

## 탄소 클러스터들에 관한 시뮬레이션( I ) - C<sub>2</sub>-C<sub>5</sub>의 구조와 에너지 -

이 종 무

인하대학교 금속공학과

### Simulation of Small Carbon Clusters( I ) - Geometries and Energies of C<sub>2</sub>-C<sub>5</sub> -

Chong - Mu Lee

Department of Metallurgical Engineering, Inha University, Korea

**요 약** 반경험적 포텐셜 에너지함수를 이용한 statics 시뮬레이션에 의하여 C<sub>2</sub>-C<sub>5</sub> 클러스터들의 구조와 에너지들을 구하였다. 계산결과들에 의하면, C<sub>2</sub>-C<sub>5</sub>의 가장 안정된 구조는 모두 직선형이었다. 또한 사방형(rhombic) C<sub>4</sub> 뿐만아니라, Y자형태의 C<sub>4</sub>도 직선형 C<sub>4</sub>와 매우 비슷한 에너지값을 가짐을 발견하였다.

**Abstract** The geometries and energies of C<sub>2</sub>-C<sub>5</sub> clusters have been calculated using simple semiempirical potential energy functions. The results of the calculations show that the most stable structure of the C<sub>2</sub>-C<sub>5</sub> clusters is linear and that not only the rhombic C<sub>4</sub> but also the Y-shaped C<sub>4</sub> have similar energy to the linear C<sub>4</sub>.

### 1. 서 론

최근 컴퓨터의 발달과 더불어 수개의 원자들로 구성된 클러스터(small atom cluster)에 관한 이론적인 연구<sup>1)</sup>가 활발히 이루어지고 있다. 이런 추세와 더불어 탄소 클러스터들도 최근 많은 연구자들<sup>2)</sup>의 관심의 대상이 되고 있는데, 작은 탄소 클러스터들은 탄소로 이루어진 천체(star)의 대기(atmosphere)<sup>3, 4)</sup>, 유성의 꼬리<sup>5)</sup>, 흑연증기<sup>6-8)</sup> 및 화염(flame)<sup>9)</sup>등에 많이 존재하는 것으로 알려져 있다. 이들 탄소 클러스터들 중에서 C<sub>2</sub>와 C<sub>3</sub>는 실험에 의하여 잘 연구되어 있지만, C<sub>4</sub>, C<sub>5</sub> 및 C<sub>6</sub>와 같은 탄소원자들의 구조(configuration)와 에너지값에 관해서는 아직 많은 논란이 있다. 예를들어 C<sub>4</sub>가 직선적인 원자배열을 갖는지 사방형(rhombic)의 원자배열을 갖는지 아직 확실히 밝혀지지 않고 있다. 지금까지 작은 탄소 클러스터들에 대한 연구들은 대부분 ab initio calculation(계산)에 의하여 수행되어 왔

다. 일반적으로 ab initio 계산은 반경험식을 기초로한 계산 보다 더 정확하지만, 계산시간이 엄청나게 더 많이 소요되기 때문에 매우 비효율적인 계산방법이다. 한편 반경험적 포텐셜을 기초로한 컴퓨터 시뮬레이션은 작은 클러스터나 벌크(bulk)의 구조 및 에너지를 연구하는 데에 대단히 편리한 도구이다. 그러나 이 테크닉은 불행히도 작은 탄소 클러스터들의 연구에는 지금까지 거의 활용되지 못했는데, 그것은 탄소계에 적합한 포텐셜에너지함수(PEF : potential energy function)가 개발되지 못했었기 때문이다. 최근 Tersoff<sup>10)</sup>는 탄소계에 적합한 새로운 PEF를 발표한 바 있다(본 논문에서는 이것을 "T포텐셜"이라 부르기로 함).

본 논문에서는 T포텐셜과 본 논문의 저자등이 개발한 새로운 탄소계를 위한 포텐셜("H포텐셜"이라 부르기로 함)<sup>11)</sup>을 사용하여 C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>의 작은 탄소 클러스터들에 관하여 시뮬레이션한 결과를 보고하고자 한다. 본 논문의

목적은 지금까지 ab initio 테크닉에 의하여 계산된 구조들의 에너지값과 평형 원자간 거리 및 결합각들을<sup>12-18)</sup> 반 경험적 포텐셜을 이용한 컴퓨터 시뮬레이션에 의하여 재현하거나 구함으로써, H포텐셜을 사용하여 보다 더 복잡한 탄소계를 간단히 시뮬레이션할 수 있음을 입증하고, 지금까지 보고되지 않은 작은 탄소클러스터들의 평형구조와 에너지 특성을 밝히고자 함에 있다.

