

Das blaue Xe_4^+ -Ion. Experimenteller Nachweis und theoretische Identifizierung**

Stefan Seidel, Konrad Seppelt,* Christoph van Wüllen* und Xiao Ying Sun

Xenon-Kationen können als die einfachsten Verbindungen dieses Edelgases gelten. Das Auftreten des kurzlebigen Xe^+ -Ions bei der Reaktion von Xe mit PtF_6 läutete den Beginn der Edelgaschemie ein.^[1] Später wurde Xe_2^+ synthetisiert, das mittlerweile vollständig, einschließlich einer Einkristallstrukturanalyse von $\text{Xe}_2^+\text{Sb}_4\text{F}_{21}^-$, charakterisiert wurde.^[2] Die auffallendste Eigenschaft dieses Kations ist seine intensive grüne Farbe, die auf eine Absorption im Roten (705–715 nm) zurückzuführen ist.

In Molekularstrahlexperimenten konnte massenspektrometrisch eine große Zahl an Xe_n^+ -Ionen mit $n \leq 30$ nachgewiesen werden.^[3] Die Struktur dieser kationischen Cluster wurde wiederholt durch Rechnungen vorhergesagt.^[3,4] Ihr zugrunde liegendes Bauprinzip ist die Ladungsverteilung auf einem drei- oder vieratomigen Kern, der durch kovalente Bindungen zusammengehalten wird, während die übrigen Xenonatomte an diesen positiv geladenen Kern durch Induktionskräfte gebunden sind.^[3]

Wir haben nun beobachtet, dass das grüne Xe_2^+ -Ion in einer Lösung von reinem SbF_5 im Überschuss in eine dunkelblaue Verbindung übergeht, wenn die Lösung unter einem Xenondruck von 30–50 bar steht. Bei Raumtemperatur liegt unter diesen Bedingungen eine homogene Lösung von SbF_5 und flüssigem Xenon vor. Der Farbwechsel von Grün nach Blau ist reversibel, wenn der Xenondruck reduziert wird, am einfachsten durch Kühlung der Probe. Gegenwärtig scheint es ausgeschlossen zu sein, Einkristalle aus der hochviskosen SbF_5 -Lösung zu züchten.

Bereits durch Abkühlen verschwindet die blaue Verbindung, da der autogene Xenondruck vermindert wird. SbF_5 ist für diese Reaktion wegen seines extremen Lewis-Säure-Charakters, der die Bildung stärker basischer Anionen wie SbF_6^- verhindert, wohl essenziell; es wurde bislang kein anderes Lösungsmittel gefunden. Demzufolge basiert die Charakterisierung der blauen Verbindung allein auf spektroskopischen Daten, gestützt durch Rechnungen.

Das Absorptionsspektrum des blauen Materials ist in Abbildung 1 wiedergegeben. Es werden drei Banden bei

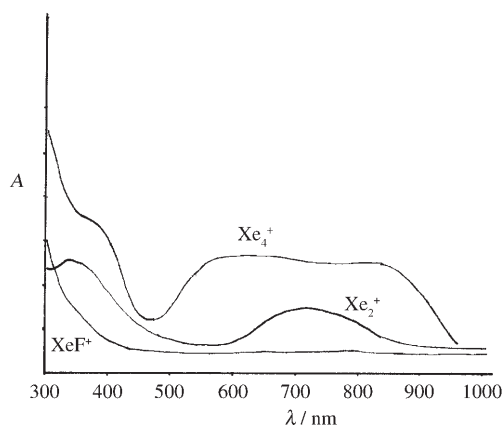


Abbildung 1. Absorptionsspektren von XeF^+ , Xe_2^+ und Xe_4^+ .

