

# Die Chlorierung des $[Al_{13}]^-$ -Clusters und der stufenweise Abbau über $[Al_{11}]^-$ , $[Al_9]^-$ und $[Al_7]^-$ -Intermediate: eine Modellreaktion für die Oxidation von Metallen?\*

Ralf Burgert, Hansgeorg Schnöckel,\* Matthias Olzmann und Kit H. Bowen, Jr.

Leitet man Chlorgas über festes Aluminium bei Temperaturen von mehr als 100°C, so bildet sich unter Normalbedingungen gasförmiges  $AlCl_3$ :  $Al_{(s)} + \frac{3}{2}Cl_2 \rightarrow AlCl_{3(g)}$ . Die experimentell bestimmte Reaktionsenthalpie beträgt  $-585 \text{ kJ mol}^{-1}$ .<sup>[1]</sup> Um diesen fundamentalen Prozess des Auflörens eines Metalls in einer oxidierenden Atmosphäre (Analoges gilt für den Löseprozess eines Metalls in einer wässrigen Säure) besser zu verstehen, müssen Zwischenprodukte für die einzelnen Reaktionsschritte an der Metalloberfläche identifiziert werden. Für die dafür notwendigen Untersuchungen bietet sich die Verwendung „nackter“ Aluminiumcluster ( $Al_n$ ) als definierter molekularer Modellverbindungen an, da sich so Probleme durch die Oberflächenbeschaffenheit von Metallen und die damit verbundenen unterschiedlichen lokalen Reaktivitäten umgehen lassen. Besonders geeignet hierzu ist der experimentell leicht zugängliche  $[Al_{13}]^-$ -Cluster, dessen Reaktionen mit Iod und Iodwasserstoff bereits Aufsehen erregt haben.<sup>[2,3]</sup>

Hier berichten wir über Untersuchungen mittels Fourier-Transform-Ionencyclotronresonanz (FT-ICR)-Massenspektrometrie an isolierten  $[Al_{13}]^-$ -Clustern und ihrer Reaktionen mit Chlor. Dabei war es erstmals möglich, Zwischenprodukte bei einer solchen Reaktion zeitaufgelöst nachzuweisen und damit Elementarschritte dieser Oxidationsprozesse zu identifizieren. Basierend auf den experimentellen Ergebnissen

und begleitenden quantenchemischen Rechnungen wird ein plausibler Reaktionsverlauf für den schrittweisen Clusterabbau vorgeschlagen. Diese Elementarschritte für das „Auflösen“ nackter Metallatomcluster in der Gasphase in Gegenwart von Chlor liefern zum ersten Mal topologische und energetische Argumente für das Verständnis analoger Oxidationsprozesse beim Volumenmetall.

Nach Laserdesorption/ionisierung (LDI) von  $LiAlH_4$  kann massenspektrometrisch ein Gemisch von  $Al_n^-$ -Clusteranionen nachgewiesen werden, das von einem intensiven Signal bei  $m/z$  350.8 ( $[Al_{13}]^-$ ) dominiert wird. Die Stabilität dieser ikosaedrischen  $[Al_{13}]^-$ -Ionen mit ihren 40 Valenzelektronen (Jellium-Modell) ist mehrfach diskutiert worden.<sup>[4]</sup> Im vorgestellten Experiment werden  $[Al_{13}]^-$ -Ionen in der Penning-Falle eines FT-ICR-Massenspektrometers isoliert (stored wave inverse Fourier transformation, SWIFT) und anschließend mit Argon als Stoßgas abgekühlt.<sup>[5,6]</sup> Setzt man diese  $[Al_{13}]^-$ -Ionen einer Chloratmosphäre bei ca.  $10^{-8}$  mbar aus, so beobachtet man nach einigen Sekunden das Auftreten neuer Signale, die im Wesentlichen  $[Al_{11}]^-$ ,  $[Al_9]^-$  und  $[Al_7]^-$ -Ionen zugeordnet werden können (Abbildung 1). Der  $[Al_{13}]^-$ -Cluster wird also schrittweise über die Reaktionssequenz (1) zu kleineren Aluminiumclustern abgebaut.

