

# Die Moleküle $\text{AlO}_2$ , $\text{Al}(\text{O}_2)_2$ und $\text{Al}(\text{O}_2)_3$ : experimentelle und quantenchemische Untersuchungen zur Oxidation von Aluminiumatomen\*\*

Gregor Stößer und Hansgeorg Schnöckel\*

Professor Klaus Krogmann zum 80. Geburtstag gewidmet

Auf die Bedeutung von Peroxo- und Hyperoxokomplexen als Intermediate von Oxidationsprozessen mit ungewöhnlichen Spinzuständen im Bereich der Biologie und der Synthesechemie haben wir bereits in einer früheren Arbeit hingewiesen,<sup>[1]</sup> in der über die Oxidation von AlX-Molekülen mit  $\text{O}_2$  unter Matrixisoliationsbedingungen<sup>[2]</sup> berichtet wurde. Auch die nachfolgend zu diskutierenden Reaktionen von Metallatomen mit Sauerstoff erweisen sich als komplex, da hierbei schrittweise unter Einhaltung von Symmetrie- und Spinregeln Elektronen von den  $\text{O}_2$ -Molekülen aufgenommen werden ( $\text{O}_2 \rightarrow \text{O}_2^- \rightarrow \text{O}_2^{2-}$ ). Im präparativen Maßstab resultieren hieraus schließlich durch Bruch der O-O-Bindung  $\text{O}^{2-}$ -Ionen, die mit den Metallkationen die besonders stabilen Oxide wie  $\text{Al}_2\text{O}_3$  bilden. Um Primärschritte dieser Reaktion zu untersuchen, haben wir unter Matrixisoliationsbedingungen Aluminiumatome mit einem wachsenden Überschuss an  $\text{O}_2$  im Matrixgas Argon umgesetzt und dabei die Moleküle  $\text{AlO}_2$  (**1**),  $\text{Al}(\text{O}_2)_2$  (**2**) und  $\text{Al}(\text{O}_2)_3$  (**3**) erhalten. Hierüber wird im Folgenden berichtet, wobei zu Details aus den Spektren und den Ergebnissen der quantenchemischen Rechnungen auf die Hintergrundinformationen verwiesen wird.

Die Bildung von  $C_{2v}$ -symmetrischem  $\text{AlO}_2$  (**1**) in festem Ar aus Al-Atomen mit ca. 0.1 %  $\text{O}_2$  ist bereits beschrieben worden.<sup>[3]</sup> In Übereinstimmung mit der Literatur haben wir bei diesen Versuchen im IR-Spektrum die symmetrische  $\text{AlO}_2$ -Schwingung bei  $496\text{ cm}^{-1}$  beobachtet und deren  $^{16}\text{O}/^{18}\text{O}$ -Verschiebungen gemessen.<sup>[4]</sup> Bei höheren  $\text{O}_2$ -Konzentrationen im Argongas (1–3 %) wird nach der Reaktion von Al-Atomen in Übereinstimmung mit der Literatur im IR-Spektrum eine neue Bande bei  $1070\text{ cm}^{-1}$  beobachtet,<sup>[5]</sup> die nach  $^{16}\text{O}/^{18}\text{O}$ -Substitutionsexperimenten einer Spezies mit vier äquivalenten O-Atomen zugeordnet werden muss.<sup>[6]</sup> Wie weiter unten gezeigt wird, handelt es sich hierbei um

$\text{Al}(\text{O}_2)_2$  (**2**), dem die in Abbildung 1 wiedergegebene Struktur (Symmetrie  $D_{2d}$ ) zukommt. Bei noch höheren  $\text{O}_2$ -Konzentrationen im Matrixgas und schließlich in reinem festem  $\text{O}_2$  wird im IR-Spektrum eine Bande bei  $688\text{ cm}^{-1}$  beobachtet, die in

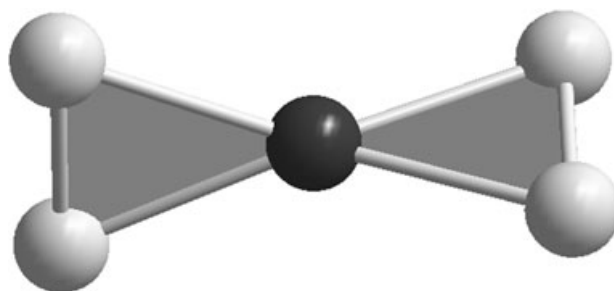


Abbildung 1. Mit B3LYP/TZVPP berechnete Minimumstruktur von  $\text{Al}(\text{O}_2)_2$  (**2**) (siehe Tabelle 1).

