

Autoren, die eine „Zuschrift“ veröffentlichen wollen, sollten vor der Abfassung ihres Manuskripts unbedingt die „Hinweise für Autoren“ lesen, die jeweils im Januarheft eines Jahrgangs nach dem Inhaltsverzeichnis gedruckt sind; auf Anforderung können sie auch von der Redaktion erhalten werden.

Ein neuer Blick auf die Elektronenlokalisierung **

Von A. Savin*, A. D. Becke, J. Flad, R. Nesper, H. Preuss und H. G. von Schnering

Den in der Chemie vielfach verwendeten Begriffen Elektronenpaar und Bindungsstrich kann eine meßbare Größe nicht eindeutig zugeordnet werden. Da sich mit solchen Begriffen gemeinhin verbundene Vorstellungen aber oft als sehr nützlich erwiesen haben, ist es wichtig, klare Definitionen einzuführen, die mit ihnen in Beziehung stehen. So werden zur Beschreibung der chemischen Bindung häufig lokalisierte Molekülorbitale verwendet (siehe beispielsweise^[1]). Bei diesen kann es aber vorkommen, daß mehrere Sätze von lokalisierten Orbitalen gleichberechtigt sind. Für die π -Orbitale von Benzol z. B. gibt es zwei Lokalisierungsmöglichkeiten, die den Formeln 1 und 2 entsprechen. Aber auch andere, ja sogar unendlich viele gleichwertige Lösungen sind hier möglich^[2]. Die Auswahl einer bestimmten Lokalisierung zur Beschreibung der chemischen Bindung ist in solchen Fällen willkürlich.



In dieser Arbeit wird mit einer Reihe von Beispielen gezeigt, daß eine neue Größe, die Elektronen-Lokalisierungs-Funktion ELF^[3], besonders gut für die Beschreibung von Bindungen und Elektronenpaaren geeignet ist. Diese ELF basiert auf einer meßbaren Größe, und die bei lokalisierten Molekülorbitalen manchmal störende Vieldeutigkeit bezüglich der Lokalisierung von Elektronen kommt bei ihr nicht

[*] Priv.-Doz. Dr. A. Savin, Prof. Dr. R. Nesper^[1,4].

Prof. Dr. H. G. von Schnering
Max-Planck-Institut für Festkörperforschung
Heisenbergstraße 1, W-7000 Stuttgart 80

Dr. J. Flad, Prof. Dr. H. Preuss
Institut für Theoretische Chemie der Universität
Pfaffenwaldring 55, W-7000 Stuttgart 80

Prof. Dr. A. D. Becke
Department of Chemistry, Queen's University
Kingston, Ontario K7L 3N6 (Kanada)

[+] Neue Adresse:
Laboratorium für Anorganische Chemie
der Eidgenössischen Technischen Hochschule Zürich

[**] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie, von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, der Höchst AG, dem Bundesministerium für Forschung und Technologie sowie dem Natural Sciences and Engineering Research Council of Canada gefördert. Den Herren F.-X. Fraschio, M. Kohout und B. Miehlich (Universität Stuttgart) möchten wir für die Unterstützung bei der Computergraphik danken. Wir danken Prof. P. Fulde, Stuttgart, und Prof. W. H. E. Schwarz, Siegen, für wertvolle Hinweise.

vor, zumindest nicht, wenn ein System mit abgeschlossenen Elektronenschalen vorliegt.

Lennard-Jones hat schon 1952 gezeigt, wie man mit Hilfe der Quantenmechanik räumliche Regionen definieren kann, die mit Bindungen und einsamen Elektronenpaaren in Verbindung gebracht werden können^[4]. Er bediente sich dabei der Zweiteilchendichte für Elektronen gleichen Spins; sie ist eine Funktion der Koordinaten zweier Elektronen (x, y, z und x', y', z') und liefert die Wahrscheinlichkeit, daß eine Elektron um den Ort x, y, z und das andere Elektron mit gleichem Spin um den Ort x', y', z' zu finden. Dabei ergab sich: Elektronen gleichen Spins halten sich in verschiedenen Raumbereichen auf. Diese Raumbereiche lassen sich durch diejenigen lokalisierten Orbitale beschreiben, die auch die Aufenthaltsräume von Elektronenpaaren charakterisieren. Eine bekannte Anwendung dieser Betrachtungen sind die Regeln von *Gillespie* und *Nyholm*^[5].

