

Isolierung und Reaktionen von Metallatomen in Matrices^[**]

Von George C. Pimentel^[*]

1. Einleitung

Die Matrix-Technik wurde entwickelt, um extrem reaktive molekulare Spezies in Ruhe spektroskopisch untersuchen zu können^[1-4]. Dabei werden diese normalerweise intermediär auftretenden Moleküle in geringer Konzentration und bei sehr tiefer Temperatur von einer festen, inerten Matrix aufgenommen (eingefangen). Wer heute über Synthesen mit Metallatomen arbeitet, wird die Ähnlichkeit zwischen diesem Untersuchungsverfahren und den Bedingungen der Tieftemperaturreaktion erkennen, die sich bei den Synthesen mit Metallatomen als so erfolgreich erwiesen haben. Daher überrascht es nicht, daß die Matrix-Technik schon wesentliche Beiträge zum Verständnis der Synthesen mit Metallatomen ergeben hat; die Reaktionen können unterbrochen werden, so daß der Reaktionsmechanismus untersucht werden kann. Nicht nur die chemische Identität, sondern auch die Molekülstruktur von intermediär auftretenden Spezies läßt sich oft ermitteln. Manchmal können Nebenreaktionen ausgeschlossen oder auch kinetische Barrieren bestimmt werden. Wegen dieser großen Leistungsfähigkeit werden sich viele Metallatom-Chemiker mit der Matrix-Technik vertraut machen wollen, um die Literatur auf diesem Gebiet auswerten und um diese Methode bei passender Gelegenheit selbst verwenden zu können. In dieser Übersicht sollen die experimentellen Verfahren beschrieben und die Möglichkeiten der Matrix-Technik an Beispielen erläutert werden.

Glücklicherweise gibt es mehrere Bücher und zahlreiche neue und kompetente Übersichtsartikel über die Matrix-Technik^[5-11]. Meyer^[6] gibt in seinem Buch eine umfassende und verständliche Übersicht über die Spektroskopie einschließlich der Elektronen-Spektroskopie an Tieftemperaturproben. Das Buch enthält ein wertvolles Kapitel über experimentelle Einzelheiten und eine Tabelle mit 800 untersuchten Substanzen (bis 1969). Das von Hallam^[7] herausgegebene Buch mit fundierten Beiträgen von Spezialisten konzentriert sich auf die Schwingungsspektroskopie. Besonders interessant sind hier die Kapitel von Andrews (Kap. 5) und Ozin (Kap. 9), da diese Autoren selbst wichtige Beiträge zur Metallatom-Chemie geliefert haben.

2. Spektroskopische Methoden

Jede der spektroskopischen Methoden – sei es Elektronen-, ESR-, IR- oder Raman-Spektroskopie – hat bei der Untersuchung von Matrices ihren Platz. Für jeden Spektralbereich werden im Handel Geräte angeboten, die auch recht verbreitet sind. Da Tieftemperaturproben ziemlich scharfe Banden zeigen

(die Breite von IR-Banden beträgt meistens etwa 1 cm^{-1} , manchmal jedoch nur einige Zehntel davon), ist eine Auflösung von 0.3 bis 0.5 cm^{-1} angemessen, die routinemäßig mit den kommerziellen Geräten erreicht wird. Diese Größenordnung muß aber auch erreicht werden, um die Möglichkeiten der Matrix-Technik voll auszunutzen. Durch Isotopensubstitution kann man oft die Anzahl äquivalenter Atome im Molekül bestimmen, aber nur, wenn die Isotopenverschiebungen auch aufgelöst werden. Da die Aussagekraft dieser Daten durch die natürliche Linienbreite begrenzt ist, können wichtige Informationen verloren gehen, wenn die Auflösung geringer als die natürliche Linienbreite gewählt wird.

Das kürzliche Aufkommen der Laser-Raman-Spektroskopie erfordert eine etwas eingehendere Diskussion. Im ersten Jahrzehnt der Matrix-Technik glänzten Raman-Spektren durch Abwesenheit; es war nämlich unmöglich, diese mit herkömmlichen Lichtquellen zu registrieren. Da die Isolierung einer Spezies in einer Matrix stets von extrem erhöhtem Streuvermögen der Matrix begleitet ist, war es unmöglich, auswertbare Raman-Spektren zu erhalten, ohne die Matrix durch die Lichtquelle zu stark zu erhitzen. Der fokussierte Strahl des Lasers läßt diese Schwierigkeiten nicht aufkommen, wenn man dabei sorgfältig ein auch nur momentanes übermäßiges Aufheizen der Probe verhindert, das zu Diffusion führen und damit das Experiment wertlos machen kann.

Im derzeitigen Anfangsstadium der Matrix-Raman-Spektroskopie ist es wahrscheinlich verfrüht, die optimalen experimentellen Bedingungen angeben zu wollen. Stattdessen erscheint es aufschlußreicher, die Bedingungen einzelner erfolgreicher Experimente der Pioniere dieses Arbeitsgebietes zusammenzustellen, und zwar unter besonderer Berücksichtigung der Laser-Leistung, des Spektralbereichs, des Trägermaterials und der optischen Anordnung.

Tabelle 1 zeigt, daß Raman-Spektren von Matrices erstmals fast gleichzeitig von vier Gruppen aufgenommen und veröffentlicht wurden. Shirk und Claassen^[12] haben als erste die Raman-Spektren von SF_6 und CHCl_3 in einer Matrix erhalten. Der Laser-Strahl wurde mit einer zylindrischen Linse als 4 mm lange Linie fokussiert, um lokale Überhitzung zu vermeiden. Die Probe wurde auf einen Platinspiegel kondensiert und bei einem Einfallswinkel von 30° (von der Fläche aus gemessen) bestrahlt. Shirk und Claassen konnten die drei Raman-aktiven Schwingungen von SF_6 und sieben von Chloroform bei einer Auflösung von etwa 10 cm^{-1} beobachten.

Nibler und Coe^[13] beschreiben ausführlich die von ihnen entwickelte Methode und geben Bedingungen an, bei denen in Matrices isolierte Teilchen spektroskopisch untersucht werden können. Die Autoren kondensierten die Proben auf eine polierte Aluminiumoberfläche und erhielten bei einem Einfallswinkel von 10 – 30° (von der Fläche aus gemessen) das stärkste Signal. Die Raman-Linie der N_2 -Matrix war der Laser-Leistung bei einem fokussierten Strahl bis 750 mW proportional. Der Temperaturanstieg im Al-Spiegel war ebenfalls der Laser-Leistung proportional und betrug 3°C bei 750 mW. Die Autoren bestätigten die Gleichheit der Temperaturen im Trägerma-

[*] Prof. Dr. G. C. Pimentel
University of California
Berkeley, Calif. 94720 (USA)

Zur Zeit: Max-Planck-Institut für Plasmaphysik
8046 Garching bei München

[**] Nach einem Vortrag beim Symposium „Metall-Atome in der chemischen Synthese“ der Merck'schen Gesellschaft für Kunst und Wissenschaft e. V. in Darmstadt (12.–15. Mai 1974).

Tabelle 1. Pionierarbeiten über Matrix-Raman-Spektroskopie.

