Homonukleare Cluster
in
Wirtsgittern

Dissertation

zur Erlangung des Doktorgrades

der Fakultät für Chemie und Pharmazie

der Ludwig-Maximilians-Universität München

Homonukleare Cluster in Wirtsgittern

von

Dipl.-Chem. Alexander Kaufmann

aus

Wattenscheid

ERKLÄRUNG

Diese Dissertation wurde im Sinne von § 13 Abs. 3 der Promotionsordnung vom 29. Januar 1998 von Herrn Prof. Dr. Andreas Kornath betreut.

EHRENWÖRTLICHE VERSICHERUG

Diese Dissertation wurde selbstständig, ohne unerlaubte Hilfe erarbeitet.

München, den 17.12.2008

Alexander Kaufmann

1.Gutachter: Prof. Dr. Andreas Kornath

2.Gutachter: Prof. Dr. Thomas Klapötke

Eingereicht: 08.01.2009

Tag der Verteidigung: 30.01.2009

Danksagung

„Wer nichts als Chemie versteht, versteht auch die nicht recht.“

Georg Christoph Lichtenberg

„Viele sind hartnäckig in Bezug auf den einmal eingeschlagenen Weg, wenige in Bezug auf das Ziel.“

Friedrich Nietzsche

Alle hier Aufgeführten haben dazu beigetragen, dass es mir möglich war, diese Arbeit zu erstellen - und auch zu beenden. Ich danke besonders für die persönliche Unterstützung, für die Möglichkeit, meinem Forschungsdrang - weit umfangreicher als hier in der Arbeit niedergelegt - nachzukommen, und für die nötige Geduld und Zuversicht, die mir hierzu vermittelt wurden.

Meinem Doktorvater, Prof. Dr. Andreas Kornath, für die interessante und vielschichtige Aufgabenstellung, die fortwährende Betreuung und das entgegengebrachte Vertrauen.

Meinen Eltern.
Meinem Bruder & Laika.
Meiner Familie.
Meinen Freunden.

Herrn Prof. Lorenz, seinem Arbeitskreis und Frau Hermione Mayer
für die freundliche Aufnahme und Unterstützung hier in München.

Den Gutachtern dieser Arbeit
für ihre Arbeit und das entgegengebrachte Interesse.

Den Kollegen hier an der LMU München:

Gaby, ohne die die Rechtschreibfehler dieser Arbeit vom Inhalt abgelenkt hätten.

Meinen Praktikanten Miriam, Caro und Lucia
für ihre Motivation - auch wenn nicht alles geklappt hat.

Can, Carola, Christian, Ivo, Jo, Mathias, Nadine und Theresa
für gute Kritik an dieser Arbeit und die trotzdem gute Stimmung.

Prof. Dr. Rolf Minkwitz
für seine Unterstützung seit meiner Diplomarbeit.

Den Kollegen und Mitarbeitern an der Universität Dortmund:

Dr. Anja Zoermer und Frau Wilga Buß
für die Einarbeitung und Hilfe bei der *Raman*-Spektroskopie.

Meinem Wahlpflichtpraktikanten Sebastian sowie Ljuba
für ihre Arbeit an der *Raman*-Matrix-Apparatur.

Dr. Frank Neumann, Dr. Frank Neikes, Dr. Oliver Blecher,
Dr. Raphael Seelbinder, Mahdi Seyed Hadjizadeh-Ziabari
für viel Hilfe und ein super Arbeitsklima.

Den Werkstätten
für die praktische Umsetzung der teilweise herausfordernden Konstruktionswünsche.

1	**Einleitung**	1
2	**Struktur kleiner Metallcluster**	6
2.1	Gruppe I - Alkalimetalle	6
2.1.1	Lithium	7
2.1.2	*Raman*-Matrix-Untersuchungen in Adamantan	24
2.1.3	Struktur kleiner Alkalimetallcluster	28
2.2	Gruppe II - Erdalkalimetalle	31
2.2.1	Magnesium	32
2.2.2	Calcium	42
2.3	Struktur kleiner Alkali- und Erdalkalimetallcluster	49
2.4	Gruppe XV -Pentele	53
2.4.1	Phosphor	53
2.4.2	Arsen	65
2.4.3	Antimon	72
2.5	*Raman*-Matrix-Untersuchungen der Pentelcluster	77
3	**Herstellung von raumtemperaturstabilen Matrices**	79
3.1	Gruppe I: Natrium	82
3.2	Gruppe XV: Phosphor	85
4	**Zusammenfassung und Ausblick**	89
5	**Experimentelles**	94
5.1	Cluster-Herstellung	94
5.2	*Raman*-Matrix-Spektroskopie	101
5.3	Theoretische Rechnungen	112
5.4	Herstellung raumtemperaturstabiler Matrices	113
5.5	MAS-NMR-Spektroskopie	116
6	**Anhang**	118
6.1	Abkürzungen	118
6.2	Literaturverzeichnis	119
6.3	Abbildungs- und Tabellenverzeichnis	129
6.4	Veröffentlichungen	134
6.5	Lebenslauf	136

1 Einleitung

„Die Neugier tötet die Katze.“
Sprichwort aus Polen

„Wer nicht neugierig ist, erfährt nichts.“
Johann Wolfgang von Goethe

Im Zuge der Entwicklung moderner Technologien gewinnt die Erforschung von Systemen in nanostrukturierten bis hin zu atomaren Bereichen eine immer größere Bedeutung.[1] Stoffe, die wir im makroskopischen Maßstab gut kennen, ändern zum Teil ihre Eigenschaften, wenn sie auf die Größe von Mikrometern verkleinert werden.[2-5] Gravierende und unerwartete Änderungen werden jedoch vermutet, wenn man in Größenordnungen von Nanometern vorstößt. Dies entspricht bereits der Größe von einigen tausend bis zu einigen dutzend Atomen. Die Entwicklung leistungsfähiger Mikroskope hat gerade im letzten Jahrzehnt eine Visualisierung dieser Bereiche nahezu zur Routine gemacht und eindrucksvolle Beispiele für die Vielfalt an überraschenden Strukturen geliefert.[6-9]

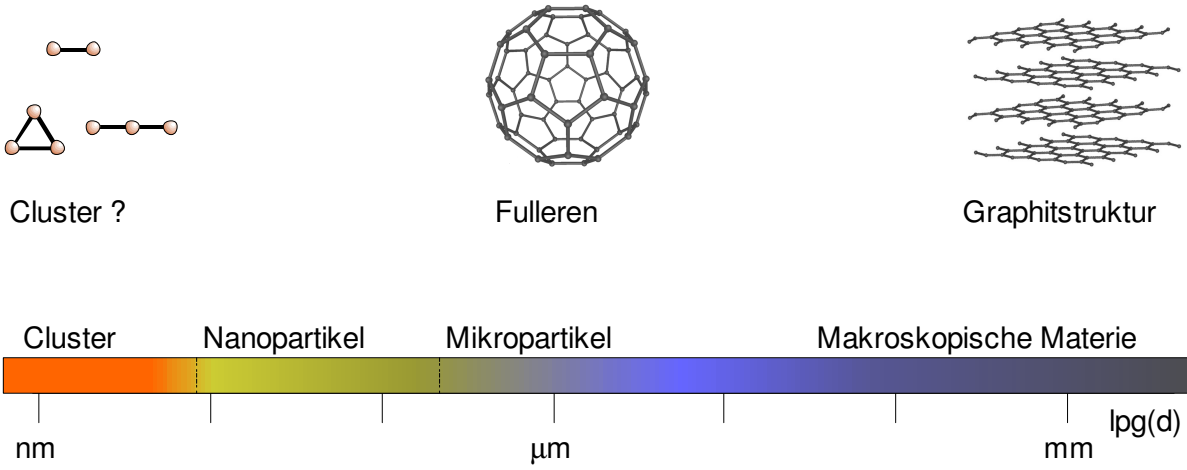

Abbildung 1.1 : Logarithmische Größenskala und die resultierende Änderung an dem bekannten Beispiel Kohlenstoff. Die Struktur sehr kleiner Kohlenstoff-Cluster ist bislang nicht sicher aufgeklärt.

Mit dem Vordringen in atomare Bereiche rücken grundlegende Fragen in den Vordergrund, deren Beantwortung eine der derzeitigen Herausforderungen an die Wissenschaft darstellt.

Der Übergang von makroskopischer Materie in die mikroskopische Welt einzelner Atome bedeutet auch den Wechsel von der klassischen Betrachtungsweise zu den quantenphysikalischen Gesetzmäßigkeiten von Molekülen und Atomen. Er beinhaltet die Frage, bis zu welcher Größe es sich noch um ein Molekül handelt, und ab welcher Größe es ein Körnchen der Materie ist, wie sie uns vertraut ist. Ein besonderer Stellenwert kommt in diesem Zusammenhang den Metallclustern zu.

Der Name Cluster („cluster“ engl. „Büschel, Traube“) wird in der Chemie und Physik gleichermaßen zur Beschreibung durchaus unterschiedlicher kleiner Systeme in der Größenordnung von zwei bis ca. 10^7 Atomen verwendet. Dabei werden die zweiatomigen Spezies nicht immer den Clustern zugerechnet, während auf der anderen Seite der Größenskala der Übergang zu Nanopartikeln fließend und in der Literatur nicht konsistent definiert ist.

Werden in der Physik meistens nur homonukleare Strukturen als Cluster bezeichnet, ist der Begriff in der Chemie weiter gefasst. *Cotton* führte den Begriff zur Beschreibung der von ihm kristallographisch gefundenen, nach der klassischen Valenztheorie unerwarteten, Metall-Metall-Bindung ein.[10,11] In der Folgezeit wurde der Begriff Cluster auf metallorganische Verbindungen angewendet, die einen Metallcluster als Kern enthalten. Später wurden sogar *Van-der-Waals*-Verbindungen organischer Moleküle ohne Metall-Metall-Bindung als Cluster bezeichnet.[12-15] In dieser Arbeit werden mit dem Begriff Cluster ausschließlich homonukleare, ligandenfreie (oder auch „nackte“) Moleküle genannt. Sie stellen die einfachste Form von Clustern dar. Ihre Struktur wird nicht durch Heteroatome oder Liganden beeinflusst. Sie stellen eine ideale Möglichkeit dar, die Struktur und Bindungsverhältnisse sowie den Übergang von einzelnen Atomen zu größeren Molekülen zu untersuchen. Obwohl der Begriff „Cluster“ seit 40 Jahren in der Chemie existiert, ist die Gruppe der bekannten ligandenfreien Metallcluster mit Abstand die kleinste.[15,16] Im Unterschied dazu werden mittels theoretischer Methoden überwiegend ligandenfreie Cluster untersucht, da sie das Bindeglied zwischen einzelnen Atomen und dem makroskopischen Kollektiv darstellen.[17-19]

Die verhältnismäßig geringe Anzahl experimenteller Untersuchungen ist daher nicht mit mangelndem Interesse an diesen Clustern begründet. Vielmehr sind ligandenfreie Metallcluster hochreaktive Moleküle, die nur kurzeitig in der Gasphase existieren. Sie besitzen eine hohe Reaktivität und gleichzeitig meist schwache Bindungen. Daher sind sie gegeneinander nicht beständig und kondensieren zum metallischen Festkörper. Metallcluster werden zumeist durch das Verdampfen des entsprechenden Elements hergestellt. Abhängig von der verwendeten Methode (*Knudsen*-Effusion, „laser-ablation“, „plasma-sputtering“)

besteht ein Molekularstrahl aus Atomen und Dimeren, selten dagegen aus größeren Clustern. Sind nur Atome in einem Molekularstrahl enthalten, können beispielsweise mit der Ultraschallexpansion in der Gasphase Metallcluster erzeugt werden. Ihre Größe lässt sich anhand massenspektroskopischer Messungen ermitteln, jedoch ist bereits die selektive Generierung und Isolierung von nur zweiatomigen Spezies mit einem enormen experimentellen Aufwand verbunden.[20,21] Ein weiteres Problem stellt das Fehlen einer leistungsfähigen Analysemethode dar, um einen direkten Zusammenhang zur Struktur kleiner Metallcluster zu bekommen.[22] So können mit der Massenspektroskopie Häufigkeitsverteilungen und dedizierte Eigenschaften wie Ionisationspotentiale oder Polarisierbarkeit der Metallcluster untersucht, jedoch keinerlei Informationen zur Struktur erlangt werden. Mit den Laser-induzierten Fluoreszensmessungen sind Strukturparameter bestimmbar, jedoch scheitert diese Methode meist schon an Molekülen mit mehr als drei Atomen. Größere Cluster können mit Photodetachment- und Photodissoziationsstudien untersucht werden. Bei diesen Untersuchungen werden jedoch angeregte Zustände beobachtet, die sich auf die Geometrie der Anionen beziehen, wodurch auch hier keine Aussagen über die neutralen Cluster getroffen werden können.[15] Das erschwert die Charakterisierung neutraler ligandenfreier Metallcluster in der Gasphase oder macht diese sogar unmöglich.

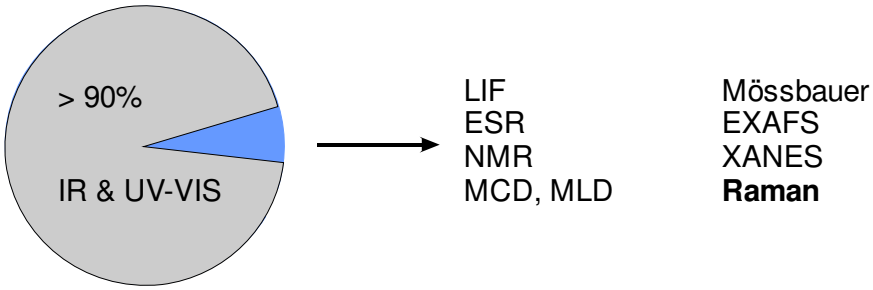

Abbildung 1.2 : Methodenverteilung von Matrixuntersuchungen.

Besser eignet sich die von *Pimentel* entwickelte Matrixisolationstechnik.[23] Hier werden die in der Gasphase vorliegenden Moleküle mit einem inerten Matrixgas gemischt und auf einer Kaltfläche in fester Form kondensiert. Erfolgt die Einbettung der Moleküle mit hinreichender Verdünnung, lassen sich Wechselwirkungen der eingefrorenen Moleküle untereinander nahezu ausschließen (Matrix/Substrat Verhältnis, M/S > 500/1). Als Matrix werden überwiegend die Edelgase herangezogen, um eine wechselwirkungsarme Umgebung für darin

isolierte Spezies zu ermöglichen. Durch eine niedrige Schichtdicke der Matrices wird eine effektive Kühlung gewährleistet. Hieraus resultiert die Bedeutung der Matrixisolationstechnik für die Untersuchung labiler Spezies, aber auch die Notwendigkeit einer genügend sensitiven Detektion. Aus diesem Grund wird überwiegend UV- und Infrarotspektroskopie an Matrices angewendet.[24] Dagegen gehören *Raman*-spektroskopische Untersuchungen immer noch zu den exotischen Techniken. Erste Experimente zur *Raman*-Matrix-Spektroskopie wurden 1971 unabhängig von drei Arbeitsgruppen durchgeführt.[25-27] Seitdem sind einige wenige Versuche unternommen worden, um Moleküle in Matrices unter wechselwirkungsfreien Bedingungen *Raman*-spektroskopisch zu vermessen.[24] Da der *Raman*-Effekt sehr schwach ist, stellte sich die Detektion verdünnter Matrices als schwierig heraus. Es wurden daher spezielle Effekte verwendet, wie die kohärenten anti-*Stokes*-*Raman*-Spektroskopie (CARS),[27] *Raman* loss/gain Experimente[29] und eine Versuchsanordnung, bei der ein Polariton-verstärkender Effekt ausgenutzt wird.[30] Während diese Bemühungen Einzelfälle blieben, hat der Resonanz-*Raman*-Effekt in mehreren Arbeiten zum Erfolg geführt.[31-39] Da jedoch die zuletzt genannte Methode mit einer zusätzlichen elektronischen Anregung des Systems verbunden ist, kann sie nicht auf allgemeine Fragestellungen ausgedehnt werden und bleibt auf wenige Modellsysteme beschränkt.

Einzelne Atome und Dimere konnten mit der Matrixtechnik genauer als zuvor untersucht werden. Komplexere Clusterpopulationen, die aus zwei oder mehreren unterschiedlichen Molekülen bestehen, konnten in Ermangelung einer leistungsfähigen Analysemethode nicht aufgeklärt werden. Die Strukturen kleiner Metallclustern blieben daher überwiegend unbekannt.[19] Diese Situation änderte sich erst durch zwei Entwicklungen, die es ermöglichen, das Themengebiet der kleinen Metallcluster erneut aufzugreifen. Durch das explosionsartige Wachstum der Computerchemie können auch größere Systeme in silico simuliert und für einen Vergleich mit dem Experiment herangezogen werden. Zum anderen bot die Entwicklung der Vielkanal-*Raman*-Matrix-Spektroskopie durch *Kornath et.al* eine Möglichkeit, hochsymmetrische kleine Teilchen, zu denen auch die Metallcluster gehören, zu untersuchen.[40-45]

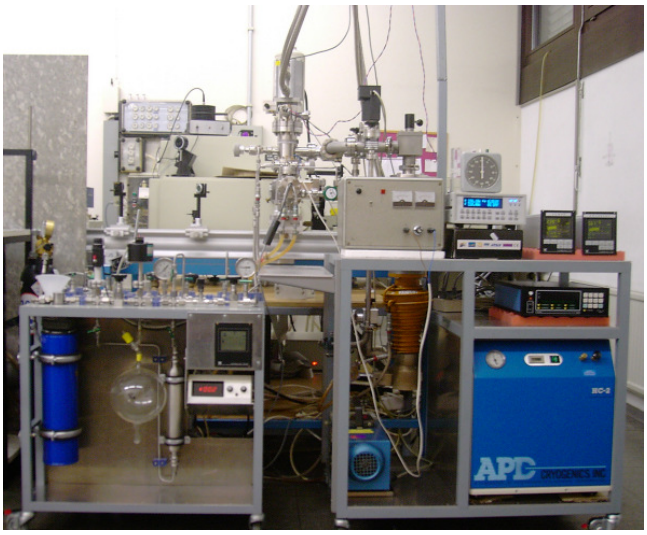

Abbildung 1.3 : *Raman*-Matrix Apparatur.

Als Einstieg zur Charakterisierung kleiner Metallcluster bieten sich die Metalle der Gruppe I des Periodensystems an. Zum einem sind sie leicht verdampfbar; zum anderen existieren für die zweiatomigen Moleküle Gasphasenuntersuchungen sowie verschiedene theoretische Arbeiten. Es fehlen jedoch Untersuchungen der höheren Metallcluster, insbesondere beim Lithium.[46] Wesentlich weniger ist im Bereich der Erdalkalimetallcluster bekannt. Hier würden experimentell fundierte Strukturvorhersagen einen Vergleich mit den Alkalimetallclustern erlauben. Neben den Strukturuntersuchungen an Metallclustern ist es wünschenswert, den Einfluss der Matrices auf die Gastmoleküle näher zu beobachten. Dafür bieten sich insbesondere die dimeren und tetrameren Spezies der Gruppe XV an.

2 Struktur kleiner Metallcluster

„Der Optimist glaubt, dass dies die beste aller Welten ist - der Pessimist fürchtet, dass dies die Wahrheit ist.“

Robert Oppenheimer

„Weg mit den bis zum Überdruss verbrauchten Wörtern Optimismus und Pessimismus! Denn der Anlass, sie zu gebrauchen, fehlt von Tag zu Tage mehr: nur die Schwätzer haben sie jetzt noch so unumgänglich nötig.“

Friedrich Nietzsche

2.1 Gruppe 1 – Alkalimetalle

In Arbeiten von *A. Kornath et. al.* wurden die schweren Alkalimetalle von Natrium bis Caesium mittels *Raman*-Matrix-Spektroskopie untersucht.[40-45] Die Clusterbildung erfolgte in allen Fällen durch die Verdampfung der Elemente in einer *Knudsen*-Zelle. Die Metalldämpfe wurden mit dem Matrixmaterial gemischt und auf der Kaltfläche bei 7 K isoliert.

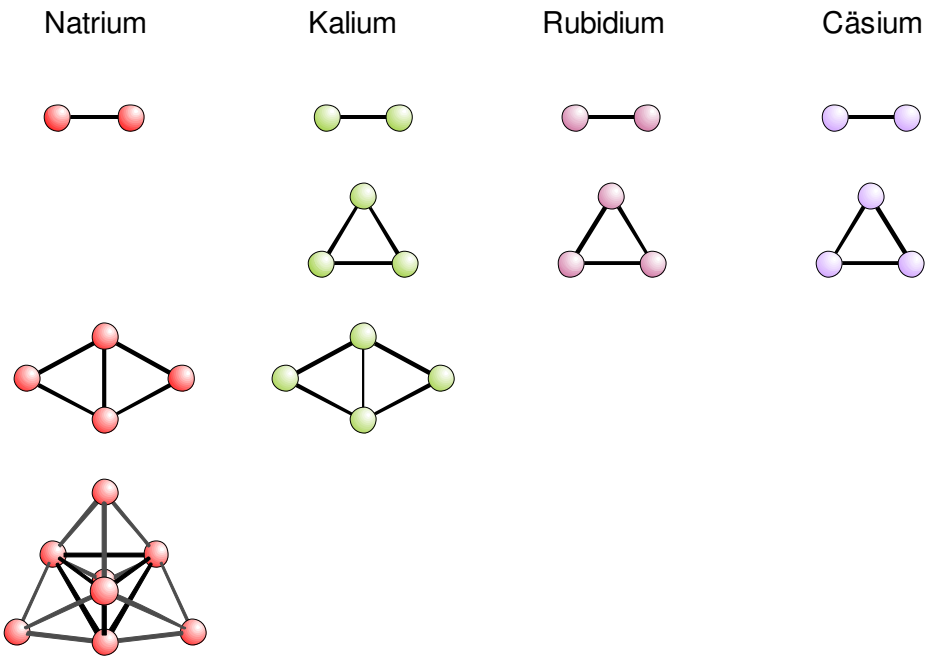

Abbildung 2.1 : Struktur der bisher bekannten Alkalimetallcluster.

Bei allen untersuchten Alkalimetallen wurden Metallcluster beobachtet. Durch Temperaturzyklen wurde ein Clusterwachstum initiiert, das zu höheren Clustern führte. Bei den schwereren Alkalimetallen Rubidium und Cäsium sind lediglich Dimere und Trimere bekannt.[42] Kalium und Natrium bildeten zusätzlich noch die Tetramere.[41,45]

Natrium bildet schließlich den "*magic-number"*-Cluster Na_8.[45] Für die Octamere als „magische“ Cluster wurde eine ausgesprochen hohe Stabilität vorausgesagt,[47] die sich zum ersten Mal mit dem Octanatrium experimentell bestätigen ließ. Abbildung 2.1 zeigt eine Zusammenfassung der von *A. Kornath et. al.* charakterisierten Metallcluster. Die vorliegende Arbeit schließt die Untersuchungen der Gruppe I mit den Clustern von Lithium ab.

2.1.1 Lithium

Stand der Forschung

Lithium-Cluster wurden sowohl in der Gasphase als auch in der Matrix mit unterschiedlichen Methoden untersucht.[48-73] Die Schwingungsfrequenz und Bindungslänge des Dimers wurden aus Messungen der Laserinduzierten Fluoreszenz (LIF) bestimmt und umfassend theoretisch untersucht.[51-57] Größere Cluster wurden in der Gasphase nicht genauer untersucht, da sich die genannten angewendeten Methoden[58-63] schlecht zur Strukturaufklärung eignen.

Die Untersuchungen in Matrices hingegen bieten ein uneinheitliches Bild. In dem einzig bekannten *Raman*-Spektrum[67] werden nur Schwingungen unterhalb von 150 cm^{-1} beobachtet, was anhand der aus der Gasphase bekannten Schwingungsfrequenz des Dimers von 351.4 cm^{-1} widersprüchlich ist.[51] Verschiedene Resonanz-*Raman*-Spektren von Lithium-Matrices interpretierte *Moskovits et al.* als „rigide“ und „flüssige“ Li_3-Cluster.[68,70] Dem wiederum stehen die ESR-Untersuchungen von *Lindsay et al*. gegenüber, die keine paramagnetischen Spezies in Lithium-Matrices finden konnten, ohne die Probe zuvor intensiv mit UV-Licht zu bestrahlen.[49] Neben verschiedenen theoretischen Berechnungen legen vor allem die *Raman*-Matrix-Untersuchungen an den übrigen Alkalimetallen nahe, dass größere Cluster bis hin zum Li_8 existieren sollten - ein experimenteller Nachweis stand bislang jedoch aus.[83-91]

Raman-Matrix-Spektroskopie

Zur Herstellung des Lithiumdampfs wird eine *Knudsen*-Zelle aus Edelstahl mittels eines Heizmantels von außen auf 420°C erhitzt. Der Metalldampf wird auf der Kupferfläche (7 K) des Kryostats bei einer kontinuierlichen Flussrate von 10-50 cm^3/h mit Argon cokondensiert (M/S 1:1000). Während der Kondensation beträgt der Druck im Bereich zwischen der *Knudsen*-Zelle und der Kaltfläche 10^{-3} mbar. Die durchschnittliche Dicke der sich nach 1-3 Stunden bildenden grünen Schichten ist 100 µm. Die direkt abgeschiedenen Matrices sind amorph, weisen nur eine geringe Nahordnung auf und sind opak. Die eingelagerten Moleküle sind in physikalisch leicht unterschiedlichen Plätzen des Wirtsgitters isoliert. Durch Temperaturzyklen wird die Matrix optisch klar, was eine Intensitätssteigerung des Streulichtes bewirkt. Zusätzlich kommt es zu einer gleichmäßigeren Kristallisation unter Ausbildung einer leichten Nahordnung. Eingelagerte Moleküle diffundieren in geeigneten Zwischengitterplätzen oder Substitutionsstellen, wodurch die mittlere Linienbreite im *Raman*-Spektrum abnimmt. Zum Tempern wird mittels einer Gegenheizung an der Kaltfläche eine Temperatur von bis zu 40 K kontinuierlich aufrechterhalten und anschließend die Matrix wieder auf 7 K abgekühlt.

Die reproduzierbaren *Raman*-Spektren haben eine Auflösung von 1.2 cm^{-1} bei einer Genauigkeit von ±0.6 cm^{-1}. Für die Messungen werden verschiedene Erregerwellenlinien verglichen, um das Auftreten von *Raman*-Effekten höherer Ordnung auszuschließen. Bei Lithium-Clustern werden mit einer Erregerwellenlänge von 514 nm keine störenden Einflüsse beobachtet. Ein typisches *Raman*-Spektrum, dominiert durch das komplexe Linienmuster des im Folgenden noch zu erörternden Li_8-Clusters, wird in Abbildung 2.3 gezeigt. Durch Temperaturzyklen, die eine Diffusion kleiner Cluster und Atome in der Matrix ermöglichen, verändert sich die Clusterpopulation nur unwesentlich. Die Intensität der Li_2 und Li_4 zuzuordnenden Linien nahm mit der Anzahl der Temperaturzyklen leicht zugunsten des Li_8 ab. Somit besteht die sich bildende Lithium-Clusterpopulation aus drei Spezies (Li_2, Li_4 und Li_8). Weiteres Tempern bei noch höheren Temperaturen führt zu keiner Veränderung des spektralen Erscheinungsbildes, jedoch kommt es schließlich zur Bildung silber-metallischen Lithiums als Folge der Segregation der Probe. Um sicherzustellen, dass die dem Li_8-Cluster zugeordneten komplexen Linienmuster zu einer einzelnen Spezies gehören, wurden die experimentellen Parameter (Verdampfungstemperatur, Kondensationsrate, Edelgas) variiert, jedoch zeigte die Matrixschicht nach den Temperaturzyklen stets die gleichen spektroskopischen Merkmale, wobei der Anteil der verschiedenen Cluster variierte. Extreme

Bedingungen - wie zum Beispiel hoher Edelgasdruck von 10^{-2} mbar, niedriger Matrixgas-anteil oder schnellere Kondensation - führen zur Bildung von Matrices mit höherem Anteil Li_8 und sind von schlechter Qualität. Im Extremfall kommt es zur Segregation während der Kondensation.

Bei schwingungsspektroskopischen Untersuchungen von Lithium darf die Isotopenverteilung nicht außer Acht gelassen werden, da sich der Isotopeneffekt beim Lithium stark auswirkt. Die Experimente wurden mit natürlichem Lithium (92.5 % ^{7}Li) sowie Isotopen-angereichertem ^{6}Li (98.5% ^{6}Li) durchgeführt. In Abbildung 2.2 sind die Beispiele von mit großer Wahrscheinlichkeit auftretenden Lithium-Isotopomeren sowie deren Geometrie aufgeführt. Der Isotopeneffekt wirkt sich im *Raman*-Spektrum mit einer Verschiebung der Schwingungsfrequenz von bis zu 28 cm^{-1} aus (^{6}Li - ^{7}Li Dimer). Abbildung 2.3 zeigt den Isotopeneffekt anhand von zwei Spektren von 6-Lithium und 7-Lithium mit typischen Clusterpopulationen in Argon. In Tabelle 2.1 sind die Schwingungsfrequenzen der Lithium-Cluster sowie theoretische Rechnungen zusammengefasst.

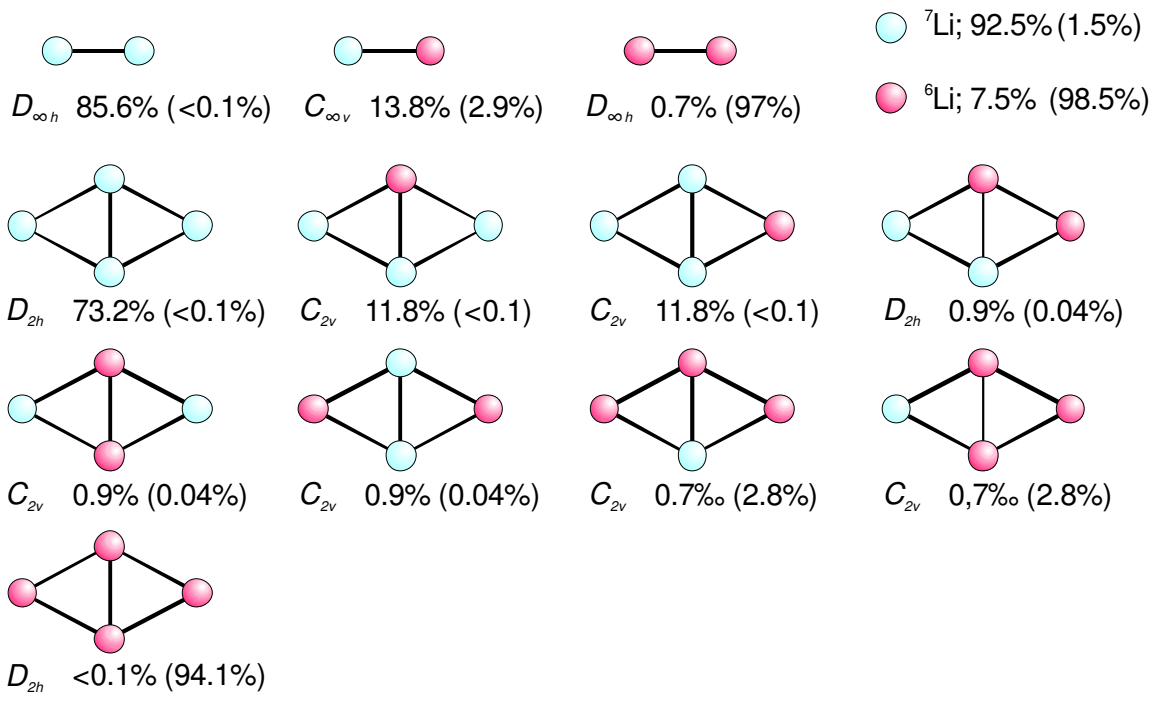

Abbildung 2.2 : Verschiedene Lithium-Isotopomere, deren Geometrie und natürliche relative Häufigkeit. Die Werte in Klammern gelten für das verwendete angereicherte ^{6}Li.

Lithium bildet im Vergleich der Alkalimetalle sehr einfach größere Cluster. Dilithium wird bei höherer Verdünnung in etwas größerer Menge beobachtet, jedoch immer nur neben den höheren Clustern. Nach wiederholten Temperaturzyklen bildet sich vorwiegend Octalithium, das wie alle Lithium-Cluster bis zur Segregation der Matrix beständig bleibt.

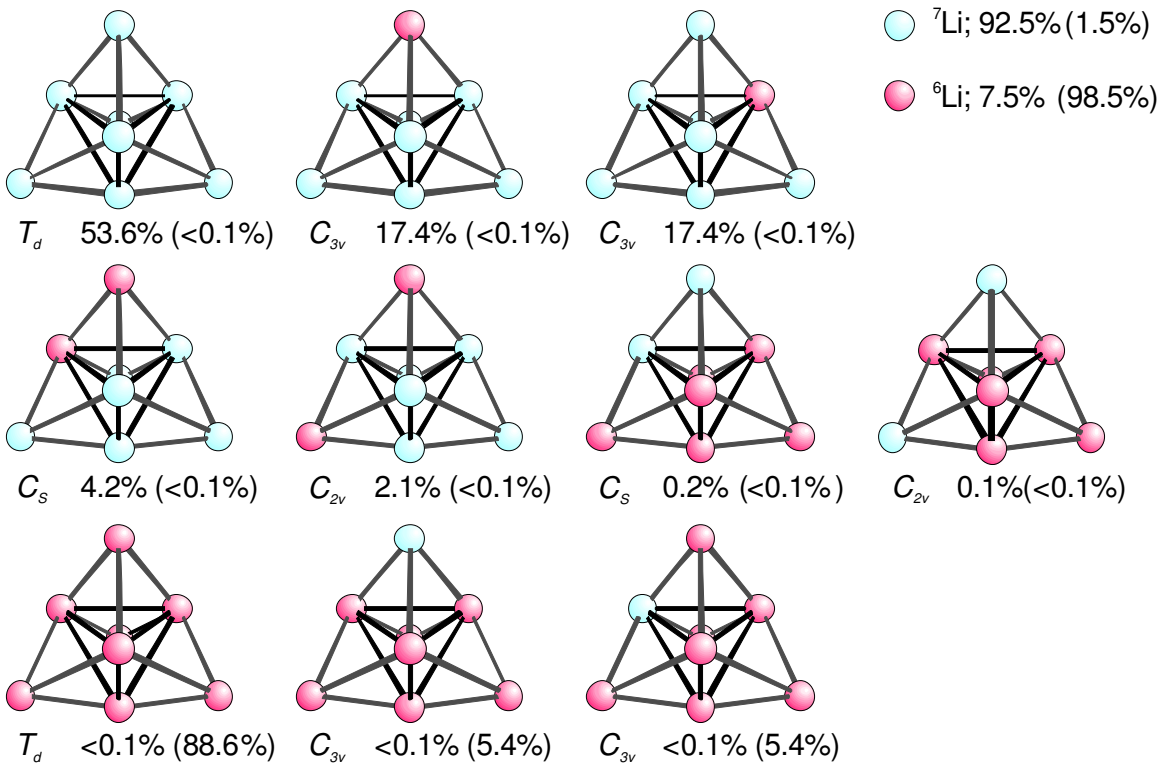

Abbildung 2.3 : Ausgewählte Octalithium-Isotopomere, deren Geometrie und relative Häufigkeit. Die Werte in Klammern gelten für angereichertes ^{6}Li.

Sowohl die Schwingungsfrequenzen als auch die Isotopenverschiebungen bewegen sich in ausgezeichneter Übereinstimmung mit den Berechnungen (QCISD/6-311G*) und den Messungen in der Gasphase. Das $^7Li_2$ wurde gemeinsam mit dem ^{6}Li-Isotopomer im erwarteten Verhältnis von 12.3 / 1 beobachtet. In einigen Fällen werden Spuren von Wasserstoff im *Raman*-Spektrum beobachtet, der aus Reaktionen des Lithiumdampfes mit Wasser von den Wänden der Apparatur stammt. In diesen Fällen wurden zusätzlich die Rotationsseitenbanden des Ortho- und Parawasserstoffs betrachtet (587 und 353.9 cm^{-1}).[92] Die Anwesenheit beider Spezies in solchen Spektren stützt die Beobachtung, dass ungerade Lithium-Cluster, insbesondere Li_3, nicht in der Clusterpopulation vorkommen, da die paramagnetischen Spezies eine Ortho/Para-Konversion erzeugen würden.

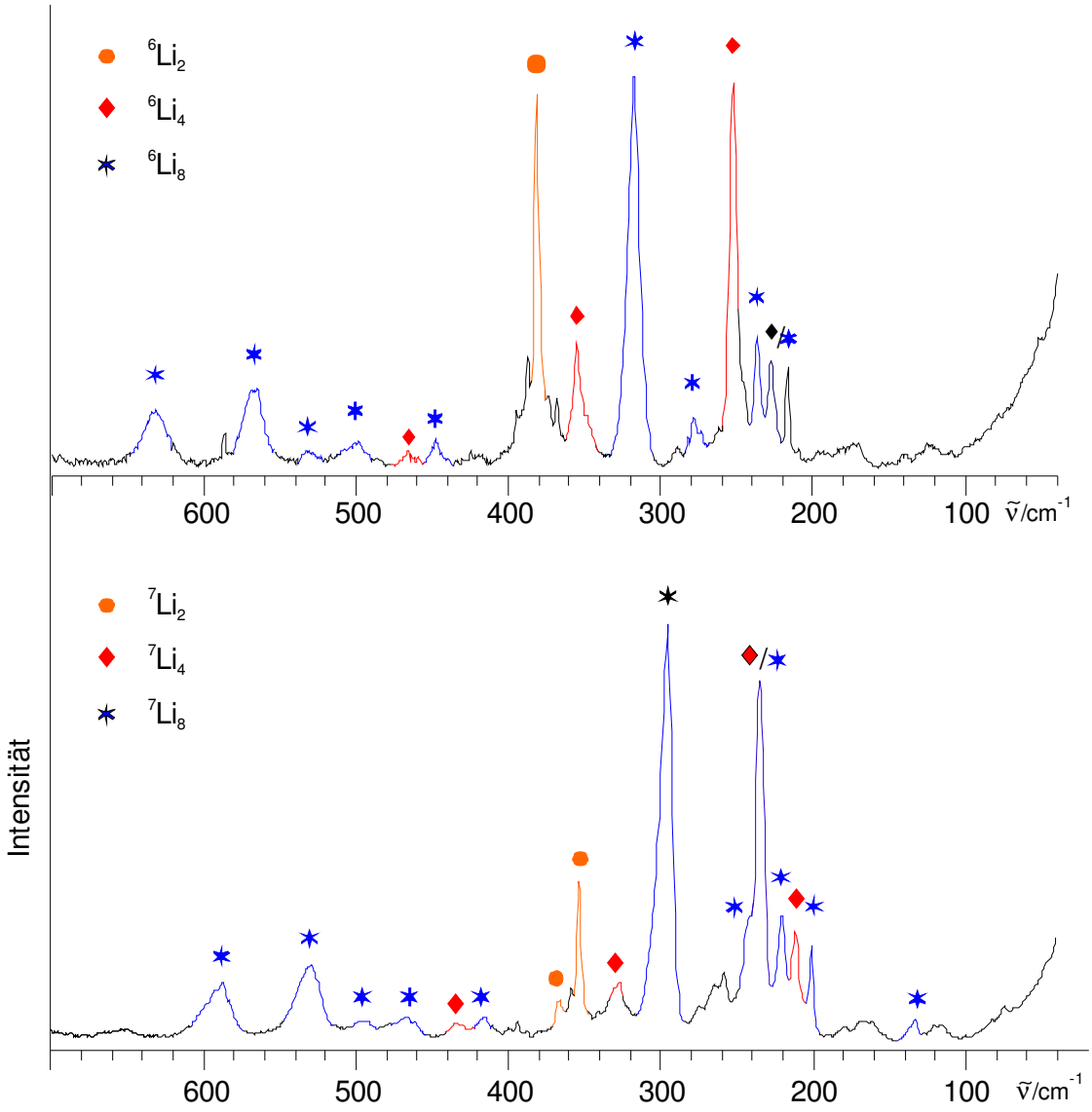

Abbildung 2.4 : Typisches *Raman*-Spektrum von ^{6}Li-angereicherten und Lithium-Clustern mit natürlicher Isotopenverteilung in Argon-Matrices.

Für den Li_4-Cluster wird analog zum Na_4 und K_4 eine ebene rhombische Struktur mit einer Symmetrie D_{2h} erwartet. Seine Identifikation erweist sich als schwierig, da er in relativ geringer Konzentration vorhanden ist. Für einen rhombischen Cluster werden drei aktive *Raman*-Schwingungen ($2A_g + B_{1g}$) erwartet. Die symmetrische Streckschwingung ν_1 ist wie bei den rhombischen Natrium- und Kaliumtetrameren am intensivsten und wird bei 326.8 cm^{-1} beobachtet. Die beiden anderen Schwingungen liegen bei Li_4 als Seitenbanden unter Schwingungen des Octalithiums und können nicht direkt beobachtet werden.

Tabelle 2.1 : Beobachtete und berechnete (QCISD/6-311G*) Schwingungen von Lithium-Clustern

	^{6}Li		^{7}Li		$\Delta(^6Li/^7Li)$		Zuordnung	
	Exp.	Ber.	Exp.	Ber.	Exp.	Ber.		
Li_2	381.2	375.5	354.0	347.7	27.2	27.8	ν_1	$\sum_{\infty g}$
Li_4	217.2	216.8	(200)	200.8	16.7	16.0	ν_2	A_g
	252.5	249.2	(235)	230.8	17.7	18.4	ν_3	B_{1g}
	355.2	350.9	326.8	324.9	28.4	26.0	ν_1	A_g
	466.0		434.5				$\nu_2+\nu_3$	B_{1g}
Li_8	91.6	95.1	83.0	88.2	8.6	6.9	ν_4	E
	-	139.8	132.8	129.1	-	10.7	ν_8	F_2
	216.6	218.3	201.4	201.5	15.2	16.8	ν_7	F_2
	236.7	239.9	221.0	222.2	15.7	17.7	ν_2	A_1
	262.8	268.7	241.7	248.0	21.1	20.7	ν_3	E
	318.0	327.1	295.3	303.3	22.7	23.8	ν_1	A_1
	320.4	327.4	298.5	306.1	21.9	21.3	ν_6	F_2
	448.9		419.2				$\nu_2+\nu_7$	F_2
	498.5		464.7				$\nu_2+\nu_3$	E
	532.9		497.3				$\nu_1+\nu_7$	F_2
	567.5		529.7				$\nu_1+\nu_2$	A_1
	631.7		587.0				$2\nu_1$	A_1

Es wird jedoch ein Kombinationston ($\nu_2+\nu_3$) beobachtet, der von keiner anderen Schwingung überdeckt wird. Alle Schwingungsfrequenzen zeigen eine gute Übereinstimmung mit den berechneten Werten. Für die Li_4-Cluster des natürlichen Lithiums können die gemischten Isotopomere nicht zugeordnet werden, wirken sich jedoch in einer Linienverbreiterung aus.

Die beobachteten Schwingungsfrequenzen des Octalithiums sind in Tabelle 2.1 zusammengefasst. Die quantenmechanischen Berechnungen sagen eine hypertetraedrische Struktur voraus (T_d), wie sie beim Na_8 vermutet wurde.

Achtzehn Grundschwingungen, die aufgrund der hohen Symmetrie zu acht Schwingungsmodi ($2A_1 + 2E + F_1 + 3F_2$) entarten, werden erwartet. Sieben Schwingungen (A_1, E und F_2) sind *Raman*-aktiv, eine ist nur im IR sichtbar (F_2), während Schwingungen der Rasse F_1 sowohl im *Raman*- als auch im IR-Spektrum inaktiv sind. Die Zuordnung der beobachteten Schwingungsfrequenzen erfolgte unter Berücksichtigung der berechneten Werte. Alle sieben aktiven *Raman*-Schwingungen konnten im Spektrum in der Region unter 310 cm^{-1} (330 cm^{-1} bei $^6Li_8$) beobachtet werden. Die ν_6-Schwingung wird als Schulter der intensiven und breiten ν_1-"Atem"-Schwingung beobachtet. Es ist sowohl eine gute Übereinstimmung zwischen den berechneten und den beobachteten Schwingungsfrequenzen als auch zwischen den berechneten und beobachteten Isotopenverschiebungen gegeben. In der Region oberhalb von 400 cm^{-1} werden fünf Ober- und Kombinationstöne beobachtet, die in Übereinstimmung mit den Auswahlregeln für einen hypertetraedrischen Li_8- Cluster der Symmetrie T_d sind.

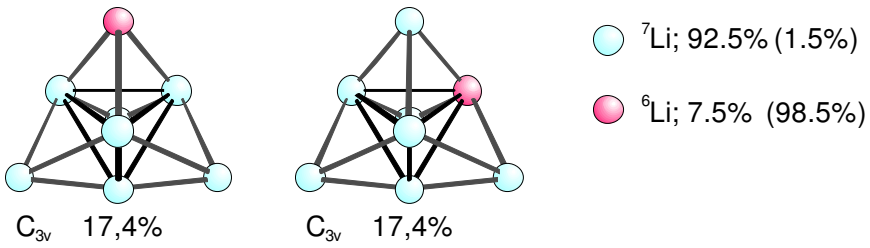

Abbildung 2.5 : Li_8-Cluster mit einfach substituiertem $^6Li_{außen}$ und $^6Li_{innen}$.

Das *Raman*-Spektrum der Clusterpopulation von Lithium mit natürlicher Isotopenverteilung weist eine zusätzliche Schwingung bei 212 cm^{-1} auf, die zum Li_8-Cluster gehört. Bei Lithium (92.5 % ^7Li) besteht eine 33-prozentige Wahrscheinlichkeit, dass bei dem Octamer ein ^7Li-Atom durch ^6Li ersetzt ist. Der resultierende $^7Li_7{}^6Li$-Cluster besitzt zwei Substitutionsstellen im inneren und im äußeren Tetraeder. Mehrfach ^6Li-substituierte Octamere haben eine relative Wahrscheinlichkeit von unter 2.5% und werden daher nicht beobachtet. Die Substitution eines ^7Li führt zu einer Isotopenverschiebung und einer Symmetrieerniedrigung von T_D zu C_{3v} unter Aufhebung der Entartung der F Rassen: ($F_1 \rightarrow A_2 + E$; $F_2 \rightarrow A_1 + E$).