Becke und *Edgecombe* versuchten auf einem anderen Weg Regionen zu definieren, in denen die Elektronen lokalisiert sind. Sie griffen zwar auf die Zweiteilchendichte zurück, untersuchten diese aber gerade für kleine interelektronische Abstände^[3]. Dabei zeigte sich, daß die Wahrscheinlichkeit, zwei Elektronen gleichen Spins nahe beieinander zu finden, stark ortsabhängig ist, so daß es sowohl Bereiche gibt, in denen diese Wahrscheinlichkeit besonders groß ist, als auch Bereiche, in denen sie besonders klein ist. In letzteren sind die Elektronen „gut lokalisiert“. Als Maß führten *Becke* und *Edgecombe* die Elektronen-Lokalisierungs-Funktion ELF ein, die so definiert wurde, daß $0 \leq \text{ELF} \leq 1$ gilt. Die Bereiche, in denen die ELF sich dem Wert 1 nähert (Elektronen sind gut lokalisiert), werden den Schalen, den Bindungen und den freien Elektronenpaaren zugeordnet. Es ist bemerkenswert, daß das Verhalten nur der Elektronen gleichen Spins diese Einzelheiten so deutlich erkennen läßt. Die Existenz von Elektronenpaaren mit unterschiedlichem Spin wird hiervom nicht berührt.

Technische Einzelheiten: Betrachten wir zwei Elektronen gleichen Spins an den Orten x, y, z bzw. x', y', z' (im Abstand r_{12}). Die Zweiteilchendichte ist eine Funktion von x, y, z und x', y', z' . Nach einer sphärischen Mitteilung um x, y, z erhält man eine Funktion von x, y, z und r_{12} , die sich für kleine Abstände in einer Potenzreihe nach r_{12} entwickeln läßt. Das erste Glied dieser Reihe ist $D(x, y, z)r_{12}^2$. Gleichung (a) gibt die mathema-

$$\text{ELF} = \frac{1}{1 + (D(x, y, z)/D_h(x, y, z))^2} \quad (a)$$

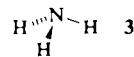
tische Definition der ELF. Dabei ist $D_h(x, y, z)$ der Wert von D für ein homogenes Elektronengas mit der Dichte $\rho = \rho(x, y, z)$. In der Hartree-Fock-Näherung (abgeschlossene Schalen) erhält man in atomaren Einheiten den Ausdruck (b). Die φ_i sind die besetzten Orbitale. Alle ELF-

$$D/D_h = 0.3483 \rho^{-5/3} \left[\sum_i |\nabla \varphi_i|^2 - \frac{1}{8} |\nabla \rho|^2 / \rho \right] \quad (b)$$

Werte wurden in dieser Arbeit auf dem Hartree-Fock-Niveau ermittelt^[6]; für die Sn-Verbindungen wurden Pseudopotentiale verwendet^[7].

Die Bestimmung der ELF aus Meßdaten ist im Prinzip möglich. Auf dem Hartree-Fock-Niveau genügt dazu die Kenntnis der Einteilchen-Dichtematrix $\sum_i \varphi_i(\mathbf{r}) \varphi_i(\mathbf{r}')$. Methoden, diese aus experimentellen Werten zu bestimmen, wurden vor langer Zeit vorgeschlagen^[8]. Bevorzugt wurde dabei die experimentelle Elektronendichte verwendet. Ihre Kenntnis reicht aber im allgemeinen nicht aus (siehe beispielsweise^[9]), so daß zusätzliche Informationen herangezogen werden sollten (z. B. aus der Compton-Spektroskopie^[10]).