## 2. 컴퓨터 시뮬레이션

본 연구와 관련하여 새로 개발한 H포텐셜은

$$E = \frac{1}{2!} \sum_i^n \sum_j^n U_{ij} + \frac{1}{3!} \sum_i^n \sum_j^n \sum_k^n V_{ijk} \quad (1a)$$

$$U_{ij} = A \exp(-\alpha r_{ij}) - B \exp(-\beta r_{ij}) \quad (1b)$$

$$V_{ijk} = Z \{ f(r_{ik}, r_{ij})g(\theta_i) + f(r_{jk}, r_{ij})g(\theta_j) + f(r_{ik}, r_{jk})g(\theta_k) \} \quad (1c)$$

$$f(r_{ij}, r_{ik}) = \exp\{-g(r_{ij} - r_0)^2 - g(r_{ik} - r_0)^2\} \quad (1d)$$

$$g(\theta_i) = h + \cos(S(\theta_i - p)) \quad (1e)$$

여기서  $r_{jk}$ ,  $r_{ik}$ ,  $r_{ij}$  및  $\theta_i$ ,  $\theta_j$ ,  $\theta_k$ 는 각각 원자  $i$ ,  $j$  및  $k$ 에 의하여 형성되는 삼각형의 세변과 세각을 나타낸다. 이 PEF에서 2체 포텐셜 매개변수인  $A$ ,  $\alpha$ ,  $B$  및  $\beta$ 는 실험적으로 얻어진  $C_2$ 의 포텐셜 well에 맞추어(fitting) 결정하였다<sup>19)</sup>. 한편, 3체 포텐셜 매개변수인  $Z$ ,  $g$ ,  $r_0$ ,  $h$ ,  $S$  및  $p$ 는 직선형의  $C_3$ , 삼각형의  $C_3$ , rhombic  $C_4$  및 직선형  $C_4$ 의 결합길이, 결합각 및 결합에너지 실험과<sup>6, 19, 20)</sup> ab initio 계산<sup>1)</sup>으로부터 얻어진 값들에 맞추어 결정하였다. 3체 매개변수들을 결정하기 위한 계산 절차는 다음과 같다:

1) 3체 매개변수들에 대체로 예상되는 초기값을 부여한다.

2) 결합에너지 차들을 합하고 안정조건 ( $\partial E/\partial R = 0$ )을 고려하여 목적함수(objective function)  $Q$ 를 설정한다.

$$Q = W_1(E_1^x - E_1)^2 + W_2 \left( \frac{\partial E_1}{\partial R} \right)_{R=R_1}^2$$

$$+ W_3(E_2^x - E_2)^2 + W_4 \left( \frac{\partial E_2}{\partial R} \right)_{R=R_2}^2$$

$$+ W_5(E_3^x - E_3)^2 + W_6 \left( \frac{\partial E_3}{\partial R} \right)_{R=R_3}^2 + W_7 \left( \frac{\partial E_4}{\partial R} \right)_{R=R_4}^2$$

$$+ W_8(E_4^x - E_4)^2 + W_9 \left( \frac{\partial E_4}{\partial R} \right)_{R=R_5}^2 + W_{10} \left( \frac{\partial E_4}{\partial R} \right)_{\theta=\theta_1}^2 \quad (2)$$

여기서  $W_1 \sim W_{10}$ 은 무게 인자들 (weight factor)이다.  $E_1^x \sim E_4^x$ 는 각각 직선형  $C_3$ , 삼각형  $C_3$ , 직선형  $C_4$  및 사방형(rhombic)  $C_4$ 에 대해서 외부로부터 공급되는 결합에너지 값이다. 또한  $E_1 \sim E_4$ 는 본 계산과정에서 내적으로 결정되는 이 클러스터들에 대한 결합에너지 값들이다.  $R_1$ 과  $R_2$ 는 각각 직선형  $C_3$ 와 삼각형  $C_3$ 의 결합길이들을,  $R_3$ 과  $R_4$ 는 직선형  $C_4$ 의 결합길이들을, 그리고  $R_5$ 은 사방형  $C_4$ 의 결합길이를 나타낸다. 이들 중  $E_1^x$ 와  $E_4^x$ 값은 실험 데이터로부터 얻어진 것을,  $R_1$ ,  $R_2$  및  $R_5$ 는 abinitio 계산 결과로부터 얻어진 것을 사용하였다. 한편,  $E_2^x$ 와  $E_3^x$  그리고  $R_3$ 과  $R_4$ 는 다음 제한하에 결정한 값을 사용하였다.

i)  $R_2$ 는  $R_1$ 보다 더 작을 수 없다.

ii)  $R_3$ 과  $R_4$ 는  $R_5$ 보다 더 클 수 없다.

iii)  $E_3$ 는  $E_4$ 보다 더 작아서는 안 된다.