Folglich entarten die achtzehn Grundschwingungen zu zwölf ($5A_1 + A_2 + 6E$), von denen die der Rassen $5A_1$ und E *Raman*- und IR-aktiv sind. Die entsprechenden Schwingungsfrequenzen wurden mit der CID/6-311G*-Methode berechnet. (Tabelle 2.2) Die stärkste Isotopenverschiebung ergibt sich bei der "Atem"-Schwingung bei 300cm^{-1}, was im Spektrum nicht aufgelöst ist, aber die relativ hohe Linienbreite der ν_1 erklärt.

Tabelle 2.2 : Berechnete Schwingungsfrequenzen von Octalithium (QCISD/6-311G* und CID/6-311G*) isotopenreines $^6Li_8$ und $^7Li_8$ sowie einfach substituiertes $^7Li_7{}^6Li$ und $^6Li_7{}^7Li$

QCISD	CID			QCISD	CID			Zuordnung		
$^7Li_8$	$^7Li_8$	$^7Li_7{}^6Li$ außen	$^7Li_7{}^6Li$ innen	$^6Li_8$	$^6Li_8$	$^6Li_7{}^7Li$ außen	$^6Li_7{}^7Li$ innen	T_d →	C_{3v}	
88.2	89.6	91.0	89.9	95.1	96.7	95.2	96.5	E	E	ν_{12}
129.1	127.3	128.1 129.8	128.2 127.6	139.8	137.5	136.5 135.1	136.4 137.1	F_2	A_1 E	ν_5 ν_{11}
201.5	203.5	206.4 203.5	210.8 203.6	218.3	219.7	214.7 219.8	211.6 219.0	F_2	A_1 E	ν_4 ν_{10}
(209.1)	(211.7)	(211.7) **213.3**	(211.7) **215.9**	(225.8)	(228.7)	(228.7) 227.2	(228.7) 223.6	F_1	A_2 E	ν_6 ν_9
222.2	222.0	226.9	222.0	239.9	239.8	236.0	239.8	A_1	A_1	ν_3
248.0	250.6	251.5	254.9	268.7	270.7	269.9	266.7	E	E	ν_8
303.3	302.9	302.9	304.0	327.1	327.1	322.1	320.7	A_1	A_1	ν_2
306.1	304.2	312.3 304.3	311.1 309.8	327.4	328.6	327.2 328.5	328.4 324.4	F_2	A_1 E	ν_1 ν_7

Die ν_4 von $^7Li_{7außen}{}^6Li_{innen}$ ist bei 210.8 cm^{-1} zu sehen. Alle anderen Schwingungen erfahren eine nicht messbare Isotopenverschiebung von unter 3 cm^{-1}. Zusätzlich werden die Schwingungen Rasse F_1 durch die Symmetrieerniedrigung bei 231.3 cm^{-1} ν_9 ($^7Li_7{}^6Li_{innen}$) und 215.9cm^{-1} ν_9 ($^7Li_7{}^6Li_{außen}$) *Raman*-aktiv, was die beobachtete Schwingung bei 212 cm^{-1} erklärt und damit die hypertetraedrische Struktur untermauert.

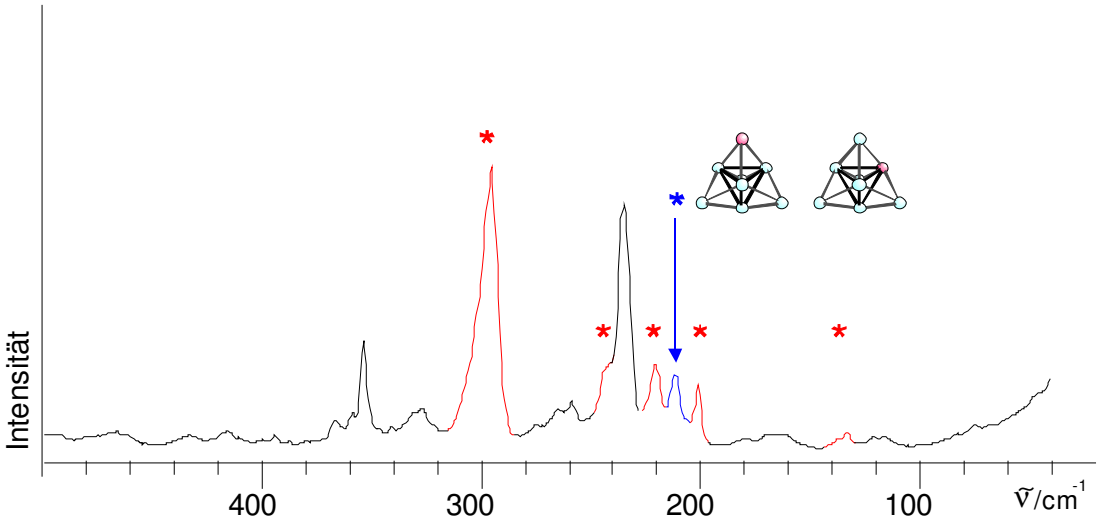

Abbildung 2.6 : *Raman*-Spektrum von Li_8-Cluster in einer Argon-Matrix mit einfach substituiertem $^6Li_{außen}$ und $^6Li_{innen}$.

Die Ergebnisse der *Raman*-spektroskopischen Untersuchungen der matrixisolierten Lithium-Clusterpopulation stimmen mit denen der Natrium-Cluster überein, weichen aber von zuvor veröffentlichten Untersuchungen der Lithium-Cluster ab.[67-70]

In der Arbeit von *Schulze et al.* wird ein Spektrum gezeigt, das mit Edelgas cokondensierten Lithiumdampf enthalten soll.[67] Die Autoren beobachten hauptsächlich sehr tief liegende Schwingungen unter 150 cm^{-1}. Die Grundschwingung des Lithiumdimers liegt jedoch weit über 300 cm^{-1}, die intensiven Li-Li-Streckschwingungen der größeren Clustern werden in der gleichen Region erwartet, was diese Ergebnisse zweifelhaft erscheinen lässt. Ein Vergleich der Ergebnisse von *Schulze et al.* mit den Ergebnissen an Natrium-Cluster zeigt, dass das *Raman*-Spektrum gut einer Natrium-Clusterpopulation mit hohem Na_8-Anteil zugeordnet werden kann. Das Natrium stammt höchstwahrscheinlich aus einer Reaktion des Lithiums mit der von *Schulze et al.* verwendeten *Knudsen*-Zelle aus Glas. Es lässt sich experimentell nachweisen, dass Lithium bei höheren Temperaturen das im Laborglas enthaltene Na^+ zu elementarem Natrium reduziert. Natrium lässt sich wiederum bedeutend leichter verdampfen als Lithium, womit es in der Matrix akkumuliert wird.

Zwei weitere Publikationen von *Moskovits et al.* beschreiben ebenfalls *Raman*-Spektren von mit Edelgas cokondensiertem Lithiumdampf.[68,70] Die Autoren beschrieben verschiedene Resonanz-*Raman*-Spektren, die einem „rigiden“ und einem „flüssigen“ Li_3-Cluster zugeordnet wurden. *Lindsay et al.* konnten mit ESR-Spektroskopie in Edelgasmatrices von

Lithium-Clustern jedoch keine paramagnetischen Spezies nachweisen.[49] Sie erhielten ESR-Spektren der Li_3- und Li_7-Cluster erst nach der UV-Photolyse der Matrices. In den vorliegenden Matrixuntersuchungen konnten keine Hinweise auf ein Trimer gefunden werden - weder direkt im *Raman*-Spektrum, noch indirekt anhand einer Ortho/Para-Konversion von cokondensiertem Wasserstoff. Resonanz-*Raman*-Spektren - auch von einfachen Systemen - sind jedoch schwierig zu interpretieren.[42] Um die Ergebnisse von *Moskovits et al.* zu überprüfen, wurde mit einer Erregerwellenlinie von 647 nm und 488 nm ein Präresonanz- bzw. Resonanz-*Raman*-Spektrum einer Matrix mit Li_4 sowie Li_8 aufgenommen. Matrices mit hohem Li_4-Anteil entsprechen den Resonanzspektren, die von *Moskovits et al.* dem „rigiden“ Li_3-Cluster zugeordnet wurden, Matrices mit hohem Li_8-Gehalt wiederum dem „flüssigem“ Li_3. Aus diesem Grund stammen die publizierten Resonanz-*Raman*-Spektren von *Moskovits et al.* höchstwahrscheinlich von Li_4/Li_8-Clusterpopulationen.

Theoretische Methoden und Clusterstruktur

Die Bindungslängen und Schwingungsfrequenz des Lithiumdimers wurden mit der *Hartree-Fock*-Methode (HF), [93] der *Møller-Plesset* Störungstheorie der 2. und 4. Ordnung (MP2, MP4),[94-96] Configuration-Interaction-Methoden (CI, CISD)[93-97] sowie mittels Methoden der Dichte-Funktional-Theorie (DFT) berechnet.[98,99] Als Basissatz wurden 6-31G und 6-311G gewählt, die durch Polarisations- und Diffusionsfunktionen ergänzt wurden. Die angewandten Methoden und Basissätze stehen mit den Programmpaketen *Gaussian 98* sowie *Gaussian 03* zur Verfügung.[100,101]

Um eine geeignete theoretische Beschreibung der Clusterstruktur auszuwählen, wurden die Dimere $^6Li_2$ und $^7Li_2$ mit verschiedenen Kombinationen aus Methoden und Basissätzen berechnet und mit den bekannten experimentellen LIF-Schwingungsfrequenzen und Bindungslängen verglichen. Nach Auswahl einer geeigneten Methode wurden dann die größeren Cluster berechnet. Alle berechneten Werte sind exemplarisch in Tabelle 2.3 und 2.4 aufgeführt.

Tabelle 2.3 : Mit verschiedenen Methoden berechnete Schwingungsfrequenzen (in cm^{-1}) von $^7Li_2$

$^7Li_2$	3-21G	6-31G*	6-31+G*	**6-311G***	6-311++G*	LANL2DZ
RHF	340.0	340.0	336.6	336.9	336.8	335.8
MP2		340.8	338.7	342.0	342.2	
MP4		344.4	342.5	348.0	342.2	
CID		345.7	343.6	350.3	350.6	
QCISD		342.4	340.2	**347.7**	348.0	
B3LYP	350.3	341.6	340.5	342.4	342.3	342.7
SVWN5	341.2	329.4	328.4	335.4	335.4	331.7

(Exp.: 351.4 cm^{-1})

Tabelle 2.4 : Mit verschiedenen Methoden berechnete Bindungslängen (in pm) von $^7Li_2$

$^7Li_2$	3-21G	6-31G*	6-31+G*	**6-311G***	6-311++G*	LANL2DZ
RHF	281.6	280.7	281.5	278.5	278.5	281.6
MP2		278.2	278.7	274.8	274.8	
MP4		274.8	275.2	271.1	274.8	
CID		273.2	273.7	269.3	269.2	
QCISD		273.4	270.5	**269.3**	269.2	
B3LYP	272.5	272.3	272.5	270.5	270.5	272.1
SVWN5	275.4	275.0	275.1	271.6	271.6	275.0

(Exp.: 267.3 pm)

Die Grundfrequenz der Li_2-Schwingung und die Bindungslänge sind durch die aus der laserinduzierten Fluoreszenz abgeleiteten Energiepotenzialkurve bekannt.[51-57,102] Die HF-, B3LYP- und SVWN5-Berechnungen ergaben Frequenzen, die bis zu 23 cm^{-1} von den experimentellen Daten abweichen, wobei die experimentell ermittelte Bindungslänge um bis zu 11 pm überschritten wird. Die QCISD-Methode gemeinsam mit dem 6-311G*-Basissatz hat sowohl bei der Grundschwingung als auch bei der Bindungslänge eine Abweichung von weniger als 1% von den experimentellen Werten ergeben. Die Wahl der theoretischen Methode ist in diesem Stadium von großer Bedeutung, da die Diskrepanzen für größere Cluster fortbestehen oder noch größer werden. Dies kann - wie bereits in der Literatur diskutiert - zu stark variierenden Ergebnissen führen.[92]

Die Schwingungsfrequenzen der größeren Cluster wurden zunächst für das häufig vorhandene ^{7}Li-Isotop berechnet. Dieses Isotop wurde dann an verschiedenen Positionen innerhalb des Clusters durch das ^{6}Li-Isotop ersetzt. Abschließend wurden die Schwingungsfrequenzen für reine ^{6}Li-Cluster berechnet. Neben den Schwingungsfrequenzen stimmen auch die Isotopenverschiebungen gut mit den Experimenten überein. Die berechneten Strukturen von Li_2, Li_4, and Li_8 sind in Abbildung 2.6 wiedergegeben.

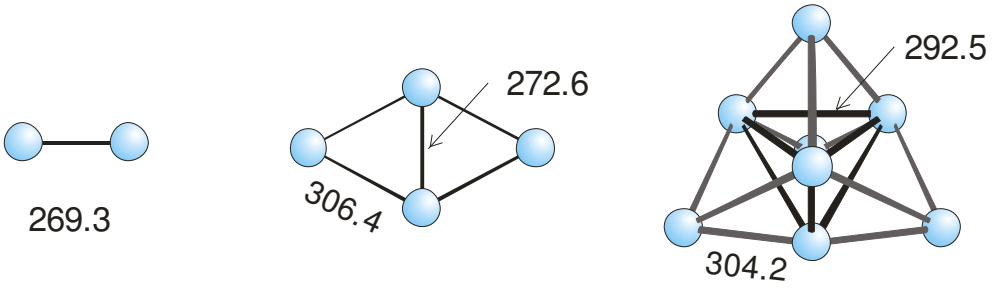

Abbildung 2.7 : Berechnete Struktur von ^{7}Li-Clustern, Bindungslänge in pm.

Die Kraftkonstante des Dimers beträgt 0.257 Ncm^{-1} und ist somit die höchste unter den Alkalimetallclustern. Sie ist jedoch immer noch sehr klein verglichen mit einer chemischen Bindung oder Übergangsmetalldimeren.[103]

Tabelle 2.5 : Schwingungsfrequenzen, Kraftkonstanten und Bindungslängen der Alkalimetalldimere

	Schwingungsfrequenz (cm^{-1})			f (N/cm)	d(M_2) (pm)	
	ber.	Gasphase[102]	Matrix		exp.	ber.
Li_2	**347.7**[a]	**351.4**	**354**	**0.257**	**267.3**	**269.3**
Na_2	160.2[b]	159.1	160	0.173	307.8	306.9
K_2	90.0[c]	92.0	91	0.093	390.5	386.8
Rb_2	59.1[c]	57.3	60	0.083	420.9	409.1
Cs_2	41.8[c]	42.0	45	0.069	447	454.7

(a) QCISD/6-311G*

(b) SVWN5/6-31G*

(c) SVWN5/LANL2DZ

Je größer die Cluster werden, desto größer werden auch die mittleren Bindungslängen und nähern sich dem mittleren Abstand im Festkörper an (304pm). Hat Dilithium eine Bindungslänge von 267.3pm, steigt diese beim Tetralithium auf 272.6 pm bzw. 306.4 pm an. Die rhombische D_{2h} Struktur des Li_4 ist auch bei den Alkalimetallclustern Na_4 und K_4 zu beobachten.[68,104]

Eine mögliche Erklärung, warum diese Struktur anstelle eines höher-symmetrischen Rechtecks oder eines Tetraeders favorisiert wird, findet sich in einem Vergleich der entsprechenden Molekülorbitale.

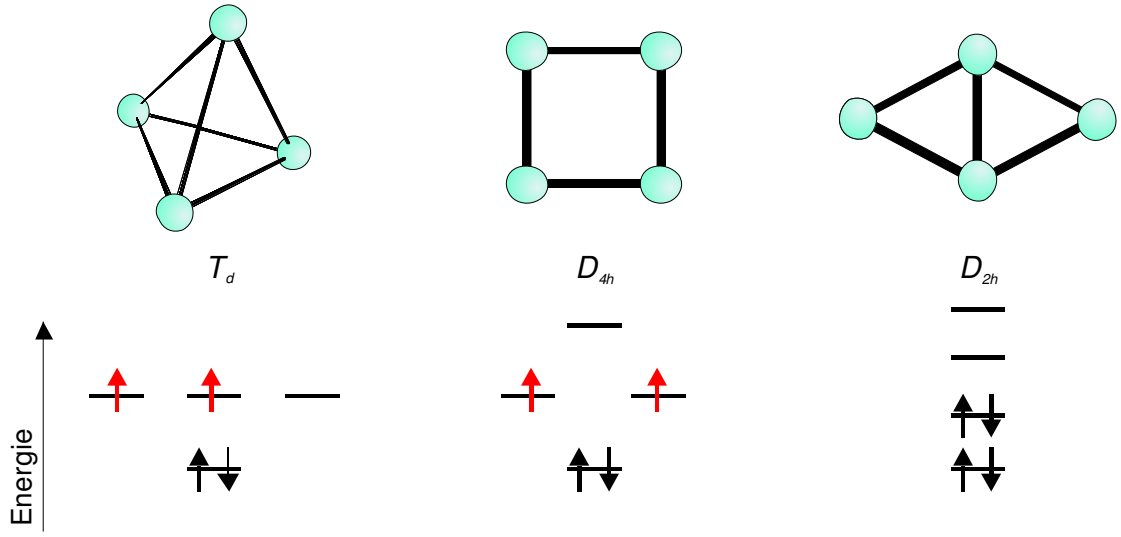

Abbildung 2.8 : Mögliche Geometrien der Alkalimetalltetramere.

Sowohl der Tetraeder wie auch das Rechteck haben zwei ungepaarte Elektronen. Diese ungünstige elektronische Situation führt zu einer *Jahn-Teller*-Verzerrung in eine rhombische Struktur mit einem Singulett-Grundzustand. Eine Berechnung der Energiehyperfläche zeigt, dass eine Rotation um den Diederwinkel von einer Raute (D_{2h} bei 180°) hin zu einem Tetraeder (T_d bei ~72°) mit einem Anstieg auf der Energiehyperfläche verbunden ist. Bei der Tetraederstruktur wird nur ein Sattelpunkt beobachtet.

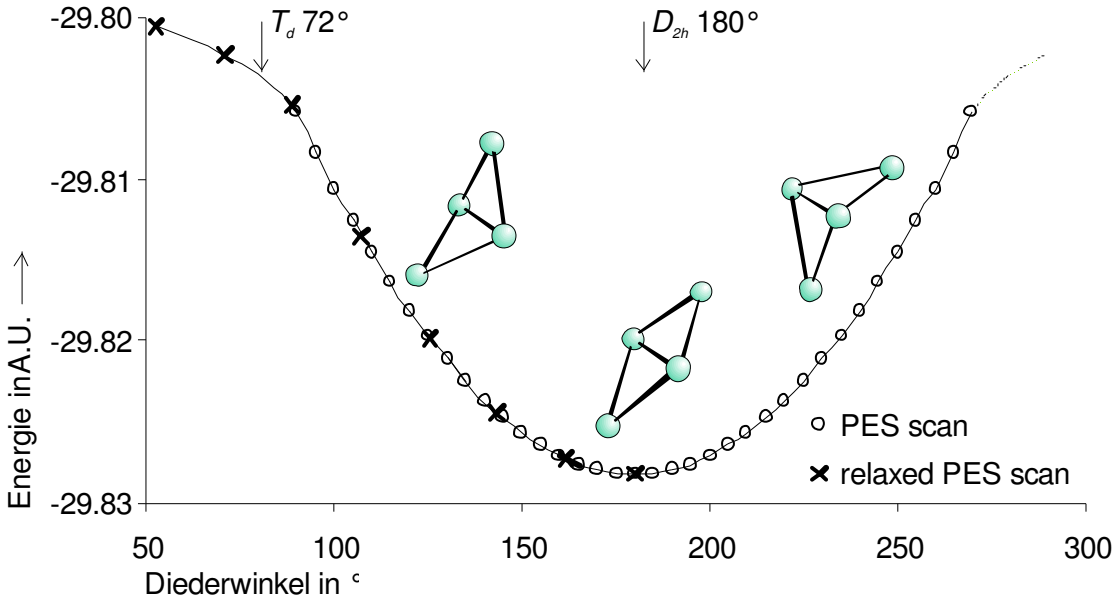

Abbildung 2.9 : Ausschnitt aus der Energiehyperfläche bei einer Rotation um den Diederwinkel eines Tetralithiums (QCISD/6-311G*).

Die *PES*-Berechnungen wurden mit der QCISD-Methode und dem 6-311G*-Basissatz durchgeführt, die für Lithium-Cluster gute Ergebnisse liefern. Ein einfacher *PES-scan*, bei dem nur der Diederwinkel verändert wird, ohne die Bindungslängen zu optimieren, sowie ein *relaxed PES-scan*, der eine Geometrieoptimierung der einzelnen Strukturen beinhaltet, liefern ähnliche Ergebnisse.

Die Octamere der Alkalimetallcluster waren Gegenstand zahlreicher theoretischer Untersuchungen, seit sie im Jahr 1984 durch die Massenspektrometrie in Molekularstrahlen als „magische“ Cluster beobachtet wurden.[104-106] Mangels experimenteller Daten konnte ihre Struktur bislang jedoch nicht bestimmt werden. Drei Symmetrien wurden für das Octalithium angenommen: Ein Hypertetraeder, bei dem jede Seite eines Tetraeders durch ein Atom belegt ist (T_d), ein quadratisches Antiprisma (D_{4d}) und ein verzerrter Tetraeder (D_{2d}). Die Analyse der Absorptionsspektren des Li_8 in der Gasphase gemeinsam mit den theoretischen Berechnungen konnte die D_{4d}-Struktur für Li_8 ausschließen.[92] Die verbleibende Frage, ob das Li_8 eine T_d- oder eine D_{2d}-Symmetrie aufweist, konnte auf der Basis bislang bekannter Daten nicht beantwortet werden.

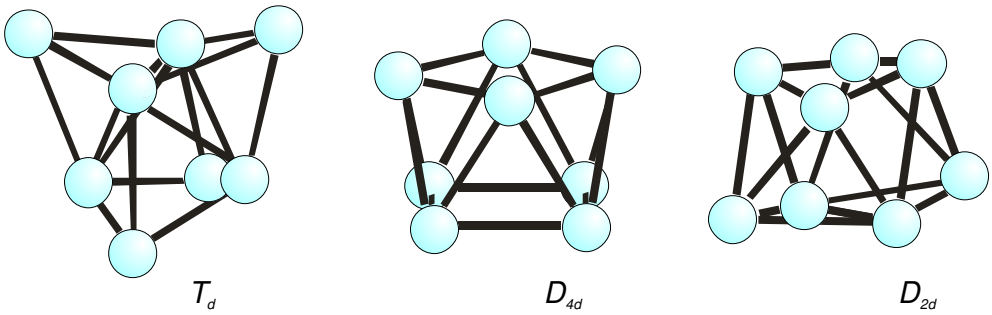

Abbildung 2.10 : Mögliche Strukturen des Octalithiums.

Das Energieminimum für den Octalithium-Cluster wurde für eine hypertetraedrische Struktur mit Li-Li-Bindungen von 292.5 pm für den inneren Tetraeder und Li-Li-Abständen von 304.2 pm zu den äußeren Lithium-Atomen festgestellt. Eine weniger symmetrische D_{2d}-Struktur würde ein wesentlich komplexeres *Raman*-Spektrum zeigen, als es beobachtet wurde. Die alternative Struktur kann als eine Verzerrung eines Hypertetraeders beschrieben werden, die die Entartung der Rassen E, F_1 und F_2 erzeugt. Konsequenterweise würde man 13 aktive *Raman*-Schwingungen ($4A_1 + 2B_1 + 3B_2 + 4E$) anstatt der beobachteten 7 erwarten. Hinzu kommt, dass eine andere Struktur des Octameres eine deutlich andere Isotopenverschiebung bedingt. Die Isotopenverschiebungen stimmen für eine T_d-Geometrie jedoch ausgezeichnet mit den theoretischen Berechnungen überein. Somit wird die T_d-Struktur des Octalithiums durch die *Raman*-Spektren und die unterstützenden Rechnungen sicher belegt. Anhand dieser Zuordnung kann die Struktur des Octanatriums durch diese Ergebnisse nachträglich gesichert werden.

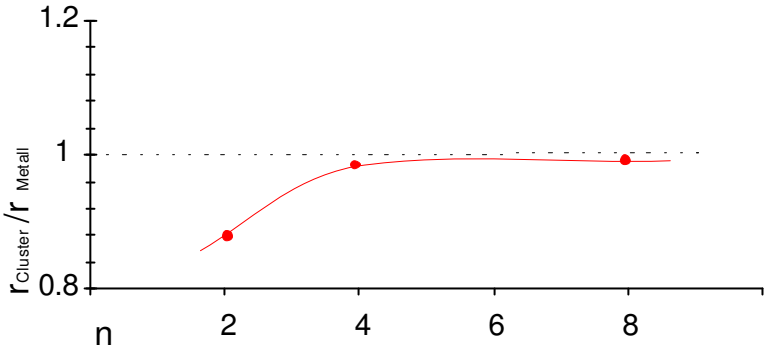

Abbildung 2.11 : Relativer Verlauf der mittleren Bindungslängen der Lithium-Cluster, normiert auf den Abstand im Festkörper.

Vergleicht man die mittleren Bindungslängen der beobachteten Metallcluster, ergibt sich der erwartete Verlauf zum Atomabstand im Festkörper. Der mittlere Abstand im Octalithium liegt hierbei geringfügig unter dem des Tetralithiums. Die Progression der mittleren Bindungslängen wird in dieser Form auch bei den Natrium-Clustern beobachtet.

2.1.2 *Raman*-Matrix-Untersuchungen in Adamantan

Alkalimetallcluster in Edelgasmatrices weisen bis zur Segregation des Matrixgases eine überraschende thermische Stabilität auf. Die Temperaturzyklen sind in Edelgasmatrices nur bis etwa 40 K möglich, so dass zu Untersuchungen ein alternatives Matrixmaterial notwendig ist. Dieses muss gegenüber den Clustern inert sein, bis zu möglichst hohen Temperaturen ein Feststoff sein und unter geeigneten Bedingungen kondensierbar sein. Ferner sollte sich das neu zu findende Matrixmaterial in Pulverform zur spektroskopischen Charakterisierung und für weitere Umsetzungen aus der Matrixapparatur entnehmen lassen.

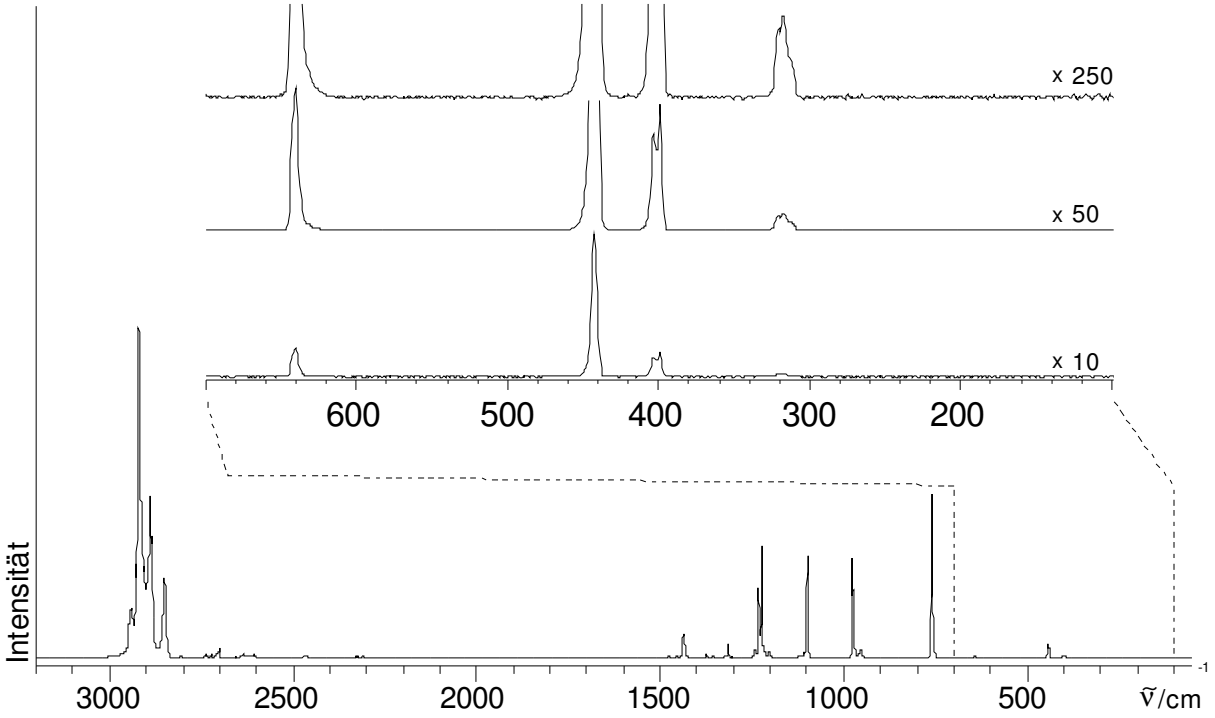

Abbildung 2.12 : *Raman*-Spektrum von Adamantan.

An anorganischen Verbindungen wurde hier zuerst das leicht sublimierbare Aluminiumchlorid untersucht, das jedoch auch nach Mischen in der verdünnten Gasphase und sofortigem Abkühlen mit Alkalimetalldämpfen reagiert. Bessere Ergebnisse wurden mit Alkalimetallsalzen erzielt, die mit den entsprechenden Alkalimetallen nicht reagieren. So kann ein Na-Cluster in einer NaCl-Matrix hergestellt werden, die sich jedoch extrem inhomogen aus der Gasphase abscheidet und sich nicht vom Kaltfinger entfernen lässt.

Zudem ist der technische Aufwand zur Sublimation von Kochsalz verhältnismäßig hoch und erfordert eine zusätzliche Heizung. Der größere Wärmeeintrag auf die Kaltfläche kann dann nur bedingt kompensiert werden.

An organischen Verbindungen wurden Naphthalin und Adamantan genauer untersucht. Beide Feststoffe weisen bereits bei Raumtemperatur einen ausreichenden Dampfdruck auf und bilden einen homogenen, amorphen Matrixfilm.[107] Naphthalin ist unter kryogenen Bedingungen inert gegenüber dem Alkalimetallcluster, reagiert beim Erwärmen auf Raumtemperatur jedoch mit den reaktiven Metallclustern ab. Adamantan ist bei sonst ähnlichen Eigenschaften wie das Naphthalin auch bis zur Raumtemperatur gegenüber den Metallclustern inert. Zudem besitzt es in dem für Metallcluster relevanten Bereich von 50 - 700 cm^{-1} keine intensiven Schwingungen im *Raman*-Spektrum.[108,109]

Um die Eignung von Adamantan als Matrixmaterial beim Einsatz eines mit flüssigem Stickstoff betriebenen Kühlfingers zu überprüfen, wurden Natrium-Cluster bei 77 K mit Adamantan cokondensiert. Es bildet sich eine blaue Matrix, deren Farbtiefe vom M/S-Verhältnis bestimmt wird. Die blaue Farbe ist von in Edelgasmatrices isolierten Natriumdimeren bekannt. Diese lassen sich im Resonanz-*Raman*-Spektrum problemlos charakterisieren.

Tabelle 2.6 : Schwingungsfrequenzen eines Adamantan-Films bei 15 K

Matrix 15 K		Lit.[109]		Zuordnung	
316.8	0.1		T_1		
320.0					
398.4	0.2	398	E_1		
403.1	0.2	406			
442.5	1.6	442	T_2	CC Deformation	
639.8	0.4	640	T_1		
642.0					
759.7	16.8	759	A_1	CC Streckschwingung	
799.4	0.2				
908.0	0.1	906	T_1	CH_2 Rocking	
953.0	1.6	956	E	CC Streckschwingung	
		966	T_2		
972.1	5.3	975	A_1	CCC Deformation	
975.8	7.8	980			
1097.2	9.8	1092	T_1	HCC Deformation	
		1108			
1196.0	0.2	1198			
1203.0	0.6	1204			
1223.4	11.7		E		
		1227			
1231.7	5.5	1235			
1241.4	1.1	1244			
1304.2	0.2	1302	T_2		
1314.7	1.4	1313			
1322.1	0.2				
1357.1	0.2	1359	T_2		
1373.2	0.5	1373	E		
1436.0	5.5	1434	A_1	HCC Deformation	
1453.0	0.5	1450	T_2		
1476.8	0.4		E		
2312.4	0.2				
2404.0	0.9				
2462.7	1.0				
2785.6					
2537.2	0.5				
2575.8	0.2				
2614.3	2.4				
2634.8	0.8				
2700.4	1.8				
2722.0	0.5				
2735.5	0.3				
2807.1	0.2				
2849.1	21.7	2848			
		2852			
2884.2	51.4	2883			
2889.4		2888			
2905.7	100.0	2904	T_2		
		2912	A_1	CH Streckschwingung	
2918.8		2920			
		2924			
2929.3		2960			
2940.1	10.0	2940	T_2		
3226.5	0.5				

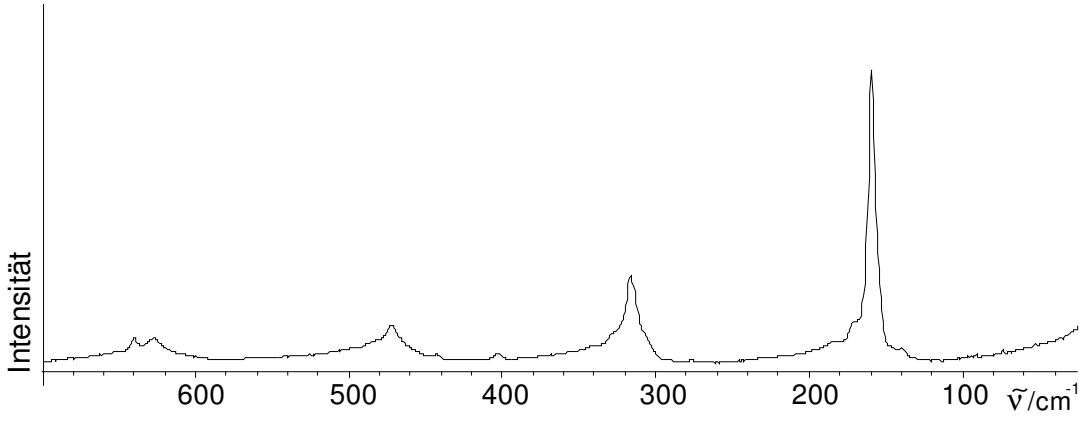

Abbildung 2.13 : Resonanz-*Raman*-Spektrum von Na_2 in Adamantan bei 77 K.

Temperaturzyklen sind bei einer Adamantan-Matrix bis zu Temperaturen von höchstens 150 K möglich. Über dieser Temperatur wird der Dampfdruck des Adamantans zu hoch, was zur schnellen Segregation oder zum Ablösen der Matrix von der Kaltfläche führt.
Temperaturzyklen mit einer Adamantan-Matrix führen jedoch nicht zur Bildung höherer Cluster, wie dies in den Edelgasmatrices beobachtet wurde. Das Wirtsgitter des Adamantans stabilisiert die Natriumdimere und verhindert eine Diffusion unter den in der *Raman*-Matrix-Apparatur erreichbaren Bedingungen. Andererseits ist kein Hinweis auf eine Reaktion mit der Adamantan-Matrix zu beobachten, was seine Eignung als Matrixmaterial auch bei 77 K beweist.

2.1.3 Struktur kleiner Alkalimetallcluster

Die *Raman*-Matrix-Untersuchungen der Lithium-Cluster vervollständigen das Bild kleiner Alkalimetallcluster. Vorangegangene Experimente mit Natrium zeigten ein ähnliches Verhalten bei Natrium-Clustern.[45] Nur drei Clusterspezies, Na_2, Na_4, Na_8, bildeten sich in Matrices. Die Na_8-Cluster erwiesen sich als eine außergewöhnlich stabile Spezies. Sie wurden durch das Tempern der Matrices oder durch ein Verschärfen der Kondensationsbedingungen gebildet. Nur unter sehr milden Kondensationsbedingungen war es möglich, Matrixschichten zu erzeugen, die ausschließlich Na_2-Moleküle enthielten. Vorsichtig durchgeführte Temperaturzyklen dieser Matrices, die mittels der *Raman*-Spektroskopie verfolgt wurden, zeigten die Bildung von Na_8 über Na_4. Andere Spezies wurden nicht gefunden. Im Falle von Lithium ist es nicht möglich, Matrices, die ausschließlich Li_2- oder Li_4-Moleküle enthalten, herzustellen. Die Spektren werden stets von den Octameren dominiert. Durch die Temperaturzyklen veränderte sich die Population leicht zu Gunsten der Li_8-Cluster.

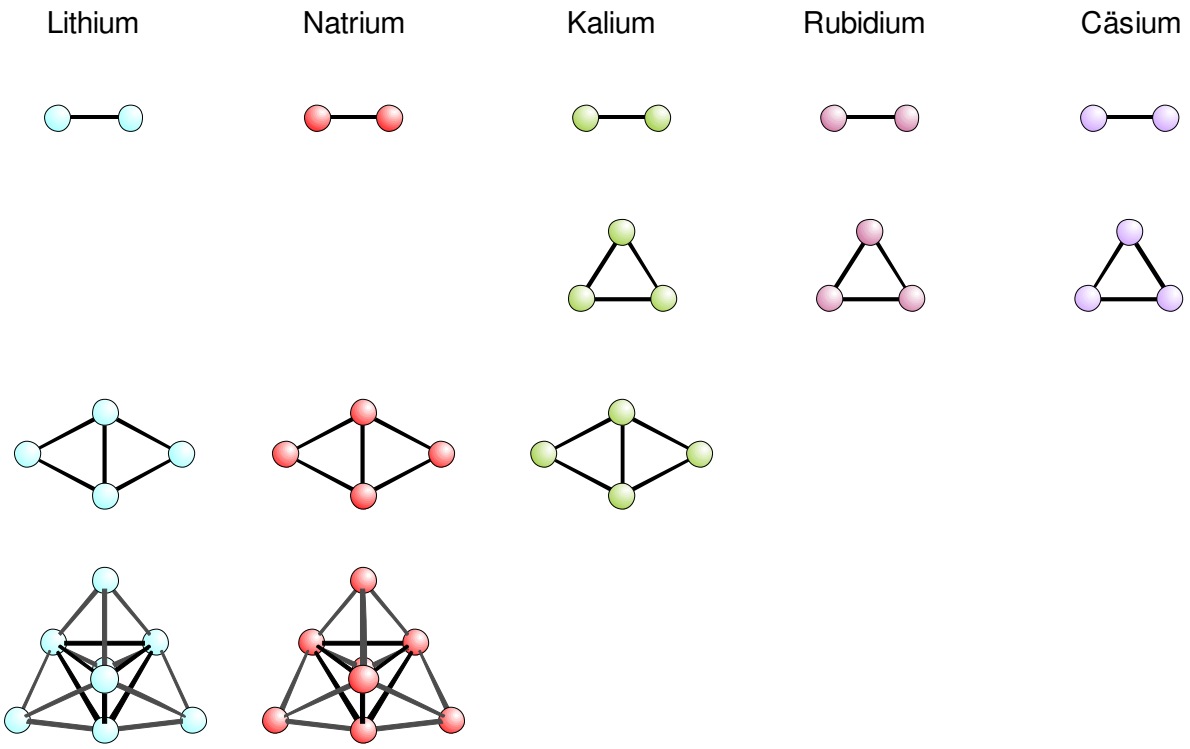

Abbildung 2.14 : Alle isolierten kleinen Alkalimetallcluster.

Das Clusterwachstum verläuft wahrscheinlich nach dem gleichen Prinzip wie bei den Natriummetallclustern, jedoch mit einer starken Präferenz zur sofortigen Bildung der octameren Spezies.

Die Cokondensation von Lithiumdampf mit Edelgas erzeugt Matrices, die ausschließlich Li_2, Li_4 und Li_8 beinhalten. Für das Vorliegen anderer Spezies wurden keine Hinweise gefunden. Dieses Ergebnis indiziert, dass eine Clusterbildung innerhalb der Matrices nicht zufällig verläuft und somit eine komplexe Clusterpopulation produziert. Dies wurde zwar in vorangegangenen Untersuchungen vorausgesagt, konnte jedoch nicht spektroskopisch nachgewiesen werden.[110]

Obwohl es nicht möglich war, die ersten Schritte der Li_8-Bildung festzuhalten, konnte jedoch das Vorliegen einer Li_2-, Li_4- und Li_8-Population nachgewiesen werden. Das Tempern solcher Matrices zeigt eine leichte Abnahme von Li_2 und Li_4 zu Gunsten von Li_8. Lithiumdimere sind in einer noch nicht vollständig gefrorenen Matrixschicht hoch beweglich, was die ausbleibende Ortho/Para-Konversion des Wasserstoffes belegt. Sie können somit zu Li_4 bzw. Li_8 kondensieren. Die Matrix wird im Ergebnis mit den stabileren Clustern angereichert. Diese ist jedoch bei weitem nicht so ausgeprägt, wie dies bei Natrium-Clustern berichtet wurde. Da jedoch die mittlere Bindungsenergie der Lithium-Cluster deutlich größer ist, bleiben auch nach wiederholten Temperaturzyklen Dimere und Tetramere in der Matrix enthalten.

Die ausschließliche Bildung von gradzahligen Lithium-Clustern in Matrices ist in Übereinstimmung mit den ESR-spektroskopischen Untersuchungen von *Lindsay et al.*. *Lindsay* konnte keine paramagnetischen Spezies in Matrices aus mit Edelgas cokondensiertem Lithiumdampf finden. Li-Atome Li_3 und Li_7 erschienen in diesen Matrices erst nach UV-Photolyse. Unter der Voraussetzung, dass diese durch die Dissoziation von Li_2-, Li_4- und Li_8-Clustern gebildet werden, unterstützt dieses Ergebnis indirekt die Annahme der Abwesenheit von Li_6-Spezies, die einen Li_5-Cluster ergeben müsste.

Vergleicht man alle Erkenntnisse zu Clustern der 1. Hauptgruppe, ist eine Tendenz bei der Bildung von Clustern in Matrices deutlich erkennbar. Während die schwersten Elemente nur sehr kleine Cluster wie Dimere und Trimere bilden, werden beim Kalium bereits Tetramere beobachtet. Natrium ist das schwerste Element in der 1. Hauptgruppe, das bereits einen „magischen“ Cluster Na_8 bildet. Für das Lithium wurde eine noch höhere Tendenz zur Clusterbildung beobachtet. Ein möglicher Mechanismus für die Bildung des

hochsymmetrischen Octamers durch zwei sich nähernde Tetramere wird in Abbildung 2.15 gezeigt.

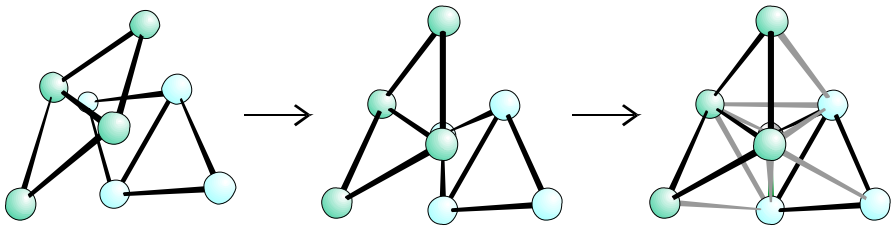

Abbildung 2.15 : Postuliertes Clusterwachstum vom Li_4 zu Li_8.

Im letzten Schritt ist lediglich eine minimale Bewegung zur Bildung des sphärischen „magischen“ Clusters erforderlich, welcher eine außergewöhnlich hohe Stabilität in Edelgasmatrices besitzt.

2.2 Gruppe II - Erdalkalimetalle

Verglichen mit den Alkalimetallen sind die Cluster der 2. Hauptgruppe wenig untersucht. Die bislang geringe Anzahl an experimentellen Arbeiten ist in der mangelnden Stabilität der Erdalkalimetalldimere zu suchen. Da die Dimere - analog zu den Alkalimetallen - als die stabilsten Cluster angenommen wurden, diese aber bei den Erdalkalimetallen bereits als instabil angesehen wurden, wurde die Existenz höherer Cluster lange Zeit nicht ernsthaft diskutiert. In der vorhandenen Literatur bietet sich daher ein uneinheitliches Bild: Zusätzlich zu den divergierenden Ansichten darüber, welche Cluster existieren könnten, lassen die wenigen veröffentlichten Ergebnisse weder eine Systematik in der Clusterstruktur noch einheitliche Aussagen bezüglich der Clusterstabilität erkennen.

Basierend auf den Erfahrungen mit den Clustern der Gruppe I wurden die Cluster des Magnesiums und Calciums mit der *Raman*-Matrix-Spektroskopie untersucht, um dann durch unterstützende Rechnungen eine Strukturvorhersage zu erlangen. Im Fokus der Untersuchungen steht die Frage, ob die Population und der Aufbau der Metallcluster von Magnesium und Calcium sich in Analogie zu den bezüglich der Alkalimetalle gewonnenen Ergebnissen befinden. Hierdurch könnte die Theorie, dass die Struktur kleiner Metallcluster durch elektronische und nicht durch sterische Wechselwirkungen bestimmt wird, erweitert werden und würde eine Bedeutung auf breiterer Basis erlangen. Nachdem die "*magic-number*"-Theorie eine gute Beschreibung der Stabilität von Metallcluster der 1. Gruppe liefert, kann mit der Untersuchung der 2. Gruppe ein weiterer Schritt zur Überprüfung ihrer Allgemeingültigkeit gemacht werden.

2.2.1 Magnesium

Stand der Forschung

Seit 1963 wurden verschiedene Absorptionsspektren des Magnesiumdimers bei hohen Temperaturen (400 - 900 °C) in der Gasphase gemessen.[111-113] Die ersten Untersuchung von Magnesium-Clustern in Matrices wurde 1971 von *Brewer* durchgeführt, der Dimagnesium in verschiedenen Edelgasmatrices untersuchte.[114] 1976 berichtete *Knight* von möglichen höheren Spezies, konnte diese jedoch nicht identifizieren.[115] Beide Autoren beobachteten kein Clusterwachstum des Dimagnesiums. Zu dem gleichen Ergebnis kam 1977 auch *Löwenschuss,* der in der einzigen bekannten *Raman*-spektroskopischen Untersuchung an Magnesium-Clustern ausschließlich Mg_2 beobachten konnte.[116] Die von den verschiedenen Autoren beobachteten Adsorptionsbanden für Mg_2 unterschieden sich je nach experimentellem Aufbau und verwendetem Matrixgas eklatant voneinander. Die starken Abweichungen der Absorptionsbanden in den unterschiedlichen Matrixgasen erklärte *Andrews* mit der Störung des $A_{1\sum u+}$ -Grundzustandes des Dimagnesiums und einem postulierten starken Matrixeffekt, nicht jedoch mit dem Vorhandensein höherer Spezies, wie beispielsweise Tetramagnesium.[117,118] Erdalkalimetalldimere sind formal nichtbindend und stellen das klassische Beispiel eines schwach gebundenen *Van-der-Waals*-Moleküls dar. Dahingegen könnte die Bindungssituation in größeren Clustern vorteilhafter sein. Spätere MCD-Messungen von *Miller* deuten die Existenz größerer Cluster an, wobei hauptsächlich Mg_3 und Mg_4 vermutet werden.[119] Mit den bekannten Experimenten ist eine klare Zuordnung oder eine Vorhersage der Struktur größerer Cluster als dem Dimer nicht möglich.