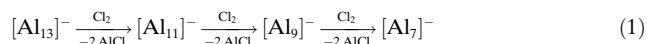
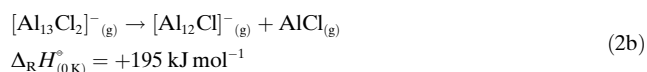


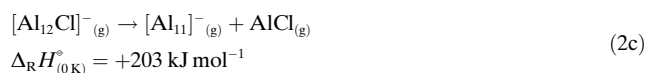
Abbildung 2 zeigt die ablaufenden Reaktionen, wie sie sich aus den Experimenten und quantenchemischen Rechnungen ergeben: Im ersten Schritt findet die Oxidation an der  $[Al_{13}]^-$ -Clusteroberfläche unter Bildung eines  $[Al_{13}Cl_2]^-$ -Zwischenproduktes statt, d. h., bei der Reaktion eines Clusters mit Chlor werden zwei Al-Cl-Bindungen zu Aluminiumatomen des ikosaedrischen  $Al_{12}$ -Gerüsts geknüpft und die Cl-Cl-Bindung wird gebrochen. Die bei dieser Chlorierung freiwerdende Energie (nach Dichtefunktionalrechnungen etwa  $-450 \text{ kJ mol}^{-1}$ <sup>[7,16–21]</sup>) führt zu Schwingungs- und Rotationsanregung des Clusters (Symbol \*), die bei Drücken um  $10^{-8}$  mbar jedoch nicht durch Stöße mit anderen Teilchen abgegeben werden kann [Gl. (2a)]. Dies führt im zweiten



Schritt zur Fragmentierung (Abspaltung von AlCl) des  $[Al_{13}Cl_2]^-$ -Clusters [Gl. (2b)]. Die Weiterreaktion zu



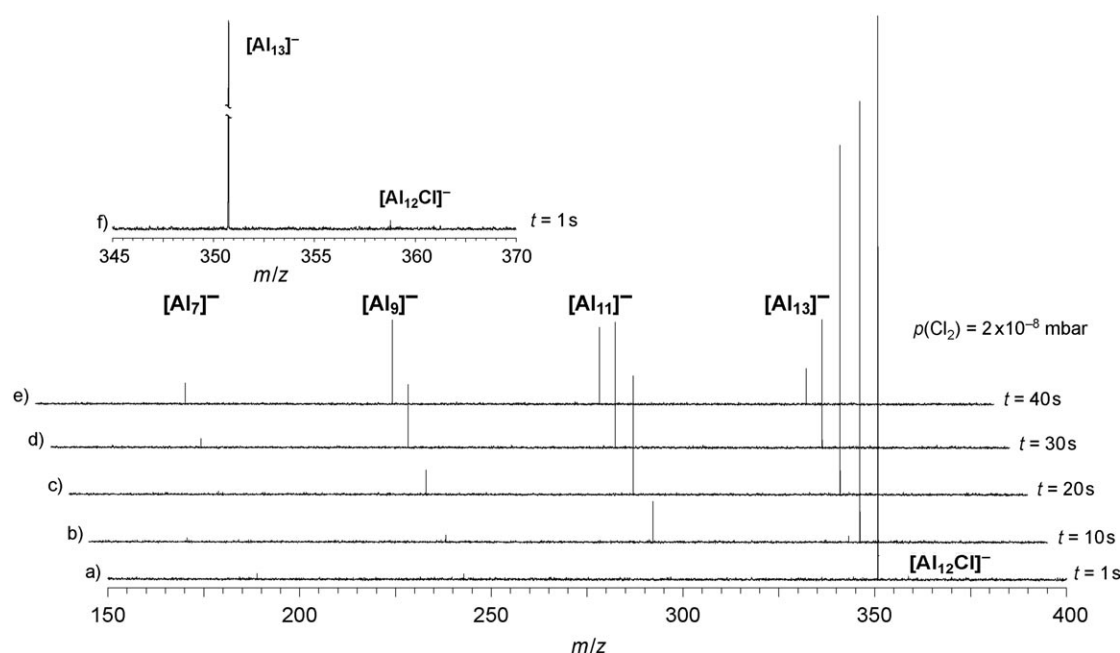
$[Al_{12}Cl]^-$  unter Abspaltung von AlCl führt für  $[Al_{13}Cl_2]^-$  zu einer mittleren Lebensdauer im Nanosekundenbereich, wie mithilfe der Phasenraumtheorie (PST)<sup>[8]</sup> errechnet wurde. Wegen dieser kurzen Lebensdauer wird  $[Al_{13}Cl_2]^-$  im Experiment nicht beobachtet. Im dritten Schritt spaltet  $[Al_{12}Cl]^-$  erneut AlCl ab und bildet  $[Al_{11}]^-$  [Gl. (2c)]. Für diesen Re-



