

УДК 547.1+546.28+678.84

МОЛЕКУЛЯРНАЯ СТРУКТУРА ОЛИГОМЕРНЫХ ЦИРКОНИЙКАРБОСИЛАНОВ

© 2021 г. Г. И. Щербакова^{1, *}, А. П. Маполис², П. А. Стороженко¹,
А. Д. Кирилин², Л. О. Белова², М. Х. Блохина¹

¹ГНЦ РФ “Государственный научно-исследовательский институт химии и технологии элементоорганических соединений”, ш. Энтузиастов, 38, Москва, 105118 Россия

²МИРЭА-Российский технологический университет Институт тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова, пр. Вернадского, 78, Москва, 119454 Россия

*e-mail: galina7479@mail.ru

Поступила в редакцию 21.09.2020 г.

После доработки 05.11.2020 г.

Принята к публикации 10.11.2020 г.

Статья посвящена особенностям молекулярной структуры керамообразующих цирконийолигокарбосиланов, визуализации и оптимизации их геометрической структуры. Проведен квантово-химический расчет, определено наиболее вероятное строение олигомерных цирконийкарбосиланов и получены термодинамические данные.

Ключевые слова: цирконийолигокарбосиланы, квантово-химический расчет, термодинамические характеристики, молекулярная структура

DOI: 10.31857/S0002337X21030155

ВВЕДЕНИЕ

Современные компьютерные методы расчета неэмпирической и полужемпирической квантовой химии позволяют с высокой вероятностью предсказать строение соединений, энергетику и другие не менее важные характеристики молекул, однако для карбосилановых олигомеров подобные расчеты не описаны.

На первом этапе были проведены компьютерное моделирование, оптимизация молекулярной структуры и расчет электронных термодинамических параметров для низкомолекулярного карбосилана $C_{25}H_{64}Si_{12}$ [1].

В настоящей работе представлены результаты компьютерного моделирования: молекулярная структура, основные структурные параметры молекул и электронные термодинамические параметры для наноцирконийолигокарбосиланов (**нано-ZrOKC**).

Керамообразующие ZrOKC предназначены не только для формирования компонентов керамических композиционных материалов (армирующих волокон, покрытий, матриц и др.), но и для стабилизации их высокопрочной ультрамелкодисперсной керамической структуры при температурах выше 1300°C [2–5].

Ранее сообщалось о положительном влиянии модифицирования поликарбосиланов цирконием, поскольку введение сверхвысокотемпературной

фазы ZrC в матрицу SiC является эффективным подходом для улучшения высокотемпературных характеристик карбидокремниевой керамики [6–16].

В ГНИИХТЭОС разработан высокоэффективный метод синтеза керамообразующих нано-ZrOKC, проведена идентификация состава нано-ZrOKC, исследованных с использованием комплекса физико-химических методов: ЯМР (1H , ^{29}Si , ^{13}C), ИК, ПЭМ, ГПХ, СЭМ, ТГА, РЭС и элементного анализа [2–5, 16–19]. Анализ результатов физико-химических исследований показал, что синтезированные нано-ZrOKC представляют собой олигомеры, которые состоят из трех типов молекул [2, 18, 19].

Развитие представлений о структуре и молекулярной организации нано-ZrOKC обеспечит проведение синтеза олигомеров с оптимальной структурой для последующего получения из них керамики, работоспособной при температурах выше 1500°C.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Основные, промежуточные и переходные состояния для всех рассматриваемых реакций рассчитывали с использованием программного комплекса Gaussian 09 [20, 21].