$\lambda = 370$, 620 (breit) und 800 nm beobachtet, sodass nur die blaue Region durchlässig bleibt. In Abbildung 1 ist auch die schmalere, unterschiedliche Absorption des grünen Xe_2^+ -Ions gezeigt. Das Raman-Spektrum der blauen Verbindung zeigt eine sehr starke Bande bei 110 cm^{-1} (Abbildung 2) neben den zu erwartenden Banden der Sb-F-Schwingungen um 250 und 700 cm^{-1} .^[5] Obwohl diese Bande sehr nahe an der Valenzschwingung des Xe_2^+ -Ions bei 123 cm^{-1} liegt, können diese beiden Raman-Banden klar unterschieden werden. Im IR-Spektrum lässt sich keine Absorptionsbande im Bereich zwischen 60 und 180 cm^{-1} feststellen, trotz einer Schichtdicke von 1 mm und einer hohen Konzentration der blauen Ver-

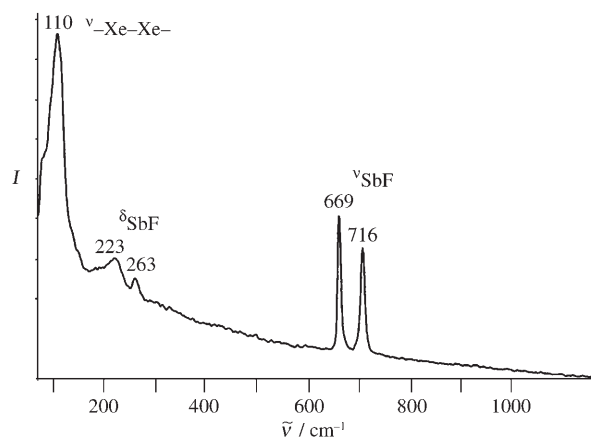


Abbildung 2. Raman-Spektrum von Xe_4^+ in SbF_5/Xe -Lösung. Die Bande bei 223 cm^{-1} erhält möglicherweise einen Anteil vom ersten Oberton der 110-cm^{-1} -Bande, zusätzlich zu δ_{SbF} von SbF_5 .

[*] Dr. S. Seidel, Prof. Dr. K. Seppelt
Institut für Chemie und Biochemie
Freie Universität Berlin
Fabeckstraße 34–36, 14195 Berlin (Deutschland)
Fax: (+49) 30-8385-3310
E-Mail: seppelt@chemie.fu-berlin.de
Prof. Dr. C. van Wüllen, X. Y. Sun
Technische Universität Berlin
Straße des 17. Juni 135, 10623 Berlin (Deutschland)
Fax: (+49) 30-3142-3727
E-Mail: christoph.vanwuellen@tu-berlin.de

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.

bindung. Erwartungsgemäß wird bei Raumtemperatur kein EPR-Signal gefunden, genauso wie im Fall des Xe_2^+ -Ions, das nur bei $T \leq 5$ K EPR-aktiv ist. Im ^{129}Xe -NMR-Spektrum wird nur das Signal von elementarem Xenon beobachtet.

Folgende Kationen werden als Urheber der blauen Farbe in Betracht gezogen: Xe_3^{2+} , Xe_3^+ und Xe_4^+ . Wir haben Ab-initio-Rechnungen mit großen Basissätzen unter Berücksichtigung der Spin-Bahn-Kopplung durchgeführt (siehe *Methoden*). Berechnete Strukturen sind in Tabelle 1 zusammengefasst, Reaktions- und Ionisationsenergien in Tabelle 2

Tabelle 1: Berechnete Gleichgewichtsabstände (R_e), harmonische Frequenzen der symmetrischen (ω_e^s) und antisymmetrischen Schwingungen (ω_e^{as}) linearer $D_{\infty h}$ -Strukturen von Xe_2^+ , Xe_3^+ , Xe_3^{2+} und Xe_4^+ .

