

# Verbesserung von SCF-Bildungsenthalpien mit einer beschränkten Konfigurationswechselwirkung\*

Heinrich von Hirschhausen und Klaus Wenzel

Iwan N. Stranski-Institut für Physikalische und Theoretische Chemie  
der Technischen Universität Berlin

Eingegangen am 30. April 1974/22. Juli 1974

## *Improvement of SCF Heats of Formation by Limited Configuration Interaction*

Heats of formation  $\Delta H_f$  and bond stretching frequencies derived from SCF calculations deviate systematically from experiment. We show how these errors are reduced by limited (intra-pair) configuration interaction. 23 molecules with up to 3 atoms C, N, or O, and 6 H are calculated in their empirical or standard geometries. CI is not better than SCF for single bonds. For one double bond per molecule CI and experiment match very good. Triple bonds are too low by  $\sim 10$  kcal/mol. The  $N_2$  and  $H_2$  stretching frequencies are far better (error  $-2\%$ ) with regard to SCF (5%).

*Key words:* SCF heats of formation, correction of, by limited (intra-pair) CI

## 1. Einleitung

Einige physikalisch-chemische Eigenschaften lassen sich unter Verwendung des SCF-Verfahrens heute bereits auch für vielatomige Moleküle mit einer Genauigkeit berechnen [1], die zumindest für instabile Moleküle durchaus mit Meßwerten oder empirischen Schätzungen konkurrieren kann. Neben unsystematischen Abweichungen, die meist in der Wahl des SCF-Basisatzes begründet sind, treten jedoch auch systematische Differenzen zwischen den berechneten Größen und den Meßwerten auf, die auch an der Hartree-Fock-Grenze erhalten bleiben [2].

Im folgenden soll getestet werden, ob eine beschränkte Konfigurationswechselwirkung, bei der nur Elektronenpaaranregungen des Typs  $(|\dots\psi_k\bar{\psi}_k\dots| \rightarrow |\dots\psi_r\bar{\psi}_r\dots|)$  berücksichtigt werden, Korrekturen zu den SCF-Ergebnissen liefern kann, die die systematischen Fehler näherungsweise ausgleichen, zumindest für Moleküle, für die eine eindeutige Valenzstruktur angegeben werden kann.

## 2. SCF-Rechnung

Für die SCF-Rechnung wird nach Veillard [3] ein (95/4)-Basisatz zu einem Doppel-Zeta-Satz kontrahiert, mit Exponenten und Koeffizienten nach Huzinaga [4]. Als SCF-Programm dient eine IBMOL-Version von David [5a], die im wesentlichen IBMOL 4 [5c] entspricht.

\* Herrn Professor Hermann Hartmann zum 60. Geburtstag gewidmet.

### 3. Orbitaltransformationen

Die  $m$  doppelt besetzten Orbitale werden nach Boys unter Erhaltung der Orthonormiertheit lokalisiert [6], wobei

$$I = \frac{1}{m} \sum_k^m \langle kk | r_{12}^2 | kk \rangle,$$

das mittlere Abstandsquadrat der Elektronenpaare in den neuen Orbitalen  $k$ , minimiert wird. Um die Ausbildung von unsymmetrischen Orbitalen und von Bogenbindungen zu vermeiden, werden zunächst die Funktionen jeder einzelnen Symmetrierasse getrennt dem Lokalisationsprozeß unterworfen. Im Anschluß daran werden alle die Orbitale für eine weitere Lokalisationsiteration herangezogen, die nach dem ersten Schritt noch delokalisiert sind. So ergeben sich  $s$ -,  $p$ -,  $\sigma$ - und  $\pi$ -Orbitale. Für Moleküle mit geringer Symmetrie (z. B. für  $\text{H}_2\text{O}_2$ ) werden jedoch (praktisch entartete) Paare von  $s$ - $p$ -Hybridorbitalen ( $\psi_a, \psi_b$ ) erhalten, die jeweils zu einem Orbital vom  $s$ -Typ ( $\psi_a + \psi_b$ ) und einem Orbital vom  $p$ -Typ ( $\psi_a - \psi_b$ ) kombiniert werden.

