y.J. Chabal: Surf. Sci. Rep. **8**, 211 (1988).
- 10) M. Shinohara, A. Seyama, Y. Kimura, M. Niwano and M. Saito: Phys. Rev. B **65**, 75319 (2002).
- 11) W. Kern and D.A. Puotinen: RCA Rev. **31**, 187 (1970).
- 12) M.J. Frisch, G.W. Trucks, H.B. Schlegel, G.E. Scuseria, M.A. Robb, J.R. Cheeseman, V.G. Zakrzewski, J.A. Montgomery, Jr., R.E. Stratmann, J.C. Burant, S. Dapprich, J.M. Millam, A.D. Daniels, K.N. Kudin, M.C. Strain, O. Farkas, J. Tomasi, V. Barone, M. Cossi, R. Cammi, B. Mennucci, C. Pomelli, C. Adamo, S. Clifford, J. Ochterski, G.A. Petersson, P.Y. Ayala, Q. Cui, K. Morokuma, N. Rega, P. Salvador, J.J. Dannenberg, D.K. Malick, A.D. Rabuck, K. Raghavachari, J.B. Foresman, J. Cioslowski, J.V. Ortiz, A.G. Baboul, B.B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. Gomperts, R.L. Martin, D.J. Fox, T. Keith, M.A. Al-Laham, C.Y. Peng, A. Nanayakkara, M. Challacombe, P.M.W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M.W. Wong, J.L. Andres, C. Gonzalez, M. Head-Gordon, E.S. Replogle and J.A. Pople, Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, 2002.
- 13) C. Lee, W. Yang and R.G. Parr: Phys. Rev. B **37**, 785 (1988).
- 14) A.D. Becke: J. Chem. Phys. **98**, 5648 (1993).
- 15) W.-L. Zhu, C.M. Puah, X.-J. Tan, H.-L. Jiang, K.-X. Chen and R.-Y. Ji: J. Mol. Struct. **528**, 193 (2000).
- 16) G. Socrates: "Infrared and Raman Characteristic Group Frequencies" (Wiley, Chichester, 2001).