	R_e [pm]		ω_e^s [cm^{-1}]		ω_e^{as} [cm^{-1}]	
Xe_2^+	(310.7) ^[a]	309.8 ^[b]	(127.9) ^[a]	126.0 ^[b]	–	–
Xe_3^+	(327.2)	326.3	(76.4)	73.2	(72.0) ^[a]	72.6 ^[b]
Xe_3^{2+}	(292.4)	295.1	(102.9)	90.2	(179.2)	171.2
Xe_4^+	(320.4)	319.0	(101.9)	110.9	(41.5)	n.b. ^[c]
	(366.8)	352.9	(31.1)	43.0		

[a] Skalar-relativistische MP2-Rechnung, VTZ-Basissatz. [b] CCSD(T)-Rechnung, VQZ-Basissatz, Spin-Bahn-Effekt aus MRCI-Rechnungen. [c] Nicht berechnet.

Tabelle 2: Reaktions- und Ionisierungsenergien (ΔE [eV]).^[a]

			$\Delta E_{\text{ber.}}$	$\Delta E_{\text{exp.}}$
Xe	$\rightarrow \text{Xe}^+$		12.17	12.13 ^[b]
$\text{Xe}^+ + \text{Xe}$	$\rightarrow \text{Xe}_2^+$		–0.99	–1.03 ^[c]
$\text{Xe}_2^+ + \text{Xe}$	$\rightarrow \text{Xe}_3^+$		–0.32	–0.27 ^[d]
Xe_3^+	$\rightarrow \text{Xe}_3^{2+}$		14.94	
Xe_3^{2+}	$\rightarrow \text{Xe}_2^{2+} + \text{Xe}^+$		–2.45	
$\text{Xe}_3^{2+} + \text{Xe}$	$\rightarrow 2 \text{Xe}_2^+$		–3.47	
$\text{Xe}_3^+ + \text{Xe}$	$\rightarrow \text{Xe}_4^+ (D_{\infty h})$		–0.16	

[a] CCSD(T)-Resultate ergänzt durch Spin-Bahn-Effekte von MRCI-Rechnungen, ohne Nullpunktschwingungskorrektur. Diese wird gemäß MP2-Ergebnissen zu ca. 0.01 eV abgeschätzt. Die CCSD(T)-Ergebnisse wurden zur Basissatzgrenze extrapoliert und enthalten BSSE-Korrekturen. Experimentelle Befunde, soweit bekannt, zum Vergleich. [b] Lit. [7], [c] Lit. [8], [d] Lit. [9]

Tabelle 3: Berechnete vertikale UV/Vis-Anregungen, Wellenlängen (λ [nm]), Übergangsmomente ($||\vec{\mu}||$) in atomaren Einheiten, und (dimensionslose) Oszillatorstärke (f).^[a]

		λ	$ \vec{\mu} $	f
Xe_2^+	$I(\frac{1}{2})_u \rightarrow I(\frac{1}{2})_g$	665	(715) ^[b]	1.21
	$I(\frac{1}{2})_u \rightarrow II(\frac{1}{2})_g$	327	(335) ^[b]	2.17
Xe_3^+	$I(\frac{1}{2})_u \rightarrow I(\frac{1}{2})_g$	611	(709) ^[c]	3.58
	$I(\frac{1}{2})_u \rightarrow II(\frac{1}{2})_g$	387	(397) ^[c]	1.64
Xe_4^+	$I(\frac{1}{2})_u \rightarrow I(\frac{1}{2})_g$	719	(800) ^[d]	4.55
	$I(\frac{1}{2})_u \rightarrow II(\frac{1}{2})_g$	559	(620) ^[d]	0.19
	$I(\frac{1}{2})_u \rightarrow III(\frac{1}{2})_g$	387	(380) ^[d]	1.17
	$I(\frac{1}{2})_u \rightarrow IV(\frac{1}{2})_g$	282		0.49
				0.025

[a] Experimentelle Werte in Klammern. MRCI + Spin-Bahn-Cl, V5Z-Basissatz, nur Valenzelektronen korreliert. [b] Lit. [2]. [c] Lit. [3]. [d] Diese Arbeit.