Auch die theoretischen Untersuchungen bieten keine einheitlichen Aussagen über die Existenz oder Stabilität der Magnesium-Cluster. Das Dimagnesium ist das mit Abstand umfangreichste mit theoretischen Methoden untersuchte Molekül der Erdalkalimetallcluster.[120-168] Gerade schwach gebundene *Van-der-Waals*-Moleküle wie Dimagnesium, die sich durch eine extrem flache Potentialmulde in der Energiehyperfläche auszeichnen, stellen an die Qualität der theoretischen Methoden hohe Anforderungen. Eine Bewertung der Ergebnisse unterschiedlicher theoretischer Methoden ist anhand der wenigen - zumal inkonsistenten - experimentellen Ergebnisse nicht möglich. Für die höheren Cluster ist daher eine Vielzahl unterschiedlichster Vorhersagen vorhanden. Zum Teil wird ihre Existenz als sicher angenommen,[165] zum Teil werden sie als instabil beschrieben.[166] Die "*magic-*

number"-Theorie, die sich bei den Alkalimetallclustern als anwendbar erwiesen hat, prognostiziert eine besondere Stabilität der „magischen“ Tetramere mit 8 Valenzelektronen sowie des Mg_{10} Clusters mit 20 Valenzelektronen.[168]

Raman-Matrix-Spektroskopie

Bei einer Verdampfungstemperatur von etwa 550°C wurde das Magnesium verdampft. Der Edelgasdruck wurde zwischen 10^{-7} und 10^{-4} mbar gehalten. Nach einer Kondensationszeit von 2 bis 5 Stunden, je nach Schutzgasdruck, bildet sich eine rotbraune bis rote Matrix. Um eine höhere Verdünnung zu erzielen, wird der Umfang des Molekularstrahls mit einer Blende reduziert. Bei hoher Verdünnung (M/S > 1000) ist die Matrix zuerst bräunlich, eine niedrige Verdünnung führt zur Bildung einer roten Matrix. Mit mehreren Temperaturzyklen wird ein temperaturkontrollierter Diffusionsprozess initiiert. Aus den verdünnten Matrices bildet sich hierbei ebenfalls ein roter Matrixfilm aus. Mehrere Zyklen bei hohen Temperaturen (>45 K) führen zu einer grauen Matrix, die eine Segregation anzeigt. Die Clusterpopulation wurde *Raman*-spektroskopisch beobachtet. Es werden verschiedene Erregerwellenlinien (488, 514 und 648nm) verwendet, um das Auftreten von *Raman*-Effekten höherer Ordnung auszuschließen. Als Matrixgase werden Stickstoff, Argon, Krypton und Xenon verwendet. In allen Matrixgasen können vier stabile Spezies beobachtet und charakterisiert werden. Abbildung 2.14 zeigt die typischen *Raman*-Spektren am Beispiel einer Argon-Matrix nach verschiedenen Temperaturzyklen.

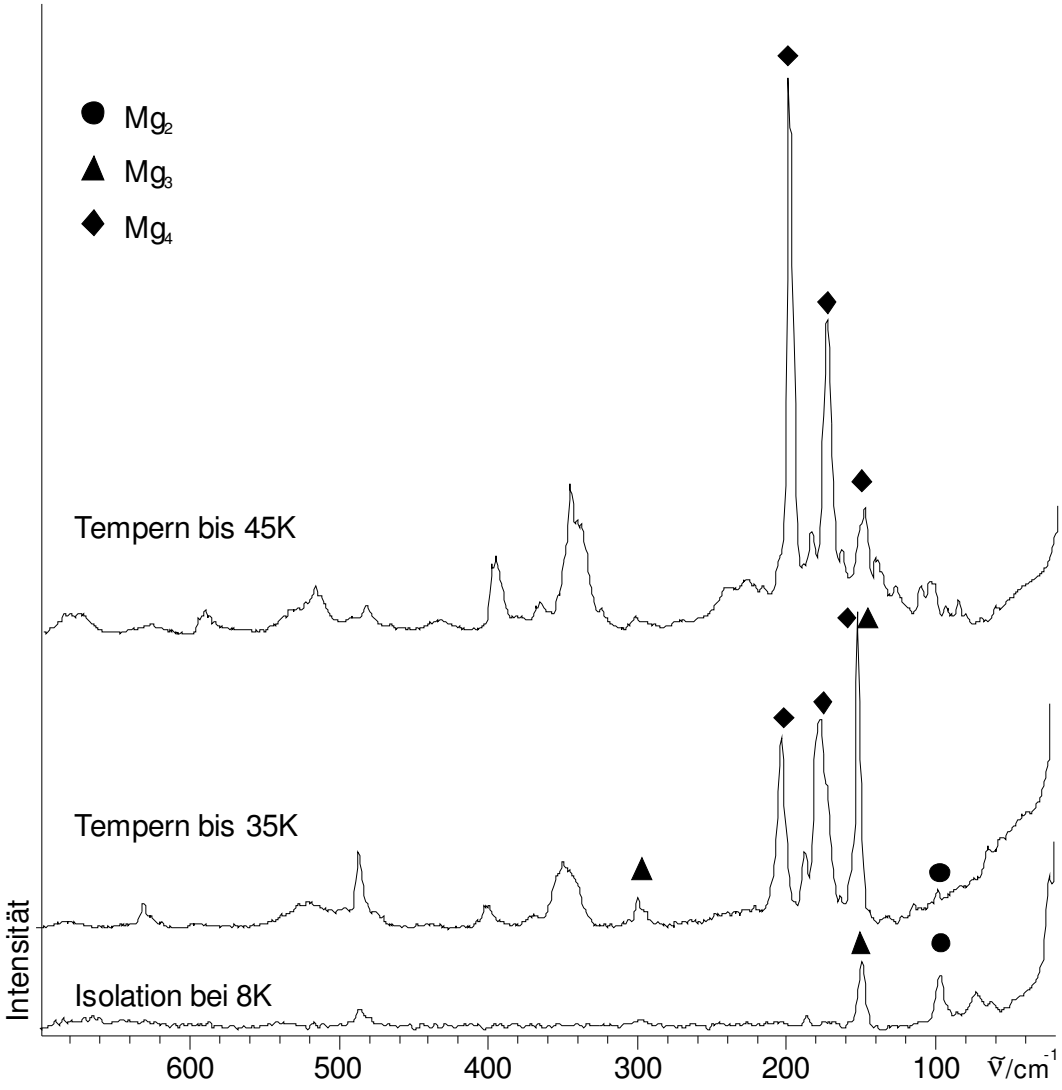

Abbildung 2.16 : *Raman*-Spekren einer verdünnten Magnesium/Argon-Matrix nach verschiedenen Temperaturzyklen.

Magnesium mit natürlicher Isotopenverteilung besteht zu 79% aus ^{24}Mg. Sind beim Dimer noch 62% aller Cluster $^{24}Mg_2$, sinkt dieser Wert mit wachsender Clustergröße drastisch und beträgt beim $^{24}Mg_4$ nur noch 39%. Zudem kommt es durch eine Substitution einzelner Atome zu einer Symmetrieveränderung der Metallcluster. Die Isotopenverschiebung ist wegen des relativ geringeren Massenunterschiedes nicht so ausgeprägt wie beim Lithium. Sie lassen sich nicht direkt im Spektrum auflösen, sondern wirken sich lediglich in einer Linienverbreiterung aus.

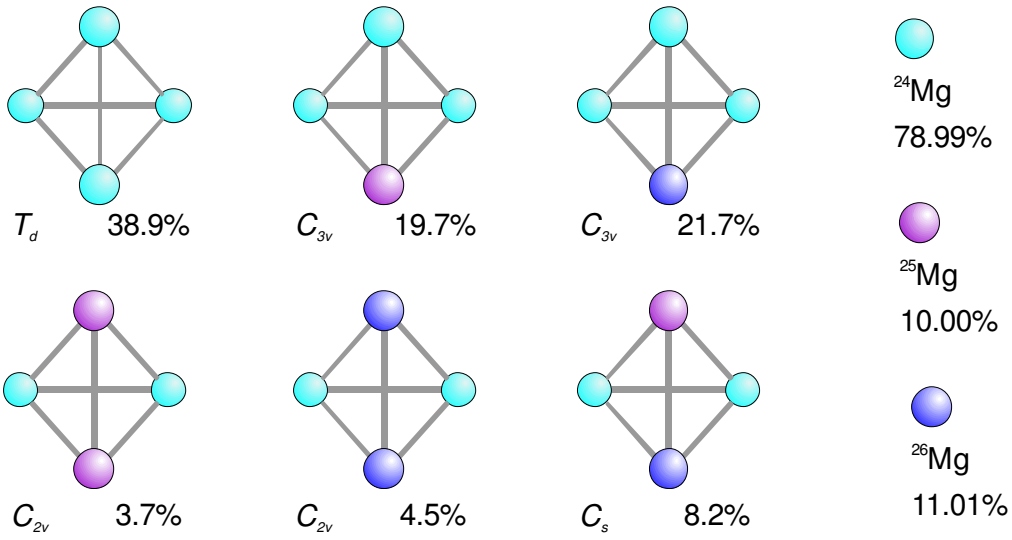

Abbildung 2.17 : Die am häufigsten auftretenden Isotopomere des Tetramagnesiums.

Nur bei hoher Verdünnung kann der *Van-der-Waals*-Cluster Mg_2 zusammen mit Mg_3 in einer rotbräunlichen Matrix beobachtet werden. Die Schwingung bei 97 cm^{-1} kann dem Dimagnesium zugeordnet werden. Berücksichtigt man die schwache Bindung und die flache Energiepotenzialmulde des Magnesium-Clusters, besteht eine gute Übereinstimmung mit den DFT-Berechnungen (SVWN5/6-31G*), die eine Schwingungsfrequenz von 107 cm^{-1} vorhersagen.

Die Intensität der Schwingung des Dimagnesium lässt bereits mit dem ersten Temperaturzyklus rapide nach. Die schnelle Zersetzung der Erdalkalimetallcluster bei mäßigen Temperaturzyklen reflektiert die schwache *Van-der-Waals*-Bindung des Dimers. Die Bindungsordnung des Dimagnesiums ist formal null, so dass alle anderen Cluster in der Matrix - sofern eine Diffusion möglich ist - favorisiert sind. Die Schwingungsfrequenz des Trimagnesiums wird bei 150 cm^{-1} beobachtet. Dies erstaunt im Blick auf die Ergebnisse der Alkalimetallcluster, da hier die Dimere die stabilsten Cluster sind und demzufolge die höchste Valenzschwingung besitzen.

Das Tetramagnesium entsteht durch Clusterwachstum aus verdünnten Matrices, die nur kleinere Cluster enthalten. Niedrige *Host/Guest*-Verhältnisse (M/S < 200) oder eine schnelle Kondensation führen direkt zur Bildung von Tetramagnesium, unabhängig vom verwendeten Matrixgas. Die Geometrie kann anhand des typischen Spektrums als die eines Tetraeders identifiziert werden. Matrices, die Mg_4 enthalten, weisen eine tiefrote Farbe auf, deren Intensität nur von der Verdünnung der Matrix abhängig ist.

Pentamagnesium bildet sich in sehr geringem Unfang neben dem Tetramer und zeichnet sich ebenso durch eine gute Stabilität unter Matrixbedingungen aus. Seine Schwingungen werden zum Teil von denen des Mg_4 überdeckt, so dass die Zuordnung sich als schwierig herausstellt und nur anhand zahlreicher Experimente möglich war.

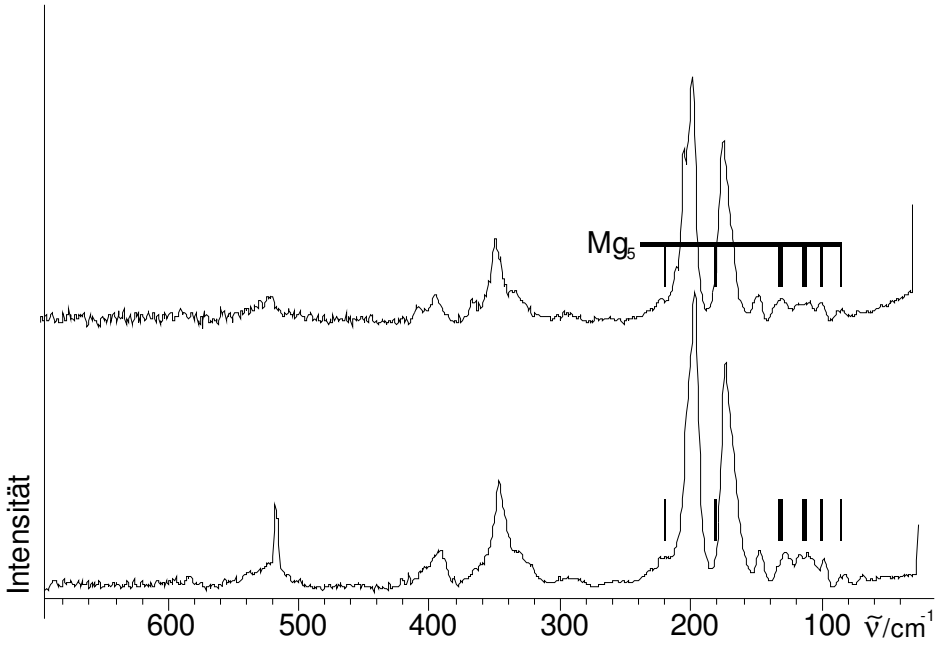

Abbildung 2.18 : Zwei beispielhafte *Raman*-Spektren von Mg_5 neben Mg_4 in einer Argon-Matrix.

Das Clusterwachstum von Magnesium-Clustern wurde bislang in der Literatur nicht erwähnt. Ein möglicher Grund kann die Stabilität des Trimers und des Tetramers sein. Erst durch wiederholte Temperaturzyklen kann hier eine Veränderung der Clusterpopulation erreicht werden. Wird bei einer hohen Verdampfungstemperatur des Magnesiums eine stark verdünnte Matrix (M/S > 1000/1) dargestellt, dann werden zuerst nur Atome und Dimere isoliert. Ein Clusterwachstum wird bei der Durchführung erster Temperaturzyklen (15 - 20 K) beobachtet, bei denen schnell Tri- und Tetramagnesium gebildet wird und Spuren von Mg_2 zurückbleiben. Weiteres Tempern (25 - 35 K) führt primär zur Bildung weiteren Tri- und Tetramagnesiums zusammen mit höheren Clustern. Bei wiederholten Temperaturzyklen (45 - 55 K) beobachtet man nur überwiegend Tetramagnesium. Mg_4 stellt somit den unter Matrixbedingungen stabilsten Cluster dar.

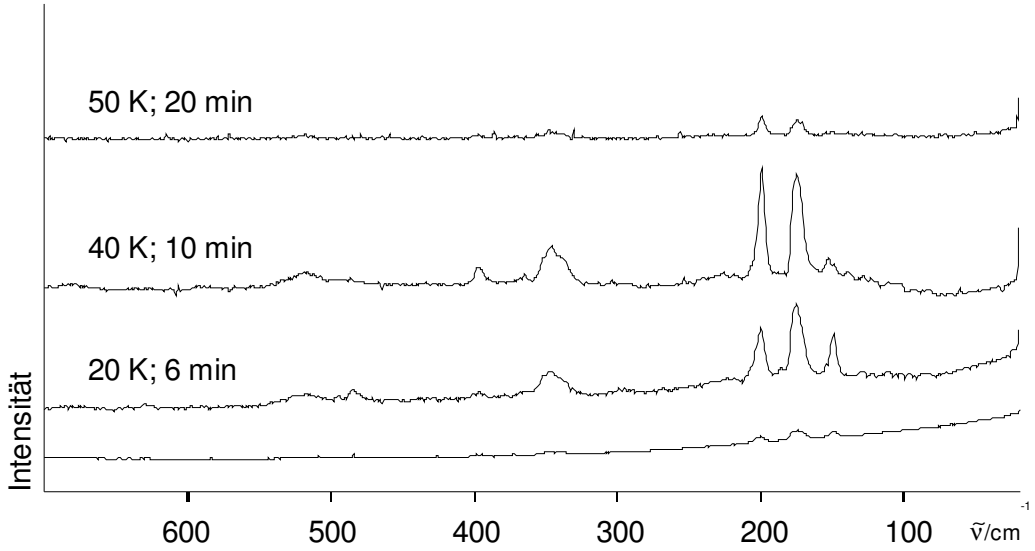

Abbildung 2.19 : Temperaturzyklen bis zur Segregation einer Mg/Xe-Matrix.

Trägt man die Schwingungsfrequenzen der Metallcluster gegen die Polarisierbarkeit der Edelgase auf, ergibt sich ein einheitliches Bild. In Argon, das die kleinste Polarisierbarkeit aufweist, werden höhere Schwingungsfrequenzen beobachtet als in einer Kryptonmatrix. Diese Blauverschiebung resultiert erwartungsgemäß aus dem Einfluss des „weicheren" Matrixmateriales.

In Xenon hingegen werden bei allen Clustern die höchsten Schwingungsfrequenzen beobachtet. Diese Entwicklung ist für alle gefundenen Magnesium-Cluster gleich. Hier bewirkt der Größenunterschied der Matrixmoleküle einen *site-effect*, wodurch andere Zwischengitterplätze im Xenon als in den kleineren Gasen Argon und Krypton besetzt werden.

DFT- Berechnungen und Clusterstruktur

Die experimentellen und berechneten Schwingungsfrequenzen sowie die Strukturen der Metallcluster sind in Tabelle 2.7 aufgeführt. Alle berechneten Daten stimmen gut mit den Experimenten überein.

Tabelle 2.7 : Beobachtete und berechnete (SVWN5/6-31G*) Schwingungsfrequenzen der Magnesium-Cluster (in cm^{-1})

	Schwingungsfrequenzen (cm^{-1})					Zuordnung	
	Ar	Kr	Xe	N_2	Ber.*		
Mg_2 ($D_{\infty h}$)	97	96	98	-	107	ν_1	Σ_g
	186	183	186		-	$2\,\nu_1$	Σ_g
Mg_3 (D_{3h})	149	147	150	150	161	ν_1	E
	298	294	298	299	-	$2\,\nu_1$	
Mg_4 (T_d)	201	199	200	203	215	ν_1	A_1
	174	174	174	176	184	ν_3	F_2
	150	148	153	151	155	ν_2	E
	298	294	295	300	-	$2\,\nu_2$	E
	347	346	346	352	-	$2\,\nu_3$	F_2
	397	396	397	402	-	$2\,\nu_1$	A_1
Mg_5 (D_{3h})	218	216	217		228	ν_1	
	185	183	186		193	ν_3	
	142	140	144		147	ν_4	
	129	128	129		129	ν_2	
	113	111	112		112	ν_6	
	86	84	85		90	ν_5	

* SVWN5/6-31G*

Die Auswahl von Methode und Basissatz wurde anhand der hier vorliegenden experimentellen Ergebnisse vorgenommen. Da das Tetramagnesium eine bedeutend tiefere Potentialmulde als das Dimer aufweist, wurde eine Auswahl der geeigneten Methode anhand der experimentellen Schwingungsfrequenzen des Tetramers vorgenommen.

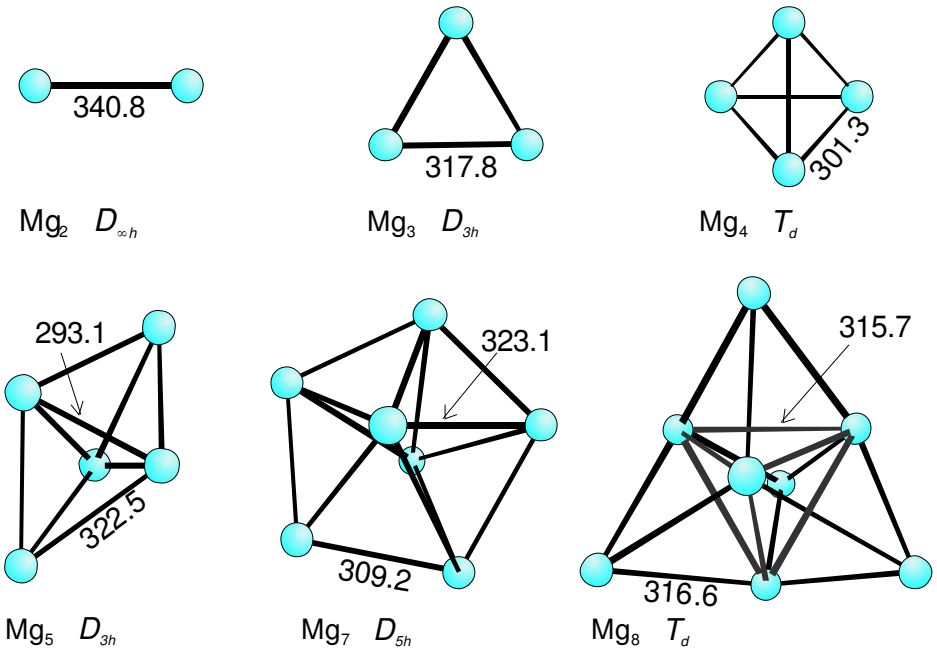

Abbildung 2.20: Berechnete Strukturen von Magnesium-Clustern. (SVWN/6-31G*). Die Cluster Mg_2 bis Mg_5 wurden in der Matrix gefunden und charakterisiert. Bindungslängen in pm.

Für das Dimer ergibt sich eine Bindungslänge von 340 pm. Dieser Wert liegt geringfügig unter der Summe der *Van-der-Waals*-Radien (341 pm), jedoch deutlich höher als der Abstand im metallischen Magnesium (320 pm). Dimagnesium ist daher ein nur schwach gebundener *Van-der-Waals*-Cluster.

Für Trimagnesium ergeben die Rechnungen die Struktur eines gleichseitigen Dreiecks (D_{3h}). Im Spektrum wird die Valenzschwingung von Trimagnesium 50 cm^{-1} überhalb des Dimers bei 149 m^{-1} gefunden. Dementsprechend liegt der berechnete Bindungsabstand bei 317.8 pm. Dieser Trend setzt sich zum Tetramer fort, das mit einer Bindungslänge von 301 pm weit unter der Summe der *Van-der-Waals*-Radien liegt. Das Tetramagnesium muss daher als ein kovalent gebundenes Molekül bezeichnet werden. Zugleich ist das „magische“ Tetramer der stabilste Cluster. Das typische Linienmuster eines Tetraeders lässt sich im Spektrum einfach identifizieren. Die intensive "Atem"-Schwingung (A_1) des T_d-Grundgerüstes wird bei 200 cm^{-1} beobachtet, die schwächeren ν_2 und ν_3 bei 150 cm^{-1} bzw. 174 cm^{-1}.

Ein trigonal-bipyramidaler Pentamer besitzt eine mittlere Bindungslänge von 292 bzw. 322 pm, die somit im Mittel über der des Tetramers liegt. Mit der weiter anwachsenden Größe der Cluster nähert sich die mittlere Bindungslänge langsam dem Abstand im metallischen Magnesium an.

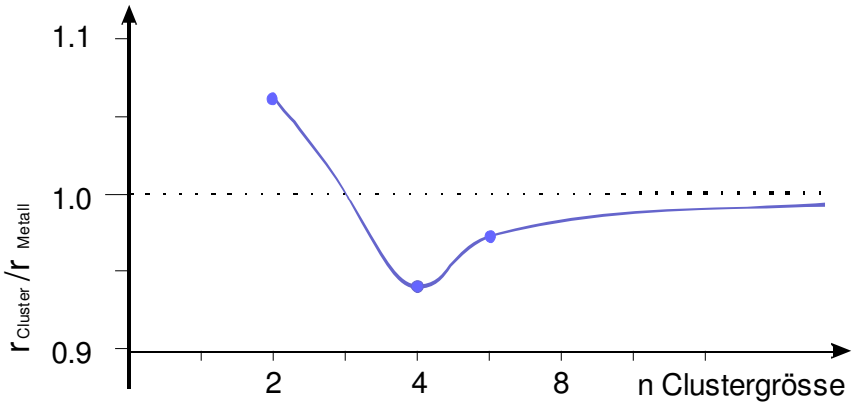

Abbildung 2.21: Relativer Verlauf der mittleren Bindungslängen von Magnesium-Cluster.

Die starke Bindung im Tetramagnesium spiegelt sich in der Dominanz dieses Clusters in der vorliegenden Matrixuntersuchung wider. Das Tetramagnesium erfüllt die Bedingungen eines „magischen“ Clusters. Die Octamere der 1. Hauptgruppe weisen eine analoge Häufung in der Population und folglich eine ähnliche Stabilität auf. Beide Spezies besitzen mit acht Valenzelektronen eine geschlossene Schale. Die berechnete tetraedrische Struktur des Tetramagnesiums (T_d) scheint der in der 1. Gruppe beobachteten planaren Grundform der Tetramere (D_{2h}) zu widersprechen. Diese scheinbare Diskrepanz lässt sich jedoch bei Betrachtung der Elektronenkonfiguration erklären.

Bei acht Valenzelektronen sind mit einer tetraedrischen Struktur alle Elektronen in bindenden Molekülorbitalen gepaart. Mit nur vier Valenzelektronen wären hier zwei Elektronen ungepaart im p_g-Molekülorbital. Folglich kommt es bei den Alkalimetallen durch eine formale Symmetrieerniedrigung zu einer Raute. Dieser Vergleich zeigt, dass Struktur und auch Stabilität eines Clusters im hohen Maß von der Anzahl der Elektronen abhängt.

Ein Vergleich mit Untersuchungen von geladenen Clustern ist daher nur eingeschränkt möglich. Massenspektroskopische Untersuchungen der zwangsweise geladenen Cluster können daher keine Aussage zur Beständigkeit der entsprechenden neutralen Teilchen liefern.

Dennoch zeigen Photoelektronenspektren geladener Magnesium-Cluster die Beständigkeit einer geschlossenen Elektronenschale.[168] Auffällig ist jedoch, dass die Untersuchung mittels der Massenspektroskopie auch beim Magnesium eine andere Verteilung der geladenen Cluster in der Gasphase zeigt, die sich nicht auf neutrale Cluster in einer Matrix übertragen lässt.

Das elektronische Äquivalent des "*magic-number"*-Clusters Mg_4 wären die Ionen Mg_5^{2+} bzw. Mg_3^{2-}. In der ionisierten Gasphase lässt sich Mg_3^{2-} mit relativ hohem Anteil nachweisen, das leicht aus dem Mg_4 entstehen kann. Der intensivste Molpeak im Massenspektrum ist das Mg_9^{2-}. Ein entsprechendes Mg_{10} wird in der Matrix nicht beobachtet, was auf die hohe Stabilität von Mg_4 zurückzuführen ist, das eine relativ hohe Aktivierungsenergie zur Bildung größerer Cluster benötigt. Dieser Vergleich zeigt, dass die Massenspektroskopie zur unterstützenden Untersuchung herangezogen werden kann, jedoch keinen gleichgewichtsähnlichen Zustand wie in einer Matrix darstellt.

2.2.2 Calcium

Stand der Forschung

Calcium-Atome wurden bereits früh nach der Entwicklung der Matrix-Spektroskopie isoliert. Die Motivation war hier der Versuch der Interpretation von diffusen Banden entfernter Gasnebel, in denen Calcium-Atome in einer matrixähnlichen Umgebung vermutet wurden.[170-172] Die Anzahl der Untersuchungen der Calcium-Cluster ist dennoch übersichtlich und beschränkt sich auf das Dimer. In der ersten matrixspektroskopischen Untersuchung von *Francis* und *Webber* (1973) wurden Calcium-Cluster in den Edelgasen Argon, Krypton und Xenon mittels optischer Adsorptionsspektroskopie untersucht,[173] jedoch allein in den schwereren Edelgasen Krypton und Xenon das Dimer identifiziert. Die Zuordnung weiterer Adsorptionslinien, die in allen Edelgasen beobachtet wurden, gelang jedoch nicht. *Andrews* ergänzte diese Untersuchung ab 1977 mit zusätzlichen Isotopenuntersuchungen von ^{40}Ca und ^{44}Ca.[174-179] Er interpretierte die Ergebnisse als Spektrum des Dimers, wenngleich die von ihm gefundene Rotationsfeinaufspaltung auch das Tricalcium beschreiben könnte. Die Charakterisierung der weiteren noch vorhandenen Cluster war unmöglich, obwohl sie zweifelsfrei in den Matrices auch in größeren Konzentrationen vorhanden waren.[180] Auch MCD-Messungen von *Miller*[119] ließen keine Zuordnung der höheren Spezies zu. In der Folgezeit kam es zu mehreren Untersuchungen des Dimers in Gasphase.[181-192] Seine Struktur und die elektronischen Zustände des Dicalciums werden in der Literatur einheitlich als ein *Van-der-Waals*-Cluster beschrieben, wenn auch die Interpretation der verschiedenen Ergebnisse von denen der Matrixspektren differiert.[119,173-179,193-195] So sind die bislang bekannten Experimente auch aus der Sicht der Autoren inkonsistent.

Während das Calciumdimer intensiv untersucht wurde, sind die höheren Cluster unbekannt. Die Struktur der Cluster wurde zwar mit verschiedenen theoretischen Methoden vorhergesagt,[196-197] konnte jedoch mit keinem Experiment belegt werden. Gerade mit Blick auf die Ergebnisse der Magnesium-Cluster ist die Untersuchung von grundlegendem Interesse.

Raman-Matrix-Spektroskopie

Calcium wurde bei ca. 500 °C im Edelstahlofen verdampft. Die Kondensationsraten wurden mit einer Quarzwaage kontrolliert, während der Matrixgasdruck bei 10^{-4} bis 10^{-7} mbar gehalten wurde. Nach 2-5 Stunden Kondensationszeit bildete sich eine schwach gelbliche bis grüngelbliche Matrix aus. Durch gestaffelte Temperaturzyklen wird ein kontrolliertes Clusterwachstum initiiert, wobei die Clusterpopulation *Raman*-spektroskopisch beobachtet wurde. In Abbildung 2.21 sind die Spektren einer Krypton-Matrix direkt nach der Kondensation sowie zu unterschiedlichen Zeitpunkten der Temperaturzyklen abgebildet. Eine Zusammenfassung aller beobachteten Schwingungsfrequenzen in den verschiedenen Matrices sowie deren Zuordnung findet sich in Tabelle 2.7 wieder.

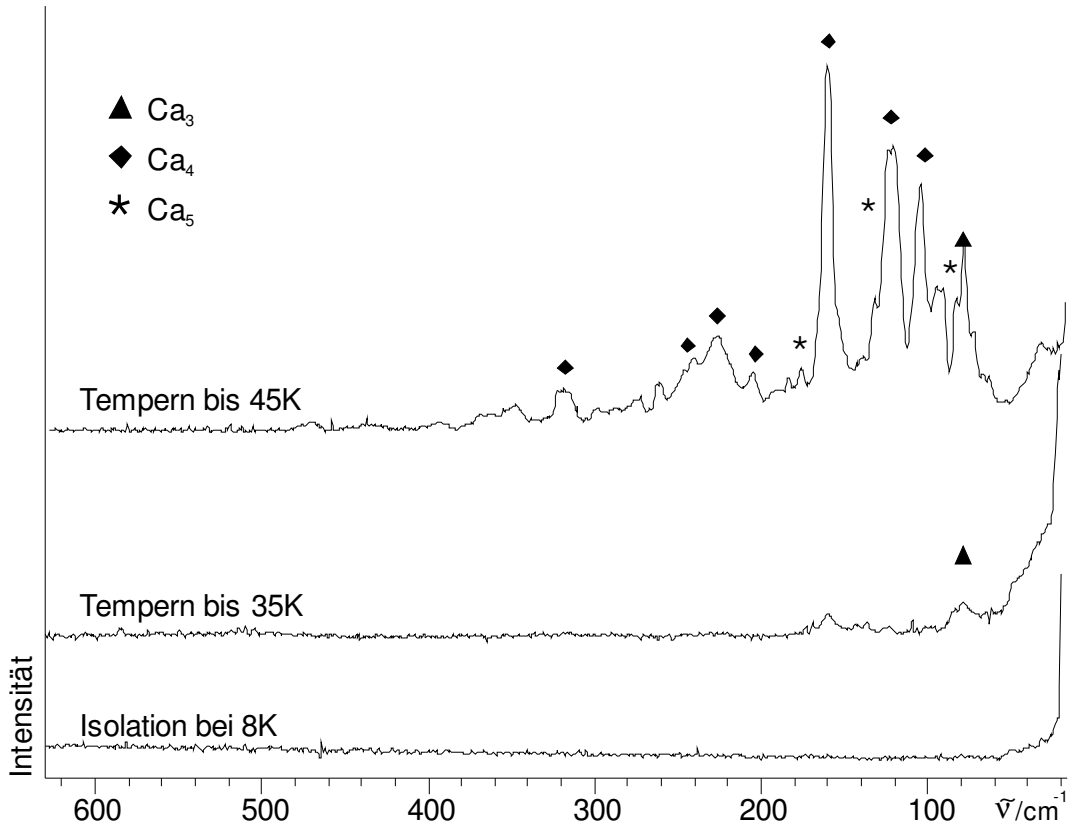

Abbildung 2.22: *Raman*-Spektrum von Calcium-Clustern in einer Xenon-Matrix nach verschiedenen Temperaturzyklen.

Auffällig ist die im Vergleich zum Magnesium größere mittlere Linienbreite. Diese ist nicht nur allein durch die Isotopomere zu erklären. Calcium mit natürlicher Isotopenverteilung besteht zu 96.9% aus ^{40}Ca und zu 2.1% aus ^{44}Ca. Das restliche 1% setzt sich aus ^{42}Ca und

Spuren von ^{43}Ca, ^{46}Ca und ^{48}Ca zusammen. Bei einer statistischen Verteilung sind 93.9% aller Dimere $^{40}Ca_2$. Bei größeren Clustern nimmt der Anteil der isotopenreinen ^{40}Ca-Cluster ab, dennoch sind 88% aller Tetramere $^{40}Ca_4$ und 85% aller Pentamere $^{40}Ca_5$. Zusätzlich kommt es durch eine Isotopierung größerer Cluster zu einer Symmetrieerniedrigung, analog zum Magnesium (Abb. 2.22; vgl. auch Abb. 2.16). Die Isotopenverschiebung kann im *Raman*-Spektrum nicht aufgelöst werden, sondern wirkt sich in einer Verbreiterung der *Raman*-Linien aus. Hinzu kommt, dass die später diskutierte schwache Ca-Ca-Bindung leicht durch die Matrixumgebung beeinflusst werden kann.

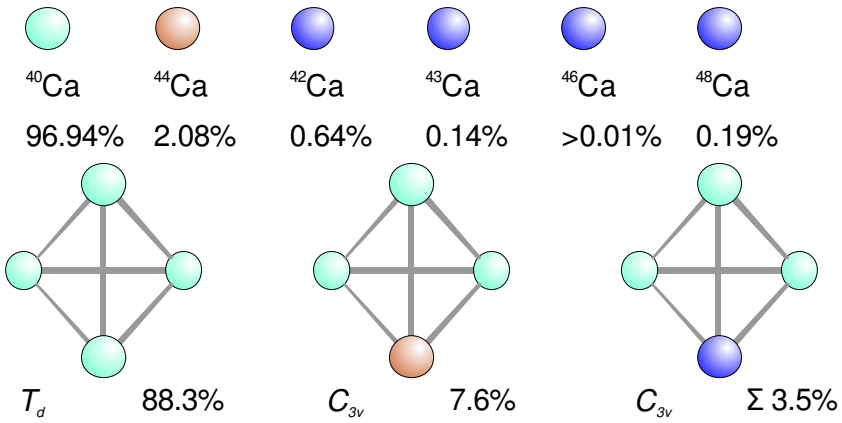

Abbildung 2.23: Häufigste Isotope von Tetracalcium.

Calcium-Cluster besitzen im Vergleich zum Magnesium eine noch niedrigere Bindungsenergie und Valenzkraftkonstante. Dicalcium wird nur in Krypton- und Xenon-Matrices in sehr geringer Konzentration beobachtet. Diese Beobachtung stimmt mit den Ergebnissen von *Francis* und *Webber* überein, denen der Nachweis von Dicalcium in Argon nicht gelang. Mit einer experimentellen Schwingungsfrequenz von 65 cm^{-1} stimmt die gemessene Schwingungsfrequenz gut mit den Gasphasendaten (65.07 cm^{-1}) überein. Auch hier ist eine hinreichende Übereinstimmung mit den später diskutierten Berechnungen (72.3cm^{-1}; SVWN5/6-31G*) gegeben.

Schon geringe Temperaturerhöhungen (15 K) führen zu einem starken Intensitätsverlust zugunsten der größeren Cluster. Dazu zählt Tricalcium, das auch direkt nach der Kondensation beobachtet wird. Die A_1'-Schwingung des Tricalciums wird im *Raman*-Spektrum bei 103 cm^{-1} beobachtet. Auch hier ist eine gute Übereinstimmung mit den theoretischen Berechnungen gegeben (107.7 cm^{-1}; SVWN5/6-31G*).

Das typische Linienmuster des tetraedrischen Ca_4 kann ebenfalls direkt nach der Kondensation in konzentrierten, orangegrauen Matrices beobachtet werden. Temperaturzyklen aus einer extrem verdünnter Matrices führen schnell zur Bindung des nach dem *Jellium*-Modell „magischen" Tetracalciums. (Abb. 2.21) Unter Matrixbedingungen ist es der stabilste Cluster und kann bis zur Segregation der Matrix detektiert werden. Die intensivste Schwingung der Rasse A_1 wird bei etwa 124 cm^{-1} beobachtet, bei 100 cm^{-1} und 80 cm^{-1} die schwächeren Schwingungen der Rassen E bzw. F_2.

Das Pentamer konnte in Xenon-Matrices zugeordnet werde. Wie beim Magnesium werden alle Linien als Seitenbanden des Tetrameres beobachtet. Generell ist bei den Calcium-Clustern die Tendenz zu erkennen, dass die schwächer gebundenen Cluster sich nur in Edelgasen mit einem höheren Schmelzpunkt isolieren lassen, deren Wirtsgitter eine bessere Stabilisierung der Metallcluster ermöglichen.

Tabelle 2.8 : Berechnete (SVWN5/6-31G*) und experimentelle Schwingungsfrequenzen der Calcium-Cluster (in cm^{-1})

Cluster		Matrixgas			Gas	Ber.*	Zuordnung	
		Ar	Kr	Xe				
Ca_2	$D_{\infty h}$	-	68.9	65.7	65.07	72.3	ν_1	Σ_g
Ca_3	D_{3h}	-	-	-		98.8	ν_2	E´
		105.6	103.3	105		107.7	ν_1	A_1´
Ca_4	T_d	72.9	80.8	80		103.6	ν_2	E
		101.1	100.0	100		122.7	ν_3	F_2
		120.3	123.3	124		142.0	ν_1	A_1
Ca_5	D_{3h}			65		69.7	ν_1	E´
				79		87.5	ν_3	E´´
				84		91.2	ν_4	A_1´
				100		103.4	ν_2	A_2´´
				129		132.9	ν_6	E´
				143		157.5	ν_5	A_1´

* Berechnet mit SVWN5/6-31G*

Der beim Magnesium beobachtete Trend, dass die Tetramere der Erdalkalimetalle eine außerordentliche Stabilität aufweisen, bestätigt sich mit diesen Ergebnissen.

Größere Cluster als das Ca_4 bilden sich während der Temperaturzyklen aus den kleineren in der Matrixumgebung instabileren Spezies Ca_2 und Ca_3 sowie Calcium-Atomen. Das Pentamer konnte hier identifiziert werden. Zusätzlich existieren weitere, bislang nicht zugeordnete Cluster. Sie treten in sehr geringeren Konzentrationen nach den ersten Temperaturzyklen auf, zersetzen sich jedoch auch teilweise wieder, genau wie das Pentamer, bei wiederholten Temperaturzyklen zugunsten einer Matrixpopulation, die überwiegend aus dem Tetramer besteht. Neben dem Tetracalcium wurde in allen Matrices ein weiterer Cluster gefunden, der als spektroskopisches Merkmal eine intensive Linie bei 160 cm^{-1} zeigt, sowie mehrere, breitere Schwingungen unter 140 cm^{-1}. Diese werden jedoch von den breiten Linien von Tetracalcium teilweise überdeckt, so dass eine genaue Identifizierung nicht möglich ist. Ein Vergleich mit den theoretisch berechneten Schwingungsfrequenzen legt nahe, dass es sich um Ca_7 handeln könnte.

Ein Clusterwachstum wurde in der Literatur bislang nie beschrieben. Ein Grund kann die Isolation des relativ stabilen Tri- und Tetracalcium sein, bei denen sich eine Clusterpopulation erst durch wiederholte Temperaturzyklen ändert. Damit kann auch das Auftreten deutlich verschiedener Adsorptionsbanden in den bislang bekannten Matrixuntersuchungen erklärt werden.[173-179,193-195]

In einer ausreichend verdünnten Matrix kann ein Clusterwachstum vom Dimer zu höheren Clustern beobachtet werden, wobei sich bevorzugt Tetracalcium bildet. Alle anderen Cluster sind nur in kleineren Konzentrationen neben dem Tetramer beobachtbar. Die Clusterverteilung hängt auch beim Calcium von den experimentellen Rahmenbedingungen ab. In einer hoch verdünnten Matrix (MS > 1:1000) werden oft nur Atome isoliert. Erst Temperaturzyklen (15 - 20 K) führen zur Bildung des Tri- und Tetramers, zusammen mit Spuren höherer Cluster wie Pentacalcium. In Krypton- und Xenon-Matrices wird bei geringeren Verdünnungen (M/S ≈ 1:200) direkt ein Gemenge verschiedener Cluster isoliert, wobei Temperaturzyklen auch hier zur Bildung des Tetracalciums führen. Weitere Temperaturzyklen bewirken schließlich nur noch eine Segregation der Matrix.

DFT-Berechnungen und Clusterstruktur

Alle berechneten und in den unterschiedlichen Matrices beobachteten Werte finden sich in Tabelle 2.7. Die berechneten Schwingungsfrequenzen befinden sich in guter Übereinstimmung mit den experimentellen Werten. In Abbildung 2.23 sind die berechneten Strukturen und Bindungslängen wiedergegeben. Wie beim Magnesium scheitert der Versuch, eine geeignete theoretische Methode anhand der Dimere zu finden. Daher werden die Schwingungsfrequenzen des Tetracalciums zur Auswahl einer geeigneten Methode herangezogen. Die SVWN5-Methode zusammen mit dem 6-31G*-Basissatz liefert angemessene Ergebnisse und wird zur Berechnung aller anderen Clustergrößen verwendet.

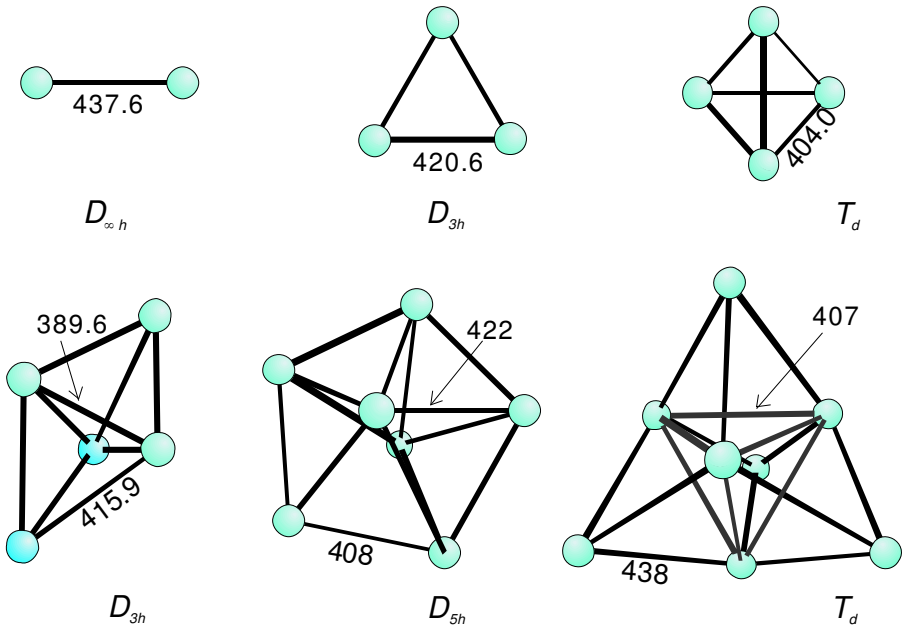

Abbildung 2.24: Berechnete (SVWN5/6-31G*) Strukturen kleiner Calcium-Cluster; Bindungslängen in pm.

Die Rechnungen beschreiben das Dicalcium als schwach gebundenen *Van-der-Waals*-Cluster mit einer relativ großen Bindungslänge von 438 pm. Beim Tricalcium, das die Struktur eines gleichseitigen Dreiecks besitzt, sinkt die Bindungslänge bereits auf einen Wert von 421 pm. Das tetraedrische Ca_4 stellt mit einer Bindungslänge von 404 pm den Calcium-Cluster mit der stärksten Bindung dar. Die berechneten Bindungslängen und Energien spiegeln den experimentellen Verlauf der Schwingungsfrequenzen wider. Das Tetracalcium zeigt die höchsten Valenzschwingungsfrequenzen in den *Raman*-Matrix-Spektren, alle anderen Cluster weisen niedrigere Schwingungsfrequenzen auf. Die Bindungslänge von

404 pm liegt weit unterhalb der Summe der *Van-der-Waals*-Radien und stellt wie beim Magnesium eine kovalente Bindung dar. Bei den höheren Clustern wird ab dem Pentamer wieder ein Abfall der mittleren Bindungslänge beobachtet. Konsequenterweise werden in den Matrixuntersuchungen höhere Cluster nur in Spuren beobachtet. Das Tetramer nimmt auch die dominierende Position in der Clusterpopulation ein, analog zu den "*magic-number*"-Clustern Li_8, Na_8 und Mg_4. Bemerkenswert ist, dass die mittlere Bindungslänge der Calcium-Cluster durchweg über der Bindungslänge im Calciummetall liegt (395 pm).[198] Der *Van-der-Waals*-Radius von Calcium wird zwischen 217-214 pm[173,197-201] berechnet, womit die Atomabstände der Calcium-Cluster deutlich unter der Summe der *Van-der-Waals*-Radien (434-482 pm) liegen.