$^{18}\text{O}_2$ -angereichertem  $\text{O}_2$  nach  $671\text{ cm}^{-1}$  verschoben wird und in Gegenwart von  $^{16}\text{O}/^{18}\text{O}$ -Spezies bei  $679\text{ cm}^{-1}$  zu finden ist.<sup>[7]</sup> Da unter gleichen Bedingungen im Raman-Spektrum eine neue Bande bei  $1065\text{ cm}^{-1}$  erscheint,<sup>[8]</sup> haben wir diese beiden intensiven Banden gemeinsam mit einer schwachen Absorption im Raman-Spektrum bei  $406\text{ cm}^{-1}$  dem Molekül  $\text{Al}(\text{O}_2)_3$  (**3**) zugeordnet, dessen berechnete Molekülstruktur (Symmetrie  $D_3$ ) in Abbildung 2 wiedergegeben ist.

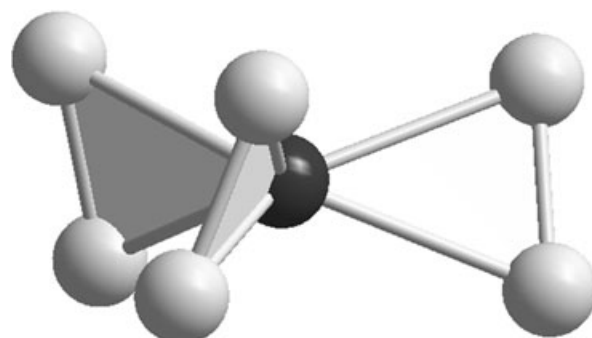


Abbildung 2. Mit B3LYP/TZVPP berechnete Minimumstruktur von  $\text{Al}(\text{O}_2)_3$  (**3**) (siehe Tabelle 1).

Um die Zuordnung der genannten Schwingungsfrequenzen zu den Molekülen **1**, **2** und **3** abzusichern, wurden umfangreiche quantenchemische Rechnungen durchgeführt, nach denen für **1**, **2** und **3** die in Tabelle 1 aufgeführten Al-O- und O-O-Abstände und Kraftkonstanten resultieren.

Für **1** wurden die besondere Bindungssituation sowie die Stabilität und Kinetik bei der Umwandlung der verschiede-

Tabelle 1: Mit B3LYP/TZVPP berechnete Abstände  $r$  [pm] und Kraftkonstanten  $f$  [ $\text{N m}^{-1}$ ] von  $\text{AlO}_2$  (**1**),  $\text{Al}(\text{O}_2)_2$  (**2**) und  $\text{Al}(\text{O}_2)_3$  (**3**).

	$r_{\text{Al-O}}$	$r_{\text{O-O}}$	$f_{\text{Al-O}_2}$	$f_{\text{O-O}}$
<b>1</b>	195	134	210	648
<b>2</b>	175	148	386	473
<b>3</b>	185	136	353	632

[\*] Dr. G. Stößer, Prof. Dr. H. Schnöckel  
Institut für Anorganische Chemie  
Universität Karlsruhe (TH)  
Engesserstraße 15, Geb. 30.45, 76128 Karlsruhe (Deutschland)  
Fax: (+49) 721-608-4854  
E-mail: hansgeorg.schnoeckel@chemie.uni-karlsruhe.de

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert. Wir danken Prof. Dr. Wim Klopper für seine Hilfe bei den quantenchemischen Rechnungen und Priv.-Doz. Dr. Dr. Hans-Jörg Himmel für wertvolle Anregungen.