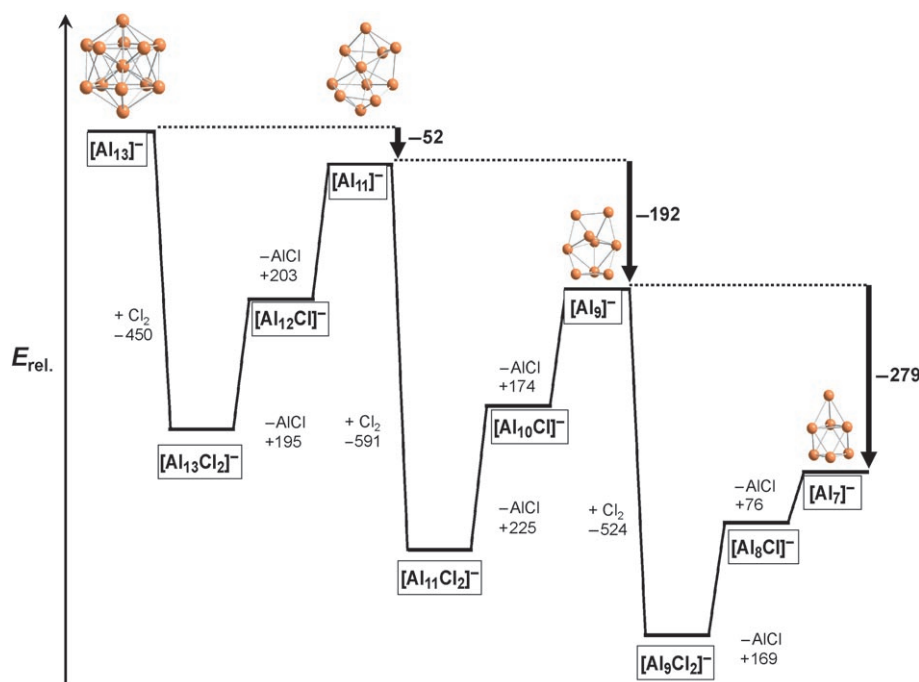
[\*] R. Burgert, Prof. Dr. H. Schnöckel  
Institut für Anorganische Chemie  
Universität Karlsruhe (TH)  
Engesserstraße 15, 76128 Karlsruhe (Deutschland)  
Fax: (+49) 721-608-4854  
E-mail: schnoeckel@chemie.uni-karlsruhe.de  
Prof. Dr. M. Olzmann  
Institut für Physikalische Chemie  
Universität Karlsruhe (TH)  
Fritz-Haber-Weg 4, 76128 Karlsruhe (Deutschland)  
Prof. Dr. K. H. Bowen, Jr.  
Department of Chemistry and Materials Science  
Johns Hopkins University  
Baltimore, MD 21218 (USA)

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft (Center for Functional Nanostructures, CFN), dem Fonds der Chemischen Industrie und dem Air Force Office of Scientific Research (K.B.) gefördert.

