



Abb. 2. Konturliniendiagramme für die  $S_0$ - und  $T_1$ -Potentialflächen der Ringschlußreaktion von 1,2-Dimethyltrimethylen; Ergebnisse von CI-Rechnungen und Abschätzungen anhand der Ergebnisse von SCF- und Kraftfeld(MMX)-Methoden.  $T_1$ - $S_0$ -Schnittlinien ( $E_{ST} = 0$ ) sind durch fette Linien wiedergegeben.

nicht beeinflussen, genügt es, die Strukturabhängigkeit der Spin-Bahn-Kopplung für das unsubstituierte Grundsystem zu ermitteln, während sich die sterischen Einflüsse der Substituenten auf die Potentialflächen durch einfache Modelle abschätzen lassen. Im Falle von DMTM werden ausgehend von den Minima  $M_{cis}$  und  $M_{trans}$  unterschiedliche reaktive Geometrien erreicht, wobei die erforderlichen Energien kleiner als  $1 \text{ kcal mol}^{-1}$  sind. Die Stereodifferenzierung wird also durch die energetischen Eigenschaften der Triplett-Fläche bestimmt. Da dies unseres Wissens die erste Triplett-Photoreaktion ist, deren Mechanismus in allen Einzelheiten aufgeklärt werden konnte, müssen künftige Untersuchungen zeigen, ob dies ein generelles Charakteristikum der Stereodifferenzierung bei Triplett-Photoreaktionen ist.

Eingegangen am 20. Mai 1996 [Z 9129]

**Stichworte:** Photochemie · Theoretische Chemie · Trimethylen

- [1] M. Klessinger, J. Michl, *Excited States and Photochemistry of Organic Molecules*, VCH, New York, 1995.
- [2] M. Olivucci, F. Bernardi, S. Ottani, M. Robb, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 2034.
- [3] M. Klessinger, M. Böckmann, J. Mählmann, *J. Inf. Rec. Mater.* **1994**, *21*, 549.
- [4] a) H. Buschmann, H.-D. Scharf, N. Hoffmann, M. Plath, J. Runsink, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 5367; b) A. G. Griesbeck, H. Mauder, S. Stadtmüller, *Acc. Chem. Res.* **1994**, *27*, 70; c) T. Bach, *Liebigs Ann.* **1995**, 855; *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 976; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 884.
- [5] S. P. McGlynn, T. Azumi, M. Kinoshita, *Molecular Spectroscopy of the Triplet State*, Prentice Hall, Englewood Cliffs, NJ, 1969.
- [6] M. Böckmann, M. Klessinger, *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 10570.
- [7] a) T. R. Furlani, H. F. King, *J. Chem. Phys.* **1985**, *82*, 5577; b) L. Carlucci, C. Doubleday, Jr., T. R. Furlani, H. King, J. M. McIver, Jr., *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 5323; c) H. E. Zimmerman, A. G. Kutateladze, *ibid.* **1996**, *118*, 249.
- [8] J. Michl, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 3658.
- [9] Geometriedaten aus [6] mit idealisierten Methylgruppen; der Rotationswinkel  $\alpha$  wurde in Schritten von  $15^\circ$  variiert, der CCC-Winkel  $\gamma$  in Schritten von  $5^\circ$ . Die CI-Wellenfunktion umfaßt alle spinadaptierten Konfigurationen (CFS) in dem aktiven Raum 3-3'. Für Einzelheiten siehe [6].
- [10] R. Moore, A. Mishra, R. J. Crawford, *Cand. J. Chem.* **1968**, *46*, 3305.
- [11] MMX force field in PCMODEL V 5.0, Serena Software, Bloomington, IN, 1993.