Im Rahmen dieser Arbeit hat es nicht an Versuchen gefehlt, die experimentellen Arbeiten ebenfalls an Strontium und Barium durchzuführen. Bei beiden Elementen wurden Hinweise auf Clusterbildung beobachtet. Die *Raman*-Spektren waren allerdings stets von Fluoreszenz und/oder Resonanz-*Raman*-Spektren überlagert. Es konnte letztlich nicht geklärt werden, ob dies an Spuren von Verunreinigungen der Metalle liegt, oder ob starke laserinduzierte Fluoreszenz den Strontium- und Barium-Clustern zueigen ist. An Beryllium wurden von *S. Cappellacci* Experimente angefangen, die jedoch noch nicht beendet sind.

2.3 Struktur kleiner Alkali- und Erdalkalimetallcluster

Die kleinen Cluster der Erdalkalimetalle besitzen einen bisher noch nicht beschriebenen Übergang von einer *Van-der-Waals*- zu einer kovalenten Bindung. Dieser Übergang lässt sich bei Magnesium und Calcium beobachten. Die Erdalkalimetallcluster zeigen ein Clusterwachstum von Atomen und Dimeren zugunsten höherer Cluster, wobei die Tetramere die mit Abstand stabilsten Spezies sind. Dieser Übergang zeichnet sich durch eine Erniedrigung der Bindungslänge um 11% beim Magnesium bzw. 8% beim Calcium aus, mit der ein deutlicher Anstieg der Bindungsenergie einhergeht. Die Bindungslänge der Cluster ab dem Tetramer liegt weiterhin unterhalb der Bindungslänge im elementaren Magnesium.

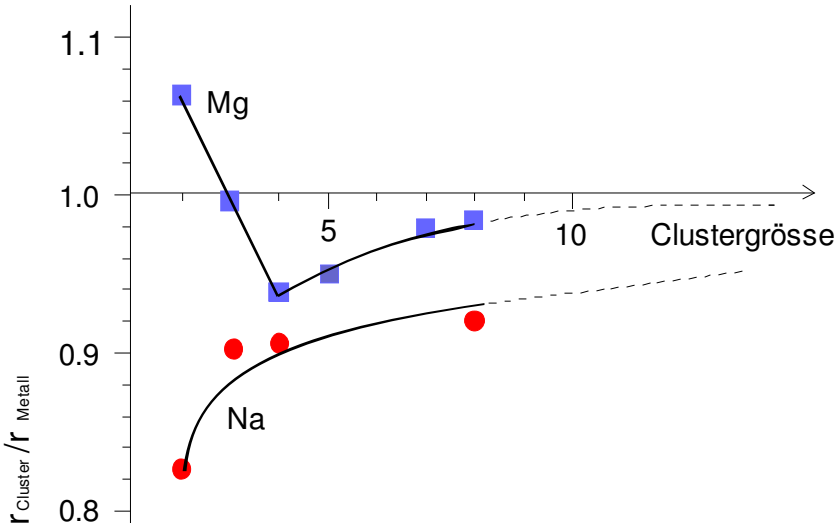

Abbildung 2.25: Relativer Verlauf der mittleren Bindungslängen von Natrium- und Magnesium-Clustern.

Die Strukturen der kleinern Erdalkalimetallcluster lassen sich auf den ersten Blick schlecht mit den Ergebnissen der Alkalimetalle in Einklang bringen. Sind bei den Alkalimetallen die Octamere die stabilen Cluster, so sind es bei den Erdalkalimetallen die Tetramere. Diese besitzen zudem eine Tetraedersymmetrie (T_d) und bilden keine planare Raute (D_{2h}), die bei den Alkalimetalltetrameren beobachtet wird. Betrachtet man jedoch die Konfiguration der Elektronen und nimmt Berechnungen der Energiehyperfläche bei unterschiedlichen Konformationen vor, lässt sich diese scheinbare Diskrepanz erklären.

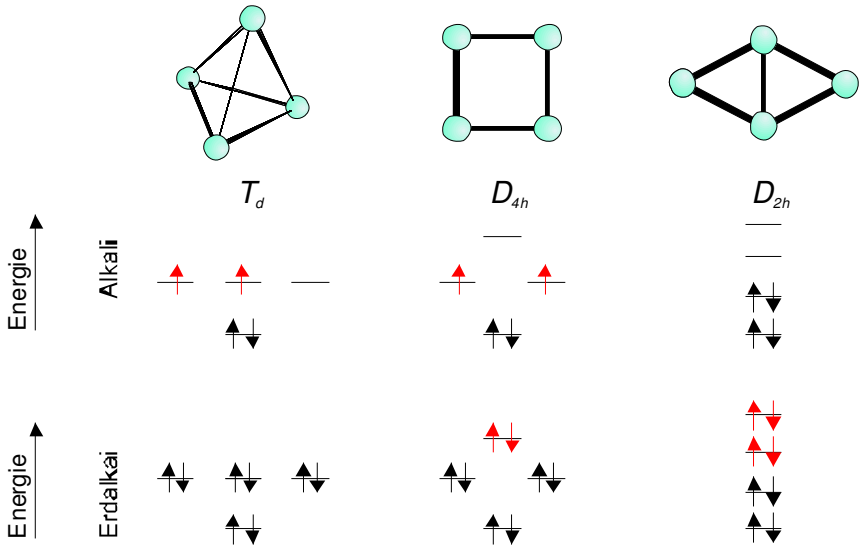

Abbildung 2.26: Symmetrieänderung von T_d → D_{4h} → C_{2v} bei einem Tetramer und die relative Lage der Molekülorbitale.

Die Alkalimetallcluster unterliegen in der T_d- oder D_{4h}-Symmetrie aufgrund ihrer ungepaarten Elektronen einem *Jahn-Teller*-Effekt, der eine Symmetrieerniedrigung zu einer Raute bewirkt. Die berechnete Energiedifferenz des Tetralithiums beträgt 0.023 A.U zugunsten der Rautenkonformation D_{2h}. Bei den Erdalkalimetallen hingegen wird ein Tetraeder beobachtet, der beim Magnesium um 0.030 A.U. energetisch günstiger berechnet wird.

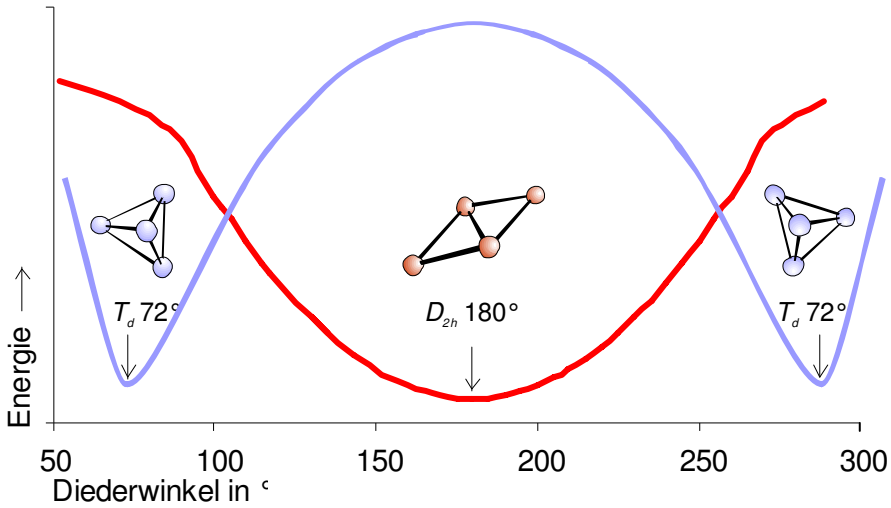

Abbildung 2.27: Ausschnitt aus den Energiehyperflächen bei einer Rotation um den Diederwinkel eines Tetralithium- und Tetramagnesium-Clusters.

Die Erkenntnis, dass ein M_4-Cluster mit acht Elektronen eine tetraedrische Struktur einnimmt, macht es auch möglich, die bekannte Struktur des Methyllithiums zu erklären, die den bei den Alkalimetallclustern ermittelten Strukturen entgegenzustehen scheint. Im Methyllithium bilden die vier Lithium-Atome einen tetraedrischen Käfig, über dessen Flächen jeweils ein Methylligand angeordnet ist. Jeder Ligand steuert zum Lithium-Cluster ein zusätzliches Elektron bei, wodurch der innere Lithium-Cluster eine tetraedrische Struktur annimmt.

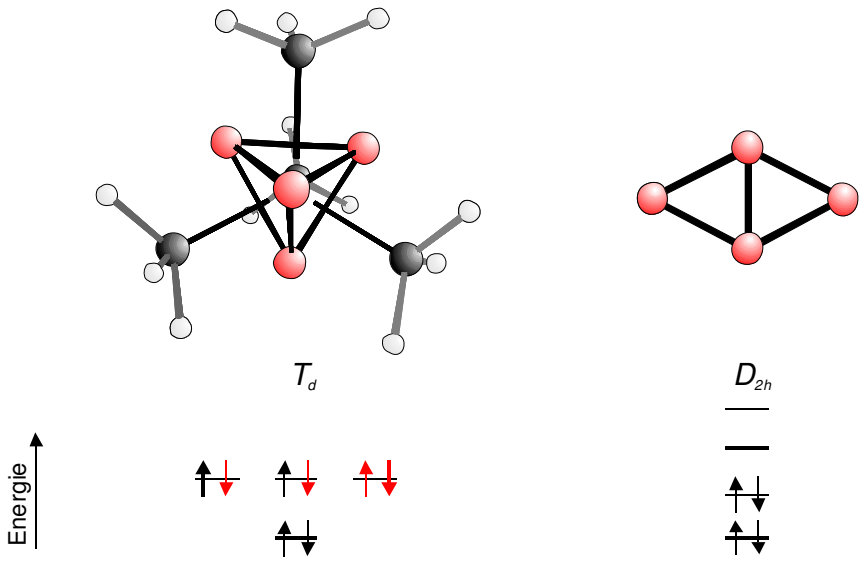

Abbildung 2.28: Struktur von Methyllithium und Li_4.

Mit acht Valenzelektronen besitzen sowohl die Alkalimetalloctamere als auch das Methyllithium eine nach dem *Jellium*-Modell geschlossene Schale. Methyllithium besitzt die Struktur eines Hypertetraeders, der dem *Jahn-Teller*-Effekt nicht unterworfen ist. Analog hierzu besitzen die Tetramere der Erdalkalimetalle ebenfalls eine geschlossene Schale und sind die in den untersuchten Matrices dominierenden Cluster der zweiten Gruppe.
Die Vorhersage von stabilen Clustern mit einer geschlossenen Schale, die nach dem *Jellium*-Modell streng genommen nur für die Alkalimetalle gilt, liefert für die 2. Gruppe des Periodensystems eine gute Vorhersage der stabilen Clusterspezies.

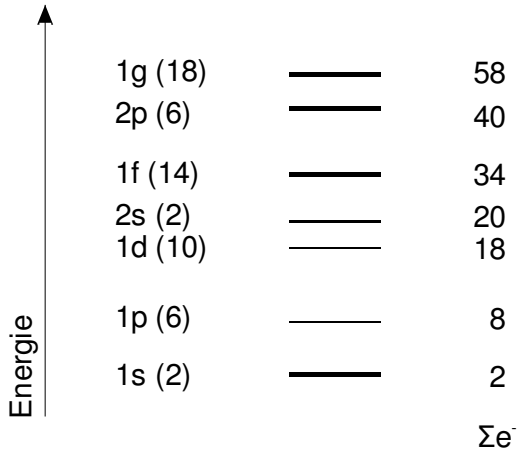

Abbildung 2.29: Energieniveaus und Anzahl der Elektronen pro Energieniveau des *Jellium*-Modells.

Bei den Clusterpopulationen zeigen sich geringe Unterschiede zwischen der 1. und 2. Gruppe. So bilden sich neben dem magischen Tetramagnesium und Tetracalcium in geringer Konzentration Pentamere dieser Erdalkalimetalle, wohingegen keine höheren Cluster als die Octamere des Lithiums und Natriums im Falle der Alkalimetalle beobachtet wurden. In allen Matrices führen wiederholte Temperaturzyklen jedoch letztendlich zur Bildung der beschriebenen magischen Metallcluster - zu Ungunsten aller andern Spezies.

Diese Ergebnisse könnten noch mit den in dieser Arbeit nicht behandelten Untersuchungen der übrigen Erdalkalimetalle Beryllium, Strontium und Barium erweitert werden. Die *Raman*-Matrix-Untersuchungen scheiterten jedoch an der extrem starken Fluoreszenz dieser Cluster mit den verfügbaren Erregerwellenlinien (Ar^+- und Kr^+-Gaslaser). Eine sich bei Temperaturzyklen verändernde Fluoreszenz deutet die Existenz größerer Cluster neben den Dimeren an, macht eine Zuordnung jedoch bislang unmöglich.

2.4 Gruppe XV - Pentele

2.4.1 Phosphor

Stand der Forschung

Seit die metastabile Phosphormodifikation P_4 1930 von *Bhagavantam* identifiziert wurde,[202] sind eine Vielzahl schwingungsspektroskopischer Untersuchungen am P_4 vorgenommen worden. *Raman*-Spektren von festem und flüssigem weißen Phosphor sind schon lange bekannt.[203-209] In der Gasphase wurden sowohl von P_4- als auch von P_2-Molekülen *Raman*-Spektren bei hohen Temperaturen aufgenommen, wobei von *Edwards* hochaufgelöste Rotations-*Raman*-Spektren beschrieben werden.[208,209] Überraschenderweise weichen die unter verschiedenen Bedingungen aufgenommenen Schwingungsfrequenzen des weißen Phosphors zum Teil stark voneinander ab.

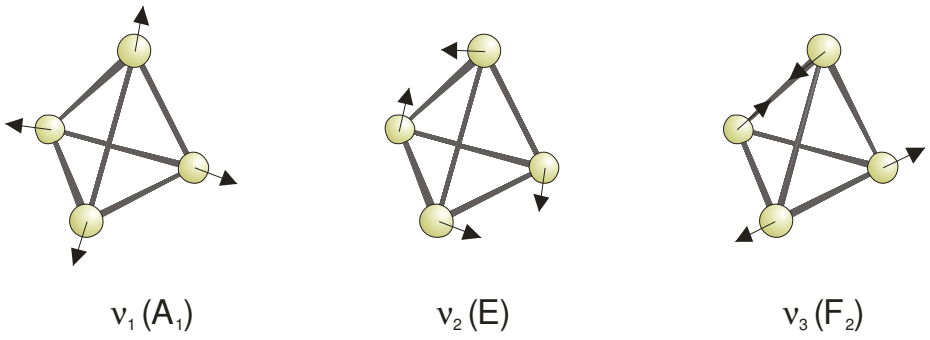

Abbildung 2.30: Schwingungen von P_4.

Neben weißem Phosphor P_4 existiert molekular noch die Hochtemperaturmodifikation P_2. Dieser ist jedoch nur in der verdünnten Gasphase bei Temperaturen zwischen 800°C (1% P_2) und 2000°C bekannt. Ab 1400°C setzt bereits der Zerfall in Phosphor-Atome ein. Aus den Gasphasenmessungen in diesem Temperaturfenster sind die spektroskopischen Daten des Diphosphors hinlänglich bekannt, die Herstellung in kondensierter Form ist jedoch nicht möglich.[205,210] Das Abkühlen von heißem Diphosphor führt zum Abscheiden von P_4, auch ein Quenchen der Gasphase mit flüssigem Stickstoff führt zur Bildung weißen Phosphors.
Diese beiden Verbindungen sind die einzigen bekannten molekularen Modifikationen des Phosphors, von denen nur der weiße Phosphor bei Raumtemperatur in elementarer Form beständig ist.[211]

Raman-Spektren von P_4

In einer Tieftemperaturmatrix sind die Rotationszustände nicht angeregt, so dass die drei Schwingungen des weißen Phosphors ohne Rotationsbanden gemessen werden können. In allen *Raman*-Matrix-Spektren sind die drei Schwingungen des P_4-Tetraeders zu erkennen. Die Halbwertsbreiten liegen im Bereich von 2-3 cm^{-1}. Es wird eine vom verwendeten Matrixgas abhängige Frequenzverschiebung beobachtet. Mit der Zunahme der Polarisierbarkeit der Matrixatome kommt es zu stärkeren Wechselwirkungen mit den eingelagerten Spezies, die eine Schwächung der intermolekularen Bindungen bewirkt. Dieser Matrixeffekt äußert sich in einer Erhöhung der Schwingungsfrequenzen mit der Zunahme der Größe der Matrixatome. Durch größere Wirtsgitteratome kann es in Matrices bei den Deformationsschwingungen zu einer Frequenzerhöhung kommen, die beim Phosphor nicht beobachtet wird.

Tabelle 2.9 : Beobachtete *Raman*-Schwingungsfrequenzen (in cm^{-1}, Intensität in Klammern) von P_4 in verschiedenen Matrices

in N_2	in Ar	in Kr	in Xe		Zuordnung
372.0 (28)	371.8 (44)	370.1 (50)	369.9 371.5	} (46)	ν_2 (P_4)
467.3 (89)	467.3 (109)	465.6 (106)	465.6 469.6	} (109)	ν_3 (P_4)
613.1 (100)	613.6 (100)	611.7 (100)	611.4 617.1	} (100)	ν_1 (P_4)

Die Schwingungsfrequenzen ν_1 und ν_2 liegen weit über den Werten, die in der Gasphase gemessen wurden. Da Moleküle in der Gasphase weitgehend wechselwirkungsfrei vorliegen, werden in der Matrix normalerweise niedrigere Frequenzen erwartet. Theoretische Rechnungen auf hohem Niveau ergaben für P_4 unerwartet hohe Schwingungsfrequenzen,[212] die nicht mit den Ergebnissen in der Gasphase korrelieren. Auch Messungen von in CS_2 gelöstem und flüssigem P_4 zeigen höhere Werte als in der Gasphase. (vgl. Tab. 2.8)

Tabelle 2.10 : Beobachtete und berechnete Schwingungsfrequenzen von P_4

Reinstoff			Matrix	Berechnet[212]		Zuordnung
Gas [208,209]	Flüssig [204]	in CS_2 [207]	in Ar	CCSD(T)	CCSD(T)+Δ	
>550K	350K	273K	15K			
361	363	364	372	370	374	ν_2 (P_4)
467	465	461	467	467	472	ν_3 (P_4)
601	606	606	614	617	625	ν_1 (P_4)

Dieser experimentelle Befund wurde bislang immer auf Wechselwirkungen von P_4 mit CS_2 zurückgeführt. Diese Argumentation kann jedoch nicht auf die Messungen in einer Matrix übertragen werden, da in einer Edelgasmatrix weitaus geringere Wechselwirkungen auftreten. Anhand der hier gezeigten Ergebnisse liegt es nahe, die Ursache der Abweichung vielmehr am Versuchsaufbau bei Experimenten in der Gasphase zu suchen.

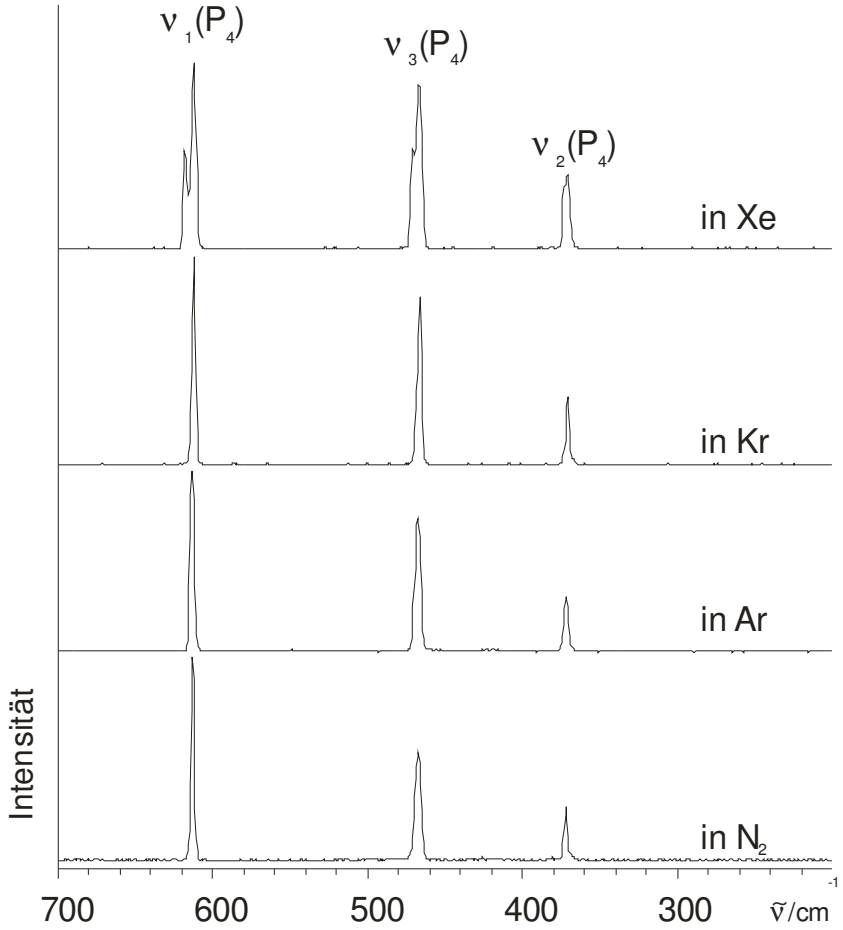

Abbildung 2.31 : *Raman*-Spektrum von P_4 in Edelgasmatrices.

Als Grund für die hohe Abweichung kann die hohe Temperaturdifferenz zwischen den Gasphasenuntersuchungen und den Messungen in Lösung sowie den Matrices angeführt werden. Da die Untersuchungen in der Gasphase zwangsweise bei bedeutend höheren Temperaturen (>550 K) als alle anderen Untersuchungen durchgeführt werden, liegen P_4-Moleküle nicht mehr im Grundzustand vor, sondern sind vibratorisch und rotatorisch stark angeregt. *Persson* berechnet die temperaturbedingte Erniedrigung der Schwingungsfrequenzen auf etwa 14 cm^{-1} in der erhitzten Gasphase.[212] Durch die Anregung der Vibration kommt es zu einer Absenkung von 4 cm^{-1}, durch die der Rotation zu einer Absenkung von 10 cm^{-1}. Anhand der Ergebnisse der Matrixuntersuchung kann diese Vermutung bestätigt werden. Die Schwingungsfrequenzen in der Matrix zeigen eine gute Übereinstimmung mit den berechneten Werten, lediglich die Streckschwingung ν_1 weicht um 11 cm^{-1} ab. Diese Abweichung kann durch einen Matrixeffekt zustande kommen, der eine Frequenzerniedrigung der Streckschwingung ν_1 bewirkt.

Raman-Matrix-Spektren von P_2

Indem zwischen Phosphordampf und Kaltfläche eine Thermolysezelle mit Tantal-Heizdraht zwischengeschaltet wird, kann Diphosphor im Molekularstrahl erzeugt werden. Ab einer Temperatur von ca. 900°C werden Dimere in der Matrix beobachtet. Die Gasphase enthält bis 1200°C immer noch P_4. In einer Argon-Matrix ist es gelungen, P_2 ohne P_4 zu isolieren.

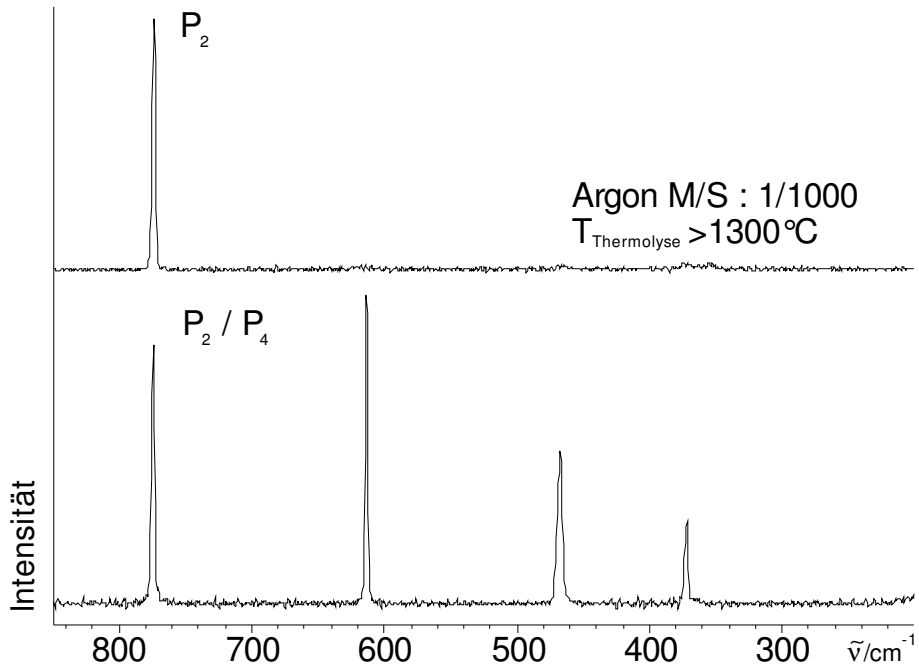

Abbildung 2.32 : *Raman*-Spektrum von P_2 und einer P_2/P_4- Mischung in einer Argon-Matrix.

In allen anderen Matrixmaterialien waren Spuren von P_4 enthalten, was jedoch keinen Einfluss auf die Interpretation der Spektren hat. Beim P_2 wird in einer Krypton- und Xenon-Matrix eine Aufspaltung der Schwingungsfrequenzen beobachtet, die im Fall der Xenon-Matrix nicht vollständig aufgelöst wird. Da die Aufspaltung durch einen *site-effect* zustande kommt, kann der außergewöhnlich hohe Wert der Schwingungsfrequenz auf eine Kompression von P_2 in der Matrix zurückgeführt werden. Das kleinere P_2 besetzt schon in einer Krypton-Matrix einen ähnlichen Zwischengitterplatz, der vom P_4 nur in Xenon-Matrices belegt wird. Obwohl es verschiedene theoretische Betrachtungen gibt, in denen kontrovers die Existenz weiterer Phosphor-Cluster (P_3, P_5-P_8) diskutiert wird,[213-216] konnten auch durch Temperaturzyklen von Matrices, die P_2 enthielten, keine weiteren neuen Cluster erzeugt werden.

Tabelle 2.11 : Beobachtete Schwingungsfrequenzen von P_2 (in cm^{-1})

	Matrix 7 K			
	N_2	Ar	Kr	Xe
ν (P_2)	773.4	773.6	773 781	771 775

Auch extreme Thermolysetemperaturen von annähernd 1500 K, bei denen in der Gasphase bereits 15% Phosphor-Atome enthalten sind, führen zur Bildung von Matrices, in denen ausschließlich P_2 und P_4 nachweisbar sind. Diese Beobachtung lässt sich mit der extrem niedrigen Geschwindigkeitskonstante für eine Reaktion zweier P_2-Moleküle bei tiefen Temperaturen erklären.[217]

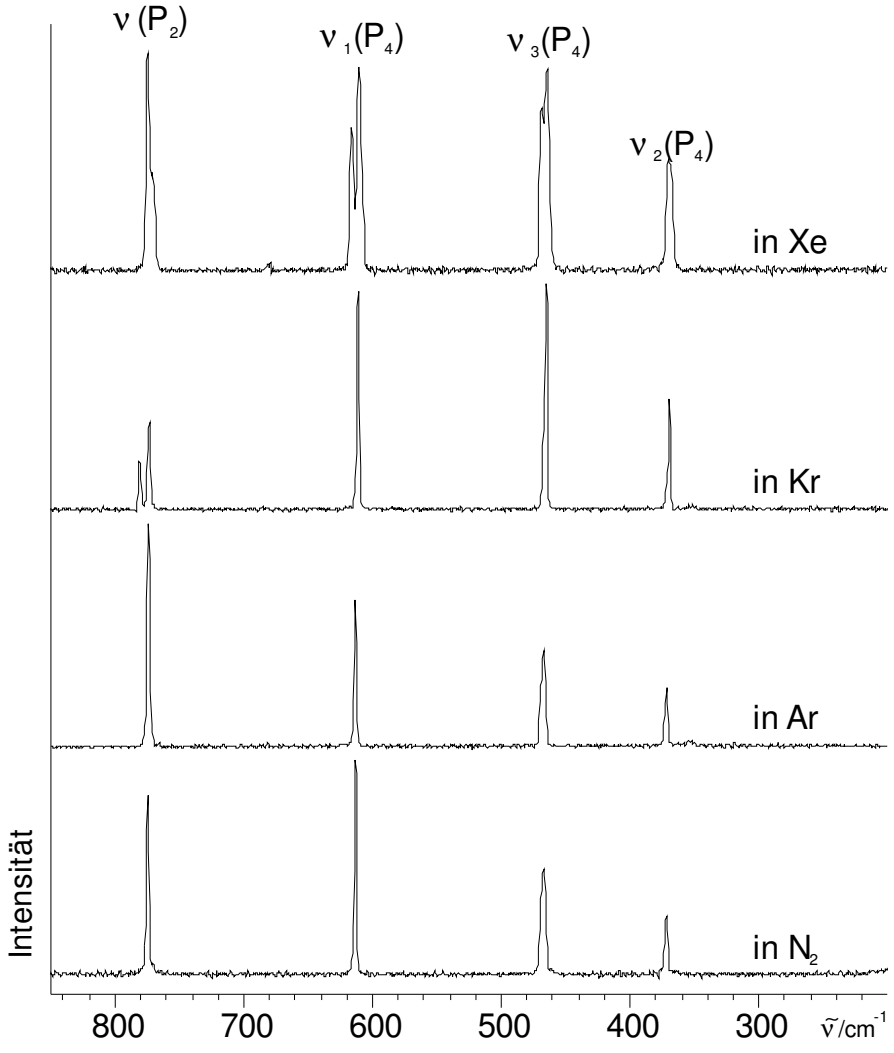

Abbildung 2.33: *Raman*-Spektren von P_2/P_4-Mischungen in Gasmatrices.

Einfluss des Matrixmaterials auf die Schwingungsfrequenz

Trägt man die Schwingungsfrequenzen in den unterschiedlichen Matrixgasen gegen deren Polarisierbarkeit auf, ergibt sich ein linearer Zusammenhang. Mit steigender Polarisierbarkeit des Matrixgases kommt es zu einem steigenden Einfluss auf die eingelagerten Moleküle, was sich in einer Verschiebung der Schwingungsfrequenzen auswirkt.

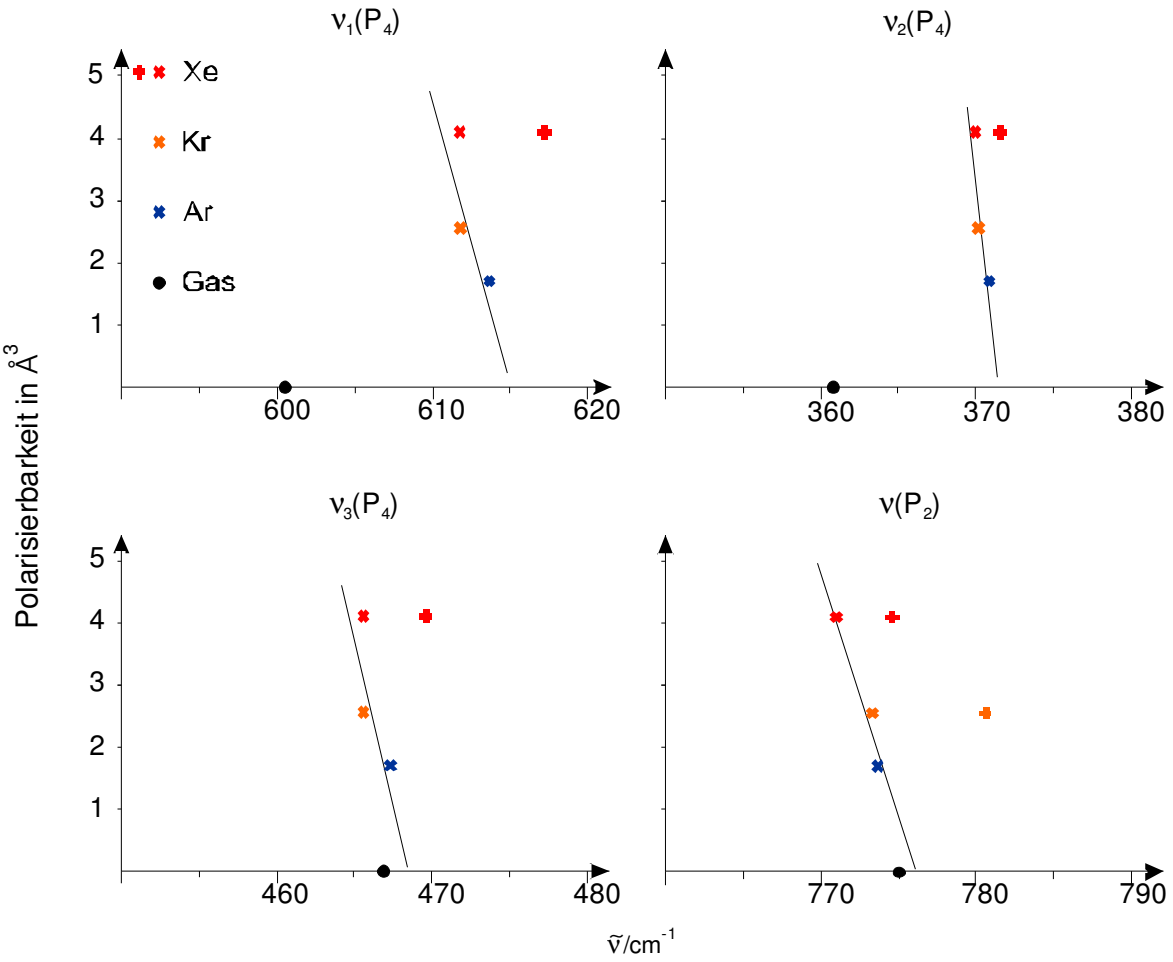

Abbildung 2.34: Auftragung der Schwingungsfrequenzen von P_2 und P_4 gegen die Polarisierbarkeit des Matrixgases.

Theoretisch sollte eine Extrapolation auf eine Polarisierbarkeit von 0 annähernd der Schwingungsfrequenz in der Gasphase entsprechen. Die experimentellen Werte aus den Gasphasenmessungen liegen jedoch bei deutlich niedrigeren Wellenzahlen. Inwiefern es sich hier um einen einzigartigen Effekt handelt, wird bei der Untersuchung der schweren Pentele diskutiert.

Kraftfeldberechnung von P_4

Mit den in der Matrix bestimmten Schwingungsfrequenzen kann das Kraftfeld von P_4 neu berechnet werden. Das Kraftfeld eines vieratomigen, tetraederförmigen Moleküls wird durch die drei Konstanten f_r, f_{rr} und $f_{rr}`$ dargestellt. Die Lösung von *Pistorius*,[218] die auf *Wilsons* F-G-Matrix-Methode beruht,[219] ergibt folgende Gleichungen:

$$\lambda_1 = (2\pi c\nu_1)^2 = F_{11}^{A}G_{11}^{A} = (f_r + 4f_{rr} + f_{rr}`)\ 4\mu \qquad \text{Gl. 1}$$

$$\lambda_2 = (2\pi c\nu_2)^2 = F_{11}^{E}G_{11}^{E} = (f_r - 2f_{rr} + f_{rr}`)\ \mu \qquad \text{Gl. 2}$$

$$\lambda_3 = (2\pi c\nu_3)^2 = F_{11}^{F}G_{11}^{F} = (f_r - f_{rr}`)\ 2\mu \qquad \text{Gl. 3}$$

μ : reduzierte Masse (in diesem Spezialfall die Masse eines Phosphor-Atoms).

In vereinfachter Form berechnen sich die Konstanten nach:

$$f_r = (\nu_1^2/24 + \nu_2^2/3 + \nu_3^2/4)\ \mu/1303^2 \qquad \text{Gl. 4}$$

$$f_{rr} = (\nu_1^2/24 - \nu_2^2/6)\ \mu/1303^2 \qquad \text{Gl. 5}$$

$$f_{rr}` = (\nu_1^2/24 + \nu_2^2/3 - \nu_3^2/4)\ \mu/1303^2 \qquad \text{Gl. 6}$$

Da in der Argon-Matrix die geringsten Wechselwirkungen zu P_4-Molekülen bestehen sollten, wurden anhand dieser Messdaten die Kraftkonstanten berechnet.

Tabelle 2.10 : Kraftkonstante (in N/cm) von P_4

	Gasphase			Matrix	
				Ar	Extr.*
	[218]	[220]	[209]		
f_r	2.328	2.19	2.06	2.123	2.129
f_{rr}	-0.164	-0.13	-0.12	-0.134	-0.133
$f_{rr}^{'}$	-0.008	0.08	0.07	0.131	0.130

* Extrapoliert auf ein Polarisierbarkeit von 0.

Aus den Gleichungen 1-3 wird der große Einfluss der Valenz-Kraftkonstante f_r deutlich. Obwohl die ν_2 Schwingung formal eine Deformationsschwingung ist, kann sie aufgrund des starken Einflusses von f_r besser als antisymmetrische Streckschwingung beschrieben werden. Wie erwartet, ist der neu berechnete Wert der Kraftkonstante f_r größer als der von *Edwards* in den Gasphasen bestimmte Wert, liegt allerdings unter den Ergebnissen von *Pistorius* und *McDowell*. Die Daten von f_{rr} stimmen weitgehend mit den bisherigen Ergebnissen überein. Auch die Ergebnisse für f_{rr}` fallen nur marginal höher als die schon bekannten Werte aus. Mit extrapolierten Werten für eine Polarisierbarkeit von 0 können ebenfalls die Kraftkonstanten berechnet werden. (vgl. Abb. 2.33) Diese weichen nur unwesentlich von denen in der Argon-Matrix ab.

Raman-Matrix-Spektren in Adamantan

Von verschiedenen bislang von uns getesteten Matrixmaterialien besitzt Adamantan die besten physikalischen und spektroskopischen Eigenschaften zur Verwendung als Matrixmaterial. Die Schwingungsfrequenzen von Adamantan sind in Tabelle 2.10 aufgeführt, ein Spektrum bei 15 K ist in Abbildung 2.34 gegeben. Keine der Schwingungen des Adamantan überlappt mit den vom Phosphor erwarteten Frequenzen. Obwohl Adamantan einen hohen Schmelzpunkt besitzt (269°C), sublimiert es schon bei Raumtemperatur. Dadurch wird zwar die Kondensation einer Matrix vereinfacht, es ist jedoch notwendig, dies bei der präparativen Arbeit zu beachten. Adamantan vollzieht bei 208.6 K eine Phasenumwandlung.[221,222] Diese zeichnet sich durch zusätzliche Rotationsfreiheitsgerade für die Adamantan-Moleküle im Festkörper aus. Diese Phasenumwandlung hat keinen messbaren Einfluss auf die in Adamantan isolierten Moleküle. Adamantan ist bereits als Matrixmaterial zur Untersuchung von Natrium-Clustern bei 77 K verwendet worden.[223]

Im Adamantan wird eine Aufspaltung aller Schwingungsfrequenzen von P_4 beobachtet, wobei der *site-effect* bei den Schwingungen mit hohem Deformationsanteil (ν_2, ν_3) verhältnismäßig klein ist und sich bei der Valenzschwingung (ν_1) am stärksten auswirkt. (siehe Tabelle 2.10)

Tabelle 2.12 : Schwingungsfrequenzen (in cm^{-1}, Intensitäten in Klammern) von P_2 und P_4 in Adamantan- und Argon-Matrices

in Adamantan		in Ar		Zuordnung
366.6 368.7	(42)	371.8	(44)	ν_2 (P_4)
462.4 464.8	(88)	467.3	(109)	ν_3 (P_4)
606.4 609.7	(100)	613.6	(100)	ν_1 (P_4)
767.5		773.6		ν (P_2)

Die Schwingungsfrequenzen von P_2 und P_4 in Adamantan weisen die höchsten Werte von allen verwendeten Matrixmaterialien auf. In einer Adamantan-Matrix bestehen erwartungsgemäß die stärksten Wechselwirkungen zwischen den Phosphor-Clustern und den Matrixmolekülen, was sich in der hohen Volumenpolarisierbarkeit des Adamantan widerspiegelt (13.7 $Å^3$).[224] In Tabelle 2.10 sind die Schwingungsfrequenzen von P_2 und P_4 in Adamantan aufgeführt. Abbildung 2.35 zeigt das *Raman*-Matrix-Spektrum eines P_2/P_4-Gemenges in Adamantan.

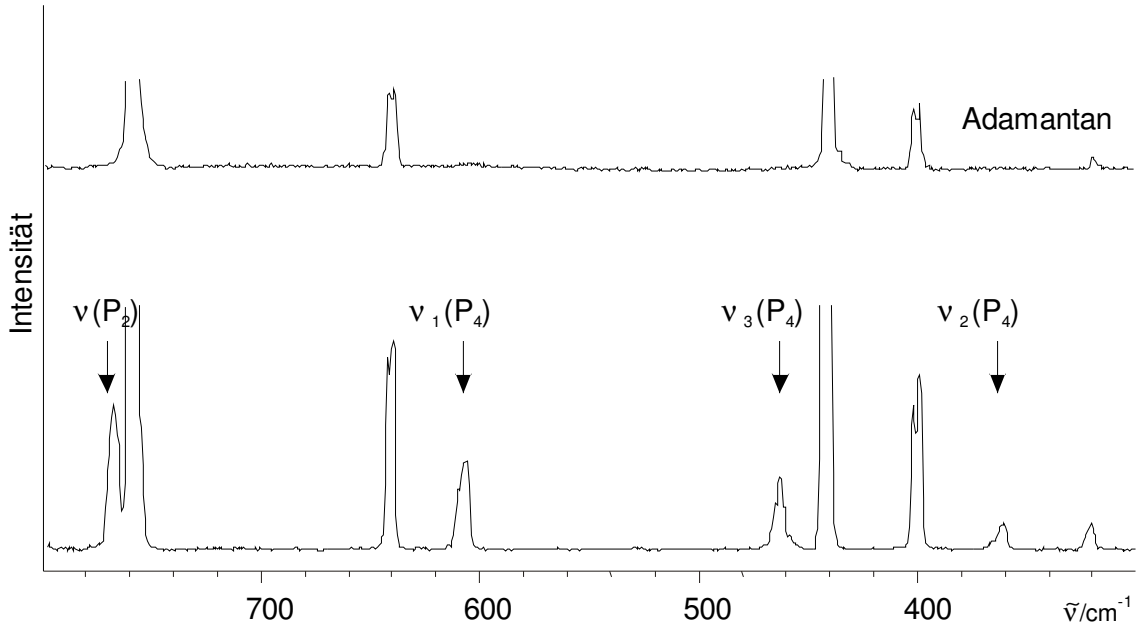

Abbildung 2.35 : *Raman*-Spektrum von Adamantan und eines P_2/P_4-Gemenges in Adamantan.

Um den Temperatureinfluss auf die Schwingungsfrequenzen zu untersuchen, wurde eine Matrix von Adamantan mit P_2 und P_4 bei 15 K kondensiert und dann langsam erwärmt. Sobald ein *Raman*-Spektrum ohne Kühlung aufgenommen wurde, konnte kein P_2 in der Matrix gefunden werden. Erwärmt man eine Adamantan-Matrix auf 150 K und kühlt vor der Messung erneut auf 15 K ab, ändert sich die Zusammensetzung der Matrix kaum. Wie bei Natrium-Clustern in Adamantan, ist bei Temperaturen über 100 K keine Raman-Messung möglich. Ohne Kühlung bewirkt der Laser eine lokale Überhitzung, die wahrscheinlich zur diffusionsbedingten Rekombination der P_2-Molküle zu P_4 führt.

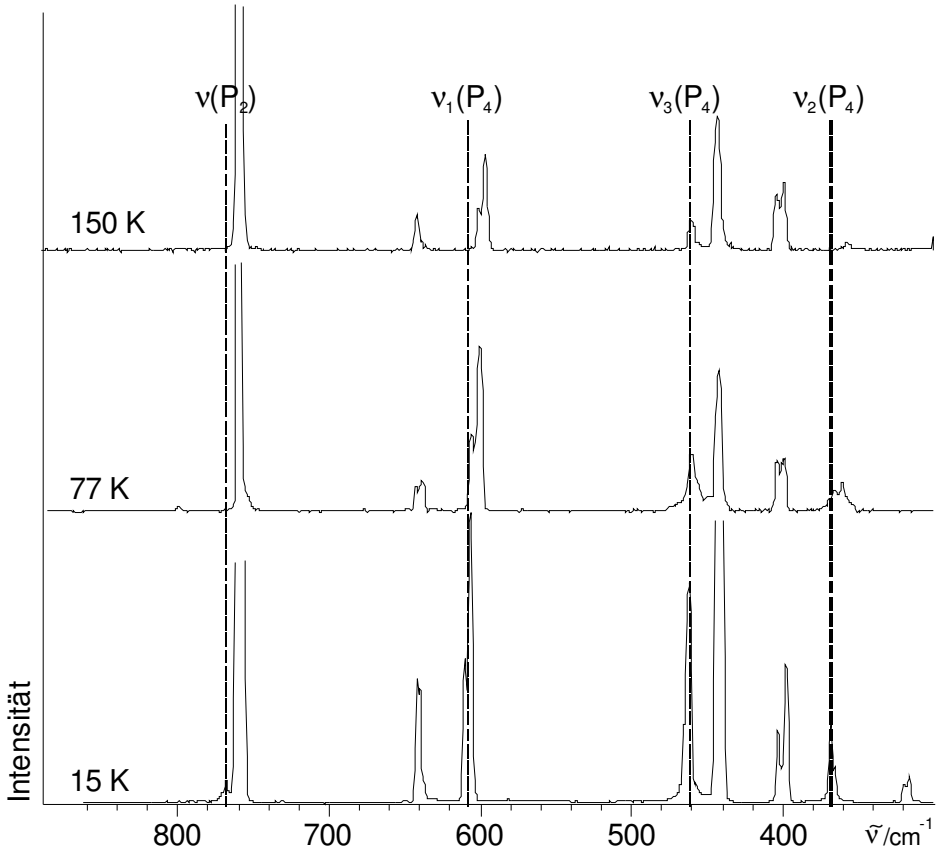

Abbildung 2.36 : *Raman*-Spektrum von P_2/P_4 in Adamantan bei verschiedenen Temperaturen.