Datum	Laser-Quelle	Wellenlänge [Å]	Leistung [W]	Matrix/Probe (M/R)	Spektrometer/ Auflösung	Geometrie usw.	Lit.
April 1971	Ar-Ionen	4880 5145	1 1	Ar/SF ₆ = 500 : 1	Spex Doppel- Monochromator ≈ 10 cm ⁻¹	Linienfokus ≈ 30° [a] Pt-Spiegel	[12]
	Kr-Ionen	6471	0.5	Ar/CHCl ₃ = 100–200 : 1			
Nov. 1971	Ar-Ionen	4880 5145	0.05– 0.75	CO ₂ /CS ₂ = 10 ⁴ : 1 N ₂ /CH ₄ = 100 : 1 N ₂ /CCl ₄ = 100 : 1	Cary 82 4 cm ⁻¹	fokussierter Strahl 10–30° [a] poliertes Al Depolarisation 3°C Temperatur- anstieg bei 0.75 W	[13]
Juni 1971	Ar-Ionen	4880	?	CO ₂ /SeO ₂ = 100 : 1	Spex 1401 (?)	?	[14]
Aug. 1971	?	?	?	N ₂ /PbCl ₂ = ?	?	Depolarisation	[15]
Okt. 1971	?	5682	> 0.01	Kr, Xe/Br ₃ = ?	?	?	[16]
Mai 1972	Ar	?	0.01–	Ar, N ₂ /MX ₂ = ?	Spex 1401	poliertes Cu, Ag, Pt, Al Depolarisation	[17]
	Kr	?	0.125	M = Ge, Sn, Pb X = Cl, Br			
April 1972	kohärente Strahlung Modell 52 GA	4880 5145	1.6 1.9	Ar/LiO ₂ = ?	Spex Ramalog 5 cm ⁻¹	Cu-Keil 0.3°C Temperatur- anstieg bei 1 W	[18]
Juli 1972				Ar/OF ₂ , OF = 100 : 1			[19]

[a] Einfallswinkel von der Fläche aus gemessen.

terial und in der Probe durch den Übergang von festem α -PD₃ in festes β -PD₃. Während Rayleigh-Streuung ohne Einfluß war (Nibler und Coe benutzen einen Dreifach-Monochromator von Cary), störte die Fluoreszenz beträchtlich. Spuren von Schliffett oder Pumpenöl, das sich auf dem Metall niedergeschlagen hatte, konnten starke Störungen durch Fluoreszenz zur Folge haben. Es gelang, das Raman-Spektrum von CS₂ in einer CO₂-Matrix bei einer Verdünnung von 1 : 10⁴ zu erhalten, obwohl normalerweise Verdünnungen von 1 : 100 bis 1 : 500 erforderlich sind. Schließlich zeigten Nibler und Coe, daß man das Depolarisationsverhältnis messen kann. Dabei hängen die Ergebnisse etwas, aber nicht stark von der optischen Anordnung und dem glasigen oder mikrokristallinen Charakter der Probe ab.

Ozin et al. veröffentlichten zu jener Zeit drei kurze Berichte^[14–16]. Diese knappen Arbeiten enthielten die ersten Matrix-Spektren instabiler Zwischenstufen (SeO₂, PbCl₂, SnBr₂, Br₃), gingen aber nur wenig auf experimentelle Einzelheiten und die Schwierigkeiten ein, die bei der Anregung und Aufnahme von Matrix-Raman-Spektren auftreten. Im folgenden Jahr gaben Ozin und VanderVoet^[17] einige ihrer experimentellen Verfahren bekannt. Sie fanden, daß gut polierte Cu-, Ag-, Pt- oder Al-Spiegel als Träger zum geringsten Untergrund durch Streuung führen und sich daher besonders zur Messung der Depolarisation eignen. Die Signalintensität wurde anhand der N₂-Raman-Bande der Matrix maximiert; ein dreiachsiger Objektisch erlaubte das Ausrichten der Probe. Wegen der Erwärmung der Matrix (es ist nicht ersichtlich, ob der Laser-Strahl fokussiert war) betonten sie die Bedeutung von Aufnahmen bei geringstmöglicher Laser-Leistung. Diese Spektren, die man als erste aufnehmen soll, helfen eine Diffusion bei höherer Laser-Leistung zu erkennen. Mit 10–125 mW Laser-Leistung wurden Spektren ohne lokale Überhitzung (und damit ohne Diffusion) erhalten.

Hatzenbühler und Andrews^[18, 19] gehören ebenfalls zu den Pionieren der Matrix-Raman-Spektroskopie. Vielleicht als erste haben sie diese Technik auf intermediäre Spezies bei Reak-

tionen von Metallatomen angewendet. Die Autoren kondensierten ihre Proben auf einen Keil (Steigung 8 : 1) aus sauerstofffreiem hartem Kupfer, um die größtmögliche Wärmeleitfähigkeit im Probenträger zu erhalten. Der Temperaturanstieg im Keil ergab sich zu nur 0.3°C bei 1 W Laser-Leistung bei 4880 Å. Die Auflösung betrug 5 cm⁻¹ bei einer Registriergeschwindigkeit von 10–20 cm⁻¹/min.

3. Zellen und Kryostaten

Die Entwicklung der Matrix-Technik hing eng mit der Entwicklung von Kühlflüssigkeiten ab – flüssiger Wasserstoff oder flüssiges Helium wird für die meisten wirklich inerten Matrices benötigt. Insbesondere die schwierige Handhabung dieser Kühlflüssigkeiten, die beträchtlichen Kosten, die zeitweise begrenzte Verfügbarkeit von Helium und das Sicherheitsrisiko haben wohl zum Teil verhindert, daß Unerfahrene sich diesem Gebiet zuwenden.

Meyer^[6] widmet zu Recht allein den Sicherheitsvorkehrungen acht Seiten, was wohl ausreicht, den Neuling nachdenklich über den Nutzen der erwarteten Ergebnisse zu stimmen.

Alle diese Hindernisse sind jedoch in den letzten vier oder fünf Jahren durch die Entwicklung kommerzieller Geräte aus dem Wege geräumt worden. Inzwischen gibt es zuverlässige und kompakte optische Zellen mit Kryostaten zu kaufen und, was wichtiger ist, Kryostaten mit geschlossenem Kreislauf werden für den Bereich von 10–30° K angeboten, womit die Handhabung von flüssigem Helium, Wasserstoff oder ultrareinen Hochdruckgasen entfällt. Mit einer Investition von nur etwa 25000 DM (plus Spektrometer) kann jeder Neuling nun Experimente wie die im folgenden beschriebenen ausführen. Sowohl Meyer^[6] als auch Hallam^[7] widmen der Konstruktion von optischen Zellen und Kühlsystemen ganze Kapitel; eine Wiederholung erübrigt sich. Von den ausgezeichneten Kryostaten mit geschlossenem Kreislauf eignen sich der „Displex“ von Air Products Ltd. und der „Cryodyne“ von Cryogenics Technology Inc. gut für Matrix-Studien. Ihre Leistung

ähnelt der anderer Systeme: Abkühlzeiten zwischen 30 und 60 min sind normal für den Bereich 6–20°K; diese Betriebstemperaturen können auch bei einer Wärmebelastung von einem Watt aufrechterhalten werden. Größere und auch etwas teurere Einheiten erreichen 11–12°K bei Wärmebelastungen von 1.5 W. Für Argon und die schweren Edelgase benötigt man 20°K oder weniger; beim Abscheiden der Probe ist eine Kühlleistung von einem Watt oder mehr notwendig, um lokales Erwärmen der Probe zu verhindern. Für Neon-Matrices werden 4°K und daher flüssiges Helium benötigt.

4. Kondensationstemperaturen

Die Inkubationszeit vor der Blüte der Matrix-Technik hängt eng mit der Entwicklung der Tieftemperatur-Kryostaten (siehe Abschnitt 3) zusammen, aber auch mit dem Auffinden der wichtigsten Parameter, von denen eine erfolgreiche Probenherstellung abhängt. In der ältesten systematischen Untersuchung über den Wirkungsgrad von Isolierungsverfahren^[3] zeigte sich, daß die Diffusion des reaktiven Teilchens R (das isoliert werden soll) weitaus schwieriger als erwartet zu unterbinden ist. Schließlich ergab sich als Faustregel: Die Isolierung einer dreiatomigen Spezies wird durch Diffusion gestört, wenn die Temperatur in der Matrix auch nur momentan auf über die Hälfte ihres Schmelzpunktes ansteigt^[20]. So kann Wasser in den wichtigen Matrices aus N₂ und Ar bei 35°K beginnen zu diffundieren, und die Isolierung wird ab 40°K unmöglich. Zweiatomige Moleküle diffundieren schneller; z. B. diffundiert NO in N₂ schon im Bereich von 12–18°K^[21]. Atome sind noch leichter beweglich.

