

# Ligandenfreie Metallcluster

Von Geoffrey A. Ozin\* und Steven A. Mitchell

Beträchtliche Fortschritte bei der Herstellung sowie spektroskopischen Charakterisierung von ligandenfreien („nackten“) Metallclustern, die in einer Tieftemperatur-Edelgasmatrix immobilisiert sind, haben in jüngster Zeit dazu geführt, daß man die dynamischen und elektronischen Eigenschaften, aber auch die geometrischen und chemischen Bindungsparameter einer großen Gruppe von Uni- und Bimetallclustern als Funktion der Aggregationszahl und des Metalltyps verstehen kann. Das gesammelte Wissen über molekulare Metallaggregate ohne Liganden in verschiedenartigen Umgebungen bietet eine Grundlage, um die Zuverlässigkeit quantenchemischer Rechnungen für Metallcluster prüfen zu können. Weiterhin lassen sich Gesichtspunkte der Chemisorption auf und der katalytischen Wirkung von Metallclustern zusammenfassen. Die Daten aus den Matrix-Experimenten sollten in Kombination mit den entsprechenden Daten aus Untersuchungen in der Gasphase und in Molekularstrahlen zum Verständnis der Metall-Träger-Wechselwirkungen beitragen. Daraus ist in nicht allzu ferner Zukunft die gezielte Herstellung einer neuen Generation von technischen Heterogenkatalysatoren zu erwarten.

## 1. Einführung in das Gebiet der „nackten“ neutralen Metallcluster

In einem kürzlich erschienenen Übersichtsartikel<sup>[1]</sup> über Aufbau und Vielfalt von Metallclustern erwies sich als bei weitem kleinste Gruppe bekannter Beispiele die der neutralen Metallcluster ohne Liganden. Im Gegensatz dazu behandelt die Theorie als Clustermodelle vornehmlich solche „ligandenfreien“ Metallaggregate, da sie in chemischer und physikalischer Hinsicht das realistischste Bindeglied zwischen dem einzelnen Metallatom und den Atomverbänden im metallischen Festkörper sind<sup>[2]</sup>. Es ist daher nicht überraschend, daß die theoretischen Studien an „nackten“ Metallclustern gegenwärtig die experimentellen Untersuchungen zahlenmäßig weit übertreffen. Das Interesse gilt den elektronischen, magnetischen und strukturellen Eigenschaften, aber auch dem chemischen Reaktionsverhalten. Das Mißverhältnis von Theorie und Experiment führt hauptsächlich von den technischen Schwierigkeiten bei der Herstellung ausreichender Mengen derartiger Metallcluster her. Diese Situation ändert sich jedoch schnell. Aufgabe unseres Berichtes ist es, den aktuellen Stand der experimentellen Arbeiten auf dem Gebiet der nackten Metallcluster zu schildern. Wir betrachten vor allem Arbeiten, die sich die Technik der Matrix-Isolierung zunutze machen; Ergebnisse von Experimenten in der Gasphase und die der Clustertheorie werden zum Vergleich herangezogen. Hierbei werden nur Schlüsselexperimente und grundlegende Prinzipien erläutert.

Im letzten Jahrzehnt haben die experimentellen Techniken zur Herstellung und spektroskopischen Untersuchung von nackten Metallclustern, deren Aggregationsgrad das Intervall zwischen Atom und Festkörper überspannt, mehr und mehr die Neugier von Wissenschaftlern verschiedener

Disziplinen geweckt. Die Molekularstrahl- und die Matrix-Verfahren erwiesen sich als erste Wahl für das Studium von ligandenfreien Metallclustern in der Gasphase bzw. in kondensierter Phase<sup>[3]</sup>. Im idealen, stoßfreien Milieu eines Molekularstrahls sind die Eigenschaften eines Metallclusters sicherlich von Cluster-Substrat-Wechselwirkungen unbeeinflußt. Mit spektroskopischen Methoden, die selektiv Informationen aus Molekularstrahlen liefern, können also die großenabhangigen Eigenschaften von Metallatomaggregaten in deren Gleichgewichtskonfiguration erforscht werden. Die Cokondensation von Metallatomen und/oder Metallclustern mit Edelgasen bei sehr tiefen Temperaturen, entweder aus Düsenströmung oder aus Strahlen, ist die andere wichtige Vorgehensweise zur Beobachtung der Anlagerungsphänomene beim Übergang von isolierten Metallatomen zu festkörperähnlichen Metallaggregaten in der schwach wechselwirkenden Umgebung eines Trägers. Somit können sowohl die Metalldispersion als auch das thermische und photochemische Verhalten atomarer oder clusterartiger Metallspezies spektroskopisch ermittelt werden. In solchen Fällen sind den Spektren nicht nur Eigenschaften der Cluster-„Gäste“, sondern auch Informationen über deren Wechselwirkung mit der „Wirt“-Matrix zu entnehmen<sup>[10]</sup>. Der Platzbedarf von bis zu zehn Metallatomen hat große praktische Bedeutung für die spektroskopischen, chemischen und katalytischen Eigenschaften von Metallclustern, die in ein Gerüst eingelagert sind, mit dem sie schwach oder stark wechselwirken können<sup>[4]</sup>. Aus diesem Grunde ist es wichtig, sehr kleine Metallcluster sowohl in der Gasphase als auch in verschiedenen Substraten zu untersuchen. Man hofft, auf diesem Wege eine Skala für die Wechselwirkungseffekte zwischen Gast (Metallspezies) und Wirt (Matrix, Träger) zu entwickeln und somit den Einfluß herauszufinden, den sie auf manche technologische Phänomene haben<sup>[5]</sup>.

In diesem Aufsatz werden wir uns auf einige der neuen experimentellen Fortschritte konzentrieren. Diese Experimente mit nackten Metallclustern sind als natürliche Weiterentwicklung der ursprünglichen Matrix-Isolierung zu betrachten, wie der folgende Abschnitt verdeutlicht.

[\*] Prof. Dr. G. A. Ozin

Lash Miller Chemical Laboratories, University of Toronto  
80 St. George Street, Toronto, Ontario M5S 1A1 (Kanada)

Dr. S. A. Mitchell

Chemistry Division, National Research Council  
Sussex Drive, Ottawa, Ontario K1A 0R6 (Kanada)

## 2. Der Einschluß in eine Tieftemperatur-Matrix

Die Matrix-Isolierung ist eine Technik, die bei tiefen Temperaturen entstehende Festkörper als Medium benutzt, um reaktive Spezies zu stabilisieren und sie so spektroskopisch untersuchen zu können. Das heute übliche Verfahren der Matrix-Isolierung, bei dem monoatomare Edelgase in einem Temperaturbereich von 4–20 K als Matrix verwendet werden, wurde richtungweisend von *Pimentel* et al.<sup>[6]</sup> in den frühen 50er Jahren eingeführt. In einem typischen Experiment werden Atome oder Moleküle gasförmiger Gäste zusammen mit einem großen Überschuß von inertem Matrixgas auf einer geeigneten Unterlage bei tiefen Temperaturen kondensiert. Teilchen, die unter Normalbedingungen instabil oder sehr reaktiv sind, werden dadurch so lange isoliert (eingefroren), daß ihre spektroskopische Untersuchung gelingt. In vielen Fällen ist die Wechselwirkung zwischen Gastspezies und Wirtmatrix hinreichend schwach, um zu erreichen, daß die Elektronen-, Schwingungs- oder ESR-Spektren nur unwesentlich von denen abweichen, die anhand eines einfachen Modells für ein nichtrotierendes, aber sonst ungestörtes Teilchen mit inneren Freiheitsgraden bei der Matrixtemperatur zu erwarten ist. Somit bewirkt die tiefe Temperatur der Matrix nicht nur eine Stabilisierung der Gastspezies, sondern auch eine Vereinfachung ihrer Spektren. Die Anwendungsbreite der Matrix-Isolierung ist lediglich durch die Forderung begrenzt, die zu untersuchende Spezies selbst oder eine photolysierbare Vorstufe müsse zuerst im Gaszustand erzeugt werden. Bevorzugte Anwendungsgebiete sind unter anderem Radikale, Molekülionen und Hochtemperatur-Spezies, die im Dampf über hitzebeständigen Materialien wie Metalloxiden, -carbiden, -nitriden, -halogeniden und den Metallen selbst gefunden werden. Die am häufigsten benutzten spektroskopischen Untersuchungsmethoden sind IR-, Raman-, UV/VIS-, Laser-induzierte Fluoreszenz- und ESR-Spektroskopie<sup>[7–11]</sup>.

Chemische Anwendungen der Matrix-Isolierung folgten den Pionierarbeiten von *Skell* et al.<sup>[12]</sup> und *Timms*<sup>[13]</sup>. Ein frühes Beispiel für Tieftemperatur-Cokondensation von Hochtemperatur-Spezies als Synthesetechnik gibt die Arbeit von *Skell* und *Wescott*<sup>[12]</sup> über die Reaktionen von Kohlenstoff-Spezies mit organischen Verbindungen auf einer mit flüssigem Stickstoff gekühlten Oberfläche. Das erste Beispiel der Anwendung von Matrix-Isolierung zur spektroskopischen in-situ-Charakterisierung von Reaktionsprodukten, die bei der Cokondensation gasförmiger Reagentien zusammen mit einem Edelgas als Verdünnungsmittel unterhalb 77 K entstehen, ist eine Studie von *Andrews* und *Pimentel*<sup>[14]</sup>, bei der die Reaktion von Li-Atomen mit NO zu LiON in einer Argonmatrix untersucht wurde. Die Weiterentwicklung der Matrix-Tieftemperaturchemie erstreckte sich auf die Anorganische, Metallorganische und Organische Chemie<sup>[15–18]</sup>. Ein besonders erfolgreiches Anwendungsgebiet sind die Umsetzungen verdampfter Elemente, vor allem die Reaktionen von Metallatomen<sup>[15–17]</sup>. Das Verhalten von Hauptgruppenelementen sowie von Übergangsmetallatomen gegenüber einer Vielfalt kleiner Moleküle in inertem Gasmatrixes wurde schon detailliert (Elektronenanregungs- und Schwingungszustände der Produkte) untersucht. Solche Untersuchungen ergeben nicht nur Informationen über die Reaktionsfähig-

keit und die allgemeinen chemischen Eigenschaften von Metalldämpfen sowie über die strukturellen und elektronischen Eigenschaften von häufig neuen und interessanten Metallverbindungen, sie sind oft von wesentlicher Bedeutung für Probleme der chemischen Synthese und der Heterogen- und Heterogenkatalyse<sup>[15, 19]</sup>.

Ein wichtiger Aspekt bei Experimenten mit Matrix-Isolierung ist, bis zu welchem Grad die Gastspezies in der Wirtmatrix isoliert werden können, ohne sich in Wechselwirkung mit anderen Gasteilchen der gleichen Sorte zu befinden. Bei vielen Anwendungen ist es erwünscht, daß die Teilchen-Teilchen-Wechselwirkung minimal wird; da aber die interessierenden Spezies häufig bezüglich Dimerisierung und Polymerisierung thermodynamisch instabil sind, werden sehr oft neben dem Monomer auch beträchtliche Anteile homoaggregierter Spezies in der Matrix isoliert. Sehr tiefe Temperaturen und sehr starke Verdünnung mit inertem Edelgas bringen eventuell Abhilfe. Obwohl die Aggregation meist ein unerwünschter Nebeneffekt ist, sind die Aggregate selbst durchaus interessant. Daher erscheint es besonders wichtig zu versuchen, den Anlagerungsprozeß unter Kontrolle zu bringen und somit bestimmte Clusterspezies herzustellen, um sie spektroskopisch zu charakterisieren. Die Technik der „kontrollierten Relaxation“ der Matrix machte es möglich, Cluster wie  $(H_2O)_n$  ( $n = 1–4$ )<sup>[20]</sup>,  $(SiO)_n$  ( $n = 1–3$ )<sup>[21]</sup> oder  $(MX)_n$  ( $M = Cu, Ag; X = Cl, Br; n = 1–8$ )<sup>[22]</sup> zu erzeugen und ihre Schwingungsspektren zu messen. Es gibt bereits viele Beispiele spektroskopischer Untersuchungen an Matrix-isolierten Metallclustern. Eine Auswahl präsentiert unser Fortschrittsbericht.

## 3. Metallatomaggregate ohne Liganden

Die kollektiven elektronischen Eigenschaften und die Stabilität der Festkörperphase von Metallen werden durch das weitreichende Kristallgitter wesentlich beeinflußt. Die Frage, wie sich die physikalischen und chemischen Eigenschaften von Metallen im Grenzbereich sehr kleiner Teilchen ändern, ist ein Schwerpunkt aktueller Forschung<sup>[3, 4, 23, 24]</sup>. Dieses interdisziplinäre Forschungsgebiet birgt grundlegende, aber auch anwendungsorientierte Probleme. Sehr kleine Metallteilchen werden als Katalysatoren in weiten Bereichen der industriellen chemischen Produktion verwendet<sup>[25]</sup>. Die Beschaffenheit dieser Katalysatoren und ihre Wirkungsweise sind bisher kaum zu durchschauen. Man hofft, daß experimentelle und theoretische Untersuchungen, die auf eine Erklärung der allgemeinen Eigenschaften von stark dispersen Metallsystemen zielen, ein Fundament für ein rationelleres Vorgehen bei der Auswahl und Erprobung von Katalysatoren bereiten. Metallcluster, die nur wenige Metallatome enthalten, sind von grundsätzlichem Interesse, da besonders für sie ein drastisches Abweichen der Eigenschaften von denen des kompakten Metalls zu erwarten ist. Einen der auffallendsten experimentellen Befunde hierzu beschrieben *Dyson* und *Montano*<sup>[124]</sup>. Sie untersuchten mit Mößbauer-Matrixspektroskopie den Übergang vom einzelnen Eisenatom zum Festkörper. Die Abhängigkeit der Isomerieverschiebung von der Clustergröße für  $Fe_n$  mit  $n = 1–8$  ist in Fig. 1 gezeigt. Der erste Aggregationsschritt zum Dimer bewirkt eine enorme Änderung der Isomerieverschiebung. Vom

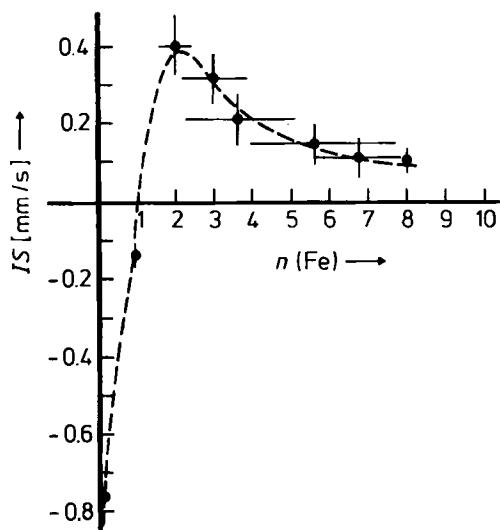


Fig. 1. Veränderung der Isomerieverschiebung in den Mößbauer-Spektren von  $\text{Fe}_n$ -Clustern in festem Argon bei 4.2 K mit der Zahl der nächsten Nachbar-Fe-Atome [124].

Maximalwert bei Dimer und Trimer nimmt die Isomerieverschiebung allmählich ab bis zum Wert für  $\alpha$ -Eisen beim Octamer. Parallel dazu wird eine Verringerung der Quadrupolaufspaltung mit zunehmender Clustergröße beobachtet (vgl. Abschnitt 8.7).

Darüber hinaus befaßt sich eine Vielzahl theoretischer Studien mit der Evolution der elektronischen Struktur von kleinen Metallclustern des Uni- oder Bimetalltyps bis zu der im kompakten Metall<sup>[2,3,23,24]</sup>. Solche Untersuchungen sollten dazu führen, daß wir die Struktur und die Eigenschaften von Metallen und Legierungen besser verstehen und die elektronischen Eigenschaften von stark dispersen Metallsystemen erklären können.

#### 4. Metallcluster in der Gaspause

Bei der experimentellen Untersuchung von Metallclustern mit wenigen Atomen wurden mehrere Wege eingeschlagen. Die Gleichgewichts-Dampfphasen über erhitzten Metallen sind in den meisten Fällen überwiegend atomar, so zum Beispiel bei den Übergangsmetallen von Scandium bis Zink. Massenspektroskopische Untersuchungen<sup>[26]</sup> haben gezeigt, daß diese Dämpfe zu mehr als 99% aus Atomen bestehen. Der MS-Nachweis von zweiatomigen Molekülen dieser Metalle unter Gleichgewichtsbedingungen hat dennoch die Bestimmung der Dissoziationsenergie von  $\text{M}_2$ -Bindungen ermöglicht<sup>[26]</sup>. Die Untersuchungstechnik wurde modifiziert, um auch die Dissoziationsenergien von Metallclustern wie  $\text{Cu}_3$  und  $\text{Ag}_3$ <sup>[3,27]</sup> zu messen. Eine Reihe von Methoden vermag Metalldämpfe zu erzeugen, die einen höheren Clusteranteil aufweisen, als er in der Gleichgewichts-Dampfphase vorkommt. Dazu gehören: 1. Beschuß von festem Metall mit energiereichen Edelgasionen (Sputtering, Plasmazerstäubung)<sup>[28,29]</sup>; 2. Metallaggregation in der Dampfphase in Gegenwart von inerten Gasen bei tiefen Temperaturen und hohen Drücken (Gas Evaporation)<sup>[30,31]</sup>; 3. Überschallexpansion von entweder reinem Metalldampf<sup>[32-35]</sup> oder eines inerten Gases, dem kleine Anteile von Metalldampf zugegeben wurden<sup>[36]</sup>; 4. Ver-

dampfung von Metall mit gepulsten Lasern<sup>[37]</sup>; 5. Laser-induzierter Abbau von Organometallkomplexen der Metallcluster<sup>[38,39]</sup>. Die Aufgabe des Tieftemperatur-Inertgases – wenn es bei einer der genannten Methoden verwendet wird – ist es, den Metalldampf zu kühlen und somit eine Übersättigung hervorzurufen, wodurch die Bildung von Clustern gefördert wird. Bei der Überschallexpansion wird die Kühlung durch die adiabatische Ausdehnung des Dampfes erreicht, der aus einer Zone hohen Drucks durch eine kleine Öffnung ins Vakuum gelangt. Obwohl die Brauchbarkeit dieser Methoden zur Erzeugung von Metallclustern massenspektroskopisch nachgewiesen wurde, gibt es bis heute nur sehr wenige Beispiele spektroskopischer Untersuchungen von Metallclustern in der Gaspause. *Sontag* und *Weber*<sup>[132a]</sup> haben mit Laser-induzierter Fluoreszenz  $\text{Sb}_2$ -Isotopomere untersucht und die spektroskopischen Konstanten der Molekülzustände bestimmt. *Schumacher* et al.<sup>[34]</sup> beschrieben die Bildung von reinen und gemischten Alkalimetallclustern  $\text{Na}_n$  ( $n \leq 16$ ),  $\text{K}_n$  ( $n \leq 12$ ) bzw.  $\text{K}_n\text{Na}_m$  ( $n+m \leq 6$ ) bei Überschallexpansionsexperimenten; durch Einphotonenionisation in Kombination mit Massenspektroskopie wurden hierbei die Ionisationspotentiale für alle Spezies der Reihen  $\text{Na}_n$  ( $n \leq 14$ ) und  $\text{K}_n$  ( $n \leq 8$ ) gemessen. Diese Ergebnisse sind bisher die umfangreichste zusammenhängende Datenserie von Clustereigenschaften. Die Untersuchungen wurden in jüngster Zeit um Expansionsexperimente an Hochtemperatur-Natriumdämpfen, die mit einem inerten Trägergas (He, Ne, Ar, Kr,  $\text{N}_2$ ) übersättigt sind, erweitert<sup>[36]</sup>. Im Gegensatz zu den normalen Überschallexpansionstechniken, die zu einer exponentiellen Abnahme der Metallcluster-Häufigkeit mit steigender Zahl der Atome bis  $\text{Na}_{16}$  führen, ermöglicht diese Variante keimbildender Natriumdampfstrahlen das Auftreten viel größerer Cluster zumindest bis  $\text{Na}_{65}$  (dies war die obere Grenze des verwendeten Massenspektrometers). Dabei zeigten sich Häufigkeitsmaxima für  $\text{Na}_8$ ,  $\text{Na}_{19}$ ,  $\text{Na}_{38}$ , die möglicherweise auf besondere Clusterstabilität oder eine Eigenheit des Wachstumsprozesses zurückzuführen sind. Mit Laser-Zweiphotonenionisation konnten *Schumacher* et al.<sup>[40]</sup> an einem Überschall-Natriumstrahl<sup>[3]</sup> ein Spektrum messen, das in mancher Hinsicht einem Elektronen-Absorptionsspektrum von  $\text{Na}_3$  äquivalent ist.