Wir stellen nun eine erste größere systematische Untersuchung über die Nützlichkeit der ELF vor. Die in Abbildung 1 zusammengefaßten graphischen Darstellungen wurden mit einem eigens entwickelten Programm^[11] erstellt und mögen zeigen, wie gut die ELF die aus vielfältiger Erfahrung und Intuition entwickelte chemische Vorstellung von Atomen und Molekülen wiedergibt. Das Programm verwendet die Elektronendichte und die ELF für ausgezeichnete Molekülebenen, die im allgemeinen die Kerne enthalten. Die Elektronendichte wird als Punktdichte (als „Wolke“) dargestellt wie in Bild 1, das die Elektronendichte des NH₃-Moleküls 3 weiß auf schwarzem Hintergrund zeigt. Man erkennt eine hohe Dichte um den N-Kern sowie eine durch den H-Kern



verursachte Verformung der Dichte. Darstellungen dieser Art wurden bereits 1931 eingeführt^[12].

Wir haben nun der ELF Farben zugeordnet, die denen einer geographischen Karte entsprechen: Die blaue Farbe der Meere entspricht niedrigen, das Weiß der Gebirge hohen ELF-Werten; dazwischen liegen Grün und Braun. Die Farbskala ist links in Bild 2 angegeben. Die für die Dichtedarstellung verwendeten Punkte werden vom Programm gemäß der beschriebenen Konvention eingefärbt. Der Hintergrund bleibt schwarz, und die Regionen sehr hoher Lokalisierung werden weiß. Die Darstellung der Elf bringt eine zusätzliche Strukturierung. So erkennt man bei 3 (vgl. Bild 1 und 2) nun drei Regionen hoher Lokalisierung: eine um den N-Kern, eine, die das N- und ein H-Atom umfaßt, (rechts unten) und eine auf der freien Seite des N-Atoms (oben). Diese Regionen können der Stickstoffrumpf, die N-H-Bindung bzw. das freie Elektronenpaar zugeordnet werden.

Es sei an dieser Stelle darauf hingewiesen, daß die Elektronen-Lokalisierungs-Funktion stets wie die Elektronendichte die Symmetrie des Moleküls aufweist. Für alle symmetriäquivalenten Ebenen gilt also die gleiche ELF. Für NH₃ 3 zeigen daher alle Ebenen, die die C₃-Achse und eine der N-H-Bindungen enthalten, das gleiche Bild. Es ist ferner zu beachten, daß für lineare Moleküle Elektronendichte und ELF axialsymmetrisch sind. Im Falle des Ne-Atoms liefert die ELF nur zwei sphärische Regionen hoher Lokalisierung, die der Rumpf- bzw. der Valenzschale entsprechen (Bild 3). Dieselbe scharfe Trennung zwischen dem Rumpf- und dem Valenzbereich wird auch in Molekülen wie dem Li₂-Molekül sichtbar (Bild 4).

Im C₂-Molekül (1 Σ_g^+ -Zustand) resultiert der bindende Anteil erkennbar aus den π -Orbitalen (Bild 5). Im N₂-Molekül (Bild 6) besteht in der Valenzschale eine deutliche Trennung zwischen Bindungsregion und freien Elektronenpaaren, die jedoch nicht so scharf ist wie die Trennung zwischen Rumpf- und Valenzbereich. Das F₂-Molekül (Bild 7) weist noch eine schwache Bindung auf, während zwei Ne-Atome bei gleichem interatomarem Abstand lediglich eine Verformung der Valenzschale erkennen lassen (Bild 8).

Bereits bei einfachen Hydriden wird eine große Vielfalt von Bindungsformen gefunden. Im LiH-Molekül hat sich ein Li⁺-Rumpf (Bild 9, links) und ein polarisiertes H⁺-Ion (rechts, weiß) gebildet. Im BH-Molekül (Bild 10, B mitte, H rechts) existiert neben der B-H-Bindung noch ein freies Elektronenpaar (links). Im HF-Molekül (Bild 11) ist der Raumbereich, den man der H-F-Bindung zuordnen kann, kleiner und vom Bereich der freien Elektronenpaare schwieriger zu unterscheiden als z. B. im BH-Molekül. Hier deutet sich bereits die Tendenz zur Bildung von H⁺F⁻ an. Im LiF-Molekül