상기 i)항과 ii)항의 제한 근거는 다음과 같다: 지금까지 보고된 ab initio 계산 결과들에 의하면, 3원자로 구성된 클러스터들의 경우, 항상 직선형 구조에서의 결합길이가 삼각형 구조에서의 그것보다 더 짧았으며, 4원자로 구성된 클러스터들의 경우, 직선형 구조에서의 인접원자간 결합길이가 다른 구조에서의 그것보다 더 작았기 때문에 일반적으로 클러스터들의 구조중 원자결합길이가 가장 작은 구조가 직선 구조인 것으로 알려져 있다. 또한 iii)항의 제한 근거는 최근 ab initio 계산 결과에 의하면, 직선형  $C_4$ 의 결합에너지값이 사방형  $C_4$ 의 그것보다 더 크기때문이며, 본 시뮬레이션에서도 동일한 결과가 나오도록 유도하기 위해서이다.

3) 3체 매개변수들은 최소화 루틴(minimization routine)을 사용하여  $Q$ 를 최소화함으로써 구해진다. 최소화 루틴의 각 loop에서는 새로운 매개변수 set가 시도된다. 그러나 결합길이들이 입력 데이터로 고정되어 있기 때문에 이렇게 결정되는 매개변수들로부터는 PEF의 최소에너지 상태에 대응하는 결합길이 값을 얻을 수 없다.

4) 따라서 PEF의 최소에너지에 대응하는

만족스런 매개변수 set를 구하기 위하여 다량의 DO loop을 사용하여 3체 매개변수를 변화시켰다. 이 과정에서 우리는 에너지-매개변수 공간내의 에너지 극소점에 대응하는 수 많은 set의 매개변수들을 만나게 된다. 본 연구에서는 직선형 C<sub>3</sub>, 삼각형 C<sub>3</sub>, 직선형 C<sub>4</sub> 및 사방형 C<sub>4</sub>의 4 클러스터에 대해서 최소 결합에너지 값을 제공할 수 있는 한 set의 매개변수를 결정하였으며, 이렇게 결정된 H포텐셜의 매개변수들은 표1에 보인 바와 같다.

**Table 1.** Parameters of H Potential

- A = 1.680776 E3
- $\alpha$  = 3.996731 E0
- B = -3.416321 E2
- $\beta$  = 2.383121 E0
- Z = 6.93 E0
- q = 5.41077 E-1
- r<sub>0</sub> = 5.26144 E-2
- h = 1.04 E0
- S = 1.221 E0
- p = 0.50 E0

이상과 같은 방법으로 결정된 표1의 매개변수들을 가진 H포텐셜을 사용하여 클러스터들의 형태와 에너지를 구하였으며, 그 자세한 과정은 다음과 같다. 먼저 초기 형태를 임의로 정한다. 그 다음 주어진 경계 조건하에 에너지 최소화 루틴을 작동시킨다(시뮬레이션 run을 돌린다.). 이 에너지 최소화 루틴은 statics 시뮬레이션 테크닉을 기초로하여 만들어진 것으로 이 최소화 과정에서 PEF를 사용하여 클러스터의 수많은 앙상블(ensemble)에 대한 결합에너지 값들이 계산되고, 그 앙상블들 중에서 최소에너지의 형태가 결정된다.

### 3. 결과 및 검토

표2는 H포텐셜과 T포텐셜을 사용하여 계산한 흑연과 다이아몬드의 에너지값들이다. 포텐셜 매개변수들을 결정하는 방법의 차이로부터 예상할 수 있듯이 T포텐셜이 H포텐셜보다 흑연이나 다이아몬드와 같은 bulk탄소계의 성질을 더 잘 재현하고 있다. Tersoff가 제안한 T포텐셜의 매개변수들은 탄소 polytype들의 에너지 값들, 격자상수 및 탄소의 체팽창

계수등과 같은 탄소의 bulk성질에 맞추므로써 결정된 것이다. 한편, 본 연구에서 새로이 개발한 H포텐셜의 매개변수들은 앞에서 기술한 바와 같이 작은 탄소 클러스터들의 에너지와 구조에 맞추므로써 결정되었다.

