

Cyclisches SiS<sub>2</sub> – die Walsh-Regeln in neuem Licht\*\*

Leonie Anna Mück,\* Valerio Lattanzi, Sven Thorwirth, Michael C. McCarthy und Jürgen Gauss

Nach den Walsh-Regeln sind dreiatomige Moleküle mit 16 Valenzelektronen linear.<sup>[1]</sup> Für Moleküle, die aus chemischen Elementen der zweiten Periode bestehen (z.B. CO<sub>2</sub> und N<sub>2</sub>O), ist dies uneingeschränkt gültig.<sup>[2]</sup> Betrachtet man jedoch die entsprechenden Verbindungen mit schweren Elementen, so ist die Situation komplizierter. Zum einen ändert sich beim Übergang von der zweiten zur dritten Periode die Bindungssituation, z.B. werden klassische  $\pi$ -Bindungen nicht mehr ohne Weiteres gebildet, wenn schwere Elemente beteiligt sind.<sup>[3]</sup> Dieser erhebliche Unterschied bezüglich der Bindungssituation zeigt sich beispielsweise am HPSi-Molekül, das eine nichtlineare, überbrückte Struktur hat.<sup>[4]</sup> Zum anderen können Potentialhyperflächen sehr komplex und flach sein, sodass selbst vermeintlich einfache Moleküle wie Si<sub>2</sub>H<sub>2</sub> eine Vielzahl exotischer Strukturen aufweisen.<sup>[5]</sup> Es ist daher nicht überraschend, dass man bei Verbindungen mit schweren Elementen auf Ausnahmen von den Walsh-Regeln trifft. Erwähnt sei die 14-Elektronen-Spezies Si<sub>2</sub>S, die wegen der Labilität der Si-Si- $\pi$ -Bindungen einen Singulett-Ring mit C<sub>2v</sub>-Symmetrie als globales Minimum aufweist.<sup>[6]</sup>

Im Einklang mit den Walsh-Regeln sagen quantenchemische Rechnungen voraus, dass die dreiatomigen Moleküle EE'<sub>2</sub> (E = C, Si, Ge, E' = O, S), die 16 Valenzelektronen aufweisen, eine lineare Struktur als globales Minimum haben. Es existieren jedoch nichtlineare Isomere als lokale Minima (siehe Tabelle 1), wobei diese cyclisch sind, d.h. durch eine Chalkogen-Chalkogen-Bindung stabilisiert werden. Der Energieunterschied zwischen der linearen und der cyclischen Form wird beim Übergang zu schweren Elementen kleiner, sodass die cyclischen Formen der zweifach substituierten Spezies SiS<sub>2</sub> und GeS<sub>2</sub> vielversprechende Kandidaten für experimentelle Untersuchungen sind. Es gibt jedoch bislang für

**Tabelle 1:** Energieunterschied  $\Delta E$  zwischen der cyclischen und der linearen Form von EE'<sub>2</sub> (E = C, Si, Ge, E' = O, S) in kcal mol<sup>-1</sup>, Strukturparameter der cyclischen Spezies (Winkel in °, Bindungslängen in Å).

	CO <sub>2</sub>	CS <sub>2</sub>	SiO <sub>2</sub>	SiS <sub>2</sub>	GeO <sub>2</sub>	GeS <sub>2</sub>
$\Delta E^{[a]}$	143.1	69.4	59.2	19.3	33.8	6.53
$\alpha(E'-E-E')^{[a]}$	72.6	75.7	57.7	61.5	53.4	59.0
$r(E'-E)^{[a]}$	1.3193	1.7330	1.6541	2.1188	1.7702	2.2038
$r(E'-E')^{[a]}$	1.5625	2.1265	1.5971	2.1681	1.5916	2.1712

[a] CCSD(T)/cc-pVQZ-Niveau.

keine der in Tabelle 1 aufgeführten cyclischen Spezies experimentelle Hinweise. Für SiS<sub>2</sub> bestimmten Davy und Holiday mithilfe quantenchemischer Rechnungen auf CCSD/TZ2P-Niveau einen Energieunterschied von 18.2 kcal mol<sup>-1</sup> zwischen der linearen und der cyclischen Form.<sup>[7]</sup> Experimentell ist bisher aber nur das lineare Isomer mittels Raman-Spektroskopie umfassend charakterisiert worden.<sup>[8]</sup>