Beginnend mit dem tiefsten Niveau wird nun für jedes besetzte lokalisierte Orbital  $k$  das virtuelle Orbital  $s$  ermittelt, für das das Austauschintegral  $\langle ks | ks \rangle$  maximal ist (vgl. [7]). Für das entsprechende Eigenwertproblem werden jeweils nur die virtuellen Orbitale herangezogen, die noch nicht für ein besetztes Orbital optimiert worden sind, d. h. mit jeder Ermittlung eines Orbitals  $s$  verringert sich die Zahl der zur Verfügung stehenden unbesetzten Orbitale um 1.

Für ein  $\sigma$ -Orbital erhält man so ein Orbital, das mit  $\sigma^*$  („antibindend“) bezeichnet werden kann. Für ein  $\pi$ -Orbital wird ein  $\pi^*$ -Orbital ermittelt. Für ein nichtbindendes  $2p$ -Orbital resultiert ein Orbital  $2p'$ , das gegenüber dem  $2p$ -Orbital eine Knotenfläche mehr aufweist. Ebenso werden für nichtbindende  $s$ -Orbitale ( $1s$  bzw.  $2s$ ) jeweils Orbitale vom  $s$ -Typ erhalten ( $1s'$  bzw.  $2s'$ ). Im Falle symmetrischer Gruppen (z. B.  $\text{CH}_3$ ) oder symmetrischer Moleküle (z. B.  $\text{CH}_2=\text{CH}_2$ ) wird anstelle des Austauschintegrals  $\langle ks | ks \rangle$  die Summe  $\sum_i^n \langle k_i s | k_i s \rangle$  maximiert, wobei über die  $n$  gleichartigen Orbitale summiert worden ist. Das entsprechende Eigenwertproblem liefert Lösungen, von denen die  $r$  Funktionen mit den größten Austauschtermen einer Lokalisation nach Boys (s. o.) unterzogen und danach für die CI-Rechnung bereitgestellt werden. Für eine  $\text{CH}_3$ -Gruppe werden so z. B. drei äquivalente Orbitale ermittelt, die als  $\sigma^*$ -Orbitale zu bezeichnen sind.

Insgesamt werden ebenso viele optimierte unbesetzte Orbitale ermittelt, wie besetzte Orbitale zur Verfügung stehen, und nur diese lokalisierten virtueller Orbitale werden in der Konfigurationswechselwirkung berücksichtigt.

Die Rechenzeit für die Orbitaltransformationen beträgt bei allen berechneter Beispielen weniger als 15% der Rechenzeit, die für die Ermittlung der SCF-Resultate benötigt wird (z. B. 8% für Diazirin  $\text{CH}_2\text{N}_2$ ).

### 4. Konfigurationswechselwirkung

Von den beiden wichtigsten Komponenten der Korrelationsenergie, der Inter-Paar-Korrelation und der Intra-Paar-Korrelation [8], wird bei einer

Beschränkung auf Doppelanregungen einzelner Elektronenpaare nur der zweite Teil und hier, infolge des beschränkten Basissatzes, auch nur sehr unvollständig berücksichtigt. Die Intra-Paar-Korrelation läßt sich näherungsweise unterteilen in eine „in-out“-Korrelation [9] ( $s \rightarrow s'$ ,  $s'' \dots$ ;  $\sigma \rightarrow \sigma'$ ,  $\sigma'' \dots$ ;  $p_z \rightarrow p'_z$ ,  $p''_z \dots$ ;  $\pi_x \rightarrow \pi'_x$ ,  $\pi''_x \dots$ ) und in eine Winkelkorrelation, die für Bindungorbitale in eine Winkelkorrelation und in eine „left-right“-Korrelation [9] aufgespalten werden