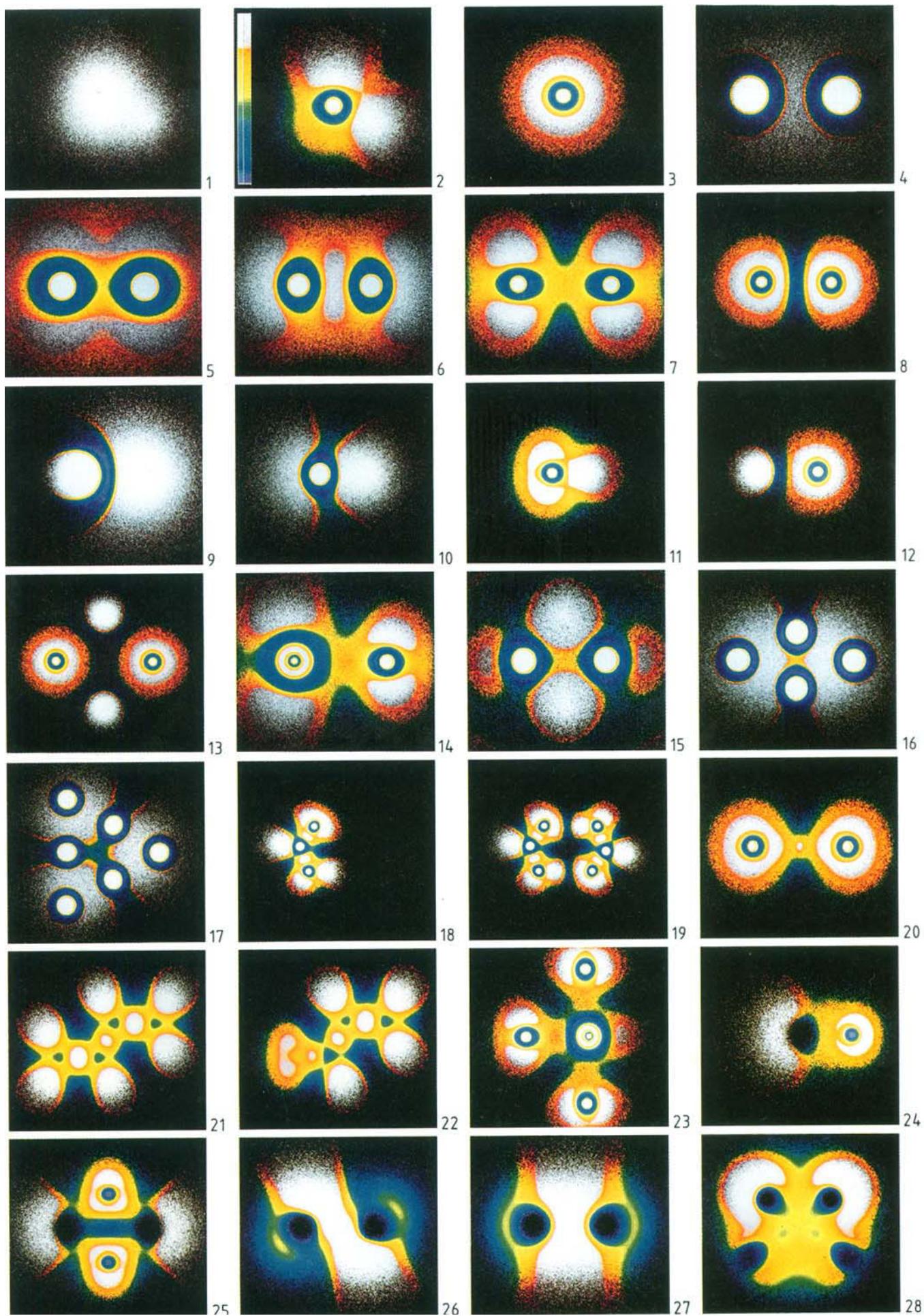
liegt im wesentlichen eine ionische Bindung vor (Bild 12, vgl. mit LiH, Bild 9). Man erkennt dies an der schalenförmigen Struktur der ELF um die Kernpositionen und dem Auftreten einer trennenden Region mit niedrigen ELF-Werten. Den ionischen Charakter weist selbstverständlich auch das Dimer Li₂F₂ 4 auf (Bild 13). Im ClF-Molekül (Bild 14) liegt dagegen eine polarisierte Bindung vor.