Diese Bemerkungen beziehen sich natürlich alle auf die Temperatur der Matrix selbst, die zu Zeiten großer Wärmebelastung (z. B. beim Abscheiden, bei der Photolyse der Probe und insbesondere während des Betriebs einer Knudsen-Zelle oder eines heißen Drahtes in der Nähe der Probe) einige Grad höher als die des Trägers sein kann. Diese Erfahrungen führten schon früh dazu, die Temperaturdifferenz zwischen dem Träger und dem damit verbundenen Metallblock zu überwachen. Bei großer Wärmebelastung kann die Temperatur des Trägers einige Grad über die des Kupferblocks ansteigen – CsJ und CsBr sind gebräuchliche Träger, die bei tiefen Temperaturen aber nur eine geringe Wärmeleitfähigkeit besitzen. Hinzugefügt sei, daß die Temperaturdifferenz zwischen dem Kupferblock und dem CsJ-„Fenster“ die Aufrechterhaltung des Wärmekontakts zwischen beiden anzeigt. Dies ist ein kritischer Punkt der Kühlzelle, der sich von Experiment zu Experiment unberechenbar verändern kann. Eine einfache Vorkehrung besteht darin, während des „Hinunterkühlens“ festzuhalten, wann der Kupferblock z. B. 30°K erreicht hat, und dann zu notieren, wann auch das Fenster auf 30°K abgekühlt ist. Diese Zeitdifferenz ist charakteristisch für jede Kühlzelle; wenn der Normalwert stark überschritten wird – er sollte kleiner als 5–10 min sein –, ist der Wärmekontakt wahrscheinlich schlecht. Die Erfahrung lehrt, daß viel Zeit verloren geht, wenn die Abscheidung trotz veränderlichen thermischen Verhaltens der Kühlzelle fortgesetzt wird.

Die Temperatur des Fensters kann leicht mit einem Thermoelement in einer Bohrung im Salzfenster gemessen werden; Umwickeln des Thermoelements mit Indiumblech oder Ausgießen des Lochs mit Woodschem Metall sorgt für den benötigten guten Wärmekontakt. Ein brauchbares Thermoelement

besteht aus Gold/Gold-Kobalt-Legierung (2.1 % Co). Es besitzt sogar bis zu 4°K einen hinreichend großen Temperaturkoeffizienten. Bei Kupfer/Konstantan ist der Temperaturkoeffizient um den Faktor 2.5 (bei 20°K) und 4 (bei 4°K) kleiner; das Thermoelement ist daher für die tieferen Temperaturen ungeeignet.

Stark reflektierende Metalle können bei Laser-Raman-Untersuchungen als Träger verwendet werden^[12, 13, 17, 18], was das Wärmekontakt-Problem löst und die Temperatur der Probe näher an die des Kühlmittels bringt^[13]. Der gleiche Nutzen kann bei der IR-Absorptionsspektroskopie durch Fokussierung des Lichtstrahls auf die Probe erreicht werden, wenn diese auf einer reflektierenden Oberfläche niedergeschlagen ist. Der reflektierte Strahl dringt dann zweimal durch die Probe; die notwendige zusätzliche Optik ist weder teuer noch schwierig zu justieren.

5. Probenherstellung

Die Suspension einer reaktiven Spezies in einer Matrix kann durch langsame Kondensation des gasförmigen Gemischs der Matrix und einer geeigneten photolabilen Vorstufe hergestellt werden. Durch Photolyse entweder nach dem Abscheiden oder während des Abscheidens entsteht das gewünschte Produkt in situ in der Matrix-Umgebung. Eine Photolyse im Vakuum-UV-Bereich muß fast immer während der Kondensation durchgeführt werden, da die Matrix so stark streut, daß die kürzeren Wellen nicht eindringen können. Natürlich erhöht die Photolyse während des Abscheidens die Wärmebelastung in dieser ohnehin kritischen Phase. Als zweiter Nachteil ergibt sich, daß man kein Matrix-Spektrum vor und während der Photolyse aufnehmen kann.

Wichtiger für die Chemie der Metallatome sind Kondensationen unter Beteiligung von Hochtemperatur-Atomquellen. *Li-nevsky* war einer der Pioniere auf diesem Gebiet; erwähnt sei insbesondere die Benutzung der Knudsen-Zelle in seiner klassischen Untersuchung von molekularen Lithiumfluorid in einer Matrix^[22]. Dabei ergab die gleichzeitige Kondensation von Argon (oder einem anderen inerten Gas) im Überschuß aus einer gesonderten Düse das Matrix-Material. Die Temperatur der Knudsen-Zelle wurde variiert, um über das Matrix/LiF-(M/R-)Verhältnis Monomere und Dimere unterscheiden zu können.

Bei Verdampfungstemperaturen bis zu 500°K kann eine kleine Knudsen-Zelle von etwa 1 cm Durchmesser in den Sockel der Kühlzelle eingebaut werden. *Andrews* und *Pimentel*^[23] beschrieben eine einfache Konstruktion, die sie zur Verdampfung von Lithium bei der Matrix-Untersuchung seiner Reaktionen mit Stickstoffdioxid benutzten. Die aus rostfreiem Stahl hergestellte Knudsen-Zelle war mit Heizdrähten umwickelt und befand sich in einer mit Platin verspiegelten Quarzhülle. Ein verchromtes Kupferblech mit einer geeigneten Öffnung verringerte die Strahlung und verhinderte so die übermäßige Erwärmung des nur 4 cm entfernten kalten Fensters.

Für Temperaturen bis zu 2700°K geben *Weltner* et al.^[24] eine verhältnismäßig einfache Konstruktion an: Eine 2.54 cm lange Zelle mit 0.32 cm äußerem Durchmesser wird aus 0.025 cm dickem Wolframblech hergestellt und durch Widerstandsheizung betrieben. Die Probe entweicht dabei durch ein 0.127 cm großes Loch in der Wand. *Weltner* und *McLeod*^[25]

bauten ebenfalls eine widerstandsgeheizte Zelle zur Verdampfung von teuren oder seltenen Proben. Der Zylinder – 1.27 cm lang und 0.48 cm im Durchmesser – wurde aus 0.013–0.025 cm dickem Tantalblech hergestellt. Nach Einfüllen der Probe wurde der Zylinder mit Tantaldeckeln verschlossen und mit wassergekühlten Kupferelektroden bei 150 A und 6 V Wechselstrom geheizt. Damit waren Temperaturen bis 2700 °C zugänglich. Diese Zelle diente z. B. zum Verdampfen von Kohlenstoff (C₂, C₃, usw.) aus einer 50-mg-Probe ¹³C-angereicherten Graphits. Diese Konstruktion bietet große Möglichkeiten zum Verdampfen von teuren, mit Isotopen angereicherten Metallproben oder von seltenen und ultrareinen Metallen.

Auch die Induktionsheizung kann Vorteile bieten, wie wiederum *Weltner*^[26] gezeigt hat. Zum Verdampfen von Kohlenstoff bei 2300–2600 °K wurde eine kleine Graphitprobe (1.60 × 1.27 cm) in der Mitte einer Induktionsspule von 0.48 cm Durchmesser auf Wolframdrähten befestigt.