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://www.angewandte.de> zu finden oder können beim Autor angefordert werden.

nen Isomere kürzlich ausführlich beschrieben.<sup>[9]</sup> Wir konnten diese Ergebnisse, nach denen das beobachtete  $C_{2v}$ -Hyperoxid **1** eine ähnliche Stabilität wie das lineare  $D_{\infty h}$ -Isomer haben sollte, bestätigen. Offenbar ist die Energiebarriere zwischen beiden Spezies sehr hoch, sodass in unseren Spektren nur das nach Rechnungen<sup>[9]</sup> etwas instabilere  $C_{2v}$ -Isomer zu finden ist.<sup>[10]</sup>

Für **2** ist das in Abbildung 1 wiedergegebene  $D_{2d}$ -Isomer ca. 55 kJ mol<sup>-1</sup> stabiler als ein Molekül mit  $D_{2h}$ -Symmetrie. Auch die anderen Isomere ( $C_{4v}$  und  $T_d$ ) liegen energetisch wesentlich höher (266 bzw. 329 kJ mol<sup>-1</sup>). Obwohl für **2** nur eine Bande beobachtet wird, erscheint die Zuordnung gesichert, da für diese Bande fünf <sup>16</sup>O/<sup>18</sup>O-Verschiebungen beobachtet wurden, die sehr gut mit den berechneten übereinstimmen und damit auf vier gleichwertige O-Atome in diesem Molekül hinweisen. Außerdem ist diese Deutung plausibel, da die **2** zugeordnete Bande nach der Bildung von **1** und vor der Bildung von **3** entsteht. Die besondere Bindungssituation von **2** besteht darin, dass hier im höchsten einfach besetzten Molekülorbital ( $1a_2$ , Abbildung 3) ein Elektron beiden  $O_2$ -

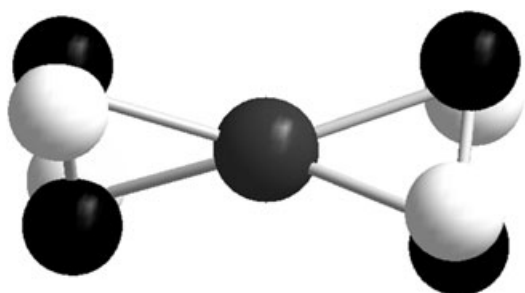


Abbildung 3. Graphische Darstellung des SOMO ( $1a_2$ ) von  $Al(O_2)_2$  (**2**).

Gruppen zugeordnet werden muss, d. h., jede  $O_2$ -Gruppe ist durch zusätzliche 1.5 Elektronen gegenüber neutralem  $O_2$  geschwächt. Somit darf **2** nicht als  $O_2^-Al^{3+}O_2^{2-}$  (d. h. als Hyperoxid mit einer zusätzlichen Peroxo-Gruppe) beschrieben werden. Es erscheint deshalb plausibel, dass die O-O-Bindung in **2** schwächer und die Al-O-Bindung stärker als in **1** ist.

Gegenüber den ungewöhnlichen Bindungsverhältnissen in **2** erscheinen diese in **3** analog zu den Bindungsverhältnissen in den kürzlich beschriebenen  $XAl(O_2)_2$ -Spezies ( $X = F, Cl, Br$ ).<sup>[1]</sup> d. h. in **3** haben wir drei  $O_2$ -Gruppen in einer überwiegend ionischen Bindung zum  $Al^{3+}$ -Ion angeordnet. Dies wird besonders durch die fehlende Schwingungskopplung zwischen den drei  $O_2$ -Schwingungen deutlich, denn für die E- und die  $A_1$ -Schwingung werden mit 1158 und 1154 cm<sup>-1</sup> fast gleiche Frequenzen berechnet. In dieser Hinsicht und bezüglich der O-O- und Al-O-Abstände sowie der Kraftkonstanten gibt es deshalb die erwarteten Parallelen zu den  $XAl(O_2)_2$ -Spezies. Auch die ungewöhnliche Spinsituation in den  $XAl(O_2)_2$ -Verbindungen (Triplet-Grundzustand) ist bei **3** noch ungewöhnlicher, sodass hier ein Quartett-Grundzustand ermittelt wird, was nach unserer Kenntnis einzigartig für Molekülverbindungen ohne Beteiligung von Übergangsmetallen ist.<sup>[11]</sup> Allerdings ist der Energieunterschied zwischen Dublett- und Quartett-Zustand sehr

gering. Auch dieser Befund und die fehlende Stabilisierung von **3** durch eine Jahn-Teller-Verzerrung sprechen für die überwiegend ionischen Bindungsverhältnisse. Trotz der insgesamt ungewöhnlichen Bindungssituation in **1**, **2** und **3** ergibt sich für die drei Verbindungen ein konsistentes Bild:

Für die isolierten Ionen  $O_2^-$  und  $O_2^{2-}$  wurden folgende Abstände und Kraftkonstanten berechnet: 135 pm, 660 N m<sup>-1</sup> ( $O_2^-$ ) und 163 pm, 190 N m<sup>-1</sup> ( $O_2^{2-}$ ).<sup>[1]</sup> Im Vergleich dazu belegen die für **1**, **2** und **3** aus beobachteten Frequenzen ermittelten Kraftkonstanten und die berechneten Abstände, dass in **1** und **3** (ähnlich wie bei den  $XAl(O_2)_2$ -Spezies) die Hyperoxid-Ionen überwiegend ionisch an die positiv geladenen Al-Zentren gebunden sind. In **2** ist in Übereinstimmung mit der elektronischen Situation die  $O_2$ -Bindung deutlich in Richtung auf ein  $O_2^{2-}$  hin verlängert. Andererseits wird die Al-O-Bindung auch in der Reihe **2** < **3** < **1** deutlich länger, was sehr gut mit den berechneten Al- $O_2$ -Kraftkonstanten korreliert (Tabelle 1). Diese Befunde sind für Verbindung **2** mit der besonderen Bindungssituation in Abbildung 3 veranschaulicht. Für die Verbindungen **3** und **1** lässt sich diese Abstandsvergrößerung auf die verringerte formale Ladung am Al-Zentrum ( $Al^+$  in **1** und  $Al^{3+}$  in **3**) zurückführen.

Auch die energetische Abstufung der drei hypervalenten Verbindungen ist plausibel. So ergibt sich aus experimentellen thermodynamischen Daten<sup>[12]</sup> und den hier erzielten quantenchemischen Ergebnissen die in Abbildung 4 wieder-

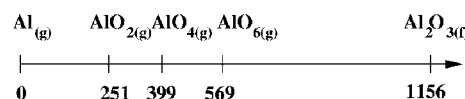


Abbildung 4. Energieschema [kJ mol<sup>-1</sup>] für die stufenweise exotherme Oxidation von Al-Atomen mit  $O_2$ .

gegebene Situation. Bezogen auf 1 mol Al-Atome wird bei der schrittweisen Bildung von **1**, **2** und **3** insgesamt mehr Energie frei als bei jeder anderen molekularen  $Al_xO_y$ -Verbindung.<sup>[13]</sup> Trotzdem sind die hier beschriebenen Moleküle  $Al(O_2)_n$  ( $n = 1, 2, 3$ ) in messbarer Konzentration sicher nur unter Matrixbedingungen erhältlich, da die Bildung von Korund aus  $Al(O_2)_3$  mit einem Energiebetrag von 587 kJ mol<sup>-1</sup> begünstigt ist.

Die hier vorgestellten Ergebnisse zur Oxidation von Al-Atomen mit überschüssigem  $O_2$  zeigen die Komplexität solcher trivial erscheinender Reaktionen auf. Andererseits handelt es sich nur um eine Extremsituation, denn der umgekehrte Fall, d. h. die Reaktion überschüssiger Al-Atome mit wenigen  $O_2$ -Molekülen, ist sicher realitätsnäher, wenn es gilt, Primärprodukte der Oxidation z. B. auf Al-Oberflächen zu untersuchen. Diese Problematik steht im Mittelpunkt laufender Gasphasenuntersuchungen an  $Al_n$ -Clustern und ihrer Oxidation durch  $O_2$  mithilfe der FT-Massenspektrometrie.<sup>[14]</sup>

## Experimentelles

Eine detaillierte Beschreibung des verwendeten Versuchsaufbaus findet sich in Lit. [15]. Al wurde im Hochvakuum ( $10^{-7}$  mbar) bei 1400 K aus einer widerstandsbeheizten Bornitridzelle verdampft und

zwei Stunden zusammen mit dem Matrixgas (Ar/O<sub>2</sub>) auf einem mit einem „Closed-cycle“-Kryostaten (Leybold LB510) auf 10 K gekühltem Kupferblock abgeschieden. Pro Stunde wurden ca. 150 µg Al und 50 mmol Matrixgas aufgedampft. Isotopensubstitutionsexperimente wurden mit <sup>18</sup>O<sub>2</sub>, einer 1:1-Mischung von <sup>16</sup>O<sub>2</sub>/<sup>18</sup>O<sub>2</sub> sowie einer 1:2:1-Mischung von <sup>16</sup>O<sub>2</sub>/<sup>16</sup>O<sup>18</sup>O/<sup>18</sup>O<sub>2</sub> durchgeführt. Die IR- und Raman-Spektren wurden unmittelbar nach der Probenabscheidung aufgenommen. Folgende Chemikalien wurden für die Matrixreaktionen eingesetzt: Al (Merck, 99.9999 %), Ar (Messer, 99.999 %), <sup>16</sup>O<sub>2</sub> (Messer, 99.9998 %), <sup>18</sup>O<sub>2</sub> (Linde, 99.9998 %, Isotopenreinheit 99 %).