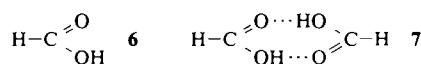
Der anscheinend kompliziertere Fall einer Dreizentren-Bindung tritt in Diboran 5 auf (Bild 15). Elektronendichte und ELF zeigen auch hier sehr deutlich die Übereinstimmung mit der klassischen Vorstellung. In den nach Rechnungen stabilen planaren Clustern Li₄ und Li₆ können ebenfalls Dreizentren-Bindungen auftreten^[13]. Man kann hier jedoch auch Bindungen erwarten, an denen mehr als drei Zentren beteiligt sind. Nach Aussage der ELF (Bild 16 bzw. 17) werden diese Cluster aber praktisch ausschließlich durch peripheren Dreizentren-Bindungen zusammen gehalten.

Die H-Brückenbindungen zu stark elektronegativen Partnern weisen einen ausgeprägt ionischen Charakter auf, wie etwa der Vergleich des Ameisensäure-Moleküls 6 (Bild 18) mit dessen Dimer 7 (Bild 19) zeigt. Was passiert nun, wenn

Abb. 1. Elektronendichte ρ als „Wolke“ und Elektronen-Lokalisierungs-Funktion ELF als Farbmuster (Skala bei Bild 2: Kleine Werte von ELF sind blau, große weiß dargestellt (Skala: blau, grün, braun, weiß; Hintergrund schwarz). Bild 1: $\rho(3)$ als weiße Wolke. Die dargestellte Ebene enthält den N-Kern (Mitte), einen H-Kern (rechts darunter) und den Mittelpunkt zwischen den beiden anderen H-Kernen. Bild 2: $\rho(3)$ und ELF. Die weißen Regionen entsprechen dem Rumpf, dem einsamen Elektronenpaar und einer N-H-Bindung. Bild 3: Rumpf- und Valenzschale des Ne-Atoms. Bild 4: Rumpfe und Bindungsregion (weiß) im Li₂-Molekül. Bild 5: Rumpfe und π -Bindung (weiße Peripherie) im C₂-Molekül. Bild 6: Rumpfe, Bindung und einsame Elektronenpaare (weiß) im N₂-Molekül. Bild 7: Rumpfe, zylindersymmetrische Regionen der einsamen Elektronenpaare (weiß) und schwache kovalente Bindung (gelb-braun) im F₂-Molekül. Bild 8: Deformation der Elektronendichte im Ne₂-Molekül (vgl. Bild 3). Bild 9: LiH-Molekül mit Li⁺-Rumpf links, H⁺-Ion rechts. Bild 10: BH-Molekül mit den einsamen Elektronenpaar, dem B-Rumpf und der B-H-Bindung als weiße Regionen von links nach rechts. Bild 11: HF-Molekül mit den zylindersymmetrischen Regionen der einsamen Elektronenpaare, dem F-Rumpf und der F-H-Bindung. Bild 12: LiF-Molekül mit Li⁺ links, F⁻ rechts; Modell eines Ionenpaares mit trennender Region (kleine ELF-Werte (blau)). Bild 13: 4 mit Li⁺ oben, unten und F⁻ links, rechts. Bild 14: ClF-Moleküle mit Cl links, F rechts; Rumpfe und Regionen der einsamen Elektronenpaare als große weiße Regionen sowie eine schwache, polarisierte Bindung (braun-gelb). Bild 15: 5 (Ebene des B₂H₆-Rings; B-Atome horizontal) mit Rumpfen und zwei Dreizentren-Bindungen (große weiße Regionen um die H-Atome). Bild 16: Planarer Li₄-Cluster mit Rumpfen und zwei Dreizentren-Bindungen. Bild 17: Planarer Li₆-Cluster mit Rumpfen und drei peripheren Dreizentren-Bindungen; man beachte das Fehlen einer zentralen Dreizentren-Bindung. Bild 18: 6 mit Rumpfen, Bindungen und einsamen Elektronenpaaren (Keto-Sauerstoff oben rechts). Bild 19: 7 (vgl. Bild 18) zeigt einen ionischen Charakter der Wasserstoffbrücken-Bindungen (blaue Regionen zwischen den Monomeren). Bild 20: FHF⁻-Ion mit einem kleinen Bereich hohen ELF-Werts um den H-Kern. Bild 21: 8 (Ebene 1 Bohr oberhalb der Kernebene) mit den C-H- und C-C-Bindungen (weiße Regionen). Bild 22: 9 (Ebene wie in Bild 21) zeigt eine größere π -Region der zentralen C-C-Bindung als 8. Bild 23: ClF₃-Molekül zur Verdeutlichung des Unterschieds zwischen axialen und äquatorialen Cl-F-Bindungen. Bild 24: SnO-Molekül mit Sn links, O rechts und dem einsamen Elektronenpaar am Sn (große weiße Region). Bild 25: Sn₂O₂-Molekül mit den Sn-Atomen horizontal. Bild 26: 12 (Ebene durch die Sn-Kerne halbiert die H-Sn-H-Winkel; die H-Kerne befinden sich oben rechts und unten links ober- bzw. unterhalb der Ebene), Erläuterung siehe Text. Bild 27: Sn₂H₄-Molekül mit erzwungenen planaren Struktur (Sn-Atome horizontal); alle H-Kerne befinden sich in einer Ebene, die senkrecht zur dargestellten ist). Bild 28: Cu₄Sn₄-Molekül mit Heterocuban-Struktur (Sn-Atome oben, Cu-Atome unten), Erläuterung siehe Text.