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



**Abbildung 1.** Typisches FT-ICR-Massenspektrum nach Laserdesorptionsionisation:  $[\text{Al}_{13}]^-$  wird zum Zeitpunkt  $t=0$  isoliert und einer Chloratmosphäre (bei  $2 \times 10^{-8}$  mbar) ausgesetzt. Gezeigt ist die Abnahme des  $[\text{Al}_{13}]^-$ -Signals zugunsten der Signale von  $[\text{Al}_{11}]^-$ ,  $[\text{Al}_9]^-$  und  $[\text{Al}_7]^-$ . Bei  $t=1$  s ist  $[\text{Al}_{12}\text{Cl}]^-$  in kleinen Konzentrationen nachzuweisen (a, f). Jedes Einzelspektrum wurde normiert. Aus Übersichtsgründen sind die  $\text{Cl}^-$ -Signale hier nicht gezeigt; für ergänzende Massenspektren siehe Hintergrundinformationen.



**Abbildung 2.** Energiediagramm des Clusterabbaus; die Energiewerte sind in  $\text{kJ mol}^{-1}$  angegeben. Im ersten Schritt erfolgt die Reaktion mit Chlor an der  $[\text{Al}_{13}]^-$ -Clusteroberfläche unter Bildung eines  $[\text{Al}_{13}\text{Cl}_2]^-$ -Clusters, der im Experiment wegen der kurzen Lebensdauer nicht beobachtet werden kann. Dies führt in einem zweiten Schritt zur sofortigen Fragmentierung (Abspaltung von  $\text{AlCl}$ ) und Bildung von  $[\text{Al}_{12}\text{Cl}]^-$ . Nach weiterer  $\text{AlCl}$ -Abspaltung resultiert  $[\text{Al}_{11}]^-$ . In analoger Weise erfolgt der Abbau von  $[\text{Al}_{11}]^-$  und  $[\text{Al}_9]^-$ .

aktionspfad liegt die geschätzte Lebensdauer von  $[\text{Al}_{12}\text{Cl}]^-$ \* im Bereich einiger Zehntelsekunden. Dieses Anion wird in unseren Experimenten nur in kleinen Mengen nachgewiesen

(siehe Abbildung 1). Anhand eines Doppelresonanzexperiments konnte jedoch gezeigt werden, dass diese Zwischenstufe in der Tat durchlaufen wird: Entfernt man kontinuierlich  $[\text{Al}_{12}\text{Cl}]^-$  durch RF-Anregung, so wird kaum noch  $[\text{Al}_{11}]^-$  gebildet, d.h., die Reaktionsfolge wird dadurch unterbrochen.<sup>[9,10]</sup> Die Langevin-Geschwindigkeitskonstante  $k_L$  wurde für alle Ionenmolekülreaktionen im verwendeten Druckbereich zu  $k_L = 0.09 \text{ s}^{-1}$  ermittelt.<sup>[11,12]</sup> Somit trifft ein  $[\text{Al}_n]^-$ -Clustermolekül im zeitlichen Mittel etwa alle 10 s auf ein Chlormolekül und reagiert nach Abschätzung der Lebensdauern innerhalb von 0.1 s zu einem  $[\text{Al}_{n-2}]^-$ -Cluster. Ein stoßinduzierter Zerfall von  $[\text{Al}_{13}]^-$  kann ausgeschlossen werden, da entsprechende Experimente mit Argon als Stoßgas (in Abwesenheit von Chlor) keine der oben beschriebenen Fragmentierungen nach sich ziehen.<sup>[13]</sup>

Insgesamt ergibt sich für den Abbau von  $[\text{Al}_{13}]^-$  zu  $[\text{Al}_{11}]^-$  durch Reaktion mit Chlor eine Standardreaktionsenthalpie von  $-52 \text{ kJ mol}^{-1}$ . Die entsprechenden Reaktionen der  $[\text{Al}_{11}]^-$ - und  $[\text{Al}_9]^-$ -Cluster verlaufen prinzipiell analog, sind aber mit

–192 und –279 kJ mol<sup>–1</sup> deutlich exothermer. Sämtliche Energiebilanzen sind in Abbildung 2 zusammengefasst.