Tabelle 1

Verbindung	Hydrierung	SCF <sup>a</sup> (a.u.)	SCF + CI <sup>a</sup> (a.u.)	$\Delta H_f^0$ SCF <sup>b</sup> (kcal/mol)	$\Delta H_f^0$ SCF + CI <sup>b</sup> (kcal/mol)	$\Delta H_f^0$ Meßwert <sup>d</sup> (kcal/mol)
Wasserstoff	H <sub>2</sub>	- 1,1248	- 1,1426	- °	- °	0,0
Methan	CH <sub>4</sub>	- 40,1766	- 40,2342	- °	- °	- 17,9
Ammoniak	NH <sub>3</sub>	- 56,1550	- 56,2100	- °	- °	- 11,0
Wasser	H <sub>2</sub> O	- 75,9886	- 76,0382	- °	- °	- 57,8
Äthan	CH <sub>3</sub> CH <sub>3</sub> + H <sub>2</sub>	- 79,1883	- 79,2897	- 12,7	- 15,2	- 20,2
Methylamin	CH <sub>3</sub> NH <sub>2</sub> + H <sub>2</sub>	- 95,1580	- 95,2554	- 0,4	- 2,0	- 5,5
Methanol	CH <sub>3</sub> OH + H <sub>2</sub>	- 114,9846	- 115,0777	- 43,8	- 46,1	- 48,1
Hydrazin	NH <sub>2</sub> NH <sub>2</sub> + H <sub>2</sub>	- 111,1109	- 111,2066	+ 20,9	+ 18,7	+ 22,8
Hydroxylamin	NH <sub>2</sub> OH + H <sub>2</sub>	- 130,9334	- 131,0269	- 18,8	- 23,0	- 13,0
Wasserstoffperoxid	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> + H <sub>2</sub>	- 150,7308	- 150,8107	- 42,9	- 41,9	- 32,5
Äthylen	CH <sub>2</sub> =CH <sub>2</sub> + 2 H <sub>2</sub>	- 78,0002	- 78,0919	+ 20,1	+ 12,5	+ 12,5
Methylenimin	CH <sub>2</sub> =NH + 2 H <sub>2</sub>	- 93,9736	- 94,0641	+ 30,0	+ 21,6	+ 20,0
Formaldehyd	CH <sub>2</sub> =O + 2 H <sub>2</sub>	- 113,8100	- 113,8939	- 18,9	- 26,6	- 27,7
Diimin, trans	HN=NH + 2 H <sub>2</sub>	- 109,9118	- 110,0071	+ 61,6	+ 48,5	+ 48,7
Diimin, cis	HN=NH + 2 H <sub>2</sub>	- 109,9028	- 109,9985	+ 67,2	+ 53,9	-
Nitroxyl	HN=O + 2 H <sub>2</sub>	- 129,7164	- 129,8101	+ 33,1	+ 17,6	+ 25,0
Acetylen	HC≡CH + 3 H <sub>2</sub>	- 76,8014	- 76,8823	+ 60,1	+ 48,1	+ 54,2
Cyanwasserstoff	HC≡N + 3 H <sub>2</sub>	- 92,8320	- 92,9150	+ 32,0	+ 17,0	+ 31,2
Stickstoff	N≡N + 3 H <sub>2</sub>	- 108,8608	- 108,9493	+ 9,5	- 10,6	0,0
Diazirin	CH <sub>2</sub> N=N + 4 H <sub>2</sub>	- 147,6980	- 147,8247	+ 122,4	+ 103,3	+ 79,0
Kohlenmonoxid	C=O + 3 H <sub>2</sub>	- 112,6755	- 112,7389	- 18,0	- 24,1	- 26,4
Keten	CH <sub>2</sub> =C=O + 4 H <sub>2</sub>	- 151,6459	- 151,7468	+ 10,9	+ 6,3	- 11,4
Diazomethan	CH <sub>2</sub> =N <sub>2</sub> + 4 H <sub>2</sub>	- 147,7625	- 147,8684	+ 81,3	+ 75,3	+ 51,0

<sup>a</sup> Molekülstrukturen nach Sutton [12]; HN=O nach [13]; Diazirin nach [14]; für CH<sub>2</sub>=NH und HN=NH wurden Standardstrukturen nach Pople und Gordon [15] verwendet, aber mit der wohl besseren Schätzung für den C=N-Bindungsabstand von 1,28 Å [16]

<sup>b</sup> Die Berechnung der Nullpunktsenergien erfolgte mit Schwingungsfrequenzen nach Herzberg [17, 18] und nach Siebert [19]; CH<sub>3</sub>NH<sub>2</sub>, Gray, A. P., Lord, R. C.: J. Chem. Phys. **26**, 690 (1957); CH<sub>2</sub>=NH, Moore, C. B., Pimentel, G. C.: J. Chem. Phys. **43**, 63 (1965); *trans* HN=NH, Ackermann, M. N., Burdige, J. J., Craig, N. C.: J. Chem. Phys. **58**, 203 (1973); *cis* HN=NH, Werte der *trans*-Verbindung als Näherung; Diazirin, Ettinger, R.: J. Chem. Phys. **40**, 1693 (1964); CH<sub>2</sub>=C=O, Moore, C. B., Pimentel, G. C.: J. Chem. Phys. **38**, 2816 (1963); Diazomethan, Moore, C. B., Pimentel, G. C.: J. Chem. Phys. **40**, 342 (1964)

<sup>c</sup> Die experimentellen Bildungsenthalpien wurden für diese Moleküle als Standard vorausgesetzt.