**Table 2.** The energies of bulk graphite and diamond calculated using "H" and "T" potentials. (units in eV/atom)


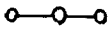

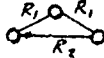
	H potential	T potential <sup>(10)</sup>
graphite	4.572	7.351
diamond	5.045	7.371

표3은 H포텐셜과 T포텐셜을 사용하여 계산한 C<sub>2</sub>와 C<sub>3</sub> 클러스터의 결합길이 및 결합에너지 값들을 실험치<sup>5, 20)</sup> 및 ab initio 계산치들<sup>12, 14)</sup>과 함께 나타낸 것이다. H포텐셜을 사용하여 결정한 결합길이와 에너지값들은 실험치 및 ab initio 계산치들과 매우 잘 일치함을 알 수 있다. H포텐셜에 의한 계산 결과에 의하면, 직선형 C<sub>3</sub>는 삼각형 C<sub>3</sub>보다 에너지 관점에서 더 안정하며, 이것은 실험과 ab initio 계산에 근거한 다른 보고들과 일치하는 것이다.

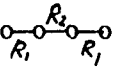

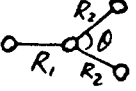


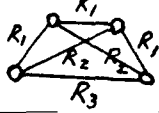
한편, 일반적으로 T포텐셜을 사용하여 계산한 각 클러스터들의 결합길이와 결합에너지 값들은 각각 H포텐셜을 사용하여 얻은 값들에 비해 결합길이는 더 크고 결합에너지 값은 더 작은 경향을 보인다. T포텐셜에 의한 결합길이가 더 큰 것은 T포텐셜이 탄소의 bulk성질에 맞추어 개발되었으며, bulk 재료내에서의 탄소원자간의 결합길이가 탄소 클러스터들 내에서의 그것보다 일반적으로 더 크기 때문이다. 그리고 결합길이가 더 크면, 원자간의 인력이 더 약하므로 결합에너지는 당연히 더 작은 것이다. 또한, T포텐셜을 사용하여 계산한 C<sub>3</sub>의 가장 안정한 형태는 이등변삼각형인데, 이 형태는 실제로 존재하기 어려운 것으로 알려져 있다.

표4는 C<sub>4</sub> 클러스터의 결합길이, 결합각 및 결합에너지들을 보인 것이다. H포텐셜의 계산결과에 의하면 에너지값의 차이는 아주 미소하지만 직선형 C<sub>4</sub>가 사방형 C<sub>4</sub>보다 에너지 관점에서 더 안정하고, Y字형의 C<sub>4</sub> 또는 이

**Table 3.** The calculated geometries and binding energies of  $C_2$  and  $C_3$  clusters.  $R$ ,  $\theta$  and  $E$  represent bond length in angstrom, bond angle in degree, and binding energy in eV, respectively.

	H potential	T potential	ab initio	experiment
	$R = 1.308$ $E = 6.11$	$R = 1.447$ $E = 5.17$		
	$R = 1.304$ $E = 12.47$	$R = 1.497$ $E = 8.70$	$R = 1.278$ $E = 12.7^{(1)}$ $R = 1.29^{(2)}$ $R = 1.30^{(4)}$	$E = 13.9 \pm 0.2^{(5)}$ $E = 13.7 \pm 0.2^{(20)}$
	$R = 1.430$ $E = 12.45$	$R = 1.752$ $E = 5.35$		
		$R_1 = 1.447$ $R_2 = 2.564$ $E = 10.33$		

**Table 4.** The calculated geometries and binding energies of  $C_4$  clusters.  $R$ ,  $\theta$  and  $E$  represent bond length in angstrom, bond angle in degree, and binding energy in eV, respectively.