Außer den bisher erwähnten Reaktionsprodukten beobachtet man im Experiment von Beginn an das Auftreten von Cl<sup>–</sup>. Besonders bei langen Reaktionszeiten (mehr als 60 s bei einem Chlordruck von 10<sup>–8</sup> mbar) detektiert man Cl<sup>–</sup> als alleiniges Produkt. Bestimmt man die Intensitäten der Signale von [Al<sub>13</sub>]<sup>–</sup>, [Al<sub>11</sub>]<sup>–</sup>, [Al<sub>9</sub>]<sup>–</sup>, [Al<sub>7</sub>]<sup>–</sup> und Cl<sup>–</sup> (und damit die Konzentrationen aller Reaktionsteilnehmer) zu unterschiedlichen Zeitpunkten, so lassen sich Reaktionsgeschwindigkeiten für die Teilschritte in Gleichung (1) angeben. Die genaue Quantifizierung des Abbaus von [Al<sub>13</sub>]<sup>–</sup> einschließlich der Folge- und Nebenreaktionen erweist sich als sehr komplex und soll deshalb in einer gesonderten Publikation beschrieben werden.<sup>[14]</sup> Wir wollen uns hier auf eine qualitative Beschreibung beschränken: Im Wesentlichen reagieren [Al<sub>n</sub>]<sup>–</sup>-Cluster mit Chlor unter zweimaliger Abspaltung von AlCl zu [Al<sub>n–2</sub>]<sup>–</sup>, also zu einem um zwei Aluminiumatome ärmeren Cluster. In einem konkurrierenden Reaktionspfad werden die [Al<sub>n</sub>]<sup>–</sup>-Cluster entladen (d.h. oxidiert), und es wird Cl<sup>–</sup> gebildet. Zum einen gibt es also die Reaktionsfolge, bei der die [Al<sub>n</sub>]<sup>–</sup>-Cluster zu immer kleineren Einheiten abgebaut werden, und zum anderen finden parallel dazu in unterschiedlichem Ausmaß Entladungsreaktionen der [Al<sub>n</sub>]<sup>–</sup>-Cluster wegen ihrer unterschiedlichen Elektronenaffinitäten unter Bildung von Cl<sup>–</sup> statt.<sup>[7]</sup>

Der hier vorgestellte Ablauf für die Reaktionen von [Al<sub>n</sub>]<sup>–</sup>-Clustern mit Chlor unter Abspaltung von AlCl als Hauptprodukt ist ein plausibles Modell für die entsprechende Reaktion von Al-Volumenmetall mit Chlor. Diese Schlussfolgerung ist in Einklang mit anderen Experimenten: Sowohl bei der Chlorierung von Aluminium in Matrixisoliationsversuchen als auch bei Versuchen im Synthesemaßstab entsteht bei niedrigen Chlordrücken ausschließlich AlCl.<sup>[15]</sup> Die hier aus massenspektrometrischen Untersuchungen an [Al<sub>n</sub>]<sup>–</sup>-Clustern abgeleiteten Reaktionspfade liefern damit ein plausibles Modell für Primärschritte bei der Oxidation von festem Aluminium, wie im Folgenden anhand eines Gedankenexperiments mit topologischen und thermodynamischen Argumenten erläutert werden soll.