## Silaethen $\text{H}_2\text{C}=\text{SiH}_2$ : Millimeterwellenspektrum und ab-initio-Rechnungen\*\*

Stephane Bailleux, Marcel Bogey\*, Jürgen Breidung, Hans Bürger\*, Radek Fajgar, Yuyan Liu, Josef Pola, Michael Senzlober und Walter Thiel\*

Während kinetisch durch sperrige Liganden  $\text{R}^1-\text{R}^4$  stabilisierte Silaethene  $\text{R}^1\text{R}^2\text{C}=\text{SiR}^3\text{R}^4$  wohlbekannt sind, konnte die Stammverbindung, freies Silaethen  $\text{CH}_2=\text{SiH}_2$  **1**, bisher noch nicht zweifelsfrei in der Gasphase charakterisiert werden, obwohl seine Bildung als kurzlebige Zwischenstufe durch Abfangexperimente nachgewiesen worden ist<sup>[1]</sup>. Weiterhin ließen sich IR- und UV-Spektren von Produkten, die durch Vakuum-Blitzpyrolyse bei  $650^\circ$  und  $1.4 \times 10^{-5}$  mbar von 5,6-Bis(trifluormethyl)-2-silabicyclo[2.2.2]octa-5,7-dien (SBO) erzeugt und in einer Ar-Matrix bei 10 K isoliert wurden, **1** zuordnen. Diese Zuordnung wurde durch ab-initio-Berechnungen der Schwingungsfrequenzen und durch Deuterierungsexperimente gestützt<sup>[2]</sup>. Weiterhin zeigte die erste Bande im He(I)-Photoelektronenspektrum von **1**, die bei 8.95 eV beobachtet und ebenso vorherberechnet worden war, eine Feinstruktur, die mit dem Muster der Schwingungsenergien von **1** in Einklang stand<sup>[3]</sup>.

[\*] Dr. M. Bogey, S. Bailleux, Dr. Y. Liu  
Laboratoire de Spectroscopie Hertzienne, Associé au C.N.R.S.  
Université des Sciences et Technologies de Lille  
F-59655 Villeneuve d'Ascq Cedex (Frankreich)  
Telefax: Int. + 20434084  
E-mail: marcel@lsh.univ-lille1.fr  
Prof. Dr. H. Bürger, Dipl.-Chem. M. Senzlober  
Anorganische Chemie, FB 9 der Universität-Gesamthochschule  
D-42097 Wuppertal  
Telefax: Int. + 202/439 2901  
E-mail: buerger1@wrcs3.urz.uni-wuppertal.de  
Prof. Dr. W. Thiel, Dr. J. Breidung  
Organisch-chemisches Institut der Universität  
CH-8057 Zürich (Schweiz)  
Telefax: Int. + 1/361 9895  
E-mail: thiel@oci.unizh.ch  
Dr. J. Pola, Dr. R. Fajgar  
Institute of Chemical Process Fundamentals, Academy of Sciences, Prag

[\*\*] Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Centre National de la Recherche Scientifique (GDR „PCMG1“), dem Deutsch/Französischen Programm PROCOPE, der Volkswagen-Stiftung und dem Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung für finanzielle Unterstützung. Y. L. dankt der Europäischen Gemeinschaft für ein HCM-Postdoktorandenstipendium.

Photochemisch wurde **1** mit einem gepulsten ArF- (193 nm) und TEA-CO<sub>2</sub>-Laser (10P(20)-Linie) bei niedrigem Fluß sowohl aus Silacyclobutan (SCB) als auch 1,3-Disilacyclobutan (DSB) erhalten<sup>[4]</sup>. Da die CO<sub>2</sub>-laserinduzierte Zersetzung von SCB und DSB eine vielversprechende Technik zur Tieftemperatur-Gasphasenabscheidung von amorphem SiC ist<sup>[5]</sup>, besteht an der Natur der Zwischenstufen großes Interesse. Spektroskopische Methoden sind zur Klärung dieser Frage am besten geeignet. Mikrowellen- und Millimeterwellen(mmw)-Spektroskopie vereinigen Empfindlichkeit und Spezifität, und ihre Eignung zur Identifizierung kurzlebiger Si-haltiger Zwischenstufen wurde kürzlich bei Si<sub>2</sub>H<sub>2</sub><sup>[6]</sup> und H<sub>2</sub>SiO<sup>[7]</sup> nachgewiesen. Vor allem aber liefern diese Methoden genaue Informationen gerade über solche Molekülparameter, für die auch Voraussagen mit ab-initio-Rechnungen möglich sind. Weiterhin gestatten sie, Zerfallprozesse zu verfolgen und Zersetzungsprodukte zu identifizieren.

