分子軌道法によるメタンからメタノールへの
プラズマ改質反応の解析*加藤 征三^{*1}, 山本 昌弘^{*2}Quantum Chemical Analysis of Plasma Reactions on the Conversion
of Methane into MethanolSeizo KATO^{*3} and Yoshihiro YAMAMOTO^{*3} Mie University, Dept. of Mechanical Engineering, Kamihama-cho 1515, Tsu, Mie, 514-8507 Japan

The paper describes quantum chemistry analysis using an *ab initio* molecular orbital method to know the microscopic mechanisms of plasma-assisted reactions from methane into methanol. Two key successive reactions of $\text{CH}_4 + \text{O} \rightarrow \text{CH}_3 + \text{OH}$ and $\text{CH}_3 + \text{OH} \rightarrow \text{CH}_3\text{OH}$ are dealt with and their geometrical configurations from the reactant to product via transition state, intrinsic reaction coordinates, reaction rate constants, etc. are calculated and discussed. The results make well clear the microscopic mechanisms of the two plasma reactions. The present quantum chemical approach is found to be a powerful tool to understand microscopic plasma reaction processes.

Key Words: *Ab Initio* Molecular Orbital Calculation, Plasma Assisted Reaction, Direct Mass Conversion, MCSCF Calculation

1. 緒 言

低CO₂エミッションで環境負荷が低く、供給安定性の高い天然ガスが見直されている。しかし、天然主成分であるメタンは沸点-161.5°Cであり、液化燃料としての使用が難しい。一方、メタノールは常温常圧で液体であるため貯蔵性や輸送性に優れ、100°C程度の熱エネルギーの投入により水素にも改質できる。水素は、化石燃料が燃焼によってエクセルギー率を(90~95)%から(60~65)%へ30%以上も大幅に低下させるのに対し、~80%から~70%と10%程度しか低下せず、エクセルギー損失を大幅に低減できる⁽¹⁾⁽²⁾。このため、メタンからメタノールへの改質はエネルギーの有効利用の点で非常に興味深い反応プロセスといえる⁽¹⁾⁽³⁾。

メタンからメタノールへの変換は、工業的には一酸化炭素を経由する2段階反応による間接合成法がすでに確立されているが、より経済的に有利で、高エクセルギー化を目的とした直接合成の開発が現在活発に研

究されている⁽³⁾⁽⁴⁾。その一つとして、著者らは放電プラズマを利用したメタノール転化を試みている⁽⁴⁾。これは、リアクタ内をプラズマ状態にすることにより従来の化学工学的な操作では容易には起こらない反応を比較的簡便かつ直接的に可能にすること、反応エネルギー源として太陽光電磁波が利用できること、熱合成と異なり清浄で選択的な直接物質変換がピンポイントで可能なこと、などのメリットが考えられるためである。しかし、プラズマ反応特性に及ぼす影響因子が多く相互に複雑に干渉するため、その反応制御はきわめて困難であり、実際には試行錯誤的な経験に頼らざるをえない。したがって、より省エネルギー・高効率でプラズマ反応を行わせるためには、実験的な解析だけではなく量子化学的な反応機構にまで立ち入った理論的な解析による反応制御法の演えき的な確立が要求される。一方、理論化学の分野においてもメタンからのメタノールに至る反応経路の計算はほとんどなされていない状況にある。したがって、このメタノール転化への反応機構の解明は、エネルギーの有効利用やプラズマ反応の最適制御のみならず理論化学の三つの立場において非常に意義深いものである。

本研究は、放電プラズマによるメタンからのメタノール直接合成に関する反応機構の解明と最適な反応制

* 原稿受付 1998年6月8日。

^{*1} 正員, 三重大学工学部(☎514-8507 津市上浜町1515)。^{*2} 正員, 三重大学大学院。

E-mail: seizo@mach.mie-u.ac.jp

御のためのパラメータの導出を目的として、第1原理的な量子化学解析法である非経験的分子軌道法を用いて反応解析を行うとともに、通常では視認できないミクロレベルの反応プロセスを可視化情報として提供することを試みたものである。