Da die Topologie des [Al<sub>13</sub>]<sup>–</sup>-Clusters mit einem zwölfach koordinierten zentralen Aluminiumatom ähnlich derjenigen in der dichtesten Packung der Aluminiumatome im Volumenmetall ist, verhält sich dieser Cluster auch in energetischer Hinsicht (nicht unerwartet) ähnlich wie festes Aluminium: Entfernt man aus der dichtesten Kugelpackung von festem Aluminium zwei Al-Atome [Gl. (3a)], so erfordert

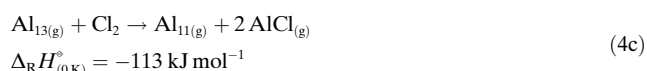
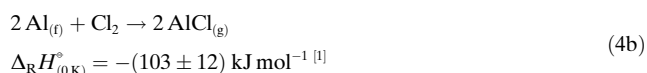
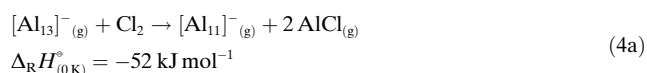


dies 654 kJ mol<sup>–1</sup>, d.h. die zweifache Sublimationsenthalpie. Nach Dichtefunktionalrechnungen erfordern die analogen Reaktionen der anionischen und neutralen Al<sub>13</sub>-Cluster [Gl. (3b) und (3c)] 698 bzw. 638 kJ mol<sup>–1</sup>. Obwohl der Un-



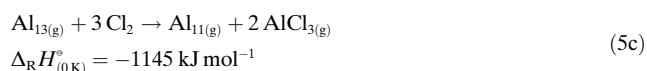
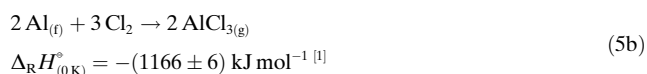
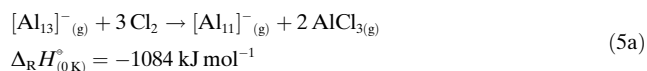
terschied dieser Enthalpiewerte (60 kJ mol<sup>–1</sup>) im Hinblick auf die üblichen Fehlergrenzen bei Dichtefunktionalrechnungen (ca. 10 %) nicht überrascht, wird aus dem signifikant größeren Enthalpiewert für die Fragmentierung des [Al<sub>13</sub>]<sup>–</sup>-Clusters auch dessen besondere Stabilität deutlich.

Diese Ähnlichkeiten zwischen dem Volumenmetall und den Al<sub>13</sub>-Clustern bei der Entfernung von jeweils zwei Al-Atomen [Gl. (3 a–c)] spiegeln sich konsequenterweise auch in den entsprechenden Chlorierungsreaktionen [Gl. (4 a–c)]

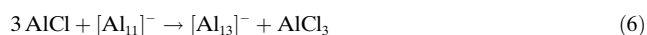


wider. Sowohl der neutrale als auch der hier untersuchte anionische [Al<sub>13</sub>]<sup>–</sup>-Cluster können somit als geeignete molekulare Modellverbindungen für die Untersuchung von Primärreaktionen auf der Oberfläche von festem Aluminium angesehen werden.

Wegen des großen Chlorüberschusses wird das in den beschriebenen Experimenten gebildete AlCl sofort stark exotherm zu AlCl<sub>3</sub> als Endprodukt der Chlorierung weiterreagieren (AlCl<sub>(g)</sub> + Cl<sub>2</sub> → AlCl<sub>3(g)</sub>, Δ<sub>R</sub>H<sup>°</sup> = –534 kJ mol<sup>–1</sup><sup>[1]</sup>). Somit liegt es nahe, dass auch die Chlorierung des Aluminiummetalls primär über die Addition von Chlor und Abspaltung von AlCl verläuft und dass erst anschließend das AlCl zu AlCl<sub>3</sub> unter Freisetzung einer etwa zehnfach größeren Reaktionswärme (–534 kJ mol<sup>–1</sup>) weiterreagiert. Folglich zeigen auch die Gesamtreaktionen [Gl. (5 a–c)] mit AlCl<sub>3</sub> als Endprodukt den Modellcharakter des Al<sub>13</sub>-Clusters für das Volumenmetall auf molekularer Ebene.