$C_4$	H potential	T potential	ab initio	experiment
	$R_1 = 1.303$ $R_2 = 1.299$ $E = 18.86$	$R_1 = 1.496$ $R_2 = 1.550$ $E = 12.31$	$R_1 = 1.31$ $R_2 = 1.28^{(2)}$	
	$R = 1.469$ $\theta = 66.0^\circ$ $E = 18.29$	$R = 1.600$ $\theta = 81.9^\circ$ $E = 12.41$	$R = 1.425, \theta = 61.5^\circ$ $E = 17.3^{(1)}$ $R = 1.449, \theta = 62.4^\circ$ <sup>17)</sup> $R = 1.435, \theta = 61.9^\circ$ <sup>18)</sup> $R = 1.50, \theta = 66.1^\circ$ <sup>14)</sup> $R = 1.469, \theta = 63.9^\circ$ <sup>15)</sup>	$19.0 \pm 0.4^{(9)}$ $19.4 \pm 0.4^{(20)}$
	$R_1 = 1.317$ $R_2 = 1.450$ $\theta = 71.7^\circ$ $E = 18.55$	$R_1 = 1.454$ $R_2 = 1.454$ $\theta = 120^\circ$ $E = 15.14$		
	$R = 1.451$ $E = 18.16$	$R = 1.584$ $E = 12.37$		
	$R = 1.580$ $E = 17.07$	$R = 1.837$ $E = 6.58$		
		$R_1 = 1.45$ $R_2 = 2.56$ $R_3 = 3.59$ $E = 15.50$		

**Table 5.** The calculated geometries and binding energies of C<sub>5</sub> clusters. R,  $\theta$  and E represent bond length in angstrom, bond angle in degree, and binding energy in eV, respectively.

C <sub>5</sub>	H potential	T potential	ab initio	experiment
	R <sub>1</sub> = 1.303 R <sub>2</sub> = 1.299 E = 25.25	R <sub>1</sub> = 1.496 R <sub>2</sub> = 1.550 E = 15.93	R <sub>1</sub> = 1.271, R <sub>2</sub> = 1.275 E = 23.9 <sup>1)</sup> R <sub>1</sub> = 1.277, R <sub>2</sub> = 1.280 <sup>18)</sup> R <sub>1</sub> = 1.29, R <sub>2</sub> = 1.28 <sup>12)</sup>	26.5 ± 0.4 <sup>20)</sup> 26.7 ± 0.4 <sup>20)</sup>
	R = 1.431 E = 24.84	R = 1.499 E = 21.52	R = 1.396 <sup>13)</sup>	
	R <sub>1</sub> = 1.42 R <sub>2</sub> = 1.317 $\theta_1 = 62.3^\circ$ $\theta_2 = 150.2^\circ$ E = 24.62	R <sub>1</sub> = 1.481 R <sub>2</sub> = 1.477 $\theta_1 = 120.6^\circ$ $\theta_2 = 149.9^\circ$ E = 18.49	R <sub>1</sub> = 1.463 R <sub>2</sub> = 1.300 $\theta_1 = 58.5$ $\theta_2 = 142.0^\circ$ <sup>13)</sup>	
	R = 1.411 E = 18.06	R = 1.692 E = 10.32		
	R = 1.618 E = 21.24	R = 1.725 E = 17.55	R = 1.521 <sup>13)</sup>	
	R <sub>1</sub> = 1.587 R <sub>2</sub> = 1.951 E = 22.00	R <sub>1</sub> = 1.705 R <sub>2</sub> = 2.096 E = 13.54	R <sub>1</sub> = 1.492 R <sub>2</sub> = 2.115 <sup>13)</sup>	
	R <sub>1</sub> = 1.579 R <sub>2</sub> = 1.686 R <sub>3</sub> = 1.715 E = 22.09	R <sub>1</sub> = 1.966 R <sub>2</sub> = 1.764 R <sub>3</sub> = 1.764 E = 10.80	R <sub>1</sub> = 1.468 R <sub>2</sub> = 1.503 R <sub>3</sub> = 1.628 <sup>13)</sup>	

두형태의 C<sub>4</sub>와 거의 같은 에너지 값을 가짐을 알 수 있다. 한편, T포텐셜을 사용하여 계산한 C<sub>4</sub>의 가장 안정된 형태는 사다리꼴이다. 최근 보고된 ab initio 계산결과에 의하면<sup>15-17)</sup>, 사방형 C<sub>4</sub>와 직선형 C<sub>4</sub>의 에너지 값은 서로 극히 비슷하다고 한다. 그러나 C<sub>4</sub>가 형성되는 흑연 증기내에는 사방형 C<sub>4</sub>가 훨씬 더 많이

존재한다고 한다<sup>16)</sup>. 한편, Y자형태의 C<sub>4</sub>의 구조나 에너지에 관해서는 지금까지 보고된 바가 전혀 없다.