<sup>d</sup> Bildungsenthalpien nach Krasnov [20] und nach Stull [21]; CH<sub>2</sub>=NH, aus Gruppeninkrementen berechnet, die unter Beachtung konstanter Hybridisierungen [22] aus Meßwerten nach Benson [23] und nach Stull [21] hergeleitet wurden; *trans* HN=NH, Foner, S. N., Hudson, R. L.: J. Chem. Phys. **28**, 719 (1958); Diazirin, Paulett, G. S., Ettinger, R.: J. Chem. Phys. **39**, 825 (1963); CH<sub>2</sub>=C=O, Nuttall, R. L., Laufer, A. H., Kilday, M. V.: J. Chem. Thermodyn. **1971**, 167; Diazomethan, Laufer, A. H., Okabe, H.: J. Am. Chem. Soc. **93**, 4137 (1971).

kann, wobei die wichtigsten Anteile durch die drei kartesischen Komponenten gegeben sind [10], also etwa durch  $s \rightarrow p_z$ ,  $p_x$ ,  $p_y$  oder  $\sigma \rightarrow \sigma^*$ ,  $\pi_x$ ,  $\pi_y$  oder  $p_z \rightarrow s$ ,  $d_{xz}$ ,  $d_{yz}$  oder  $\pi_x \rightarrow \pi_x^*$ ,  $\sigma$ ,  $\delta_{xy}$ . Bedingt durch den begrenzten Basissatz, wird für jedes Orbital jeweils nur ein Anteil berücksichtigt ( $s \rightarrow s'$ ,  $p_z \rightarrow p'_z$ ,  $\sigma \rightarrow \sigma^*$ ,  $\pi_x \rightarrow \pi_x^*$ ).

Neben der Variationsrechnung (vgl. Tab. 1) wird auch die Berechnung der Störungsenergien  $\langle ks|ks \rangle^2 / \Delta E_{ks}$  für die einzelnen Orbitale  $k$  durchgeführt. Für ein bestimmtes Orbital (z. B. für ein  $\sigma(\text{C-H})$ -Orbital) ist diese Störungsenergie praktisch unabhängig von der molekularen Umgebung und nur wenig abhängig von der „Hybridisierung“ der beteiligten Atome. Auffällig sind die großen Störungsenergien für  $\pi$ -Bindungen (0.0180 bis 0.0300 a.u.) im Vergleich zu den Werten für  $\sigma$ -Bindungen (0.0050 bis 0.0120 a.u., einzige Ausnahme  $\text{H}_2$  mit 0.0178 a.u.), ein Ergebnis, das seine Ursache darin hat, daß lokalisierte  $\pi$ -Orbitale im allgemeinen parallel zur Bindungsachse stärker ausgedehnt sind als lokalisierte  $\sigma$ -Orbitale, die mit Hilfe von  $sp$ -Hybridorbitalen gebildet werden (und die  $\psi_i \rightarrow \psi_i^*$ -Korrelationsenergie wächst mit der Ausdehnung eines Orbitals [11]).

## 5. Bildungsenthalpien

Aus den berechneten Energien lassen sich die Energieänderungen für die in Tab. 1 aufgeführten Hydrierungsreaktionen ermitteln. Setzt man die experimentellen Bildungsenthalpien des Wasserstoffs und der Hydrierungsprodukte  $\text{CH}_4$ ,  $\text{NH}_3$  und  $\text{H}_2\text{O}$  voraus, verwendet gleichzeitig Meßdaten für die Nullpunktsenergie und die thermischen Energien und berücksichtigt schließlich die Enthalpieänderung  $\Delta n \cdot RT$  bei der reaktiven Änderung des Volumens, so lassen sich aus den berechneten Energieänderungen die Bildungsenthalpien der Ausgangsstoffe ableiten (vgl. [1c]). Die Tab. 1 zeigt einen Vergleich zwischen den so berechneten Bildungsenthalpien und den Meßdaten.