Über bemerkenswerte Experimente mit Übergangsmetall-Molekularstrahlen berichteten *Smalley* et al.<sup>[36a,66c]</sup>. Hierbei wurde die Verdampfung von Übergangsmetallen unter Verwendung eines gepulsten Lasers (Q-switched Nd:YAG second harmonic, 532 nm) mit einer gepulsten Überschall-Heliumexpansion kombiniert. Auf diese Weise („gepulste Überschalldüse“) konnten hohe Konzentrationen von unterkühlten Clustern erhalten werden (vgl. Fig. 2), sogar im Falle der besonders hitzebeständigen Metalle wie Molybdän und Wolfram, mit bis zu 25 Atomen pro Cluster<sup>[66c]</sup>. Auch  $\text{Fe}_n$  ( $n=2-23$ ) und  $\text{Ni}_n$  ( $n=2-25$ ) wurden kürzlich so erzeugt<sup>[138]</sup>; die nicht monotone Abnahme der Ionisierungspotentiale in beiden Clusterserien deutet auf besondere strukturelle und/oder elektronische Eigenschaften dieser Spezies. Aufgrund solcher Ergebnisse der

[\*] Der Begriff „Überschall-Molekularstrahl“ sagt nichts über Geschwindigkeiten aus. Bei einem solchen Gasexpansionsexperiment treten unter geeigneten Bedingungen (Druckdifferenz einige 10 Torr, Gestalt der Düse) Phänomene auf, die sich formal wie die des Überschalls beschreiben lassen.

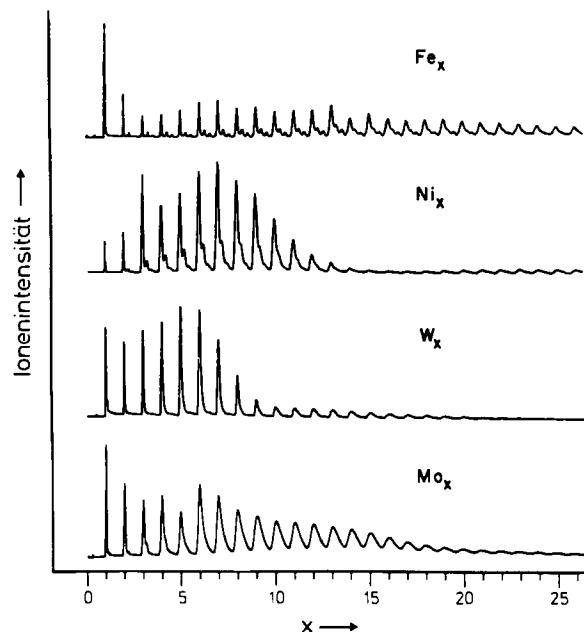


Fig. 2. Ein Flugzeit-Massenspektrum, welches die Größenverteilung von Clustern veranschaulicht, die man aus Eisen-, Nickel-, Wolfram- und Molybdänstrahlen erhält. Die Ionen wurden durch Photoionisation mit einem ArF(193 nm)-Excimerlaser erzeugt, der eine Leuchtsstärke von  $\approx 1 \text{ mJ/cm}^2$  hatte. Der He-Staudruck an der Düse war 8 atm; das Helium expandierte durch eine 1 mm-Öffnung. Das Massenspektrum von  $\text{Fe}_x$  und  $\text{Ni}_x$  weist zusätzliche Merkmale aufgrund der vorhandenen Metalloxide  $\text{M}_2\text{O}$  auf. Die Linien des  $\text{Mo}_x$ -Massenspektrums sind durch die verschiedenen Isotopomere der sieben natürlich vorkommenden Molybdänisotope verbreitert [68c].

Überschall-Molekularstrahltechnik und der Laserspektroskopie erscheint die Untersuchung von Metallclustern in der Gasphase vielversprechend. Man darf jedoch nicht außer acht lassen, daß die Kompliziertheit der Experimente noch ein retardierender Faktor für die erhofften Fortschritte ist.

### 5. Metallcluster auf einem Träger

Die Verwendung von hitzebeständigen Festkörpern wie  $\text{Al}_2\text{O}_3$  und  $\text{SiO}_2$  oder porösen Gerüsten wie Zeolithe zur Stabilisierung von Metallclustern oder kleinen Metallteilchen ist weitverbreitet und bildet die Grundlage für viele der gängigen Verfahren in der Heterogenkatalyse mit Metallen<sup>[23]</sup>. Physikalische Analysemethoden wie Röntgenbeugung, Elektronenmikroskopie, Magnetisierungsmessung, Mößbauer-, Photoelektronen-, ESR- und in jüngster Zeit Festkörper-NMR-Spektroskopie wurden häufig in Kombination mit Chemisorptionsuntersuchungen benutzt, um Metallcluster zu charakterisieren, die in festen Stoffen eingebettet sind. Viele Beispiele solcher Untersuchungen findet man in den Referaten internationaler Konferenzen der letzten Jahre, die das Wachstum und die Eigenschaften von Metallclustern zum Thema hatten<sup>[3, 4, 23, 24]</sup>. Eine der jüngsten methodischen Entwicklungen in diesem rasch wachsenden Gebiet beruht auf der Analyse der Feinstruktur der Röntgenabsorption oberhalb einer Absorptionskante; diese Methode ist unter dem Akronym EXAFS (Extended X-Ray Absorption Fine Structure) bekannt<sup>[\*]</sup>.

Wie *Teo* erläuterte<sup>[41]</sup>, wird diese Feinstruktur sehr empfindlich von der unmittelbaren Umgebung des Röntgen-

absorbierenden Atoms beeinflußt und liefert Informationen über die Zahl, die Art und den Abstand der Atome in der ersten Koordinationssphäre des Absorbers. Ein Beispiel für eine interessante Anwendung der EXAFS-Spektroskopie stammt von *Morawetz et al.*<sup>[42]</sup>: Beim Vergleich der Atomabstände in kompaktem Platin und in Platinteilchen von etwa 10 Å Durchmesser (entsprechend etwas weniger als 100 Atome pro Teilchen), die in einem Zeolithgerüst deponiert sind, wurde gefunden, daß die typischen interatomaren Abstände in den Platinteilchen etwa 4% kleiner sind als die Abstände im metallischen Festkörper. Die Kombination von EXAFS-Untersuchungen und hochauflösender Elektronenmikroskopie (mit Auflösungen besser als 2.5 Å)<sup>[43]</sup> sollte die Größenverteilung und die Morphologie von Metallclustern auf einem Träger mit erstaunlicher Genauigkeit erschließen. Bedenkt man, daß bestimmte Merkmale der elektronischen Struktur durch Photoelektronen-, Mößbauer- und Fluoreszenzspektroskopie ermittelt, und daß chemische Eigenschaften durch Chemisorption und Katalyseversuche studiert werden können, so wird deutlich, daß es genügend Methoden gibt, um die Metallclustereigenschaften als Funktion der Teilchengröße, der Struktur und des Trägers kennenzulernen. Metallcluster, wie sie auf einem festen Träger bei Raumtemperatur präparativ zugänglich sind, enthalten typischerweise mehr als hundert Metallatome pro Teilchen, und just solche werden besonders häufig mit den genannten Methoden untersucht. Wie im folgenden diskutiert wird, bietet die Matrix-Isolierung weithin die Möglichkeit, Metallcluster mit weniger als zehn Atomen in einer Weise zu stabilisieren, welche die Anwendung einer Reihe von spektroskopischen Untersuchungsmethoden zuläßt.

### 6. Metallcluster in einer Edelgasmatrix – wie alles anfing

Aus früheren Untersuchungen der Elektronen-Absorptionsspektren von Metallatomen wie Hg, Cd, Mg und Na, welche in Edelgasmatrizen isoliert wurden, erkannte man, daß unter bestimmten Bedingungen beträchtliche Mengen zweiatomiger Metallmoleküle in der Festkörpermatrix mitisoliert werden und unterschiedliche Absorptionsbanden im UV/VIS-Bereich hervorrufen<sup>[44]</sup>. Weitere Untersuchungen zeigten, daß der Anteil der dimeren Spezies in sehr empfindlicher Weise von dem Verdünnungsverhältnis Metallatom/Edelgasatom, der Wahl des Edelgases und der Substrattemperatur während des Cokondensationsprozesses abhängt<sup>[45–48]</sup>. Zur Erklärung dieses Phänomens wurde angenommen, daß die Bildung von Dimeren und Polymeren eine Folge der hohen Beweglichkeit der Metallatome ist, wenn diese ihre kinetische Energie in die soeben neu entstandenen Oberflächenschichten der Matrix dissipieren; also findet Aggregation in der kurzen Zeit vor der Erstarrung und der damit einhergehenden Bremsung der Metallatome statt. Diese Idee wurde später einem einfachen kinetischen Modell für den Aggregationsprozeß zugrundegelegt<sup>[49–51]</sup>. Das Modell postuliert, daß bei einer konstanten Ablagerungsgeschwindigkeit von inertem Gas das Einlagerungsverhältnis von Metallmolekülen aus  $n$  Atomen zu Metallatomen proportional zur  $(n-1)$ ten Potenz der Metallablagerungsgeschwindigkeit sein sollte. Mit einer Quarzmikrowaage, mit der Metallablagerungsge-

[\*] Bereits vor 50 Jahren wurde beobachtet, daß sich über einen Bereich von ca. 1000 eV oberhalb einer Kante eine Feinstruktur des Absorptionsquerschnitts erstreckt.

schwindigkeiten genau gemessen werden können, wurden experimentelle Daten erhalten, die mit der Voraussage übereinstimmen<sup>[51, 52]</sup>. Diese Entwicklung hat zum wachsenden Interesse an der Herstellung von zwei- und mehratomigen Metallmolekülen bei tiefen Temperaturen beigetragen. So wurden bereits für eine Vielzahl von homo- und heteronuclearen Übergangsmetallmolekülen Matrix-Absorptionsspektren bekannt; sogar einige, für die keine entsprechenden Gasphase-Spektren bekannt sind<sup>[51-54]</sup>. Zu den in einer Matrix isolierten Metallclustern, deren UV/VIS-Absorptionsspektren registriert wurden, gehören  $\text{Na}_{3,4}$ <sup>[55, 56]</sup>,  $\text{Mg}_{3,4}$ <sup>[57]</sup>,  $\text{Co}_3$ <sup>[58]</sup>,  $\text{Ni}_3$ <sup>[59]</sup>,  $\text{Cu}_{3,4}$ <sup>[60]</sup>,  $\text{Cr}_3$ ,  $\text{Mo}_3$ ,  $\text{Cr}_n\text{Mo}_{3-n}$ <sup>[61a]</sup>,  $\text{Ag}_{3-6}$ <sup>[62, 63]</sup> und  $\text{Cr}_n\text{Ag}_m$ <sup>[61b]</sup>.

## 7. Kombination von Experimenten mit nackten Metallclustern in der Gasphase und in einer Matrix

In einem eleganten Experiment von Schumacher et al.<sup>[127]</sup> wurde unlängst der Gedanke verwirklicht, Metallcluster natürlicher Größenverteilung in einem Molekularstrahl zu erzeugen, diesen selektiv nach Clustergrößen zu trennen, die einzelnen Komponenten in einer Edelgasmatrix einzufangen und schließlich spektroskopisch zu untersuchen. Die Schlüsselfunktion hierbei kommt einem Stern-Gerlach-Magnet zu. Im Falle eines  $\text{Na}_n$ -Strahls ( $n=1, 2, 3$ ) war es somit möglich, paramagnetisches  $\text{Na}_1$  und  $\text{Na}_3$  vom diamagnetischen  $\text{Na}_2$  zu trennen und ein UV/VIS-Spektrum an der extrem reinen  $\text{Na}_2$ -Kryptonmatrix zu messen. Auch gelang es, den durch eine Maske separierten  $\text{Na}_3$ -Teilstrahl mit Krypton auf einem gekühlten Saphirfenster zu cokondensieren und das entsprechende Spektrum der trimeren Spezies aufzunehmen.

In Überschall-Molekularstrahlen wurden vor kurzem Edelgas-Wirtcluster, die nur ein Gastmolekül enthalten, nachgewiesen<sup>[139]</sup>. Ihre Erzeugung gelang mit einer modifizierten Experimentiertechnik, untersucht wurden sie spektroskopisch. So zeigen die IR-Spektren von  $(\text{Ar})_x\text{SF}_6$  und  $(\text{Ar})_x\text{CH}_3\text{F}$  eine bemerkenswerte Ähnlichkeit mit den Spektren der beiden Fluoride in Argonmatrices<sup>[139]</sup>. Analoge Gasphasen-Studien an  $(\text{Ar})_x\text{M}_n$  sollten die Interpretation von Bandenverschiebungen und Linienformänderungen als Funktion von  $n$  und  $x$  wesentlich vereinfachen und somit die Untersuchung von Metall-Träger-Wechselwirkungen sehr erleichtern (vgl. Abschnitte 9, 12, 13).

Aus diesen richtungweisenden Versuchen wird deutlich, daß die Kombination von größenspezifischer Absorptionsspektroskopie an Metallclustern in Molekularstrahlen und massenselektiver Trennung sowie Matrix-Isolierung gute Möglichkeiten zur genauen spektroskopischen Untersuchung der individuellen Eigenschaften von Metallclustern in der Gas- und in der Matrixphase bietet und somit einen neuen Weg zur Ermittlung der Störwirkung des Wirtes (Matrix, Träger) auf den Gast (Metallcluster ohne Liganden) eröffnet.

## 8. Spektroskopische Untersuchung nackter Metallcluster in Festkörpern bei tiefen Temperaturen

Eine Vielfalt spektroskopischer Methoden wurde zur Untersuchung von Metallclustern in Edelgasmatrizes her-

angezogen. Die wichtigsten Ergebnisse werden in den folgenden Abschnitten zusammengefaßt.

### 8.1. Laser-induzierte Fluoreszenz-, Raman- und Resonanz-Raman-Spektroskopie

Ein Charakteristikum der Elektronen-Absorptionsspektren von in einer Matrix isolierten Metallatomen sind breite Banden mit Halbwertsbreiten im Bereich 100-500  $\text{cm}^{-1}$ <sup>[64]</sup>. Die UV/VIS-Banden von matrixisolierten zwei-atomigen Metallmolekülen sind meistens ähnlich breit. In vielen Fällen ist die Schwingungsfeinstruktur dieser Absorptionsbanden entweder schlecht aufzulösen oder gar nicht meßbar<sup>[45, 48, 51, 54]</sup>. Die Bestimmung der Laser-induzierten Fluoreszenz (LIF-Technik) bietet einige wichtige Vorteile für die Untersuchung der Elektronenanregungsspektren dieser Systeme. Die geringe Linienbreite und die hohe Intensität des anregenden Lichtes ermöglichen die Messung von hochaufgelösten Spektren. In Fällen, in denen die Absorptionsbanden durch viele, sich nur wenig unterscheidende Matrixeinfangplätze inhomogen verbreitert sind, kann die Laseranregung eine einzelne oder eine schmale Verteilung der Einfangstellen herausgreifen und so Fluoreszenzspektren erzeugen, in denen Verbreiterungseffekte beträchtlich eingeschränkt sind. Laser-induzierte Fluoreszenz wurde z. B. benutzt, um die Schwingungsfrequenzen des Grundzustandes und die ersten Anharmonizitätskonstanten von Molekülen wie  $\text{Ti}_2$ ,  $\text{V}_2$ <sup>[65]</sup>,  $\text{Fe}_2$ <sup>[67]</sup>,  $\text{Ni}_2$ <sup>[66]</sup> und  $\text{Mo}_2$ <sup>[68]</sup> zu bestimmen, die alle in Edelgasmatrizes isoliert waren. Den Absorptionsspektren dieser Systeme konnten Informationen über Schwingungsfrequenzen bestimmter Anregungszustände und über das elektronische Energieniveauschema entnommen werden<sup>[52-54]</sup>. Die experimentelle Bestimmung von Größen wie Schwingungsfrequenzen und Elektronenübergangsenergien ist notwendig für den Vergleich mit theoretischen Vorhersagen; sie trägt zum Verständnis der chemischen Bindung in den Metallclustern bei, wenn es gelingt, eine Systematik dieser Daten herauszufinden, insbesondere unter Berücksichtigung damit zusammenhängender Daten wie z. B. Dissoziationsenergien<sup>[65]</sup>.