Bei unserer mmw-spektroskopischen Suche nach **1** haben wir uns von Vorhersagen leiten lassen, die sich auf ab-initio-Verfahren stützen. Zwar wurden bereits ab-initio-Rechnungen auf verschiedenen Niveaus durchgeführt<sup>[8]</sup>, doch wir benötigten optimierte Grundzustands-Rotationskonstanten, um Übergänge so zuverlässig wie möglich vorherzusagen.

Die Geometrie von **1** wurde in C<sub>2v</sub>-Symmetrie auf folgenden theoretischen Niveaus optimiert: Hartree-Fock (SCF, self-consistent field)<sup>[9]</sup>, Møller-Plesset-Störungstheorie zweiter Ordnung (MP2)<sup>[10]</sup>, Coupled-Cluster-Theorie mit Einfach- und Doppelanregungen (CCSD)<sup>[11]</sup>, sowie CCSD mit einer störungstheoretischen Abschätzung der Beiträge von Dreifachanregungen (CCSD(T))<sup>[12]</sup>. Die Geometrieoptimierungen wurden mit analytischen Energiegradienten ausgeführt, wie sie in den Programmpaketen GRADSCF<sup>[13]</sup>, GAUSSIAN 92<sup>[14]</sup> und ACES II<sup>[15]</sup> implementiert sind. In allen quantenchemischen Berechnungen wurde eine Basis eingesetzt, die in der Valenzregion Dreifach-Zeta-Qualität hat und darüber hinaus Polarisationsfunktionen enthält (TZ2P): Si: (12s9p)/[6s5p]-Basis<sup>[16]</sup> mit zwei Sätzen von d- und einem Satz von f-Polarisationsfunktionen<sup>[17]</sup>; C: (10s6p)/[5s3p]-Basis<sup>[18]</sup> mit zwei Sätzen von d- und einem Satz von f-Polarisationsfunktionen<sup>[19]</sup>; H: (5s)/[3s]-Basis (Skalierungsfaktor 1.2)<sup>[18]</sup> mit zwei Sätzen von p- und einem Satz von d-Polarisationsfunktionen<sup>[19]</sup>. In den SCF-Rechnungen wurden kartesische Gauß-Funktionen verwendet, ansonsten sphärische Gauß-Funktionen. In den MP2-, CCSD- und CCSD(T)-Rechnungen wurden stets alle Elektronen korreliert. An den theoretischen Gleichgewichtsgeometrien wurden die harmonischen Kraftfelder entweder analytisch berechnet (SCF, MP2)<sup>[13, 14]</sup> oder numerisch mit analytischen Energiegradienten (CCSD, CCSD(T))<sup>[15]</sup> aufgestellt. Anharmonische Kraftfelder wurden in reduzierten Normalkoordinaten numerisch<sup>[20]</sup> ermittelt (SCF, MP2). Die in Tabelle 1 aufgelisteten spektroskopischen Konstanten wurden anschließend nach etablierten Methoden<sup>[21]</sup> aus diesen Kraftfeldern gewonnen.

Das verwendete mmw-Spektrometer ist ausführlich beschrieben worden<sup>[6, 7]</sup>. Die mmw-Strahlung wurde durch Frequenzvervielfachung der phasenstabilisierten Ausgangsfrequenzen einer Reihe von Varian-Klystrons in einem kommerziellen Vervielfacher erzeugt, der mit einer Schottky-Diode bestückt war. Im höchsten Frequenzbereich (340–473 GHz) wurden die phasenstabilisierten Ausgangsfrequenzen zweier Rückwärtswellen-Oszillatoren benutzt.

Als Empfänger des Absorptionssignals wurde ein He-gekühlter InSb-Detektor verwendet. Die Frequenzmodulation der Ausgangsfrequenzen der Strahlungsquellen erfolgte mit 40 kHz.

Tabelle 1. Molekülkonstanten von **1** (A-Reduktion, I'-Repräsentation).