Für einige Anwendungen benötigt man die sehr viel komplizierteren Doppelöfen. Metalle verdampfen oft als Gemische von monomeren, dimeren und polymeren Spezies. Das Verhältnis dieser Bestandteile kann durch Variation der Ofentemperatur geändert werden, was eine beträchtliche Hilfe bei der Spektreninterpretation darstellt. Leider muß meistens bei Matrix-Untersuchungen die Geschwindigkeit der Kondensation durch die Ofentemperatur gesteuert werden. Für diese Experimente ist eine Vorrichtung aus zwei Öfen mit getrennter Temperaturregelung notwendig. Die Kondensationsgeschwindigkeit wird durch die Temperatur des ersten Ofens bestimmt. Das Gas entweicht in den zweiten Ofen, dessen höhere und variable Temperatur den Assoziationsgrad vor dem Einlagern in die Matrix bestimmt. Ein neueres Exemplar von *Frey et al.*^[27] erreicht Temperaturen bis 800 °K.

Eine einfachere, aber ebenfalls wirksame Verdampfungs-methode für Metallatome besteht in der Verwendung eines Heizdrahtes aus dem gewünschten Metall anstelle der Knudsen-Zelle. Die Brauchbarkeit dieser Methode konnten *Kündig et al.*^[28a] beweisen. Typische Größen sind 4.43 × 0.95 × 0.02 cm für den Draht, durch den 80–150 A bei 1–1.5 V fließen. Natürlich braucht man eine passende Abschirmung, um übermäßige Erhitzung zu vermeiden, aber hohe Verdampfungstemperaturen werden so viel einfacher als mit einer Knudsen-Zelle erreicht.

Leider fehlen dem Heizdraht zwei nützliche Eigenschaften der Knudsen-Zelle: Bei einer Knudsen-Zelle kann die Menge des abgeschiedenen Metalls pro Zeiteinheit wenigstens grob berechnet werden, wenn man für das Zellinnere den Gleichgewichts-Dampfdruck ansetzt. Diese Annahme läßt zusammen mit der Kondensationsgeschwindigkeit des Argons eine Abschätzung der Konzentration des verdampften Stoffes in der Matrix zu. Außerdem erlaubt die Annahme eines Gleichgewichts, das Monomer/Dimer-Verhältnis durch Temperaturvariation zu verändern.

Zwei Methoden zur direkten Bestimmung der Kondensationsgeschwindigkeit können erwähnt werden. *Andrews* und *Pimentel* eichten ihre Knudsen-Zelle (Verdampfungsgeschwindigkeit gegen Temperatur) durch chemische Analyse des auf dem kalten Fenster nach festgelegten Intervallen abgeschiedenen Metalls^[23]. *Ozin et al.* haben ein elegantes Verfahren angewendet, das normalerweise zur Überwachung von Verdampfungsgeschwindigkeiten bei der Herstellung dünner Filme dient^[28b]. Ein Quarzkristall, der einen Hochfrequenz-Oszillator ab-

stimmt, wird in die Nähe des Heizdrahtes gebracht, und zwar in einer zur Kondensationsfläche äquivalenten geometrischen Anordnung. Wenn nun das verdampfte Metall die Oberfläche des Quarzkristalls überzieht, ändert der mechanische Überzug die Schwingungsfrequenz. Die Erfassungsgrenze liegt bei 10⁻⁸ g. Durch kontinuierliche Überwachung mit einem Frequenzzähler kann man nun (nach einmaliger Kalibrierung) die Kondensationsgeschwindigkeit während des jeweiligen Experiments messen. Dieser Wert gibt natürlich keinerlei Aufschlüsse über das Monomer/Polymer-Verhältnis, das stärker durch kaum verstandene kinetische Effekte als durch Gleichgewichte bestimmt wird.

Diese Unsicherheit über die Metallspezies (Monomere, Dimer, Trimere usw.), die auf die Matrix treffen, verstärkt sich sogar noch beim Verdampfen durch Beschuß mit Elektronenstrahlen. Dieses Verfahren hat den Vorteil, daß leicht sehr hohe Temperaturen erreicht werden können, was die Verdampfung auch der schwer schmelzbaren Metalle ermöglicht. *Shirk* und *Bass* haben gezeigt, daß Metallatome durch Kationenbeschuß (z. B. Ar⁺, Kr⁺, Xe⁺), „verdampft“ werden können; die Kationen werden beim Durchleiten des Gases durch eine Glimmentladung erzeugt^[29]. Diese Technik wird als „sputtern“ bezeichnet, und dies aus gutem Grund: Elektronen- und Ionenbeschuß spalten sowohl größere Aggregate als auch einzelne Atome ab.

6. Wirkungsgrad der Isolierung: Matrix/Probe-(M/R)-Verhältnis und Kondensationsgeschwindigkeit

Die letzten experimentellen Parameter, die erwähnt werden müssen, betreffen den Wirkungsgrad der Isolierung einer reaktiven Spezies. Wenn während der Probenherstellung Diffusion auftritt, kann der Experimentator natürlich nicht sicher sein, daß er die Reaktionen einzelner Metallatome untersucht. Daher ist die Matrix-Technik bei Diffusion kompromittiert.

Die vom Experimentator wählbaren Parameter sind die „Fenster“-Temperatur (T_F), das Matrixmaterial, das Konzentrationsverhältnis (M/R) und die Abscheidungs-geschwindigkeit. Diese Variablen können anhand einer Arbeit von *Andrews* und *Pimentel* über die Isolierung von Lithiumatomen in Edelgas-Matrices besprochen werden^[30]. Lithiumatome sind zweifelsohne nach H-Atomen am schwierigsten zu isolieren. Da die Autoren^[30] sowohl monomeres Li als auch dimeres Li₂ gemessen hatten, sind quantitative Aussagen über den Wirkungsgrad der Isolierung möglich. Dieses Beispiel demonstriert den Einfluß der angegebenen Parameter und kann als „ungünstigster Fall“ (außer H) angesehen werden.

Die Fenstertemperatur muß – wie in Abschnitt 4 erwähnt – um einiges tiefer als der halbe Schmelzpunkt der Matrix liegen; anderenfalls ist die Isolierung unmöglich. Für zwei- und dreiatomige Moleküle in Stickstoff- und Argon-Matrices sind 15–20 °K (0.2–0.3 der Schmelztemperatur) angebracht, für Atome benötigt man noch tiefere Temperaturen. Dieser Effekt ist für Lithium aus den ersten vier Zeilen von Tabelle 2 zu entnehmen.

Die Daten von *Andrews* und *Pimentel* zeigen eine mehr als zehnfache Verbesserung des Wirkungsgrads der Isolierung in Argon-Matrices unter recht schlechten Bedingungen und eine zweifache Verbesserung für Krypton-Matrices, wenn T_F von 15 auf 4 °K gesenkt wird. Offensichtlich gelingt die Isolierung bei tieferen Temperaturen besser, aber andere experimen-

Tabelle 2. Einfluß experimenteller Parameter auf den Wirkungsgrad der Isolierung von Lithiumatomen [a] (Daten aus [30]). T_F = Fenstertemperatur, M/R = Verhältnis Matrix/Probe.

Parameter	Matrix	M/R	T_F [°K]	[Li]/[Li ₂]
T_F	Ar	3 300:1	15	0.0006:1
	Ar	3 300:1	4	0.0096:1
	Kr	3 300:1	15	0.0069:1
	Kr	3 300:1	4	0.019:1
Matrix-material	Kr [b]	18 000:1	4	0.037:1
	Xe [b]	18 000:1	4	0.30:1
M/R	Ar	3 300:1	4	0.0096:1
	Ar	18 000:1	4	0.035:1
	Kr	3 300:1	4	0.019:1
	Kr	18 000:1	4	0.037:1
	Xe	18 000:1	4	0.30:1
	Xe	170 000:1	4	[c]

[a] Kondensationsgeschwindigkeit 4.5 mmol/h, wenn nicht anders angegeben.

[b] Kondensationsgeschwindigkeit 1–1.6 mmol/h.