Моделирование, предварительный поиск термодинамически стабильных структур нано-ZrOKC

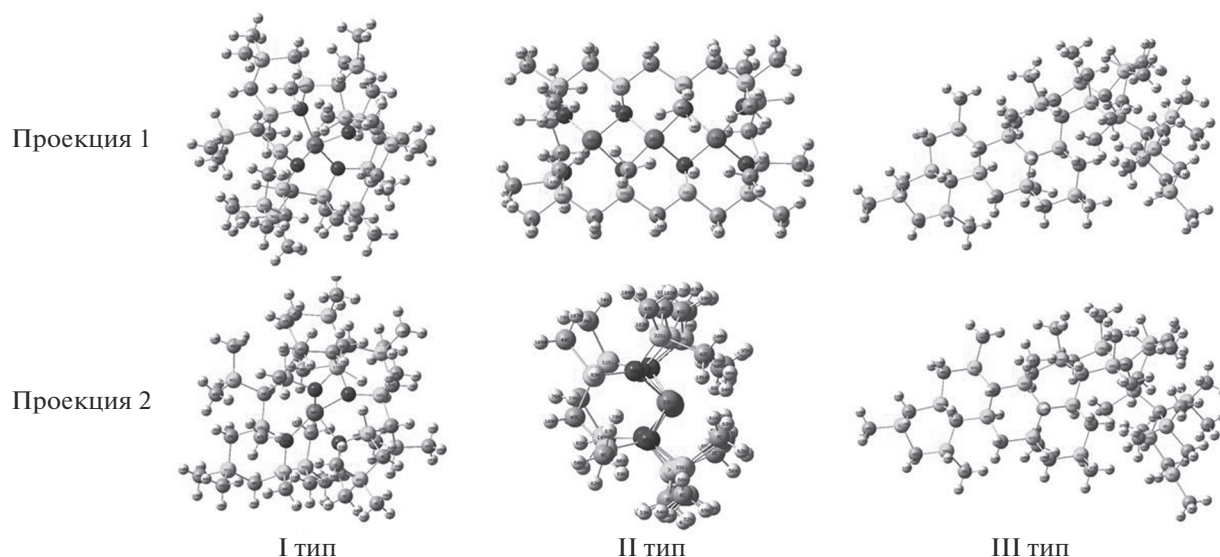


Рис. 1. Молекулярная структура нано-ZrOKC-1.

(табл. 1) и их оптимизация проводились в рамках программного комплекса HyperChem 6.01 с помощью методов молекулярной механики (силового поля *MM+*) и полуэмпирического метода PM3.

Оптимизацию молекулярной структуры и расчет электронных термодинамических параметров проводили в программном комплексе Gaussian 09 в приближении Хартри–Фока в валентно расщепленном базисе 3-21+*G*. Учет корреляционных поправок был осуществлен по теории функционала плотности (DFT – *Density Functional Theory*) в приближении B3LYP.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Синтез ZrOKC осуществляли методом термической соконденсации синтезированного нами низкомолекулярного карбосилана с эмпирической формулой $C_{25}H_{64}Si_{12}$ [1] и этиламида циркония $Zr[N(C_2H_5)_2]_4$ [3, 17].

Полученные ранее [1] расчетные характеристики для $C_{25}H_{64}Si_{12}$ полностью согласовались с экспериментальными параметрами для низкомолекулярного карбосилана. Была определена наиболее вероятная циклическая звездообразная

Таблица 1. Результаты элементного анализа (мас. %) и эмпирические формулы нано-ZrOKC [19]