Parameter [a]	ab initio, <sup>12</sup> CH <sub>2</sub> <sup>28</sup> SiH <sub>2</sub>				experimentell [b]
	SCF	MP2	CCSD	CCSD(T)	<sup>12</sup> CH <sub>2</sub> <sup>28</sup> SiH <sub>2</sub>
r <sub>e</sub> (CSi)	1.6922	1.7085	1.7084	1.7167	
r <sub>e</sub> (CH)	1.0739	1.0777	1.0781	1.0799	
r <sub>e</sub> (SiH)	1.4684	1.4680	1.4713	1.4728	
α <sub>e</sub> (HCH)	115.37	116.33	115.76	115.93	
α <sub>e</sub> (HSiH)	113.97	114.73	114.71	115.01	
A <sub>e</sub>	107 153	105 943	105 862	105 300	
B <sub>e</sub>	14 992	14 779	14 761	14 643	
C <sub>e</sub>	13 152	12 970	12 954	12 855	
A <sub>0</sub>	106 554	105 200	105 119 [c]	104 557 [c]	104 716.60(18)
B <sub>0</sub>	14 944	14 719	14 700 [c]	14 583 [c]	14 786.7020(12)
C <sub>0</sub>	13 082	12 890	12 875 [c]	12 776 [c]	12 936.2854(12)
Δ <sub>J</sub>	10.87	11.84	11.71	12.02	12.6395(11)
Δ <sub>JK</sub>	141.58	156.05	157.56	160.50	160.8581(94)
Δ <sub>K</sub>	1650.95	1714.89	1740.08	1737.68	1908(70)
δ <sub>J</sub>	1.46	1.58	1.57	1.60	1.7336(10)
δ <sub>K</sub>	107.41	117.44	118.31	119.99	128.91(44)
Φ <sub>KJ</sub>					−0.741(67) × 10 <sup>−3</sup>
Φ <sub>K</sub>					7.04(15)
μ <sub>c</sub>	1.114	0.867 [d]		0.810 [d]	0.700 [d]

[a] Gleichgewichtsabstände r<sub>e</sub> [Å] und Winkel α<sub>e</sub> [°]; Gleichgewichts- (A<sub>e</sub>, B<sub>e</sub>, C<sub>e</sub>) und Grundzustands-Rotations-Konstanten (A<sub>0</sub>, B<sub>0</sub>, C<sub>0</sub>) [MHz], quartische (Δ<sub>J</sub>, δ<sub>J</sub>) und sextische Zentrifugaldehnungskonstanten Φ [kHz]; Dipolmoment μ<sub>c</sub> [D]. [b] In Klammern eine Standardabweichung. [c] Mit MP2-Grundzustandskorrekturen abgeleitet. [d] Aus Energieableitungen mit finiten Differenzen.

Das detektierte Absorptionssignal wurde in einem phasenempfindlichen Detektor mit zweifacher Modulationsfrequenz als Referenz gleichgerichtet und verstärkt, wodurch ein Ausgangssignal in zweifacher Ableitung der Absorptionslinie entsteht. Frequenzdurchstimmung, Datenaufnahme, Signalverarbeitung und Frequenzmessung wurden mit einem Microcomputer gesteuert. Der geschätzte Meßfehler beträgt weniger als 50 kHz.

Die Meßzelle bestand aus einem 1 m langen Pyrex-Rohr, das an einem Ende mit einer Vakuumpumpe verbunden war und am anderen Ende in einen kreuzförmigen Glaskörper (50 cm lang, 10 cm innerer Durchmesser) überging, in dessen einen Schenkel ein kleiner Ofen eingeführt war. Dieser bestand aus einem Quarzrohr von 2 cm Länge und 0.8 cm innerem Durchmesser, das durch eine Wolframspirale erhitzt wurde. Der kreuzförmige Teil der Zelle wurde mit einem umwickelten Gummischlauch gekühlt, durch den flüssiger Stickstoff strömte. Mit diesem Aufbau ließ sich das reaktive Molekül direkt in der Zelle erzeugen. Argon, das als Puffer- und Trägergas diente, wurde zusammen mit SBO durch den auf 600 °C einregulierten Ofen geleitet. Die günstigsten experimentellen Bedingungen waren p(SBO) = 7 × 10<sup>−3</sup> mbar und p(Ar) = 1.5 × 10<sup>−2</sup> mbar.