[c] Kein Li₂ nachgewiesen.

teile Schwierigkeiten verhindern, daß dieser Vorteil voll ausgenutzt werden kann. Flüssiges Helium ist teuer, flüssiger Wasserstoff kann nicht bequem unterhalb seines Tripelpunktes (15°K) angewendet werden, und schließlich erreichen Kryostaten mit geschlossenem Kreislauf normalerweise keine Temperaturen unterhalb 10–15°K. Darüber hinaus wird das Streuvermögen der Matrix zum Problem: es nimmt immer stärker zu, wenn die Abscheidungs-temperatur unter die „Diffusionstemperatur“ (etwa die Hälfte des Schmelzpunktes der Matrix (T_M)) sinkt. Als guter Kompromiß zwischen wirksamer Isolierung und geringer Streuung hat sich eine Fenstertemperatur von 0.2 bis 0.3 T_M herausgestellt.

Aus der obigen Diskussion folgt, daß die Isolierung bei konstanter Abscheidungs-temperatur besser gelingt, wenn man eine Matrix mit höherem Schmelzpunkt auswählt. Tabelle 2 zeigt das Ausmaß dieser Verbesserung anhand der Isolierung von Lithium in Krypton und Xenon unter sonst gleichen experimentellen Bedingungen. Trotzdem können diese beträchtlichen Verbesserungen durch den reifartigen Charakter der Matrix verloren gehen, da die Streuung mit T_M stark zunimmt. Die Konzentration, oder das Verhältnis M/R, ist der dritte Parameter, über den der Experimentator verfügen kann. Tabelle 2 zeigt den Einfluß dieser Größe für Matrices aus den Edelgasen Argon, Krypton und Xenon. Natürlich reichen kleinere M/R-Werte aus, um zweiatomige oder größere Moleküle wirksam zu isolieren, da diese weniger leicht diffundieren. Im allgemeinen muß M/R über 100:1 liegen. Für Stickstoff- oder Argon-Matrices bei 15°K reicht für dreiatomige Moleküle ein M/R-Wert von 500:1 aus, um die Isolierung sicher zu gewährleisten. Wenn natürlich die Reaktion zweier Moleküle in der Matrix gewünscht wird, können die Konzentrationen auch höher sein. Beispielsweise muß M/R für die Reaktion zwischen einem Metallatom und einem Molekül klein genug sein, um Begegnungen der Reaktionspartner wahrscheinlich zu machen, aber groß genug, um Folgereaktionen auszuschließen. Pimentel et al.^[31–33] wählen in der Regel für den im Überschuß vorliegenden Reaktionspartner M/R \approx 300:1. Bei einigen Anwendungen könnte auch die Eigenschaft der Metallatome ausgenutzt werden, schneller als ihre Reaktionspartner zu diffundieren.

Schließlich ist die Kondensationsgeschwindigkeit für das Gelingen der Isolierung außerordentlich wichtig. Edelgas- und

Stickstoff-Matrices zeigen eine sehr schlechte Wärmeleitfähigkeit und erwärmen sich infolgedessen während der Abscheidung. Natürlich hat das Matrix-Gas bei Raumtemperatur einen beachtlichen Wärmeinhalt; bei der Kondensation wird außerdem die Sublimationswärme frei. Wenn nun die Schichtdicke der Matrix anwächst, kann das Freiwerden dieser Wärme an der Oberfläche zu einem beträchtlichen Temperaturgradienten in der Probe führen. Wenn dieser zu groß wird, setzt Diffusion ein, was die isolierende Aufgabe der Matrix unterläuft. Bei gegebenem M/R und konstanter Kondensationsgeschwindigkeit nimmt der Wirkungsgrad der Matrix-Isolierung mit zunehmender Dicke der Probe ab. Diesen Effekt konnten Leroi et al.^[34] bei ihrer Untersuchung des IR-Spektrums von CO in Argon quantitativ erfassen.

Den offensichtlichen Ausweg aus dieser Schwierigkeit bietet die Beschränkung der Wärmeabgabe, wozu die Kondensationsgeschwindigkeit bis an die Grenze des experimentell Sinnvollen herabgesetzt wird. Um eine optimale Isolierung zu erreichen, arbeiten Kenner der Matrix-Technik mit sehr geringen Kondensationsgeschwindigkeiten. So wird im Laboratorium in Berkeley eine Matrix während 10 bis 48 h bei einer Geschwindigkeit von 2–3 mmol/h hergestellt.

Anscheinend im Gegensatz zu diesen Erkenntnissen stehen neuere Experimente mit „gepulster“ Abscheidung. Diese Abscheidungsmethode wurde von Rochkind^[35] im Hinblick auf quantitative analytische Untersuchungen initiiert, bei denen es nicht auf eine gute Isolierung ankam. Dann fanden Perutz und Turner^[36], daß unter geeigneten Bedingungen mit gepulster Abscheidung eine wirksame Isolierung erreicht werden kann, was die Hoffnung auf wesentlich kürzere Kondensationszeiten erweckt. Bei uns in Berkeley hat Louis Allamandola^[37] diese Methode systematisch untersucht und tatsächlich einige Vorteile gefunden. Eine CH₃OH-Probe in N₂ (M/R = 100:1) wurde mit einer Geschwindigkeit von 3 mol/h kondensiert, einmal kontinuierlich und einmal mit derselben Durchschnittsgeschwindigkeit, aber in Pulsen von 30 ms Dauer bei zwei Pulsen/min. Der Wirkungsgrad war dabei etwas niedriger; es wurden etwa 25 % weniger Monomere erhalten. Dagegen ergab sich ein klareres Spektrum, so daß die Absorptionsbanden der gepulsten Probe einfacher zu interpretieren waren. Rochkind^[35] beobachtete als erster diese Bandenverschärfung, und wir führen dies wie er auf ein lokales Tempern der Matrix zurück. Nach unseren Erfahrungen erscheint die gepulste Abscheidung vorteilhaft; die sorgfältige Abstimmung von Pulsdauer und Frequenz könnte die Zeit für die Kondensation herabsetzen, aber nicht stärker als um einen Faktor von zwei oder drei.

7. Reaktionen von Metallatomen in der Matrix-Technik

Die Untersuchung der Reaktionen von Metallatomen durch Spektroskopie matrix-isolierter Spezies basiert auf der Untersuchung der Metallatome selbst. Diese Studien schließen natürlich die Elektronenspektroskopie ein; die Arbeiten gehen auf die Untersuchungen von McCarthy und Robinson (Hg, Na in Ar, Kr, Xe^[38]), Schnepf (Mg, Mn in Ar, Kr, Xe^[39]), Roncin und Damany (Hg in Ar^[40]) sowie Brewer, Meyer et al. (Hg in Ar, Kr, Xe^[41], Na, K in Ar, Kr, Xe^[42]) zurück. Heute kennt man für fast die Hälfte der Elemente die Atom-spektren in inerten Matrices, die Meyer^[6] zusammengestellt

hat. Als Beispiel für neuere Arbeiten sei die Aufnahme des Spektrums von Tantalatomen in Argon von *Graham und Weltner*^[43] erwähnt. Die Verdampfung und erfolgreiche Isolierung dieses sehr schwer schmelzbaren Elements in Matrices läßt vermuten, daß jetzt jedes Element dieser Art Untersuchung zugänglich ist. Darüber hinaus ist die elegante spektroskopische Untersuchung zu erwähnen: Mehr als 40 scharfe Absorptionen zwischen 2200 und 5100 Å wurden aufgelöst, und mit wenigen Ausnahmen konnten diese zu den entsprechenden Gasphasen-Daten in Beziehung gesetzt werden, was zugleich die Interpretation der letzteren erleichtert.

In dieser Übersicht soll vor allem auf Matrix-Untersuchungen von Reaktionen zwischen Metallatomen und Molekülen eingegangen werden. Zahlreiche Arbeitsgruppen haben nun mit solchen Arbeiten begonnen, vorwiegend unter Anwendung der IR- und/oder Raman-, aber auch der ESR-Spektroskopie. Diese neueren Arbeiten sollen nun kurz zusammengefaßt werden.