Im Folgenden präsentieren wir den ersten experimentellen Nachweis und die erste Charakterisierung von cyclischem SiS<sub>2</sub> als Ergebnis eines engen Zusammenspiels zwischen Theorie und Experiment. Da SiS<sub>2</sub> ein großes Dipolmoment aufweist ( $\mu_b \approx 1.4$  D), ist Rotationspektroskopie die Methode der Wahl für die Charakterisierung in der Gasphase. Für Messungen solcher Art sind genaue theoretische Vorhersagen unverzichtbar.<sup>[9]</sup> Die Suche nach SiS<sub>2</sub> basierte auf quantenchemischen Rechnungen, die moderne Coupled-Cluster-Techniken mit Additivitätsschemata kombinieren<sup>[11]</sup> (siehe Methoden), um eine genaue Gleichgewichtsstruktur und die entsprechenden Rotationskonstanten  $A_e$ ,  $B_e$  und  $C_e$  zu bestimmen. Die Rotationskonstanten wurden des Weiteren hinsichtlich Nullpunktschwingungseffekten korrigiert,<sup>[12]</sup> um die spektroskopisch relevanten Konstanten  $A_0$ ,  $B_0$  und  $C_0$  zu erhalten ( $B_0 = B_e + \Delta B_{\text{vib}}$  mit  $\Delta B_{\text{vib}}$  als der Nullpunktschwingungskorrektur).

Die Suche nach SiS<sub>2</sub> wurde in den Entladungsprodukten von H<sub>2</sub>S und SiH<sub>4</sub> mittels Fourier-Transformations-Mikrowellenspektroskopie durchgeführt, wobei die zuvor für cyclisches Si<sub>2</sub>S<sup>[6]</sup> optimierten experimentellen Bedingungen gewählt wurden (siehe Methoden). Der Frequenzbereich wurde rund um den vorhergesagten energetisch niedrigsten Rotationsübergang  $J = 1_{1,1}-0_{0,0}$  bei 11 513 MHz ( $= A_0 + C_0$ ) mit  $\pm 0.5\%$  abgesucht. Eine nur um 3 MHz höher als die berechnete Frequenz liegende Linie wurde identifiziert, die im Folgenden eindeutig SiS<sub>2</sub> zugeordnet werden konnte: Die Linie tritt nur in Gegenwart einer Entladung auf, und auch nur dann, wenn sowohl Silan als auch Schwefelwasserstoff im Vorläufergemisch vorhanden sind. Letzteres weist darauf hin, dass die für die Linie verantwortliche Spezies sowohl Schwefel als auch Silicium enthält. Ein Zeeman-Effekt ist bei Anwesenheit eines starken Magnetfeldes nicht zu beobachten, was für ein geschlossenschaliges System spricht. Eine

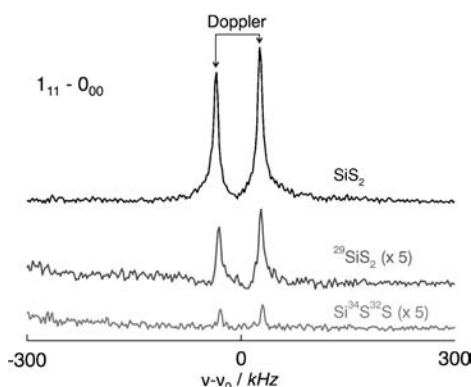
[\*] Dipl.-Chem. L. A. Mück, Prof. Dr. J. Gauss  
Institut für Physikalische Chemie, Universität Mainz  
55099 Mainz (Deutschland)  
E-Mail: mueckl@uni-mainz.de

Dr. V. Lattanzi, Dr. M. C. McCarthy  
Harvard-Smithsonian Centre for Astrophysics  
60 Garden Street, Cambridge, MA 02138 (USA)  
und  
School of Engineering and Applied Sciences, Harvard University  
Cambridge, MA 02138 (USA)  
Dr. S. Thorwirth  
I. Physikalisches Institut, Universität zu Köln  
50937 Köln (Deutschland)

[\*\*] J.G. und S.T. danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft (GA370/5-1 und TH1301/3-1). L.A.M. wird durch ein Stipendium der Graduiertenschule „Materials Science in Mainz“ (MAINZ) unterstützt. Die Arbeiten in Cambridge wurden durch den NSF Grant Nr. CHE-1058063 finanziell gefördert.