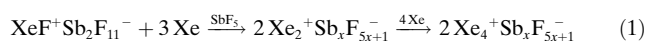
und UV/Vis-Absorptionen in Tabelle 3. Die Rechnungen reproduzieren die experimentellen Daten des Xe_2^+ -Ions sehr gut: $R_e = 309.8$ pm (exp. 308.7(1) pm), $\omega_e = 126$ cm^{-1} (exp. 123 cm^{-1}).^[2]

Das Xe_3^{2+} -Ion ist das aus chemischer Sicht interessanteste Ion der drei infrage kommenden, weil es isoelektronisch zum I_3^- -Ion ist. Sein Auftreten kann aber aus drei Gründen ausgeschlossen werden: Die berechneten Schwingungsspektren sind nicht in Einklang mit dem Experiment; des Weiteren sollte es in Gegenwart von überschüssigem Xenon in Xe_2^+ zerfallen (siehe dazu die Energierechnungen in Tabelle 2). Schließlich würde die Bildung von Xe_3^{2+} ein starkes Oxidationsmittel voraussetzen, und das einzig denkbar wäre XeF^+ von der ursprünglichen Synthese des Xe_2^+ -Ions. XeF^+ ist jedoch nicht vorhanden, wie das Fehlen der sehr starken und charakteristischen Raman-Bande um 600–620 cm^{-1} unter allen Xenondrücken zeigt.

Das Xe_3^+ -Ion ist aus theoretischer Sicht ein problematischer Fall. MRCI-Rechnungen (Multireferenz-Konfigurationswechselwirkung) unter Berücksichtigung der Spin-Bahn-Kopplung ergeben eine eindeutige Präferenz der linearen Struktur gegenüber einer Dreiecksstruktur (C_{2v}),^[4] aber die lineare Struktur ($D_{\infty h}$) kann leicht zu einer linearen asymmetrischen ($C_{\infty v}$) verzerrt werden. Hartree-Fock-Rechnungen ergaben tatsächlich eine $C_{\infty v}$ -Struktur, unter Berücksichtigung der Elektronenkorrelation ist allerdings immer die höher symmetrische $D_{\infty h}$ -Struktur als globales Minimum begünstigt, in Übereinstimmung mit früheren Rechnungen.^[4] Die vorhergesagte symmetrische Streckerschwingung für $D_{\infty h}$ ist jedoch nicht in Einklang mit dem gemessenen Raman-Spektrum (siehe Tabelle 1), und die erwartete antisymmetrische Streckerschwingung wird im IR-Spektrum nicht gefunden. Es ist demnach unwahrscheinlich, dass Xe_3^+ -Einheiten unter diesen experimentellen Bedingungen vorliegen.

Semiempirische Rechnungen^[4d] ergaben für das Xe_4^+ -Ion zwei energetisch tief liegende Isomere: eine symmetrisch lineare Struktur ($D_{\infty h}$), die als ein Xe_2^+ -Zentrum mit zwei schwächer (end-on) gebundenen Xenonatom beschrieben werden kann, sowie eine T-förmige Struktur, die aus einem schwach gestörten linearen Xe_3^+ -Ion mit einem zusätzlichen neutralen Xenonatom besteht, das lose seitlich an das zentrale Xenonatom sowie an eines der endständigen Xenonatom gebunden ist. Unsere skalar-relativistischen MP2-Rechnungen (Møller-Plesset-Störungstheorie zweiter Ordnung) ergaben für beide Strukturen fast dieselbe Energie. Das T-förmige Xe_4^+ -Ion (in dem sich das neutrale Xenonatom in Abständen von 430 und 448 pm von zwei Xenonatom des trimeren Kerns befindet) hat allerdings Schwingungsspektren, die dem des Xe_3^+ -Ions sehr ähnlich sind, weshalb diese Struktur aus denselben Gründen wie beim Xe_3^+ -Ion ausgeschlossen werden kann. Daher konzentrierten wir uns auf lineares ($D_{\infty h}$ -symmetrisches) Xe_4^+ , dessen Bindungslängen (320 und 357 pm) darauf schließen lassen, dass die Xenonatom kovalent miteinander verbunden sind, statt nur durch Induktionskräfte. Die berechneten Schwingungswellenzahlen passen sehr gut zum Raman-Spektrum (110.9 gegenüber 110 cm^{-1} für die symmetrische Valenzschwingung der zentralen Xe_2^{2+} -Einheit), alle anderen Wellenzahlen werden unterhalb unserer Messgrenze von 60 cm^{-1} der Raman- und IR-