Der Temperatureinfluss bewirkt vor allem bei der Streckschwingung ν_1 eine Verschiebung zu niedrigeren Frequenzen. Bei 77 K zeigt die Schwingung ν_1 eine starke, ν_2 eine sehr schwache Aufspaltung. Bei der Deformationsschwingung ν_3 wird keine Aufspaltung der Schwingungsfrequenz beobachtet. Anzumerken ist, dass sich kein Temperatureinfluss bei den Schwingungsfrequenzen des Adamantan zeigt. In den *Raman*-spektroskopischen Untersuchungen konnte gezeigt werden, dass Adamantan ein zur Matrixisolation geeignetes Material ist. Obwohl die Adamantan-Moleküle sehr viel größer sind und auch eine bedeutend höhere Polarisierbarkeit besitzen als die verwendeten Edelgase, ähnelt die durch einen *site-effect* entstandene Aufspaltung der Schwingungfrequenzen von P_4 den in Xenon beobachteten Werten.

2.4.2 Arsen

Stand der Forschung

Die Existenz des tetraedrischen As_4 wurde erstmals 1930 von *Bhagavantam* durch Elektronenbeugung beobachtet.[225,226] Festes As_4 ist eine metastabile, nichtmetallische Modifikation des Arsens. Es kann durch schnelles Abkühlen von Arsendampf auf die Temperatur flüssigen Stickstoffs erzeugt werden oder durch die Kristallisation aus einer CS_2 - Lösung.[227] Die physikalischen und chemischen Eigenschaften von gelbem Arsen sind in einem übersichtlichen *Review*-Artikel von *Eiduss et.al.* zusammengefasst.[228] Eine bemerkenswerte Eigenschaft des festen gelben Arsens ist seine extreme Lichtempfindlichkeit. Unter dem Einfluss von Licht verändert es sich - auch bei 90 K - zu grauem, metallischem Arsen, was *Raman*-spektroskopische Untersuchungen erschwert.[227-229] As_4 wurde mittels IR-[230,231] und *Raman*-Spektroskopie in der Gasphase[232-235] untersucht. An Matrix-spektroskopischen Untersuchungen existieren bislang jedoch nur ältere Spektren in den Edelgasen Argon und Krypton.[229] Die Gasphasenexperimente wurden bei hohen Temperaturen zwischen 883-1174 K durchgeführt. Vergleicht man die verschiedenen Veröffentlichungen miteinander, so fällt eine starke Diskrepanz bei den beobachteten Grundschwingungen auf sowie die Tatsache, dass die in der Matrix beobachteten Schwingungsfrequenzen deutlich über den Werten der Gasphase liegen.

Tabelle 2.13 : Bekannte Schwingungsfrequenzen von As_4 in Matrices sowie in der Gasphase.

	Gasphase			Matrix 20 K	
	883K	950K	1173K	in Ar	in Kr
	[234]	[235]	[232]	[229]	
ν_2 (E)	210	200.8	200	207	207
ν_3 (F)	255	251.0	250	265	265
ν_1 (A_1)	344	342.0	340	353	352

Die Schwingungsfrequenzen des P_4 lagen ebenfalls um bis zu 14 cm^{-1} höher, als die experimentellen Daten aus der Gasphase, zeigen jedoch eine gute Übereinstimmung mit Rechnungen, die eher die Gegebenheiten in einer Matrix widerspiegeln als in einer hoch erhitzten Gasphase. Die auftretende Blauverschiebung wird daher nicht durch Matrixeffekte verursacht, sondern ist die Folge der Unterschätzung des Einflusses der steigenden Temperatur in der Gasphase auf die Grundschwingungen.[212,236] Für das P_4-Molekül wurde eine lineare Abhängigkeit der Schwingungsfrequenz von der Polarisierbarkeit des Wirtsmaterials festgestellt. Die Extrapolation zu einer Polarisierbarkeit von 0 simuliert eine verdünnte Gasphase bei tiefen Temperaturen.

Die Tetramere der Gruppe XV liegen zumeist als Tetraeder vor und bilden metastabile Verbindungen.[225,226,237-243] (Eine Ausnahme ist der Stickstoff, der nur einen extrem unbeständigen *Van-der-Waals*-Komplex der Form $(N_2)_2$ bildet.[244]) Inwieweit die bekannten Schwingungsfrequenzen des Arsens in der Gasphase wie beim Phosphor ebenfalls unterschätzt worden sind, deuten die älteren Matrixuntersuchungen an.[232,234,235,245-251] Die Abweichung wurde jedoch als Matrixeffekt interpretiert.[229]

Raman-Matrix-Untersuchungen in Edelgasen

Tetraarsen wurde in den Edelgasen Ne, Ar, Kr und Xe isoliert. Arsen wird in einer *Knudsen*-Zelle verdampft, wobei die Kondensationsrate durch eine wassergekühlte Quarzwaage kontrolliert wird. Durch eine Cokondensation des Metalldampfes mit 4-12 mmol des Matrixgases werden Matrixschichten von etwa 100 µm hergestellt. Zum Tempern erwärmt man die Matrices schrittweise bis auf die Hälfte der Schmelztemperatur des verwendeten Matrixgases und kühlt wieder auf 7 K ab. Beim ersten Temperaturzyklus wird für 20 Minuten auf 20 K erwärmt, bei allen folgenden Zyklen wird die Temperatur schrittweise um jeweils 10 K erhöht, wobei die Temperzeit 5 Minuten beträgt. Die Neonmatrices werden nur auf 12 K und 15 K über einen Zeitraum von 5 Minuten erwärmt.

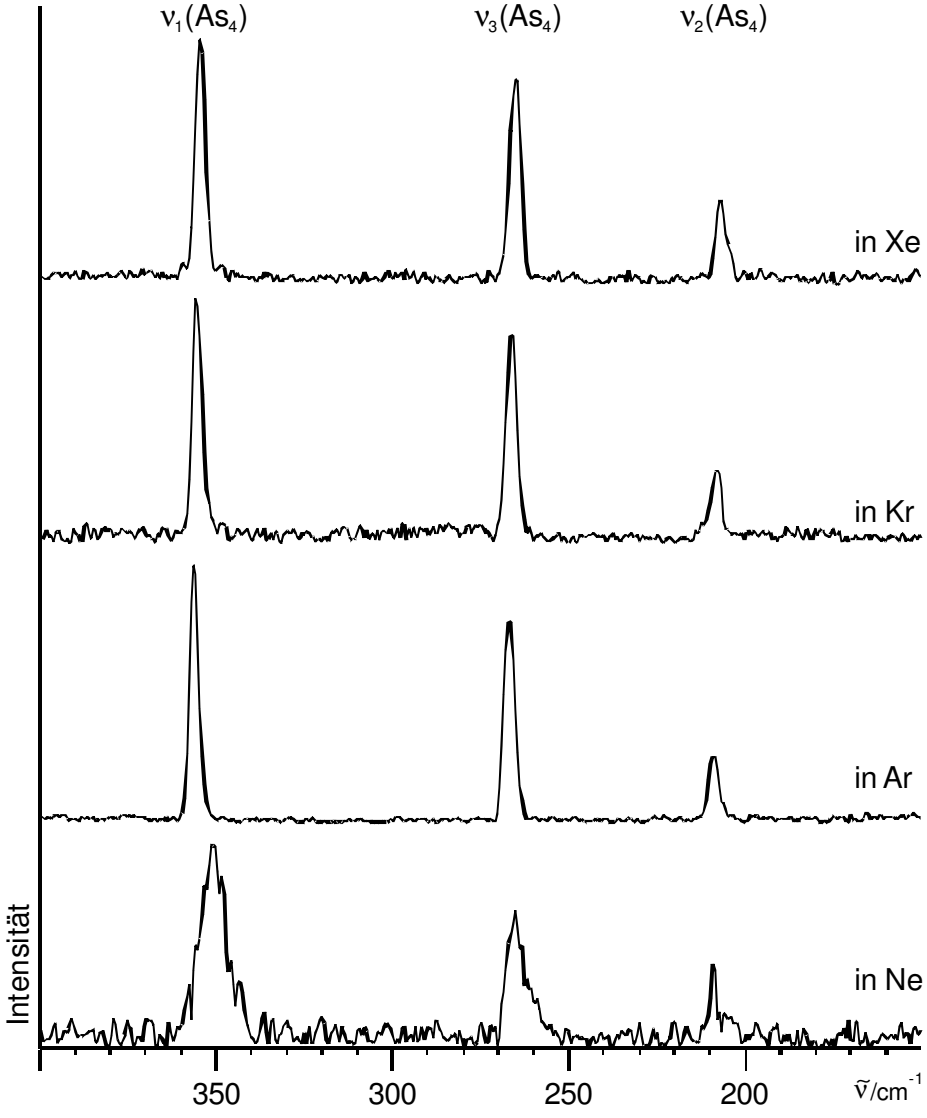

Abbildung 2.37 : *Raman*-Spektren von As_4 in verschiedenen Edelgasmatrices.

Die *Raman*-Matrix-Spektren von As_4 in den verschiedenen Edelgasen sind in Abbildung 2.36 gezeigt, die beobachteten Schwingungsfrequenzen sind in Tabelle 2.12 zusammengefasst. Der erste Temperaturzyklus führt bereits zu einer Intensitätssteigerung der *Raman*-Linien. Auch weitere Temperaturzyklen führten nicht zur Bildung neuer Spezies, sondern nur zu einer geringfügigen Intensitätssteigerung, wobei die mittlere Linienbreite abnimmt. Diese Beobachtungen sind nicht in einer Rekombination von Arsen-Atomen oder -Dimeren begründet, sondern in einer Veränderung der Matrix. Die direkt abgeschiedenen Matrices sind amorph, weisen nur eine geringe Nahordnung auf und sind optisch trübe. Die eingelagerten Moleküle sind in physikalisch leicht unterschiedlichen Zwischengitterplätzen isoliert. Durch Temperaturzyklen wird die Matrix optisch klar, was eine Intensitätssteigerung des *Raman*-Streulichts bewirkt. Zusätzlich kommt es zu einer gleichmäßigeren Kristallisation unter Ausbildung einer Nahordnung des Wirtsgitters. Eingelagerte Moleküle diffundieren in geeignete Zwischengitterplätze oder Substitutionsstellen, wodurch die mittlere Linienbreite abnimmt und ein *site-splitting* besser aufgelöst wird. In Argon-, Krypton- und Xenon-Matrices isoliertes As_4 besitzt nach den Temperaturzyklen eine mittlere Linienbreite von 2-4 cm^{-1}, in Neon werden breite *Raman*-Linien von bis zu 10 cm^{-1} beobachtet. Die Isolierung in Neon ist bei 7 K gerade möglich, eine tiefere Temperatur kann jedoch mit dem verwendeten Kryostaten nicht erreicht werden. Die Qualität der Spektren ist daher schlechter, als bei den schweren Edelgasen.

Tabelle 2.14 : Schwingungsfrequenzen von As_4 in verschiedenen Edelgasmatrices.

	Matrix 7 K			
	Ne	Ar	Kr	Xe
ν_2 (E)	209.0	208.4	207.7	206.5
ν_3 (F)	264.4	267.0	266.3	265.1
ν_1 (A_1)	350.8	356.4	355.2	354.5

Abbildung 2.37 zeigt einen linearen Einfluss der Matrixpolarisierbarkeit auf die Schwingungsfrequenzen. Dies erlaubt eine Extrapolation für eine Polarisierbarkeit von 0, die mit der Situation in einer verdünnten Gasphase bei tiefen Temperaturen vergleichbar ist. Die

Schwingungsfrequenzen des in der Matrix isolierten As_4 sind um bis zu 17 cm^{-1} höher, als die bekannten Gasphasenwerte, die bei hohen Temperaturen aufgenommen wurden.

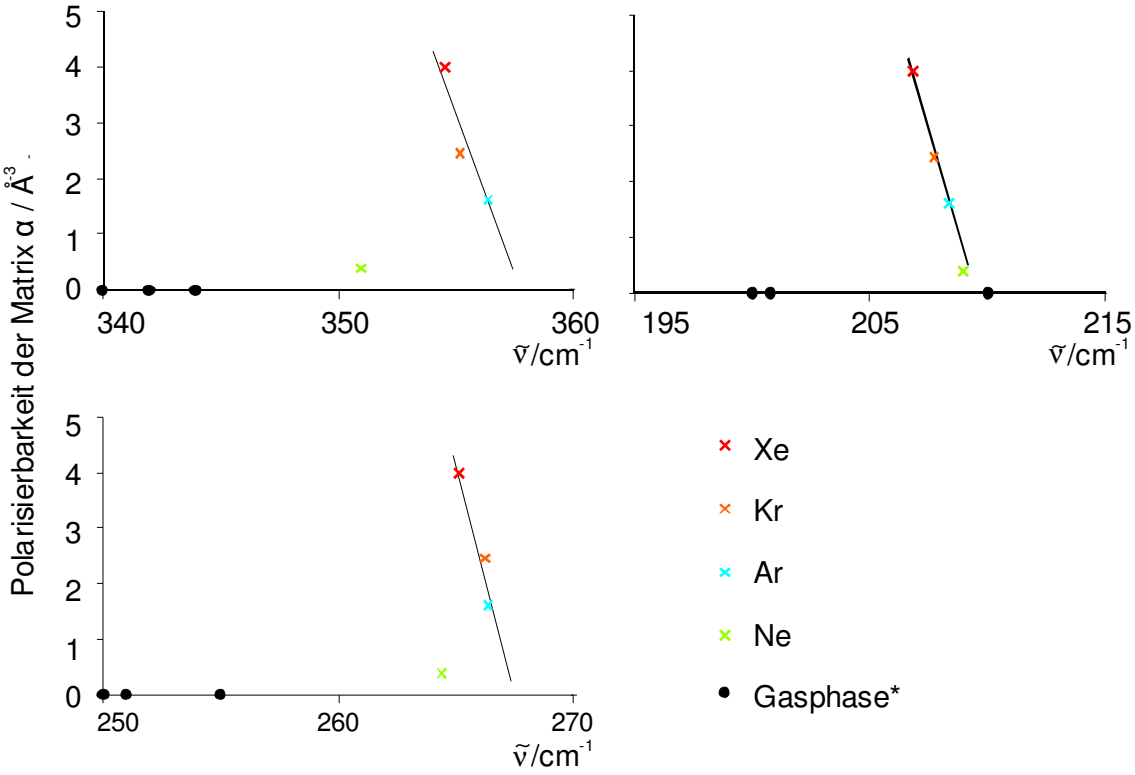

Abbildung 2.38 : Auftragung der Schwingungsfrequenzen von As_4 gegen die Polarisierbarkeit des Matrixgases, sowie die bekannten Werte (*, vgl. Tab. 2.12) aus den Gasphasenuntersuchungen.[232,234,235]

Die Neon-Matrix sollte aufgrund ihrer geringen Polarisierbarkeit die niedrigsten Interaktionen mit den Gastmolekülen und deshalb die höchste Wellenzahl zeigen;[252,253] dies ist jedoch nur bei ν_2 der Fall. In Neon-Matrices wird generell eine überdurchschnittlich hohe mittlere Linienbreite beobachtet, die sich durch Temperaturzyklen kaum verringern oder zu einem *site-splitting* auflösen lässt. Die unsymmetrische Bandenkontur legt jedoch nahe, dass As_4 in Neon einem ausgeprägten *site-effect* unterliegt, der sich naturgemäß am intensivsten auf die eher nach außen gerichteten Schwingungen ν_1 und ν_3 auswirkt. (vgl. Abb. 2.29) Abgesehen von dieser Ausnahme ergibt sich für die As_4-Moleküle ein annähernd linearer Einfluss der Polarisierbarkeit des Wirtsgitters auf die Verschiebung der Schwingungsfrequenz, was den Ergebnissen der Phosphor-Matrices entspricht. Die Gasphasenwerte wurden bei deutlich tieferen Wellenzahlen beobachtet, was sich auf die unterschiedlichen Temperaturen zurückführen lässt.

Raman-Matrix-Untersuchungen in Adamantan

Neben den Edelgasen wurde As_4 auch in Adamantan isoliert. Es wurde keine Reaktion der Arsen-Moleküle mit Adamantan beobachtet. Temperaturzyklen führen zu einer geringen Intensitätssteigerung und minimaler Verringerung der mittleren Linienbreite.

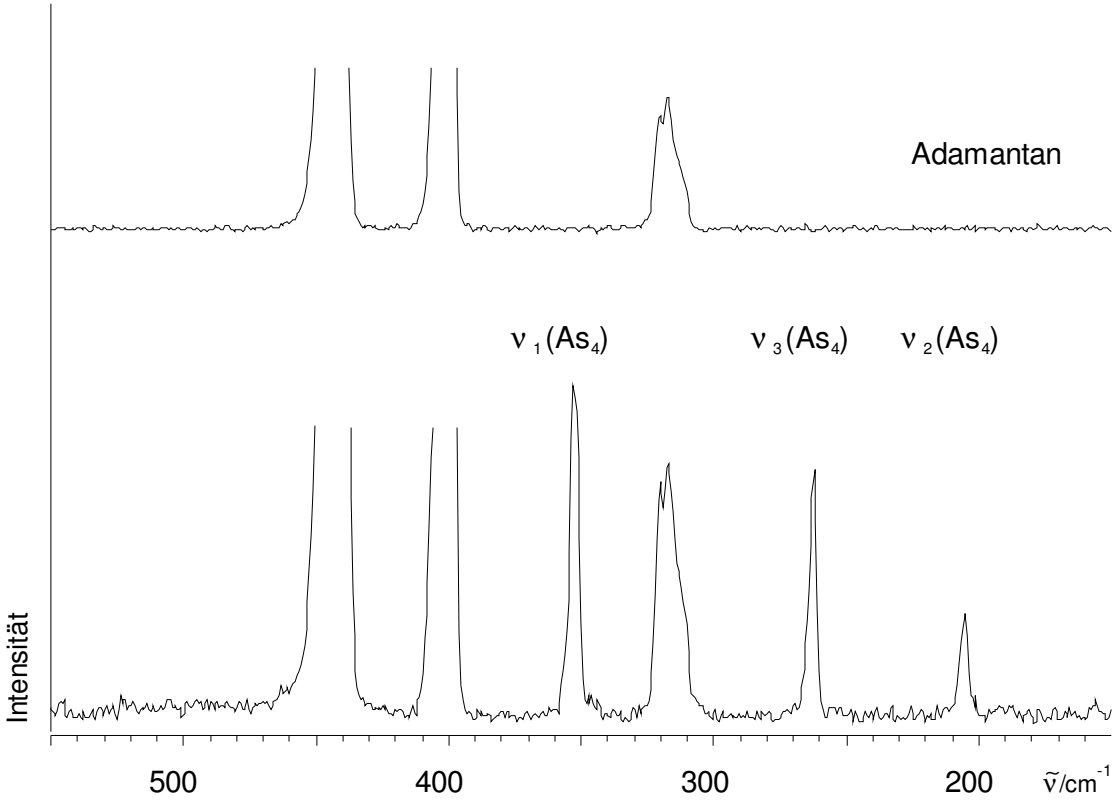

Abbildung 2.39 : *Raman*-Spektrum von As_4 in einer Adamantan-Matrix.

Tabelle 2.15 : Beobachtete Schwingungsfrequenzen (in cm^{-1}) von As_4 in verschiedenen Matrices

	Matrix 7 K				
	Ne	Ar	Kr	Xe	Adam.
ν_2 (E)	209.0	208.4	207.7	206.5	206.5
ν_3 (F)	264.4	267.0	266.3	265.1	262.8
ν_1 (A_1)	350.8	356.4	355.2	354.5	353.3

Kraftfeldberechnung von As_4

Das allgemeine Valenzkraftfeld eines vieratomigen, tetraedrischen Moleküls wird durch drei Kraftkonstanten repräsentiert: f_r, f_{rr} und f_{rr}`. Zur Kalkulation der Kraftfelder wurde die von *Pistorius* entwickelte Lösung[218] unter Einsatz der bekannten Matrix-Methode nach *Wilson* verwendet (vgl. Kap. 2.4.1).[219]

Tabelle 2.16 : Kraftkonstanten (in N/cm)von As_4

	As_4				
	Gasphase			Matrix	
	[218]	[219]	[206]	Extr.*	Ar
f_r	1.59	1.50	1.63	1.674	1.659
f_{rr}	-0.11	-0.08	-0.09	-0.087	-0.086
$f_{rr}^{'}$	0.15	0.11	0.08	0.086	0.086

* aus den extrapolierten Werten für eine Polarisierbarkeit von 0

Die Kraftkonstanten wurden mit den extrapolierten Frequenzen für eine Polarisierbarkeit von 0 berechnet, sowie aus den Werten in der Argon-Matrix. Wie bereits in Kap. 2.4.1 diskutiert, ist die Bedeutung der Valenzkraftkonstante für alle Schwingungen deutlich erkennbar. Die ν_2-Schwingung kann besser statt Deformationsschwingung als eine antisymmetrische Streckschwingung beschrieben werden. Wie erwartet, sind die berechneten Werte für f_r signifikant höher, als vergleichbare Werte aus früheren Untersuchungen.

2.4.3 Antimon

Stand der Forschung

Obwohl thermodynamische Studien der Gasphase[245,248-250] und massenspektroskopische *Langmuir*-Verdampfungsexperimente[251] gezeigt haben, dass der größte Teil des Antimondampfes bei Temperaturen um 1100 K aus Sb_4 besteht, ist keine feste Modifikation in Analogie zu weißem Phosphor und gelbem Arsen bekannt. Bemühungen, gasförmiges Sb_4 mit flüssigem Stickstoff abzuschrecken, führten zur Bildung einer polymeren, amorphen Modifikation.[236] Die *Raman*-Spektroskopie des Sb_4 in der Gasphase wird durch eine Fluoreszenz des Dimers kompliziert.[243] Die ersten *Raman*-Spektren des Sb_4 wurden von *Bondybey* und *Weber* mit der Matrix-Isolationstechnik aufgenommen.[238-240] Die Spektren wurden jedoch mit einem hohen M/S-Verhältnis bis zu 1/100 aufgenommen. Hierbei wurde die ν_2-Schwingung in Neon-Matrices nie gefunden, Matrix-Untersuchungen in Xenon sind nicht bekannt.

Das Tetraantimon ist mit 20 Valenzelektronen ein "magischer" Cluster und der mit Abstand stabilste Cluster des Antimons. Von den höheren Antimonclustern wird dem Octaantimon eine gewisse Stabilität unterhalb von 300 K vorausgesagt.[241] Sie konnten aber weder in der Gasphase noch in der Matrix nachgewiesen werden. Kurz vor der Segregation der Matrix wird von *Kumar* ein größerer Cluster postuliert - dessen Schwingungen könnte jedoch auch der Phononenschwingung A_{1g} von festem Antimon zugeordnet werden.

Tabelle 2.17 : Bekannte Matrixuntersuchungen von Sb_4 in Edelgasmatrices (Schwingungsfrequenzen in cm^{-1})

	Ne	Ne	Ar	Kr
	[238]		[239]	
ν_1 (A_1)	241	241	241	240
ν_2 (E)	-	-	137	136
ν_3 (F_2)	179	179	178	177

Basierend auf den vorangegangenen Experimenten mit P_4 und As_4, wurde Sb_4 in Edelgasmatrices bei 7 K untersucht. Ziel war es zum einen, etwaige Hinweise auf größere Cluster zu finden, sowie einen möglichen Bezug zwischen Polarisierbarkeit der Matrices und der Schwingungsfrequenz des Sb_4 aufzuzeigen.

Raman-Matrix-Spektren von Sb_4

Sb_4 wurde in den Edelgasen Ne, Ar, Kr und Xe isoliert. Hierzu wurde Antimon in einer *Knudsen*-Zelle verdampft, wobei die Kondensationsrate durch eine wassergekühlte Quarzwaage kontrolliert wird. Die Proben wurden durch eine Cokondensation des Metalldampfes mit 4 - 12 mmol des Matrixgases (max. 10^{-5} mbar) bei einer Flussrate von 1.6-3.2 mmol/h auf einer Kupferkaltfläche (7 K) hergestellt. Die Dicke der so hergestellten Matrixschichten lag im Bereich vom 100 µm.

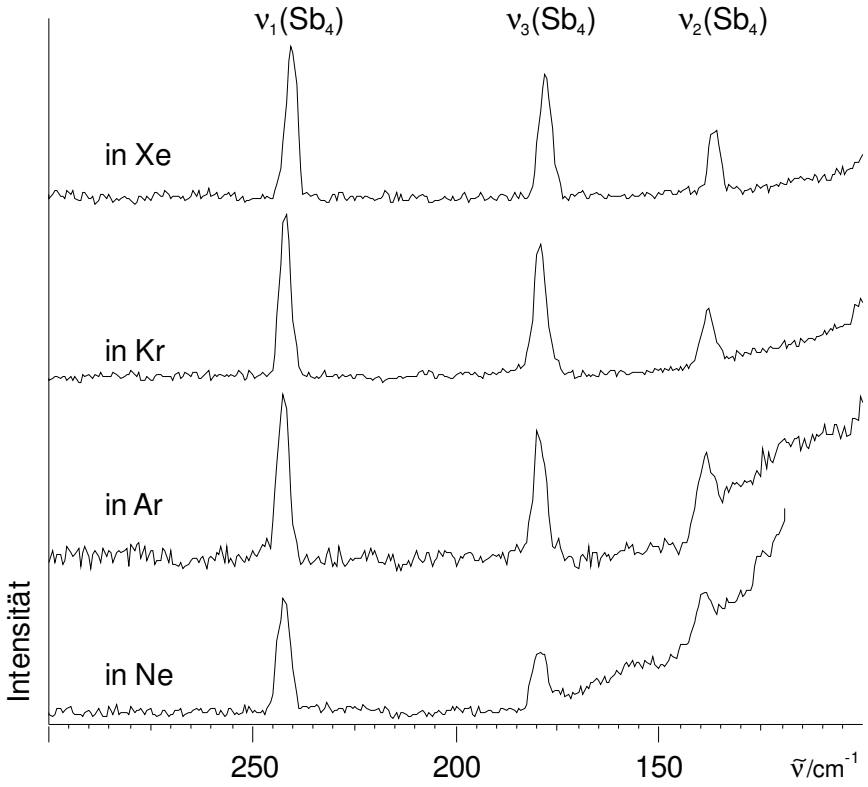

Abbildung 2.40 : *Raman*-Spektren von Sb_4 in verschiedenen Edelgasmatrices.

Zum Tempern wurden die Matrices schrittweise bis auf maximal die Hälfte der Schmelztemperatur des verwendeten Matrixgases erwärmt und wieder auf 7 K abgekühlt. Beim ersten Temperaturzyklus wird für 20 Minuten auf 20 K erwärmt, bei allen folgenden Zyklen wird die Temperatur schrittweise um jeweils 10 K erhöht, wobei die Temperzeit 5 Minuten beträgt. Die Neon-Matrices werden nur für jeweils 5 Minuten auf 12 K und 15 K erwärmt.

Die drei Schwingungen des Sb_4 werden in allen Edelgasen beobachtet. Temperaturzyklen führen nur zu einer geringen Intensitätssteigerung und Verbesserung der mittleren Linienbreite auf 3-5 cm^{-1}. Die Isolierung in Neon ist bei 7 K gerade noch möglich. Eine tiefere Temperatur kann mit dem verwendeten Kryostaten nicht erreicht werden. Die Qualität der Spektren ist daher schlechter als bei den schweren Edelgasen. Bis zur Segregation der Matrix kommt es nicht zur Bildung neuer Spezies. Signifikante Matrixeffekte treten nicht auf, auch wenn die Bandenkontur auf einen möglichen *site-effect* in Neon- und Argon-Matrices hindeutet.

Tabelle 2.18 : Beobachtete Schwingungsfrequenzen (in cm^{-1})von Sb_4 in Edelgasmatrices

	Matrix 7 K				
	Ne	Ar	Kr	Xe	Extr.*
ν_1 (A_1)	242.3	242.3	241.7	240.4	243.0
ν_2 (E)	139.0	138.4	137.7	136.5	139.4
ν_3 (F_2)	179.9	179.3	179.3	178.0	180.3

* Extrapolierter Wert für eine Polarisierbarkeit von 0.

Die beobachteten Frequenzen steigen mit der Abnahme der Polarisierbarkeit des Wirtsmaterials an, wie dies bei einer unspezifischen Verschiebung im Lösungsmittel erwartet wird.[254] Die höchste Wellenzahl wurde in der Neon-Matrix beobachtet. Eine Auftragung der Schwingungsfrequenzen gegen die Volumenpolarisierbarkeit α zeigt eine lineare Korrelation.

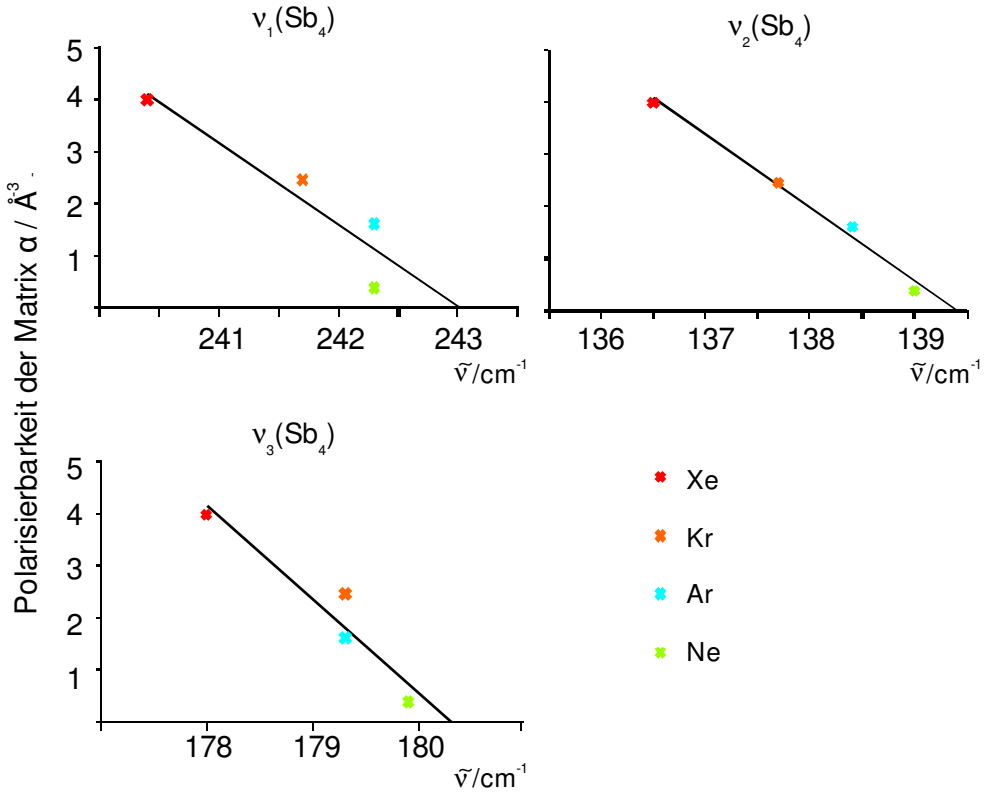

Abbildung 2.41: Auftragung der Schwingungsfrequenzen von Sb_4 gegen die Polarisierbarkeit des Matrixgases.

Die hier gemessenen Frequenzen liegen etwas höher als diejenigen, die in früheren Matrixexperimenten beobachtet wurden.[246] Durch ein wesentlich höheres M/S-Verhältnis und die empfindlichere Detektion sind die hier vorgestellten Ergebnisse durchweg präziser als die älteren Publikationen. Wie beim Phosphor und Arsen lässt sich aus der Verschiebung der ν_2 eine bessere lineare Interpolation ableiten, als aus Verschiebung der ν_1 und ν_3. Jedoch ist ein *site-effect* dieser beiden Schwingungen nicht aufgelöst. Es ist daher schlecht einzuordnen, ob er in Neon- oder Argon-Matrices ausgeprägter vorliegt.

Kraftfeldberechnung von Sb_4

Das allgemeine Valenzkraftfeld eines vieratomigen, tetraedrischen Moleküls wird durch drei Kraftkonstanten repräsentiert: f_r, f_{rr} und f_{rr}`. Zur Kalkulation der Kraftfelder wurden wiederum die von *Pistorius* entwickelte Lösung[218] unter Einsatz der Matrix-Methode nach *Wilson* eingesetzt (vgl. Kap. 2.4.1).[219]

Tabelle 2.19: Kraftkonstanten (in N/cm) von Sb_4

	Sb_4		
	Gas [254]	Matrix	
		Extr.*	Ar
f_r	1.19	1.224	1.221
f_{rr}	-0.05	-0.056	-0.054
$f_{rr}^{'}$	0.05	0.058	0.057

* Extrapolierter Wert für eine Polarisierbarkeit von 0.

Die Kraftkonstanten wurden mit den extrapolierten Frequenzen für Polarisierbarkeit von 0 berechnet. Wie bereits diskutiert, ist die Bedeutung der Valenzkraftkonstante für alle Schwingungen deutlich erkennbar. Auch beim Sb_4 sollte die ν_2-Schwingung statt als Deformations- besser als antisymmetrische Streckschwingung beschrieben werden. Wie erwartet, sind die berechneten Werte signifikant höher, als vergleichbare Werte aus den Untersuchungen von *Weber*. [254]

2.5 *Raman*-Matrix-Untersuchungen der Pentelcluster

Die P_4-, As_4- und Sb_4- Moleküle sind mittels *Raman*-Spektroskopie in Gasmatrices untersucht worden. Zusätzlich wurde Adamantan als Matrixsubstrat verwendet. Mit abnehmender Stabilität der eingelagerten Cluster geht eine Zunahme der mittleren Linienbreite einher, die beim Sb_4 am größten ist. Ebenso nimmt die mittlere Linienbreite mit der abnehmenden Polarisierbarkeit und dem Schmelzpunkt des Matrixgases zu. In Neon-Matrices, die gerade noch bei 7 K hergestellt werden können, werden verhältnismäßig breite Linien beobachtet. Bei verschiedenen Substrat/Matrix-Kombinationen werden Matrixeffekte detektiert. Das Auftreten von Matrixeffekten ist von der individuellen Kombination von Substrat und Matrix abhängig. Jedoch lässt sich bei Betrachtung der Größenverhältnisse der eingelagerten Spezies und des verwendeten Matrixgases teilweise eine Einordnung vornehmen.

Tabelle 2.20 : Größenverhältnis Clusterdurchmesser / Atomdurchmesser-Matrixgas. Bei den grau unterlegten Kombinationen wird ein Matrixeffekte beobachtet

	Ne	Ar	Kr	Xe
P_2	1.27	1.09	0.95	0.87
P_4	1.50	1.29	1.13	1.03
As_2*	1.63	1.41	1.23	1.12
As_4	1.77	1.52	1.33	1.22
Sb_2*	1.77	1.52	1.33	1.22
Sb_4	2.08	1.80	1.56	1.43

* wurden im Rahmen dieser Arbeit nicht untersucht.

Beim P_2 tritt in Krypton und Xenon, beim P_4 nur in Xenon ein *site-splitting* auf. Bei diesen Kombinationen nähert sich die Größe der eingelagerten Cluster an die der verwendeten Matrixatome an. Dadurch kommt es möglicherweise zur Besetzung eines neuen

Isolationsplatzes, was im Spektrum zu einem *site-splitting* führt. Beim As_4 kommt es in Neon-Matrices zu einem *site-effect*, wobei sich As_4 der doppelten Größe des Neons annähert.

Beim Antimon ist es schwieriger, die Matrixeffekte klar einzuordnen. Wegen der verhältnismäßig großen mittleren Linienbreite kommt es nicht zu einer klaren Aufspaltung. Es kommt hier vielmehr zu einer Linienverbreiterung in Krypton-, Argon- und Neon-Matrices von Sb_4.

Die Schwingungsfrequenzen der Pnikogentetramere liegen um 3-6% über den Werten, die in der Gasphase bestimmt worden sind. Die auftretende Blauverschiebung kann schlecht mit einem Matrixeffekt begründet werden, sondern ist wahrscheinlich die Folge des Einflusses der steigenden Temperatur auf die Grundschwingungen. Alle hier beobachteten Schwingungsfrequenzen zeigen eine lineare Abhängigkeit von der Polarisierbarkeit des Wirtsmaterials, was eine Extrapolation auf eine Polarisierbarkeit von 0 erlaubt. Diese ist vergleichbar mit der Situation in einer verdünnten Gasphase, frei von Interaktionen. Diese Arbeit bestätigt, dass dieses Phänomen, das zuerst beim P_4 beobachtet werden konnte, zumindest für die tetrameren Spezies der 5. Hauptgruppe gültig ist.

Das Tetramer mit 20 Valenzelektronen ist der dominierende Cluster. Sowohl in der Gasphase als auch in Matrices bilden sich tetraedrische Cluster. Die teilweise postulierten größeren Cluster lassen sich bei keinem Pentel nachweisen. In der Matrix sind daneben nur die Phosphordimere beständig, die nötige Aktivierungsenergie zur Bildung höherer Cluster kann offensichtlich nicht erbracht werden.

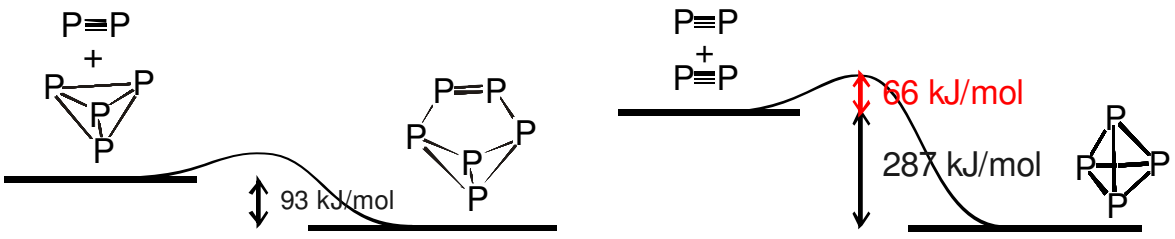

Abbildung 2.42 : Mögliche Reaktionswege des Diphosphors.

Daher lässt sich Diphosphor, obwohl es bedeutend instabiler ist, neben dem Tetramer in Matrices isolieren. Andere Pentel-Cluster ließen sich nicht herstellen.

3 Herstellung von raumtemperaturstabilen Matrices

„Das wichtigste ist: Nie aufhören Fragen zu stellen."

Albert Einstein

„Einstein war Physiker und nicht Philosoph. Aber die naive Direktheit seiner Fragen war philosophisch."

Carl Friedrich von Weizsäcker

Stand der Forschung

Pimentel entwickelte die Matrixtechnik 1954 zur Untersuchung extrem reaktiver Spezies in inerten Medien. Er verwendete verschiedene Flüssigkeiten und Gase, um freie Radikale zu isolieren.[23] Später wurde auch eine Vielzahl stabiler Verbindungen und Hochtemperaturspezies in Matrices untersucht, die gegenüber Gasphasenuntersuchungen wesentliche, bereits diskutierte Vorteile besitzen. Die Edelgase stellten sich als das am besten geeignete Matrixmaterial heraus, ihre Trägheit verhinderte die Reaktion mit eingelagerten Spezies, so dass sich der Einfluss auf die Gastmoleküle zumeist auf die Polarisation ihrer Elektronenhülle beschränkte. Andere Matrixmaterialien waren weder von besonderer Bedeutung noch von Interesse.

Die konventionelle Matrixtechnik in Edelgasen stellt eine ausgezeichnete Methode zur spektroskopischen Untersuchung verschiedenster Substanzen in einer wechselwirkungsarmen Umgebung dar. Dennoch hat die Verwendung von Edelgasen als Matrixmaterial einige Nachteile. Der apparative Aufwand ist hoch, und eine Matrixapparatur ist auf eine, maximal zwei spektroskopische Methoden beschränkt. Chemische Reaktionen sind nur im gekühlten Zustand in der Matrix möglich, werden jedoch immer durch die Diffusionsbarriere innerhalb der Matrix beschränkt. Ein direkter Vergleich von in Matrices beobachteten Reaktionen ist - wenn überhaupt - nur mit Reaktionen in einer stark verdünnten Gasphase möglich. Präparativ zugänglich, im klassischen Sinne, sind in einer Edelgasmatrix isolierte Moleküle nicht.

Es liegt daher nahe, jenseits der für die grundlegende Untersuchung gut geeigneten Edelgasmatrices neue Matrixmaterialien zu suchen. Mit einem inerten, bei Raumtemperatur festen Matrixmaterial können einige Einschränkungen der Edelgase überwunden werden. Auf eine raumtemperaturstabile Matrix kann ohne weiteren Aufwand eine Vielzahl spektroskopischer Methoden angewendet werden, die für die Untersuchung von Festkörpern geeignet sind. Mit einer ausreichend großen Menge Matrix sollte es möglich sein, die in der Matrix isolierten Moleküle präparativ zu nutzen.

An das Matrixmaterial werden verschiedene Ansprüche gestellt. Es muss chemisch möglichst inert gegenüber reaktiven Molekülen wie Metallclustern sein. Weiter sollte es ohne großen Aufwand zu sublimieren sein und eine dichte Schicht bilden. Viele anorganische Salze wie Aluminiumchlorid sind zu reaktiv, um ein gutes Matrixmaterial darzustellen. Zudem bilden sie beim Sublimieren oft eine mikrokristalline Schicht. So ist Natriumchlorid, das theoretischen Rechnungen zufolge inert gegenüber Natriumclustern sein soll, eher ungeeignet zur Herstellung einer Matrix.

Ungesättigte Kohlenwasserstoffe wie Naphtalin reagieren auf der Kaltfläche mit heißem Metalldampf. Daher bietet sich eine gesättigte Kohlenwasserstoff-Verbindung an. Adamantan besitzt chemische und physikalische Eigenschaften, die es als Matrixmaterial geeignet erscheinen lassen. Mit einem Dampfdruck von 0.1 mbar bei Raumtemperatur lässt es sich problemlos sublimieren. Friert man den Adamantandampf aus, bildet er bei 77 K eine dichte Schicht. Beim Erwärmen findet bei 208.6 K eine Phasenumwandlung statt, bei der die Adamantan-Moleküle zu rotieren beginnen.[221,222] Chemisch ist Adamantan beständig gegenüber flüssigem Kalium und sollte daher auch gegenüber den weniger reaktiven Alkalimetallen und ihren Clustern inert sein.

Die Polarisierbarkeit von Adamantan ist deutlich höher als bei den Edelgasen, aber die Adamantan-Moleküle haben annähernd die Gestalt einer Kugel. In den schwingungsspektroskopischen Untersuchungen bei tieferen Temperaturen konnte auch experimentell gezeigt werden, dass sich der Matrixeffekt bei in Adamantan isolierten Molekülen in Grenzen hält, auch wenn *Raman*-spektroskopische Untersuchungen bei höheren Temperaturen scheitern.

Festkörpermatrices bieten die Möglichkeit, weitere Analysemethoden zu verwenden, die bislang noch nicht auf Matrices angewendet wurden. Die mit Sicherheit interessanteste Methode ist hier die Festkörper-NMR-Spektroskopie. Sie liefert nicht nur Daten über den Kern selbst, sondern auch über die lokale elektronische Struktur und die Dynamik in der Umgebung des untersuchten Kerns.

Durch die Eigenrotation der Wirtsmoleküle bei Raumtemperatur ist eine Adamantan-Matrix überaus geeignet für die NMR- Spektroskopie, da hierdurch eine magnetisch weitestgehend isotrope Umgebung für eingelagerte Moleküle bestehen sollte. Die Signalverbreiterung, die im Festkörper-NMR auf Kosten der Beobachtbarkeit von Signalen einhergeht, sollte daher bedeutend schwächer ausfallen, als dies bei einer starren und somit anisotropen Umgebung der Fall wäre.

3.1 Gruppe I: Natrium

Kondensation der Festkörper-Matrices

Die Natrium-Matrices wurden mittels eines neuen Aufbaus, der auf die Erfahrungen der *Raman*-Matrix-Experimente beruht, dargestellt. Als Clusterquelle dient ein Edelstahlofen mit zwei Verdampfungsöffnungen. Auf einer Seite wird so mit einer Quarzwaage die Verdampfungsrate verfolgt, während gleichzeitig auf die Kaltfläche kondensiert wird. Ein wesentlicher apparativer Unterschied ist der als Kaltfläche dienende rotierende Kupferzylinder, der mit flüssigem Stickstoff gekühlt wird. Durch die Rotation der Kaltfläche ist das Vermischen des heißen Molekularstrahls mit dem Matrixmaterial nicht notwendig. Das Matrixmaterial kann getrennt über eine weitere Kondensationsöffnung auf die Kaltfläche aufgedampft werden, so dass immer eine neue Schicht Wirtsmaterial dem Molekularstrahl ausgesetzt ist.

Die Matrices zeigen zu Beginn der Kondensation eine leicht rötliche Farbe. Nach wenigen Minuten Kondensationszeit bildet sich schnell eine blauviolette Matrix, deren Farbton sich immer weiter vertieft. Einen ähnlichen Farbverlauf kann man bei der Kondensation von Natrium-Clustern in Edelgasmatrices beobachten.[45] Die rötlichen Cluster wurden als Dinatrium identifiziert, die sich nur unter extremer Verdünnung in Edelgasmatrices herstellen lassen. Edelgasmatrices, die überwiegend Tetranatrium enthalten, besitzen eine blaue Farbe. In Edelgasen ist der "*magic-number"*-Cluster Octanatrium beobachtbar, der eine intensive olivgrüne Farbe aufweist und sich durch Clusterwachstum aus den Tetrameren bildet.[45] In Adamantan wird auch bei extrem hoher Verdünnung (M/S > 1:5000) ein violetter Matrixfilm erzeugt, der jedoch eine zu geringe Konzentration für eine spektroskopische Untersuchung besitzt. Eine extrem hohe Konzentration von (M/S = 1:100) führt zu einer dunkelblauen bis schwarzen Matrix, die die gleichen spektroskopischen Charakteristika wie die blauen Matrices zeigt.

Zur Extraktion der Matrices aus der Apparatur wird diese mit trockenem Stickstoff belüftet und die Kaltfläche auf etwa 250 K aufgewärmt. Die Matrices werden dann vom rotierenden Kaltfinger abgelöst und in einem Schleckgefäß gesammelt, das sich im *glove-bag* mit Stickstoffatmosphäre befindet. Die Natrium-Matrices sind - auch im Vergleich zu den Phosphor-Matrices - extrem luft- und hydrolyseempfindlich. Die Probenpräparation dieser

Matrices stellt die Grenze des im g*love-bag* Möglichen dar und erfordert auch in einer *glove-box* eine völlig unkontaminierte Atmosphäre.