Interessanterweise ergeben sich aus den neuen LIF-Daten für  $\text{Mo}_2$ <sup>[68a]</sup> und  $\text{Cr}_2$ <sup>[68b]</sup> in einer Tiefstemperatur-Matrix zusammen mit jüngsten Angaben über Resonanz-Zweiphotonenionisation der gleichen Teilchen in einem Überschallstrahl mit eingefrorener Rotation<sup>[68c]</sup> neue Gesichtspunkte für die Streitfrage nach der Metall-Metall-Mehrfachbindung<sup>[68d]</sup> in diesen Dimeren. Die Geschichte beginnt 1974 mit einem Bericht von Efremov et al.<sup>[68e]</sup> über eine kurzlebige Absorption mit aufgelöster Rotationsstruktur bei etwa 460 nm, die durch Blitzphotolyse von gasförmigem  $\text{Cr}(\text{CO})_6$  erzeugt wurde. Sie wurde  $\text{Cr}_2$  zugeordnet und ergab eine „verblüffend“ kurze Bindungslänge von 1.68 Å im elektronischen Grundzustand ( $v=0$ ). Gestützt wurde diese Zuordnung erstmals 1975, als wir bei quantitativen, konzentrationsabhängigen Untersuchungen an Cr-Atomen in einer Argonmatrix die  $\text{Cr}_2$ -Absorption bei 455 und 260 nm identifizierten<sup>[68f]</sup>. 1977 folgte die erste genaue Charakterisierung der optischen Übergänge im Sichtbaren und Ultravioletten von  $\text{Mo}_2$  und  $\text{Cr}_2$  in Edelgasmatrizes<sup>[68g]</sup>. Damals haben die Arbeitsgruppen von Ozin<sup>[68h]</sup> und Gray<sup>[68i]</sup> aufgrund halbempirischer MO-Rechnungen

unabhängig voneinander vorgeschlagen, daß die „high spin“-Grundzustände  $3d^54s^1$  bzw.  $4d^55s^1$  ( $^7S$ ) von Cr- bzw. Mo-Atomen durch eine  $4s\sigma$ - bzw.  $5s\sigma$ -, eine  $3d\sigma$ - bzw.  $4d\sigma$ -, zwei  $3d\pi$ - bzw.  $4d\pi$ - und zwei  $3d\sigma$ - bzw.  $4d\sigma$ -Bindungen aneinander gebunden werden, was zu einem elektronischen Grundzustand  $^1\Sigma_g^+$  für  $Cr_2$  und  $Mo_2$  mit fast geschlossener Bindungsschale führt. Die Annahme einer sechsfachen Metall-Metall-Bindung in den Dimeren  $Cr_2$  und  $Mo_2$  löste eine Reihe von ab-initio-Rechnungen aus<sup>[68j]</sup>, die effektive Bindungsordnungen von 0 bis  $>4$  ergeben. Die bemerkenswertesten Punkte bei den LIF-Matrixexperimenten von *Gruen* et al. an  $Mo_2$ <sup>[68a]</sup> und *Moskovits* et al. an  $Cr_2$ <sup>[68b]</sup> waren daher die sehr hohen Schwingungsfrequenzen von 475.7 bzw. 427.5  $\text{cm}^{-1}$ , aus denen empirisch die extrem kleinen Bindungslängen 1.9 bzw. 1.7 Å abgeleitet wurden. Im erstgenannten Falle waren zeitaufgelöste LIF-Spektren von  $Mo_2$  in Argon- und Kryptonmatrices gemessen worden (vgl. Fig. 3). Darin treten zwei getrennte

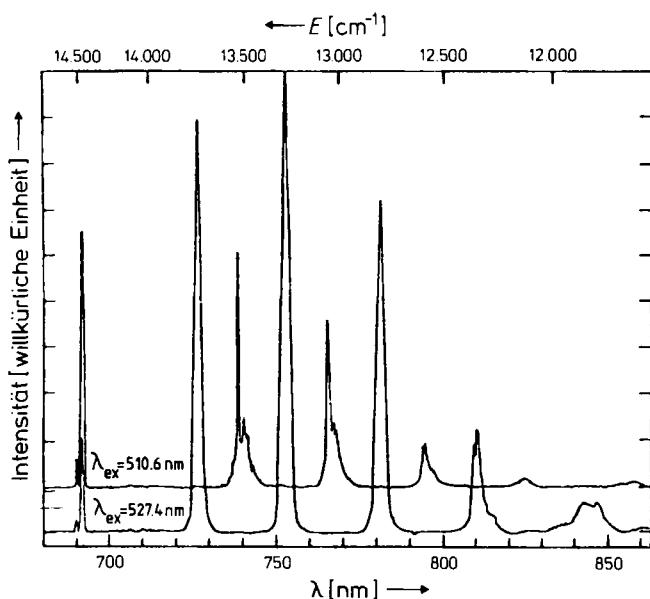


Fig. 3. Emissionsspektrum von  $Mo_2$  in festem Krypton. Die obere Kurve beobachtet man bei einer Anregung mit  $\lambda = 510.6 \text{ nm}$ , die untere bei einer Anregung mit  $\lambda = 527.4 \text{ nm}$  [68a].

Schwingungsprogressionen mit Linienabständen von  $\omega_e = 475.7 \pm 4.5 \text{ cm}^{-1}$  auf, die beide sehr lange (ms), aber unterschiedliche Lebensdauern haben (einfach und zweifach exponentiell); sie gehören zu  $Mo_2$ -Molekülen in zwei sich geringfügig unterscheidenden Matrixplätzen. Die geringe Störung der Schwingungszustände des  $Mo_2$ -Moleküls durch die umgebenden Edelgasatome wird durch den gleichbleibenden Wert von  $\omega_e$  für Argon und Krypton wahrscheinlich gemacht (weniger wahrscheinlich ist, daß die Störung zwar signifikant, aber für beide Edelgasmatrices gleich ist).

Ein treffliches Experiment, das eine direkte Bestimmung der Metall-Metall-Bindungslänge und des elektronischen Grundzustandes von  $Cr_2$  und  $Mo_2$  ermöglicht, wurde kürzlich von *Smalley* et al. vorgestellt<sup>[68c]</sup>. Zur Erzeugung eines Überschallstrahls von Chrom- und Molybdänclustern benutzen sie einen gepulsten Laser für die Metallverdampfung. Mit Resonanz-Zweiphotonenionisations- und massenselektiven Meßtechniken wurden Absorptionen mit

aufgelöster Rotationsstruktur bei ca. 460 bzw. 530 nm an  $Cr_2$ - und  $Mo_2$ -Isotopomeren beobachtet. Die Rotationsstruktur für jede Clustersorte entsprach genau der, die man für einen Übergang  $^1\Sigma_u^+ \leftarrow ^1\Sigma_g^+$  erwartet. Die Rotationskonstanten lieferten für das Niveau  $v=0$  des  $^1\Sigma_g^+$ -Zustandes Bindungslängen von 1.68 bzw. 1.94 Å für  $Cr_2$  und  $Mo_2$ <sup>[68c]</sup>. Darüber hinaus zeigte die Analyse der Schwingungsspektren, daß  $Cr_2$  und  $Mo_2$  die gleiche elektronische Struktur haben. Die ursprünglichen Vorstellungen von *Efremov* et al.<sup>[68c]</sup> über eine sehr kurze Bindung im  $Cr_2$  in der Gasphase und unsere Folgerungen<sup>[68g, h]</sup>, daß  $Cr_2$ ,  $CrMo$  und  $Mo_2$  in Edelgasmatrices ähnliche elektronische Strukturen und Bindungseigenschaften haben, werden durch die heute verfügbaren Daten also nachträglich bestätigt. Das nackte  $Cr_2$  mit seinem interatomaren Abstand von 1.68 Å darf sich rühmen, die kürzeste homonukleare Bindung aufzuweisen (Cr-Metall 2.5 Å,  $Cr_2^{4+}$ -Komplexe 1.83 Å<sup>[68k]</sup>). Das kontroverse Problem der effektiven Bindungsordnung bei Metall-Metall-Bindungen – größer als vier oder nicht? – hat dadurch neue Nahrung bekommen.

*Miller* und *Andrews* berichteten zusammenfassend über die Absorptions- und Laser-induzierten Fluoreszenzspektren gleich- oder gemischtatomiger Metallcluster von Elementen der Gruppen 2A und 2B in Edelgasmatrices<sup>[69]</sup>. Wie aufschlußreich es ist, Elektronenspektren von Molekülen wie  $Cu_2$ ,  $Pb_2$  oder  $Bi_2$  sowohl in der Gasphase als auch in der Matrixphase zu messen, wurde von *Bondybey* et al.<sup>[70a]</sup>, *Gole* et al.<sup>[70b]</sup> und *Nixon* et al.<sup>[71]</sup> demonstriert.

Kürzlich wurden die ersten Daten von Raman- und Resonanz-Raman-Experimenten an drei- und mehratomigen Metallclustern wie  $Cr_3$ ,  $Ni_3$ ,  $Cu_3$ ,  $Ag_3$ ,  $Pb_3$ ,  $Sb_3$ ,  $Sb_4$  und  $Pb_4$  in Edelgasmatrices publiziert<sup>[72, 74, 133, 134]</sup>. Aufgrund einer Analyse der Isotopieeinheit der durch Laser angeregten Emissionen von in einer Argonmatrix isolierten  $Ni_3$ -Molekülen (Fig. 4) postulierten *Moskovits* und *DiLella*<sup>[72]</sup>

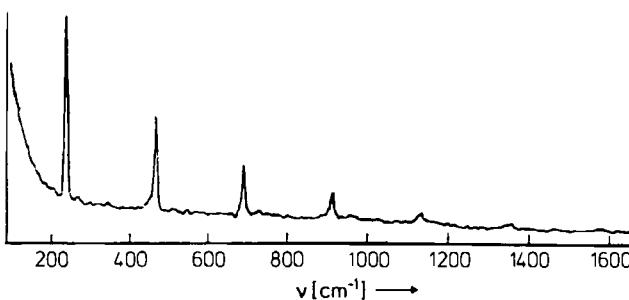


Fig. 4. Ein Ni, zugeordnetes Resonanz-Raman-Spektrum einer festen Ni/Ar-Matrix. Die Anregung erfolgte mit der 488.0 nm-Linie eines Argon-Ionenlasers [72].

für diese Spezies eine nichtlineare Struktur mit einem Knickwinkel von 90–100°. Die Frequenz der symmetrischen Strettschwingung von  $Ni_3$  wird mit  $232 \text{ cm}^{-1}$  angegeben, der Vergleichswert von  $Ni_2$  beträgt  $381 \text{ cm}^{-1}$ <sup>[66]</sup>.

Raman- und Resonanz-Raman-Spektren von  $Cr_3$  in einer Argonmatrix weisen auf eine nichtlineare Struktur mit einem Knickwinkel von ca. 60° hin<sup>[72b]</sup>. Im Resonanz-Raman-Spektrum von  $Cu_3$  in festem Argon (Anregung bei etwa  $16810 \text{ cm}^{-1}$ ) wurde eine Progression mit unregelmäßigen Linienabständen gefunden (Hauptserie: 355, 710, 1063, 1430  $\text{cm}^{-1}$ ; Nebenserie: 404, 760, 1115  $\text{cm}^{-1}$ ); dazu kommen Schwingungskomponenten, deren Isotopiestruktur eine unerwartete Form hat, welche als starker Hinweis

auf Pseudorotation zu werten ist<sup>[133]</sup> (vgl. auch Rechnungen für  $\text{Li}_3$ <sup>[88]</sup> sowie ESR-Daten<sup>[129]</sup>). Die Charakterisierung von  $\text{Cu}_3$  als fluktuierendes Molekül beruht zum Teil auf Schwingungseigenschaften, die nur bei  $^{63}\text{Cu}_3$  und  $^{65}\text{Cu}_3$  beobachtet werden, nicht aber bei den Isotopomeren  $^{63}\text{Cu}_2^{65}\text{Cu}$  und  $^{63}\text{Cu}^{65}\text{Cu}_2$ . Dies läßt sich damit erklären, daß der entartete Grundzustand (und möglicherweise auch angeregte Zustände)  $D_{3h}$  ( $^2E'$ ) von  $^{63}\text{Cu}_3$  durch  $C_{2v}$  ( $^2B_2 + ^2A_1$ ) in  $^{63}\text{Cu}_2^{65}\text{Cu}$  ersetzt wird. Durch eine solche Aufspaltung kann das  $^{63}\text{Cu}_2^{65}\text{Cu}$ -Molekül außer Resonanz mit der anregenden Laserfrequenz geraten. Auch können Änderungen der Auswahlregeln für  $^{63}\text{Cu}_3$  erlaubte elektronische Dipolübergänge für  $^{63}\text{Cu}_2^{65}\text{Cu}$  verbieten. Einer dieser Effekte oder auch beide mögen dazu führen, daß praktisch keine Schwingungskomponenten der Kombinationen  $^{63}\text{Cu}_2^{65}\text{Cu}/^{63}\text{Cu}^{65}\text{Cu}_2$  im Resonanz-Raman-Spektrum des „dynamischen Jahn-Teller-Moleküls“ beobachtet werden<sup>[133]</sup>.

Erstmals wurde ein vollständiges Schwingungsspektrum von  $\text{Sb}_4$  in Edelgasmatrizen durch nicht-resonante Ramanstreuung erhalten<sup>[132b]</sup>. Die Proben wurden durch Abschrecken von Antimondampf (unter Langmuirschen Verdampfungsbedingungen, die  $\text{Sb}_4$  als Hauptkomponente begünstigen) mit Argon bei 13 K hergestellt. Die in Fig. 5 ge-

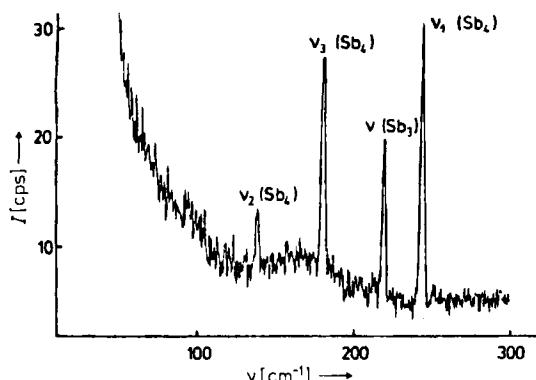


Fig. 5. Raman-Spektrum von  $\text{Sb}_4$  in Argon bei 13 K. Eine Resonanz-Raman-Linie ist ebenfalls vorhanden, sie wird  $\text{Sb}_3$  zugeordnet. Ebenso beobachtet man einen breiten Untergrund bei  $160 \text{ cm}^{-1}$ , der von größeren  $\text{Sb}_n$ -Clustern herrühren kann [132].

zeigten Raman-Spektren wurden mit sichtbarem Laserlicht angeregt. Man beobachtet drei Schwingungsmoden bei  $241.5$ ,  $178.5$  und  $137.1 \text{ cm}^{-1}$ , wovon die erste stark polarisiert ist und die beiden übrigen vollständig depolarisiert sind. Alle Linien zeigen eine  $\omega^4$ -Intensitätsabhängigkeit ohne Verstärkung; dies ist in Einklang mit der Symmetriezuordnung von  $\nu_1(A_1)$ ,  $\nu_3(T_2)$  und  $\nu_2(E)$  eines  $\text{Sb}_4$ -Moleküls mit  $T_d$ -Symmetrie, bei der keine Mode resonanzverstärkt ist. Ein Resonanz-Raman-Spektrum eines Antimonclusters, das  $\text{Sb}_3$  zugeordnet wurde, konnte bei dieser Untersuchung ebenfalls registriert werden. Allerdings läßt es keine Rückschlüsse auf die Struktur der Spezies zu, da es nur eine Linie aufweist.

*Bondybey* und *English*<sup>[73]</sup> konnten aus mit Laser angeregten Emissionsspektren, die tetraedrischem  $\text{Bi}_4$  in einer Neonmatrix zugeordnet wurden, alle drei Fundamental-schwingungen dieses Moleküls bestimmen. *Stranz* und *Khanna*<sup>[74]</sup> berichteten über Schwingungsfrequenzen, die aus Emissionsspektren abgeleitet wurden und von einem trigonalen ( $D_{3h}$ )  $\text{Pb}_3$ -Molekül, isoliert in einer Xenonmat-

rix, herrühren sollten. Neuere Ergebnisse von *Sontag* et al.<sup>[135]</sup> zeigen jedoch, daß auch diese Schwingungsfrequenzen dem  $\text{Pb}_2$ -Molekül zuzuordnen sind.

## 8.2. Fourier-Transform-Ferninfrarot(FT-FIR)-Spektroskopie

Obwohl Raman- und Resonanz-Raman-Daten unter günstigen Umständen allein ausreichen, um die Clustergeometrie eindeutig zu bestimmen, können doch Mehrdeutigkeiten auftreten, beispielsweise im Zusammenhang mit der Streuung oder Resonanzverstärkung von nur ganz bestimmten Isotopomeren und/oder Strukturisomeren sowie auch mit der Nichtbeobachtung von inaktiven oder schwach aktiven Raman- bzw. Resonanz-Raman-Banden. Unsicherheiten dieser Art lassen sich im Prinzip klären, wenn die komplementären Daten aus der Niederfrequenz-IR-Spektroskopie vorhanden sind. Erst vor kurzem haben wir ein Verfahren entwickelt<sup>[75]</sup>, mit dem in einer Matrix isolierte Metallcluster direkt innerhalb eines FIR-Vakuuminterferometers hergestellt werden können. Auf diese Weise erhielten wir die ersten IR-Daten für ligandenfreie Metalltrimere. Die Ergebnisse für  $\text{Cr}_3$  in Argon- und Xenonmatrices machen deutlich, daß bei verschiedenen Metallkonzentrationen und thermischen Randbedingungen eine Vielzahl von geometrischen Formen der Moleküle eingefangen und identifiziert werden kann – z.B. vom gleichseitigen Dreieck bis zu einem fast schon linearen dreiatomigen Molekül (vgl. Fig. 6 und Tabelle 1).

Aus diesen Daten geht hervor, daß  $\text{Cr}_3$ -Cluster eine ziemlich flache Potentialmulde bezüglich einer Gerüstdeformation besitzen müssen, und daß bei bestimmten experimentellen Randbedingungen bereits außerordentlich geringe Störungen die Clustergeometrie stark beeinflussen. Diese Befunde sind wichtig, verdeutlichen sie doch, daß sogar eine „schwache“ Wechselwirkung zwischen Metallclustern und einem Träger erheblichen Einfluß auf die elektronischen Eigenschaften, die Schwingungseigenschaften und die Struktur der eingelagerten Metallcluster haben kann. Es zeigt sich auch, daß die Daten aus FT-FIR-spektroskopischen Untersuchungen eine wertvolle Ergänzung zu den entsprechenden Informationen aus der Raman-, Resonanz-Raman- und Fluoreszenzspektroskopie sind.