7.1. Reaktionen von Metallatomen mit anorganischen Verbindungen

Andrews und Pimentel^[23] haben vielleicht als erste versucht, die Matrix-Technik gezielt zum Studium der Reaktion eines Metallatoms mit einem Molekül zu verwenden. Sie wollten die Struktur und die Bindungsverhältnisse des damals unbekannten dreiatomigen Moleküls LiNO mit denjenigen von HNO und FNO vergleichen. Die IR-Spektren demonstrieren die Beweiskraft der Isotopensubstitution bei der Matrix-Spektroskopie; die Absorptionsfrequenzen von sechs Molekültypen mit den Isotopen ⁶Li und ⁷Li, ¹⁴N und ¹⁵N sowie ¹⁷O und ¹⁸O lieferten genug Informationen, um zu zeigen, daß das Lithiumatom nicht an das Stickstoffatom wie im gewinkelten dreiatomigen HNO gebunden sein kann.

Diese erste Arbeit wurde von *Andrews et al.* erfolgreich und umfassend ausgebaut, wie z. B. die detaillierten Untersuchungen der Reaktion von Lithium (und der anderen Alkalimetalle) mit O₂ zeigen^[44, 18, 45]. Wiederum wurden alle Möglichkeiten genutzt, die die Isotopensubstitution für die Interpretation der IR- und Raman-Spektren bietet. Die Autoren bewiesen, daß LiO₂ ein gleichschenkliges Dreieck bildet, was sich nach *Andrews* durch eine ionische Bindung zwischen Li⁺ und O₂⁻ verstehen läßt.

In Tabelle 3 sind neuere Untersuchungen dieser Art einschließlich der Reaktionen von Alkalimetallen mit F₂O, N₂O und O₃ zusammengestellt.

Burdett und Turner^[54] kondensierten Nickelatome und Stickstoff zusammen in Argon-Matrices. Einige Spektralbanden wurden NiN₂- und Ni(N₂)₂-Komplexen zugeordnet. Diese Arbeit – obwohl später wiederholt und neu interpretiert^[55] – gab vielleicht den Anstoß zu einer bedeutenden Untersuchungsreihe von *Ozin et al.* Wie Tabelle 3 zeigt, wurden in *Ozins* Gruppe nun Übergangsmetallkomplexe mit N₂, CO und O₂ studiert. In neueren Arbeiten erweitern sowohl *Turner*^[54] als auch *Ozin*^[57–61] die Untersuchungen auf andere Übergangsmetalle und auf gemischte Komplexe dieser Moleküle. Wieder wird die Isotopensubstitution zur Ermittlung der Molekülgeometrien („end-on“ oder „side-on“) herangezogen.

Offensichtlich ist vieles über die Anfangsschritte bei den Reaktionen von Metallatomen und über die Bindungsverhältnisse

Tabelle 3. Einige Matrix-Studien der Reaktionen von Metallatomen mit anorganischen Verbindungen. IR- bzw. R = Untersuchung durch IR- bzw. Raman-Spektroskopie.

Metallatom	reagiert mit	Produkt	Methode	Lit.
Li	NO	LiON	IR	[23]
Li	O ₂	LiO ₂	IR/R	[18, 44, 45]; vgl. [46]
K, Rb	O ₂	KO ₂ , RbO ₂	IR	[47]
Na, K	O ₂	NaO ₂ , KO ₂	R	[48]
Cs	O ₂	CsO ₂ , CsO ₄	IR	[49, 50]
Li	F ₂ O	LiOF, OF	IR/R	[51, 19]
M = Li bis Cs	N ₂ O	MO, M ₂ O	IR	[52]
M = Li bis Cs	O ₃	MO ₃	IR/R	[53]
Ni	N ₂	Ni(N ₂), Ni(N ₂) ₂	IR	[54–56]
Pd	N ₂	Pd(N ₂) ₃	IR/R	[57]
Pt, Pd	CO	M(CO) _n n = 1, 2, 3, 4	IR/R	[58–60]
Ni	O ₂	Ni(O ₂), Ni(O ₂) ₂	IR	[61]

in den intermediären Verbindungen noch unbekannt. Tatsächlich enthalten diese Pionierarbeiten (Tabelle 3) zahllose Informationen, die noch nicht völlig ausgewertet sind. So zeigt z. B. die Tatsache, daß Alkalimetallatome unter den Bedingungen der Matrix-Kondensation mit O₂, N₂O oder F₂O reagieren, daß diese Reaktionen keine großen Aktivierungsenergien haben können. Während die Reaktionstemperatur schlecht definiert werden kann, beträgt die Zeit für die Abkühlung von Raumtemperatur auf unter 20°K sicher nur einen Bruchteil einer Sekunde. Grob geschätzt würde eine Aktivierungsenergie von 2 oder 3 kcal/mol zur Verhinderung der Reaktion ausreichen. Solche Fragen sind von *Pimentel*^[62] angeschnitten worden, aber es bleibt noch vieles zu bedenken.

Wenden wir uns nun den Bindungsverhältnissen zu! Die Reaktionen der Alkalimetalle mit Sauerstoff lassen aufschlußreiche Entwicklungen auf dem Gebiet der Zwischenstufen erwarten. Die eindeutige Bestimmung einer symmetrischen, dreieckigen Geometrie und die Frequenzänderung der Sauerstoff-Sauerstoff-Streckschwingung von 1600 auf 1100 cm⁻¹ beweisen die Elektronenübertragung, die *Andrews et al.* zur Erklärung heranzogen^[45, 49]. Das Resultat für LiO₂ erklärt wahrscheinlich auch, warum *Andrews und Pimentel*^[23] Schwierigkeiten bei ihren Normalkoordinaten-Analysen hatten – bislang waren nur lineare oder stumpfwinklige MNO- und MON-Strukturen untersucht. In LiON befindet sich das Lithiumatom zweifellos unterhalb der N–O-Bindungsachse und ist (unter beträchtlicher Ladungsübertragung) an beide Atome gebunden.

Diese Schlußfolgerungen stehen teilweise im Gegensatz zu den Ergebnissen von *Ozin et al.* an den einfachsten Übergangsmetallkomplexen mit Stickstoff oder Sauerstoff. In Tabelle 4 sind unter Zugrundelegung von *Ozins* Zuordnung die Frequenzen der O–O- und N–N-Streckschwingungen und die Verschiebungen relativ zu denen der unkomplexierten Moleküle angegeben.

Wenn man annimmt, daß eine Elektronenladung in ein anti-bindendes Orbital dieser zweiatomigen Moleküle übergeht und die Bindungsordnung sich dadurch um 1/2 erniedrigt, lassen sich ungefähre Bindungsordnungen angeben^[63]. Sowohl die Geometrien („side-on“) als auch die Bindungsordnungen der Übergangsmetall-„Komplexe“ mit O₂ ähneln denen der

Alkalimetallverbindungen mit O₂. Dagegen haben die Stickstoffkomplexe der Übergangsmetalle die „end-on“-Geometrie. Sie sind wesentlich schwächer gebunden und weisen offensichtlich eine viel geringere Ladungsübertragung auf. Es ist beachtenswert, daß die Ladungsübertragung in den Metall-Sauerstoff-Molekülen nicht – wie vielleicht erwartet – mit der Ionisierungsenergie des Metalls antikorreliert, die von 90 kcal/mol für Cäsium bis zu 207 kcal/mol für Platin variiert.

Unabhängig von der Aussagekraft der Spektren haben *Andrews* et al. ohne Frage gezeigt, daß neue und unter normalen Bedingungen instabile Spezies entstehen, wenn Alkalimetalle und halogensubstituiertes Methan gemeinsam in einer Matrix kondensiert werden. Die Arbeiten von *Andrews* geben ein beredtes Zeugnis, daß der Matrix-Technik bei den Reaktionen von Metallatomen mit organischen Molekülen eine fruchtbare Zukunft bevorsteht.