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.201108982> zu finden.

zusätzliche Fein- oder Hyperfeinstruktur wird ebenfalls nicht beobachtet. Insgesamt konnten neun Rotationsübergänge vom *b*-Typ cyclischem  $\text{SiS}_2$  zugeordnet und darüber hinaus mithilfe von Doppelresonanztechniken bestätigt werden.<sup>[13]</sup> Den endgültigen Beweis, dass die Linie tatsächlich von  $\text{SiS}_2$  stammt, lieferte die Detektion von Rotationsübergängen der isotopologen Spezies  $^{29}\text{SiS}_2$  und  $^{28}\text{Si}^{34}\text{S}^{32}\text{S}$  [trotz der geringen natürlichen Häufigkeiten von  $^{29}\text{Si}$  (4.7 %) und  $^{34}\text{S}$  (4.2 %)], die genau bei den vorhergesagten Frequenzen zu finden waren. Beispiele für die Rotationsspektren von cyclischem  $\text{SiS}_2$  sind in Abbildung 1 wiedergegeben.



**Abbildung 1.** Fourier-Transformations-Mikrowellenspektren des energetisch niedrigsten Rotationsübergangs vom *b*-Typ dreier Isotopologen von  $\text{SiS}_2$ . Jeder Rotationsübergang ist in zwei Dopplerkomponenten aufgespalten, da sich der Überschallmolekülstrahl kollinear zur Ausbreitungsrichtung des molekularen Emissionsfeldes bewegt. Die Integrationszeiten betrugen 15 s für die Hauptspezies und jeweils 2 und 5 min für  $\text{Si}^{34}\text{S}^{32}\text{S}$  bzw.  $^{29}\text{SiS}_2$ .

Die spektroskopischen Konstanten aller Isotopen Spezies wurden durch Fehlerquadratminimierung unter Verwendung eines Hamilton-Operators für asymmetrische Kreisel bestimmt (vollständiger Datensatz siehe Hintergrundinformationen). Die drei Rotationskonstanten *A*, *B* und *C* sowie vier quartische Zentrifugaldehnungskonstanten konnten mit einer Genauigkeit von unter 1 kHz (rms-Wert) für die Hauptspezies reproduziert werden. Dieser Wert liegt deutlich innerhalb der geschätzten experimentellen Ungenauigkeit der Rotationsübergänge, die 3 kHz beträgt. Für die Isotopologen wurden nur die drei Rotationskonstanten in der Fehlerquadratminimierung bestimmt, für die Zentrifugaldehnungskonstanten wurden die berechneten Werte verwendet und festgehalten.

In Tabelle 2 werden die experimentellen Rotationskonstanten den theoretisch vorhergesagten Werten für alle Isotopologen gegenübergestellt. Die Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment ist in allen Fällen sehr gut, 0.25 % und besser.

Da die Rotationskonstanten umgekehrt proportional zu den Hauptträgheitsmomenten des Moleküls sind, stellt die Rotationsspektroskopie eine hervorragende Methode zur Bestimmung von Strukturparametern dar. Gewöhnlich können Bindungslängen mit einer Genauigkeit in der Größenordnung von 0.010 Å<sup>[11a]</sup> über eine Fehlerquadratmini-

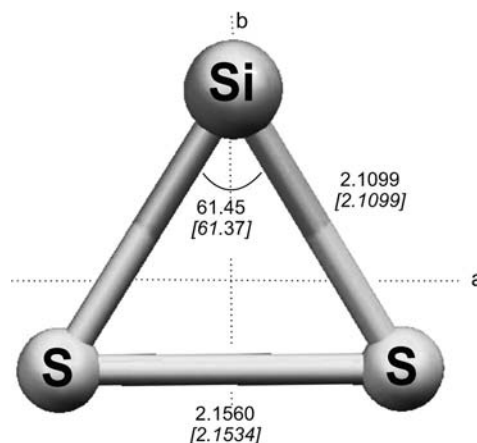
**Tabelle 2:** Rotationskonstanten von  $^{28}\text{Si}^{32}\text{S}^{32}\text{S}$ ,  $^{29}\text{Si}^{32}\text{S}^{32}\text{S}$  und  $^{28}\text{Si}^{34}\text{S}^{32}\text{S}$  (in MHz).<sup>[a]</sup>