## 8.3. Magnetocirculardichroismus(MCD)-Spektroskopie

Die magnetische Doppelbrechung von circular polarisiertem Licht wurde vor kurzem dazu verwendet, die Elektronen-Absorptionsspektren von  $\text{Cu}_{2,3}$ ,  $\text{Ag}_{2,3}$ ,  $\text{Mg}_{2,3,4}$ ,  $\text{Ca}_2$ ,  $\text{Sr}_2$ ,  $\text{Mn}_2$  und  $\text{Ni}_n$  in Edelgasmatrizen zu untersuchen<sup>[57, 76, 117, 118]</sup>. Bei dieser Technik wird die differentielle Absorption von links- und rechts-circular polarisiertem Licht gemessen, das sich in Richtung eines externen Magnetfeldes ausbreitet. Solche Messungen liefern Informationen über die Entartung von elektronischen Zuständen, die an optischen Übergängen beteiligt sind. Die MCD-Spektren von paramagnetischen Molekülen zeigen eine charakteristische Temperaturabhängigkeit, die als Nachweis für ungepaarte Elektronenspins anzusehen ist. *Grinter* et al.<sup>[76]</sup> berichteten über Messungen der Temperaturabhängigkeit von MCD-Spektren mit einer Absorptions-

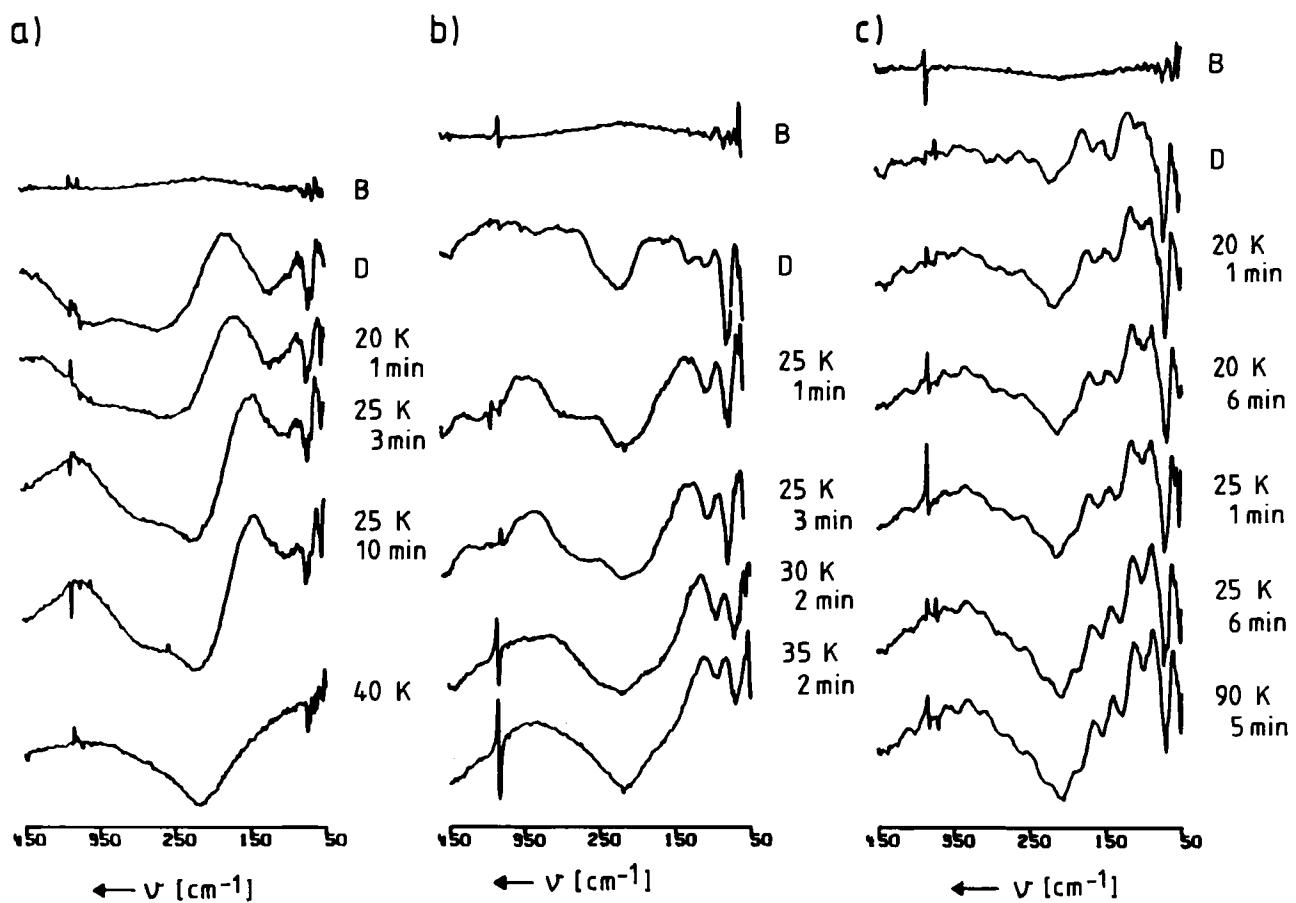


Fig. 6. FT-FIR-Spektrum von Cr/Ar. Die Konzentrationen betragen: a)  $\approx 1/10^3$ , b)  $\approx 2.5/10^4$ , c)  $\approx 1/10^4$ . Die Cokondensation erfolgte bei 12 K, das Tempern bei der jeweils angegebenen Temperatur. Rauschen bei  $200 \text{ cm}^{-1}$  ca. 0.5% [75].

Tabelle 1. Beobachtete und berechnete FIR-aktive Schwingungsmoden von Cr<sub>3</sub> [a, b].

	60°	70°	80°	90°	100°	110°	120°	130°	140°	150°	160°	Experiment [e]	Zuordnung [f]
(335)												340–360	Cr <sub>3</sub> (60) (> 140)
	329				322	313	304					325	Cr <sub>3</sub> (70–80)
							293	284				315	Cr <sub>3</sub> (90)
							275	281				295	Cr <sub>3</sub> (100) (110) (130)
							265		292	299	304	285	Cr <sub>3</sub> (100) (120)
									268			285	
										253	239	270	Cr <sub>3</sub> (100)
												260	Cr <sub>3</sub> (90)
												232	Cr <sub>3</sub> (70–80)
220		231			243	254						223	Cr <sub>3</sub> (60)
												215	
		203										187	Cr <sub>3</sub> (70–80)
			185									155	Cr <sub>3</sub> (90)
					166							135	Cr <sub>3</sub> (100)
						147						130	Cr <sub>3</sub> (110)
							127					105	Cr <sub>3</sub> (120)
								107				95	Cr <sub>3</sub> (130)
									87				
										66			
											46		

27

[a] Alle Frequenzen in der Einheit  $\text{cm}^{-1}$ . [b] Frequenzen bezogen auf Argonmatrices. [c] Kraftkonstanten der Streckenschwingung und Wechselwirkungskonstanten in  $\text{mdyn \AA}^{-1}$ :  $f_r = 1.00$ ,  $f_{rr} = 0.05$ ,  $f_{rr'} = 1.00\gamma$ ,  $f_{rr''} = 0.05\gamma$ ;  $\gamma = (180 - \alpha)/120$ . [d] Werte in Klammern für nur Raman-aktive Mode. [e] Zusammenstellung der Daten einer Reihe von konzentrationsabhängigen (Cr/Ar =  $1/10^4$  bis  $1/10^3$ ) Temperungsexperimenten (12–40 K); die gewählten Bedingungen fördern die Bildung von Cr<sub>3</sub>. Eine scharfe Absorption bei  $75 \text{ cm}^{-1}$  für Cr/Ar- und  $60 \text{ cm}^{-1}$  für Cr/Xe-Matrizes sollte von einer lokalisierten Schwingung Cr-Edelgaskäfig herrühren; sie erscheint sehr nahe der Abschneidefrequenz des Strahleiters. [f] Versuchsweise Bandenzuordnung; Zahlen in Klammern geben den Knickwinkel  $\alpha$  an.

bande bei 246 nm (vgl. Fig. 7), die paramagnetischen Ag<sub>3</sub>-Molekülen in einer Argonmatrix zugeordnet wurden und somit eine frühere Zuordnung<sup>[109]</sup> stützen. Die Ergebnisse weisen auf eine Orbitalentartung des angeregten Zustandes hin, was in Einklang mit einem Elektronenübergang  $^2\Pi \leftarrow ^2\Sigma$  und somit auch mit einem linearen Ag<sub>3</sub>-Molekül

ist. Übereinstimmend damit sind auch die Ergebnisse einer Raman-spektroskopischen Untersuchung von Ag<sub>3</sub> in einer Kryptonmatrix<sup>[77]</sup>. Miller et al.<sup>[57]</sup> fanden bei MCD-Messungen an Mg<sub>3</sub> und Mg<sub>4</sub> in einer Argonmatrix, daß diese Cluster eine Dreieck- (D<sub>3h</sub>) bzw. Tetraederstruktur haben. Frühere Experimente mit Ni-Atomen in einer Argon-

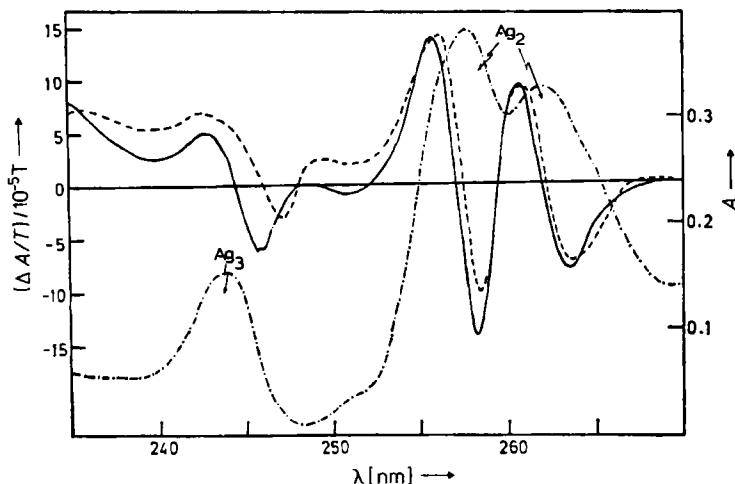


Fig. 7. Absorptions- und MCD-Spektrum von Silber in einer Argonmatrix. Banden im Bereich von 246 nm und 254–270 nm werden  $\text{Ag}_3$ - bzw.  $\text{Ag}_2$ -Molekülen zugeordnet. Das MCD-Spektrum wurde bei einem Feld von 6 T aufgenommen. Absorptionspektrum bei 10 K (----); MCD-Spektrum bei 10 K (—) und 20 K (---) [76].

matrix hatten ergeben, daß die Photoanregung  $3d^84s^2 \rightarrow 3d^84s^14p^1$  bei 325 nm eine Aggregation zu  $\text{Ni}_2$ - und  $\text{Ni}_3$ -Molekülen auslöst, die sodann im Bereich 350–530 nm absorbieren<sup>[19]</sup>. Bei weiterer Bestrahlung verschwinden die neuen Absorptionsbanden und werden durch Banden bei ca. 240 nm ersetzt, die  $\text{Ni}_n$ -Clustern mit  $n > 3$  zugeordnet wurden. In einer noch nicht publizierten MCD-Untersuchung von Ni-Atomen in einer Kryptonmatrix wurde nach längerer Photolyse eine  $\text{Ni}_n$ -Absorption bei ca. 235 nm beobachtet<sup>[118]</sup>, die wahrscheinlich vom gleichen Cluster herrührt, der in Argon bei 240 nm absorbiert. Zur Bestimmung der Zahl  $n$  sind weitere Untersuchungen erforderlich.

Neue UV/VIS-Studien an Ni-Atomen in Edelgasmatrizen haben gezeigt<sup>[136]</sup>, daß sich die Elektronenkonfiguration im Grundzustand des isolierten Atoms unter dem Einfluß der Matrix von  $3d^84s^2$  (in Ne sowie in der Gasphase) nach  $3d^94s^1$  (in Ar, Kr, Xe) ändern kann (Energiedifferenz  $205 \text{ cm}^{-1}$ ).

Temperaturabhängige Übergänge bei 347 und 331 nm in den Absorptions- und MCD-Spektren von Mn-Atomen in Argonmatrizen (13–27 K) wurden  $\text{Mn}_2$ -Molekülen zugeordnet<sup>[117]</sup>. Die Daten bestätigen einen früheren, theoretisch begründeten Vorschlag von Nesbet<sup>[69]</sup>, wonach  $\text{Mn}_2$  ein schwach gebundenes, antiferromagnetisches Molekül mit einem  ${}^1\Sigma_g^+$ -Grundzustand sein sollte. Für die Austauschenergie des  $\text{Mn}_2$ -Moleküls im Grundzustand wurde der Wert  $-10.3 \pm 0.6 \text{ cm}^{-1}$  ermittelt, der mit ESR-Befunden von Weltner et al.<sup>[86]</sup> (vgl. Abschnitt 8.5) in Einklang ist und dem berechneten Wert ( $-4 \text{ cm}^{-1}$ )<sup>[89]</sup> nahekommt.

#### 8.4. UV-Photoelektronen-Spektroskopie (UPS)

Die Nützlichkeit von UV-Photoelektronen-Spektroskopie an in einer Matrix isolierten Spezies ist kürzlich von Jacobi et al.<sup>[78]</sup> am Beispiel von Ni- und Cu-Atomen sowie -Clustern demonstriert worden. Zur Vermeidung von Ladungsproblemen wurden 50 Å dicke Edelgasmatrizen auf einen dünnen Ga-Film kondensiert, der seinerseits auf einen flachen Kupferblock als Kühlfläche aufgebracht wurde. Dies bietet den Vorteil, daß Gallium im interessieren-

den Energiebereich keine UPS-Signale aufweist. Unterhalb 8 eV zeigen He(IIβ)-angeregte Matrices mit einem Cu/Kr-Verhältnis von  $1/10^3$  ein Signal bei 5.1 eV, das im Falle der reinen Kryptonmatrix nicht auftritt (Fig. 8a) und Cu-Atomen zugeordnet wird (Fig. 8b); die Bindungsenergien beziehen sich auf die Fermi-Energie des Galliumfilms. Für  $\text{Cu}/\text{Kr} \approx 1/10^2$  wird ein breites Signal bei 4 eV beobachtet und  $\text{Cu}_n$ -Clustern zugeordnet (Fig. 8c). Diese Daten unterscheiden sich wiederum beträchtlich von denen für kompaktes Kupfer (Fig. 8d). Das unveränderte Auftreten der

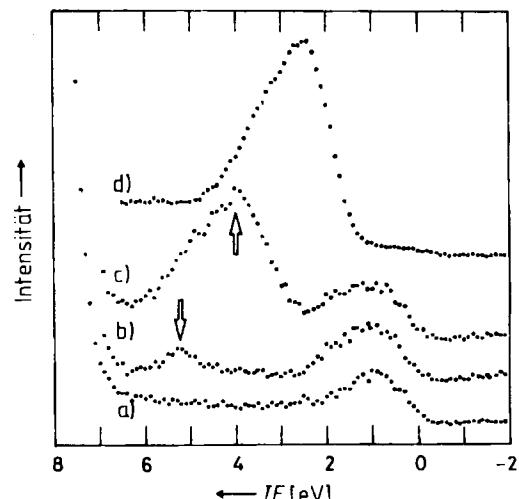


Fig. 8. UV-Photoelektronen-Spektren von a) einer reinen Kryptonmatrix, b) Cu-Atomen in Krypton und c) Cu-Clustern in Krypton. Zum Vergleich ist ein Spektrum des Kupfermetalls in d) gezeigt. Anregung: He(IIβ); T = 7 K [78].

Emission bei 5.1 eV in verschiedenen Matrices (Ar, Kr, Xe), die einem Endzustand  $3d^94s^1$  zugeordnet wird, bestätigt zusammen mit der zugehörigen Gas-Matrix-Relaxationsverschiebung von 1.3 eV, daß der Grundzustand eines in der Edelgasmatrix isolierten Cu-Atoms der gleiche ist wie in der Gasphase, nämlich  $3d^{10}4s^1$ . Weiterhin geht daraus hervor, daß der Relaxationsmechanismus in der Matrix allein intraatomar durch das 4s-Elektron bestimmt ist. Die deutliche Diskrepanz der Signale von kleinen  $\text{Cu}_n$ -Clustern bei 4 eV und der von festem Cu bei 2.5 eV stimmt nicht mit der Aussage einiger Berechnungen der elektronischen Struktur<sup>[79]</sup> überein, wonach Kupfercluster mit nur 6–13 Atomen d-Bandenergien haben sollten, die ähnlich denen des festen Kupfers sind. Die UPS-Daten sagen daher aus, daß man wahrscheinlich größere Atomaggregate als bisher in der Theorie berücksichtigen muß, will man die elektronischen Eigenschaften der Metalcluster und des festen Metalls zur Konvergenz bringen. Es erscheint auch interessant, daß, obwohl die UPS-Daten von Cu und  $\text{Cu}_n$  unabhängig vom Matrixgas sind, die Emission aus den np-Orbitalen der Edelgas-Wirtatome merklich durch die Kupfer-Gastspezies modifiziert wird. So werden zum Beispiel zwei  $\text{Xe-}5p_{1/2,3/2}$ -Emissionen in  $\text{Cu}_n/\text{Xe}$ -Matrices beobachtet; eine davon ist identisch mit der des reinen Xenons, die andere ist um 0.8 eV ins Rote verschoben und in ihrer Intensität von der Kupferkonzentration abhängig. Die Daten legen nahe, daß es außer den atomaren Relaxationsprozessen für das Xe-Atom noch weitere gibt, die in der Nähe eines Cu-Atoms oder  $\text{Cu}_n$ -Clusters eher durch die Relaxationsmechanismen des Metalls als durch die der umgebenen Xenonatome bestimmt werden. So gesehen,

ähneln die UPS-Daten von Kupfer-dotierten Edelgasmatrices denen, die bei der Physisorption von Edelgasen erhalten werden<sup>[80]</sup>.

In einer jüngeren Arbeit haben *Jacobi* et al. ihre UPS-Untersuchungen an edelgasisolierten  $Cu_n$ - und  $Ni_n$ -Clustern dahingehend erweitert, nun auch reaktionsfähige Matrices aus CO und O<sub>2</sub> zu verwenden<sup>[120]</sup>. Somit könnte die Adsorption dieser Gase an Cu- und Ni-Filmen mit der an kleinen  $Cu_n$ - und  $Ni_n$ -Clustern verglichen werden, woraus sich ein neues Verfahren zur Untersuchung der Chemisorption und der katalytischen Wirkung von kleinen Metallteilchen entwickeln ließe. In ersten Versuchen wurde zum Beispiel für  $Cu_n$  in CO ein neues UPS-Signal bei 1.5 eV

den, welche durch Photoaggregation aus zunächst in Argonmatrices bei 4.2 K isolierten <sup>6</sup>Li- bzw. <sup>7</sup>Li-Atomen bei 30 K entstehen. Ein typisches Spektrum von <sup>6</sup>Li<sub>3</sub> in festem Argon zeigt Fig. 9. Im Gegensatz zu den Spektren von Matrix-isoliertem Na<sub>3</sub> und K<sub>3</sub><sup>[81-83]</sup> weist das ESR-Spektrum von Li<sub>3</sub> keine wechselnden Linienbreiten im Temperaturbereich 30-40 K auf, und außerdem ist es im Bereich 4.2-30 K nicht stationär. Das Auftreten von sieben Hyperfeinübergängen mit gleichem Abstand und im Intensitätsverhältnis 1 : 3 : 6 : 7 : 6 : 3 : 1 ist in Einklang mit einer Kopplung des ungepaarten Elektrons an drei gleichwertige Kerne mit  $I=1$  und somit ein Nachweis für ein pseudorotierendes <sup>6</sup>Li<sub>3</sub>-Molekül (Fig. 9). Die Beobachtung von zehn

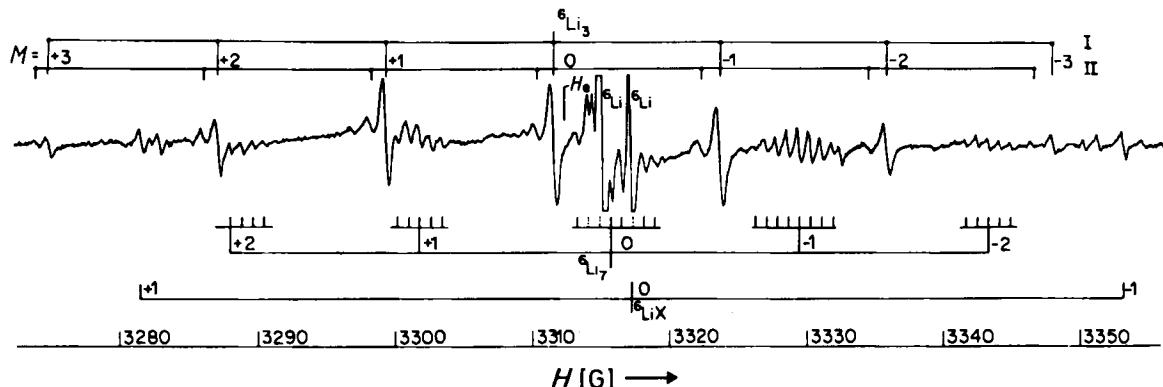


Fig. 9. ESR-Spektrum von pseudorotierenden <sup>6</sup>Li<sub>3</sub>-Molekülen in einer Argonmatrix bei 28.5 K. Römische Ziffern kennzeichnen verschiedene Einbauplätze in der Matrix. Ebenfalls gezeigt sind die Spektren von atomarem Lithium, <sup>6</sup>Li, und eines mit <sup>6</sup>LiX bezeichneten Radikals [129].

registriert, das die edelgasisolierten  $Cu_n$ -Cluster nicht zeigten. Dieses spezifische Signal wurde einer Emission aus dem 2 $\pi^*$ -Orbital von CO zugeordnet, das im freien Molekül nicht besetzt, in der Matrix aber durch Ladungstransfer von  $Cu_n$  teilweise besetzt ist. Ein ähnliches Signal wird bei der CO-Adsorption an Cu-Filmen und -Oberflächen erhalten und als Nachweis für einen Ladungstransfer Cu $\rightarrow$ CO(2 $\pi^*$ ) angesehen – für eine Wechselwirkung, die wesentlich zur Bildung einer Cu-CO-Bindung beiträgt.