Für die 6 gesättigten Moleküle mit je 2 schweren Atomen hat die oben beschriebene beschränkte Konfigurationswechselwirkung (CI) kaum Einfluß auf die berechnete Standard-Bildungsenthalpie  $\Delta H = \Delta H_{f,298}^0$ . Der Mittelwert von  $\Delta H$  ändert sich gegenüber dem SCF-Mittelwert um  $-2$  kcal/mol, was gegenüber den Einzelfehlern  $|\Delta H_{\text{exp}} - \Delta H_{\text{SCF}}|$  von bis zu 10 kcal/mol bedeutungslos ist.

Die großen Werte für die  $\pi \rightarrow \pi^*$ -Korrelationsenergien (s. o.) bewirken, daß Moleküle mit einer Doppelbindung erheblich stabilisiert werden; die für  $\text{CH}_2=\text{CH}_2$ ,  $\text{CH}_2=\text{NH}$ ,  $\text{CH}_2=\text{O}$  und  $\text{NH}=\text{NH}$  berechneten Bildungsenthalpien stimmen nach der CI-Rechnung mit den Meßwerten praktisch überein, während die  $\Delta H_{\text{SCF}}$  im Mittel um 10 kcal/mol zu hoch liegen. Nicht in dieses Schema passen das sehr instabile  $\text{HNO}$  und das stark gespannte Diazirin mit 3 schweren Atomen (Fehler von  $-43$  auf  $-24$  kcal/mol reduziert).

Die drei Moleküle  $\text{CH}\equiv\text{CH}$ ,  $\text{HC}\equiv\text{N}$  und  $\text{N}\equiv\text{N}$  werden im Mittel um 10 kcal/mol zu stabil berechnet. Hier ist jedoch die Stabilität relativ zu den Hydrierungsprodukten bereits im Rahmen der SCF-Rechnung ungewöhnlich hoch (mittlerer Fehler nur  $-5,4$  kcal/mol). Die zu geringe Berücksichtigung von diffusen Funktionen im hier verwendeten SCF-Basissatz bewirkt, daß gesättigte Moleküle relativ zu Molekülen mit Dreifachbindungen zu schlecht beschrieben werden (vgl. mit Ergebnissen in [24]).

Mit einem Funktionensatz, der bezüglich der Valenzorbitale etwas erweitert ist, sollten daher auch für Moleküle mit Dreifachbindungen befriedigende Bildungsenthalpien mit der hier benutzten SCF-CI-Version erhalten werden. Dann reduzierte sich auch der durch die Doppel-Zeta-Kontraktion in der SCF-Rechnung bedingte Fehler, der z. B. für die  $N_2$ -Bildung + 10 kcal/mol ausmacht [25].

Für lokalisierte besetzte Orbitale, die eine Mittelstellung zwischen einem freien  $p$ -Orbital und einem bindenden  $\pi$ -Orbital einnehmen, lassen sich mit dem verwendeten Basissatz, wie zu erwarten ist, keine guten Korrelationsorbitale konstruieren (also für Kohlenmonoxid, Keten, Diazomethan). Die SCF-CI-Ergebnisse für die Bildungsenthalpien fügen sich entsprechend schlecht in die oben gefundenen Gesetzmäßigkeiten ein. Immerhin sind sie um etwa 5 kcal/mol besser als ohne CI.

Die Reaktionsenthalpie von  $-28$  kcal/mol für die Isomerisierung von Diazirin zu Diazomethan erhält man überhaupt erst mit CI qualitativ richtig, da die Reaktion Bindungen und Winkel stark ändert.