Neben der Abbaureaktion des [Al<sub>13</sub>]<sup>–</sup>-Clusters zu [Al<sub>11</sub>]<sup>–</sup> und zwei AlCl dürften auch die umgekehrten Schritte [Bruttoreaktion Gl. (6)] z.B. für das Verständnis der Bildung



metalloider Cluster im Synthesemaßstab<sup>[15]</sup> von Bedeutung sein. So kann Gleichung (6) als vereinfachtes Modell für einen Teilschritt bei der Disproportionierung von z.B. AlCl-

Lösungen ( $3\text{AlCl} \rightarrow 2\text{Al} + \text{AlCl}_3$ ) angesehen werden, bei denen sich als Intermediate metalloide  $\text{Al}_n(\text{AIR})_m$ -Cluster und schließlich metallisches Aluminium bilden. Diese Betrachtung (im Sinne einer Retrosynthese, also einer Umkehr der in Abbildung 2 beschriebenen Reaktionsfolge) ist plausibel, denn im Unterschied zu den hier vorgestellten massenspektrometrischen Gasphasenexperimenten ist die  $\text{AlCl}$ -Konzentration in den von uns präparativ hergestellten  $\text{AlCl}$ -Lösungen hoch<sup>[15]</sup> – das heißt, hier können tatsächlich Teilschritte analog zu Gleichung (6) ablaufen, da diese Reaktion mit ca.  $-467\text{ kJ mol}^{-1}$  exotherm ist.

## Experimentelles

Die hier vorgestellten Experimente wurden mithilfe eines ULTIMA-FT-ICR-Massenspektrometers (Ionspec) durchgeführt, das über eine MALDI-Quelle (Ionspec, versehen mit einem Stickstofflaser, Spectra Physics,  $\lambda = 337.1\text{ nm}$ ) verfügt und mit einem 7.0-T-Magneten ausgestattet ist. Ausgewählte Ionen wurden isoliert (SWIFT) und mit Argon als Stoßgas abgekühlt.<sup>[5]</sup> Für die Reaktion wurde Chlor mithilfe eines Leckventils in die Messzelle eingelassen. Dadurch wurde der Druck von typischerweise  $10^{-10}$  auf  $10^{-8}$  mbar erhöht. Die Reaktionszeit wurde zwischen 2 und 70 s variiert.

Die Dichtefunktionalrechnungen wurden mit TURBOMOLE<sup>[16]</sup> unter Verwendung des Becke-Perdew-86-Funktional (BP 86)<sup>[17,18]</sup> durchgeführt. Coulomb-Wechselwirkungen wurden innerhalb der „resolution of the identity“ (RI)-Näherung<sup>[19,20]</sup> berücksichtigt. Das Raster für die numerische Integration der Austausch- und Korrelationsterme war von mittlerer Feinheit ( $m3^{[20]}$ ), die Basis war vom „split valence plus polarization“ (SVP)-Typ.<sup>[21]</sup> Um zu überprüfen, ob die gewählten Rechenverfahren den hier gestellten Fragestellungen genügen, wurde folgende Reaktion verglichen:  $\text{AlCl}_{(\text{g})} + \text{Cl}_2 \rightarrow \text{AlCl}_{3(\text{g})}$ . Die berechnete Reaktionsenthalpie wurde zu  $\Delta_R H^\circ_{(\text{ber.})} = -516\text{ kJ mol}^{-1}$  bestimmt. Die experimentell bestimmte Reaktionsenthalpie liegt bei  $\Delta_R H^\circ_{(\text{exp.})} = -534 \pm 9\text{ kJ mol}^{-1}$ . Diese Methoden wurden bereits in einer Dichtefunktionalstudie zu Aluminiumclustern verwendet.<sup>[22]</sup> Die Abschätzung der Lebensdauern der Zwischenstufen  $[\text{Al}_{13}\text{Cl}_2]^{+*}$  und  $[\text{Al}_{12}\text{Cl}]^{+*}$  erfolgte nach der Phasenraumtheorie (PST).<sup>[8]</sup>