#### 8.5. Elektronenspinresonanz(ESR)-Spektroskopie

Matrix-isolierte zweiatomige Metallmoleküle wie Sc<sub>2</sub>, Mn<sub>2</sub>, CrCu und Cluster wie Li<sub>3</sub>, Na<sub>3</sub>, K<sub>3</sub>, Cu<sub>3</sub>, Ag<sub>3</sub>, CuAgCu, Mn<sub>5</sub>, Cu<sub>5</sub>, Ag<sub>5</sub>, Na<sub>7</sub>, K<sub>7</sub> wurden ESR-spektroskopisch untersucht<sup>[81-87, 121, 129, 130, 140]</sup>. Solche Spektren, wie sie von *Lindsay* et al.<sup>[81-83]</sup> für Na<sub>3</sub> und K<sub>3</sub> veröffentlicht wurden, weisen auf eine lineare oder leicht gewinkelte Struktur dieser Spezies hin und zeigten direkt, daß in M<sub>3</sub>-Molekülen der Anteil kovalenter Bindung wesentlich höher ist als der einer ionischen oder einer van-der-Waals-Bindung. Darüber hinaus wurde so gefunden, daß eine zweite, dynamische Struktur von K<sub>3</sub> existiert, die zwischen drei äquivalenten gewinkelten Formen des Moleküls fluktuiert, bei denen die drei K-Atome wechselweise die Position am Scheitelpunkt einnehmen. Ein derartiges Verhalten wurde theoretisch für das Li<sub>3</sub>-Molekül von *Gerber* und *Schumacher* vorhergesagt<sup>[88]</sup>.

Spätere Messungen<sup>[129]</sup> ergaben ESR-Spektren, die pseudorotierenden <sup>6</sup>Li<sub>3</sub>- und <sup>7</sup>Li<sub>3</sub>-Molekülen zugeordnet wur-

den. Linien im ESR-Spektrum (zwei davon sind undeutlich) eines analogen <sup>7</sup>Li/Argon-Photoaggregationsexperiments läßt sich in gleicher Weise für drei gleichwertige Kerne mit  $I=3/2$  in einem pseudorotierenden <sup>7</sup>Li<sub>3</sub>-Molekül interpretieren<sup>[129]</sup>. Das Fehlen eines konstanten Spektrums wird als Hinweis darauf angesehen, daß Li<sub>3</sub> einen weitgehend „verschmierten“ Schwingungsgrundzustand hat. Eine mittlere isotrope Spinbesetzung von  $\bar{g}=0.225$ , aus den ESR-Daten für Li<sub>3</sub> ermittelt, stimmt ausgezeichnet mit dem Ergebnis von ab-initio-Rechnungen<sup>[131]</sup> überein. Darüber hinaus zeigt die totale isotrope Spinbesetzung von  $3\bar{g}\approx 0.68$  ungefähr 30% p-Charakter für die Wellenfunktion des ungepaarten Elektrons an und somit eine signifikante sp-Hybridisierung im Li<sub>3</sub>-Molekül. Generell passen die ESR-Spektren von Li<sub>3</sub> zu einem (E'  $\times$  e')-Schwingungsgrundzustand mit <sup>2</sup>E'-Symmetrie. Das Trimer scheint auf der Zeitskala des ESR-Experiments eine Pseudorotation auszuführen – etwa durch Tunneln zwischen drei äquivalenten elektronischen <sup>2</sup>B<sub>2</sub>-Potentialtöpfen, die nicht tief genug sind, um einen Schwingungszustand auszubilden; das heißt, es bildet sich ein völlig bewegliches Li<sub>3</sub>-Molekül, so wie es die Theorie<sup>[88]</sup> vorhersagte. In gleicher Weise haben *Lindsay* et al. vor kurzem ESR-Spektren für die Heptamere Na<sub>7</sub> und K<sub>7</sub> interpretiert. Diese Spektren zeigen eine starke Hyperfeinstruktur, die von zwei gleichwertigen Alkalimetallkernen herrührt, und zusätzlich eine sehr viel schwächere Aufspaltung von mindestens fünf weiteren, untereinander ebenfalls äquivalenten Kernen. Die wahrscheinlichste Struktur für diese M<sub>7</sub>-Cluster ist eine pentagonale Bipyramide, die dichteste Anordnung für sieben in Wechselwirkung befindliche Kugeln.

Howard et al. berichteten über ESR-Spektren von  $\text{Ag}_3$ -Molekülen in einer festen Benzolmatrix<sup>[84]</sup> und interpretierten diese Spektren unter Annahme einer leicht gewinkelten Molekülstruktur. Kürzlich wurden auch die ESR-Spektren von  $\text{Cu}_3$ ,  $\text{CuAgCu}$  und  $\text{Cu}_5$  in mehreren organischen Matrices gemessen<sup>[121]</sup>. So zeigt z. B. das Spektrum von  $^{63}\text{Cu}_3$  in einer Adamantanmatrix bei 77 K sechzehn Quartette; aus der exakten Lösung des isotropen Spin-Hamilton-Operators mit der Breit-Rabi-Gleichung resultierten für dieses System die Konstanten  $a_2 = 625.5$ ,  $a_1 = 55.6$  G und  $g = 1.9925$ . Das Spektrum wurde einem ungepaarten Elektron zugeordnet, das gleich starke isotrope Hyperfeinwechselwirkung mit zwei äquivalenten  $^{63}\text{Cu}$ -Atomen sowie schwächere Wechselwirkung mit einem dritten  $^{63}\text{Cu}$ -Atom aufweist. Für  $\text{Cu}_3$  erscheint in Analogie zu  $\text{Ag}_3$  in Benzol<sup>[84]</sup> eine leicht gewinkelte Struktur mit einem elektronischen  $^2\text{B}_2$ -Grundzustand plausibel. Bei Cokondensation von  $^{63}\text{Cu}/^{107}\text{Ag}/\text{C}_6\text{D}_6$  bei 77 K konnten Howard et al. ein ESR-Spektrum aus sechzehn Dubletts beobachten, das auf eine starke Hyperfeinwechselwirkung mit zwei äquivalenten  $^{63}\text{Cu}$ -Kernen ( $I = 3/2$ ,  $a_2 = 880.5$  G) und eine schwächere Wechselwirkung mit einem  $^{107}\text{Ag}$ -Kern ( $I = 1/2$ ,  $a_1 = 35.5$  G) zurückzuführen ist,  $g = 1.962$ . Die Auswertung der Meßdaten deutet auf einen dreiatomigen Heterometallcluster mit stumpfwinkeliger Dreieckstruktur im elektronischen  $^2\text{B}_2$ -Grundzustand. Ähnliche Cokondensationsexperimente<sup>[121]</sup> mit  $^{63}\text{Cu}$  und  $\text{C}_6\text{D}_{12}$  bei gleichzeitiger Photoanregung ( $\lambda > 320$  nm) in situ führten bei 77 K zu einem ESR-Spektrum, das aus sechzehn Linien besteht, wovon jede wiederum ein Multiplett aus dreizehn Linien darstellt. Das 16-Linien-Spektrum, dessen Komponenten unterschiedliche Abstände haben, wurde einer starken Hyperfeinwechselwirkung mit zwei äquivalenten  $^{63}\text{Cu}$ -Atomen zugeordnet und anhand der Breit-Rabi-Gleichung angepaßt ( $a_2 = 608$  G,  $g = 2.055$ ). Die zusätzliche Aufspaltung in je 13 Linien zeigt eine Intensitätsverteilung, wie man sie ungefähr aus der Hyperfeinwechselwirkung mit zwei Cu-Atomen (Stärke ca. 15 G) und einem dritten Cu-Atom (doppelte Stärke) erwartet. Dies spricht eindeutig für einen  $\text{Cu}_5$ -Cluster. Von den fünf Strukturen, die von Howard et al.<sup>[121]</sup> für  $\text{Cu}_5$  in Erwägung gezogen wurden – nämlich linear  $\text{D}_{\infty\text{h}}$ , trigonal-bipyramidal  $\text{D}_{3\text{h}}$ , quadratisch-pyramidal  $\text{C}_{4\text{v}}$ , sternförmig  $\text{D}_{4\text{h}}$  und pentagonal  $\text{D}_{5\text{h}}$  – kann man die letzten drei sofort ausschließen, da sie nicht drei Typen von Cu-Atomen enthalten, wie es zur Erklärung der ESR-Daten notwendig ist. Für die lineare Struktur sollte die höchste Spindichte am zentralen Cu-Atom sein, eine nur wenig geringere an den beiden äußeren Cu-Atomen und eine weitaus geringere Spindichte an den beiden dazwischenliegenden Cu-Atomen. Da das ESR-Spektrum von  $\text{Cu}_5$  zwei gleichwertige Atome mit einer starken Hyperfeinwechselwirkung aufweist und drei weitere mit einer schwächeren Wechselwirkung, ist die  $\text{D}_{3\text{h}}$ -Struktur am wahrscheinlichsten<sup>[121]</sup>. Nach Molekülorbital-Rechnungen für  $\text{Cu}_5$  besetzt das ungepaarte Elektron ein  $\text{e}'$ -Orbital, das durch Linearkombination aus äquatorialen Atomorbitalen gebildet wird<sup>[97, 98]</sup>. Der  $^2\text{E}'$ -Grundzustand ist daher entartet, doch sollte ein Jahn-Teller-Effekt die Entartung aufheben und somit die Gesamtenergie erniedrigen. Die dabei entstehenden verzerrten  $\text{Cu}_5$ -Strukturen werden als  $\text{C}_{2\text{v}}$ -„compressed“ und  $\text{C}_{2\text{v}}$ -„opened“ bezeichnet. Man erwartet sehr unterschiedli-

che Elektronenspinverteilungen in den relevanten HOMOs  $a_1$  und  $b_2$  der entsprechenden  $\text{Cu}_5(\text{C}_{2\text{v}})$ -Cluster, die mit dem entarteten HOMO  $\text{e}'$  des  $\text{Cu}_5(\text{D}_{3\text{h}})$ -Clusters korreliert sind. Unter Verwendung dieses Bildes wurden die ESR-Spektren von  $\text{Cu}_5$  so gedeutet, daß der Cluster ein trigonal-bipyramidales Gerüst hat, wobei die Anordnung  $\text{C}_{2\text{v}}$ -„opened“ der fünf Kupferatome als Jahn-Teller-Verzerrung anzusehen ist.

Ähnliche Ergebnisse wurden auch für  $^{107}\text{Ag}_5$  erhalten<sup>[121]</sup>. Der neutrale Silbercluster wurde bei 77 K aus  $^{107}\text{Ag}$ -Atomen erzeugt, die während der Einlagerung in  $\text{C}_6\text{D}_{12}$  photochemisch angeregt wurden. Durch sorgfältiges Tempern der Probe lassen sich die Signale von  $^{107}\text{Ag}$  und  $^{107}\text{Ag}_3$  aus dem Gesamtspektrum eliminieren, so daß ein sauberes ESR-Spektrum von  $^{107}\text{Ag}_5$  übrigbleibt (Fig. 10). Die Intensität des ESR-Signals zeigt eine reversible Temperaturabhängigkeit, was auf ein dynamisches Verhalten oder auf Matrix-Orientierungseffekte zurückzuführen ist. Das Spektrum besteht grundsätzlich aus einem Triplet von Multipletts, was auf zwei äquivalente  $^{107}\text{Ag}$ -Kerne ( $I = 1/2$ ) mit  $a_2 = 204.6$  G und  $g = 2.081$  hinweist. Die Fein aufspaltung jeder Linie wird am besten simuliert, wenn man zusätzlich eine Kopplung mit drei  $^{107}\text{Ag}$ -Atomen annimmt. Zwei dieser Kerne sind wiederum untereinander gleichwertig,  $a_2 = 5.5$  G, der dritte ruft die doppelte Hyperfeinwechselwirkung,  $a_1 = 11$  G, hervor. Mit diesem Modell und der gleichen Argumentation wie im Falle von  $\text{Cu}_5$  läßt sich aus dem ESR-Spektrum (Fig. 10) für  $\text{Ag}_5$  eine trigon-

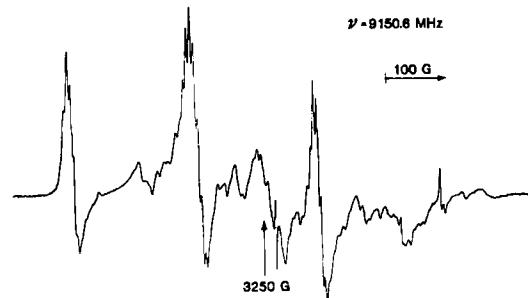


Fig. 10. ESR-Spektrum von  $^{107}\text{Ag}_5$  in  $\text{C}_6\text{D}_{12}$  bei 77 K. Um die meisten  $^{107}\text{Ag}$ -Atome und  $^{107}\text{Ag}_3$ -Moleküle zu entfernen, wurde die Probe sorgfältig getempert [121].

bipyramidale Struktur mit Jahn-Teller-Verzerrung ableiten. Benutzt man Einelektronenparameter, so liefert die isotrope Hyperfeinwechselwirkung in  $^{107}\text{Ag}_5$  unpaarige Spinbesetzungen von 62% für zwei Kerne in der Mittelebene, 1.7% für den dritten äquatorialen Kern und 0.8% für die restlichen beiden Kerne an den Pyramidenspitzen. Diese Werte sind ähnlich denen der Spinbesetzung in  $\text{Cu}_5$ . Sie sprechen dafür, daß in  $\text{Ag}_5$  ungefähr 60% des ungepaarten Elektrons auf 5s-Orbitale verteilt sind und 40% auf p- und/oder d-Orbitale.

Die interessantesten zweiatomigen Moleküle  $\text{CrCu}^{[85]}$ ,  $\text{Sc}_2^{[140]}$  und  $\text{Mn}_2^{[86]}$  wurden von Weltner et al. in Edelgasmatrices präpariert und mit ESR-Methoden untersucht. Für  $\text{Sc}_2$  und  $\text{CrCu}$  wurden „high spin“-Grundzustände  $^5\Sigma$  bzw.  $^6\Sigma$  vorgeschlagen. Obwohl in Übereinstimmung mit einer theoretischen Vorhersage<sup>[89]</sup> für  $\text{Mn}_2$  ein diamagnetischer Grundzustand gefunden wird, gibt es doch starke Hinweise auf eine Reihe höherer Spinzustände mit gleichmäßigem Abstand; einige von ihnen sind bei  $\text{Mn}_2$  in einer

Kryptonmatrix bei 50 K thermisch besetzt (Fig. 11). Bei 4.2 K erscheint nur ein ESR-Signal von Mn-Atomen, das aus sechs Linien gleicher Intensität besteht, die ihr Zentrum bei 3350 G haben und eine Hyperfeinaufspaltung von 28 G zeigen. Temperaturerhöhung auf 10 K ruft bei 2511 G ein Spektrum aus elf Linien im Intensitätsverhältnis 1 : 2 : 3 : 4 : 5 : 6 : 5 : 4 : 3 : 2 : 1 und mit einem Abstand von 15 G hervor (Fig. 11). Die ESR-Spektren und deren Tem-

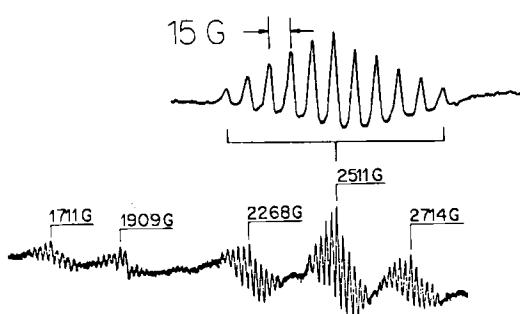


Fig. 11. ESR-Spektrum von  $Mn_2$ -Dimeren mit antiferromagnetischer Austauschwechselwirkung in einer Kryptonmatrix bei einer Temperatur von ca. 50 K;  $\nu = 9.3840$  GHz [86].

peraturabhängigkeit ergeben Linien bei 1711, 2511, 4305 G mit  $S=2$  und 1909, 2268, 2714 und 4050 G mit  $S=3$  Gesamtspin, wenn man einen Hamilton-Operator der Form

$$\mathcal{H} = \beta H \cdot g \cdot S - (J/2)[S(S+1) - S_i(S_i+1) - S_j(S_j+1)] + D_z[S_z^2 - 1/3S(S+1)] + (A/2)S \cdot (I_i + I_j)$$

zugrundelegt. Dabei ist  $J$  die isotrope Austauschenergie,  $S = S_i + S_j$  der Gesamtspin mit den Werten  $S_i + S_j$ ,  $S_i + S_j - 1, \dots, 0$ ;  $A$  ist die Hyperfeinwechselwirkungskonstante für das einzelne Atom und  $D_z$  ein effektiver Nullfeldaufspaltungsparameter, der für jeden  $S$ -Wert verschieden sein soll. Die ESR-Spektren von  $Mn_2$  wurden auf diese Weise für ein Dimer mit antiferromagnetischer Austauschwechselwirkung interpretiert, das einen thermisch angeregten  $S$ -Zustand hat, wobei die  $S$ -Werte im Bereich

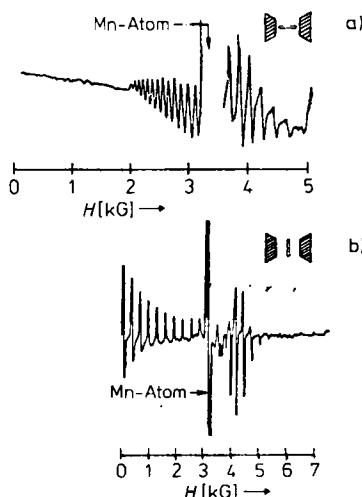


Fig. 12. ESR-Spektrum von  $Mn_5$ -Molekülen in festem Krypton bei 4 K ( $\nu = 9.378$  GHz). Eine starke Orientierung der  $Mn_5$ -Moleküle wird durch die unterschiedlichen Spektren angezeigt, die man registriert, wenn a) die flache Stirnfläche des Saphirstäbchens parallel (oberes Spektrum) oder b) senkrecht (unteres Spektrum) zum Magnetfeld steht [87].

von 4.2 bis 50 K mit steigender Temperatur zunehmen. Eine Stütze dieser faszinierenden Idee wäre die Beobachtung von Signalen für  $S=4$ , die bei 65 K erwartet werden. Diese Temperatur wird im Weltnerischen Experiment leider nicht erreicht<sup>[86]</sup>. Die Temperaturabhängigkeiten der Absorptions- und der MCD-Spektren von  $Mn_2$  in festem Argon<sup>[117]</sup> sind in guter Übereinstimmung mit den Schlussfolgerungen aus den ESR-Untersuchungen an  $Mn_2$  in festem Krypton<sup>[86]</sup>.