## 6. Valenzschwingungsfrequenzen

Mit dem SCF-Verfahren werden häufig zu große Valenzkraftkonstanten berechnet [1]. Die Ursache ist sicher nicht primär in der Wahl des SCF-Basisatzes zu finden; denn auch an der Hartree-Fock-Grenze steigt die Energie für größere Bindungsabstände zu steil an. Mit einer beschränkten Konfigurationswechselwirkung (s. o.) lassen sich die SCF-Ergebnisse offensichtlich etwas verbessern, wie die berechneten harmonischen Schwingungsfrequenzen für Wasserstoff und Stickstoff zeigen (SCF/SCF-CI/ $\omega_e$ -Werte nach [17]; in  $\text{cm}^{-1}$ , in Klammern die Werte aus praktisch exakten SCF-Rechnungen):

$$H_2 \quad 4600/4305/4395 \quad (4560 \text{ [27]})$$

$$N_2 \quad 2495/2330/2360 \quad (2730 \text{ [25]})$$

Die Erniedrigung der Frequenzen beruht allerdings zu einem Teil auf einer Vergrößerung der Gleichgewichtsabstände.

Für die Berechnung der anharmonischen Schwingungsfrequenzen werden  $n$  berechnete Punkte der Potentialkurve durch ein Polynom  $(n-1)$ ten Grades beschrieben ( $n=7$  bzw.  $n=5$ ). Diese Potentialkurve wird am Energieminimum durch ein Morsepotential

$$U = U_0 + A \cdot (\exp(-2 \cdot \alpha x) - 2 \cdot \exp(-\alpha x))$$

approximiert, indem am Energieminimum  $x=0$  die Funktionswerte sowie die 2. und 3. Ableitungen einander gleichgesetzt werden. Die erste Anregungsenergie berechnet sich dann zu [26]:

$$\Delta E_{01} = 2 \cdot A \cdot B \cdot (1 - B)$$

mit

$$B = \alpha \cdot \hbar / \sqrt{2 \cdot \mu \cdot A}$$

$$\mu = m_1 \cdot m_2 / (m_1 + m_2).$$

Für Wasserstoff und Stickstoff werden folgende anharmonische Schwingungsfrequenzen erhalten (SCF/SCF-CI/Messwerte nach [17]; in  $\text{cm}^{-1}$ ):

$\text{H}_2$  4315/4010/4160

$\text{N}_2$  2470/2300/2330.

Die Größe der Anharmonizität wird also sowohl ohne als auch mit Konfigurationswechselwirkung in ziemlich guter Übereinstimmung mit dem Experiment ermittelt.

Eine Verallgemeinerung der für Valenzschwingungen erhaltenen Ergebnisse setzt jedoch Tests für eine größere Zahl von Beispielen mit erweiterten Basisätzen voraus.

Unsere mehrere Verbindungsklassen umfassende Reihenuntersuchung ist natürlich nicht mit sehr aufwendigen CI-Präzisionsrechnungen an Einzelmolekülen zu vergleichen, z. B. der Untersuchung des  $\text{CH}_4$  durch Meyer [28] mit Hilfe pseudo-natürlicher Orbitale. Ob sich einfache Ion-Molekül-Reaktionen qualitativ richtig mit Paar-CI beschreiben lassen, wird zur Zeit untersucht.

Die Rechnungen wurden an der CD 6500 im Recheninstitut der TU Berlin ausgeführt. Frau M. Balloff und Dipl.-Phys. R. Ronke danken wir für technische Unterstützung.