なお、本研究では分子的スケールを解析対象としているが実用的規模スケールに対しては大量のガス処理が必要となることから、著者らは常圧パルスプラズマによる改質技術の検討をしており⁽⁵⁾、本結果はその基礎的資料として資するものである。

2. プラズマ素反応プロセス

メタン(CH₄)からメタノール(CH₃OH)への直接改質に関与するプラズマ反応プロセスを考えるが、ここでは岡崎らの実験結果⁽³⁾に基づいて素反応プロセスを検討する。プラズマ改質反応に必要なとされる試料気体がCH₄とO₂であることから、これらがリアクタ内に注入されたとき、CH₄とO₂のどちらが先に解離分解を起こすかをまず検討する。CH₄の解離断面積に関する実験結果⁽⁶⁾から、メタンを解離させるエネルギーのしきい値は10 eV程度と見積もることができる。一方、O₂の解離過程には(2.3~7.0) eVのエネルギーをもつSchumann-Runge過程($B^3 \Sigma_u^- \leftarrow X^3 \Sigma_g^-$)⁽⁷⁾と(2.5~5.1) eVのエネルギーをもつHerzberg I過程($A^3 \Sigma_u^+ \leftarrow X^3 \Sigma_g^-$)⁽⁷⁾があるが、いずれもたかだか7.0 eV程度のエネルギーの付加により基底三重項の酸素原子O(³P)が生成する⁽⁷⁾。したがって、プラズマのエネルギーを徐々に上げていった場合、O₂の解離分解のほうがCH₄のそれよりも先に起こる可能性が高いことがわかる。生成されたO(³P)は基底状態であるから、他の原子・分子と反応しない限りプラズマ中で安定(失活などで電子状態が変化しない)に存在することができる。つまり、CH₄とOとの反応がまず初めに起こり、これによって生じたCH₃(メチルラジカル)とOHラジカルが反応種となってメタノール(CH₃OH)が生成されるプロセスが妥当であると認識できる。したがって、本計算ではメタノール生成に関する最短の反応経路としての以下の2段階のプラズマ反応

反応(1):

反応(2):

を解析対象に選び、これらの反応機構の解明を行うこ

とにする。なお、反応(2)のOHを生成する要因の一つとして

反応(3):

の反応も考えられることから、この反応についても参考程度に計算を行った。

3. 分子軌道法計算の概要

非経験的分子軌道計算を行ううえで重要となるのは波動関数と基底関数系の選択である。この二つの選択によって計算の精度と信頼性は大きく左右される。本計算では、波動関数として電子相関と反応過程の電子状態の変化を記述することができるレベルのMCSCF法⁽⁸⁾を採用することにした。また、基底関数系は反応機構を把握するのが目的であることから、反応過程で変化する電子分布を十分に表現できるレベルの拡張基底関数系の一つである6-311 G**⁽⁹⁾を採用することにした。

MCSCF法では、Hartree-Fock法などであらかじめ求めておいた参照分子軌道を用いて、活性軌道空間を決めておく必要がある。そこで、本計算では分子単体の全エネルギーを求める計算と反応機構を求める計算ではそれぞれ異なる適切な参照分子軌道と活性軌道を用いることにした。すなわち、CH₄やCH₃OHなどの閉殻分子にはRHF計算⁽¹⁰⁾から得られる分子軌道を、CH₃、CH₂、O、OHなどの開殻分子に対してはROHF計算⁽¹¹⁾から得られる分子軌道をそれぞれ用いた。この際、活性軌道は閉殻分子、開殻分子ともにすべての原子価軌道を考慮した。