Тип молекул (I–III) и вычисленная формула в экспериментах 1–3	SiH/SiCH ₃	M_n	C	H	N	Si	Zr	N/Zr
ZrOKC-1	0.65	1050	38.95	8.06	1.52	44.83	2.70	3.66
$C_{32}H_{88}N_4Si_{16}Zr$ (I)	0.4	1067	35.99	8.25	5.25	41.98	8.53	4.0
$C_{22}H_{64}N_8Si_{12}Zr_3$ (II)	0.43	1049	25.17	6.10	10.68	32.03	26.02	2.67
$C_{37}H_{99}Si_{19}$ (III)	0.68	1075	41.30	9.21	–	49.49	–	–
$C_{35.5}H_{95.7}N_{1.1}Si_{18.15}Zr_{0.3}$	0.61	1073	39.70	8.92	1.45	47.36	2.57	3.66
ZrOKC-2	0.72	830	37.06	7.83	–	47.34	2.19	–
$C_{28}H_{76}Si_{12}Zr$ (I)	0.95	839	40.05	9.06	–	40.05	10.84	–
$C_{24}H_{56}Si_8Zr_3$ (II)	0.24	841	34.24	6.66	–	26.63	32.46	–
$C_{30}H_{78}Si_{14}$ (III)	0.72	828	43.48	9.18	–	47.34	–	–
$C_{29.6}H_{76.8}Si_{13.6}Zr_{0.2}$	0.71	829	42.85	9.05	–	45.84	2.17	–
ZrOKC-3	0.63	620	38.69	8.18	2.20	43.48	7.24	1.98
$C_{19}H_{52}N_2Si_8Zr$ (I)	0.23	623	36.60	8.35	4.49	35.95	14.61	2.0
$C_{13}H_{38}N_4Si_7Zr_2$ (II)	0.71	626	24.84	6.05	8.92	31.21	28.98	2.0
$C_{22}H_{58}Si_{11}$ (III)	0.70	630	41.90	9.21	–	48.89	–	–
$C_{30.5}H_{54.7}N_{1.0}Si_{14}Zr_{0.5}$	0.51	627	38.98	8.72	2.22	42.86	7.22	2.0

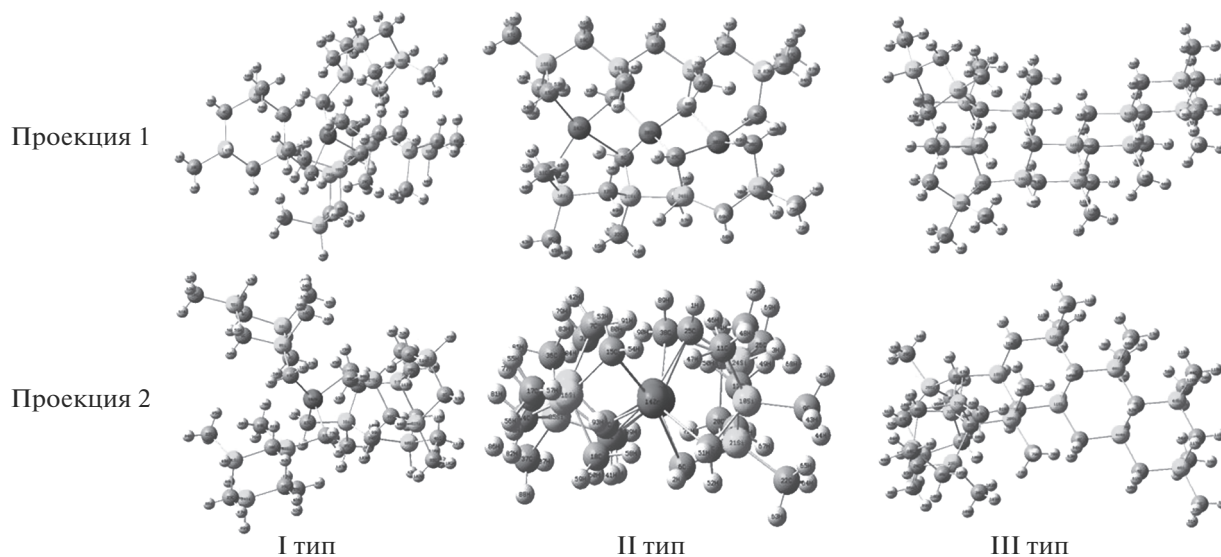


Рис. 2. Молекулярная структура нано-ZrOКC-2.