### Literatur

1. a) Newton, D.N., Lathan, W.A., Hehre, W.J., Pople, J.A.: *J. Chem. Phys.* **52**, 4064 (1970);  
b) Lathan, W.A., Hehre, W.J., Curtiss, L.A., Pople, J.A.: *J. Am. Chem. Soc.* **93**, 6377 (1971);  
c) Radom, L., Hehre, W.J., Pople, J.A.: *J. Am. Chem. Soc.* **93**, 289 (1971) (nur einige Beispiele)
2. Hariharan, P.C., Pople, J.A.: *Theoret. Chim. Acta (Berl.)* **28**, 213 (1973)
3. Lehn, J.M., Munsch, B., Millie, Ph., Veillard, A.: *Theoret. Chim. Acta (Berl.)* **13**, 313 (1969)
4. Huzinaga, S.: *J. Chem. Phys.* **42**, 1293 (1965)
5. a) David, D.-J.: CD 6600-Version des IBMOL-Programms; b) Clementi, E., Davis, D.R.: Quantum chemistry program exchange No. 92; *J. Comput. Phys.* **1**, 223 (1967); c) Veillard, A.: IBMOL: Computation of wave-functions for molecules of general geometry, Version 4; IBM Research Laboratory, San Jose
6. Foster, J.M., Boys, S.F.: *Rev. Mod. Phys.* **32**, 300 (1960); Boys, S.F.: In: Löwdin, P.O. (Ed.): *Quantum theory of atoms, molecules, and the solid state*, p. 253. New York: Academic Press 1966
7. Bender, C.F., Davidson, E.R.: *J. Chem. Phys.* **47**, 4972 (1967); Chan, A.C.H., Davidson, E.R.: *J. Chem. Phys.* **49**, 727 (1968); Bonaccorsi, R., Petrongolo, C., Scrocco, E., Tomasi, J.: *Theoret. Chim. Acta (Berl.)* **15**, 332 (1969)
8. a) Ahlrichs, R., Kutzelnigg, W.: *Chem. Phys. Letters* **1**, 651 (1968); b) Jungen, M., Ahlrichs, R.: *Theoret. Chim. Acta* **17**, 339 (1970)
9. Callen, E.: *J. Chem. Phys.* **23**, 360 (1955); McLean, A.D., Weiss, A., Yoshimine, M.: *Rev. Mod. Phys.* **32**, 211 (1960)
10. Alagona, G., Tomasi, J.: *Theoret. Chim. Acta (Berl.)* **24**, 42 (1972)
11. Ahlrichs, R., Kutzelnigg, W.: *J. Chem. Phys.* **48**, 1819 (1968)
12. Sutton, L.E.: *Tables of interatomic distances and configuration in molecules and ions*. The Chemical Society, Special Publication No. 11 (London 1958), Special Publication No. 18 (London 1965)
13. Brown, H.W., Pimentel, G.C.: *J. Chem. Phys.* **29**, 883 (1958)
14. Pierce, L., Dobyms, Sr. V.: *J. Am. Chem. Soc.* **84**, 2651 (1962)
15. Pople, J.A., Gordon, M.: *J. Am. Chem. Soc.* **89**, 4253 (1967)
16. Wells, A.F.: *Structural inorganic chemistry*, p. 700. Oxford: University Press 1962
17. Herzberg, G.: *Molecular spectra and molecular structure. I. Spectra of diatomic molecules*. New York: Van Nostrand 1950

18. Herzberg, G.: Molecular spectra and molecular structure. II. Infrared and raman spectra of polyatomic molecules. London: Van Nostrand 1945
19. Siebert, H.: Anwendungen der Schwingungsspektroskopie in der Anorganischen Chemie. Berlin: Springer 1966
20. Krasnov, K.S., Timoshinin, V.S., Danilova, T.G., Khandozhko, S.V.: Handbook of molecular constants of inorganic compounds. Transl. from Russian by J. Schmorak. Jerusalem, Israel Program for Scientific Translations 1970
21. Stull, D.R., Westrum, E.F., Jr., Sinke, G.C.: The chemical thermodynamics of organic compounds. New York: John Wiley 1969
22. Baird, N.C.: Can. J. Chem. **47**, 3535 (1969); Baird, N.C.: J. Chem. Educ. **48**, 509 (1971)
23. Benson, S.W., Cruickshank, F.R., Golden, D.M., Haugen, G.R., O'Neal, H.E., Rodgers, A.S., Shaw, R., Walsh, R.: Chem. Rev. **69**, 279 (1969)
24. Snyder, L.C., Basch, H.: J. Am. Chem. Soc. **91**, 2189 (1969)
25. Cade, P.E., Sales, K.D., Wahl, A.C.: J. Chem. Phys. **44**, 1973 (1966)
26. Landau, L.D., Lifschitz, E.M.: Lehrbuch der theoretischen Physik. III. Quantenmechanik. Hrsg. G. Heber. Berlin: Akademie-Verlag 1967
27. Das, G., Wahl, A.C.: J. Chem. Phys. **44**, 87 (1966)
28. Meyer, W.: J. Chem. Phys. **58**, 1017 (1973)

Ass.-Prof. Dr. H. v. Hirschhausen  
Iwan N. Stranski-Institut für  
Physikalische und Theoretische Chemie  
der Technischen Universität Berlin  
D-1000 Berlin 10  
Ernst-Reuter-Platz 7, 15. O.G.