	Experiment	Berechnet <sup>[b]</sup>
$^{28}\text{Si}^{32}\text{S}^{32}\text{S}$		
<i>A</i> <sub>0</sub>	7876.6558(29)	7870.4
<i>B</i> <sub>0</sub>	6788.5884(13)	6804.5
<i>C</i> <sub>0</sub>	3639.88541(73)	3643.1
$^{29}\text{Si}^{32}\text{S}^{32}\text{S}$		
<i>A</i> <sub>0</sub>	7687.6208(22)	7681.4
<i>B</i> <sub>0</sub>	6788.7144(18)	6804.5
<i>C</i> <sub>0</sub>	3598.8984(12)	3602.2
$^{28}\text{Si}^{34}\text{S}^{32}\text{S}$		
<i>A</i> <sub>0</sub>	7817.6872(20)	7811.7
<i>B</i> <sub>0</sub>	6577.9718(18)	6593.3
<i>C</i> <sub>0</sub>	3566.1760(13)	3569.4

[a] 1σ-Unsicherheiten (in Klammern) in den Einheiten der letzten signifikanten Stelle. [b] Siehe Methoden bezüglich des Theorieniveaus.

mierung experimenteller Rotationskonstanten ermittelt werden. Die Genauigkeit lässt sich auf weniger als 0.001 Å verbessern, wenn man zusätzlich Nullpunktschwingungseffekte berücksichtigt.<sup>[11b]</sup> Für cyclisches  $\text{SiS}_2$  ist die so abgeleitete Gleichgewichtsstruktur in Abbildung 2 dargestellt. Die statistischen Fehler sind sehr viel kleiner als 0.0001 Å bzw. 0.01°, aber die intrinsische Genauigkeit der Methode kann mit ca. 0.0005 Å beziffert werden.<sup>[9]</sup> Die Struktur zeigt eine hervorragende Übereinstimmung mit den ausschließlich theoretisch bestimmten Parametern, für die eine Genauigkeit von mindestens 0.001 Å angenommen werden kann.<sup>[14]</sup>

Zwei Aspekte spielen bei der Stabilisierung von cyclischem  $\text{SiS}_2$  eine entscheidende Rolle. Erstens ist die Tendenz zur Bildung von  $\pi$ -Bindungen in der linearen Form weniger ausgeprägt als bei  $\text{CO}_2$ , vor allem wegen der geringeren Neigung des Zentralatoms Si zur Hybridisierung zwischen s- und p-Orbitalen.<sup>[3]</sup> Dies lässt kleinere E'-E'-E'-Bindungswin-

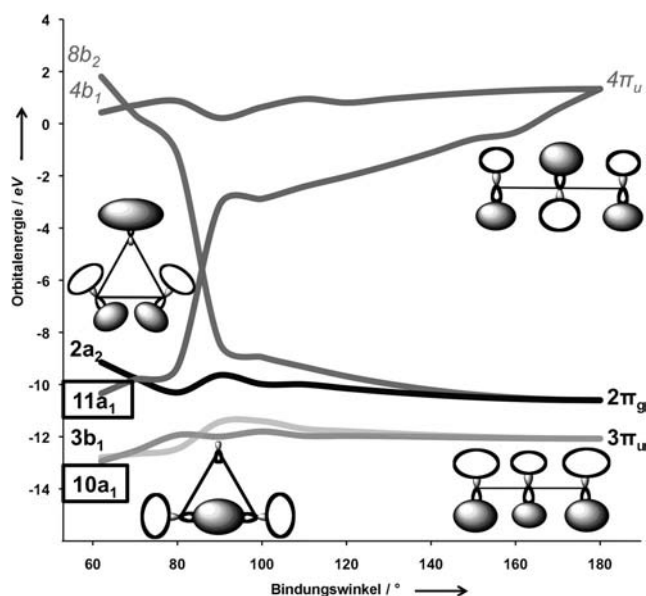


**Abbildung 2.** Semiexperimentelle Gleichgewichtsstruktur (Bindungslängen in Å, Winkel in °) von cyclischem  $\text{SiS}_2$ . Die Struktur basiert auf den experimentellen, um Nullpunktschwingungseffekte korrigierten Rotationskonstanten von  $\text{SiS}_2$  und dessen Isotopologen. Die mittels Coupled-Cluster-Rechnungen bestimmten Strukturparameter (siehe Methoden) sind kursiv angegeben.

kel zu. Zweitens ist die Chalkogen-Chalkogen-Einfachbindung, welche die Bildung eines cyclischen lokalen Minimums erst ermöglicht, zwischen Schwefelatomen stärker als zwischen Sauerstoffatomen.