Tabelle 4. Frequenzen, Bindungsordnungen und Ladungsübertragung in Metallkomplexen mit O₂ und N₂. Matrixmaterial: Ar.

Komplex [a]	Frequenz ν_c [cm ⁻¹]	Verschiebung $\nu_0 - \nu_c$ [b]	Bindungs-Ordnung	Ladungs-übertragung	Geometrie	Lit.
CsO ₂	1114	435	1.52	0.96	„side-on“	[49]
LiO ₂	1097	452	1.51	0.99	„side-on“	[45]
PdO ₂	1024	525	1.44	1.12	„side-on“	
NiO ₂	966.6	583	1.40	1.21	„side-on“	
PtO ₂	926.6	622	1.36	1.27	„side-on“	
PdN ₂	2212	118	2.88	0.24	„end-on“	
PtN ₂	2170	160	2.84	0.32	„end-on“	
NiN ₂	2088	242	2.76	0.48	„end-on“	

[a] Wenn nicht anders angegeben, sind die Frequenzen Kapitel 9 von [7] entnommen.

[b] ν_0 ist die Frequenz der reinen Verbindungen in der Matrix: 2330 cm⁻¹ für N₂ [54] und 1549 cm⁻¹ für O₂ [64].

7.2. Reaktionen von Metallatomen mit organischen Verbindungen

Wieder waren wohl *Andrews* und *Pimentel* die ersten, die eine Reaktion von Metallatomen mit einem organischen Molekül in einer Matrix versuchten^[65]; sie wollten das Methylradikal (CH₃) durch Cokondensation von Lithium und Methyljodid gewinnen. Tatsächlich fand die gewünschte Abspaltungsreaktion auch statt, und es entstanden CH₃ und LiJ im gleichen Matrix-Käfig. Eine Absorption von 730 cm⁻¹ wurde eindeutig der CH₃-Gruppe zugeordnet.

Bei einer späteren Matrix-Photolyse von Methan erhielten *Milligan* und *Jacox*^[66] ein anderes Spektrum, das gleichermaßen dem Methylradikal zuzuschreiben war; die Absorptionsbande lag hier bei 611 cm⁻¹. *Tan* und *Pimentel*^[67] konnten diesen Widerspruch aufklären und zeigen, daß die Absorption bei 730 cm⁻¹ einer Methylgruppe zuzuschreiben ist, die von LiJ stark gestört oder wahrscheinlich sogar an das nächste Lithiumjodid-Molekül gebunden ist. Dieser Schluß wurde durch die Spektren der Reaktionsprodukte von Natrium- und Kaliumatomen mit Jod- oder Brommethan gestützt. Sieht man den CH₃MX-Komplex als Molekül an, so ergeben sich einige Beziehungen zu Grignard-Reagentien, obwohl sich das Alkalimetallatom nicht in gewohnten Bindungsverhältnissen befindet.

Und wieder hat *Andrews* diese Fäden weitergesponnen. Um die Schwingungsfrequenzen von halogensubstituierten Methylradikalen zu ermitteln, haben *Andrews* et al. Lithiumatome mit CCl₄^[68], CBr₄^[69], CHX₃ (X=Cl, Br)^[70], CHBrF₂^[71], CH₂X¹X² (X¹=Cl, Br; X²=F, Cl, Br, J)^[72] und CH₂J₂^[73] umgesetzt. Die Autoren folgern aus den Spektren, daß im wesentlichen ungestörte halogensubstituierte Methylradikale vorliegen; dies steht im Gegensatz zu den Befunden an CH₃, das durch Matrix-Reaktion zwischen Alkalimetallatomen und Methylhalogenid entsteht.

8. Ausblick

Der zunehmende Gebrauch von Metallatomen für Synthesen neuer Organometall-Verbindungen zeigt, daß die Bedeutung der Isolierung in Matrices ansteigen wird. Matrix-Untersuchungen sind zwar ziemlich mühsam, doch können sie über Bindungsverhältnisse, Molekülgeometrie und Reaktionswege äußerst nützliche Informationen ergeben. Ohne Zweifel wird die Synthese mit Metallatomen von sorgfältigen Matrix-Untersuchungen anhand von Modellreaktionen stark profitieren. Glücklicherweise sind diese Ergebnisse mit Sicherheit zu erwarten, wie die Produktivität von *L. Andrews* (University of Virginia), *G. A. Ozin* (Toronto University), *J. J. Turner* (University of Newcastle upon Tyne) und vielen anderen beweist.

Eingegangen am 30. Juli 1974 [A 45]

Übersetzt von Dr. Klaus Wittel, Frankfurt a. M.

- [1] E. Whittle, D. A. Dows u. G. C. Pimentel, J. Chem. Phys. 22, 1943 (1954).
- [2] I. Norman u. G. Porter, Nature 174, 508 (1954).
- [3] E. D. Becker u. G. C. Pimentel, J. Chem. Phys. 25, 224 (1956).
- [4] G. C. Pimentel, Spectrochim. Acta 12, 94 (1958); Pure Appl. Chem. 4, 61 (1962).
- [5] A. M. Bass u. H. P. Broida: Formation and Trapping of Free Radicals. Academic Press, New York 1960.
- [6] B. Meyer: Low Temperature Spectroscopy. Elsevier, New York 1971.
- [7] H. Hallam: Vibrational Spectroscopy of Trapped Species. Wiley, New York 1972.
- [8] D. E. Milligan u. M. E. Jacox: Spectra of Radicals. Physical Chemistry. Academic Press, New York 1970, Kap. 5.
- [9] J. S. Ogden u. J. J. Turner: Matrix Isolation. Chem. Brit. 7, 186 (1971).
- [10] L. Andrews: Infrared Spectra of Free Radicals and Chemical Intermediates in Inert Matrices. Annu. Rev. Phys. Chem. 22, 109 (1971).
- [11] A. J. Barnes: Applications of Matrix Isolation Infrared Spectroscopy. Rev. Anal. Chem. 1, 193 (1972).
- [12] J. S. Shirk u. H. H. Claassen, J. Chem. Phys. 54, 3237 (1971).
- [13] J. Nibler u. D. Coe, J. Chem. Phys. 55, 5133 (1971).
- [14] D. Boal, G. Briggs, H. Hüber, G. A. Ozin, E. A. Robinson u. A. VanderVoet, Nature 231, 173 (1971); G. A. Ozin u. A. VanderVoet, J. Mol. Struct. 10, 173 (1971).