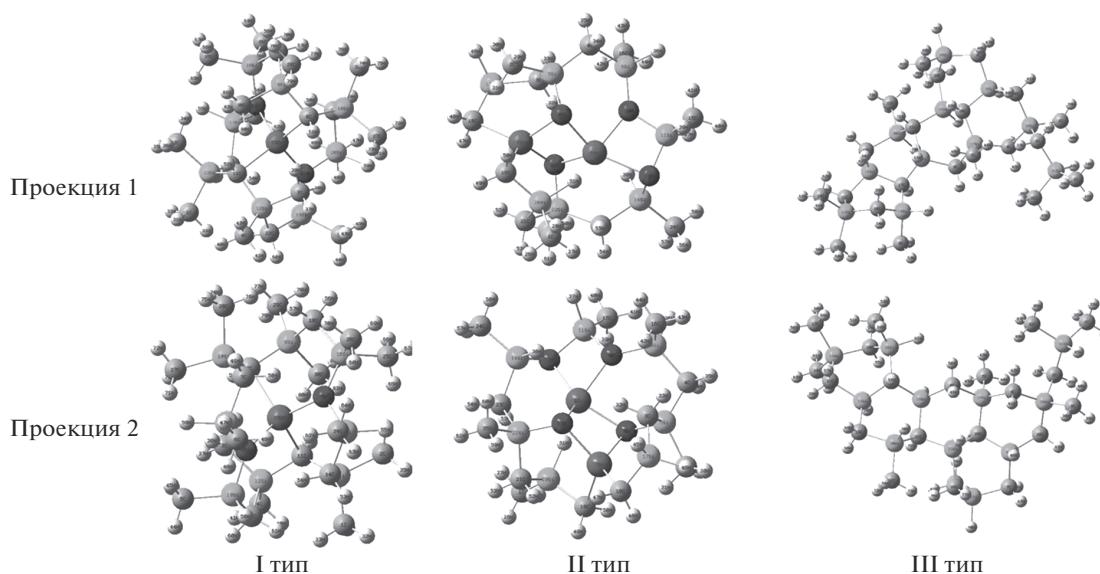


Рис. 3. Молекулярная структура нано-ZrOКC-3.

структура, отвечающая полученным экспериментальным данным для $C_{25}H_{64}Si_{12}$ [1].

Данный этап работы был посвящен компьютерному моделированию, оптимизации молекулярной структуры и расчету электронных термодинамических параметров для ранее предложенных молекулярных структур нано-ZrOКC [19], эмпирические формулы которых представлены в табл. 1 [19].

Были произведены расчеты основных структурных параметров молекул (длина связи и валентный угол), которые дают представление о том, что полученные оптимизированные модели являются подтвержденными.

Так как Gaussian 09 поддерживает только текстовый ввод данных, молекулярная структура должна быть преобразована в матрицу координат. Поэтому визуализация оптимизированных молекулярных структур ZrOКC и распределенных атомных зарядов, молекулярных орбиталей по данным расчета Gaussian 09 осуществлялась в дополнительном программном обеспечении — в программном пакете GaussView.

На рис. 1–3 представлены рассчитанные молекулярные структуры ZrOКC после оптимизации в двух проекциях. При таком расположении атомов в пространстве все показанные молекулярные структуры наиболее полно соответствуют полу-