spektroskopischen Messungen vorhergesagt. Damit ergibt sich die Reaktionsgleichung (1).



Berechnete optische Anregungen im UV/Vis-Bereich finden sich in Tabelle 3. Der Vergleich mit den bekannten Spektren von Xe_2^+ und Xe_3^+ ergibt eine mäßige bis gute Übereinstimmung, allerdings mit der Tendenz, die Anregungsenergie für den Übergang mit der größten Wellenlänge zu überschätzen. Man beachte aber, dass die Diskrepanz zwischen den beiden Werten 665 und 715 nm bedeutet, dass der angeregte Zustand nur um 0.13 eV energetisch zu hoch berechnet wurde. Die Frage ist, ob man Rechnungen in der Gasphase mit Messungen in der kondensierten Phase vergleichen darf. Ein solcher Vergleich ist hier allerdings gerechtfertigt, weil die UV-Übergänge für Xe_2^+ in kondensierter Phase^[2c] und in Gasphase^[6] dieselben Wellenlängen (335 und 340 nm) haben. Für Xe_4^+ ergeben die Rechnungen drei Banden im sichtbaren Bereich sowie eine UV-Bande. Es kann eine beträchtliche Bandenverbreiterung erwartet werden, weil die Übergangsenergie stark von der Länge der äußeren Xe-Xe-Bindung abhängt, die sehr weich ist. Zwei der Übergänge (bei 559 und 282 nm) sind wesentlich schwächer als die anderen, was im Experiment nicht beobachtet wird. Weitere Rechnungen zeigen aber, dass bei Streckung der schwachen und langen Xe-Xe-Bindungen diese beiden Übergänge zu lokalen Anregungen des Xe_2^+ -Kerns werden, während die anderen beiden Übergänge (bei etwa 718 und 427 nm) zu einer um die Spin-Bahn-Aufspaltung im Xe^+ -Ion aufgespaltenen Charge-Transfer-Bande werden. Gleichzeitig wächst hierbei die Intensität der lokalen Übergänge, während die der Charge-Transfer-Banden mit der Überlappung der neutralen Xenonatom mit dem Xe_2^+ -Kern verschwindet.

Wir können damit zeigen, dass höchstwahrscheinlich das Xe_4^+ -Ion mit $D_{\infty h}$ -Struktur die Ursache für die blaue Farbe ist, können aber nicht ausschließen, dass Aggregate mit höherem Xenongehalt gebildet werden: $\text{Xe}_4^+ \cdot \text{Xe}_n$, wobei die zusätzlichen Xenonatom sehr lose gebunden sind. Solche großen kationischen Cluster werden im Molekularstrahl-experiment gebildet. Kalus et al. haben berechnet, dass 12–18 zusätzliche Xenonatom benötigt werden, um einen linear symmetrischen Xe_4^+ -Kern zu stabilisieren, wobei die äußeren Xenonatom etwa 440 pm vom Kern entfernt sind.^[4d-f] UV/Vis-Spektren dieser Cluster im Molekularstrahl-experiment zeigen in der Tat eine Verschiebung zu größeren Wellenzahlen mit wachsender Clustergröße. Interessanterweise können höhere Xe_n^+ -Aggregate durch Bestrahlung zerstört werden, wobei ein Xe_4^+ -Fragment übrig bleibt, dem eine lineare Struktur zugeschrieben wird.^[3] Abbildung 3 zeigt die Struktur des Xe_4^+ -Ions nach unseren Rechnungen.