표5는 본 시뮬레이션에서 계산한 C<sub>5</sub>의 구조와 에너지값들이다. H포텐셜을 사용하여 얻은 결과에 의하면, C<sub>5</sub>의 가장 안정된 형태는 직선형이며, 이것은 다른 보고들<sup>1, 12, 18, 20)</sup>과

일치하는 것이다. 반면, T포텐셜의 계산결과들에 의하면, C<sub>5</sub>의 최저에너지 구조는 5각형이다.

#### 4. 결 론

본 연구에서는 T포텐셜과 H포텐셜을 사용하여 statics(에너지 최소화) 테크닉을 기초로 한 시뮬레이션을 수행함으로써 C<sub>2</sub>-C<sub>5</sub> 클러스터들의 구조와 에너지값들을 구하였다. T포텐셜은 bulk탄소계의 성질은 잘 묘사하는 반면, 작은 클러스터 영역에서는 잘 들어맞지 않는 것으로 나타났다. 일반적으로 T포텐셜에 의하여 계산된 작은 클러스터들의 결합길이들은 실험치나 ab initio 계산치 보다 더 큰 반면, 에너지 값들은 그것들 보다 더 작은 경향을 보였다. 한편, H포텐셜로는 bulk 다이아몬드와 흑연의 에너지값에 관해서는 만족스런 결과를 얻을 수 없었지만, 실험과 ab initio 계산에 의하여 얻어진 C<sub>2</sub>-C<sub>5</sub>의 구조 및 에너지값들을 잘 재현할 수 있었다.

본 연구에서의 계산결과들을 요약하면, C<sub>2</sub>-C<sub>5</sub>의 가장 안정된 구조는 직선형이라 할 수 있다. 그 외에 사방형 C<sub>4</sub>의 에너지뿐만 아니라, Y字형태의 C<sub>4</sub>의 에너지도 직선형 C<sub>4</sub>의 에너지와 매우 비슷한 값을 가짐을 발견하였다.

#### 후 기

본 논문의 출판은 RETCAM을 통한 과학재단의 재정지원으로 이루어졌으므로 이에 감사를 드립니다.

#### 참 고 문 헌

- 1) A. K. Ray, J. Phys(B) **19**, 1253(1986)
- 2) K. Raghavachari and J. S. Binkley, J. Chem. Phys. **87**, 2191(1987)
- 3) S. Morrie and A. A. Wyler, Astrophys. J. **150**, 877(1967)
- 4) T. Tsyji, Annu. Tokyo Astr. Obs. **9**, 1 (1964)
- 5) H. W. Kroto, Chem. Soc. Rev. **1**, 435 (1982)
- 6) J. Drowart, R. P. Bums, G. DocMaria, and M. G. Inghram, J. Chem. Phys. **31**, 1131 (1959)
- 7) J. Berkowitz and W. A. Chupka, J. Chem. Phys. **40**, 2735(1964)
- 8) P. D. Zavitsanos, Carbon **6**, 731(1968)
- 9) H. Boiteux, Flame Spectroscopy(Wiley, New York), (1965)
- 10) J. Tersoff, Solid State Physics(1988)
- 11) To be published
- 12) D. W. Ewing and G. V. Pfeiffer, Chem. Phys. Lett. **86**, 365(1982)
- 13) D. W. Ewing and G. V. Pfeiffer, in Physics and Chemistry of Small Cluster, edited by P. Jena, B. K. Rao, and S. N. Khanna (Plenum, New York) 67(1987)
- 14) B. K. Rao, S. N. Khanna, and P. Jena, Sol. State Comm., **58**, 53(1986)
- 15) D. H. Mager, R. J. Harrison and R. J. Bartlett, J. Chem. Phys. **84**, 3284(1986)
- 16) D. H. Mager, R. J. Harrison and R. J. Bartlett, J. Chem. Phys. **85**, 5175(1986)
- 17) L. S. Ott and A. K. Ray, in Physics and Chemistry of Small Cluster, edited by P. Jena, B. K. Rao, and S. N. Khanna(Plenum, New York) 95(1987)
- 18) K. P. Huber and G. Herzberg, "Constants of Diatomic Molecules"(van Nostrand Reinhold, New York), (1979)
- 19) D. R. Stull and H. Prophet, Natl. Stand. Ref. Data Scr. Natl. Bur. Stand. **37**, (1971)