Dieser Effekt ist auch im Walsh-Diagramm für  $\text{SiS}_2$  ersichtlich, in dem die Orbitalenergien als Funktion des E'-E'-Winkels aufgetragen sind (Abbildung 3). Bei Abwinklung spalten die  $\pi$ -Orbitale, die in der linearen Form entartet sind, auf. Der Übergang zwischen der linearen und der cyclischen Form geht mit einer Besetzungsinversion einher, die bei etwa  $90^\circ$  auftritt. Das Walsh-Diagramm weist daher auf eine hohe Übergangsbarriere zwischen den beiden Isomeren hin, die für die Stabilisierung der cyclischen Form essentiell ist. Das Diagramm zeigt jedoch nur geringe Abweichungen im Vergleich zu  $\text{CO}_2$ . Der erste wichtige Unterschied ist die unterschiedliche energetische Absenkung des  $11a_1$ -Orbitals. Außerdem wird das  $10a_1$ -Orbital in cyclischem  $\text{CO}_2$  (im Vergleich zum  $3\pi_u$ -Orbital der linearen Form) destabilisiert, während es im cyclischen  $\text{SiS}_2$  stabilisiert wird. Wie eine qualitative Skizzierung der Orbitale zeigt, beinhalten beide,  $11a_1$  und  $10a_1$ , Bindungswechselwirkungen zwischen den Schwefelatomen. Zusammenfassend besteht daher der Hauptunterschied zwischen cyclischem  $\text{CO}_2$  und cyclischem  $\text{SiS}_2$  in der jeweils unterschiedlichen Stabilisierung durch die Chalkogen-Chalkogen-Bindung. Die S-S-Bindung in cyclischem  $\text{SiS}_2$  (ca. 2.156 Å) ist nur wenig länger als eine gewöhnliche S-S-Einfachbindung (ca. 2.055 Å im Falle von  $\text{H}_2\text{S}_2$ ),<sup>[15]</sup> was ein weiteres Indiz für eine starke Bindungswechselwirkung zwischen den Schwefelatomen ist.

Es ist nicht überraschend, dass die S-S-Einfachbindung einen entscheidenden Beitrag zur Stabilisierung von cyclischem  $\text{SiS}_2$  liefert, ist sie doch eine der stabilsten homonuklearen Einfachbindungen im Periodensystem und mithin ein



**Abbildung 3.** Winkelabhängigkeit der Orbitalenergien in  $\text{SiS}_2$ . Virtuelle Orbitale sind durch Kursivschreibung gekennzeichnet. Entscheidend für die Stabilisierung von cyclischem  $\text{SiS}_2$  sind die  $10a_1$ - und  $11a_1$ -Orbitale, deren qualitative Skizzierung die Bindungswechselwirkung zwischen den Schwefelatomen unterstreicht.

Grund für die vielen ungewöhnlichen Strukturen der Schwefell allotrope einschließlich einer großen Bandbreite von  $\text{S}_n$ -Ringen.<sup>[15,16]</sup>  $\text{SiS}_2$  ist ein Beispiel für eine Klasse von Verbindungen, in der diese Bandbreite durch Substitution eines Schwefelatoms mit einem anderen Element der dritten Periode erweitert werden könnte.<sup>[17]</sup> Außer  $\text{SiS}_n$  stellen  $\text{PS}_n$ ,  $\text{H}_2\text{SiS}_n$  und  $\text{HPS}_n$  interessante Beispiele für diese Verbindungsklasse dar.  $\text{PS}_n$  ist isoelektronisch zu den  $\text{S}_n^{+}$ -Kationen, die bis zu  $n=56$  durch Massenspektrometrie bereits detektiert wurden.<sup>[18]</sup> Dieser Idee folgend entspricht  $\text{SiS}_n$  den zweifach geladenen Kationen  $\text{S}_n^{2+}$ , die unseres Wissens experimentell bisher unbekannt sind. Im Vergleich zu den homatomaren Spezies  $\text{S}_n^{+}$  und  $\text{S}_n^{2+}$  haben die substituierten Strukturen den Vorteil, dass sie oft polar und daher leichter durch Rotationsspektroskopie detektierbar sind. Im Allgemeinen könnte die Beziehung zwischen Elektronenstruktur und Geometrie in geladenen Schwefelclustern mithilfe der substituierten  $\text{ES}_n$  ( $E$  = Element der dritten Periode) umfassender untersucht werden.