一方、反応プロセス自体の計算においては、反応(1)、(3)に関してはROHF計算から得られるBoysの局在化分子軌道⁽¹²⁾にCHとCO反結合性軌道を含めたものを用いた。反応(2)については反応の性質からROHF計算から得られる通常の分子軌道を採用した。また、反応に関与する活性軌道数として、反応(1)に対してはCH結合性軌道とCH反結合性軌道およびOの価電子軌道2s(一つ)と三つの2pの合計6個を、反応(2)に対してはCO結合性軌道とCO反結合性軌道およびOの2p軌道(三つのうちの二つ)の合計4個を、反応(3)ではCの2s、2p、Oの2s、2p、三つのHの1sの合計11個のすべての原子価軌道をそれぞれ考慮することにした。

このように反応に応じて異なる参照分子軌道および活性軌道を用いたのは、分子単体の全エネルギーの計算のみならばすべての原子価軌道を採用しても計算可能であるが、反応計算においては反応系に含まれるす

Fig. 1 Flow chart for molecular orbital calculation

すべての分子の原子価軌道を考慮すると活性軌道数が激増するため、許容しうる計算負荷を超えてしまうからである。すなわち、反応機構を、参照分子軌道としてBoysの局在化軌道を用いるとともに、反応に寄与する軌道のみを活性化軌道として考慮することによって、定性的にはもちろん定量的にも許容精度内で解析できるよう配慮した。

反応の始原系と生成系の安定状態および遷移状態での幾何学的な分子構造はエネルギーこう配法⁽¹³⁾により求めた。さらに、すべての反応に関する反応機構および反応過程の分子構造の変化は、始原系から遷移状態を経て生成系に至るポテンシャルエネルギー曲線である固有反応座標(intrinsic reaction coordinate: IRC)⁽¹⁴⁾を四次のRunge-Kutta variable step法⁽¹⁵⁾により求めた。図1に本計算過程の流れ図を示す。

さらに、本計算では遷移状態が得られた反応に対して、遷移状態理論を用いて反応速度定数を求めることを試みた。遷移状態理論は遷移状態と始原系の化学平衡を仮定して反応速度定数を求める理論であり、遷移状態と始原系におけるそれぞれのGibbsの自由エネルギーを G^+ と G^0 を記すると、以下の式で二次の反応速度定数 k_2 を求めることができる。

$$k_2 = \Gamma(T) \frac{k_B T}{h_P} \frac{RT}{P} e^{-\Delta G^*/RT} \quad (4)$$

$$\Delta G^* = G^+ - G^0 \quad (5)$$

$$\Gamma(T) = 1 - \frac{1}{24} \left(\frac{h_P \nu^+}{k_B T} \right)^2 \quad (6)$$

ここで、 k_B はボルツマン定数、 h_P はプランク定数、 R は気体定数であり、上付きの添字 $+$ と 0 はそれぞれ遷移状態と始原系を示している。また、 $\Gamma(T)$ はWignerのトンネル補正項⁽¹⁶⁾であり、 ν^+ は遷移状態

Fig. 2 Geometrical configurations of reactant (a) and product (b) for the reaction (1)

Fig. 3 Transition state geometry for reaction (1) and its total energy

における虚の振動数である。

本計算にはDEC Alpha Station 250/266を、非経験的分子軌道計算プログラムパッケージはSchmidtら⁽¹⁷⁾によるGAMESSをそれぞれ用いた。

4. 反応(1)の解析結果と考察

4.1 始原系、生成系および遷移状態の分子構造

まず、反応(1)における分子種である CH_4 、 CH_3 および OH の各分子構造を、活性軌道にすべての原子価軌道を考慮したMCSCF計算で求めた。図2(a)に CH_4 と O を任意に配置した始原系を、図2(b)に CH_3 と OH を同様に配置した生成系をそれぞれ示す。図2中の原子間距離と配向角の数値に関して本計算で得られた値を(cal.)で、実験値を(exp.)で比較してあるが、いずれも数%程度の差異が認められるだけで十分に実験値を再現していることがわかる。