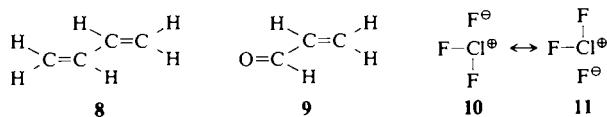


das H-Atom symmetrisch zwischen zwei gleichartigen elektronegativen Atomen liegt wie im FHF^\ominus -Ion (Bild 20)? Man erkennt um das Proton eine Region mit hohem ELF-Wert, die von denen der Nachbaratome deutlich getrennt ist. Ein ähnliches Bild ergibt sich, wenn man in 7 den Übergangszu-



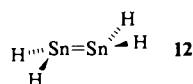
stand bei der Wanderung eines Protons von einem O-Atom zum anderen betrachtet. Beim Wechsel von einer asymmetrischen zu einer symmetrischen H-Brücke verschwindet also weitgehend der ionische Anteil der Bindung.

Mit der Elektronen-Lokalisierungs-Funktion können auch schwächere Effekte wie eine Änderung der Delokalisierung erkannt werden. Dies zeigt der Vergleich der C-C-Bindungen in Butadien 8 (Bild 21) und Acrolein 9 (Bild 22). Diese Bilder geben die ELF-Werte einer Ebene wieder, die 1 Bohr oberhalb der Kernebene liegt und den Bereich der π -Bindungen schneidet. Der π -Anteil der C-C-Einfachbindung ist in 9 größer als in 8.



Das Beispiel des ClF_3 -Moleküls zeigt (Bild 23), daß die ELF auch zu einer einfachen Darstellung von Dreizentren-Vierelektronen-Bindungen führt. Die beiden axialen Cl-F-Bindungen haben einen deutlich schwächeren kovalenten Charakter als die äquatoriale Bindung, wie es den Grenzformeln 10 und 11 entspricht^[13].