Die Zersetzung der Natrium-Cluster kann anhand der Farbe der Matrix gut verfolgt werden. In einer farblosen Matrix werden nur Natriumoxide und -hydroxide gefunden. In den blauvioletten Matrices war es möglich, ein MAS-NMR-Spektrum zu messen, das anhand der theoretischen Berechnungen gut dem Na_4 zugeordnet werden kann.

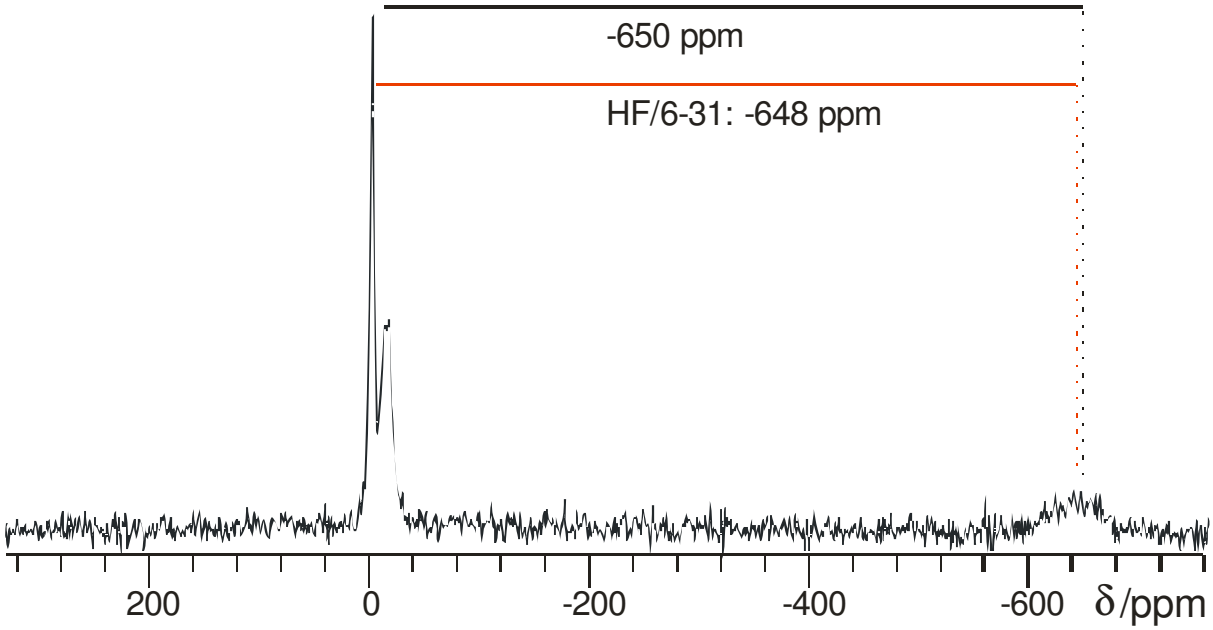

Abbildung 3.1: Festkörper NMR-Spektrum von Na_4 in Adamantan.

In den Na_4 / Adamantan-Matrices wird eine Signalgruppe um 0 ppm beobachtet, sowie ein stark Hochfeld-verschobenes, breites Signal um -650 ppm. Im Bereich um 0 ppm werden auch die erwarteten Natriumoxide beobachtet.[255] Erste Berechnungen ergeben eine chemische Verschiebung der beiden nicht äquivalenten Natriumatome von 648 ppm zueinander. Obwohl die physikalische (Matrix-) Umgebung der Cluster bei den Berechnungen nicht berücksichtigt wird, besteht eine gute Übereinstimmung mit den experimentellen Ergebnissen. Metallisches Natrium wird in keiner Adamantan-Matrix beobachtet.[256]

Die Matrices sind bei -20°C über einen langen Zeitraum (>6 Monate) haltbar. Bei Raumtemperatur entfärbten sich alle Matrices auch in sorgfältig ausgeheizten Schlenkgefäßen jedoch innerhalb von 48 Stunden. Setzt man eine Matrix der Luft bei Raumtemperatur aus, beobachtet man eine Entfärbung innerhalb von weniger als zwei Stunden. Diese weißen Matrices zeigen ähnliche NMR-Spektren mit Signalen um 0 ppm, die von Natrium-Kationen bekannt sind.[255] Eine genauere Zuordnung der Oxide (NaO_2, Na_2O_2, NaO_2, NaOH) ist anhand eines Festkörper- NMR-Spektrums schlecht möglich.

3.2 Gruppe XV, Phosphor

Die chemische Verschiebung von weißem Phosphor lässt sich experimentell einfach bestimmen und ist bereits seit langem bekannt.[257] Die Messung der chemischen Verschiebung von P_2 war bislang jedoch unmöglich, da es nur oberhalb von 1200°C in der Gasphase existent ist und auch bei tiefen Temperaturen die Rückreaktion zu P_4 erfolgt.
Eine P_4/Adamantan-Matrix lässt sich einfach präparieren, indem weißer Phosphor bei -20°C und Adamantan bei Raumtemperatur auf die rotierende Kaltfläche cokondensiert werden. Es bildet sich eine amorphe, weiße Matrixschicht. Die Matrix ist sehr empfindlich gegenüber Luftsauerstoff und Feuchtigkeit, kann aber mittels der Schlenktechnik gehandhabt werden. Die Probenpräparation erfolgt im g*love-bag*, wobei immer ein Teil des isolierten Phosphors zum Oxid abreagierte. So präparierte Matrices sind mehrere Tage bei Raumtemperatur beständig. Die Lagerzeit wird nur durch die Sublimation des Adamantan limitiert. Kühlt man eine P_4/Adamantan-Matrix auf -20°C, so ist noch nach drei Monaten P_4 nachweisbar.

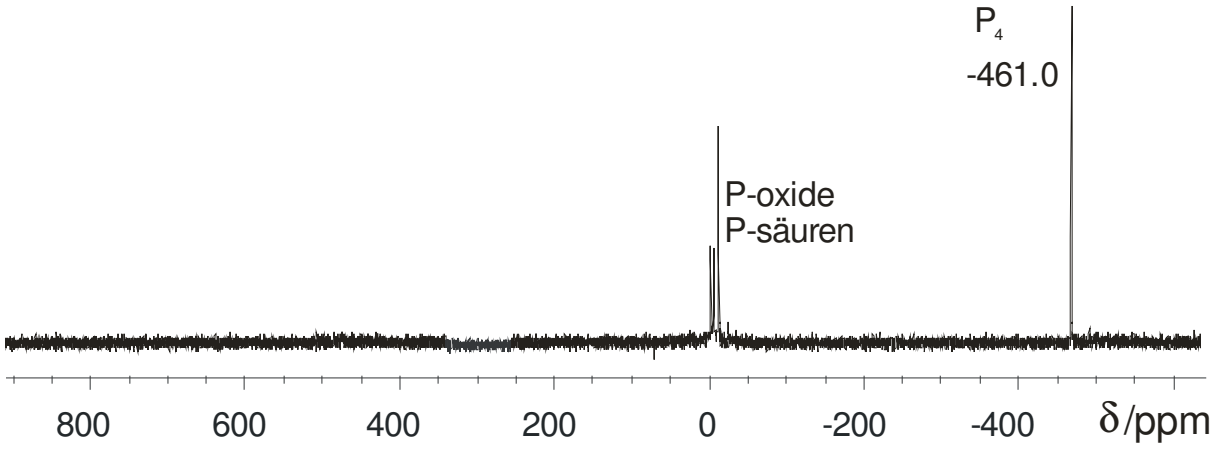

Abbildung 3.2: Festkörper NMR-Spektrum von P_4 in Adamantan.

Im NMR-Spektrum in Adamantan wird kein *site-effect* beobachtet, der bei den Tieftemperatur-*Raman*-Matrix-Spektren von P_4 sehr ausgeprägt ist. Die mittlere Linienbreite ist für ein Festkörper-NMR-Spektrum extrem klein. Diese Beobachtung kann durch eine magnetisch isotrope Umgebung der eingelagerten Cluster erklärt werden. Diese ist wahrscheinlich auf die Rotation der Adamantan-Moleküle zurückzuführen, wodurch ideale

Bedingungen für die Festkörper-NMR-Spektroskopie bereitgestellt werden. Zum Vergleich der in der Matrix gemessenen chemischen Verschiebung wurde weißer Phosphor bei verschiedenen Temperaturen untersucht.

Tabelle 3.1: Chemische Verschiebungen von flüssigem und festem P_4 sowie von P_4 in verschiedenen Lösungsmitteln

^{31}P chemische Verschiebung von P_4 δ in ppm			
P_4 fest	P_4 fl.	P_4 fl.	P_4 Matrix
25°C	50°C	60°C	25°C
-466.3	-466.1	-466.8	-461.0

Da es sich hier um das erste bekannte NMR-Matrixspektrum handelt, müssen eine Interpretation und Vergleich mit konventionellen NMR-Daten vorsichtig vorgenommen werden, da eine Phosphor/Adamantan-Matrix einen Spezialfall darstellen könnte, in dem spezifische Wechselwirkungen mit dem Matrixmaterial bestehen. Dem stehen jedoch die *Raman*-spektroskopischen Untersuchungen gegenüber. Hier zeigt sich bei tiefen Temperaturen zwar ein *site-effect,* der jedoch mit steigender Temperatur verschwindet. Bei Raumtemperatur sollte eine gleichmäßige Wechselwirkung zwischen Adamantan und den eingelagerten Molekülen bestehen, die sich in einer Frequenzverschiebung um 5 ppm im Vergleich zum festen P_4 äußert.

Mit einer Thermolysezelle mit Tantal-Heizdraht wird in der Gasphase P_2 aus dem Phosphordampf hergestellt. Die P_2- und P_4-Cluster werden mit Adamantan auf die rotierende Kaltfläche cokondensiert. Es bildet sich eine amorphe, weiße Matrixschicht. Die Matrix ist extrem empfindlich gegenüber Luftsauerstoff und Feuchtigkeit, kann aber mittels der Schlenktechnik gehandhabt werden. Die Probenpräparation erfolgt im g*love-bag*, wobei immer ein Teil des isolierten Phosphors zum Oxid abreagierte. So präparierte Matrices sind mehrere Tage bei Raumtemperatur stabil. Die Lagerzeit wird nur durch die Sublimation des Adamantan limitiert. Lagert man eine P_4/Adamantan-Matrix bei -20°C, so ist noch nach drei Monaten P_2 neben P_4 im NMR-Spektrum nachweisbar. Die NMR-Spektren werden im Saphir-Rotor bei Raumtemperatur aufgenommen. Da keine experimentellen Daten zum P_2 existieren, wurde das erwartete NMR-Signal berechnet (RHF/6-31G*). Der ^{31}P-NMR-Standard ist 85%ige Phosphorsäure, die mit *ab-initio*-Methoden jedoch nicht zugänglich ist. Daher wird die chemische Verschiebung von P_2 relativ zu P_4 berechnet. Die geringe Abweichung der chemischen Verschiebung von P_2 zu den berechneten Werten (0,6%) spricht dafür, dass Matrixeffekte, wenn sie überhaupt in der Kernresonanzspektroskopie auftreten, nur marginale Auswirkungen haben. Alle Spektren weisen, ebenso wie die P_4/Adamantan-Matrices, intensive NMR-Signale im Bereich um 0 ppm auf. In diesem Bereich werden die NMR-Signale von Phosphoroxiden sowie der Phosphorsäuren beobachtet.

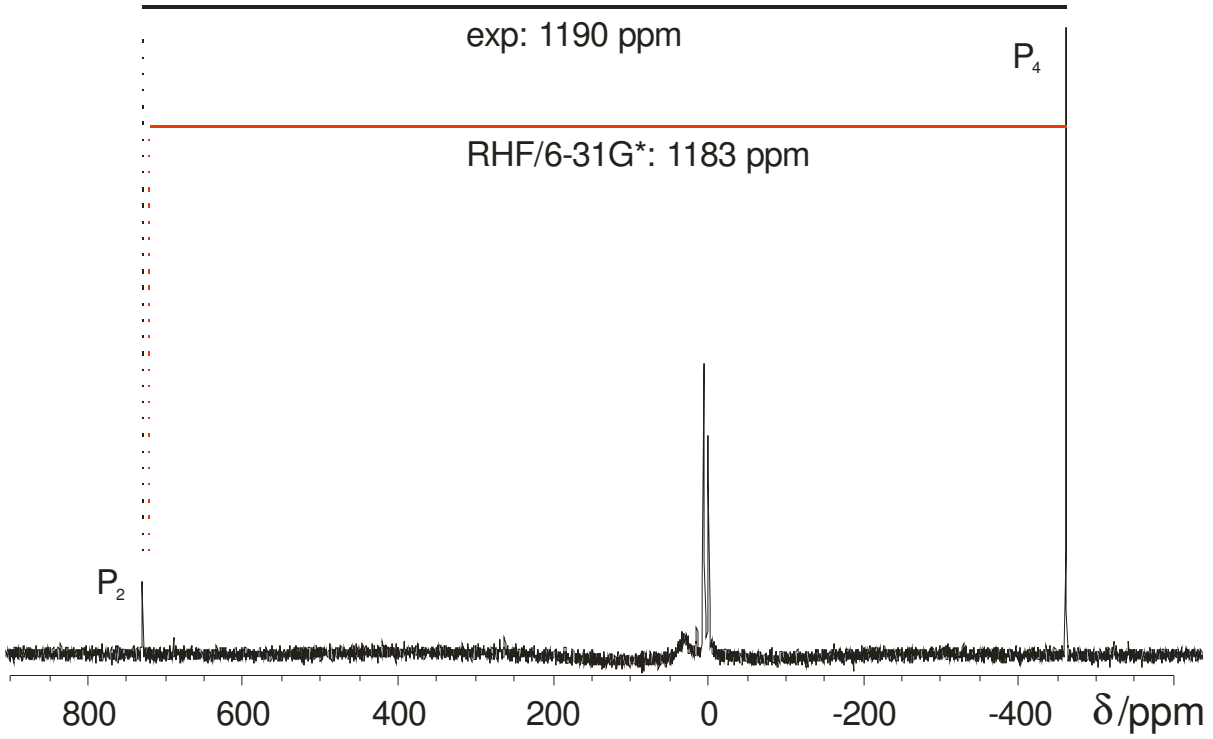

Abbildung 3.3: Festkörper NMR-Spektrum von P_2 und P_4 in Adamantan.

Überraschend scheint der vergleichsweise geringe Anteil von P_2 im Verhältnis zum P_4. Die Kondensation erfolgte unter den Parametern, die auch bei Kondensation der *Raman*-Matrices verwendet wurden, bei denen P_2 die intensivste *Raman*-Linie der isolierten Cluster besitz. Aus der Integration der *Raman*-Linien kann keine direkte Aussage über das Verhältnis von P_2/P_4 getroffen werden. Theoretische Rechnungen sagen jedoch eine um 1/3 geringere *Raman*-Intensität für das Diphosphor voraus. Daher ist die während der Kondensation in der Matrix vorhandene Menge an Diphosphor der des Tetraphosphors zumindest äquivalent. Die geringe Menge von Diphosphor in den durch NMR untersuchten Matrices kommt daher durch die diffusionskontrollierte Reaktion vom P_2 zum P_4 bei erhöhten Temperaturen oder durch Oxidation des Diphosphors während der Probenpräparation zustande. Aus den *Raman*-Untersuchungen ist bekannt, dass die Population bei Temperaturzyklen von bis zu 150 K bestehen bleibt - Temperaturzyklen über 150°C sind mit der *Raman*-Matrix-Apparatur nicht möglich.

Tabelle 3.2: Chemische Verschiebungen P_2 und P_4 in verschiedenen Lösungsmittel und in einer Adamantan-Matrix

	^{31}P chemische Verschiebung von P_4 δ in ppm			
	P_4 fest	P_4 in Adamantan	P_2 in Adamantan	Δ δ(P_2) / δ(P_4)
Exp.	-466.3	-461.0	729.0	1190
Ber.*				1183

* RHF/6-311G*

Daher kommt es bei der Probenvorbereitung zur teilweisen Oxidation des Phosphors. Hier kommt es bevorzugt zur Oxidation des im Vergleich zu P_4 reaktiveren P_2. Sowohl der geringe Anteil an P_2 in der Matrix als auch die verhältnismäßig große Menge an Oxidationsprodukten können so erklärt werden.

4 Zusammenfassung und Ausblick

„Jede Lösung eines Problems ist ein neues Problem."

Johann Wolfgang von Goethe

„Was man heute als Science Fiction beginnt, wird man morgen vielleicht als Reportage zu Ende schreiben müssen."

Norman Mailer

In dieser Arbeit wurden homonukleare Clusterverbindungen der Hauptgruppenelemente I, II und XV untersucht. Zielsetzung war eine grundlegende Charakterisierung, um ein breiteres Verständnis der Struktur kleiner Cluster und ihrer Dynamik in Matrices zu erlangen. Darauf aufbauend soll ein neuer Weg entwickelt werden, der eine Handhabung ohne die Begrenzungen der Matrixtechnik ermöglicht. Mit den hier beschriebenen Methoden können nur kleine Cluster untersucht werden. Sie stellen aber die wichtigsten Vertreter dar, um die chemische Bindung in Metallclustern und den Wandel von zwei- zu dreidimensionalen Strukturen zu verstehen. Die im Rahmen dieser Arbeit diskutierten Ergebnisse lassen deutlich erkennen, dass man sich in diesem Bereich der Metallclusterforschung vom Begriff Metall gänzlich trennen muss. Dann erscheint es auch als selbstverständlich, dass man von den Metallen, die den Großteil der Elemente im Periodensystem ausmachen, eine größere Vielfalt an Clusterstrukturen zu erwarten hat, als bisher angenommen wurde.

Struktur kleiner Metallcluster

Für die Clusterforschung ergibt sich durch die *Raman*-Matrix-Spektroskopie ein Zugang zu den Strukturen kleinster ligandenfreier Metallcluster. Die schwingungsspektroskopischen Ergebnisse erlauben unter Zuhilfenahme von sorgfältig ausgewählten theoretischen Methoden eine zuverlässige Vorhersage zu Geometrieparametern der Cluster. Eine noch sicherere Strukturbestimmung ist mit Isotopenexperimenten möglich. So konnte die Struktur der Lithium-Cluster eindeutig charakterisiert werden und somit auch analoge Experimente an Natrium-Clustern untermauert werden.

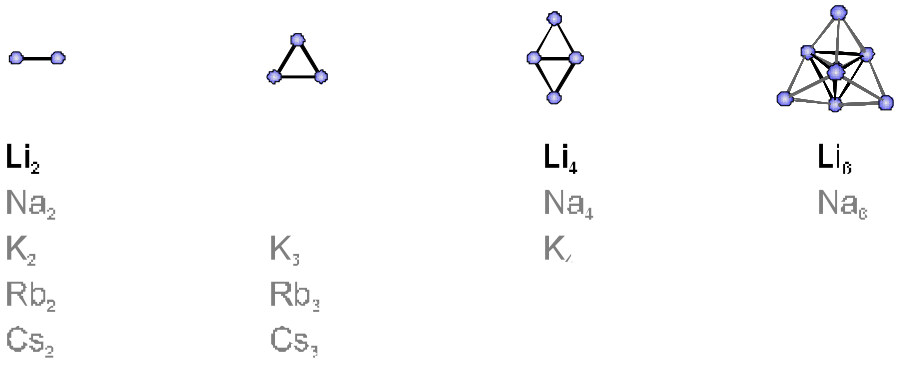

Abbildung 4.1 : Struktur kleiner Alkalimetallcluster.

In den dimeren Alkalimetallmolekülen liegen kovalente Bindungen vor, die bei K_2 und den schwereren Dimeren zusätzlich durch den CVP-Effekt (*contraction via polarization*) verstärkt werden, aber insgesamt bedeutend schwächer sind, als kovalente Bindungen in Nichtmetallmolekülen. Mit zunehmender Clustergröße nimmt die Bindungsstärke sukzessive ab und die Koordination der Atome zu. Die Bindung kann in diesen Fällen als eine kovalente Mehrzentrenbindung aufgefasst werden.

Die Bildung von Clustern in Matrices verläuft nicht, wie früher angenommen, nach dem Zufallsprinzip. Man beobachtet in Matrices eine Nukleation, die auf Reaktionen beruht, die zu verhältnismäßig stabilen Clustern führen. Das herausragende Beispiel dafür ist die Bildung der hypertetraedrischen Li_8-Moleküle, welche über eine bemerkenswerte Stabilität verfügen und übereinstimmend mit dem *Jellium*-Modell zu Recht als „magische“ Cluster bezeichnet werden können.

Die kleinen Alkalimetallcluster geben einen ersten Eindruck vom Übergang zwischen einzelnen Atomen und dem metallischen Festkörper, sie sind aber noch in einem Bereich, in dem sie als reine Nichtmetallmoleküle zu betrachten sind. Dementsprechend sind in dem Bereich kleinster Metallcluster große Unterschiede zwischen den Elementgruppen des Periodensystems zu erwarten. Tatsächlich findet man bereits bei Magnesium- und Calcium-Clustern deutliche Unterschiede zu den Alkalimetallclustern.

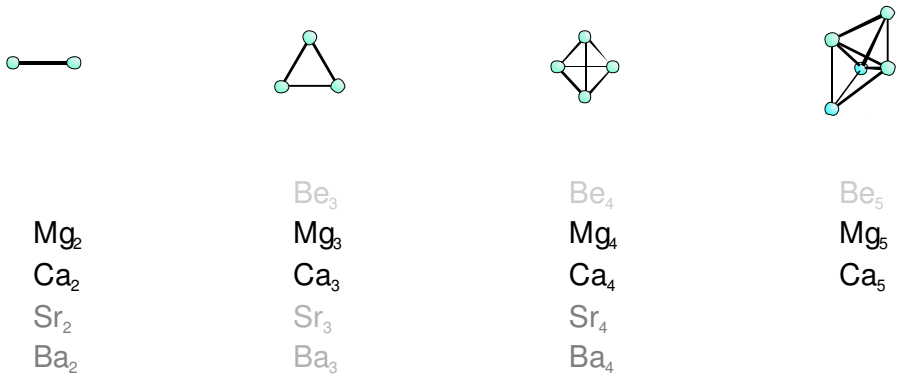

Abbildung 4.2 : Struktur kleiner Erdalkalimetallcluster.

Im Mg_2-Molekül beträgt der Bindungsgrad formal 0, die Magnesium-Atome werden durch eine sehr schwache *Van-der-Waals*-Bindung zusammengehalten. Mit zunehmender Clustergröße nimmt die Bindungsstärke zunächst drastisch zu. Sie ist im Mg_4- und Mg_5-Cluster am größten (vergleichbar mit einem Li_2-Molekül, Abb. 4.3) und nimmt dann mit zunehmender Clustergröße langsam ab. Dieser Wandel von einer *Van-der-Waals*-Bindung zunächst zu einer kovalenten Bindung, die dann allmählich gegen das Metall konvergiert, ist ein Hauptunterschied zu den Alkalimetallen.

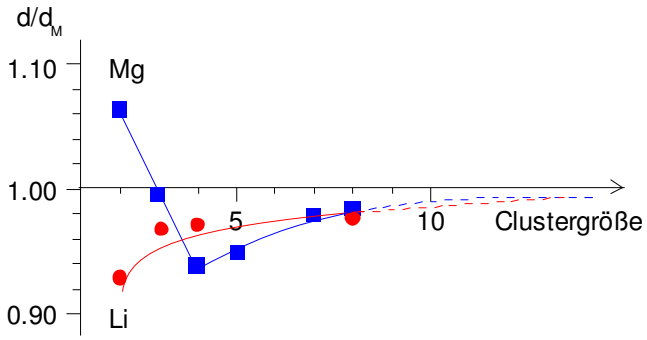

Abbildung 4.3 : Vergleich der mittleren Bindungslängen von Lithium- und Magnesium-Clustern; normiert auf den Abstand im jeweiligen metallischen Festköper.

Unterschiedliche Strukturen zwischen gleich großen Clustern der Alkali- und Erdalkalimetalle sind durch die doppelte Anzahl von Valenzelektronen bedingt. So sind die

Mg_4- und Ca_4-Cluster nicht wie bei den Alkalimetallen rhombisch, sondern tetraedrisch aufgebaut und mit acht Elektronen als ein „magischer“ Cluster zu betrachten.
Für die Elemente der dritten und im besonderen Maße der vierten Hauptgruppe sind auch innerhalb der Gruppen deutliche Unterschiede im Aufbau der kleinsten Cluster zu erwarten bzw. zum Teil bereits bekannt. Zur Verdampfung von Bor und Kohlenstoff wurde ein Hochtemperaturofen entwickelt, der jedoch nicht mehr eingesetzt wurde. Eine genauere Untersuchung stellt eine Herausforderung für die zukünftige Clusterforschung dar.
Für die Pentene wurde diese Fragestellung mit Methoden der Matrix-Spektroskopie angegangen. Mit Ausnahme von Stickstoff sind von allen Elementen nur dimere und tetramere Spezies im niedermolekularen Clusterbereich bekannt. Die Tetramere sind mit 20 Valenzelektronen "*magic-number*"-Cluster und besitzen eine außerordentliche Stabilität. Diese nimmt in der Gruppe sukzessive von Phosphor bis Antimon ab. Ein P_6-Molekül, das in der Gasphase nachgewiesen wurde, ließ sich durch Reaktion von P_2- mit P_4-Molekülen in Matrices nicht herstellen. Stattdessen wurde ausschließlich eine Rekombination von P_2-Molekülen zu P_4-Molekülen beobachtet, aber selbst diese Reaktion trat in Edelgasmatrices bis 100 K nicht auf. Erst durch Verwendung von alternativen Wirtsgittern ist es möglich, das Verhalten von Hochtemperaturmolekülen in Matrices über 100 K zu erforschen. Adamantan bietet ausgezeichnete Eigenschaften zur Isolierung aller in dieser Arbeit untersuchten Moleküle und ist wahrscheinlich auch als Wirtsgitter einer Vielzahl ansonsten unzugänglicher Verbindungen geeignet.

Cluster in rigiden Matrices

Es wurden verschiedene anorganische und organische Substanzen untersucht, die bei Raumtemperatur als nutzbare Wirtsgitter dienen können. Adamantan-Matrices könnten als ein brauchbares Wirtsgitter für die Stabilisierung relativ beständiger Cluster dienen. Dadurch wäre in solchen Fällen eine breitere Palette an Untersuchungsmöglichkeiten auf verhältnismäßig einfache Weise zugänglich. Eine Zielsetzung dieser Arbeit war daher die Konzeption eines geeigneten Kryostaten, mit dem die routinemäßige Herstellung solcher Matrices ermöglicht wird. Mit der Entwicklung des rotierenden Kryostats können zwei methodenbedingte Nachteile der Matrixspektroskopie beseitigt werden: Die Unzugänglichkeit der Matrix und die Spezialisierung der Apparatur auf bestimmte spektroskopische Methoden.
Durch die große Kaltfläche kann eine ausreichend große Menge Matrix hergestellt werden, um beispielsweise im konventionellen Festkörper-NMR-Spektrometer untersucht zu werden. Die notwendige hohe Verdünnung der Proben kann durch die Vergrößerung der Probenmenge

ausgeglichen werden. Die Kühlung erfolgt mit flüssigem Stickstoff, wodurch eine hohe Kühlleistung gegeben ist. Die Temperatur von 77 K ist für eine Isolation in Adamantan ausreichend. In Adamantan isolierte Hochtemperaturmoleküle lassen sich wie luftempfindliche Substanzen behandeln. In Adamantan tritt ein Clusterwachstum erst bei höheren Temperaturen als in Edelgasmatrices auf. So bilden sich in Edelgasen aus isolierten Lithium- oder Natriumdimeren schon bei ersten Temperaturzyklen höhere Cluster, wobei das Oktamer dominiert. In Adamantan wird auch bei 77 K nur das Dimer beobachtet, erst bei Raumtemperatur wird das Tetranatrium beobachtet.

5 Experimentelles

„Wenn Sie korrekte Antworten wollen, benutzen Sie nur den Taschenrechner, bringen Sie nicht auch Intelligenz ins Spiel."
Douglas R. Hofstätter

„Die Gefahr, dass der Computer so wird wie der Mensch, ist nicht so groß wie die Gefahr, dass der Mensch so wird wie der Computer."
Konrad Zuse

5.1 Cluster-Herstellung

5.1.1 Chemikalien

Für die Herstellung ligandenfreier Metallcluster sind Ausgangsmaterialien von hoher Reinheit besonders wichtig. Alle Verunreinigungen werden an der Kaltfläche in der Matrixapparatur akkumuliert.

Die untersuchten Elemente wurden in entsprechender Reinheit bezogen. Der weiße Phosphor wurde durch doppeltes Sublimieren im Vakuum zusätzlich gereinigt. Alle Elemente und ihre Reinheit sowie die Aufarbeitung sind in Tabelle 5.1 wiedergegeben.

Tabelle 5.1 : Verwendete Chemikalien

Element	Reinheit	Hersteller	Aufreinigung
^{6}Lithium	99.999%	Stable Isotopes	
^{7}Lithium	99.999%	Stable Isotopes	
Lithium	p.a	Merck	
Natrium	p.a	Merck	
Magnesium	> 99.99%	Merck	
Calcium	> 99.99%	Merck	
^{11}Bor	99.99%	Stable Isotopes	
Aluminium	99.999%	chempur	
Phosphor	99,9%	chempur	Vakuumsublimation
Arsen	99.99999%	Alfa Morton Thiokol Inc.	
Antimon	>99.99%	Fluka	
Selen	99.99%	chempur	
Tellur	99.999%	chempur	-

Die Alkalimetalle wurden mit absolutem n-Heptan gewaschen und unter n-Heptan geschnitten. Um eine Oxidation der Oberfläche zu verhindern, werden sie ohne zu trocknen im Stickstoffgegenstrom in den Ofen überführt, wo das n-Heptan abgepumpt werden kann. Als Wirtsmaterialien dienten die Edelgase Neon, Argon, Krypton und Xenon sowie Stickstoff und Adamantan. Alle Wirtsmaterialien sind in Tabelle 5.2 mit Reinheit, Hersteller und Aufreinigungsmethode wiedergegeben. Stickstoff und Argon wurden mit einer P_4O_{10}-Säule zusätzlich getrocknet. Zum Trocknen des Adamantans wurde dieses mit P_4O_{10} vermengt und im Vakuum zweimal umsublimiert.

Tabelle 5.2: Verwendete Matrixmaterialen

Matrixmaterial	Reinheit	Hersteller	Aufreinigung
Neon	99.9%	Messer Grießheim	
Argon	99.999%	Messer Grießheim	P_4O_{10} Trockenturm
Krypton	99.99%	Messer Grießheim	
Xenon	99.9999%	Messer Grießheim	
Stickstoff	99.997	Messer Grießheim	P_4O_{10} Trockenturm
Adamantan	99.99%	ABCR	Sublimation aus P_4O_{10} Gemenge

5.1.2 Clusterquellen

Mit Ausnahme des Phosphors, der über einen ausreichenden Dampfdruck bei Raumtemperatur verfügt, mussten alle untersuchten Elemente verdampft werden. Hierzu wurden zwei verschiedene Ofenkonstruktionen verwendet, die beide auf dem Prinzip der *Knudsen*-Diffusion beruhen und über eine elektrische Widerstandsheizung erhitzt wurden. Lithium mit natürlicher Isotopenverteilung wurde zu Beginn mit einem einfachen Ofen verdampft, der aus einem einseitig verschlossenen 6 mm Edelstahlrohr besteht und von außen mit einem handelsüblichen Heizelement aus einem Lötkolben erhitzt wurde.

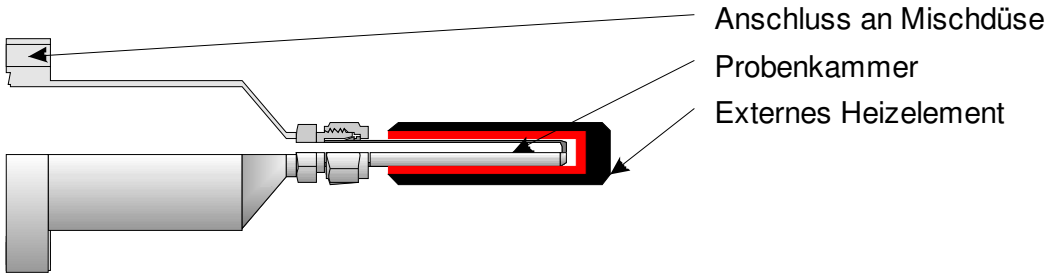

Abbildung 5.1 : 6 mm Edelstahlofen.

Die Temperatursteuerung erfolgte hier - wie auch bei allen folgenden Öfen - über einen regelbaren Transformator (0-220 V; 0-15 A). Durch die Messung der Gehäusetemperatur wird die benötigte Temperatur eingestellt, bei der ein geeigneter Dampfdruck der zu verdampfenden Metalle erreicht ist. Hierbei ist jedoch keine permanente Kontrolle der verdampften Metallmenge möglich, so dass ein Edelstahlofen konstruiert wurde, der zwei Öffnungen besitzt, um neben der Kondensation der Matrix die Menge an verdampftem Metall zu messen.

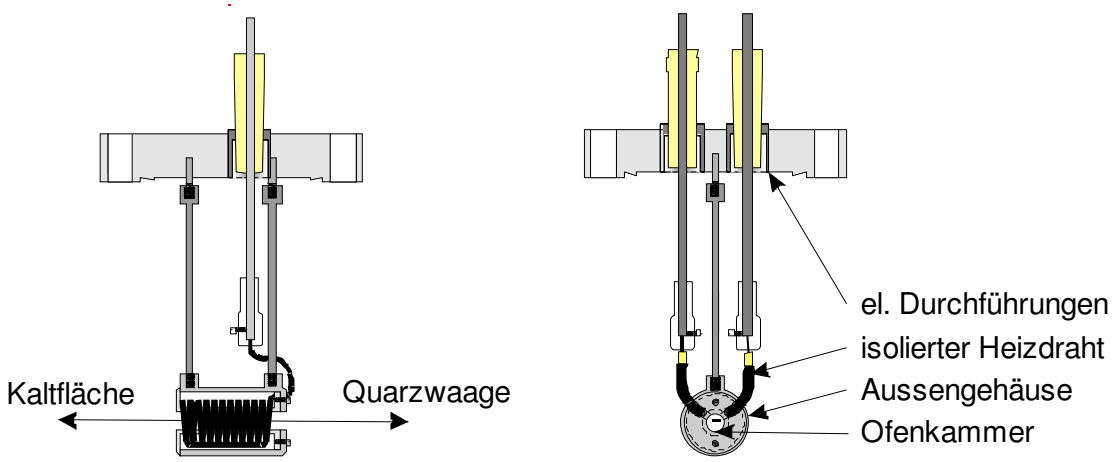

Abbildung 5.2 : Edelstahlofen mit zwei Verdampfungsöffnungen.

Der Ofen besteht aus einem Edelstahlmantel, der zugleich als Strahlenschirm fungiert; zur Temperaturisolierung zum Gehäuse dient das Hochvakuum. Die Außentemperatur des Gehäuses liegt bei maximaler Heizleistung unter 150°C. Das Innenrohr wird durch einen vakuumkompatiblen Heizdraht der Firma *Thermocoax* erhitzt. Der Heizdraht umgibt das Innenrohr gleichmäßig, um keinen Temperaturgradienten im Ofen selbst zu erzeugen. Über die zwei Öffnungen wird die eingebrachte Probe gleichmäßig in zwei Richtungen verdampft.

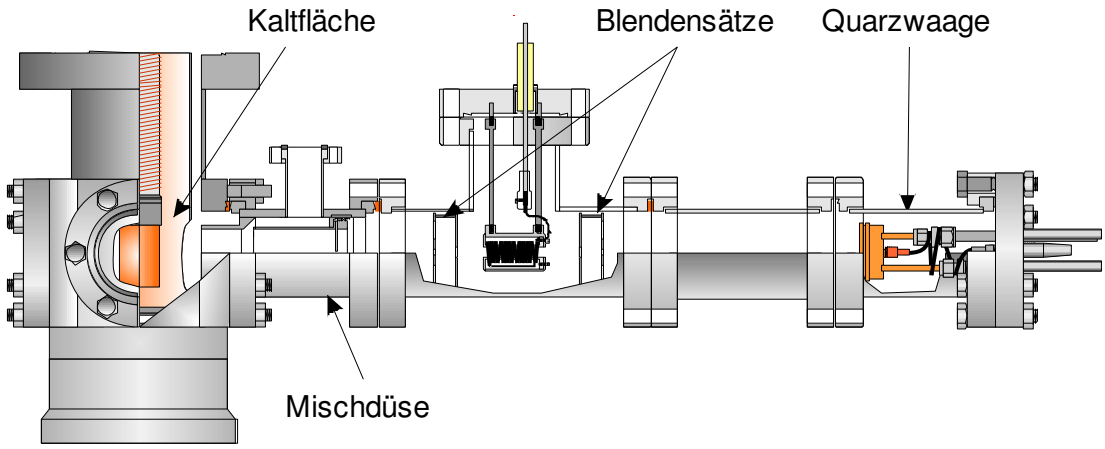

Abbildung 5.3 : Vollständig in die Apparatur integrierter Edelstahlofen.

Eine Öffnung ist direkt auf die Kaltfläche gerichtet, in der anderen Richtung befindet sich eine wassergekühlte Quarzwaage *XTM* der Firma *Inficon* (in der *Raman*-Matrix-Apparatur; in

der Hochtemperatur-Matrix-Apparatur ist die im wesentlichen baugleiche Quarzwaage *STM-100* der Firma *Syncon Instruments* eingebaut). Die Quarzwaage misst die Schichtdicke der auf ihr abgeschiedenen Metalle mit einer Genauigkeit von 0.1 Å. Damit kann die Menge der in der Matrix isolierten Metalldämpfe sehr genau bestimmt werden. In dem Ofengehäuse ist ein verschachteltes Blendensystem integriert, das einen wählbaren Durchmesser von 1-5 mm für den Molekularstrahl kombiniert mit einem großen Durchmesser zum Evakuieren der Ofenkammer bietet. Mit dieser Ofenbauweise können gleichmäßige Verdampfungsraten bei einer Ofentemperatur von bis zu 1000°C erreicht werden, die für alle untersuchten Elemente ausreichend sind.

Um Elemente, die eine Verdampfungstemperatur über 1000 °C benötigen, auch für die Matrixtechnik zugänglich zu machen, wurde zusätzlich ein Hochtemperaturofen entwickelt. Das Gehäuse besteht aus Molybdän und das Isolationsmaterial um den Wolfram-Heizdraht aus Bornitrid. Die Konstruktion erwies sich trotz diverser Modifikationen nicht als geeignet, um ausreichend hohe Temperaturen und eine saubere Verdampfung zu erreichen. Um die im Bornitrid enthaltenen Borsäuren, die anderenfalls in der Matrix mitisoliert werden würden, zu entgasen, muss der Ofen vor jedem Einsatz bei 1000 °C im Hochvakuum mehrere Stunden ausgeheizt werden.

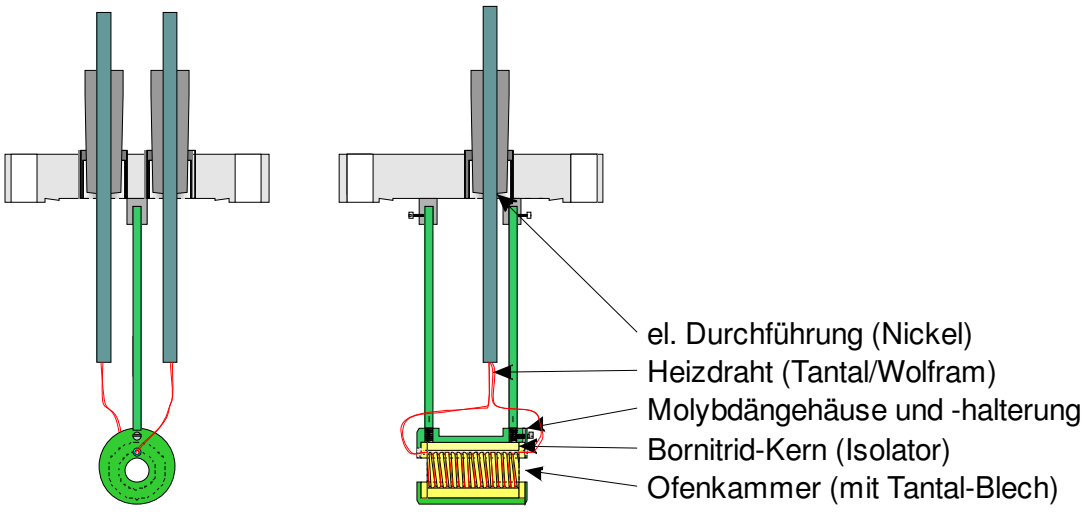

Abbildung 5.4 : Bornitridofen für Temperaturen bis ~2200°C.

Es wurde dennoch immer eine nicht zuordenbare Fluoreszenz in mit diesem Ofen kondensierten Matrices gemessen. Möglich ist hier eine Rückreaktion des Bornitrids zur

Borsäure, sobald eine Probe in den Ofen eingebracht wird, so dass Matrices mit Bor- und Kohlenstoff-Clustern nicht ausgewertet werden konnten. Eine Abhilfe sollte der neu konstruierte Hochtemperaturofen mit einer Tantal-Heizzelle schaffen. Die Stromversorgung erfolgt unter Zwischenschaltung eines Schweißtransformators.

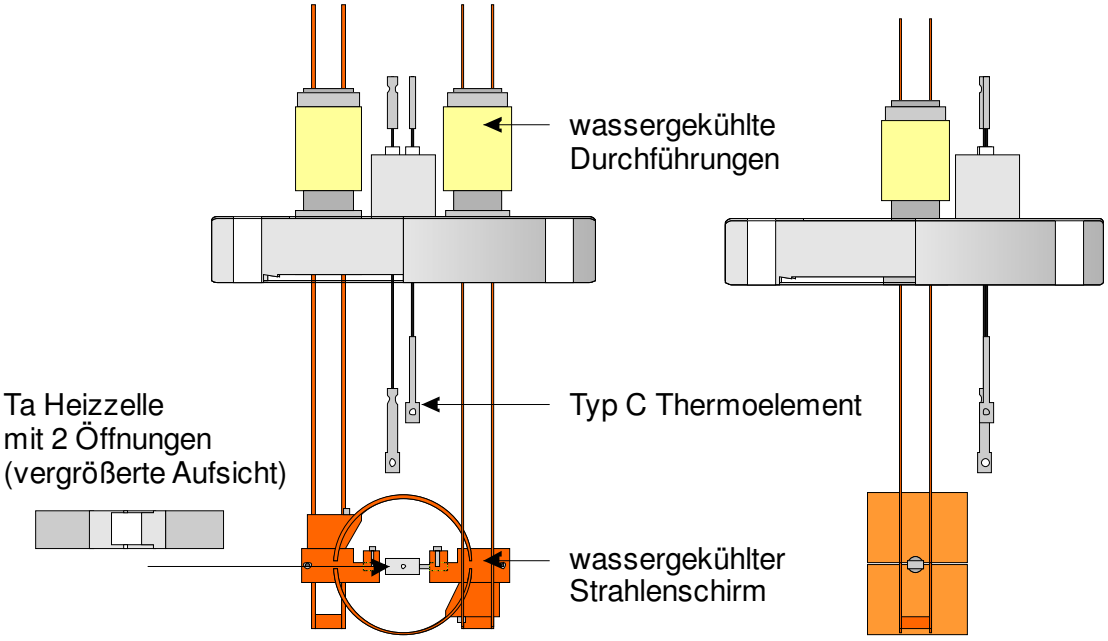

Abbildung 5.5 : Tantalofen für Temperaturen bis ~2200°C.

Zur Wärmeabfuhr werden wassergekühlte Stromdurchführungen verwendet, die zugleich auch den Strahlenschirm kühlen. Auch diese Konstruktion bietet zwei Verdampfungsöffnungen, die eine permanente Kontrolle des Molekularstrahls durch eine Quarzwaage ermöglichen.

5.1.3 Thermolysezellen

Der Molekularstrahl der Alkali- und Erdalkalimetalle besteht zum überwiegenden Teil aus Atomen und Dimeren. Die Clusterbildung selbst wird durch Temperaturzyklen initiiert. Weißer Phosphor hat einen ausreichenden Dampfdruck bei Raumtemperatur und sublimiert als P_4. Um P_2-Moleküle und Phosphor-Atome herzustellen, werden die P_4-Moleküle in der Gasphase thermolysiert. Hierzu wurde eine Edelstahl-Thermolysezelle konstruiert, in der ein Tantal- oder Wolframdraht in einem Quarzrohr auf bis zu 1400°C erhitzt werden kann.

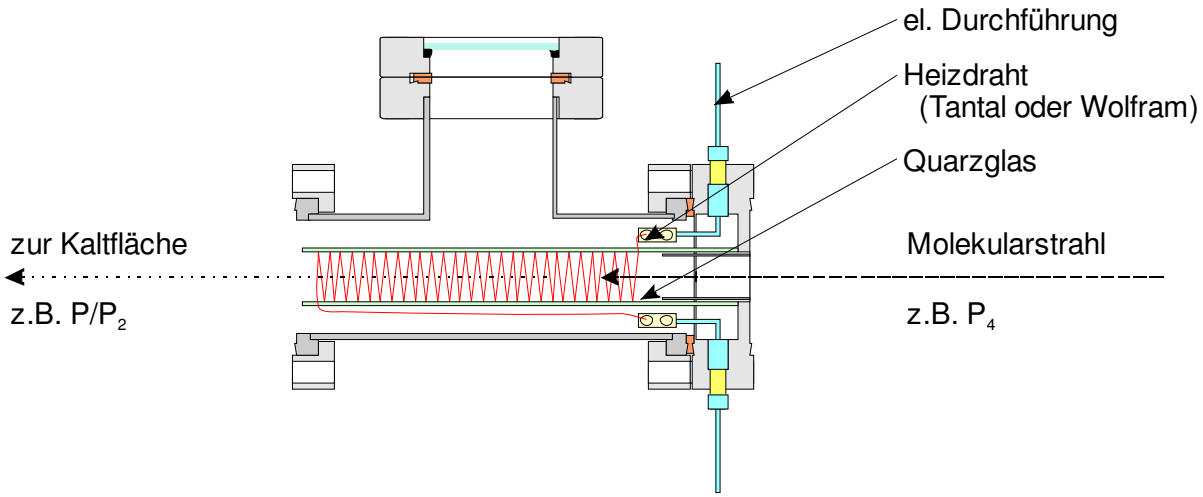

Abbildung 5.6 : Thermolysezelle mit Tantal/Wolfram-Heizdraht.