(a) Intrinsic reaction coordinate

(b) Initial stage: ① (-13.63 Å)

(c) Just before transition state (T.S.): ② (-1.53 Å)

(d) Just after T.S.: ③ (3.02 Å)

Fig. 4 Intrinsic reaction coordinate for the reaction (1) and geometrical configurations corresponding to ①, ② and ③

反応(1)は反応式からもわかるようにOによってCH₄の一つのC-H結合が切断され、OHラジカルが生成される引抜反応である。この反応が生起する遷移状態近傍におけるCH₄とOの配置、すなわちOがCH₄にどのような方向から接近すれば反応が起こりやすいかを検討する。Oの電子状態は基底三重項であるので、2p軌道に二つの不対電子軌道を有しているため、その化学反応性は非常に高いと考えられていることから、CH₄の一つのC-H結合のHを引き抜くた

Fig. 5 Arrhenius plot for CH₄+O → CH₃+OH

めには他のHの影響を受けにくい方向からOが接近するとき、すなわち一つのC-H結合の結合軸を延長した直線上からOが接近してくるときにOの引抜きが生じる可能性が最も高いことが予想される。

以上の考察に基づいて、CH₄のCと二つのHによってつくられる平面を対称面として、その面上にある一つのC-H結合軸の直線上近傍にOを置いた状態を出発点として、順次C-HとOとの距離を近づけてHの引抜反応が生起する遷移状態構造を求める計算を行った。こうして得られた反応(1)の遷移状態(transition state: T.S.)を図3に示す。この遷移状態における全電子エネルギー(T.S. energy)は-114.975 a.u. (-3128.70 eV)であった。このとき、一つのC-H結合が切断され、O-H結合(OHラジカル)が生じ、CH₄はCH₃(メチルラジカル)へ改質されていることがわかる。

4・2 反応プロセス機構 4・1節で得られた遷移状態に基づいて反応(1)の固有反応座標(IRC)を求めた。図4(a)は反応(1)に関する反応座標とエネルギーの関係を、(b)~(d)はそれぞれ反応座標が-13.63, -1.53, 3.02 Åにおける構造と配置を示す(反応座標の原点は遷移状態位置)。これらは図4(a)に示した①, ②, ③にそれぞれ対応する。図4より、反応初期の①ではOはC-H結合の結合軸の直線上からややはずれているが、反応中期の②に接近するとCH₄とOの立体配向が変化して直線上に配置されることがわかる。さらに反応プロセスが進んでエネルギー障壁を上り、図3に示した遷移状態の分子構造と配向を経て、反応終期の③に到達する。この②から③の過程においては、OはC-H結合軸上にあることがわかる。また、この反応(1)のエネルギー障壁は0.049 a.u. (1.33 eV)と求値されることから、反応(1)の反応エネルギーのしきい値は0.05 a.u.程度と予知される。

Fig. 6 Geometrical configurations of reactant (a) and product (b) for the reaction (2)

なお、本シミュレーションにおいて、OをC-H結合軸から図4(b)に示した角度以上に配置すると遷移状態に至らず反応が生起しないことも判明した。すなわち、反応生起にはC-H結合軸上のごく近傍からOが接近することが重要であることも明らかになった。

4.3 反応速度定数 図5に反応(1)の二次の反応速度定数を示す。図5には、本計算で得られた遷移状態理論を用いたMCSCF計算値およびこれをトンネル補正を追加した(MCSCF+Wigner)計算実験値を実験値(exp.)⁽¹⁸⁾と比較してある。縦軸は二次の反応速度 k_2 [$\text{cm}^3 \cdot \text{molecule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$] の対数を取り、横軸は温度の逆数 $10^3/T$ [K^{-1}] である。図5のアレニウスプロットからわかるように(MCSCF)および(MCSCF+Wigner)の計算結果は実験値と定性的には合致しているが、定量的にはかなり小さく、温度に対する反応速度の変化率も急激である。反応速度定数が小さいということは物理的に反応が進みにくいことを表しており、この原因は、MCSCF計算によって得られるエネルギー障壁がやや大きく算出されるためと思われる。反応速度定数をより正確に見積もるために