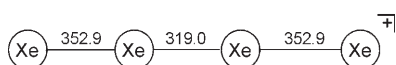


Abbildung 3. Struktur des Xe_4^+ -Ions ($D_{\infty h}$) nach unseren Rechnungen (Bindungslängen in pm).

Experimentelles

Gelbes $\text{XeF}^+\text{Sb}_2\text{F}_{11}^-$ entsteht beim Auflösen von XeF_2 im dreifachen Überschuss von SbF_5 , vorzugsweise im PFA-Röhrchen [Poly(perfluorvinylether-co-tetrafluorethen)] mit anschließendem Trocknen im Vakuum.^[10] Zur Herstellung der $\text{Xe}_4^+\text{Sb}_x\text{F}_{5x+1}^-$ -Proben wird $\text{XeF}^+\text{Sb}_2\text{F}_{11}^-$ im fünffachen Überschuss von SbF_5 aufgelöst und anschließend soviel Xenon zur Lösung kondensiert, dass sich das Gesamtvolumen etwa verdoppelt. Für jede Messung (Raman, IR, UV/Vis, EPR, ^{129}Xe -NMR) wird eine gesonderte Probe hergestellt, meistens eine abgeschmolzene dickwandige Glaskapillare mit einem Innendurchmesser von 1–2 mm. Die IR-spektroskopische Messung erfolgt in einer Edelmetallküvette mit 1 mm dicken Fenstern aus PFA oder vorfluoriertem Polyethylen.

SbF_5 löst sich gut in flüssigem Xenon, wobei der Siedepunkt von Xenon auf über Raumtemperatur steigt, deutlich oberhalb der kritischen Temperatur von 16.6 °C. Der Xenondruck dürfte in der Nähe des kritischen Drucks von 54.2 bar liegen. Wenn nur wenig Xenon eingesetzt wird, z. B. 1–3 bar, bleibt die Lösung grün (Xe_2^+).^[2] Für die physikalischen Messungen werden Standardgeräte verwendet.

Methoden: Für die quantenchemischen Rechnungen wurde ein effektives Rumpfpotential (ECP) verwendet, das die inneren 1s- bis 3d-Elektronen von Xenon ersetzt.^[11] Wir verwenden polarisierte korrelationskonsistente Basissätze von Triple- bis Quintuple-zeta-Qualität (cc-pVxZ-PP mit $x = \text{T, Q, 5}^{[11]}$), hier als VTZ, VQZ, und V5Z bezeichnet. Bei der Behandlung der Elektronenkorrelation (MP2-, Coupled-Cluster- [CCSD(T)] und MRCI-Methoden) wurden entweder nur die Valenzelektronen (Xe-5s5p-Atomorbitale) oder zusätzlich die Subvalenz-Elektronen (der nächstinneren Schale, Xe-4d) korreliert. Die Basissätze sind für die Behandlung der Rumpfkorrelation nicht gut geeignet, sodass sich eine geringfügige Überschätzung der Bindungsenergien ergibt. MP2 und CCSD(T) basieren auf einer Spin-restricted-Hartree-Fock-Rechnung, während intern kontrahierte MRCI-Rechnungen^[12] CASSCF-Orbitale (complete active space self-consistent field) verwenden, die für ein gewichtetes Mittel mehrerer Zustände optimiert sind. Der aktive Raum schließt den vollen Valenzraum (Xe-5s/5p) ein.