Zum Schluß dieses Abschnitts sei noch ein interessantes Beispiel für einen „high spin“-Metallcluster erwähnt, nämlich  $Mn_5$ . Nach jüngsten Matrix-ESR-Experimenten<sup>[87]</sup> kommt dieser Spezies ein Gesamtelektronenspin von  $S=25/2$  (d. h. fünf ungepaarte Elektronen für jedes Mn-Atom) und eine pentagonal-planare Struktur (Fig. 12) zu.

### 8.6. Röntgen(EXAFS)-Spektroskopie

Die Anwesenheit von nicht vollständig besetzten Atom-d-Orbitalen bei Übergangsmetallen in deren zweiatomigen Molekülen bringt viele dicht- und tiefliegende Elektronenzustände mit sich. Von besonderem Interesse ist hierbei, daß diese tiefliegenden Zustände verhältnismäßig stabil sind. Dies betrifft aber gerade Probleme der elektronischen Struktur von Metallen, der elektronischen Konfiguration und Bindungsfähigkeit von zweiatomigen Koordinationszentren in zweikernigen Metallkomplexen mit neutralen oder ionischen Liganden. Die Chemie und die katalytische Aktivität von vielen solcher Metallkomplexe werden zur Zeit besonders rege untersucht<sup>[90]</sup>. Einige der jüngsten theoretischen Untersuchungen von zweiatomigen Übergangsmetallmolekülen legen die Schwierigkeiten dar, die bei einer hinreichenden Berücksichtigung der Elektronenkorrelationen und der Austauscheffekte auftreten<sup>[91-99]</sup>. Es ist klar, daß experimentelle Befunde an diesen Systemen für die Entwicklung einer verlässlichen Theorie ausschlaggebend sind. Besonders wichtig sind die Eigenschaften des elektronischen Grundzustandes, neben Schwingungsfrequenzen und Dissoziationsenergie der Kernabstand, die Spinmultiplizität und die Symmetrieeigenschaften der Orbitale. In diesem Zusammenhang sollen EXAFS<sup>[100]</sup> und Mößbauer-Experimente<sup>[101]</sup> von Montano et al. erwähnt werden, die an  $Fe_2$  in Argonmatrices durchgeführt wurden: Aus den EXAFS-Daten läßt sich eine  $FeFe$ -Bindungslänge von 1.87 Å ermitteln, und die Mößbauer-Daten sprechen für einen  $^7\Sigma$ -Grundzustand. Ähnliche Untersuchungen an hetero-zweiatomigen Molekülen wie  $FeMn$ ,  $FeCo$ ,  $FeNi$  und  $FeCu$ <sup>[101]</sup> sowie theoretische Studien weisen auf stabile Zustände mit hoher Spinmultiplizität in zweiatomigen Übergangsmetallmolekülen hin.

Vor kurzem haben Montano et al.<sup>[102]</sup> bei EXAFS- und XANES-Experimenten (XANES ist das Akronym für X-Ray Absorption Near Edge Structure) konzentrationsabhängige Daten für  $Fe_n$ -Cluster in festem Neon erhalten (Fig. 13).

Durch Mittelung der Fe-Fe-Abstände in einer Reihe von  $Fe_n$ -Spezies ergibt sich eine deutliche Kontraktion des Fe-Fe-Abstandes von 2.48 Å für  $\alpha$ -Fe, 2.30 Å für  $Fe_n$  ( $n > 5$ ), 2.05 Å für  $Fe_4$ ,  $Fe_3$  und  $Fe_2$  bis 2.02 Å für  $Fe_2$  bei extremer Verdünnung. Interessanterweise findet man eine ähnliche Abhängigkeit der interatomaren Abstände als Funktion

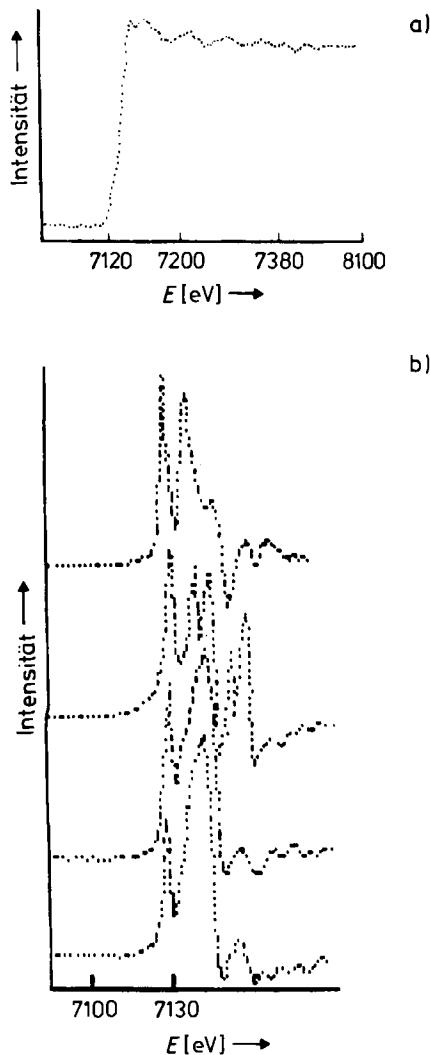


Fig. 13. a) EXAFS-Spektrum einer Probe mit 0.4 Atom-% Fe in Neon bei 4.2 K. b) Ableitung des XANES-Spektrums einer Fe-Folie (oben) und von Proben mit 1.5, 0.5 und 0.4 Atom-% Fe in Neon bei 4.2 K (von oben nach unten) [102].

des Aggregationsgrades auch bei Untersuchungen an Metallclustern, die einer stärkeren Wechselwirkung mit dem Wirtsmaterial ausgesetzt sind, z. B. in  $\text{Pt}_n$ /Zeolith-Systemen<sup>[42]</sup> oder bei  $\text{Cu}_n$  und  $\text{Ni}_n$  in Kohlenstoff bzw. Oxiden<sup>[103]</sup>. Die XANES-Spektren von  $\text{Fe}_n$  in festem Neon zeigen auch eine beträchtliche Abhängigkeit der Kantenstruktur von der Metallkonzentration (Fig. 13b). Die Verschiebung der K-Kante um  $3 \pm 1$  eV für Fe-Atome im Vergleich mit dem Wert für Fe-Metall ist in Einklang mit den erwarteten höheren Bindungsenergien für  $3d^64s^2$ -Monomere im Vergleich zum  $3d^74s^1$ -Kollektiv<sup>[102]</sup>. Die Absorption, die man für  $\text{Fe}_n$ -Cluster in der Nähe der Kante beobachtet, wird vorläufig Übergängen  $1s \rightarrow 3d, 4s, 4p, np$  zugeordnet. Jedoch ist noch ein tieferes theoretisches Verständnis von XANES-Daten erforderlich, um ihre quantitative Auswertung für Metallcluster zu ermöglichen.

### 8.7. Mößbauer-Spektroskopie

Mößbauer-Spektren von Matrix-isolierten  $\text{Fe}_x\text{Co}_y$ -Molekülen wurden an Proben mit Metallkonzentrationen von 0.1 bis 25 Atom-% gemessen<sup>[122]</sup>. Aus Symmetrieverlegungen und der Größe des elektrischen Feldgradienten lässt

sich für das Molekül FeCo der Grundzustand  $^6\Sigma$  ableiten. Zusätzlich zu FeCo wurden die Cluster  $\text{Fe}_2\text{Co}$  und  $\text{Co}_2\text{Fe}$  identifiziert und ihre Mößbauer-Parameter bestimmt<sup>[122]</sup>; zuverlässige Rückschlüsse auf die Struktur dieser Heterotrimere konnten aber nicht gezogen werden. Immerhin ließ sich bei höheren Metallkonzentrationen die Veränderung der Fe-Isomerieverschiebung mit der Zahl der nächsten Co-Nachbarn in einem  $\text{Fe}_x\text{Co}_y$ -Cluster feststellen; hierzu wurde eine Monte-Carlo-Rechnung herangezogen, die eine Abschätzung von Größe und Zusammensetzung der Cluster in einer Fe/Co-Edelgasmatrix ermöglicht<sup>[122]</sup>. Bei ähnlichen Experimenten mit  $\text{Fe}_n$  wurde gefunden<sup>[124]</sup>, daß die Isomerieverschiebung dem Wert nahekommt, den ein Fe-Atom in einer Cobaltmatrix mit ungefähr zwölf nächsten Nachbarn aufweist. Bei nur einem Co-Atom als nächstem Nachbarn erreicht die Isomerieverschiebung des Eisens ein Maximum. Dies deutet auf eine Veränderung der Elektronenkonfiguration, bei der sich die s-Elektronendichte am Kernort von  $^{57}\text{Fe}$  verringert. Wächst die Zahl der Cobaltatome, die ein Eisenatom umgeben, so nimmt die Isomerieverschiebung ab. Dies kann auf eine Zunahme der s-Elektronendichte am Kernort aufgrund von 3d-Elektronendelokalisierungseffekten zurückgeführt werden. Interessanterweise zeigen die Mößbauer-Spektren bei 5 Atom-% Metallkonzentration und dem Verhältnis  $\text{Fe} : \text{Co} = 1 : 3$  bereits die 6-Linien-Charakteristik der magnetischen Hyperfeinwechselwirkung<sup>[122]</sup>. Eine Monte-Carlo-Analyse dieser Proben weist auf die Bildung von Clustern hin, die nur vier oder fünf Metallatome enthalten, wie  $\text{Fe}_2\text{Co}_2$ ,  $\text{FeCo}_3$ ,  $\text{FeCo}_4$ ,  $\text{Fe}_2\text{Co}_3$  und  $\text{Fe}_3\text{Co}_2$ . Bei 25 Atom-% Metallkonzentration wird der beobachtete Hyperfeinwechselwirkungseffekt genau so groß wie der in einer ungeordneten Eisen-Cobalt-Legierung gleicher Zusammensetzung.

Aus dieser kurzen Diskussion der Mößbauer-Studie an einer Fe/Co-Matrix (auch an einer  $\text{Fe}_n$ -Matrix, vgl. Fig. 1) wird deutlich, daß solche Untersuchungen sehr gut geeignet sind, die elektronische Wechselwirkung und die Bindungskräfte zwischen Metallatomen aufzuklären und somit der Entwicklung der metallischen Eigenschaften des Festkörpers aus dem Metallatom über die kleinen Metallcluster auf die Spur zu kommen.

Vor kurzem wurden Mößbauer-Spektren von  $^{119}\text{Sn}$  und  $^{57}\text{Fe}$  dazu benutzt, kleine Bimetalcluster  $\text{Fe}_x\text{Sn}_y$  in festem Argon zu untersuchen (Fig. 14)<sup>[104, 123]</sup>. Mit einer selbstkonsistenten Zuordnung der Isomerieverschiebung, Quadrupolaufspaltung, Linienbreite und relativen Intensität der  $^{119}\text{Sn}$ - und  $^{57}\text{Fe}$ -Signale konnten durch die Verwendung von zwei  $\gamma$ -Sonden in ein und derselben Probe die Spezies  $\text{FeSn}$ ,  $\text{Fe}_2\text{Sn}$ ,  $\text{Fe}_2\text{Sn}_2$ ,  $\text{FeSn}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{Sn}_3$  und  $\text{FeSn}_4$  identifiziert werden. Auch Anhaltspunkte bezüglich der Trimerenstruktur und Informationen über die Reaktivität von Fe- und Sn-Atomen sowie -Dimeren bei der Aggregation in der Matrix während der Cokondensation wurden erhalten. Außerdem konnten Rückschlüsse auf die Fe-Sn-Bindung in ligandenfreien  $\text{Fe}_x\text{Sn}_y$ -Clustern gezogen werden.

### 8.8. UV/VIS-Absorptions- und -Emissions-Spektroskopie

Experimente an Metallclustern gehen mit der Schwierigkeit einher, daß es im allgemeinen nicht gelingt, eine be-

### Sn<sub>x</sub>Fe<sub>y</sub> in Ar

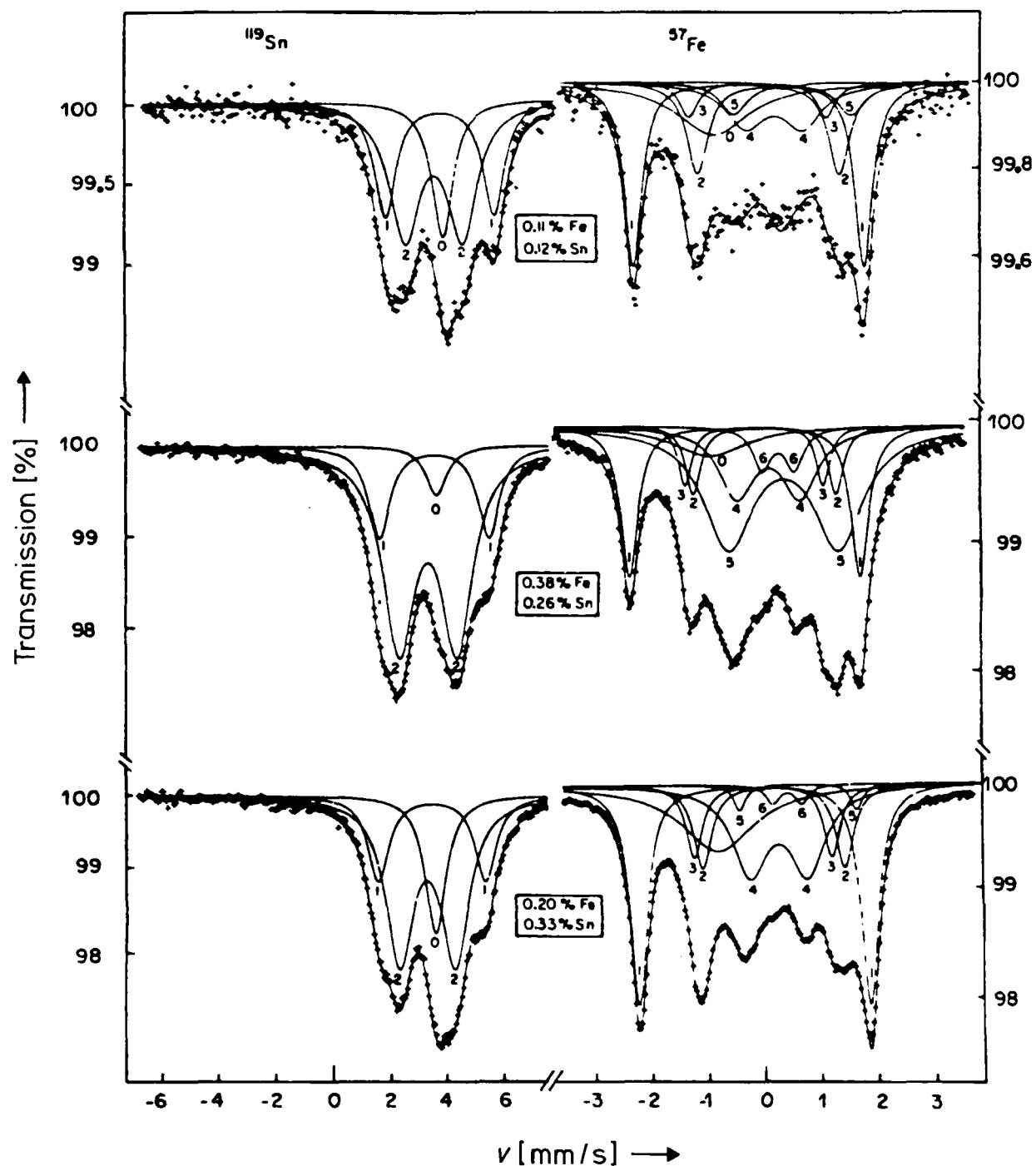


Fig. 14.  $^{57}\text{Fe}$ - und  $^{119}\text{Sn}$ -Mössbauer-Spektren für verschiedene Metall/Argon-Konzentrationsverhältnisse, aufgenommen bei 4.5 K. Die durchgezogenen Linien stellen simulierte Spektren dar. Sechs und drei Komponenten sind für  $^{57}\text{Fe}$  bzw.  $^{119}\text{Sn}$  gekennzeichnet mit folgender Notation: 0 =  $\text{Fe}^0$ , 1 =  $\text{Fe}_2$ , 2 =  $\text{FeSn}$ , 3 =  $\text{FeSn}_2$ , 4 =  $\text{SnFeSn}$ , 5 =  $\text{Fe}_2\text{Sn}$ , 6 =  $\text{Fe}_3$  und 0 =  $\text{Sn}^0$ , 1 =  $\text{Sn}_2$ , 3 =  $\text{Sn}_x\text{Fe}_y$  [104].

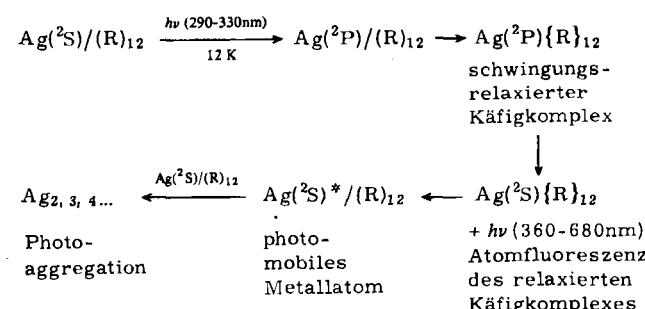
stimmte Spezies selektiv zu erzeugen. Äußere Bedingungen, die zur Bildung meßbarer Mengen des interessierenden Clusters führen, bewirken meistens auch die Bildung ähnlicher Mengen sowohl kleinerer als auch größerer Cluster. Ohne selektive Anregung oder Nachweis bestimmter Spezies ist es daher notwendig, die spektroskopischen Daten der Probe in die Beiträge der unterschiedlichen Cluster zu zerlegen. Erwünscht sind deshalb gut charakterisierte Clusterverteilungen, die sich gezielt und leicht verändern lassen. Wie bereits erwähnt, ist der generelle Mechanismus der Metallclusterbildung in Tieftemperatur-Matrizes eine

Aggregation von Metallatomen in den beweglichen Oberflächenschichten der Matrix während des Cokondensationsprozesses. Der Aggregationsgrad wird durch mehrere Faktoren bestimmt, z. B. durch das Verdünnungsverhältnis Metallatome/Edelgasatome, die Temperatur des kalten Substrates und das Atomgewicht des Matrixgases; alle können zur Optimierung der Clusterverteilung variiert werden. Eine weitere Aggregation von Metallteilchen in der festen Matrix kann in manchen Fällen durch Tempern induziert werden<sup>[63]</sup>. Absorptionsmessungen im UV/VIS-Bereich sind bequeme und doch empfindliche Methoden,

um eingeschlossene Metallcluster nachzuweisen. Matrixisierte Metallatome zeigen typischerweise sehr starke UV/VIS-Absorptionsbanden. Es ist also nicht unerwartet, daß zweiatomige Metallmoleküle und kleine Cluster in diesem Spektralbereich ebenfalls absorbieren. Schafft man Bedingungen, unter denen die Aggregation von Metallatomen kontrollierbar ist, können quantitative Metallabscheidungstechniken zusammen mit optischen Absorptionsmessungen dazu verwendet werden, die relativen Extinktionskoeffizienten von isolierten Atomen und zwei- oder dreiatomigen Metallmolekülen zu bestimmen<sup>[49]</sup>. Diese Experimente führen zu Versuchsparametern, mit denen wenigstens teilweise bekannte Clusterverteilungen erzeugt werden können.