Benutzt man statt einer Allelektronenrechnung ein Pseudopotential-Verfahren, wie wir es für Sn-Verbindungen getan haben, so verschwindet die Rumpfelektronendichte. Deshalb zeigen die Darstellungen der Sn-Verbindungen keine hohe Elektronendichte um die Kerne, sondern nur den schwarzen Hintergrund. Die freien Elektronenpaare in Sn^{II} -Verbindungen können mit der ELF sehr schön veranschaulicht werden. Im SnO -Molekül (Bild 24) ist die Verteilung des freien Elektronenpaares deutlich deformiert und auffallend groß, und auch das Dimer Sn_2O_2 (Bild 25) zeigt eine ähnlich ausgedehnte Verteilung dieser Elektronenpaare, ein eindrucksvoller Hinweis auf deren stereochemische Aktivität. Die Moleküle Sn_2R_4 sind nicht planar wie ihre Kohlenstoff-Analoga. Man erklärt dies mit dem Einfluß der freien Elektronenpaare^[14]. Tatsächlich zeigt die ELF für das gewinkelte Sn_2H_4 -Molekül 12 eine starke Verformung (Bild 26).



Besonders deutlich wird der Einfluß der freien Elektronenpaare bei einem Vergleich mit der hypothetischen planaren Struktur (Bild 27). Die große weiße Region deutet einen Übergang zwischen einer Konfiguration mit zwei isolierten Elektronenpaaren (vgl. etwa Bild 25) und einer mit reiner Doppelbindung an (vgl. Bild 27).

Der Heterocuban-Cluster Cu_4Sn_4 weist ein Sn_4 -Tetraeder auf. Hier findet man Mehrzentrenbindungen unter Beteili-

gung der Cu-Atome. Die in Bild 28 dargestellte Ebene enthält eine Kante des Sn_4 -Tetraeders (Bild 28 oben, verbindet die dunklen Kernpositionen) und die Mitte der gegenüberliegenden Kante (Bild 28 unten, Mitte des gelben Bereichs). In dieser Ebene liegen auch zwei Cu-Atome (Bild 28 unten, äußere Kernpositionen). Wieder sind die Dichteveilungen der freien Elektronenpaare der Sn-Atome deformiert.

Mit diesem ersten Überblick über die Möglichkeiten der Elektronen-Lokalisierungs-Funktion ELF wollten wir zeigen, daß man Begriffe wie Elektronenschale, Bindung und einsames Elektronenpaar leicht veranschaulichen kann, und zwar mit einer Funktion, die im Prinzip auf meßbaren Größen beruht. Dabei werden empirische Befunde, wie sie in den Gillespie-Nyholm-Regeln zum Ausdruck kommen, für das Auge sichtbar. Wir hoffen, daß weitere Untersuchungen der Elektronen-Lokalisierungs-Funktion auch dort helfen werden, wo klassische chemische Vorstellung und chemische Intuition versagen.

Eingegangen am 19. Juni,
veränderte Fassung am 24. Oktober 1990 [Z 4023]