Fig. 7 Singly occupied molecular orbital (SOMO) of CH₃ and OH radical

Fig. 8 SOMO of CH₃ radical and highest occupied molecular orbital (HOMO) of OH radical

は、MCSCF計算よりもさらに定量的な計算手法である(MCSCF+Wigner)計算に摂動理論MP2を結びつけたMRMP2法などを用いる必要があると思われる、現在それを検討している。しかし、分子軌道法によってもマクロ的な反応速度定数がある程度見積もることは可能であることがわかった。

なお、反応(3)に関しても反応(1)と同様な分子軌道法計算を行った結果、反応(1)と類似の反応特性を有することが確認された。

5. 反応(2)の解析結果と考察

5.1 始原系、生成系および遷移状態の分子構造

反応(2)に関与する分子種であるCH₃、OH、CH₃OHの分子構造をMCSCF計算で求めた。結果を図6に示す。図6(a)はCH₃とOHの始原系、(b)は生成系であるCH₃OHをそれぞれ示す。

反応(2)が生起するためのCH₃に対するOHのアプローチ方向を検討した。このMO計算は、まず、すべての価電子軌道を採用したMCSCF計算を行ってCH₃とOHの電子状態および半占軌道(singly occupied molecular orbital: SOMO)をそれぞれ求め、SOMOの相互作用を検討した。図7(a)はCH₃ラジカルのSOMOを、(b)はOHラジカルのSOMOをそれぞれ示す。一方、図8(a)はCH₃ラジカルのSOMOと(b)OHラジカルのHOMOをそれぞれ示す。図7、8はSOMOあるいはHOMOにおける電子

(a) Intrinsic reaction coordinate

(b) Initial stage: ④ (0.24 Å)

(c) Intermediate stage: ⑤ (14.43 Å)

(d) Terminal state: ⑥ (23.21 Å)

Fig. 9 Intrinsic reaction coordinate for the reaction (2) and its geometrical configurations corresponding to ④, ⑤ and ⑥

の存在確率を三次元空間で可視化したもので、色の違いは 180° の位相の違いを示している。フロンティア軌道理論によれば、ラジカル反応は SOMO どうしの相互作用のほうが SOMO-HOMO の相互作用よりも顕著に促進されることから、SOMO どうしが同位相

で重なり合う図 7 のほうが C-O 結合をつくる可能性が高いと考えられる。したがって反応 (2) は図 7 のように二つの SOMO 軌道が相互作用して非局在化が促進されると思われる平面構造の CH_3 に平行に OH が存在するとともに、C と O を結んだ直線が CH_3 のつくる平面に垂直に交わるような場合で生起するものと理解される。図 8 のように、SOMO の状態にある CH_3 の C と HOMO 状態にある OH が直線上にあるときには、OH の二つの電子が占有されている 3σ 軌道と CH_3 の SOMO が反発することになるため、この分子配置では結合反応は生じないことも理解される。また、生成物である CH_3OH の分子構造を考慮すると、OH の H は CH_3 の一つの C-H 結合軸と O のつくる平面上に存在する場合がより高い反応確率が得られることも予知される。すなわち、図 7 の分子配置が反応 (2) を生起させるのに必要であると結論づけられる。