Eine von uns entwickelte Methode zur Erzeugung von Silberclustern in Edelgasmatrizes<sup>[63]</sup> beruht auf der photoinduzierten Diffusion und Aggregation von eingefangenen Silberatomen, die durch eine Schmalbandbestrahlung der Matrix angeregt wird, wobei der Wellenlängenbereich der starken Resonanzabsorptionsbande der Silberatome entspricht. Photoinduzierte Metallatomaggregation wurde auch an Matrix-isoliertem Natrium, Nickel, Kupfer, Chrom, Molybdän und Rhodium beobachtet<sup>[19, 58, 61, 105, 118, 125]</sup>. In diesem Zusammenhang sei erwähnt, daß die Fluoreszenzemissions- und Anregungsspektren von Metallatomen und kleinen Clustern, welche in Tief temperatur-Matrizes eingefangen sind, spezifische Merkmale aufweisen. Diese wurden manchmal als empfindliche Sonde für die mikroskopische Umgebung des Gast-Teilchens benutzt, die Veränderungen der Umgebung und spezifische Gast-Wirt-Wechselwirkungen im Grund- und angeregten Zustand anzeigen<sup>[105-108, 128]</sup>. So wurde eine verblüffende Ähnlichkeit der Spektren von in Edelgas oder in Zeolith isolierten Silberatomen und kleinen Silberclustern festgestellt und als eine schwache Wechselwirkung zwischen Silberatom-Gast und Zeolith-Wirt interpretiert<sup>[5]</sup>.

Die Untersuchungen der energetischen und dynamischen Eigenschaften von Ag, Ag<sub>2</sub>, Ag<sub>3</sub> sowie Cu und Cu<sub>2</sub> in Edelgasmatrizes wurden in letzter Zeit vervollständigt<sup>[63, 105-111]</sup>. Die Absorptions- und Fluoreszenzspektren sprechen für eine starke Gast-Wirt-Wechselwirkung in den unteren Anregungszuständen dieser Teilchen. Eine Zusammenstellung der beobachteten strahlenden und nichtstrahlenden Relaxationsprozesse von optisch angeregten Ag, Ag<sub>2</sub> und Ag<sub>3</sub> in Edelgasfestkörpern bieten die Schemata 1-3.

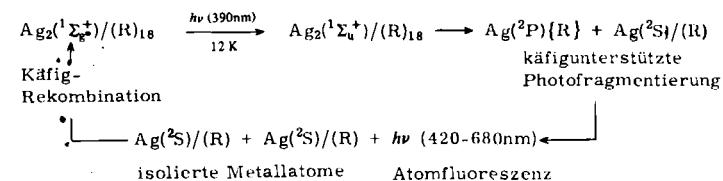


Schema 1. Photoprozesse von Silberatomen in Edelgasmatrizes. (R)<sub>12</sub> repräsentiert die zwölf nächsten Edelgas-Nachbaratome (R = Ar, Kr, Xe) einer cubo-octaedrischen, mit Ag besetzten Einfangstelle.

Ein Charakteristikum bei Spektroskopie und Photoprozessen von in einer Edelgasmatrix isolierten Silberatomen

ist die starke Gast-Wirt-Wechselwirkung im optisch angeregten, schwingungsaktiven <sup>2</sup>P-Zustand von Ag, die eine schnelle Schwingungsrelaxation des Edelgaskäfigs verursacht, welcher das Ag(<sup>2</sup>P)-Atom umgibt. Daraus resultiert eine Atomfluoreszenz, die an die Käfigrelaxation gekoppelt ist und dadurch eine starke Rotverschiebung zeigt. Wir nehmen an, daß die Destabilisierung, deren Ursache die Entstehung eines Ag(<sup>2</sup>S)-Grundzustandes in einer schwingungsrelaxierten Käfigkonfiguration für den angeregten Zustand ist, die treibende Kraft für die photoinduzierte Diffusion der Silberatome liefert und somit zur Photoaggregation führt<sup>[63, 107]</sup>.

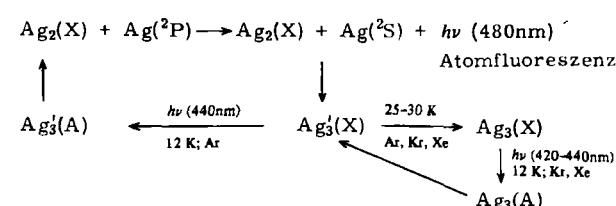
Die optischen Absorptions- und Fluoreszenzspektren von Ag<sub>2</sub> in Edelgasfestkörpern<sup>[108]</sup> lassen ebenfalls starke Gast-Wirt-Wechselwirkungen erkennen; die daran beteiligten Ag<sub>2</sub>-Zustände sind A(<sup>1</sup>Σ<sub>u</sub><sup>+</sup>) und C(<sup>1</sup>Π<sub>u</sub>) (vgl. Schema 2).



Schema 2. Photoprozesse von Silberdimeren in Edelgasmatrizes. (R)<sub>18</sub> repräsentiert die achtzehn nächsten Edelgas-Nachbaratome (R = Ar, Kr, Xe) einer mit Ag<sub>2</sub> besetzten D<sub>2h</sub>-Einfangstelle.

Das Atomemissionsspektrum, das durch X → A-Übergänge unter Ag<sub>2</sub>-Anregung bei 390 nm in Argon, Krypton oder Xenon hervorgerufen wird, spricht für eine Dissoziation von angeregtem Ag<sub>2</sub> aufgrund einer starken Destabilisierung des A-Zustandes (in der Gasphase ein bindender Zustand von Ag<sub>2</sub>) und eine ebenfalls starke Stabilisierung der Bruchstücke Ag(<sup>2</sup>P) + Ag(<sup>2</sup>S) durch Relaxationsprozesse im Matrixkäfig. Die Nettoausbeute der „käfigunterstützten“ Photofragmentierung beträgt nur ca. 10%<sup>[110]</sup>, denn die Nahkräfte des Matrixkäfigs bewirken eine Rekombination der Fragmente im Grundzustand (vgl. Schema 2).

Die Absorptions- und Fluoreszenzspektren sowie die photochemischen Eigenschaften von Ag<sub>3</sub> zeigen, daß zwei Formen dieses Clusters in jeder der drei Edelgasmatrizes auftreten<sup>[5, 106, 109, 111]</sup>. Die Matrixumgebung kann also zur Stabilisierung unterschiedlicher Isomere führen. Anscheinend wird die gewöhnliche Form von Ag<sub>3</sub> während der Matrixbildung erzeugt, und eine strukturell andere Form Ag<sub>3</sub>' entsteht durch photoinduzierte Aggregation in der Argonmatrix sowie durch photoinduzierte Isomerisierung von Ag<sub>3</sub> ( $\lambda = 420-440$  nm) in Krypton- und Xenonmatrices<sup>[111]</sup>. Die für Ag<sub>3</sub> und Ag<sub>3</sub>' vorliegenden Daten sind in Schema 3 zusammengefaßt.



Schema 3. Photoprozesse von Silbertrimeren in Edelgasmatrizes.

Für  $\text{Ag}_3$  in festem Argon weisen die spektroskopischen und photochemischen Befunde auf einen gut funktionierenden Photodissoziations-Rekombinations-Prozeß  $\text{Ag}_3 \rightleftharpoons \text{Ag}_2 + \text{Ag}$  hin, der im Matrixkäfig abläuft. Hingegen sprechen die Ergebnisse für das Isomer  $\text{Ag}_3$  in festem Krypton oder Xenon eher für eine Photoisomerisierung zu  $\text{Ag}_3$  innerhalb eines deformierbaren Matrixkäfigs.

## 9. Der Einfluß der Matrix auf die spektroskopischen Eigenschaften und die Struktur von nackten Metallclustern

Wie bereits diskutiert, treten  $\text{Ni}_3$ <sup>[72]</sup>,  $\text{Cr}_3$ <sup>[75]</sup> und  $\text{FeSn}_2$ <sup>[104]</sup> in Edelgasmatrizen offenbar als Isomere auf. Vor kurzem wurden in festem Xenon drei Formen von  $\text{Cu}_3$  nachgewiesen<sup>[60b]</sup>. Dies sind sehr wichtige Entdeckungen, da sie einen experimentellen Beweis dafür liefern, daß eine feste Edelgasumgebung einen wesentlichen Einfluß auf die energetischen, dynamischen und strukturellen Eigenschaften von eingeschlossenen Metallclustern hat. In manchen Fällen ist es daher problematisch, wenn die Ergebnisse von Experimenten an immobilisierten Metallclustern mit theoretischen Vorhersagen verglichen werden, die für Metallcluster in der Gasphase gelten. Nichtsdestoweniger lassen sich viele nützliche Informationen aus solchen spektroskopischen Untersuchungen gewinnen, sogar wenn die Cluster durch die Matrixumgebung stark gestört sind. Derartige Wechselwirkungen sollten in vielen Situationen von Bedeutung sein, besonders dann, wenn Metallcluster an katalytischen Prozessen beteiligt sind. So ist kaum überraschend, daß die Wechselwirkung mit der Matrix für die Struktur von  $\text{Ag}_3$  ausschlaggebend ist, da Basch<sup>[112]</sup> mit einer genauen SCF-CI-MO-Rechnung für das  $\text{Ag}_3$ -Molekül eine Energiedifferenz von nur 0.14 eV (3.2 kcal mol<sup>-1</sup>) zwischen der linearen und der stark gewinkelten Form bestimmt hat. Dieser Energieunterschied liegt in der gleichen Größenordnung wie die Frequenzverschiebung der Absorptionsbanden von  $\text{Ag}_3$  beim Übergang von einer Argon- zur Xenonmatrix. Er kann als ein ungefähres Maß für die Stärke der Wechselwirkung zwischen  $\text{Ag}_3$  und der Edelgasmatrix angesehen werden. Ähnliche MO-Rechnungen ergeben eine Energiedifferenz von nur 0.04 eV zwischen den linearen, stumpfwinkeligen und spitzwinkeligen Formen von  $\text{Cu}_3$ <sup>[137]</sup>. Also können sogar sehr schwache Wechselwirkungen einen starken Einfluß auf die Struktur sowie auf das energetische und dynamische Verhalten von Metallclustern auf einem Träger haben. Es ist daher außerordentlich wichtig, die Wechselwirkung zwischen Metall und Wirtgerüst zu ermitteln, und zwar für eine Vielfalt von Trägermaterialien.

## 10. Lockere Aggregate aus Metallatomen und Cluster

Vor kurzem wurden die UV/VIS-Absorptions-, die Fluoreszenzemissions- und die Anregungsspektren von Cu-Atomen in Xenonmatrices veröffentlicht<sup>[115]</sup>. Daraus wird das Vorkommen von schwach gekoppelten Kupferdimeren ( $\text{Cu}_2''$ ) deutlich, die mit den „normalen“ zweiatomigen Kupfermolekülen ( $\text{Cu}_2'$ ) koexistieren (Fig. 15a). Kinetische und spektroskopische Untersuchungen (Fig. 15b) haben

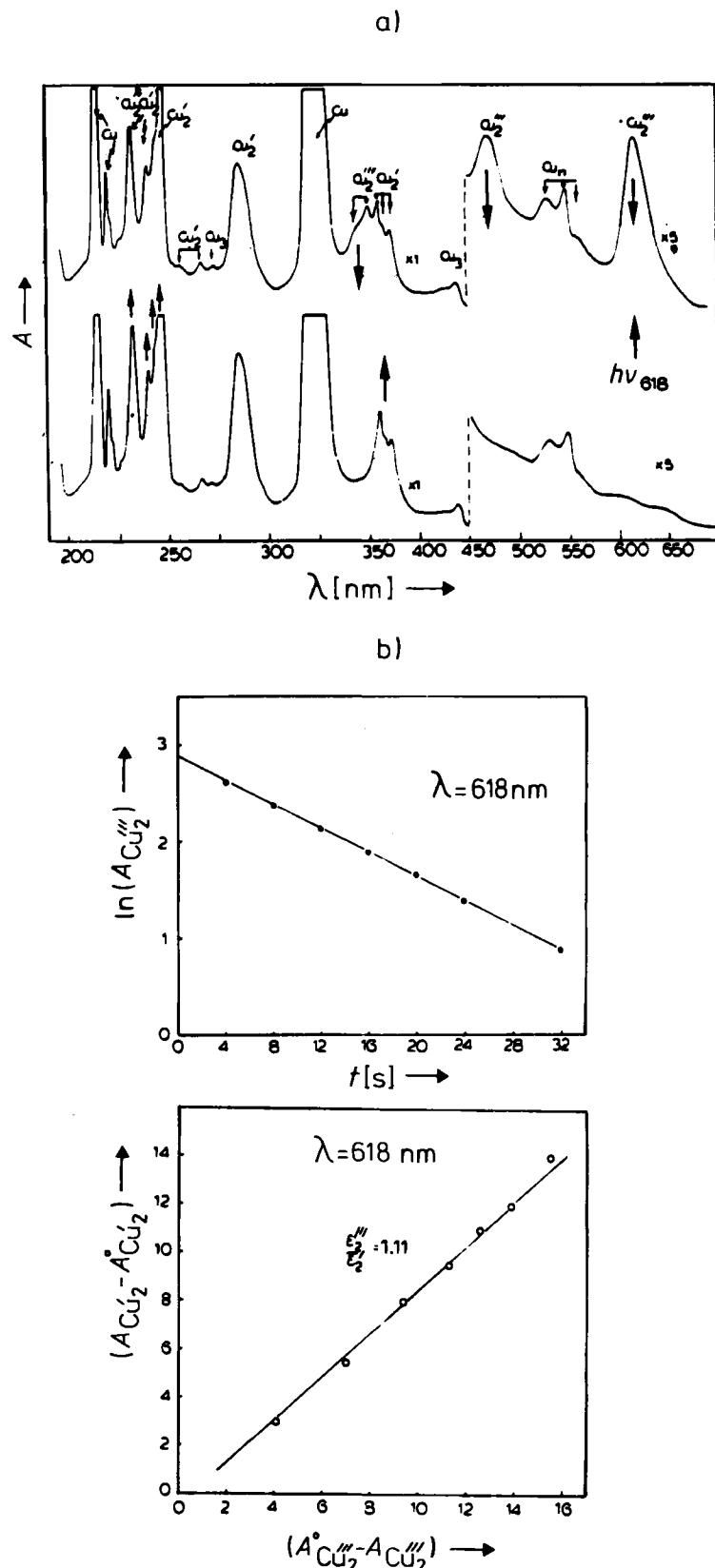


Fig. 15. a) UV/VIS-Absorptionsspektrum von  $\text{Cu}/\text{Xe} \approx 1/10^3$  bei 10–12 K. Nach 5 min Photoanregung mit  $\lambda = 618 \text{ nm}$  zeigt sich die Photoumwandlung von schwach gekoppeltem  $\text{Cu}_2''$  in das normale Molekül  $\text{Cu}_2'$ . Ähnliche Effekte beobachtet man für die 474 nm-Absorption von  $\text{Cu}_2''$ . b) Die Photoumwandlung  $\text{Cu}_2'' \xrightarrow{h\nu(618 \text{ nm})} \text{Cu}_2'$  verläuft nach erster Ordnung (obere Kurve) und ist direkt proportional zum Wachstum von  $\text{Cu}_2'$  (untere Kurve). Aus der unteren Geraden erhält man ein Verhältnis der Extinktionskoeffizienten von  $\epsilon_2''/\epsilon_2' \approx 1$  [115].

gezeigt, daß die Photoanregung des schwach gekoppelten Dimers  $\text{Cu}_2''$  mit sichtbarem Licht eine irreversible Um-

wandlung erster Ordnung zum normalen Molekül  $\text{Cu}_2'$  induziert. Die experimentellen Ergebnisse wurden mit den Resultaten von SCF-Xα-SW-MO-Rechnungen verglichen. Dabei wurde das  $\text{Cu}_2'$ -Modell den nächsten und übernächsten Nachbar-Leerstellenplätzen in festem Xenon angepaßt<sup>[115]</sup>. Diese Rechnungen deuten darauf hin, daß sich das schwach gekoppelte Kupferdimer aus stabilisierten Kupferatomen zusammensetzt, die einen  $D_{4h}$ -„Käfigkomplex“  $\text{Cu}_2'[\text{Xe}]_{20}$  bilden (Fig. 16a), der allein im Xenongitter auftritt und keine Analoga in festem Argon oder Krypton hat<sup>[105]</sup>. Photochemische oder thermische Anregung wandelt dieses Dimer in das normale  $D_{2h}$ -Moleköl  $\text{Cu}_2'[\text{Xe}]_{18}$  um, dessen Kupferatome in nächstbenachbarten Leerstellen des Xenongitters eingefangen sind und den gleichen Cu-Cu-Abstand wie  $\text{Cu}_2$ -Moleküle in der Gasphase haben.

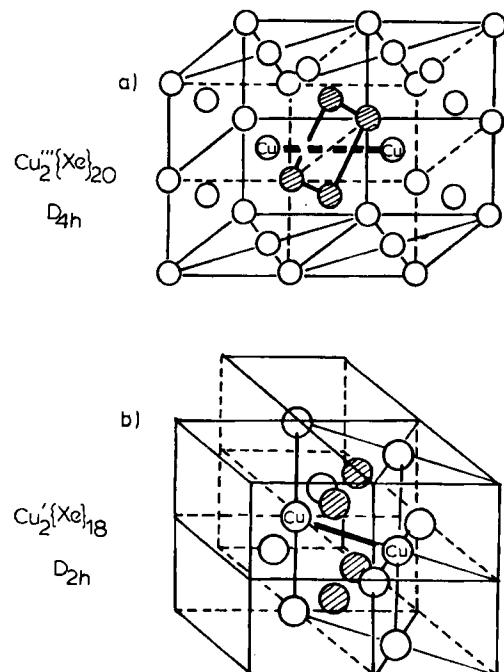


Fig. 16. Modellstruktur a) des Käfigkomplexes  $\text{Cu}_2'[\text{Xe}]_{20}$  mit schwach gekoppeltem Kupferdimer ( $D_{4h}$ ) und b) des Käfigkomplexes  $\text{Cu}_2'[\text{Xe}]_{18}$  mit normalem Kupferdimer ( $D_{2h}$ ) im kubisch-flächenzentrierten Gitter von Xenon bei 12 K [115].