Die IR-Spektren wurden mit FTIR-Spektrometern der Firma Bruker (Karlsruhe) vom Typ 113v und 66v aufgenommen. Es wurden DTGS- und MCT-Detektoren verwendet, die Auflösung betrug 1 cm<sup>-1</sup>. Raman-Spektren wurden mit einem Gitterspektrometer der Firma Dilor, Typ 800, aufgenommen. Die Raman-Schwingungen wurden mit einem Argonionenlaser der Firma Coherent angeregt, die gewählte Wellenlänge betrug 458 nm.

Die quantenchemischen DFT-Rechnungen (Funktional B3-LYP)<sup>[16]</sup> wurden mit dem Programmpaket Turbomole durchgeführt.<sup>[17]</sup> Die Ab-initio-Rechnungen auf CASSCF-Niveau wurden mit Dalton<sup>[18]</sup> durchgeführt, zur Berechnung der CCSD(T)-Energien kam Gaussian 98<sup>[19]</sup> zum Einsatz. Für sämtliche Rechnungen wurden TZVPP-Basisätze verwendet.<sup>[20]</sup>

Eingegangen am 10. Februar 2005

Online veröffentlicht am 1. Juni 2005

**Stichwörter:** Ab-initio-Rechnungen · Aluminiumoxide · Matrixisolation · Oxidationen · Raman-Spektroskopie

- [1] a) J. Bahlo, H.-J. Himmel, H. Schnöckel, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 4820; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 4696; b) J. Bahlo, H.-J. Himmel, H. Schnöckel, *Inorg. Chem.* **2002**, *41*, 2678; J. Bahlo, H.-J. Himmel, H. Schnöckel, *Inorg. Chem.* **2002**, *41*, 4488.
- [2] a) M. Moskovits, G. A. Ozin, *Cryochemistry*, Wiley, New York, **1976**; b) B. Meyer, *Low Temperature Spectroscopy*, American Elsevier, New York, **1971**; c) H. E. Hallam, *Vibrational Spectroscopy of Trapped Species*, Wiley, London, **1973**.
- [3] a) L. V. Serebrennikov, S. B. Osin, A. A. Mal'tsev, *J. Mol. Struct.* **1982**, *81*, 25; b) S. M. Sonchik, L. Andrews, K. D. Carlson, *J. Phys. Chem.* **1983**, *87*, 2004; c) I. L. Rozhanskii, L. V. Serebrennikov, A. F. Shevel'kov, *Zh. Fiz. Khim.* **1990**, *64*, 521; d) L. Andrews, T. R. Burkholder, J. T. Yustein, *J. Phys. Chem.* **1992**, *96*, 10182.
- [4] Für die Isotopologen von AlO<sub>2</sub> wurden im IR-Spektrum folgende Frequenzen detektiert (in cm<sup>-1</sup>): Al<sup>16</sup>O<sub>2</sub> 496.4, Al<sup>16</sup>O<sup>18</sup>O 488.6, Al<sup>18</sup>O<sub>2</sub> 480.1.
- [5] L. V. Serebrennikov, A. A. Mal'tsev, *Vestn. Mosk. Univ. Ser. 2 Khim.* **1985**, *26*(2), 137.
- [6] Für die Isotopologen von Al(O<sub>2</sub>)<sub>2</sub> wurden im IR-Spektrum folgende Frequenzen detektiert (in cm<sup>-1</sup>): Al<sup>16</sup>O<sub>4</sub> 1070.2, Al<sup>16</sup>O<sub>3</sub><sup>18</sup>O 1062.4, Al<sup>16</sup>O<sub>2</sub><sup>18</sup>O<sub>2</sub> 1054.1, Al(<sup>16</sup>O<sup>18</sup>O)<sub>2</sub> 1055.6, Al<sup>16</sup>O<sup>18</sup>O<sub>3</sub> 1043.9, Al<sup>18</sup>O<sub>4</sub> 1035.4.
- [7] Dieser experimentelle Befund ist in Einklang mit Ergebnissen einer früheren Arbeit, allerdings konnte damals keine schlüssige Erklärung gefunden werden: L. Andrews, T. R. Burkholder, J. T. Yustein, *J. Phys. Chem.* **1992**, *96*, 10182.