Таблица 2. Основные структурные параметры молекул нано-ZrОКС

№ и тип ZrОКС	Длина связи, Å			Валентный угол, град		
	атомы	3-21G	PM3	атомы	3-21G	PM3
ZrОКС-1-I C ₃₂ H ₈₈ N ₄ Si ₁₆ Zr	13N–10Zr	2.05755	2.13693	13N–10Zr–9N	91.44466	95.0325
	9N–10Zr	2.11828	2.30429	9N–10Zr–11N	95.60521	84.426
	11N–10Zr	2.04801	2.15034	12N–10Zr–11N	105.08999	83.6982
	12N–10Zr	2.12303	2.12693	12N–10Zr–13N	106.20521	111.061
ZrОКС-1-II C ₂₂ H ₆₄ N ₈ Si ₁₂ Zr ₃	23Zr–22N	2.03033	2.24369	25N–23Zr–26N	115.42656	77.2748
	22N–20Zr	2.16711	2.26201	23Zr–24N–20Zr	98.33223	84.1153
	20Zr–21N	2.16062	2.25855	19N–20Zr–21N	80.24435	74.5443
	21N–17Zr	2.02904	2.25537	20Zr–21N–17Zr	97.05188	82.8471
ZrОКС-1-III C ₃₇ H ₉₉ Si ₁₉	23C–22Si	1.93488	1.87336	44C–40Si–31C	36.56753	108.828
	23C–25Si	1.93573	1.87135	40Si–31C–41Si	110.85886	103.362
	43Si–44C	1.92466	1.86402	23C–22Si–48C	118.21074	114.599
	40Si–44C	1.92653	1.85781	46C–43Si–44C	105.89780	106.465
ZrОКС-2-I C ₂₈ H ₇₆ Si ₁₂ Zr	14Zr–16C	2.30313	2.30313	15C–14Zr–17C	96.51948	96.2959
	14Zr–13C	2.29318	2.29318	17C–14Zr–13C	98.35851	98.3584
	14Zr–17C	2.26632	2.26632	13C–14Zr–16C	92.80925	92.8092
	14Zr–15C	2.29589	2.29589	16C–14Zr–15C	115.57067	115.571
ZrОКС-2-II C ₂₄ H ₅₆ Si ₈ Zr ₃	30Zr–4C	2.28909	1.92809	10C–14Zr–92C	45.03525	62.30345
	30Zr–38C	2.35366	1.53665	6C–20Zr–25C	129.90179	114.47291
	20Zr–92C	2.32009	2.40290	25C–30Zr–38C	80.26404	97.46135
	20Zr–25C	2.95869	1.89596	4C–30Zr–38C	77.76643	69.39746
ZrОКС-2-III C ₃₀ H ₇₈ Si ₁₄	38C–11Si	1.93074	1.99773	30C–28Si–31C	33.30433	110.554
	8Si–38C	1.94151	2.00062	12Si–38C–11Si	113.59446	108.046
	41Si–7C	1.92075	1.9951	8Si–38C–11Si	110.37176	111.083
	28Si–31C	1.97476	2.0204	41Si–7C–11Si	117.84893	111.173
ZrОКС-3-I C ₁₉ H ₅₂ N ₂ Si ₈ Zr	23Zr–21N	2.06826	0.170964	15N–23Zr–8C	109.68969	89.6803
	23Zr–15N	2.06255	0.166124	8C–23Zr–21N	110.50260	95.271
	11C–23Zr	2.23724	0.199064	21N–23Zr–11C	106.36597	100.013
	23Zr–8C	2.24205	0.157625	15N–23Zr–11C	106.91842	75.036
ZrОКС-3-II C ₁₃ H ₃₈ N ₄ Si ₇ Zr ₂	10N–9Zr	2.02987	0.394559	10N–9Zr–12N	79.35676	86.0582
	8N–9Zr	2.14768	0.457842	7Zr–8N–9Zr	95.15129	112.827
	12N–9Zr	2.10660	0.496427	13N–9Zr–12N	105.59430	97.8251
	7Zr–13N	2.05171	0.513645	8N–7Zr–13N	85.07072	63.4744
ZrОКС-3-III C ₂₂ H ₅₈ Si ₁₁	30C–29Si	1.93342	0.24792	23Si–28C–6Si	108.69234	124.706
	29Si–4C	1.92901	0.24939	6Si–28C–27Si	114.24517	102.905
	23Si–28C	1.92241	0.223293	30C–29Si–4C	35.18215	131.685
	6Si–28C	1.92141	0.329773	2C–31Si–32C	34.56292	177.397

ченным экспериментальным данным по строению молекулы.

В табл. 2 приведены основные численные значения геометрических параметров.

В табл. 3 представлены термодинамические характеристики, полученные по результатам расчета исследуемых молекул методом Хартри–Фока с расчетным базисом 3-21G.