Neben dem theoretischen Interesse besitzt cyclisches  $\text{SiS}_2$  auch Bedeutung in der Astronomie, vor allem wenn man die Häufigkeit des zweiatomigen Moleküls  $\text{SiS}$  in astronomischen Quellen wie beispielsweise dem prototypischen Kohlenstoff-Stern IRC+10216 bedenkt.<sup>[19]</sup> Aus den spektroskopischen Konstanten, die in der vorliegenden Arbeit bestimmt wurden, lässt sich das Zentimeterwellenspektrum von  $\text{SiS}_2$  mit ausreichender Genauigkeit bestimmen, um astronomische Suchen mit großen Radioteleskopen wie z. B. dem Effelsberg-100m- oder dem Green-Bank-Teleskop durchzuführen.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass die erste Charakterisierung von cyclischem  $\text{SiS}_2$  die Bedeutung der Theorie in der Chemie veranschaulicht. Quantenchemische Rechnungen waren nicht nur als Richtschnur für die experimentelle Suche entscheidend, vielmehr gingen theoretische Vorhersagen über die Stabilität der Verbindung den experimentellen Untersuchungen voraus und lieferten erst die Motivation hierfür. Außerdem lässt die vorliegende Studie die allgegenwärtigen Walsh-Regeln in einem neuen Licht erscheinen, da sie die experimentelle Zugänglichkeit nichtlinearer Minima auf den Potentialhyperflächen dreiatomiger, Schweratome enthaltender Moleküle mit 16 Valenzelektronen eindrucksvoll demonstriert.

### Experimentelle und theoretische Methoden

**Fourier-Transformations-Mikrowellenspektroskopie:** Das für alle Messungen verwendete FT-Mikrowellen-Spektrometer ist in Lit. [20] beschrieben. Cyclisches  $\text{SiS}_2$  wurde über eine kurze Gleichspannungsentladung durch einen kurzen Gaspuls in einer Pulsdüse erzeugt. Das Vorläufergemisch bestand aus einer Mischung aus stark in Neon verdünntem (0.1 %) Silan ( $\text{SiH}_4$ ) und Schwefelwasserstoff ( $\text{H}_2\text{S}$ ). Die stärksten Linien wurden bei einem Entladungspotential von 1.2 kV, einem Fluss von ca.  $25 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ , einem Puls von 6 Hz und einem Hintergrunddruck hinter der Düse von 2.5 kTorr beobachtet.

**Quantenchemische Rechnungen:** Durchführung mithilfe des CFOUR-Programmpakets.<sup>[21]</sup> Die genaueste Struktur von  $\text{SiS}_2$  wurde auf einem Niveau erhalten, das als  $\text{fc-CCSD(T)/cc-pV}\infty\text{Z} + \Delta\text{T/cc-pVTZ} + \Delta\text{Q/cc-pVDZ} + \Delta\text{core/cc-pCV5Z}^{[11]}$  mit einem frozen-core-CCSD(T)-Beitrag bezeichnet wird, wobei zum Basissatzlimit ( $\text{cc-pV}\infty\text{Z}$ ) extrapoliert wird und Korrekturen für das vollständige

CCSDT-Niveau (unter Verwendung des cc-pVTZ-Basisatzes), für Vierfachanregungen auf CCSDTQ-Niveau (unter Verwendung von cc-pVDZ) und für die core-valence-Korrelationseffekte auf CCSD(T)/cc-pCV5Z berücksichtigt wurden. Schwingungskorrekturen für die Rotationskonstanten wurden auf CCSD(T)/cc-pCVTZ-Niveau unter Verwendung der Schwingungsstörungstheorie in zweiter Ordnung erhalten.<sup>[9]</sup>