5.2 反応プロセス機構 上で考察した始原系生成系の分子構造に基づいて固有反応座標 IRC を求めた結果を図 9 に示す。図 9(a) は反応座標とエネルギーの関係を、(b), (c), (d) はそれぞれ始状態④(反応座標 0.24 Å), 反応状態⑤(14.43 Å), 反応終状態⑥(23.21 Å) のときの分子構造と立体配置をそれぞれ示す。図 9(a) から明らかなように、この反応 (2) は反応 (1) や (3) と異なりエネルギー障壁のない結合反応であることがわかる。すなわち、反応 (1) で生起したメチルラジカルと反応 (1) や (3) で生起した OH ラジカルが図 7 で示した SOMO 配置で平行にアプローチすることによって自発的に合成が進む反応である。図 9(b)~(d) の反応プロセスをみると、反応中期⑤において OH ラジカルは始状態と異なり、その H が CH_3 から離れる方向にやや傾斜した配置になり、この状態を維持しながら反応終期⑥に至って CH_3OH が生成されることがわかる。

6. 反応制御の可能性

以上の CH_4 から CH_3OH への分子軌道法によるプラズマ反応解析計算により、各反応が進行しやすい分子構造の立体配置と反応に必要なエネルギー障壁を得ることができた。すなわち、反応 (1) では H の引抜反応が起こる可能性が最も高いプロセスは CH_4 の一つの C-H 結合の結合軸の直線上から O がアプローチしてくるときであり、反応 (2) では CH_3 の平面構造に平行に OH が存在するとともに、C と O を結んだ直線が CH_3 のつくる平面に垂直に交わるような SOMO 立体配置で接近してくるときであることが解明された。また、 CH_3OH 生成にはまず、反応 (1) の

反応障壁である 0.049 a. u. 程度のエネルギーが必要であるが、反応(2)ではエネルギー障壁のない自発的の合成反応であることもわかった。

以上のマイクロな計算を基に $\text{CH}_4 \rightarrow \text{CH}_3\text{OH}$ の反応を実際に行わせるための試作的な実験装置を考えてみたい。これには、分子線装置を想定し、 CH_4 と O_2 の混合気体を試料気体として大気圧程度の圧力の貯気槽から 10 Pa 程度以下の真空室内へ断熱膨張させ、運動エネルギーが単色化した分子の流れを実現する。スキマでコア部を抽出した後、グロー放電などによってプラズマを発生させたりアクタ内へ注入する。このとき、プラズマのエネルギーは O_2 を O へ解離するために 7 eV 程度にする。次に、反応(1)を生起させるために反応エネルギー障壁である 0.05 au (1.4 eV) 程度以上に印加されたプラズマ中を通過させるが、このとき本計算で得られた反応(1)の起こりやすい立体配置に CH_4 と O を、例えばレーザークーリング技術などで分子の熱運動を極力低下させて、できる限り整列させることによって反応効率を高める工夫が望まれる。引き続き反応(2)を促進させるが、反応(2)は自発的な反応であるからプラズマによるエネルギー付与はほとんど不要である。しかし、反応が進行しやすい立体配置にそろえるレーザークーリング等の操作が望ましい。したがって、プラズマリアクタは、 $\text{O}_2 \rightarrow \text{O}$ に分解するプロセスおよび反応(1)、(2)の $\text{CH}_4 \rightarrow \text{CH}_3\text{OH}$ の合成プロセスをそれぞれ担う 2 段階の平行平面形の電極とし、第 2 段階の電極間には側方よりレーザを照射させる。反応収率を高めるため平行平面形電極よりも曲率の大きい二重円筒形電極として未反応分子を再循環させることも有効と考えられる。このような反応制御を最適に行うことができれば、より清浄で選択的な直接物質変換をピンポイントで実現できることが期待される。

7. 結 論

量子化学解析法である非経験的分子軌道法を用いてメタンからメタノール直接合成に関与する反応素過程の中で、特にメタノールの生成に重要と判断される以下の 2 反応

を対象として詳細な反応解析を試みた。フロンティア軌道理論と固有反応座標より反応にかかわる始原系から遷移状態を経て生成系へ至る全反応プロセスにおける全電子エネルギーと分子構造の変化を求めた。その結果、各反応について以下のような結論を得た。