Таблица 3. Термодинамические данные оптимизированных молекул

Структуры	Общая энергия, ккал/моль	Дипольный момент, Кл м	RMS-градиент, ккал/(А моль)	Энергия связи, ккал/моль	Тепловой эффект, ккал/моль	Электронная энергия, ккал/моль	Ядерная энергия, ккал/моль
ZrOKC-1-I C ₃₂ H ₈₈ N ₄ Si ₁₆ Zr	-125870.07	2.39	9.946	-10414.9	-224.0456	-1723531	1597660
ZrOKC-1-II C ₂₂ H ₆₄ N ₈ Si ₁₂ Zr ₃	-109592.1	3.811	0.5388	-8983.399	-281.4095	-1367880	1258288
ZrOKC-1-III C ₃₇ H ₉₉ Si ₁₉	-132689.3	0.6483	8.254	-10939.18	-335.2646	-1795969	1663279
ZrOKC-2-I C ₂₈ H ₇₆ Si ₁₂ Zr	-57142.99	3.255	0.09598	-4769.959	-151.971	-495708.7	438565.8
ZrOKC-2-II C ₂₄ H ₅₆ Si ₈ Zr ₃	-185905.04	3.131	0.08529	-15162.95	-459.1314	-3215016	3029110
ZrOKC-2-III C ₃₀ H ₇₈ Si ₁₄	-221544.3	0.9965	0.08035	-18389.29	-782.7823	-4484865	4263321
ZrOKC-3-I C ₁₉ H ₅₂ N ₂ Si ₈ Zr	-139686.8	13.41	0.09568	-10236.47	-501.1855	-1917200	1777513
ZrOKC-3-II C ₁₃ H ₃₈ N ₄ Si ₇ Zr ₂	-168207.5	0.7327	0.08937	-14053.09	-564.7591	-2790305	2622097
ZrOKC-3-III C ₂₂ H ₅₈ Si ₁₁	-163127.6	2.163	0.09518	-13001.77	-616.5767	-2694371	2531244

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методом квантовой химии с использованием программы HyperChem 6.01 и программного комплекса Gaussian 09 смоделированы оптимальные термодинамические стабильные молекулярные структуры олигомерных нано-ZrОКС, проведена полная оптимизация их геометрических структур, рассчитаны электронные и термодинамические параметры.

Осуществлена визуализация стабильных молекулярных структур нано-ZrОКС и доказано предположение [19], что нано-ZrОКС, полученные термической соконденсацией низкомолекулярного карбосилана [1] и $Zr[N(C_2H_5)_2]_4$ [2, 3, 15–18], представляют собой олигомеры, которые состоят из трех типов молекул [2, 18, 19]:

I тип – молекулы, в которых атомы металла химически связаны с молекулами карбосилана;

II тип – металлсодержащие олигомерные молекулы, в которых органические лиганды замещены карбосилановыми группами;

III тип – молекулы карбосилановых олигомеров, не содержащие металла.

Причем ZrОКС I и II типов имеют циклическое звездобразное строение, схожее со строением исходного низкомолекулярного карбосилана [1], а олигомеры ZrОКС III типа, не содержащие Zr, имеют более разветвленную структуру, чем исходный $C_{25}H_{64}Si_{12}$ [1].