Wir konnten ein halb so intensives Spektrum von **1** auch durch Pyrolyse von SCB bei ca. 1000 °C erhalten, benötigten dazu jedoch einen höheren Druck. Auch mit DSB konnten sehr schwache Signale erhalten werden, dazu mußten aber Temperatur und Druck noch weiter erhöht werden. In beiden Fällen traten deutlich Linien von CH<sub>3</sub>SiH<sub>3</sub> auf.

Es wurde untersucht, ob sich **1** aus SBO auch photochemisch mit einem ArF-Excimer-Laser erzeugen läßt. Zwar war die Ausbeute bei der Photolyse nur gering, doch ermöglichte es die gepulste Laser-Emission, die Lebensdauer von **1** in der Gasphase bei Raumtemperatur aus dem Abklingen der Rotationslinie 7<sub>1,6</sub> ← 6<sub>1,5</sub> zu bestimmen<sup>[22]</sup>. Eine Anpassung des experimentellen Signals mit der Methode kleinster Fehlerquadrate ergab eine 1/e-Lebensdauer von 30 ± 2 ms.

Da das Dipolmoment von **1** in Richtung der C<sub>2</sub>-Achse (der Achse des kleinsten Trägheitsmomentes) liegt, sollte das Rota-

tionsspektrum das charakteristische  $\alpha$ -Typ-Muster eines leicht asymmetrischen verlängerten Kreiseis mit  $\kappa = -0.9597$  aufweisen. Wegen der Anwesenheit zweier Paare identischer H-Atome sollten die relativen Intensitäten der Rotationslinien der Kernspinstatistik gehorchen. Die Spingewichte sind 10 für die Rotationsniveaus  $K_a K_c = uu$  und  $ug$  sowie 6 für  $gg$  und  $gu$ .

Nach den ab initio berechneten Rotationskonstanten und Zentrifugalverzerrungskonstanten (Tabelle 1) sollte für die drei Theorieniveaus MP2, CCSD und CCSD(T) die  $K_a = 0$ ,  $J = 7 \leftarrow 6$ -Linie bei 191 575, 191 508 bzw. 190 012 MHz liegen. Bei einem bei 190 GHz gestarteten Frequenzscan wurden  $\alpha$ -Typ-Übergänge mit den richtigen relativen Intensitäten gefunden. Die  $K_a = 0$ -Komponente lag bei 192 484 MHz. Eine erste Kleinste-Quadrate-Anpassung der  $K_a$ -Komponenten der  $J = 7 \leftarrow 6$ -Serie erlaubte es, weitere Übergänge mit verbesserter Genauigkeit vorherzusagen. Durch Wiederholen dieser Vorgehensweise gelang es schließlich, 139 Rotationslinien im Frequenzbereich 180–473 GHz mit  $6 \leq J \leq 16$  und  $K_a \leq 11$  zu messen. Diese Frequenzen wurden mit Watsons A-reduziertem Hamilton-Operator in  $I'$ -Repräsentation<sup>[23]</sup> mit einer Standardabweichung von 16.9 kHz angepaßt. Die Abweichungen waren deutlich kleiner als 50 kHz, die geschätzte Meßgenauigkeit. Zwei nicht aufgelöste  $K_a$ -Dubletts,  $J = 7 \leftarrow 6$ ,  $K_a = 4$  und  $J = 13 \leftarrow 12$ ,  $K_a = 5$ , blieben bei der Anpassung unberücksichtigt. Die angepaßten Rotations- und Zentrifugalverzerrungskonstanten sind in Tabelle 1 aufgeführt und können mit den angegebenen ab-initio-Vorhersagen verglichen werden. Die beiden sextischen Konstanten  $\Phi_{KJ}$  und  $\Phi_K$  sind nur als Anpassungsgrößen zu sehen.