- [8] Folgende Frequenzen der unterschiedlichen Isotopologen wurden im Raman- (a) und IR-Spektrum (b) beobachtet (in cm<sup>-1</sup>): a) Al(<sup>16</sup>O<sub>2</sub>)<sub>3</sub> 1065, Al(<sup>16</sup>O/<sup>18</sup>O)<sub>3</sub> 1035, Al(<sup>18</sup>O<sub>2</sub>)<sub>3</sub> 1005; b) Al(<sup>16</sup>O<sub>2</sub>)<sub>3</sub> 686.4, Al(<sup>16</sup>O<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(<sup>18</sup>O<sub>2</sub>) 681.3, Al(<sup>16</sup>O<sub>2</sub>)(<sup>18</sup>O<sub>2</sub>)<sub>2</sub> 675.1, Al(<sup>18</sup>O<sub>2</sub>)<sub>3</sub> 670.7; bei Experimenten mit einer 1:2:1-Mischung von <sup>16</sup>O<sub>2</sub>/<sup>16</sup>O<sup>18</sup>O/<sup>18</sup>O<sub>2</sub> treten breite Banden bei 685, 679 und 672 cm<sup>-1</sup> auf, die durch die Überlagerung von zehn unterschiedlichen Isotopologen entstehen.
- [9] M. V. Pak, M. S. Gordon, *J. Phys. Chem.* **2003**, *118*(10), 4471.
- [10] Bei der homologen Spezies GaO<sub>2</sub> beobachtet man demgegenüber sehr wohl die photolytisch induzierte (254 nm) Isomerisierung der C<sub>2v</sub>- zur D<sub>∞h</sub>-Struktur mit einer Aktivierungsbarriere von ca. 300 kJ mol<sup>-1</sup>: A. Köhn, B. Gaertner, H.-J. Himmel, *Chem. Eur. J.* **2005**, zur Veröffentlichung angenommen.
- [11] E. C. Brown, W. T. Borden, *J. Phys. Chem. A* **2002**, *106*, 2963.
- [12] „NIST-JANAF Thermochemical Tables, Fourth Edition“: a) M. W. Chase, Jr., *J. Phys. Chem. Ref. Data Monogr.* **1989**, *9*; b) National Institute of Standards Web Based Chemical Data, <http://webbook.nist.gov/chemistry/>.
- [13] G. Stöber, Dissertation, Universität Karlsruhe, **2004**.
- [14] R. Burgert, H. Schnöckel, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [15] H. Schnöckel, S. Schunck, *Chem. Unserer Zeit* **1987**, *21*, 73.
- [16] C. Lee, W. Yang, R. G. Parr, *Phys. Rev. B* **1988**, *37*, 785.
- [17] a) R. Ahlrichs, M. Bär, M. Häser, H. Horn, C. Kölmel, *Chem. Phys. Lett.* **1989**, *162*, 165; b) <http://www.turbomole.com>.
- [18] a) Dalton, a molecular electronic structure program, Release 1.2 (2001), T. Helgaker, H. J. Aa. Jensen, P. Joergensen, J. Olsen, K. Ruud, H. Aagren, A. A. Auer, K. L. Bak, V. Bakken, O. Christiansen, S. Coriani, P. Dahle, E. K. Dalskov, T. Enevoldsen, B. Fernandez, C. Haettig, K. Hald, A. Halkier, H. Heiberg, H. Hettema, D. Jonsson, S. Kirpekar, W. Klopper, R. Kobayashi, H. Koch, K. V. Mikkelsen, P. Norman, M. J. Packer, T. B. Pedersen, T. A. Ruden, P. Salek, A. Sanchez, T. Saue, S. P. A. Sauer, B. Schimmelpfennig, K. O. Sylvester-Hvid, P. R. Taylor, O. Vahtras.
- [19] Gaussian 98 (Revision A.11), 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, 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, J. A. Pople, Gaussian, Inc., Pittsburgh, PA, **2001**.
- [20] A. Schäfer, C. Huber, R. Ahlrichs, *J. Chem. Phys.* **1994**, *100*, 5829.