Показано, что при термической соконденсации низкомолекулярного карбосилана и $Zr[N(C_2H_5)_2]_4$ наряду с образованием карбосилановых олигомеров, содержащих Zr, происходит пространственный рост карбосилановых цепочек.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Щербакова Г.И., Сидоров Д.В., Маполис А.П., Стороженко П.А., Кирилин А.Д., Белова Л.О., Жигалов Д.В. Молекулярная структура олигомерного карбосилана // Неорган. материалы. 2020. Т. 56. № 3. С. 319–323.
2. Щербакова Г.И., Стороженко П.А., Жигалов Д.В., Варфоломеев М.С., Блохина М.Х., Кутинова Н.Б. Металлокарбосиланы и элементооксиды – прекурсоры компонентов наноструктурных керамокомпозитов // Изв. АН. Сер. хим. 2020. Т. 69. № 5. С. 875–884.
3. Storozhenko P.A., Shcherbakova G.I. Advances in Organoelement Chemistry for the Development of New Materials // Mendeleev Commun. 2014. V. 24. P. 133–137. <https://doi.org/10.1016/j.mencom.2014.04.001>
4. Shcherbakova G.I., Storozhenko P.A., Apukhtina T.L., Varfolomeev M.S., Zhigalov D.V., Blokhina M.Kh., Korolev A.P., Kutinova N.B., Riumina A.A. Components of Ceramic Composite Materials Based on Organoelement Oligomers // IOP Conf. Ser.: J. Phys.: Conf. Ser. 2018. V. 1134. 012054. <https://doi.org/10.1088/1742-6596/1134/1/012054>
5. Shcherbakova G.I., Storozhenko P.A., Apukhtina T.L., Zhigalov D.V., Varfolomeev M.S., Drachev A.I., Ashmarin A.A. Nanometallocarbosilanes and Organoelementoxanes as Precursors of Components of Promising Ceramic Composites // IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng. 2019. V. 525. 012057. <https://doi.org/10.1088/1757-899X/525/1/012057>
6. Babonneau F., Soraru G.D. Synthesis and Characterization of Si-Zr-C-O Ceramics from Polymer Precursors // J. Eur. Ceram. Soc. 1991. V. 8. № 1. P. 29–34. [https://doi.org/10.1016/0955-2219\(91\)90089-1](https://doi.org/10.1016/0955-2219(91)90089-1)
7. Kumagawa K., Yamaoka H., Shibuya M., Yamamura T. Thermal Stability and Chemical Corrosion Resistance of Newly Developed Continuous Si-Zr-C-O Fiber // Ceram. Eng. Sci. Proc. 1997. V. 18. № 3. P. 113–118. <https://doi.org/10.1002/9780470294437.ch12>
8. Li Q., Dong S., Wang Z., He P., Zhou H., Yang J., Wu B., Hu J. Fabrication of ZrC-SiC Powders by Means of Liquid Precursor Conversion Method Using ZrC Precursor and Polycarbosilane // Key Eng. Mater. 2012. V. 512–515. P. 715–718. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/KEM.512-515.715>
9. Xie Z.-F., Chen Z.-H., Li Y.-Q., Zheng W.-W., Hu H.-F., Xiao J.-Y. Application of Zirconium in Preparation of Polycarbosilane Derived Ceramics // Trans. Nonferrous Met. Soc. China. 2000. V. 10. № 6. P. 783–787.
10. Shaoming D., Kato Y., Kohyama A. Processing Optimization and Mechanical Evaluation of Hot Pressed 2D Tyranno-SA/SiC Composites // J. Eur. Ceram. Soc. 2003. V. 23. № 8. P. 1223–1231. [https://doi.org/10.1016/S0955-2219\(02\)00298-4](https://doi.org/10.1016/S0955-2219(02)00298-4)
11. Guron M.M., Kim M.J., Sneddon L.G. A Simple Polymeric Precursor Strategy for the Syntheses of Complex Zirconium and Hafnium-Based Ultra High-Temperature Silicon-Carbide Composite Ceramics // J. Am. Ceram. Soc. 2008. V. 91. № 5. P. 1412–1415. <https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2007.02217.x>
12. Yu Z., Yang L., Zhan J., Zhou C., Min H., Zheng Q., Xia H. Preparation, Cross-Linking and Ceramization of AH-PCS/Cp₂ZrCl₂ Hybrid Precursors for SiC/ZrC/C Composites // J. Eur. Ceram. Soc. 2012. V. 32. № 6. P. 1291–1298. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2011.12.015>
13. Cao S.W., Xie Z.F., Wang J., Wang H. Synthesis and Characterization of Polyzirconocarbosilane Precursor // Acta Polym. Sin. 2008. V. 8. № 6. P. 621–625. <https://doi.org/10.3724/SP.J.1105.2008.00621>
14. Vijay V.V., Nair S.G., Sreejith K.J., Devasia R. Synthesis, Ceramic Conversion and Microstructure Analysis of Zirconium Modified Polycarbosilane // J. Inorg. Organomet. Polym. 2016. V. 26. P. 302–311. <https://doi.org/10.1007/s10904-015-0314-2>
15. Chen S., Wang J., Wang H. Synthesis, Characterization and Pyrolysis of a High Zirconium Content Zirconocene-Polycarbosilane Precursor without Zr–O Bond // Mater. Des. 2016. V. 90. P. 84–90. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2015.10.019>
16. Tsirlin A.M., Shcherbakova G.I., Florina E.K., Popova N.A., Gubin S.P., Moroz E.M., Riedel R., Kroke E., Steen M. Nano-Structured Metal Containing Polymer Precursors for High Temperature Non-Oxide Ceramics and Ceramic Fibers – Syntheses, Pyrolyses and Properties //