(1) 反応(1)：

(i) $\text{O}(^3\text{p})$ が一つの C-H 結合軸の直線上にあるとき遷移状態が存在し、反応が進行する。

(ii) O による H の引抜反応であり、その反応エネルギー障壁は 0.05 a. u. (1.4 eV) 程度である。

(2) 反応(2)：

(i) CH_3 の平面構造に平行に OH が存在し、C と O を結ぶ直線が CH_3 のつくる平面に垂直に交わる SOMO 立体配置で両者が接近してくるときに最も反応が進む。

(ii) 反応エネルギー障壁のない自発的結合反応である。

なお、反応速度定数などのマクロな量を分子軌道法で算出することも可能であることがわかった。また、本論文で扱った反応過程にわたる分子構造の変化は実験においても把握できていないことを考えると、本分子軌道計算による反応過程の解析に基づく分子構造等の可視化は反応機構を理解するうえで有用な情報を提供できるものと思われる。本論文で提案したようなプラズマリアクタを内装した分子線法を利用して得られる、より清浄で選択的な $\text{CH}_4 \rightarrow \text{CH}_3\text{OH}$ への反応制御法に関する新たな知見も工学的に有意義と思われる。

文 献

- (1) Hijikata, K., Total Energy System in The Future, *Proc. IEA Int. Conf. Technol. Respons. Global Environ. Challorabrat. 21st Century*, Kyoto, (1991), 359-370.
- (2) JIS Z 9204, 有効エネルギー評価方法通則, (1991).
- (3) 岡崎健・野崎智洋・上満陽太郎・安田真一・土方邦夫, 機論, **61**-592, B(1995), 4471-4476.
- (4) Kato, S. and Lee, S. J., *Microscale Thermophy. Eng.*, **1**-3(1997), 245-251.
- (5) 加藤征三・寺尾裕介・廣瀬一弥, 機講論, No. 98-3(1998-10), 85-86.
- (6) Winters, H. F., *J. Chem. Phys.*, **63**(1975), 3462-3466.
- (7) Krupenie, P. H., *J. Phys. Chem. Ref. Data*, **1**(1972), 423-534.
- (8) Schaefer, H. F., *Modern Theoretical Chemistry*, **4** (1977), Plenum press.
- (9) Krishnan, R., Binkley, J. S., Pople, J. A. and Seeger, R., *J. Chem. Phys.*, **72**(1980), 650-654.
- (10) Roothaan, C. C. J., *Rev. Mod. Phys.*, **23**(1951), 69-89.
- (11) Pople, J. A. and Nesbet, R. K., *J. Chem. Phys.*, **22**(1954), 571-572.
- (12) Foster, J. M. and Boys, S. F., *Rev. Mod. Phys.*, **32** (1960), 300-302.
- (13) Komornicki, A., Ishida, K., Morokuma, K., Ditchfield, R. and Conrad, M., *Chem. Phys. Lett.*, **45**(1977), 595-602.
- (14) Fukui, K., Kato, S. and Fujimoto, H., *J. Am. Chem. Soc.*, **97**(1975), 1-7.
- (15) Schmidt, M. W., Gordon, M. S. and Dupuis, M., *J. Am. Chem. Soc.*, **107**(1985), 2585-2589.
- (16) Wigner, E., *Z. Phys. Chem.*, **B 19**(1932), 203-216.
- (17) Schmidt, M. W., Baldridge, K. K., Boatz, J. A., Elbert,

- S. T., Gordon, M. S., Jensen, J. J., Koseki, S., Matsunaga, N., Nguyen, K. A., Su, S., Windus, T. L. and Montgomery, J. A., *J. Comput. Chem.*, **14** (1993), 1347-1363.
- (18) Gordon, S. and McBride, B. J., *NASA Step. Publ.*, 273 (1971).
-