5.2 *Raman*-Matrix-Spektroskopie

Die Matrixapparatur besteht aus dem Vakuumpumpstand, dem Kryostaten, der Gasversorgung, dem *Raman*-Spektrometer und der Clusterquelle (im vorangegangenen Abschnitt beschrieben). Alle Bauteile sind aus Edelstahl und im Hochvakuumteil der Apparatur mit CF („*conflat*“) Flanschen verbunden.

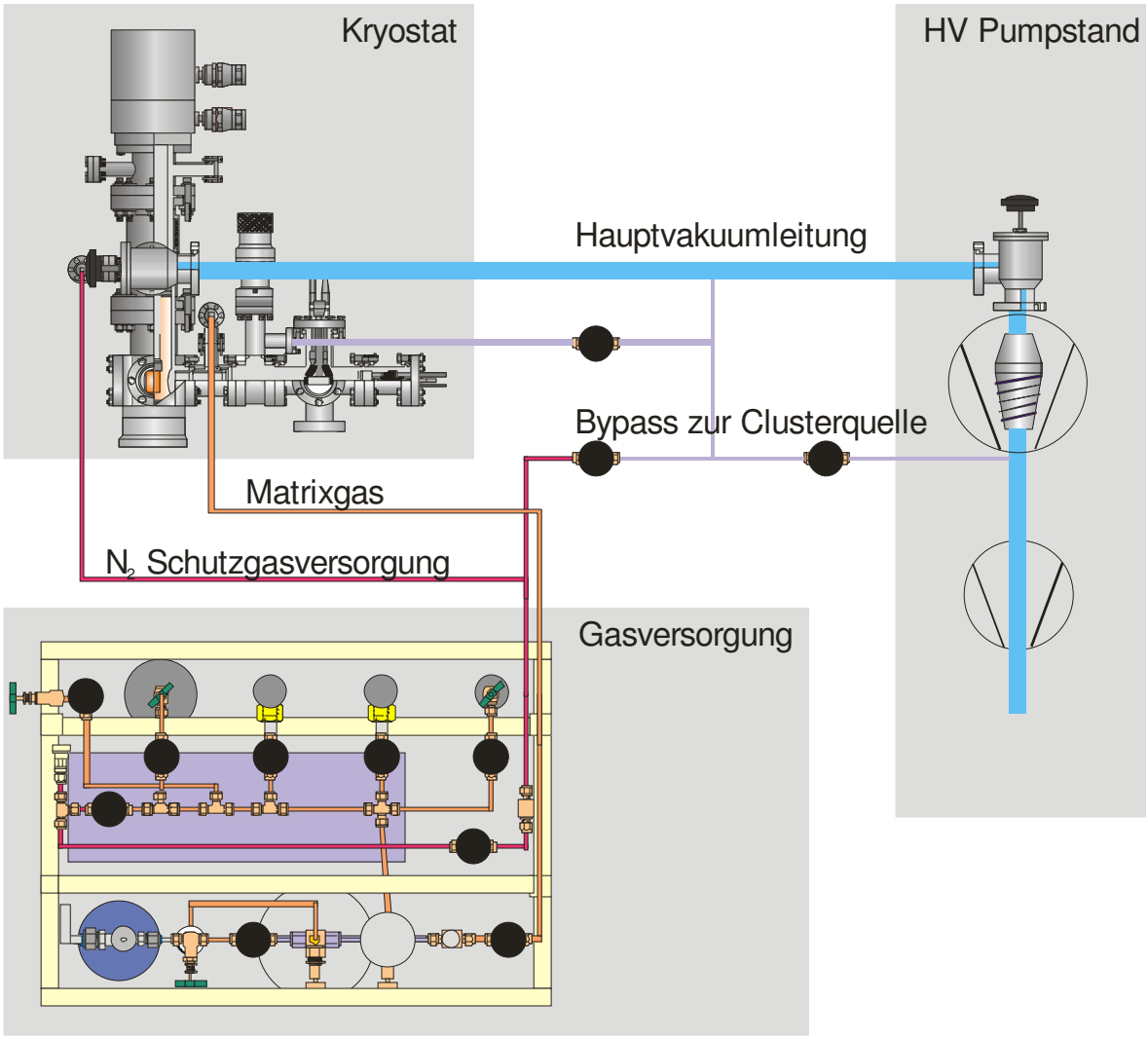

Abbildung 5.7 : *Raman*-Matrix-Apparatur.

Mit dem zweistufigen Vakuumpumpstand aus einer Drehschieberpumpe als Vorpumpe und einer Öldiffusionspumpe als Hochvakuumpumpe wird ein Endvakuum von $1 \cdot 10^{-7}$ mbar erreicht. Eine Rückdiffusion von Ölnebel in die Matrixapparatur wird durch eine Kühlfalle

verhindert. Über einen *Bypass* kann die Clusterquelle getrennt von der restlichen Apparatur evakuiert werden.

Die Gastatome wurden in einer speziell konstruierten Mischzelle mit dem Substrat vermischt. Das Matrixgas strömt radial um den Molekularstrahl ein, wodurch eine gleichmäßige Durchmischung erzielt wird.

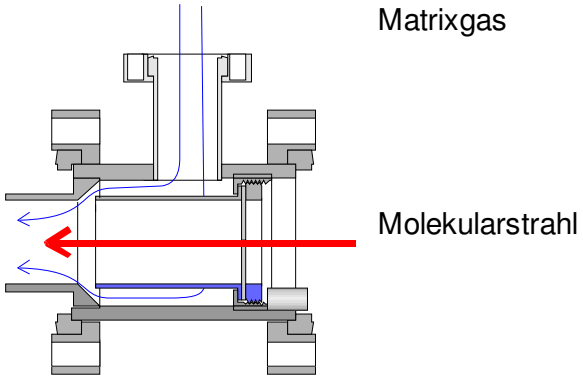

Abbildung 5.8 : Gasmischzelle.

Die Edelgase und Stickstoff werden an der Gasversorgung bereitgestellt. Das gasförmige Substrat wird in dem Expansionsgefäß (2.4L) vorgelegt. Über ein Nadelventil wird die Kondensationsrate auf 10-50 cm^3/h eingestellt. Adamantan wird in einem Glasgefäß mit fettfreiem Hahn der Fa. *Young*, über den auch die Kondensationsrate eingestellt wurde, direkt an die Mischzelle angeschlossen.

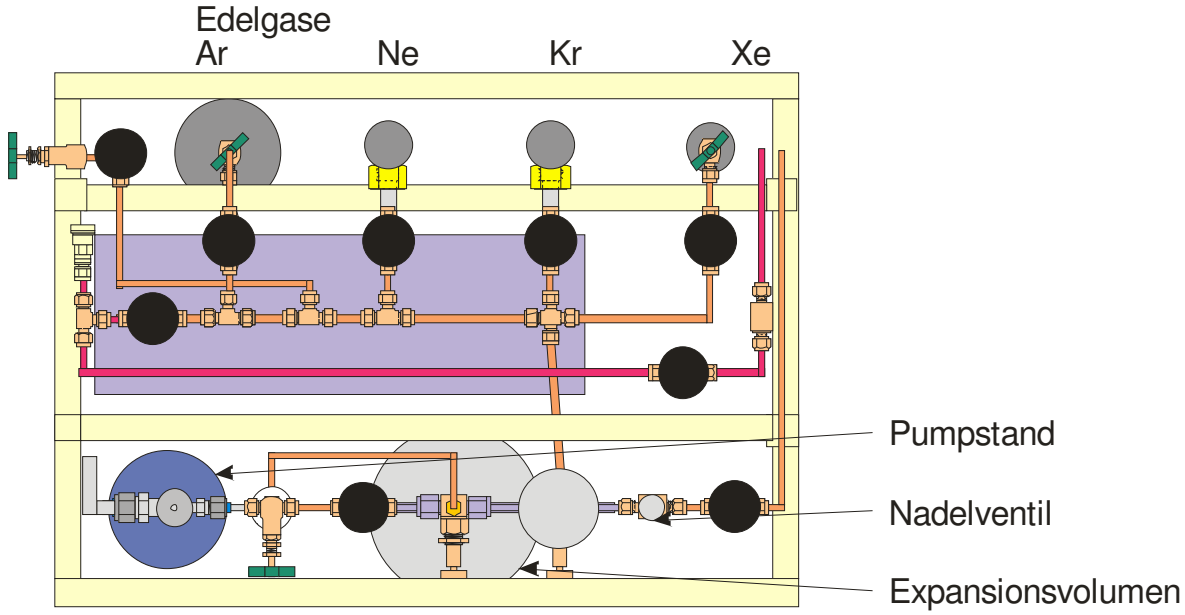

Abbildung 5.9 : Gasversorgung.

Auf der Kupferkaltfläche wird ein dünner Schutzfilm (5-10µm) des entsprechenden Matrixmaterials aufgebracht, bevor das Matrixgemisch aufkondensiert wird. Je nach Verdünnung und Kondensationsbedingungen entsteht so innerhalb von 1-6 Stunden Kondensationszeit ein 50-150 µm dicker Matrixfilm. Die Kaltfläche besteht aus einem Kupferkubus mit vier nutzbaren Flächen und wird mit einem zweistufigen Kryostaten auf 7 K gekühlt. Die Kondensation erfolgt bei 7 K auf einer Seite des Kupferblocks.

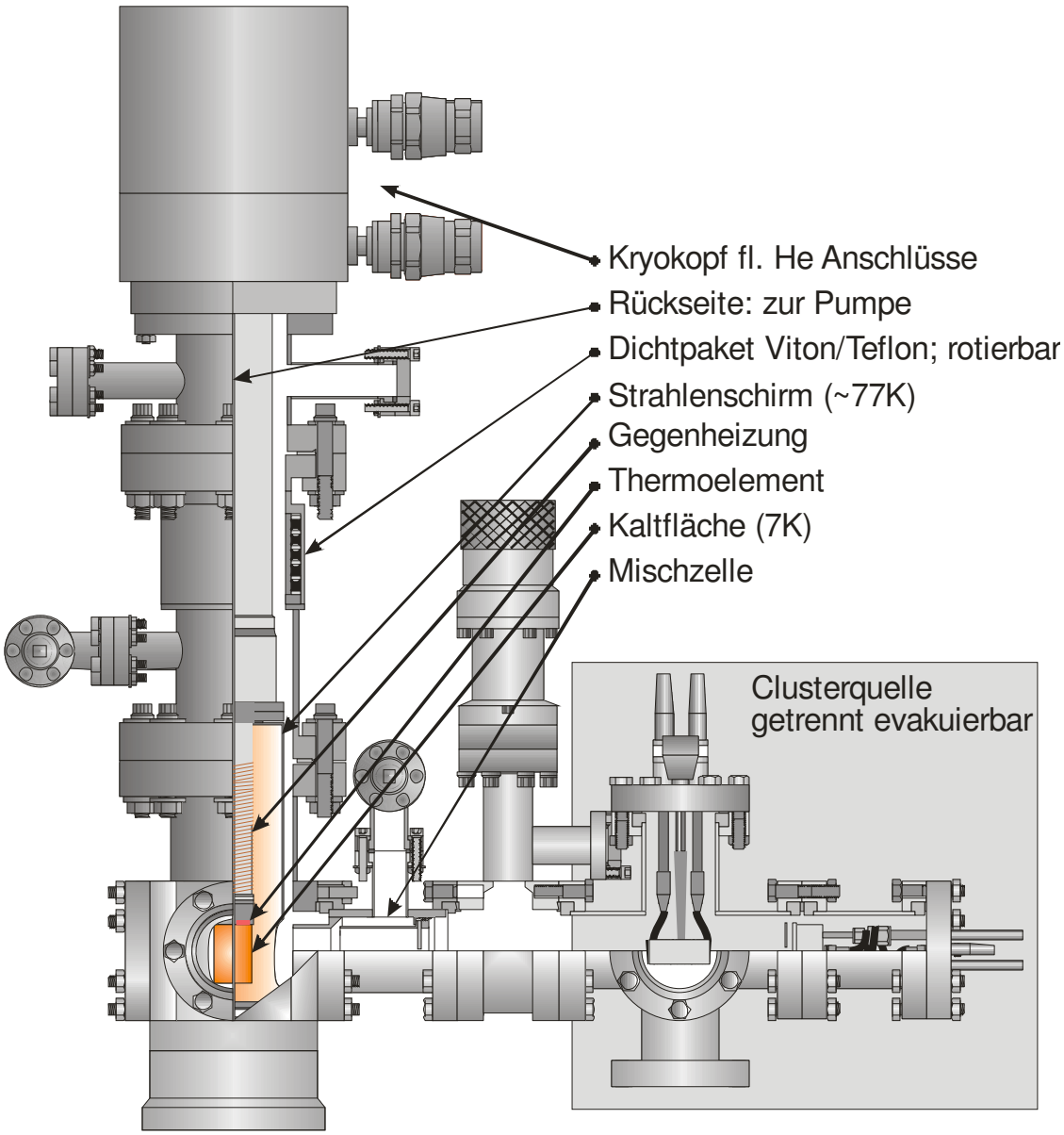

Abbildung 5.10: Kryostat zur Messung der *Raman*-Matrix-Spektren.

Nach der Kondensation wird ein weiterer Schutzfilm (2-10µm) aufkondensiert. Über eine Gegenheizung mit Temperaturkontrolle kann eine Temperatur von 7 K bis 350 K eingestellt werden. Die Temperaturregelung Model 311 der Fa. *Lakeshore* ermöglicht ein schnelles und gezieltes (± 0.1K) Ansteuern der Zieltemperatur, ohne diese zu überschreiten. Hiermit werden die Temperaturzyklen geregelt, die zur Änderung der Clusterpopulation in der Matrix führen.

Es wurden bis zu 6 Temperaturzyklen durchgeführt, wobei zuerst bei 15 K für 5 Minuten getempert wurde. Dann wurde die Temperatur, je nach Edelgas, auf bis zu 55 K bei einer

Temperzeit von 1 Stunde erhöht, wobei die Temperaturzyklen bis zu 6-mal wiederholt wurden.

Zur Messung der Spektren wird der Kryostat in Richtung des *Raman*-Gerätes gedreht. Die Messung der Spektren erfolgt im 90°-Winkel, wobei der Laser in einem empirisch gefundenen Winkel von 54° auf die Kaltfläche trifft. In diesem „*magischen*“ Winkel nimmt die Matrix ein Minimum an Strahlungsenergie als Wärme auf. Zusätzlich ist bei diesem Winkel ein Maximum des gestreuten *Raman*-Lichts messbar.

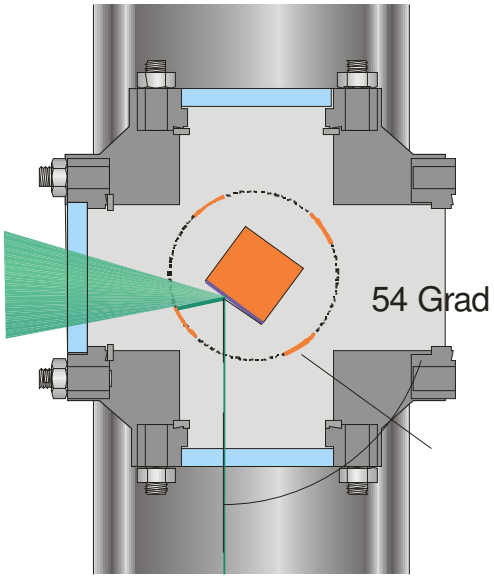

Abbildung 5.11: *Raman*-Streuung an der Kupferkaltfläche.

Alle Spektren wurden mit einem *Instruments SA T64000 Raman*-Spektrometer mit einem Ar^+- und Kr^+-Laser aufgenommen (Argon: *Spectra Physics Stabilite 2017*; Krypton : *Spectra Physics Stabilite 2016*). Die Gaslaser haben mehrere nutzbare Wellenlängen. Das Plasmaleuchten wird durch ein Doppelprisma auf der optischen Bank eliminiert. Um unerwünschte Effekte wie Resonanzspektren auszuschließen, wird jede Clusterpopulation mit mehreren Erregerwellenlinien untersucht.

Herstellung der Edelgas-Matrices

Auf der Kupferkaltfläche wird ein dünner Schutzfilm (5-10µm) des entsprechenden Matrixmaterials aufgebracht, bevor das Matrixgemisch aufkondensiert wird. Je nach Verdünnung und Kondensationsbedingungen entsteht so innerhalb von 1-6 Stunden

Kondensationszeit ein 50-150 µm dicker Matrixfilm. Die Kaltfläche besteht aus einem Kupferblock mit vier nutzbaren Flächen und wird mit einem zweistufigen Kryostaten auf 7 K gekühlt. Die Kondensation erfolgt bei 7 K auf einer Seite des Kupferkubus. Nach der Kondensation wird ein weiterer Schutzfilm (2-10µm) aufkondensiert. Über eine Gegenheizung mit Temperaturkontrolle kann eine Temperatur von 7 K bis 350 K eingestellt werden. Die Temperaturregelung Model 311 der Fa. *Lakeshore* ermöglicht ein schnelles und gezieltes (± 0.1K) Ansteuern der Zieltemperatur, ohne diese zu überschreiten. Hiermit werden die Temperaturzyklen geregelt, die zur Änderung der Clusterpopulation in der Matrix führen.
Es wurden bis zu 6 Temperaturzyklen durchgeführt, wobei zuerst bei 15 K für 5 Minuten getempert wurde. Dann wurde die Temperatur, je nach Edelgas, auf bis zu 55 K bei einer Temperzeit von 1 Stunde erhöht, wobei die Temperaturzyklen bis zu 6-mal wiederholt wurden.

Lithium

Lithium wurde in einer 6mm Edelstahl *Knudsen*-Zelle und in einer *Knudsen*-Zelle mit zwei Öffnungen verdampft. Bei letzterer wurde die Kondensationsrate durch eine wassergekühlte Quarzwaage kontrolliert. Es wurden 66 Matrices von ^{7}Li-Clustern in Argon, Krypton, Xenon sowie Stickstoff hergestellt. Zusätzlich wurden 15 Matrices mit ^{6}Li-Clustern in Argon und Krypton hergestellt. Nach einer Schutzschicht wurden 80-120µm Matrix mit einer Kondensationsrate von 20mmol/h aufgebracht. Die Verwendung verschiedener Erregerwellenlinien hat keinen Einfluss auf die resultierenden Spektren. Die Verwendung unterschiedlicher Matrixgase hat keinen Einfluss auf die beobachtete Clusterpopulation.

Tabelle 5.3 : Hergestellte Matrices mit ^{7}Lithium-Clustern

Matrixgas	Matrices	Temperaturzyklen	verw. Erregerwellenlängen
Argon	34	15, 20, 25, 30, 35K	476.5, 488.0, 514.5, 647.1nm
Krypton	12	15, 25, 30, 40K	488.0, 514.5, 647.1nm
Xenon	22	15, 25, 30, 40, 50K	488.0, 514.5, 647.1nm
Stickstoff	3	15, 25, 30, 40, 45K	514.5, 647.1nm

Tabelle 5.4 : Hergestellte Matrices mit ^{6}Lithium-Clustern

Matrixgas	Matrices	Temperaturzyklen	verw. Erregerwellenlängen
Argon	8	15, 20, 25, 30, 35K	488.0, 514.5, 647.1nm
Krypton	6	15, 25, 30, 40, 50K	488.0, 514.5, 647.1nm

Natrium

Natrium wurde in einer *Knudsen*-Zelle mit zwei Öffnungen verdampft, wobei die Kondensationsrate durch eine wassergekühlte Quarzwaage kontrolliert wird. Es wurden 26 Matrices von ^{7}Li-Clustern in Adamantan hergestellt. Nach einer Schutzschicht wurden 80-120 µm Matrix mit einer Kondensationsrate von 20mmol/h aufgebracht.

Magnesium

Magnesium wurde in einer *Knudsen*-Zelle mit zwei Öffnungen verdampft, wobei die Kondensationsrate durch eine wassergekühlte Quarzwaage kontrolliert wird. Es wurden 49 Matrices von Magnesium-Clustern in Argon, Krypton, Xenon sowie Stickstoff hergestellt. Nach einer Schutzschicht wurden 80-120 µm Matrix mit einer Kondensationsrate von 20mmol/h aufgebracht. Das M/S-Verhältnis wird über die eingebrachte Menge an Metallclustern bestimmt. Bei einem Clusterstrahl mit geringer Dichte (M/S > 1000/1) bildeten sich schwach rote Matrices aus, in denen Dimere beobachtet wurden. Temperaturzyklen ab 20 K führen zur Bildung einer intensiv roten Matrix. Bei einem M/S-Verhältnis unter 500/1 bildet sich direkt eine intensiv rote Matrix aus. Die roten Matrices bestehen im Wesentlichen aus Tetramagnesium. Die Verwendung verschiedener Erregerwellenlinien hat keinen Einfluss auf die resultierenden Spektren. Die Verwendung unterschiedlicher Matrixgase hat keinen Einfluss auf die beobachtete Clusterpopulation.

Tabelle 5.5 : Hergestellte Matrices mit Magnesium-Clustern

Matrixgas	Matrices	Temperaturzyklen	verw. Erregerwellenlängen
Argon	27	15, 20, 25, 30, 35K	476.5, 488.0, 514.5, 647.1nm
Krypton	5	15, 25, 30, 40K	514.5 nm
Xenon	11	15, 25, 30, 40, 50K	488.0, 514.5 nm
Stickstoff	6	15, 25, 30, 40, 45K	488.0, 514.5, 647.1nm

Calcium

Calcium wurde in einer *Knudsen*-Zelle mit zwei Öffnungen verdampft, wobei die Kondensationsrate durch eine wassergekühlte Quarzwaage kontrolliert wird. Es wurden 50 Matrices von Calcium-Clustern in Argon, Krypton, Xenon sowie Stickstoff hergestellt. Nach einer Schutzschicht wurden 80-120µm Matrix mit einer Kondensationsrate von 20 mmol/h aufgebracht. Bei einem Clusterstrahl mit geringer Dichte (M/S > 1000/1) bildeten sich schwach rote bis kupferfarbige Matrices aus, in denen Dimere beobachtet wurden. Temperaturzyklen ab 20 K führen zur Bildung einer ockergelben Matrix. Bei einem M/S-Verhältnis unter 500/1 bildet sich direkt eine gelben Matrix aus. Die gelblichen Matrices

bestehen im Wesentlichen aus Tetracalcium. Die Verwendung verschiedener Erregerwellenlinien hat keinen Einfluss auf die resultierenden Spektren. Die Verwendung unterschiedlicher Matrixgase hat keinen Einfluss auf die beobachtete Clusterpopulation.

Tabelle 5.6 : Hergestellte Matrices mit Calcium-Clustern

Matrixgas	Matrices	Temperaturzyklen	verw. Erregerwellenlängen
Argon	17	15, 20, 25, 30, 35K	488.0, 514.5 nm
Krypton	8	15, 25, 30, 40K	514.5 nm
Xenon	21	15, 25, 30, 40, 50K	488.0, 514.5, 647.1nm
Stickstoff	4	15, 25, 30, 40, 45K	488.0, 514.5nm

Phosphor

Es wurden 52 Matrices von Phosphor-Clustern in Neon, Argon, Krypton, Xenon sowie Stickstoff und Adamantan hergestellt. Auf der Kaltfläche wird eine Schutzschicht von 5-10µm Matrixgas aufgebracht. Aus einem auf ca. -10°C gekühlten Glasgefäß mit fettfreiem Hahn (Fa. *Young*) wird weißer Phosphor sublimiert. Vor der Kaltfläche kann der Molekularstrahl mit einer Thermolysezelle auf bis zu 1300°C erhitzt werden. Das P_2/P_4-Verhältnis wird über die Thermolysetemperatur geregelt. Nur bei einer niedrigen Kondensationsgeschwindigkeit (P_4 -20°C) und maximaler Heizleistung kann eine Matrix mit ausschließlich P_2 hergestellt werden. Das M/S-Verhältnis wird durch Regelung des Matrixgasstromes eingestellt. Die Verwendung verschiedener Erregerwellenlinien hat keinen Einfluss auf die resultierenden Spektren. Die Verwendung unterschiedlicher Matrixgase hat keinen Einfluss auf die beobachtete Clusterpopulation.

Tabelle 5.7 : Hergestellte Matrices mit Phosphor-Clustern

Matrixgas	Matrices	Temperaturzyklen	verw. Erregerwellenlängen
Neon	12	13 K	488.0, 514.5 nm
Argon	8	20, 25, 30, 35K	488.0, 514.5 nm
Krypton	5	20, 30, 40, 45 K	514.5 nm
Xenon	8	20, 25, 30, 40, 50 K	488.0, 514.5 nm
Stickstoff	5	20, 30, 40, 45K	488.0, 514.5 nm
Adamantan	14	50, 100, 150, 200, 250K	488.0, 514.5 nm

Arsen

Arsen wurde in den Edelgasen Ne, Ar, Kr und Xe isoliert. Arsen wird in einer *Knudsen*-Zelle mit zwei Öffnungen verdampft, wobei die Kondensationsrate durch eine wassergekühlte Quarzwaage kontrolliert wird. Durch Cokondensation des Metalldampfes mit 4-12 mmol des Matrixgases bei einer Flussrate von 1.6-3.2 mmol/h auf die Kupferkaltfläche (7 K) wird eine Matrixschicht von ~100 µm hergestellt. Zum Tempern erwärmt man die Matrices mittels einer Gegenheizung und kühlt wieder auf 7 K ab. Beim ersten Temperaturzyklus wird für 20 Minuten auf 15 K erwärmt. Bei allen folgenden Zyklen wird die Temperatur schrittweise um 5-10 K erhöht. Die Neon-Matrices werden nur auf 12 K und 15 K über einen Zeitraum von 5 Minuten erwärmt.

Tabelle 5.8 : Hergestellte Matrices mit Arsen-Clustern

Matrixgas	Matrices	Temperaturzyklen	verw. Erregerwellenlängen
Neon	9	13 K	488.0, 514.5 nm
Argon	4	20, 25, 30, 35K	488.0, 514.5 nm
Krypton	4	20, 30, 40, 45 K	514.5 nm
Xenon	3	20, 25, 30, 40, 50 K	488.0, 514.5 nm

Antimon

Antimon wurde in den Edelgasen Ne, Ar, Kr und Xe isoliert. Hierzu wurde Antimon in einer *Knudsen*-Zelle verdampft, wobei die Kondensationsrate durch eine wassergekühlte Quarzwaage kontrolliert wird. Die Proben wurden durch eine Cokondensation des Metalldampfes mit 4 - 12 mmol des Matrixgases bei einer Flussrate von 1.6-3.2 mmol/h auf einer Kupferkaltfläche (7 K) hergestellt. Die Dicke der so hergestellten Matrixschichten lag im Bereich vom 100 µm. Zum Tempern erwärmt man die Matrices mittels einer Gegenheizung und kühlt wieder auf 7 K ab. Beim ersten Temperaturzyklus wird für 20 Minuten auf 15 K erwärmt. Bei allen folgenden Zyklen wird die Temperatur schrittweise um 5-10 K erhöht. Die Neonmatrices werden nur auf 12 K und 15 K über einen Zeitraum von 5 Minuten erwärmt.

Tabelle 5.9 : Hergestellte Matrices mit Antimon-Clustern

Matrixgas	Matrices	Temperaturzyklen	verw. Erregerwellenlängen
Neon	15	13 K	488.0, 514.5 nm
Argon	4	20, 25, 35K	488.0, 514.5 nm
Krypton	4	20, 30, 40, 45 K	514.5 nm
Xenon	3	20, 30, 40, 50 K	488.0, 514.5 nm

5.3 Theoretische Rechnungen

Neben der konventionellen Zuordnung der Schwingungsspektren bot es sich an, theoretische Rechnungen durchzuführen, um zusätzliche Daten zu Struktur und elektronischem Zustand der Metallcluster zu erlangen. Alle Berechnungen wurden mit den *Gaussian98*- und *Gaussian03*-Programmpaketen durchgeführt.

Die Metallcluster weisen relativ schwache Bindungen auf und besitzen damit eine sehr flache Energiehyperfläche. Um dennoch aussagekräftige Rechnungen durchführen zu können, müssen die theoretischen Methoden und ein korrespondierender Basissatz sorgfältig für jedes System getrennt ausgewählt werden.

Hierzu wurden experimentelle Daten der *Raman*-Matrix-Spektroskopie in den Edelgasen Neon und Argon herangezogen, bei denen die Metallcluster wechselwirkungsarm isoliert wurden. Die experimentellen Schwingungsfrequenzen wurden dann mit den Ergebnissen verschiedener theoretischer Berechnungen abgeglichen. Um den Rechenaufwand in einem vertretbaren Rahmen zu halten, wurde jeweils die kleinstmögliche Spezies herangezogen.

Dies sind - mit Ausnahme der Erdalkalimetalle - die dimeren Cluster. Bei den Erdalkalimetallen sind die formal nichtbindenden Dimere extrem schwach gebunden. Auf einer flachen Hyperfläche liefern die unterschiedlichen Rechnungen keine charakteristischen Ergebnisse. Daher wurden hier die Tetramere zur Auswahl einer geeigneten Methode verwendet, die in den einzelnen Kapiteln aufgeführt sind.

5.4 Herstellung raumtemperaturstabiler Matrices

Für die Herstellung von Matrices aus raumtemperaturstabilen Wirtsmolekülen eignet sich prinzipiell auch die *Raman*-Matrix-Apparatur. Jedoch können damit ausschließlich *Raman*-Spektren bei tiefen Temperaturen aufgenommen werden. Die Aufheizung durch die hohe Energiedichte des Laserstrahles bewirkt ansonsten eine lokale Sublimation des Matrixmaterials. Eine Entnahme der Matrix aus der Apparatur ist nicht möglich. Die kleine Kaltfläche und die geringe Kühlleistung des Helium-Kryostaten bei 7 K verhindern zudem die Herstellung einer ausreichenden Menge der Matrix für Umsetzungen im Labormaßstab bzw. die Anwendung weniger empfindlicher Messmethoden. Daher ist eine Apparatur mit einer verhältnismäßig großen Kaltfläche erforderlich, auf der sich die Matrix leicht aufbringen lässt. Es wurde daher das Konzept einer rotierenden Kaltfläche entwickelt, die eine große nutzbare Kaltfläche bietet.

Als Voruntersuchungen bei der Suche nach einem geeigneten Matrixmaterial wurden mehrere Testmodelle entwickelt, an denen die verschiedenen anorganischen und organischen Verbindungen untersucht wurden. In der Zwischenversion bestand dieser neben einem HV-Pumpstand mit Drehschieberpumpe als Vorpumpe und Öldiffusionspumpe als Hochvakuumpumpe. Die Apparatur war aus KF-Glasbauteilen konstruiert, womit ein Endvakuum von ~10^{-6} mbar bei einer Leckrate unter $5x10^{-5}$ mbar/l/sec erreicht wurde. An zwei Kondensationsöffnungen konnten verschiedene Quellen für die Metallcluster sowie das Matrixmaterial angebracht werden. Dieses Konstruktionsprinzip wurde dann übernommen, um die Endversion der Apparatur aus Edelstahlbauteilen aufzubauen, die ein deutlich besseres Endvakuum und eine bessere Leckrate bietet.

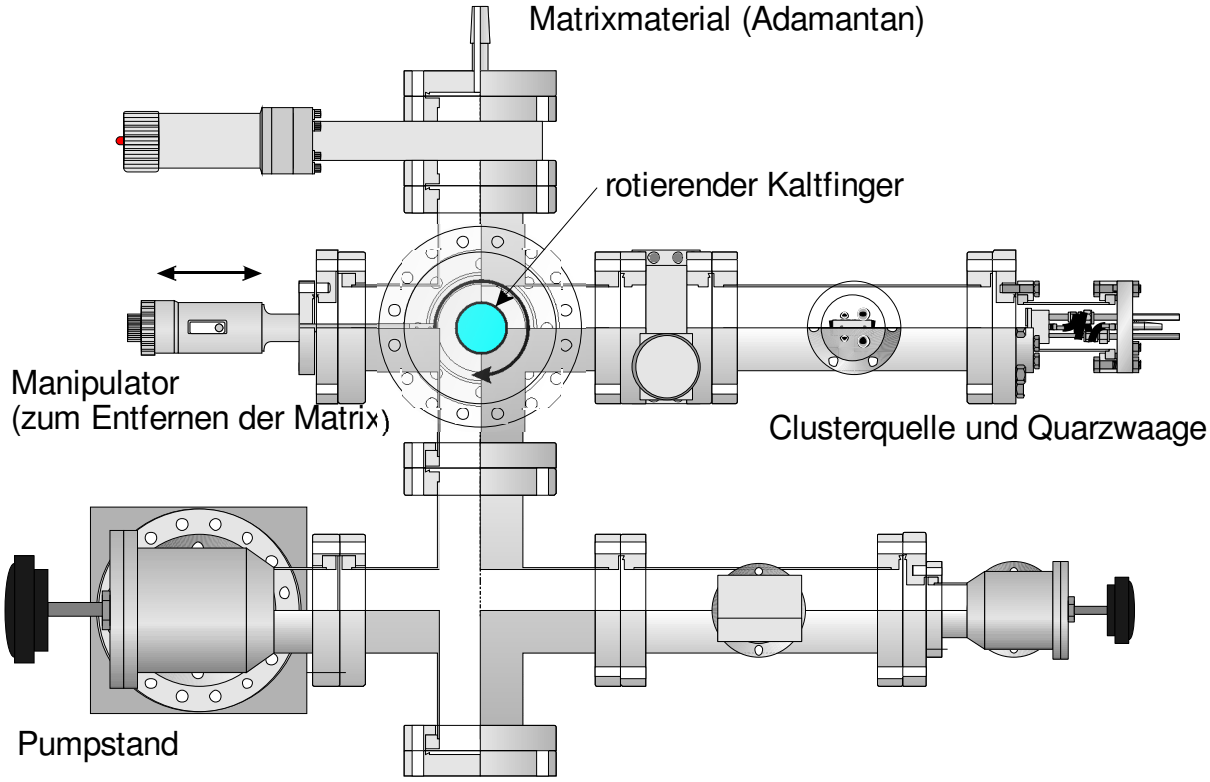

Abbildung 5.12: Apparatur zur Herstellung raumtemperaturstabiler Matrices (Aufsicht).

In der Endversion wird die Matrix während der Rotation vom Kühlfinger abgestreift. Da eine Isolierung von Metallclustern bereits bei 77 K möglich ist, kann die Kaltfläche mit flüssigem Stickstoff einfach und effektiv gekühlt werden. Der Aufbau lehnt sich dem bei der *Raman*-Matrix-Apparatur bewährten Prinzip an. Der zweistufige Pumpstand besteht aus einer Drehschieberpumpe als Vorpumpe und einer Turbomolekularpumpe. Über einen Bypass können Kryokammer und Clusterquelle getrennt belüftet und evakuiert werden. Alle Vakuumbauteile sind über Edelstahlflansche (CF-Flansche) mit Kupferdichtungen verbunden. Damit wird eine hohe mechanische und thermische Stabilität erreicht, so dass die gesamte Apparatur auf bis zu 250°C ausgeheizt werden kann. Als Clusterquellen können alle Öfen sowie die Thermolysezelle eingebaut werden, die auch bei den *Raman*-Matrix-Experimenten Anwendung gefunden haben. Das Kernstück bildet der rotierende Kaltfinger mit der speziell angefertigten Drehdurchführung der Fa. *Ferrotec*. Als Dichtmittel dient hier ein Ferrofluid, das durch Permanentmagnete in der Dichtpackung gehalten wird und so einen Dampfdruck unter 10^{-15} mbar besitzt. Auf eine Mischdüse kann aufgrund der Rotation des Kaltfingers verzichtet werden. Dadurch wird immer eine frische, kalte Wirtsschicht dem Molekularstrahl ausgesetzt.

Die Rotationsgeschwindigkeiten wurden zwischen 5-120 Upm variiert. Die Rotationsgeschwindigkeit hat in diesem Bereich keinen Einfluss auf die Zusammensetzung der Matrix. Nach der Kondensation erfolgte die Belüftung der Kryokammer mit trockenem Stickstoff. Um die Matrix von der Kaltfläche zu entfernen, wurde eine Teflonplatte, die durch Aluminiumbleche stabilisiert wurde, mittels eines linearen Manipulators gegen die langsam rotierende Kaltfläche geschoben. Die Matrix fällt in ein mit flüssigem Stickstoff gekühltes Schlenkgefäß oder wurde in einem g*love-bag* (Fa. *ABCR*) unter Schutzgasatmosphäre direkt in NMR-Rotoren überführt. Mit einer Kondensation lassen sich bis zu 0.6 g einer Adamantan-Matrix herstellen.

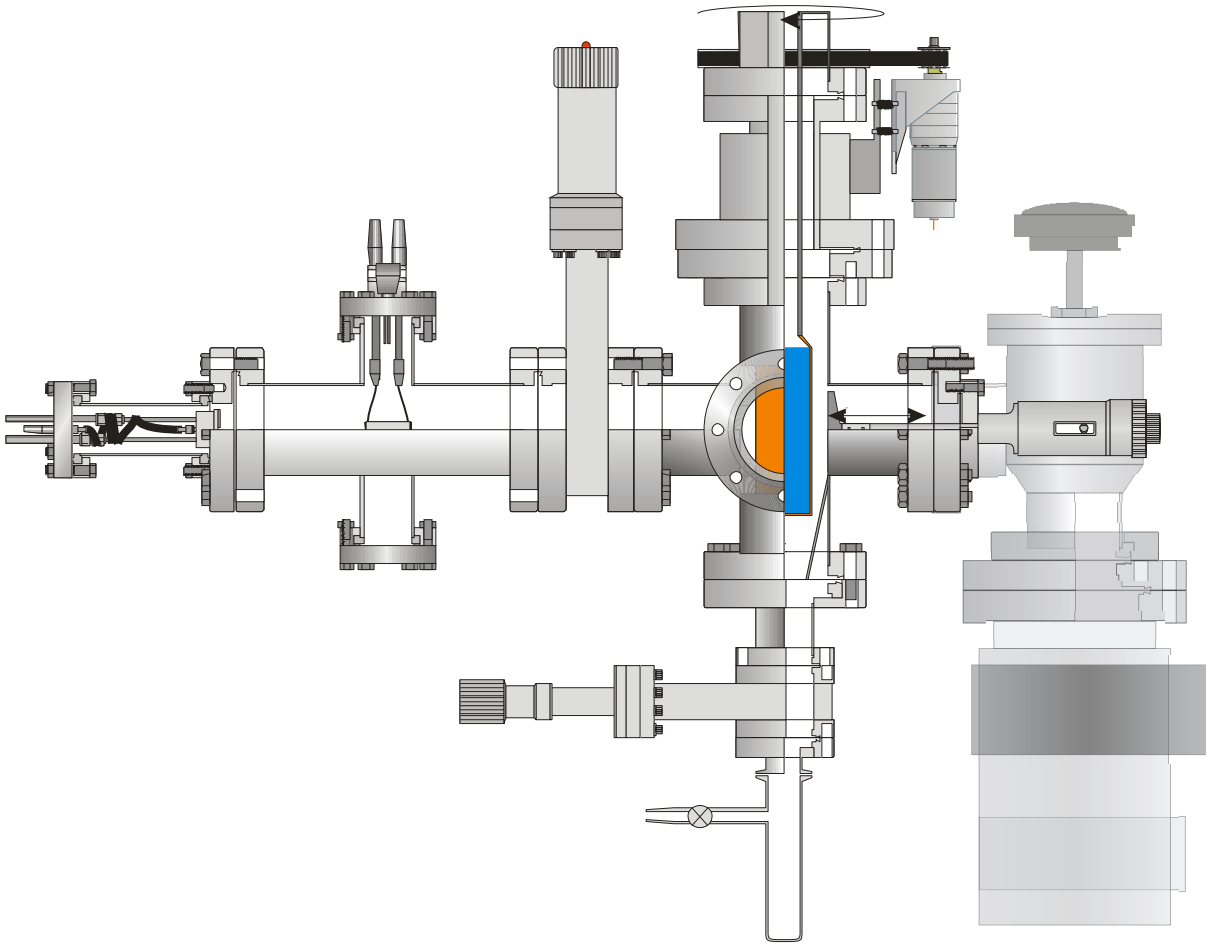

Abbildung 5.13: Apparatur zur Herstellung raumtemperaturstabiler Matrices (Seitenansicht).

6.5 MAS–NMR-Spektroskopie

Kondensation der Matrices

Natrium

Auf der Kupferkaltfläche wird ein dünner Schutzfilm (5-10µm) des Matrixmaterials aufgebracht, bevor das Matrixgemisch aufkondensiert wird. Natrium wird aus der Edelstahl-Zelle verdampft, wobei mittels der Quarzwaage eine Kondensationsrate eingestellt wird. Adamantan wird über die zweite Kondensationsöffnung auf den mit flüssigem Stickstoff auf 77 K gekühlten, rotierenden Kaltfinger aufgebracht. Nach Abschalten des Molekularstrahls wird erneut ein dünner Schutzfilm auf die Matrix aufgetragen. Nach 5-6 Stunden wird so eine rot-blaue Matrix mit einer Verdünnung von 1/1000 hergestellt. Die Masse der so hergestellten Matrices liegt bei 500-600mg, abhängig von der Kondensationszeit. Konzentrierte Matrices (M/S=1/100) sind dunkelblau bis hin zu schwarz.

Phosphor

Auf der Kupferkaltfläche wird ein dünner Schutzfilm (5-10µm) des Matrixmaterials aufgebracht, bevor das Matrixgemisch aufkondensiert wird. Weißer Phosphor wird in einem auf -20°C gekühlteN Glasgefäß mit fettfreiem Hahn (Fa. *Young*) vorgelegt. Adamantan wird über die zweite Kondensationsöffnung auf den mit flüssigem Stickstoff auf 77 K gekühlten, rotierenden Kaltfinger aufgebracht. Nach Abschalten des Molekularstrahls wird erneut ein dünner Schutzfilm auf die Matrix aufgetragen. Nach 5-6 Stunden wird so eine farblose Matrix mit P_4 -Clustern hergestellt. Die Masse der so hergestellten Matrices liegt bei 500-600 mg, abhängig von der Kondensationszeit. Zur Herstellung der Dimere wird eine Thermolysezelle mit einem Tantal-Heizdraht zwischen Phosphorquelle und Kaltfläche gesetzt, die auf 1400°C erhitzt wird.

MAS–NMR-Spektroskopie

Für die Messung von Festkörper-NMR-Proben werden 6 mm Saphir - Rotoren mit Teflonkappen der Fa. *Bruker* verwendet. Die Matrices werden im *glove bag* homogenisiert und in die zuvor getrockneten Rotoren gefüllt. Die Messungen erfolgten an drei NMR-Geräten:

Physik Dortmund 400MHz, Eigenkonstruktion des FB Physik, (TU Dortmund)
Bruker MSL 400 P (FB Chemie, TU Dortmund)
Bruker 400MHz (FB Chemie, LMU München)

6 Anhang

„Die Regel ist mir immer interessanter, als die Ausnahme - wer so empfindet, der ist in der Erkenntnis weit voraus und gehört zu den Eingeweihten.“
Friedrich Nietzsche

„Wo das Chaos auf die Ordnung trifft, gewinnt meist das Chaos, weil es besser organisiert ist.“
Terry Pratchett

6.1 Abkürzungsverzeichnis

IR	Infrarot
UV	Ultraviolett
M/S	Matrix/Substrat (Verhältnis)
et. al.	et alii (lat.) = und andere
HV	Hochvakuum
UHV	Ultrahochvakuum
NMR	*nuclear magnetic resonance* (engl.) = Kernmagnetische Resonanz
PES	*potential energy surface* (engl.) = Energiehyperfläche
ppm	*parts per million* (engl.) = Teile pro Millionen
Abb.	Abbildung
bzw.	beziehungsweise
ca.	circa
min.	mindestens
z.B.	zum Beispiel
z.T.	zum Teil

6.2 Literaturverzeichnis

1 A. Eychmüller, S. Förster, *Nachr. Chem. Techn. Lab.* **45**, 764 (1997).

2 J. Koutecký, G. Pacchioni, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, **88**, 233 (1984).

3 A. Robinson, *Science* **185, 772** (1974).

4 Anderson, J. R., *Structure of Metallic Catalysts. New York Academic* (1975).

5 D. E. Bergeron, A. W. Castelman Jr., T. Morisato, S. N. Khanna, *Science*, **205**, 84, (2004)

6 W. Walton, et al., *Nature*, **388**, 52 (1997).

7 P. Bernier, et al., *Nature*, **388**, 756 (1997).

8 G. E. Gadd, et al., *Science*, **277**, 933 (1997).

9 W. Han, S. Fan, Q. Li, Y. Hu, *Science*, **277**, 1287 (1997).

10 R. C. Baetzold, R. E. Mack, *Inorg. Chem.*, **14**, 686 (1975).

11 F. A. Cotton, *Q. Rev. Chem. Soc.*, **20**, 389 (1966).

12 A. Simon, *Chemie in unserer Zeit*, **10**, 1 (1976).

13 A. Simon, *Angew. Chem.*, **93**, 23 (1981).

14 H. G. von Schnering*, Angew. Chem.*, **93**, 44 (1981).

15 C. E. Housecroft, *„Clusterverbindungen von Hauptgruppenelementen“*, VCH Weinheim, 1996.

16 G. A. Ozin, S. A. Mitchell, *Angew. Chem.*, **95**, 706 (1983).

17 R. P. Messer, *“Cluster Model Theory”* in T. N. Rhodin, G. Ertl *”The Nature of the Surface Chemical Bond“*, Amsterdam, 1979, Seite 51.

18 V. Bonacic-Koutecky, P. Fantucci, J. Koutecky, *Chem. Rev.*, **91**, 1035 (1991).

19 M. Moskovits, *Ann. Rev. Phys. Chem.*, **42**, 465-499 (1991).

20 V. E. Bondybey, A. M. Smith, J. Agreiter, *Chem. Rev.*, **96**, 2113 (1996).

21 E. J. Robbins, R. E. Leckenby, P. Willis, *Adv. Phys.*, **16**, 739 (1967).

22 D. Voss, *Science*, **273**, 751 (1996).

23 E. Whittle, D. A. Dows, G. C. Pimentel, *J. Chem. Phys.*, **22**, 1943, (1954).

24 M. J. Almond, A. J. Downs, *Advances in Spectroscopy*, **17**, 1 (1989).

25 J. S. Shirk, H. H. Claassen, *J. Chem. Phys.* **54**, 3237 (1971).

26 D. Boal, G. Briggs, H. Huber, G. A. Ozin, E. A. Robinson, A. Vander Voet, *Nature (Phys. Sci)* **231**, 174 (1971).

27 J. W. Nibler, D. A. Coe, *J. Chem. Phys.,* **55**, 5133 (1971).

28 I. R. Beattie, T. R. Gilson, S. N. Jenny, S. N. Williams, *Nature*, **297**, 212 (1982).

29 R. Beck, W. Nibler, *Chem. Phys. Lett.,* **159**, 79 (1989).

30 E. C. Honea, A. Ogura, C. A. Murray, K. Raghavachari, W. O. Sprenger, M. F. Jarrold, W. L. Brown, *Nature,* **366**, 42 (1993).