- J. Eur. Ceram. Soc. 2002. V. 22. P. 2577–2585
[https://doi.org/10.1016/s0955-2219\(02\)00119-x](https://doi.org/10.1016/s0955-2219(02)00119-x)
17. *Стороженко П.А., Щербакова Г.И., Цирлин А.М., Флорина Е.К., Измайлова Е.А., Савицкий А.А., Кузнецова М.Г., Кузнецова Т.М., Столярова И.В., Юрков Г.Ю., Губин С.П.* Синтез наноцирконийолигокарбосиланов // Неорган. материалы. 2006. Т. 42. № 10. С. 1269–1277.
 18. *Shcherbakova G.I., Storozhenko P.A., Blokhina M.Kh., Shatunov V.V., Sidorov D.V., Sidorov D.G., Yurkov G.Yu.* Nanometallocarbosilanes: Synthesis, Physicochemical Properties, Structure // J. Chem. Chem. Eng. 2014. V. 8. № 3. P. 232–242.
<https://doi.org/10.17265/1934-7375/2014.03.003>
 19. *Щербакова Г.И., Стороженко П.А., Сидоров Д.В., Блохина М.Х., Кузнецова М.Г., Полякова М.В., Чернышев А.Е., Юрков Г.Ю.* Особенности молекулярной структуры предкерамических наноцирконийолигокарбосиланов // Неорган. материалы. 2011. Т. 47. № 5. С. 605–613.
 20. HyperChem release 6.01 for Windows, Molecular Modeling System, user: Evaluation Copy, organization: Evaluation Copy, dealer: Copyright 2000 Hypercube, Inc.
 21. *Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B., Scuseria G.E., Robb M.A., Cheeseman J.R., Scalmani G., Barone V., Mennucci B., Petersson G.A., Nakatsuji H., Caricato M., Li X., Hratchian H.P., Izmaylov A.F., Bloino J., Zheng G., Sonnenberg J.L., Hada M., Ehara M., Toyota K., Fukuda R., Hasegawa J., Ishida M., Nakajima T., Honda Y., Kitao O., Nakai H., Vreven T., Montgomery J.A., Peralta Jr., J.E., Ogliaro F., Bearpark M., Heyd J.J., Brothers E., Kudin K.N., Staroverov V.N., Kobayashi R., Normand J., Raghavachari K., Rendell A., Burant J.C., Iyengar S.S., Tomasi J., Cossi M., Rega N., Millam J.M., Klene M., Knox J.E., Cross J.B., Bakken V., Adamo C., Jaramillo J., Gomperts R., Stratmann R.E., Yazyev O., Austin A.J., Cammi R., Pomelli C., Ochterski J.W., Martin R.L., Morokuma K., Zakrzewski V.G., Voth G.A., Salvador P., Dannenberg J.J., Dapprich S., Daniels A.D., Farkas O., Foresman J.B., Ortiz J.V., Cioslowski J., Fox D.J.* Gaussian 09, Revision A.02. Wallingford: Gaussian, Inc., 2009.