- [15] H. Hüber, G. A. Ozin u. A. VanderVoet, *Nature* 232, 166 (1971).
- [16] D. H. Boul u. G. A. Ozin, *J. Chem. Phys.* 55, 3598 (1971).
- [17] G. A. Ozin u. A. VanderVoet, *J. Chem. Phys.* 56, 4768 (1972).
- [18] D. A. Hatzenbuehler u. L. Andrews, *J. Chem. Phys.* 56, 3398 (1972).
- [19] L. Andrews, *J. Chem. Phys.* 57, 51 (1972).
- [20] Siehe [5], dort Kap. 4; G. C. Pimentel: *Radical Formation and Trapping in the Solid Phase*.
- [21] I. Haller, Dissertation, University of California, Berkeley 1961.
- [22] M. J. Linevsky, *J. Chem. Phys.* 38, 658 (1963).
- [23] W. L. S. Andrews u. G. C. Pimentel, *J. Chem. Phys.* 44, 2361 (1966).
- [24] W. Weltner, Jr., D. McLeod, Jr. u. P. H. Kasai, *J. Chem. Phys.* 46, 3172 (1967).
- [25] W. Weltner, Jr. u. D. McLeod, *J. Chem. Phys.* 40, 1305 (1964).
- [26] W. Weltner, Jr., P. N. Walsh u. C. L. Angell, *J. Chem. Phys.* 40, 1299 (1964).
- [27] R. A. Frey, R. D. Werder u. H. H. Gunthard, *J. Mol. Spectrosc.* 35, 260 (1970).
- [28a] P. Kündig, M. Moskovits u. G. A. Ozin, *J. Mol. Spectrosc.* 14, 137 (1972).
- [28b] M. Moskovits u. G. A. Ozin, *J. Appl. Spectrosc.* 26, 481 (1972).
- [29] J. S. Shirk u. A. M. Bass, *J. Chem. Phys.* 49, 5156 (1968).
- [30] L. Andrews u. G. C. Pimentel, *J. Chem. Phys.* 47, 2905 (1967).
- [31] W. L. S. Andrews u. G. C. Pimentel, *J. Chem. Phys.* 44, 2527 (1966).
- [32] L. Y. Tan u. G. C. Pimentel, *J. Chem. Phys.* 48, 5202 (1968).
- [33] B. S. Ault u. G. C. Pimentel, *J. Phys. Chem.* 77, 1649 (1973).
- [34] G. E. Leroi, G. E. Ewing u. G. C. Pimentel, *J. Chem. Phys.* 40, 2298 (1964).
- [35] M. M. Rochkind, *Anal. Chem.* 39, 567 (1967); 40, 762 (1968).
- [36] R. N. Perutz u. J. J. Turner, *J. C. S. Faraday II* 69, 452 (1973).
- [37] L. J. Allamandola, Ph. D. Dissertation, University of California, Berkeley 1974.
- [38] M. McCarty, Jr. u. G. W. Robinson, *J. Mol. Phys.* 2, 415 (1959).
- [39] O. Schnepf, *J. Phys. Chem. Solids* 17, 188 (1961).
- [40] J.-Y. Roncin u. N. Damany-Astoin, *C. R. Acad. Sci.* 253, 835 (1961).
- [41] L. Brewer, B. Meyer u. G. D. Brabson, *J. Chem. Phys.* 43, 3973 (1965).
- [42] B. Meyer, *J. Chem. Phys.* 43, 2986 (1965).
- [43] W. R. M. Graham u. W. Weltner, Jr., *J. Chem. Phys.* 56, 4400 (1972).
- [44] L. Andrews, *J. Chem. Phys.* 50, 4288 (1969).
- [45] L. Andrews u. R. R. Smardzewski, *J. Chem. Phys.* 58, 2258 (1973).
- [46] H. Huber u. G. A. Ozin, *J. Mol. Spectrosc.* 41, 595 (1972).
- [47] L. Andrews, *J. Chem. Phys.* 54, 4935 (1971).
- [48] R. R. Smardzewski u. L. Andrews, *J. Chem. Phys.* 57, 1327 (1972).
- [49] L. Andrews, J.-T. Hwang u. C. Trindle, *J. Phys. Chem.* 77, 1065 (1973).
- [50] M. E. Jacox u. D. E. Milligan, *Chem. Phys. Lett.* 14, 518 (1972).
- [51] L. Andrews u. J. I. Raymond, *J. Chem. Phys.* 55, 3078 (1971).
- [52] R. C. Spiker, Jr. u. L. Andrews, *J. Chem. Phys.* 58, 702, 713 (1973).
- [53] R. C. Spiker, Jr. u. L. Andrews, *J. Chem. Phys.* 59, 1851, 1863 (1973).
- [54] J. K. Burdett u. J. J. Turner, *J. Chem. Soc. D* 1971, 885.
- [55] H. Huber, E. P. Kündig, M. Moskovits u. G. A. Ozin, *J. Amer. Chem. Soc.* 95, 332 (1973).
- [56] M. Moskovits u. G. A. Ozin, *J. Chem. Phys.* 58, 1251 (1973).
- [57] G. A. Ozin, M. Moskovits, P. Kündig u. H. Huber, *Can. J. Chem.* 50, 2385 (1972).
- [58] H. Huber, E. P. Kündig, M. Moskovits u. G. A. Ozin, *Nature* 235, 98 (1972).
- [59] P. Kündig, M. Moskovits u. G. A. Ozin, *J. Mol. Struct.* 14, 137 (1972).
- [60] E. P. Kündig, M. Moskovits u. G. A. Ozin, *Can. J. Chem.* 50, 3587 (1972).
- [61] H. Huber u. G. A. Ozin, *Can. J. Chem.* 50, 3746 (1972).
- [62] G. C. Pimentel, *J. Amer. Chem. Soc.* 80, 62 (1958).
- [63] G. C. Pimentel u. R. D. Spratley: *Understanding Chemistry*. Holden-Day, San Francisco 1971, Kap. 15.
- [64] B. R. Cairns u. G. C. Pimentel, *J. Chem. Phys.* 43, 3432 (1965).
- [65] W. L. S. Andrews u. G. C. Pimentel, *J. Chem. Phys.* 44, 2527 (1966); 47, 3637 (1967).
- [66] D. E. Milligan u. M. E. Jacox, *J. Chem. Phys.* 47, 5146 (1967).
- [67] L. Y. Tan u. G. C. Pimentel, *J. Chem. Phys.* 48, 5202 (1968).
- [68] L. Andrews, *J. Chem. Phys.* 48, 979 (1968).
- [69] L. Andrews u. T. G. Carver, *J. Chem. Phys.* 49, 896 (1968).
- [70] T. G. Carver u. L. Andrews, *J. Chem. Phys.* 50, 4223, 4235 (1969).
- [71] T. G. Carver u. L. Andrews, *J. Chem. Phys.* 50, 5100 (1969).
- [72] L. Andrews u. D. W. Smith, *J. Chem. Phys.* 53, 2956 (1970); 55, 5295 (1971).
- [73] D. W. Smith u. L. Andrews, *J. Chem. Phys.* 58, 5222 (1973).

Reaktionen zwischen Metallatomen und Gasen während der Herstellung dünner Schichten im Hochvakuum^[**]

Von Max Auwärter^[*]

1. Einleitung

Die Herstellung dünner Schichten durch chemische Reaktion eines Elements mit einem anderen oder mit mehreren Reaktionspartnern gelingt auf mannigfache Art. Bei der Oxidation von z. B. Aluminium an der Luft entsteht bei Raumtemperatur in 20 min eine 20 Å starke Al₂O₃-Schicht, die zur Passivierung des Metalls ausreicht. Wesentlich rascher und zur Erzeugung dickerer Schichten besser geeignet ist die anodische Oxidation, bei der zum Beispiel auf Aluminium in einem Elektrolyten

mit einer Geschwindigkeit von 11 Å/s eine einige tausend Å starke Al₂O₃-Schicht hergestellt werden kann. Sie wächst also ca. tausendmal schneller als bei der natürlichen Oxidation. Die technische Bedeutung dieses Prozesses ist groß.

Die Herstellung dünner Schichten aus der Gasphase ist ein Formgebungsverfahren, das in der technischen Chemie bisher wenig Beachtung gefunden hat. In der neuesten Auflage von Ullmanns Encyklopädie der technischen Chemie^[1a] werden als einzige Beschichtungsverfahren aus der Gasphase das Flammgespritzen und das Wirbelsintern erwähnt. In beiden Fällen liegt der aufzubringende Stoff fein- bis grob-dispers vor, überwiegend als Aerosol.

Die chemische Abscheidungsreaktion aus der Gasphase („chemical vapor deposition“) ist zwar eine alte Methode zur Herstellung dünner Schichten, doch hat sie in den letzten Jahren

[*] Prof. Dr. M. Auwärter
Balzers Aktiengesellschaft für Hochvakuumtechnik und Dünne Schichten
FL-9496 Balzers (Liechtenstein)

[**] Nach einem Vortrag beim Symposium „Metall-Atome in der chemischen Synthese“ der Merck'schen Gesellschaft für Kunst und Wissenschaft e. V. in Darmstadt (12.–15. Mai 1974).