Eingegangen am 20. Dezember 2011

Online veröffentlicht am 28. Februar 2012

**Stichwörter:** Quantenchemische Rechnungen · Rotationspektroskopie · Schwefel · Silicium · Walsh-Regeln

- [1] A. D. Walsh, *J. Chem. Soc.* **1953**, 2266–2288.
- [2] W. Kutzelnigg in *Einführung in die Theoretische Chemie*, Bd. 1, Wiley-VCH, Weinheim, **1996**, S. 10–20.
- [3] W. Kutzelnigg, *Angew. Chem.* **1984**, 96, 262–286; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1984**, 23, 272–295.
- [4] V. Lattanzi, S. Thorwirth, D. T. Halfen, L. A. Mück, L. M. Ziurys, P. Thaddeus, J. Gauss, M. C. McCarthy, *Angew. Chem.* **2010**, 122, 5795–5798; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, 49, 5661–5664.
- [5] M. Lein, A. Krapp, G. Frenking, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 6290–6299.
- [6] a) R. D. Davy, H. F. Schaefer III, *Chem. Phys. Lett.* **1996**, 255, 171–178; b) M. C. McCarthy, C. A. Gottlieb, P. Thaddeus, S. Thorwirth, J. Gauss, *J. Chem. Phys.* **2011**, 134, 034306.
- [7] a) R. D. Davy, S. Holiday, *Chem. Phys. Lett.* **1995**, 232, 313–318; b) S. Wang, J. Feng, K. Yu, M. Cui, A. Ren, C. Sun, P. Liu, Z. Gao, F. Kong, *J. Mol. Struct. THEOCHEM* **2000**, 499, 241–255.
- [8] a) H. Schnöckel, R. Köppe, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, 111, 4583–4586; b) M. Friesen, H. Schnöckel, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1999**, 625, 1097–1100.
- [9] C. Puzzarini, J. F. Stanton, J. Gauss, *Int. Rev. Phys. Chem.* **2010**, 29, 273–367.
- [10] I. Shavitt, R. J. Bartlett, *Many-Body Methods in Chemistry and Physics: MBPT and Coupled-Cluster Theory*, Cambridge University Press, Cambridge, **2009**.
- [11] a) M. Heckert, M. Kállay, D. P. Tew, W. Klopper, J. Gauss, *J. Chem. Phys.* **2006**, 125, 044108; b) C. Puzzarini, M. Heckert, J. Gauss, *J. Chem. Phys.* **2008**, 128, 194108.
- [12] I. M. Mills in *Molecular Spectroscopy: Modern Research* (Hrsg.: K. N. Rao, C. W. Mathews), Academic Press, New York, **1972**.
- [13] V. Lattanzi, P. Thaddeus, M. C. McCarthy, S. Thorwirth, *J. Chem. Phys.* **2010**, 133, 194305.
- [14] a) S. Thorwirth, L. A. Mück, J. Gauss, F. Tamassia, V. Lattanzi, M. C. McCarthy, *J. Phys. Chem. Lett.* **2011**, 2, 1228–1231; b) S. Thorwirth, J. Gauss, M. C. McCarthy, F. Shindo, P. Thaddeus, *Chem. Commun.* **2008**, 5292–5294.
- [15] a) R. Steudel, *Angew. Chem.* **1975**, 87, 683–692; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1975**, 14, 655–664; b) B. Meyer, *Chem. Rev.* **1976**, 76, 367–388; c) J. Behrend, P. Mittler, G. Winnewisser, K. M. T. Yamada, *J. Mol. Spectrosc.* **1991**, 150, 99–119.
- [16] a) K. Isobe, Y. Ozawa, A. V. Demiguel, T. W. Zhao, K. M. Zhao, T. Nishioka, T. Ogura, T. Kitagawa, *Angew. Chem.* **1994**, 106, 1934–1936; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, 33, 1882–1883; b) S. Thorwirth, M. C. McCarthy, C. A. Gottlieb, P. Thaddeus, H. Gupta, J. F. Stanton, *J. Chem. Phys.* **2005**, 123, 054326; c) G. Ganteför, S. Hunsicker, R. O. Jones, *Chem. Phys. Lett.* **1995**, 236, 43–39.
- [17] Z. Mielke, G. D. Brabson, L. Andrews, *J. Phys. Chem.* **1991**, 95, 75–79.
- [18] a) T. P. Martin, *J. Chem. Phys.* **1984**, 81, 4426–4432; b) A. K. Hearley, B. F. G. Johnson, J. S. McIndoe, D. G. Tuck, *Inorg. Chim. Acta* **2002**, 334, 105–112.
- [19] R. Mauersberger, U. Ott, C. Henkel, J. Cernicharo, R. Gallino, *Astron. Astrophys.* **2004**, 426, 219–227.
- [20] M. C. McCarthy, W. Chen, M. J. Travers, P. Thaddeus, *Astrophys. J. Suppl. Ser.* **2000**, 129, 611–623.
- [21] Weitere Informationen unter <http://www.cfour.de>.