Die CCSD(T)/TZ2Pf-Ergebnisse sollten im allgemeinen am zuverlässigsten sein, weil sie mit dem höchsten verwendeten Theorieniveau erhalten wurden. Vergleicht man analoge Vorherberechnungen und experimentelle Ergebnisse für  $H_2C=S$ , so findet man, daß die CCSD(T)-Berechnungen den C=S-Abstand um 0.009 Å überschätzen, während die MP2- und CCSD-Werte mit den experimentellen Ergebnissen im wesentlichen übereinstimmen. Gleiches gilt für **1**, für das die theoretischen  $B_0/C_0$ -Werte auf MP2- oder CCSD-Niveau nur 0.46/0.36 bzw. 0.59/0.47% größer als die experimentellen Werte sind<sup>[24]</sup>. Die quartischen Zentrifugalverzerrungskonstanten stimmen gut mit den theoretischen Vorhersagen überein.

Die ausgezeichnete Übereinstimmung von Experiment und Theorie läßt keinen Zweifel daran, daß wir das Rotationsspektrum von  $CH_2=SiH_2$  beobachtet haben. Dieses Molekül konnte damit zum ersten Mal durch hochauflösende Spektroskopie nachgewiesen werden. Wir konnten diese Befunde überdies durch Beobachtung von Linien des  $^{29}Si$ -Isotopomers in natürlicher Häufigkeit und anderer Isotopomerer aus isotonenmarkierten Vorstufen absichern. Im Moment bemühen wir uns, die Struktur von **1** experimentell zu bestimmen. Die gefundene Kernspinstatistik bestätigt die Annahme, daß **1**  $C_{2v}$ -Symmetrie besitzt. Der kleine Wert des Trägheitsdefektes,  $A = 0.0627 \text{ u Å}^2$ , belegt die Planarität des Moleküls.

Vergleicht man das beschriebene Experiment mit früheren, 1981 von M. B. gemeinsam mit H. P. Reisenauer, G. Maier und M. Winnewisser begonnenen, ergebnislosen Versuchen, so scheinen drei experimentelle Veränderungen jetzt zum Erfolg geführt zu haben: die Verkürzung des Ofens, die Verwendung von Ar als Trägergas und die Kühlung der Zelle. Wir haben uns davon überzeugt, daß jede der beiden letztgenannten Veränderungen unverzichtbar ist. Nur so war das beobachtete Spektrum sehr sauber, und die stärksten beobachteten Linien gehörten nur zu **1** und  $CH_3SiH_3$ . Damit erklären die jetzigen Ergebnisse den Fehlschlag früherer mmw-spektroskopischer Untersuchungen

und bestätigten Beobachtungen, die Rosmus et al.<sup>[3]</sup> bei der Aufnahme des Photoelektronenspektrums machten.

Eingegangen am 20. Mai 1996 [Z 9133]