31 Z. Hu, J.-P. Dong, J. R. Lombardi, D. M. Lindsay, *J. Phys. Chem.,* **97**, 9263 (1993).

32 Z. Hu, J.-P. Dong, J. R. Lombardi, D. M. Lindsay, *J. Chem. Phys*., **101**, 95 (1994).

33 J.-P. Dong, Z. Hu, R. Craig, J. R. Lombardi, D. M. Lindsay, *J. Chem. Phys.* **101**, 9280 (1994).

34 H. Haouari, H. Wang, R. Craig, J. R. Lombardi, D. M. Lindsay, *J. Chem. Phys.,* **103**, 9527 (1995).

35 H. Wang, R. Graig, H. Haouari, J.-G. Dong, Z. Hu, A. Vivoni, J. R. Lombardi, D. M. Lindsay, *J. Chem. Phys.,* **103**, 3289 (1995).

36 H. Wang, H. Haouari, R. Craig, J. R. Lombardi, D. M. Lindsay, *J. Chem. Phys.,* **104**, 3420 (1996).

37 H. Wang, H. Haouari, R. Craig, Y. Liu, J. R. Lombardi, D. M. Lindsay, *J. Chem. Phys.,* **106**, 2101 (1997).

38 H. Wang, Y. Liu, H. Haouari, R. Craig, J. R. Lombardi, D. M. Lindsay, *J. Chem. Phys.,* **106**, 6534 (1997).

39 H. Wang, Z. Hu, H. Haouari, R. Craig, Y. Liu, J. R. Lombardi, D. M. Lindsay, *J. Chem. Phys.,* **106**, 8339 (1997).

40 A. Kornath, *J. Raman Spectrosc.,* **28**, 9 (1997).

41 A. Kornath, R. Ludwig, A. Zoermer, *Angew. Chem. Int. Ed.,* **37**, 1575 (1998);
A. Kornath, R. Ludwig, A. Zoermer, *Angew. Chem.,* **110**, 1620 (1998).

42 A. Kornath, A. Zoermer, R. Ludwig, *Inorg. Chem.,* **38**, 4696 (1999).

43 R. Ludwig, A. Kornath, Uni-Report Dortmund, Sonderheft Bunsentagung, 116 (1999).

44 A. Kornath, A. Kaufmann, A. Zoermer, R. Ludwig, Proc. 10th Int. IUPAC Conf. High Temp. Mater. Chem., im Druck.

45 A. Kornath, R. Ludwig, A. Zoermer, *Inorg. Chem*., **41**, 6206 (2002)

46 D. A. Gibson, E. A. Carter, *Chem. Phys. Lett*., **271**, 266 (1997)

47 H. Häkkinen, M. Manninen, *Phys. Rev. Lett*., **76**, 1599 (1996).

48 D. A. Garland, D. M. Lindsay, *J. Chem. Phys.,* **78**, 2813 (1983).

49 D. A. Garland, D. M. Lindsay, *J. Chem. Phys.,* **80**, 4761 (1984).

50 J. A. Howard, R. Sutcliffe, B. Mile, *Chem. Phys. Lett.,* **112**, 84 (1984).

51 E. J. Breford, F. Engelke, G. Ennen, K. H. Meiwes, *Faraday Discuss.,* **70**, 233 (1981).

52 N. Bouloufa, P. Cacciani, R. Vetter, A. Yiannopoulou, F. Martin, A. J. Ross, *J. Chem. Phys.,* **114**, 8445 (2001).

53 U. S. Mahapatra, B. Datta, D. Mukherjee, *J. Chem. Phys.,* **110**, 6171 (1999).

54 P. B. Lerner, M. W. Cole, E. Cheng, *J. Low Temp. Phys.* **100**, 501 (1995).

55 R. Poteau, F. Spiegelmann, *J. Mol. Spec*., **171**, 299 (1995).

56 I. G. Kaplan, J. Hernández-Cobos, I. Ortega-Blake, O. Novaro, *Phys. Rev. A.,* **53**, 2493 (1996).

57 R. Rousseau, D. Marx, *J. Chem. Phys.,* **111**, 5091 (1999).

58 M. Broyer, J. Chevaleyre, P. Dugourd, J. P. Wolf, L. Wöste, *Phys. Rev. A,* **42**, 6954 (1990).

59 J. Blanc, M. Broyer, J. Chevaleyre, P. Dugourd, H. Kühling, P. Labastie, M. Ulbricht, J. P. Wolf, L. Wöste, *Z. Phys. D,* **19**, 7 (1991).

60 P. Dugourd, D. Rayane, P. Labastie, B.Vezin, J. Chevaleyre, M. Broyer, *Chem. Phys. Lett.,* **197**, 433 (1992).

61 B. Vezin, P. Dugourd, D. Rayane, P. Labastie, J. Chevaleyre, M. Broyer, *Z. Phys. D,* **26**, 128 (1993).

62 E. Benichou, R. Antoine, D. Rayane, B. Vezin, F. W. Dalby, P. Dugourd, C. Ristori, F. Chandezon, B. A. Huber, J. C. Rocco, S. A. Blundell, C. Guet, *Phys. Rev. A,* **59**, 1 (1999).

63 D. Rayane, A. R. Allouche, E. Benichou, R. Antoine, M. Aubert-Frecon, P. Dugourd, M. Broyer, C. Ristori, F. Chandezon, B. A. Huber, C. Guet, *Europ. Phys. J. D,* **9**, 243 (1999).

64 D. M. Mann, H. P. Broida, *J. Appl. Phys.,* **44**, 4950 (1973).

65 R. A. Bernheim, L. P. Gold, P. B. Kelly, T. Tipton, D. K. Veirs, *J. Chem. Phys.,* **76**, 57 (1982).

66 R. A. Bernheim, L. P. Gold, C. A. Tomczyk, C. R. Vidal, *J. Chem. Phys.,* **87**, 861 (1987).

67 F. W. Froben, W. Schulze, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.,* **88**, 312 (1984).

68 M. Moskovits, T. Mejean, *Surf. Sci.,* **156**, 756 (1985).

69 *Metal Clusters*, Herausg.: M. Moskovits, Kap 7.

70 M. Moskovits, W. Limm, T. Mejean, *Jerusalem Symp. Quantum Chem. Biochem.,* **17**, 437 (1984).

71 G. Lazarov, A. M. Lyyra, *J. Mol. Spec.,* **205**, 73 (2001).

72 F. Ancilotto, M. W. Cole, G. DeToffol, P. B. Lerner, F. Toigo, *J. Low Temp. Phys.,* **101**, 325 (1995).

73 M. E. Fajardo, *J. Chem. Phys.,* **98**, 110, (1992).

74 S. Kasahara, P. Kowalczyk, M. H. Kabir, M. Baba, H. Kato, *J. Chem. Phys.,* **113**, 6227, (2000).

75 E. Benichou, A. R. Allouche, M. Aubert-Frecon, R. Antoine, M. Broyer, Ph. Dugourd, *Chem. Phys. Lett.,* **290**, 171, (1998).

76 J. Higgins, C. Callegari, J. Reho, F. Stienkemeier, W. E. Ernst, M. Gutowski, G. Scoles, *J. Phys. Chem.,* **102**, 4952, (1998).

77 E. R. I. Abraham, W. I. McAlexander, H. T. C. Stoof, R. G. Hulet, *Phys. Rev. A,* **53**, 3092, (1996).

78 T.Yabuzaki, T. Kinoshita, K. Fukuda, Y. Takahashi, *Z. Phys. B,* **98**, 367, (1995).

79 S. Mochizuki, M. Sasaki, R. Ruppin, *J. Phys.: Condens. Matter,* **9**, 5801, (1997).

80 C. He, *Phys. Rev. A,* **57**, 3753, (1998).

81 H.-G. Krämer, M. Keil, C. B. Suarez, W. Demtröder, W. Meyer, *Chem. Phys. Lett.*, **299**, 212, (1999).

82 R. Velasco, C. Ottinger, R. N. Zare, *J. Chem. Phys.,* **51**, 5522, (1969).

83 A. Kornath, A. Kaufmann, A. Zoermer, R. Ludwig, *High Temp. Mater. Chem.,* **15**, 345 (2000).

84 A. Kornath, A. Zoermer, R. Ludwig, *Inorg. Chem.*, **41**, 6206 (2002).

85 P. Fantucci, V. Bonačić-Koutecký, J, Jellinek, M. Wiechert, R. J. Harrison, M. F. Guest, *Chem. Phys. Lett.*, **250**, 47 (1996).

86 A. Rubio, J. A. Alonso, X. Blase, L. C. Balbás, S. G. Louie, *Phys. Rev. Lett.,* **77**, 247 (1996).

87 J. M. Pacheco, J. L. Martins, *J. Chem. Phys.,* **106**, 6039 (1997).

88 C. Majumder, S. K. Kulshreshtha, G. P. Das, D. G. Kanhere, *Chem. Phys. Lett.,* **311**, 62 (1999).

89 G. Gardet, F. Rogemond, H. Chermette, *Theor. Chim. Acta,* **91**, 249 (1995).

90 R. O. Jones, A. I. Lichtenstein, J. Hutter, *J. Chem. Phys.,* **106**, 4566 (1997).

91 A.A.C.C. Pais, A. I. Voronin, A.J C. Varandas, *J. Chem. Phys.* **100** 7480 (1996).

92 V. Bonačić-Koutecký, P. Fantucci, J. Koutecký, *Chem. Rev.,* **91**, 1035 (1991).

93 W. G. Hehre, L. Radom, P. v. Schleyer and J. A. Pople, *Ab initio Molecular Orbital Theory*, Wiley, New York, **1986**.

94 C. Møeller and M. S. Plesset, *Phys. Rev.,* **46**, 618, (1934).

95 M. Head-Gordon, J. A. Pople and M. J. Frisch, *Chem. Phys. Lett.,* **153**, 503, (1988).

96 R. Krishnan and J. A. Pople, *Int. J. Quant. Chem.,* **14**, 91, (1978).

97 J. A. Pople, M. Head-Gordon and K. Raghavachari, ??? . **87**, 5968, (1987).

98 A. D. Becke, *J. Chem. Phys.,* **104**, 1040, (1996).

99 S. H. Vosko, L. Wilk, and M. Nusair, *Canadian J. Phys.,* **58**, 1200, (1980).

100 GAUSSIAN 94 (Revision A.1) J. M. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, P. M. W. Gill, B. G. Johnson, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, T. Keith, G. A. Petersson, J. A. Montgomery, K. Raghavachari, M. A. Al-Laham, V. G. Zakrzewsky, J. V. Ortiz, J. B. Foresman, J. Cioslowski, B. B. Stefanov, A. Nanayakkara, M. Challacombe, C. Y. Peng, P. Y. Ayala, W. Chen, M. W. Wong, J. L. Andres, E. S. Replogle, R. Gomperts, R. L. Martin, D. J. Fox, J. S. Binkley, D. J. Defrees, J. Baker, J. P. Stewart, M. Head-Gordon, C. Gonzalez, J. A. Pople, Gaussian, Inc., Pittsburgh PA **1995**.

101 Gaussian 03, Revision C.02, 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, V. Bakken, 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, and J. A. Pople, Gaussian, Inc., Wallingford CT, **2004**.

102 K. P. Huber, G. Herzberg, *Molecular Spectra and Molecular Structure: IV. Constants of Diatomic Molecules*, Van Nostrand Reinhold Comp., New York, **1979**.

103 J. R. Lombardi, B. Davis, *Chem. Rev.,* **102**, 2431 (2002).

104 V. Bonacic-Koutecky, P. Fantucci, and J. Koutecky, *Chem. Rev*., **91**, 1035 (1991).

105 W. D. Knight, K. Clemenger, W. A. de Heer, W. A. Saunders, M. Y. Chou, M. L. Cohen, *Phys. Rev. Lett.,* **52**, 2141 (1984).

106 W. D. Knight, W. A. de Heer, K. Clemenger, *Solid State Commun.,* **53**, 445 (1985).

107 R. H. Boyd, S. N. Sanwal, S. Shary-Tehrany, D. McNeally, *J. Phys Chem*., **75**, 1264 (1971).

108 W. Y. Lee, L. J. Slutsky, *J. Phys. Chem.,* **79**, 2602 (1975).

109 R. T. Bailey, *Spectrochimica Acta.* **27a**, 1447 (1971).

110 M. Moskovitz, *Metal clusters*, Wiley, New York, 1986.

A. F. Jalbout, *Int. J. Quant. Chem*., **107**, 1935 (2007).

111 Strukow, V.S., *Optics and Spectroscopy***, 14**, 96, (1963).

112 P. S. Weniger, *Le journal de physique*, **25**, 946, (1964).

113 W. J. Balfour, A. E. Douglas, *Can. J. Phys*., **48**, 901, (1970).

114 L. Brewer, J.-F. Wang, J. Mol. *Spectrosc*., **61**, 412 (1971).

115 L. B. Knight, M. A. Ebener, *J. Mol. Spectrosc.*, **61**, 412 (1976).

116 A. Givan, A. Loewenschuss, *J. Chem. Phys*., **69(4),** 1790 (1978).

117 J. C. Miller, L. Andrews, *J. Am. Chem. Soc*., **100**, 2966 (1978).

118 J. C. Miller, B. S. Ault, L. Andrews, *J. Chem. Phys*., **67**, 2478 (1977).

119 J. C. Miller, R. L. Mowery, E. R. Krausz, S. M. Jacobs, H. W. Kim, P. N. Schatz, L. Andrews, *J. Chem. Phys*., **74**, 6349 (1981).

120 A. F. Jalbout, J. Mol. Struc., **629**, 7 (2003)

121 A. Krapp, F. M. Bickelhaupt, G. Frenking, *Chem. - A Europ. J.,* **12**, 9196 (2006).

122 Ya-Ge Xu, D. Ji, Xu-Yang Shen, Xiao-Lu Wang, Jia-Ming Li, *Chinese Phys. Lett*., **23**, 1757 (2006).

123 S. G. Porsev, A. Derevianko, *J. Exp. Theor. Phys.,* **102** 195 (2006).

124 I. C. Gerber, J. G. Angyan, *Chem. Phys. Lett*., **416,** 370 (2005).

125 J.S . Lee, *J. Phys. Chem. A,* **109**, 11927 (2005).

126 A.V. Popov, *J. Exp.Theor. Phys.,* **101**, 197 (2005).

127 I. G. Kaplan, C. C. Diaz, *Int. J. Quantum Chem.,* **104**(4), 468 (2005).

128 A. K. Singh, A. Kumar, P. C. Mishra, THEOCHEM, **682**(1-3), 201 (2004).

129 M. Dion, H. Rydberg, E. Schroeder, D. C. Langreth, B. I. Lundqvist, *Phys. Rev. Lett.,* **92**(24) 246401/1-246401/4 (2004),

130 J. S. Lee, *Phys. Rev. A,* **68**(4A), 043201/1-043201/7 (2003).

131 M. A. Iron, M. Oren, J. M. L. Martin, *Mol. Phys.,* **101**(9), 1345 (2003).

132 A. Lyalin, I. A. Solov'yov, A.V. Solov'yov, W. Greiner, *Phys. Rev. A,* **67**(6), 063203/1-063203/13 (2003).

133 A. F. Jalbout, THEOCHEM, **624** 81-85 (2003).

134 J. Jellinek, P. H. Acioli, *J. Phys. Chem. A,* **106**(45), 10919-10925 (2002).

135 A. F. Jalbout, THEOCHEM, **589-590** 75-78 (2002).

136 E. Czuchaj, M. Krosnicki, H. Stoll, *Theo. Chem. Acc.,* **107**(1), 27-32 (2001).

137 J. Akola, K. Rytkonen, M. Manninen, *Europ. Phys. J. D,* **16**(1-3) 21-24 (2001).

138 I. G. Kaplan, S. Roszak, J. Leszczynski, *Adv. Quant. Chem.,* **40** 257-278 (2001).

139 I. G. Kaplan, S. Roszak, J. Leszczynski, *J. Chem. Phys.,* **113**(15), 6245-6252 (2000).

140 A. V. Nemukhin, B. L. Grigorenko, N. V. Ozhegova, *Khimicheskaya Fizika,* **16**(1), 65-70 (1997).

141 C. Fiolhais, F. Nogueira, C. Henriques, *Prog. Surf. Sci.,* **53**(2-4), 315-322 (1997).

142 K. A. Osipov, *Inorg. Mat.,* **31**(8), 952-4 (1995).

143 G. Taubmann, *J. Phys. B,* **28**(4), 533-50 (1995).

144 F. M. Tao, Y. K. Pan, *Mol. Phys.,* **81**(3), 507-18 (1994).

145 P. J. Gardner, S. R. Preston, R. Siertsema, D. Steele, *J. Comp. Chem.,* **14**(12), 1523 (1993).

146 C. Kozmutza, E. Tfirst, E. Kapuy, *Mol. Phys.,* **80**(5), 1059 (1993).

147 Z. Slanina, *Thermochim. Ac.,* **207** 9-13 (1992).

148 G. Ortiz, P. Ballone, *Z. Phys. D,* **19**(1-4), 169 (1991).

149 P. S. Dardi, J. S. Dahler, *J. Chem. Phys.,* **93**(5), 3562 (1990).

150 H. Partridge, C. W. Bauschlicher, L. G. M. Pettersson, A. D. McLean, B. Liu, M. Yoshimine, *J. Chem. Phys.,* **92**(9), 5377 (1990).

151 F. Reuse, S. N. Khanna, V. De Coulon, J. Buttet, *Phys. Rev. B,* **39**(17), 12911-14 (1989).

152 Y. P. Varshni, Y. P. Can, *J. Chem.,* **66**(4), 763-6 (1988).

153 G. Chalasinski, D. J. Funk, J. Simons, *J. Chem. Phys.,* **87**(6), 3569-79 (1987).

154 G. H. F. Diercksen, V. Kelloe, A. J. Sadlej, *Chem. Phys.,* **103**(1), 55-74 (1986).

155 V. Y. Galin, V. F. Golovko, Yu. S. Makushkin, V. G. Tyuterev, *Optika i Spektroskopiya,* 55(4), 633 (1983).

156 H. Stoll, J. Flad, E. Golka, T. Krueger, *Surf. Sci.,* **106**(1-3), 251 (1981).

157 J. H. Goble, J. S. Winn, *Chem. Phys. Lett ,* **77**(1), 168 (1981).

158 G. D. Purvis, R. J. Bartlett, *J. Chem. Phys.,* **68**(5), 2114 (1978).

159 A. C. Brett, C. Chan, *Can. J. Phys.,* **50**(13), 1587 (1972).

160 A. C. Brett, W. J. Balfour, *J. Chem. Phys.,* **54**(7), 3240 (1971).

161 A. M. Mellor, *J. Chem. Phys.,* **51**(4), 1678 (1969).

162 F. Reuse, S. N. Khanna, V. De Coulon, J. Buttet, *Phys.Rev. B,* **41**(17), 11743-59 (1990).

163 V. Kumar, R. Car, *Phys. Rev. B,* **44,** 8243 (1991).

164 W. Klopper, J. Almlöf, *J. Chem. Phys.,* **99**(7), 5167 (1993).

165 A. Köhn, F. Weigend, R. Ahlrichs, *Phys. Chem. Chem. Phys.,* **3**(5), 711-719 (2001).

166 A. F. Jalbout, J. Mol. Struc., **629**, 7 (2003)

167 M. Y. Chou, M. L. Cohen, *Phys. Lett.,* **113A**(8), 420 (1986).

168 O. C. Thomas, W. Zheng, S. Xu, K. H Bowen Jr., *Phys. Rev. Lett.*, (2002),89(21), 213403

170 W. W. Duley, *Nature,* **218**, 153 (1968).

171 L. Brewer, J. L.-F. Wang*, J. Chem. Phys., **56***, 4305 (1972).

172 L. Andrews, W. W. Duley, L. Brewer; *J. Mol. Spec., **70(1),*** 41-52 (1978).

173 J. E. Francis Jr.; S. E. Webber; *J. Chem. Phys., **56(12),*** 5879-86 (1972).

174 J. C. Miller, B. S. Ault, L. Andrews, *J. Chem. Phys.*, **67**, 2478, (1977).

175 J. C. Miller, L. Andrews, *Chem. Phys. Lett.*, **50**, 315 , (1977).

176 L. Andrews, *Ber. der Bunsen-Gesellschaft.*, **82**, 65, (1978).

177 L. Andrews, W. W. Duley, L. Brewer, *J. Mol. Spec.*, **70**, 41, (1978)

178 J. C. Miller, L. Andrews, *J. Chem. Phys.*, **68**, 1701, (1978).

179 J. C. Miller, L. Andrews, *J. Chem. Phys.*, **69**, 2054, (1978).

180 J. K. Klabunde, A. Whetten, *J. Am. Chem. Soc.*, **108**, 6529, (1986).

181 K. Sakurai, H. P. Broida, *J. Chem. Phys.*, **65**, 1138, (1965).

182 J. W. Balfour, R. F. Whitlock, *J. Chem. Soc.*, **19**, 1231, (1971).

183 J. W. Balfour, R. F. Whitlock, *Can. J. Phys.*, **53**, 472, (1975).

184 J. C. Wyss, *J. Chem. Phys*., **71**, 2949, (1979).

185 C. H. Wu, H.R. Ihle, K. A. Gingerich, *Int. J. Mass. Spec. Ion Phys.*, **47**, 235, (1983).

186 V. E. Bondeybey, J. H. English, *Chem. Phys. Lett.*, **111**, 195, (1984).

187 M. A. Gondal, M. A. Khan, M. H. Rais; *Chem. Phys. Lett.*, **243**, 94, (1995).

188 P. Nzohabomayo, J. Breton, J.-M. Esteva, I. Dubois; *Molecular Physics*, **101**(18), 2917-2919, (2003).

189 O. Allard, A. Pashov, H. Knockel, E. Tiemann, *Phys. Rev. A*, **66**, 042503, (2002).

190 H. J. Dang, Z. H. Han, Z. G. Dai, Q. Z. Qin; *Int. J. of Mass Spec.*, **178(3),** 205-212, (1998).

191 J. L. Persson, Q. Hui, M. Nakamura, M. Takami, *Reza Kegaku Kenkyu*, **17**, 63, (1996).

192 M. A. Gaveau, M. Briant, P. R. Fournier, J. M. Mestdagh, J. P. Visticot, *J. Chem. Phys.*, **116**, 955, (2002).

193 L. Heimbrook, M. Rasanen, V. E. Bondeybey, *J. Phys. Chem.,* **91,** 2468, (1987).

194 V. E. Bondeybey, J. H. English, *Chem. Phys. Lett.*, **60**,69, 1978.

195 J. L. Persson, Q. Hi, M. Nakamura, M. Takami, *Phys. Rev. A*, **52**, 2011, (1995)

196 J. S. Lee, *J. Phys. Chem. A*, **109**, 11927, (2005).

197 J. W. Mirick, C.-H. Chien, E. Blaisten-Barojas, *Phys. Rev. A*, **63**, 023202, (2001).

198 B. T. Bernstein, J. F. Smith, *Acta Cryst.,* **12**, 419 (1959).

197 S. S. Batsanov, THEOCHEM, **468**(1-2), 151-159 (1999).

198 A. G. Arteca, Gustavo N. D. Grant, *J. Computer-Aided Mol. Des.,* **13**(3), 315-324 (1999).

199 Yu.V. Zefirov, *Zhurnal Neorganicheskoi Khimii*, **45(10***),* 1691-1693 (2000).

200 S. S. Batsanov, *Russ. J. Gen. Chem. (Translation of Zhurnal Obshchei Khimii),* **68**(4), 495-500 (1998).

201 S. S. Bastanov, *Izvestiya Akademii Nauk, Seriya Khimicheskaya,* **1**, 24-9 (1995).

202 S. Bhagavantam, *Indian J. Phys.*, **5**, 35 (1930).

203 K. W. Zilm, D.M. Grant, *J. Am. Chem. Soc.,* **103** 2913 (1981).

204 C. S. Venkateswaran, *Indian J. Phys.,* **5,** 35 (1930).

205 G. A. Ozin, J. *Chem. Soc. D,* **22**, 1325 (1969).

206 I. R. Beattie, G. A. Ozin, R. O. Perry, *J. Chem. Soc. A,* **12**, 2071 (1970).

207 Y. M. Bosworth, R. J. H. Clark, D. M. Rippon, *J. Mol. Spectrosc.,* **46**, 240 (1973).

208 N. J. Brassington, H. G. M. Edwards, D. A. Long, *J. Raman Spectrosc.,* **46**, 346 (1981).

209 H. G. M. Edwards, *J. Mol. Struct.,* **295**, 95 (1993).

210 G. Herzberg, „Spectra of Diatomic Molecules“, Van Nostrand (1950).

211 S. Böcker, M. Häser, *Z. anorg. allg. Chem.,* **621**, 258 (1995).

212 B. J. Persson, P. R. Taylor, T.J. Lee, *J. Chem. Phys.*, **107**, 5051 (1997).

213 M. Häsler, U. Schneider, R. Alrichs*, J. Am. Chem. Soc.,* **117**, 9551 (1992).

214 R. O. Jones, D. Hold, *J. Chem. Phys.,* **92**, 6710 (1990).

215 M. Häsler, O. Treutler, *J. Chem. Phys.*, **102**, 3703 (1995).

216 B. M. Gimarc, D.S. Warren, *Inorg. Chem.,* **32**, 3703 (1995).

217 Martin Torhyden, Diplomarbeit, Universität Dortmund (1999).

218 C. W. F. Pistorius, *J. Chem. Phys.*, **29**, 1421 (1958).

219 E. B. Wilson jr., *J. Chem. Phys.*, **7**, 1047 (1939).

220 R. S. McDowell, *Spectrochim. Acta A*, **27**, 773 (1971).

221 P.-J. Wu, L. Hsu, D.A. Dows, *J. Chem. Phys*., **54**, 2714 (1971).

222 R. C. Fort, P.R. Schleyer, *Chem. Rev.*, **64**, 277, (1964).

223 B. Mile, P. D. Sillman, A. R. Yacob, J.A Howard, *J. Chem. Soc., Dalton Transactions*, 653 (1996).

224 G. Maroulis, D. Xenides ,U. Hohm, A. Loose, *J. Chem. Phys*., **115**, 7957 (2001).

225 S. Bhagavantam, *Indian J. Phys*., **5**, 35 (1930).

226 L. R. Maxwell, S. B. Hendricks, V. M. Mosley, *J. Chem. Phys*., **3**, 699 (1935).

227 A. F. Holleman, E. Wiberg, „*Lehrbuch der Anorganischen Chemie*," 101., verbesserte und stark erweiterte Auflage von Nils Wiberg, Walter de Gruyter, Berlin, New York 1995.

228 J. Eiduss, R. Kalendarev, A. Rodionov, A. Sazonov, G. Chikvaidze, *Phys. Stat. Sol. (B)*, **193**, 3 (1996).

229 K. Manzel, W. Schulze, V. Wölfel, R. Minkwitz, *Z. Naturforsch.*, **37b**, 1127 (1982).

230 R. J. Capwell, Jr., G. M. Rosenblatt*, J. Mol. Spectrosc*., **33**, 525 (1970).

231 G. V. Chikvaidze, Ya. A. Eiduss und B. V. Lokshin, *J. Mol. Struc.*, **115**, 95 (1984).

232 G. A. Ozin, *Chem. Commun*., 1325 (1969).

233 I. R. Beattie, G. A. Ozin und R. O. Perry, *J. Chem. Soc. (A)*, **2071** (1970).

234 S. B. Brumbach und G. M. Rosenblatt, *J. Chem. Phys*., **56**, 3110 (1972).

235 Y. M. Bossworth, R. J. H. Clark und D. M. Rippon, *J. Mol. Spectrosc.,* **46**, 240-255 (1973).

236 A. Kornath, A. Kaufmann, M. Torheyden, *J. Chem. Phys.* **116**, 3323 (2002).

237 Y. Morino, T. I. Ukaji, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **39**, 64 (1966).

238 V. E. Bondybey, G. P. Schwarz, J. E. Griffith*, J. Mol. Spectrosc.*, **89**, 328-332 (1981).

239 H. Sonntag und R. Weber, *Chem. Phys.*, **70**, 23-28 (1982).

240 B. Eberle, H. Sontag, R. Weber, R. *Surface Science*, **156**(2), 751-5 (1985).

241 V. Kumar, *J. Modern Phys. B*, **6**(23-24), 3681 (1992).

242 V. E. Bondybey und J. H. English, *J. Chem. Phys.,* **73**, 42-48 (1980).

243 V. E. Bondybey, G. P. Schwartz und J. E. Griffith, J. H. English, *Chem. Phys. Lett.,* **76**, 30 (1980).

244 C. A. Long, G. Henderson und G. E. Ewing, *Chem. Phys.,* **2**, 485 (1973).

245 J. L. Margrave, *The Characterization of High-Temperature Vapours* Wiley, New York, 1967.

246 J. S. Kane, J. H. Reynolds, *J. Chem. Phys.*, **25**, 342 (1956).

247 J. M. Dyke, S. Elbel, A. Morris und J. C. H. Stevens, *J. Chem. Soc.,Fraday Trans.*, **82**, 637 (1986).

248 J. Drowart, P. Goldfinger, *J. Chem. Phys.*, **55**, 721-732 (1958).

249 A. J. H. Boerboom, H. W. Reyn, H. F. Vugts, J. Kistemaker, *Physica*, **30**, 2137-2142 (1964).

250 J. Kordis, K. A. Gingerich, *J. Chem. Phys.*, **58**, 5141 (1973).

251 J. Mühlbach, P. Pfau, E. Recknagel, K. Sattler, *Surface Sci.,* **106**, 18 (1981).

252 T. A. Ford, H. Huber, W. Klotzbücher, M. Moskovits und G. A. Ozin, *Inorg. Chem.*,**15**, 1666 (1976).

253 L. A. Hanlan, H. Huber, E. P. Kündig, B. R. McGarvey und G. A. Ozin, *J. Am. Chem. Soc*., **97**, 7054 (1975).

254 B. Eberle, H. Sonntag und R. Weber, *Surface Sci.,* **156**, 751 (1985).

255 T. R. Krawietz, D. K. Murray, J. F. Haw, *J. Phys. Chem.*, **102**, 8779, (1998).

256 R. Bertani, M. Mali, J. Roos, D. Brinkmann, *J. Phys.: Condens. Matt.*, **2**, 7911, (1990).

257 G. Krabbes, G. Grosismann, *Z. Chem*., **11**(7), 270, (1971).

6.3 Abbildungs- und Tabellenverzeichnis

6.3.1 Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1.1 : Logarithmische Größenskala und die resultierende Änderung an dem bekannten Beispiel Kohlenstoff. Die Struktur sehr kleiner Kohlenstoffsluster ist bislang nicht sicher aufgeklärt.

Abbildung 1.2 : Methodenverteilung von Matrixuntersuchungen.

Abbildung 1.3 : *Raman*-Matrix-Apparatur.

Abbildung 2.1 : Struktur der bisher bekannten Alkalimetallcluster.

Abbildung 2.2 : Verschiedene Lithium-Isotopomere, deren Geometrie und natürliche relative Häufigkeit. Die Werte in Klammern gelten für das verwendete angereicherte ^{6}Li.

Abbildung 2.3 : Ausgewählte Octalithium-Isotopomere, deren Geometrie und relative Häufigkeit. Die Werte in Klammern gelten für angereichertes ^{6}Li.

Abbildung 2.4 : Typisches *Raman*-Spektrum von ^{6}Li-angereicherten und Lithium-Clustern mit natürlicher Isotopenverteilung in Argon-Matrices.

Abbildung 2.5 : Li_8-Cluster mit einfach substituiertem $^{6}Li_{außen}$ und $^{6}Li_{innen}$.

Abbildung 2.6 : *Raman*-Spektrum von Li_8-Cluster in einer Argon-Matrix mit einfach substituiertem $^{6}Li_{außen}$ und $^{6}Li_{innen}$.

Abbildung 2.7 : Berechnete Struktur von ^{7}Li-Clustern.

Abbildung 2.8 : Mögliche Geometrien der Alkalimetalltetramere.

Abbildung 2.9 : Ausschnitt aus der Energiehyperfläche bei einer Rotation um den Diederwinkel eines Tetralithiums (QCISD/6-311G*).

Abbildung 2.10 : Mögliche Strukturen des Octalithiums.

Abbildung 2.11 : Relativer Verlauf der mittleren Bindungslängen der Lithium-Cluster, normiert auf den Abstand im Festkörper.

Abbildung 2.12 : *Raman*-Spektrum von Adamantan.

Abbildung 2.13 : Resonanz-*Raman*-Spektrum von Na_2 in Adamantan bei 77 K.

Abbildung 2.14 : Alle isolierten kleinen Alkalimetallcluster.

Abbildung 2.15 : Postuliertes Clusterwachstum vom Li_4 zu Li_8.

Abbildung 2.16 : *Raman*-Spekren einer verdünnten Magnesium/Argon-Matrix nach verschiedenen Temperaturzyklen.

Abbildung 2.17 : Die am häufigsten auftretenden Isotopomere des Tetramagnesiums.

Abbildung 2.18 : Zwei beispielhafte *Raman*-Spektren von Mg_5 neben Mg_4 in einer Argon-Matrix.

Abbildung 2.19 : Temperaturzyklen bis zur Segregation einer Mg/Xe-Matrix.

Abbildung 2.20: Berechnete Strukturen von Magnesium-Clustern. (SVWN/6-31G*). Die Cluster Mg_2 bis Mg_5 wurden in der Matrix gefunden und charakterisiert.

Abbildung 2.21: Relativer Verlauf der mittleren Bindungslängen von Magnesium-Cluster.

Abbildung 2.22: *Raman*-Spektrum von Calcium-Clustern in einer Xenon-Matrix nach verschiedenen Temperaturzyklen.

Abbildung 2.23: Häufigste Isotope von Tetracalcium.

Abbildung 2.24: Berechnete (SVWN5/6-31G*) Strukturen kleiner Calcium-Cluster.

Abbildung 2.25: Relativer Verlauf der mittleren Bindungslängen von Natrium- und Magnesium-Clustern.

Abbildung 2.26: Symmetrieänderung von $T_d \rightarrow D_{4h} \rightarrow C_{2v}$ bei einem Tetramer und die relative Lage der Molekülorbitale.

Abbildung 2.27: Ausschnitt aus den Energiehyperflächen bei einer Rotation um den Diederwinkel eines Tetralithium- und Tetramagnesium-Clusters.

Abbildung 2.28: Struktur von Methyllithium und Li_4.

Abbildung 2.29: Energieniveaus und Anzahl der Elektronen pro Energieniveau des *Jellium*-Modells.

Abbildung 2.30: Schwingungen von P_4.

Abbildung 2.31 : *Raman*-Spektrum von P_4 in Edelgasmatrices.

Abbildung 2.32 : *Raman*-Spektrum von P_2 und einer P_2/P_4- Mischung in einer Argon-Matrix.

Abbildung 2.33: *Raman*-Spektren von P_2/P_4-Mischungen in Gasmatrices.

Abbildung 2.34: Auftragung der Schwingungsfrequenzen von P_2 und P_4 gegen die Polarisierbarkeit des Matrixgases.

Abbildung 2.35 : *Raman*-Spektrum von Adamantan und eines P_2/P_4-Gemenges in Adamantan.

Abbildung 2.36 : *Raman*-Spektrum von P_2/P_4 in Adamantan bei verschiedenen Temperaturen.

Abbildung 2.37 : *Raman*-Spektren von As_4 in verschiedenen Edelgasmatrices.

Abbildung 2.38 : Auftragung der Schwingungsfrequenzen von As_4 gegen die Polarisierbarkeit des Matrixgases, sowie die bekannten Werte (*, vgl. Tab. 2.12) aus den Gasphasenuntersuchungen.[232,234,235]

Abbildung 2.39 : *Raman*-Spektrum von As_4 in einer Adamantan-Matrix.

Abbildung 2.40 : *Raman*-Spektren von Sb_4 in verschiedenen Edelgasmatrices.

Abbildung 2.41: Auftragung der Schwingungsfrequenzen von Sb_4 gegen die Polarisierbarkeit des Matrixgases.

Abbildung 2.42 : Mögliche Reaktionswege des Diphosphors.

Abbildung 3.1: Festkörper NMR-Spektrum von Na_4 in Adamantan.

Abbildung 3.2: Festkörper NMR-Spektrum von P_4 in Adamantan.

Abbildung 3.3: Festkörper NMR-Spektrum von P_2 und P_4 in Adamantan.

Abbildung 4.1 : Struktur kleiner Alkalimetallcluster.

Abbildung 4.2 : Struktur kleiner Erdalkalimetallcluster.

Abbildung 4.3 : Vergleich der mittleren Bindungslängen von Lithium- und Magnesium-Clustern; normiert auf den Abstand im jeweiligen metallischen Festköper.

Abbildung 5.1 : 6 mm Edelstahlofen.

Abbildung 5.2 : Edelstahlofen mit zwei Verdampfungsöffnungen.

Abbildung 5.3 : Vollständig in die Apparatur integrierter Edelstahlofen.

Abbildung 5.5 : Tantalofen für Temperaturen bis ~2200°C.

Abbildung 5.6 : Thermolysezelle mit Tantal/Wolfram-Heizdraht.

Abbildung 5.7 : *Raman*-Matrix-Apparatur.

Abbildung 5.8 : Gasmischzelle.

Abbildung 5.9 : Gasversorgung.

Abbildung 5.10: Kryostat zur Messung der *Raman*-Matrix-Spektren.

Abbildung 5.11: *Raman*-Streuung an der Kupferkaltfläche.

Abbildung 5.12: Apparatur zur Herstellung raumtemperaturstabiler Matrices (Aufsicht).

Abbildung 5.13: Apparatur zur Herstellung raumtemperaturstabiler Matrices (Seitenansicht).

6.3.2 Tabellenverzeichnis

Tabelle 2.1 : Beobachtete und berechnete (QCISD/6-311G*) Schwingungen von Lithium-Clustern

Tabelle 2.2 : Berechnete Schwingungsfrequenzen von Octalithium (QCISD/6-311G* und CID/6-311G*) isotopenreines $^{6}Li_8$ und $^{7}Li_8$ sowie einfach substituiertes $^{7}Li_7{}^{6}Li$ und $^{6}Li_7{}^{7}Li$

Tabelle 2.3 : Mit verschiedenen Methoden berechnete Schwingungsfrequenzen (in cm^{-1}) von $^{7}Li_2$

Tabelle 2.4 : Mit verschiedenen Methoden berechnete Bindungslängen (in pm) von $^{7}Li_2$

Tabelle 2.5 : Schwingungsfrequenzen, Kraftkonstanten und Bindungslängen der Alkalimetalldimere

Tabelle 2.6 : Schwingungsfrequenzen eines Adamantan-Films bei 15 K

Tabelle 2.7 : Beobachtete und berechnete (SVWN5/6-31G*) Schwingungsfrequenzen der Magnesium-Cluster (in cm^{-1})

Tabelle 2.8 : Berechnete (SVWN5/6-31G*) und experimentelle Schwingungsfrequenzen der Calcium-Cluster (in cm^{-1})

Tabelle 2.9 : Beobachtete Schwingungsfrequenzen (in cm^{-1}, Intensität in Klammern) von P_4 in verschiedenen Matrices

Tabelle 2.10 : Beobachtete und berechnete Schwingungsfrequenzen von P_4

Tabelle 2.11 : Beobachtete Schwingungsfrequenzen von P_2 (in cm^{-1})

Tabelle 2.12 : Schwingungsfrequenzen (in cm^{-1}, Intensitäten in Klammern) von P_2 und P_4 in Adamantan- und Argon-Matrices

Tabelle 2.13 : Bekannte Schwingungsfrequenzen von As_4 in Matrices sowie in der Gasphase

Tabelle 2.14 : Schwingungsfrequenzen von As_4 in verschiedenen Edelgasmatrices.

Tabelle 2.15 : Beobachtete Schwingungsfrequenzen (in cm^{-1}) von As_4 in verschiedenen Matrices

Tabelle 2.16 : Kraftkonstanten von As_4

Tabelle 2.17 : Bekannte Matrixuntersuchungen von Sb_4 in Edelgasmatrices (Schwingungsfrequenzen in cm^{-1})

Tabelle 2.18 : Beobachtete Schwingungsfrequenzen (in cm^{-1})von Sb_4 in Edelgasmatrices

Tabelle 2.19 : Kraftkonstanten von Sb_4

Tabelle 2.20 : Größenverhältnis Clusterdurchmesser / Atomdurchmesser-Matrixgas. Bei den grau unterlegten Kombinationen wurden Matrixeffekte beobachtet.

Tabelle 3.1: Chemische Verschiebungen von flüssigem und festem P_4 sowie von P_4 in verschiedenen Lösungsmitteln

Tabelle 3.2: Chemische Verschiebungen P_2 und P_4 in verschiedenen Lösungsmittel und in einer Adamantan-Matrix

Tabelle 5.1 : Verwendete Chemikalien

Tabelle 5.2: Verwendete Matrixmaterialen

Tabelle 5.3 : Hergestellte Matrices mit ^{7}Lithium-Clustern

Tabelle 5.4 : Hergestellte Matrices mit ^{6}Lithium-Clustern

Tabelle 5.5 : Hergestellte Matrices mit Magnesium-Clustern

Tabelle 5.6 : Hergestellte Matrices mit Calcium-Clustern

Tabelle 5.7 : Hergestellte Matrices mit Phosphor-Clustern

Tabelle 5.8 : Hergestellte Matrices mit Arsen-Clustern

Tabelle 5.9 : Hergestellte Matrices mit Antimon-Clustern

6.4 Veröffentlichungen

1 „Growth of metal clusters in matrices“, High Temperature Materials Conference 2000, Conf. Proc.

2 „Raman spectroscopic studies on matrix isolated P_2 and P_4 molecules“, J. Chem. Phys. 116, 3323 (2002).

3 „Raman spectroscopic investigation of small Lithium Clusters“, J. Chem. Phys. 118, 6957 (2003).

4 „Raman spectroscopic studies on matrix isolated As and Sb molecules“, JPC, zur Veröffentlichung eingereicht.

5 „Small magnesium clusters: Between van der Waals and valence bond“, Inorg. Chem. in Vorbereitung.

6 „Structure of small Calcium and Strontium clusters“, in Vorbereitung.

7 „Isolation of small sodium clusters at room temperature“, in Vorbereitung..

8 „RMS and MAS-NMR study of P_2 and P_4 in matrices“, in Vorbereitung.

9 „Matrix isolation of PN“, in Vorbereitung.

10 „Matrix isolation of small Al cluster“, in Vorbereitung.

Beiträge zu wissenschaftlichen Konferenzen

1 "Raman Matrix Spectroscopy of Small Lithium Clusters"
Posterpräsentation, Physics and chemistry of Matrix isolated species 1999, Plymouth, NH, USA

2 „RAMAN and NMR Spectroscopy on Matrix Isolated P_2 and P_4 Molecules“,
Posterpräsentationen, Physics and chemistry of Matrix isolated species 2001, Szklarska Poreba, Polen. Posterpräsentation, (ausgezeichnet mit dem „Best Poster Award“)

3 „Growth of Metal Clusters in Matrices“,
Posterpräsentationen, Physics and chemistry of Matrix isolated species 2001, Szklarska Poreba, Polen.

4 „NMR Spektroskopie an matrixisolierten P_2und P_4 Molekülen“
1. Gemeinsames Kolloquium der Chemie der Universität Bochum und Dortmund, 2001, Bochum.

5 „Small Alkaline Earth Clusters - between van-der-Waals and Valence Bond“

Physics and chemistry of matrix isolated species 2003, Bates College, Lewiston, ME, USA.

6 „Matrix Isolated Alkali and Alkaline Earth Clusters“
Third International Conference on the Chemistry of the Alkali and Alkaline Earth Metals 2003, Würzburg.

7 „Magnesiumcluster: Zwischen kovalenter und Van-der-Waals-Bindung“
Vortrag, Doktorantenseminarserie der Universität 2003 Dortmund.

8 „Gasphase and Matrix Spectroscopy on P_2 and P_4 Molecules“
Posterpräsentation, 10th European Symposium on Gas Electron Diffraction 2003, St. Petersburg, Russland.

6.5 Lebenslauf

Alexander Kaufmann

*05.11.1973 in Wattenscheid, jetzt Bochum

ledig, ortsungebunden

Schulbildung

1984 - 1993 Hellweg Gymnasium, Bochum

Abschluss: Allgemeine Hochschulreife

Hochschulbildung

1994 - 1996 Grundstudium der Chemie an der Universität Dortmund

1996 – 1998 Hauptstudium der Chemie an der Universität Dortmund mit dem Schwerpunkt anorganische und physikalische Chemie, Vertiefungsfach Chemietechnik

1998 - 1999 Diplomarbeit im Arbeitskreis von Prof. Dr. Minkwitz, Universität Dortmund, Abschluss: Diplomchemiker mit der Gesamtnote „gut“

2000 - dato Promotion bei Prof. Dr. Andreas Kornath, seit 2005 an der LMU München

Wissenschaftliche Tätigkeit

1995 Praktikum bei Prof. Craig M. Jensen an der University of Hawaii at Manoa, USA (3 Monate)

2000 - 2001 Anstellung als wissenschaftliche Hilfskraft an der Universität Dortmund, Anorganische Chemie, im Rahmen der Studierendenbetreuung und Forschung

2001 - 2005 Anstellung als wissenschaftlicher Mitarbeiter an der Universität Dortmund, an einem DFG-Förderprojekt auf Grundlage meiner Diplomarbeit, seit 2003 mit dem Aufgabengebieten Forschung und Technologiertransfer, zeitweilig an der Universität Rostock

2005 - dato Anstellung als wissenschaftlicher Mitarbeiter an der Ludwig - Maximilians-Universität München, Anorganische Chemie, mit den Aufgabengebieten Forschung und Technologietransfer

Berufliche Tätigkeit

2001 - dato	Umfangreiche Arbeit für die Fa. ABCR GmbH & Co. KG, Schwerpunkte in Patentrecherche, Qualitätssicherung und Syntheseentwicklung
2001 - dato	Arbeit an zahlreichen Technologietransfer-Projekten, Fa. Robert Bosch GmbH, Drägerwerke AG, SilaPower AG, u.a.

Sprachkenntnisse

Englisch	sehr gute Kenntnisse in Schrift und Wort
Latein	Latinum