Eingegangen am 19. August 2005

Online veröffentlicht am 30. Januar 2006

**Stichwörter:** Aluminium · Chlor · Clusterverbindungen · Dichtefunktionalrechnungen · Massenspektrometrie

- [1] „NIST-JANAF Thermochemical Tables, 4th ed.“: M. W. Chase, *J. Phys. Chem. Ref. Data Monogr.* **1998**, 9.
- [2] D. E. Bergeron, A. W. Castleman, Jr., T. Morisato, S. N. Khanna, *J. Chem. Phys.* **2004**, 121, 10456.
- [3] D. E. Bergeron, A. W. Castleman, Jr., T. Morisato, S. N. Khanna, *Science* **2004**, 304, 84.
- [4] W. D. Knight, K. Clemenger, W. A. De Heer, W. A. Saunders, M. Y. Chou, M. L. Cohen, *Phys. Rev. Lett.* **1984**, 52, 2141.
- [5] X. G. Gong, D. Y. Sun, X.-Q. Wang, *Phys. Rev. B* **2000**, 62, 15413.
- [6] A. G. Marshall, T. C. L. Wang, T. L. Ricca, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, 107, 7893.
- [7] Sämtliche Energiebilanzen, Strukturparameter der Ausgangsverbindungen und der Zwischenprodukte sowie die wichtigsten Elektronenaffinitäten sind in den Hintergrundinformationen zu finden.
- [8] T. Baer, W. Hase, *Unimolecular Reaction Dynamics*, Oxford University Press, New York, **1996**.
- [9] L. R. Anders, J. L. Beauchamp, R. C. Dunbar, J. D. Baldeschwieler, *J. Chem. Phys.* **1966**, 45, 1062.
- [10] M. B. Comisarow, V. Grassi, G. Parisod, *Chem. Phys. Lett.* **1978**, 57, 413–416.
- [11] P. M. Langevin, *Ann. Chim. Phys.* **1905**, 5, 245.
- [12] J. I. Steinfeld, J. S. Francisco, W. L. Hase, *Chemical Kinetics and Dynamics*, Prentice Hall, Englewood Cliffs, **1989**.
- [13] Erzwingt man eine stoßinduzierte Fragmentierung durch zusätzliche RF-Anregung („sustained off-resonance irradiation collision-activated dissociation“ (SORI-CAD)-Experimente), so ergibt sich ein gänzlich anderes Fragmentierungsmuster.
- [14] M. Olzmann, R. Burgert, H. Schnöckel, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [15] C. Dohmeier, D. Loos, H. Schnöckel, *Angew. Chem.* **1996**, 108, 141; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, 35, 129; A. Schnepf, H. Schnöckel, *Angew. Chem.* **2002**, 114, 3682; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, 41, 3533; H. Schnöckel, *Dalton Trans.* **2005**, 3131.
- [16] O. Treutler, R. Ahlrichs, *J. Chem. Phys.* **1995**, 102, 346.
- [17] A. D. Becke, *Phys. Rev. A* **1988**, 38, 3098.
- [18] J. P. Perdew, *Phys. Rev. B* **1986**, 34, 8822.
- [19] K. Eichkorn, O. Treutler, H. Oehm, M. Haeser, R. Ahlrichs, *Chem. Phys. Lett.* **1995**, 240, 283.
- [20] K. Eichkorn, F. Weigend, O. Treutler, R. Ahlrichs, *Theor. Chem. Acc.* **1997**, 97, 119.
- [21] A. Schaefer, H. Horn, R. Ahlrichs, *J. Chem. Phys.* **1992**, 97, 2571.
- [22] R. Ahlrichs, S. D. Elliott, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **1999**, 1, 13.