Für Energieminimierungen und Frequenzberechnungen wurde ein großes Gewicht (80 %) für den $2\sum_u^+$ -Grundzustand gewählt, für den tiefsten $2\prod_u^-$ -Zustand dann 20 %. Dies verbessert normalerweise die Beschreibung schwach besetzter aktiver Orbitale. In den vorliegenden Rechnungen sind alle Valenzorbitale stark besetzt, sodass die Wahl der Gewichtung die berechneten Spin-Bahn-Effekte nur geringfügig beeinflusst. Um die optischen Anregungen zu berechnen, wurden alle Valenzzustände in den CASSCF-Rechnungen mit gleichem Gewicht versehen. Für die Berechnung von Spin-Bahn-Effekten kam eine Spin-Bahn-CI zur Anwendung.^[13] Für die Energieminimierungen der Monokationen (Xe_2^+ , Xe_3^+ , Xe_4^+) wurden die Valenzzustände ungerader Symmetrie berücksichtigt, für Xe_3^{2+} der $1\sum_g^+$ -Grundzustand sowie der nächste $1\sum_g^+$ -Zustand und die beiden niedrigsten $3\prod_g^-$ -Zustände. Bei der Berechnung der optischen Anregungen kamen alle Valenzzustände in der Spin-Bahn-CI zum Zuge. CCSD(T)-, CASSCF-, MRCI- und Spin-Bahn-CI-Rechnungen wurden mit Molpro^[14] durchgeführt, (Spin-unrestricted-)MP2-Resultate wurden mit Gaussian (G03)^[15] erhalten (VTZ-Basis). Die Minimumstrukturen wurden durch eine Schwingungsanalyse (mit analytischen zweiten Ableitungen) charakterisiert. Da Elektronenkorrelationen jenseits MP2 und Spin-Bahn-Kopplung einen entgegengesetzten Einfluss auf Bindungslängen und Schwingungsfrequenzen haben, können diese Rechnungen als erste Näherung gelten. Weitergehende Rechnungen werden für die $D_{\infty h}$ -Strukturen angestellt. Zu den CCSD(T)-Energien mit dem VQZ-Basissatz (Valenz- und Subvalenzelektronen-korreliert) wurden Spin-Bahn-Effekte (ΔSO) addiert, die durch Spin-Bahn-CI-Rechnungen mit MCRI-Wellenfunktionen erhalten wurden (ΔSO ist die Energiedifferenz zwischen dem niedrigsten Eigenwert und dem niedrigsten Diagonalelement der Spin-Bahn-CI-Matrix). In den MRCI-Rechnungen sind nur die Valenzelektronen korreliert, aber wir haben überprüft,

dass dies nur eine marginale Auswirkung auf Δ SO hat. Minimumstruktur und Frequenz der (total-symmetrischen) Raman-Bande wurden für Xe_2^+ mit einer Polynom-Anpassung an ca. 10 Datenpunkte und für Xe_3^+ , Xe_2^{2+} und Xe_4^+ mit einer zweidimensionalen quadratischen Anpassung an 7×7 Datenpunkte angenähert, sodass symmetrische und antisymmetrische Valenzschwingungen für die dreiatomigen Ionen, aber nur die beiden symmetrischen Valenzschwingungen des vieratomigen Ions erhalten werden konnten. Energiedifferenzen (Ionisierungs- und Reaktionsenergien) wurden durch Einzelpunktrechnungen mit der CCSD(T) + Δ SO-Methode erhalten, inklusive einer Extrapolation zum Grenzfall einer vollständigen Basis^[16] (auf der Grundlage der VQZ- und V5Z-Ergebnisse) sowie einer Korrektur^[17] des Basissatzüberlagerungseffekts (BSSE).