**Stichworte:** Ab-initio-Rechnungen • Millimeterwellenspektroskopie • Siliciumverbindungen • Strukturaufklärung

- [1] G. Raabe, J. Michl, *Chem. Rev.* **1985**, 85, 419–509.
- [2] G. Maier, G. Mihm, H. P. Reisenauer, *Chem. Ber.* **1984**, 117, 2351–2368.
- [3] P. Rosmus, H. Bock, B. Solouki, G. Maier, G. Mihm, *Angew. Chem.* **1981**, 93, 616–618; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1981**, 20, 598–599.
- [4] S. Dhanya, K. Awadhesh, R. K. Vatsa, R. D. Saini, J. P. Mittal, J. Pola, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **1996**, 92, 179–183.
- [5] Z. Bastl, H. Bürger, R. Fajgar, D. Pokorná, J. Pola, M. Senzlober, J. Šubrt, M. Urbanová, *Appl. Organomet. Chem.* **1996**, 10, 83–99.
- [6] Zweifach verbrückt: a) M. Bogey, H. Bolvin, C. Demuynck, J. L. Destombes, *Phys. Rev. Lett.* **1991**, 66, 413–416; einfach verbrückt: b) M. Cordonnier, M. Bogey, C. Demuynck, J. L. Destombes, *J. Chem. Phys.* **1992**, 97, 7984–7989.
- [7] S. Baillieux, M. Bogey, C. Demuynck, J. L. Destombes, A. Walters, *J. Chem. Phys.* **1994**, 101, 2729–2733.
- [8] a) R. S. Grev, G. E. Scuseria, A. C. Scheiner, H. F. Schaefer, III, M. S. Gordon, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, 110, 7337–7339; b) M. E. Colvin, J. Kobayashi, J. Bicerano, H. F. Schaefer, III, *J. Chem. Phys.* **1986**, 85, 4563–4566.
- [9] C. C. J. Roothaan, *Rev. Mod. Phys.* **1951**, 23, 69–89.
- [10] C. Möller, M. S. Plesset, *Phys. Rev.* **1934**, 46, 618–622.
- [11] G. D. Purvis, III, R. J. Bartlett, *J. Chem. Phys.* **1982**, 76, 1910–1918.
- [12] K. Raghavachari, G. W. Trucks, J. A. Pople, M. Head-Gordon, *Chem. Phys. Lett.* **1989**, 157, 479–483.
- [13] A. Komornicki, GRADSCF: An ab Initio Gradient Program System, Version 9.5; Polyatomics Research Institute, Mountain View, CA, **1988**.
- [14] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, P. M. W. Gill, B. G. Johnson, M. W. Wong, J. B. Foresman, M. A. Robb, M. Head-Gordon, E. S. Replogle, R. Gomperts, J. L. Andres, K. Raghavachari, J. S. Binkley, C. Gonzalez, R. L. Martin, D. J. Fox, D. J. Defrees, J. Baker, J. J. P. Stewart, J. A. Pople, GAUSSIAN 92/DFT, Revision G2; Gaussian, Pittsburgh, PA, **1993**.
- [15] J. F. Stanton, J. Gauss, J. D. Watts, W. J. Lauderdale, R. J. Bartlett, *Int. J. Quantum Chem. Quantum Chem. Symp.* **1992**, 26, 879–894.
- [16] A. D. McLean, G. S. Chandler, *J. Chem. Phys.* **1980**, 72, 5639–5648.
- [17] D. E. Woon, T. H. Dunning, Jr., *J. Chem. Phys.* **1993**, 98, 1358–1371.
- [18] T. H. Dunning, Jr., *J. Chem. Phys.* **1971**, 55, 716–723.
- [19] T. H. Dunning, Jr., *J. Chem. Phys.* **1989**, 90, 1007–1023.
- [20] W. Schneider, W. Thiel, *Chem. Phys. Lett.* **1989**, 157, 367–373.
- [21] a) E. B. Wilson, Jr., J. C. Decius, P. C. Cross, *Molecular Vibrations*, McGraw-Hill, New York, **1955**; b) S. Califano, *Vibrational States*, Wiley, New York, **1976**; c) D. A. Clabo, Jr., W. D. Allen, R. B. Remington, Y. Yamaguchi, H. F. Schaefer, III, *Chem. Phys.* **1988**, 123, 187–239; d) I. M. Mills in *Molecular Spectroscopy: Modern Research, Vol. 1* (Hrsg.: K. Narahari Rao, C. W. Mathews), Academic Press, New York, **1972**, S. 115–140.
- [22] H. Kanamori, J. E. Butler, K. Kawaguchi, C. Yamada, E. Hirota, *J. Chem. Phys.* **1985**, 83, 611–615.
- [23] J. K. G. Watson in *Vibrational Spectra and Structure, Vol. 6* (Hrsg.: J. R. Durig), Elsevier, Amsterdam, **1977**, S. 2–89.
- [24] Ein Vergleich ist mit dem Abstand  $r_0$  (Si=C) 1.692 Å möglich, der durch Anpassung von drei Strukturparametern an drei experimentelle Grundzustands-Rotationskonstanten von  $(CH_3)_2Si=CH_2$  bestimmt wurde (H. S. Gutowsky, J. Chen, P. J. Hajduk, J. D. Keen, C. Chuang, T. Emilsson, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 4747–4751).