- [1] W. England, L. S. Salmon, K. Ruedenberg, *Top. Curr. Chem.* 23 (1971) 31.
- [2] W. England, *Int. J. Quantum Chem.* 5 (1971) 683.
- [3] A. D. Becke, K. E. Edgecombe, *J. Chem. Phys.* 92 (1990) 5397.
- [4] J. E. Lennard-Jones, *J. Chem. Phys.* 20 (1952) 1024.
- [5] R. J. Gillespie, R. S. Nyholm, *Q. Rev.* 11 (1957) 339.
- [6] Einzelheiten zu den Rechnungen: a) Basissätze: W. J. Hehre, R. Ditchfield, J. A. Pople, *J. Chem. Phys.* 56 (1972) 2257; P. C. Hariharan, J. A. Pople, *Theor. Chim. Acta* 28 (1973) 213; M. F. Frankl, W. J. Pietro, W. J. Hehre, J. S. Binkley, M. S. Gordon, D. J. DeFrees, J. A. Pople, *J. Chem. Phys.* 77 (1982) 3654 (für 6–11, ClF_3); G. Igel-Mann, C. Feller, H.-J. Flad, A. Savin, H. Stoll, H. Preuss, *Mol. Phys.* 68 (1989) 209 (für die Sn-Verbindungen); F. B. van Duijneveldt, *IBM Res. Rep.* 945 (1971) (kontrahiert nach G. C. Lie, E. Clementi, *J. Chem. Phys.* 60 (1974) 1275) (für alle anderen Verbindungen); b) Molekülstrukturen: K. P. Huber, G. Herzberg: *Molecular Spectra and Molecular Structures, Vol. 4*, Van Nostrand, New York 1979 (zweiatomige Moleküle); L. E. Sutton (Hrsg.): *Tables of Interatomic Distances and Configurations in Molecules and Ions*, The Chemical Society, London 1958 (5–9, FHF^\ominus); I. Boustani, W. Pewestorf, P. Fantucci, V. Bonačić-Koutecký, J. Koutecký, *Phys. Rev. B35* (1987) 9437 (Li-Cluster); G. Igel-Mann, C. Feller, H.-J. Flad, A. Savin, H. Stoll, H. Preuss, *Mol. Phys.* 68 (1989) 209 (SnO); G. Igel-Mann, H.-J. Flad, C. Feller, H. Preuss, *J. Mol. Struct. (THEOCHEM)* 209 (1990) 313 (Sn_2O_2); G. Trinquier, J.-P. Malrieu, P. Riviere, *J. Am. Chem. Soc.* 104 (1982) 4529 (12); W. Plass, A. Savin, H. Stoll, H. Preuss, R. Nesper, H. G. von Schnering, *Inorg. Chem.* 29 (1990) 260 (Cu_2Sn_4); c) SCF-Programme: L. E. McMurchie, S. T. Elbert, S. R. Langhoff, E. R. Davidson: Programm MELD, NRCC program QC04 (freundlicherweise von Prof. Dr. E. R. Davidson zur Verfügung gestellt); W. Meyer, P. Pulay, E. A. Reinsch, H. J. Werner: Programm MOLPRO (freundlicherweise von Prof. H. J. Werner zur Verfügung gestellt); beide Programme wurden von Prof. H. Stoll, Dr. U. Wedig und B. Miehlich auf der Cray-2 des Rechenzentrums der Universität Stuttgart installiert.
- [7] G. Igel-Mann, H. Stoll, H. Preuss, *Mol. Phys.* 65 (1988) 1321.
- [8] W. C. Clinton, J. Nakhleh, F. Wunderlich, *Phys. Rev.* 177 (1969) 1; W. C. Clinton, A. J. Galli, L. J. Massa, *ibid.* 177 (1969) 7; W. C. Clinton, G. A. Henderson, J. V. Prestia, *ibid.* 177 (1969) 13; W. C. Clinton, G. B. Lamers, *ibid.* 177 (1969) 19; W. C. Clinton, A. J. Galli, G. A. Henderson, G. B. Lamers, L. J. Massa, J. Zarur, *ibid.* 177 (1969) 27; W. C. Clinton, L. J. Massa, *Phys. Rev. Lett.* 29 (1972) 1363; R. F. Stewart, *J. Chem. Phys.* 51 (1969) 4569.
- [9] P. Coppens, T. V. Willoughby, L. N. Gonka, *Acta Crystallogr. Sect. A* 27 (1971) 248; W. H. E. Schwarz, B. Müller, *Chem. Phys. Lett.* 166 (1990) 621.
- [10] H. Schmid, V. H. Smith, Jr., W. Weyrich, *Trans. Am. Crystallogr. Assoc.* 26 (1991), im Druck.
- [11] J. Flad, F.-X. Fraschio, B. Miehlich: Programm GRAPA, Institut für Theoretische Chemie der Universität Stuttgart 1989.
- [12] H. E. White, *Phys. Rev.* 37 (1931) 1416.
- [13] W. Kutzelnigg: *Einführung in die Theoretische Chemie Band 2*, Verlag Chemie, Weinheim 1975, S. 375.
- [14] Vgl. D. E. Goldberg, P. B. Hitchcock, M. F. Lappert, K. M. Thomas, A. J. Thomas, T. Fjeldberg, A. Haaland, B. E. R. Schilling, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1986, 2387.