Eingegangen am 17. April 2007

Online veröffentlicht am 31. Juli 2007

Stichwörter: Ab-initio-Rechnungen · Kationen · Strukturaufklärung · Xenon

- [1] N. Bartlett, *Proc. Chem. Soc.* **1962**, 218; L. Graham, O. Graudejus, N. K. Jha, N. Bartlett, *Coord. Chem. Rev.* **2000**, 197, 321–334.
- [2] L. Stein, J. R. Norris, A. J. Downs, A. R. Miniham, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1978**, 502–504; L. Stein, W. W. Henderson, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, 102, 2856–2857; D. R. Brown, J. M. Clegg, A. J. Downs, R. C. Fowler, A. R. Miniham, J. R. Norris, L. Stein, *Inorg. Chem.* **1992**, 31, 5041–5052; T. Drews, K. Seppelt, *Angew. Chem.* **1997**, 109, 264–266; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, 36, 273–274.
- [3] H. Haberland, B. von Issendorf, T. Kolar, H. Kornmeier, C. Ludewigt, A. Risch, *Phys. Rev. Lett.* **1991**, 67, 3290–3293; B. von Issendorf, A. Hofmann, H. Haberland, *J. Chem. Phys.* **1999**, 111, 2513–2518; J. A. Gascon, R. W. Hall, C. Ludewigt, H. Haberland, *J. Chem. Phys.* **2002**, 117, 8391–8403.
- [4] a) S. D. Peyerimhoff, *Z. Phys. D* **1990**, 15, 161–169; b) M. Daskalopoulou, H.-K. Böhmer, I. Last, T. F. George, *J. Chem. Phys.* **1990**, 93, 8925–8938; c) N. L. Doltsinis, *Mol. Phys.* **1999**, 97, 847–852; d) R. Kalus, D. Hrivňák, *Chem. Phys.* **2002**, 278, 21–29; e) P. Paška, D. Hrivňák, R. Kalus, *Chem. Phys.* **2003**, 286, 237–248; f) R. Kalus, D. Hrivňák, P. Paška, *Chem. Phys.* **2005**, 311, 287–297.
- [5] J. Gaunt, J. B. Ainscough, *Spectrochim. Acta* **1957**, 10, 57–60.
- [6] A. W. McCown, M. N. Ediger, J. G. Eden, *Phys. Rev. A* **1983**, 28, 3362–3370.
- [7] NIST Atomic Spectra Database, <http://physics.nist.gov/PhysRefData/ASD>.
- [8] P. M. Dehmer, J. L. Dehmer, *J. Chem. Phys.* **1978**, 68, 3462–3470.
- [9] H. Helm, *Phys. Rev. Lett.* **1991**, 67, 3290–3293.
- [10] V. M. McRae, R. D. Peacock, D. R. Russell, *Chem. Commun.* **1969**, 62.
- [11] K. A. Peterson, D. Figgen, E. Goll, H. Stoll, M. Dolg, *J. Chem. Phys.* **2003**, 119, 11113–11123.
- [12] a) H.-J. Werner, P. J. Knowles, *J. Chem. Phys.* **1988**, 89, 5803–5814; b) P. J. Knowles, H.-J. Werner, *Chem. Phys. Lett.* **1988**, 145, 514–522.
- [13] R. Pitzer, N. Winter, *J. Phys. Chem.* **1988**, 92, 3061–3063.
- [14] H.-J. Werner et al., Molpro, Version 2002.6, Ab-initio-Programmpaket, **2002**, siehe <http://www.molpro.net>.
- [15] Gaussian03, Revision B.04, M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, J. A. Montgomery, Jr., T. Vreven, K. N. Kudin, J. C. Burant, J. M. Millam, S. S. Iyengar, J. Tomasi, V. Barone, B. Mennucci, M. Cossi, G. Scalmani, N. Rega, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, M. Klene, X. Li, J. E. Knox, H. P. Hratchian, J. B. Cross, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, P. Y. Ayala, K. Morokuma, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, V. G. Zakrzewski, S. Dapprich, A. D. Daniels, M. C. Strain, O. Farkas, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, Q. Cui, A. G. Baboul, S. Clifford, J. Cioslowski, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, 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, C. Gonzalez, J. A. Pople, Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, **2003**.
- [16] A. Halkier, T. Helgaker, P. Jorgensen, W. Klopper, H. Koch, J. Olsen, A. K. Wilson, *Chem. Phys. Lett.* **1998**, 286, 243–252.
- [17] S. F. Boys, F. Bernardi, *Mol. Phys.* **1970**, 19, 553–566.