Im Hinblick auf die Entdeckung von schwach gekoppelten Kupferatomen in festem Xenon ist es ratsam, bei der Analyse der spektroskopischen, photochemischen und kinetischen Daten von Metalclustern, die sich in starker oder schwacher Wechselwirkung mit einem Träger befinden, außerordentlich vorsichtig zu sein. Vermutlich lassen sich unerklärte Linien und Effekte, die in Spektren bzw. bei Reaktionen solcher Metalcluster beobachtet wurden und von denen man annahm, daß sie von Metallaggregaten mit „normalem“ kovalentem Bindungstyp herrühren, auf schwächer gebundene Assoziate von Metallatomen oder Metalclustern zurückzuführen. Dies sollte man bei zukünftigen Untersuchungen von Metalclustern nicht außer acht lassen. Möglicherweise gibt es eine Analogie zwischen dem locker gebundenen  $\text{Cu}_2'[\text{Xe}]_{20}$ -Käfigkomplex und einem  $\text{F}_2$ -Farbzentrum in Alkalimetallhalogeniden, bei dem in zwei benachbarten Anionenleerstellen je ein

Elektron eingefangen ist. Das  $\text{F}_2$ -Farbzentrum in Alkalimetallhalogeniden ist wohlbekannt und von aktuellem Interesse für breitbandig durchstimmbare, optisch gepumpte, „dye“-ähnliche, CW-Festkörperlaser<sup>[116]</sup>. Eine Laser-Anwendung von Metallatomen oder -clustern in Festkörpermatrices erscheint nicht unmöglich.

## 11. Oberflächeneffekte in der Raman-Spektroskopie (SERS)

Das schon sehr populäre, aber noch kontroverse Thema „Surface Enhanced Raman Spectroscopy“ (SERS) sei hier unter dem Aspekt der spektroskopischen Untersuchung Matrix-isolierter Metalcluster erörtert. Seit der ersten Beobachtung sehr intensiver Raman-Emissionen von Teilchen, die an einer rauen Silberoberfläche adsorbiert waren<sup>[113a]</sup>, hatten viele Experimente und theoretische Arbeiten zum Ziel, den Ursprung dieses Effekts zu klären<sup>[113b]</sup>. Zwei Modelle scheinen dabei die meiste Beachtung gefunden zu haben. Das eine beruht auf der Kopplung von Oberflächenplasmonen, das andere auf der Kopplung von lokalisierten elektronischen Zuständen, die durch Chemisorption induziert wird. Beide Modelle befassen sich mit dem Einfluß von Größe und Gestalt des Adsorbats auf die Verstärkung des Raman-Effekts. Zur Abschätzung dieser Parameter wurden experimentelle Verfahren entwickelt, bei denen Einkristalloberflächen, kolloidale Metallteilchen und molekulare Metalcluster als Modellsubstrate verwendet werden<sup>[113b]</sup>. Die Matrix-Isolierung ist hierbei insofern nützlich, als mit dieser Technik Metallatomaggregate erzeugt und stabilisiert werden können, deren Größe sich vom Atom über das Moleköl und das Kolloid bis zum Mikrokristall variieren läßt und deren Gestalt veränderbar ist.

Bei den meisten Raman-Untersuchungen an Molekülen auf oder in der Nähe von kolloidalen Metallocberflächen wurde CO, Pyridin,  $\text{C}_2\text{H}_2$  oder  $\text{C}_2\text{H}_4$  und Silber verwendet. Diese Experimente haben gezeigt, daß der SERS-Effekt von der Anregung von Oberflächenplasmonen abhängt, an der nur die erste Schicht der adsorbierten Moleküle teilnimmt, die chemisch an der Oberfläche gebunden sind. Im wesentlichen folgt das Anregungsprofil der Raman-Verstärkung dem spektralen Verhalten der Oberflächenplasmonen. Dies wurde in einem Modell so interpretiert, daß die Schwingungen der adsorbierten Spezies mit den Oberflächenplasmon-Moden der Leitungselektronen koppeln, indem ein Ladungstransfer zwischen adsorbiertener Spezies und Metall synchron zur Schwingung stattfindet<sup>[113b]</sup>.

Vor kurzem wurden SERS-Untersuchungen bekannt, bei denen nur die chemischen Effekte erfaßt werden, die  $\text{Ag}_2$ - und  $\text{Ag}_3$ -Moleküle, welche in festen Edelgasfilmen eingefangen sind, mit und ohne Pyridin hervorrufen<sup>[114a]</sup>. Die zugehörigen IR-Untersuchungen wurden ebenfalls veröffentlicht<sup>[114b]</sup>. Interessanterweise zeigen die Spektren eine große Ähnlichkeit mit denen von auf Silberelektroden chemisorbiertem Pyridin sowohl im Bereich der Ligandschwingungen als auch für  $\nu(\text{Ag}-\text{N})$ . Obwohl man gefunden hat, daß die Lumineszenz von nackten Silberclustern durch die Anwesenheit von Pyridin beträchtlich gestört wird<sup>[106-108, 128]</sup>, konnte keine deutliche Verschiebung weder

der Schwingungsfrequenzen des Pyridinrings noch für  $\nu(\text{Ag}-\text{Ag})$  von  $\text{Ag}_2$  und  $\text{Ag}_3$ <sup>[77]</sup> beobachtet werden. Deshalb scheint das letzte Wort über den Haupteffekt, der zum Mechanismus der Oberflächenverstärkung beiträgt, noch nicht gesprochen zu sein. Jedoch läßt sich aus den bisher vorliegenden Daten erkennen, wie wichtig die Matrix-Isolierung von Metallclustern oder kolloidalen Metallteilchen, mit oder ohne reaktive Liganden, speziell für SERS-Untersuchungen, aber auch für das Studium anderer spektroskopischer und chemischer Phänomene ist, welche von der Metallaggregation abhängen<sup>[106]</sup>.

## 12. Vor- und Nachteile der Matrix-Technik

Bei der Beurteilung der spektroskopischen Daten von Metallclustern in Tieftemperatur-Matrizes sollte man zum einen die Schwierigkeiten bedenken, die bei der Herstellung von wohldefinierten Clusterverteilungen auftreten, und zum anderen auch die Eigenheiten des Festkörpers berücksichtigen; beide können die spektroskopische Analyse beeinflussen, komplizieren und verwirren.

Als positiv zu verbuchen ist, daß es die Matrix-Isolierung ermöglicht, Metallcluster – sogar von schwer schmelzbaren Metallen – in hohen Konzentrationen bei tiefen Temperaturen fast beliebig zu stabilisieren und bequem spektroskopisch zu untersuchen. Wie bereits geschildert, wurde diese Technik erfolgreich dazu benutzt, um eine Vielfalt von Übergangsmetalldimeren, aber auch höhere Cluster vom Uni- und Bimetalldtyp zu studieren. Üblicherweise werden thermische Anregungen von tiefliegenden elektronischen Anregungszuständen bei Tieftemperaturexperimenten unterdrückt. Dadurch werden die Absorptionsspektren von Metalldimeren und -clustern gegenüber den Spektren vereinfacht, die man bei der Verdampfungstemperatur der Metalle erhält. Tiefe Temperaturen lassen eine detaillierte Analyse der Rotation von Metallclustern zu, beispielsweise in der stoßfreien Umgebung eines Überschall-Molekularstrahls. Die Matrix-Isolierung von Clustern führt allerdings immer zum Verlust von Rotationsstrukturen. Daraus ergeben sich gewisse Grenzen bei der spektroskopischen Bestimmung von elektronischen Symmetrieeigenschaften, Bindungslängen und Bindungswinkeln. Andererseits können diese Clusterproben im „eingefrorenen Gaszustand“ eine ausgeprägte Bandenverschmälerung mit verstärkter Schwingungsstruktur und Einzelheiten von Isotopieeffekten zeigen. Außerdem treten Hyperfeinstrukturen auf, die die Gastspezies identifizieren und eine Abschätzung ihrer Schwingungsfrequenzen und ersten Anharmonizitätskonstanten ermöglichen. Auch Dissoziationsenergien lassen sich ermitteln und sogar Strukturen des Wirtgerüstes erkennen. Weiterhin können an den zufällig orientierten, in einem isotrop erstarrten Festkörper immobilisierten Clustern photoelektive Techniken und polarisationsspektroskopische Methoden gewinnbringend benutzt werden.

Die Vorteile, die sich aus dem „eingefrorenen Gaszustand“ ergeben, werden teilweise dadurch aufgehoben, daß Inhomogenitätsverbreiterungen und Störungen, die durch die Matrix hervorgerufen werden, zusätzliche Verluste feinerer spektroskopischer Details bewirken. Die zeigt

sich in einer Frequenzverschiebung (Gas – Matrix: ungefähr  $1000 \text{ cm}^{-1}$ , je nach Technik) sowie Änderungen der Bandenform und -intensität; diese Veränderungen hängen im allgemeinen von der Art der Matrix ab. Gerade diese Effekte enthalten jedoch nützliche Informationen über Gast-Wirt-Wechselwirkungspotentiale in den Grund- und Anregungszuständen der Cluster. Die Bedeutung solcher Informationen für das Studium der Katalysatoraktivität von Metallen auf Trägern nimmt rasch zu.

Das Aufspalten von Spektrallinien kann durch unzählige Festkörpereigenheiten und elektronische Effekte verursacht werden. Am häufigsten trifft man dabei auf Mehrfacheinfangsstellen, Einfangstellensymmetrierniedrigung, Isotopieeffekte aufgrund natürlicher Isotopenverteilung bei Metallen, Kristallfeldstörungen, Phononen, Spin-Bahn-Kopplung und Schwingungskopplung, aber auch heterogene Störstellen. In vielen Fällen röhren Mehrfacheinfangstelleneffekte von unterschiedlichen Wirt- oder Gaststrukturen oder einer Kombination von beiden her.

Eine gründliche spektroskopische Analyse von immobilisierten nackten Metallclustern erfordert daher eine sorgfältige Wahl von Kontrollexperimenten, um alle diese Effekte in ihrer Bedeutung zu erfassen. Üblicherweise gehört dazu eine Variation des Wirtmaterials, der Matrixtemperatur und der Metallkonzentration in Kombination mit Metallisotopenanreicherung, Störstellendotierung (atmosphärische Verunreinigungen und solche aus der Hochtemperatur-Metallquelle, z. B.  $\text{O}_2$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ) und photochemische Behandlung. Auf diese Weise gelingt es meistens, echte Bandenaufspaltungen von nicht authentischen Matrixeffekten zu unterscheiden und somit den Wert von Daten aus Experimenten mit Matrix-Isolierung zur Charakterisierung von ligandenfreien Metallclustern erheblich zu erhöhen.

Bei solchen Experimenten ist die Charakterisierung der Cluster, welche entweder schon durch Cokondensation von Metallatomen mit dem Matrixgas oder durch photoinduzierte Aggregation von Metallatomen in der festen Matrix erzeugt wurden, auf statistische Modelle und auf kinetische Informationen angewiesen, die den Wachstumsprozeß und die daraus resultierende Verteilung der Metallcluster für spezielle Randbedingungen deutlich machen (Clusterverteilungen können anschließend durch Tempern oder photochemisch verändert werden, wodurch die Identifizierung von Teilchensorten und die Interpretation der Spektren erleichtert wird). Diese „indirekte“ Methode zur Ermittlung von Clustergröße und -konzentration ist auf etwa 1–5 Atom-% Metallkonzentration beschränkt, was einem Aggregationsgrad bis zu sechs Metallatomen entspricht. Das Verfahren ist natürlich weniger unmittelbar als die „direkte“ massenspektroskopische Bestimmung der Clusterverteilung, wie sie gewöhnlich bei der Charakterisierung von Clustern in der Gasphase verwendet wird. Die Sekundärionen-Massenspektrometrie bei tiefen Temperaturen (SIMS), wie sie in einer richtungweisenden Arbeit von Michl et al.<sup>[126]</sup> entwickelt wurde, könnte dazu beitragen, diesen Nachteil der Matrix-Isolierung zu mindern. Der Einschluß von Metallclustern in einem Festkörperrüst ist freilich kein Wundermittel bei der Charakterisierung von Metallatomaggregaten. Die Matrix-Experimente haben ihren Platz neben Untersuchungen an Molekularstrahlen in der Gasphase; auf beiden Wegen bekommt

man nützliche Informationen, jedes dieser Verfahren ist für sich interessant.

Wenn die Cokondensation von Metalldampf und Matrixgas durch in-situ-Massenmonitore, Massenflußmeßgeräte und/oder Laserinterferenz-Filmdickenmeßgeräte präzise kontrolliert wird, kann ein quantitatives Experiment zur spontanen und/oder photoinduzierten Aggregation von Metallatomen zusammen mit statistischen und kinetischen Clusterwachstumsmodellen die Identität und die Konzentration der entstehenden Metallcluster mit hoher Sicherheit feststellen. Mehr und mehr Tieftemperatur-Matrixuntersuchungen an nackten Metallclustern mit unterschiedlichen spektroskopischen Methoden, deren Ergebnisse sich ergänzen, bestätigen die Verlässlichkeit und den Wert der Matrixtechnik.

### 13. Ausblick

In den letzten Jahren wurde eine Reihe neuer Verfahren zur Herstellung und spektroskopischen Untersuchung von ligandenfreien Metallclustern in Edelgasmatrices erprobt. Die dabei bisher benutzten spektroskopischen Methoden heißen abgekürzt ESR, MCD, UPS, EXAFS, XANES, Mößbauer, FT-FIR, Raman, Resonanz-Raman und LIF - ihre Liste ist fast so beeindruckend wie die der Akronyme von Methoden zur Untersuchung von Oberflächen. Die Charakterisierung bestimmter physikalischer und chemischer Eigenschaften einer Vielfalt von Metallclustern in verschiedenen Festkörpermaterialien ist somit heute ein realisierbares Ziel. Unter Einbeziehung von Gasphasenstudien für ligandenfreie Metallcluster bietet sich eine Möglichkeit, die Stärke der Wechselwirkung zwischen Metall und Träger abzuschätzen und feine Änderungen der Ladungsdichte und der Struktur an den Verankerungsstellen der fixierten Metallcluster zu beobachten.

Ein experimenteller und theoretischer Durchbruch könnte in der nahen Zukunft folgende Aspekte betreffen:

a) Die Entwicklung neuer und die Verbesserung der bekannten Techniken zur grösenselektiven Erzeugung von  $M_n$ -Molekülen in der Gas- und Matrixphase, aber auch an anorganischen und organischen Trägern, die für die Heterogenkatalyse interessant sind.

b) Die Vervollkommnung von Quellen und Trennverfahren für wohldefinierte Metallcluster mit höherer Zahl von Atomen ( $6 \leq n \leq 500$ ), um den faszinierenden Bereich zwischen Molekül und festem Metall erforschen zu können.

c) Die Entwicklung von spektroskopischen Meßverfahren mit höherer Empfindlichkeit und größerer Auflösung zur Klärung von Detailfragen der chemischen Bindung, der elektronischen und strukturellen Eigenschaften von nackten Metallclustern, sowohl in der Gasphase als auch im Festkörper. Dies würde zur Kenntnis der Gast-Wirt-Wechselwirkungen führen, die für Chemisorption und Katalyse so viel Bedeutung hat.

d) Die weitere Verbesserung von Berechnungen der molekularen elektronischen Struktur unter Einbeziehung von Konfigurationswechselwirkungen und relativistischen Effekten, speziell für kleine  $M_n$ -Cluster von Metallen der ersten bis dritten Übergangsreihe. Dies würde ein nutzbringendes Wechselspiel mit experimentellen Daten ermöglichen, das sich auf gröbere Cluster erweitern könnte, sofern

es die Theorie und das Experiment erlauben. Diese Rechnungen sind von besonderem Reiz, da sie einen idealen Test für Metall-Metall-Bindungen liefern, die nicht durch Metall-Ligand- und Intraligandbindungen beeinflußt werden.

e) Die Anwendung von zunehmend raffinierteren experimentellen und theoretischen Methoden, um die Wechselwirkung von genau definierten  $M_n$ -Clustern mit Liganden zu untersuchen, die für die Oberflächenchemie von Interesse sind. Damit ließe sich der Bereich zwischen „superkordinierten“ ungesättigten  $M_nL$ -Komplexen und chemisorbierten Liganden auf festen Metallen erforschen.

f) Detaillierte Untersuchungen der Eigenschaften von Heterometallaggregaten als Funktion der Größe und Zusammensetzung. Diese Studien sind für Bimetallkatalysatoren relevant, aber auch für die „Züchtung“ von Legierungen sowie für das Verständnis von Komponenten, die im Festkörperphasendiagramm als mischbar oder unmischbar klassifiziert sind.

g) Weitere Untersuchungen der statischen und dynamischen Jahn-Teller-Effekte wie sie von  $Li_3$ ,  $Na_3$ ,  $K_3$  und  $Cu_3$  bekannt und für  $Li_3$  theoretisch vorhergesagt worden sind. Dies würde unter anderem einen Test für Theorien der Relaxation flexibler Metallcluster in verschiedenen Zeitbereichen ermöglichen und eine Unterscheidung, ob es sich um lokalisierte Schwingungsgrundzustände und quantenmechanische Tunneleffekte handelt oder ein völlig flexibles Gebilde. Weiterhin wäre das bedeutsam für dynamische Phänomene an Metallocberflächen sowie bei fluktuierenden Metallclustern mit Liganden, z. B. Carbonylverbindungen, organometallischen Komplexen mit Metallmehrachbindungen und Verbindungen mit Metall-Metall-Bindungen, bei denen ein Bindungspartner in einem höheren Oxidationszustand ist.

*Unsere Arbeiten wurden vom Natural Sciences and Engineering Research Council of Canada's Strategic Energy Programme und vom Special Research Grant der Connaught Foundation der University of Toronto unterstützt. S. A. M. dankt NSERC und Noranda für Stipendien während seiner Studien an der University of Toronto. Besonders danken wir V. E. Bondybey, P. A. Montano, R. Grinter, J. A. Howard, D. M. Lindsay, A. Kaldor und R. E. Smalley für Kommentare zu diesem Manuskript und für Mitteilung ihrer neuesten Forschungsergebnisse.*

Eingegangen am 26. November 1982,  
in veränderter Fassung am 7. März 1983 [A 462]  
Übersetzt von Dr. Friedrich Grüner, Konstanz

- [1] E. L. Muetterties, *Chem. Eng. News* 60 (1982) Nr. 35, S. 28; vgl. auch E. L. Muetterties, M. J. Krause, *Angew. Chem.* 95 (1983) 135; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 22 (1983) 135.
- [2] R. P. Messmer „Cluster Model Theory“ in T. N. Rhodin, G. Ertl: *The Nature of the Surface Chemical Bond*, North Holland, Amsterdam 1979, S. 51.
- [3] „Proc. 2nd Int. Meet. Small Particles and Inorganic Clusters“, *Surf. Sci.* 106 (1981).
- [4] J. Bourdon: *Growth and Properties of Metal Clusters*, Elsevier, Amsterdam 1980.
- [5] G. A. Ozin, F. Hugues, D. F. McIntosh, S. Mattar „Intrazeolitic and Rare Gas Isolated Silver Atom and Silver Cluster Spectroscopy, Photo-processes and Support Interactions“ in G. Stucky: *Intrazeolitic Chemistry*, ACS Spec. Symp. Ser. No. 218, Washington 1983, S. 409.
- [6] E. Whittle, D. A. Dows, G. C. Pimentel, *J. Chem. Phys.* 22 (1954) 1943; vgl. G. C. Pimentel, *Angew. Chem.* 87 (1975) 220; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 14 (1975) 199.

- [7] B. Meyer: *Low Temperature Spectroscopy*, Elsevier, New York 1971.
- [8] H. E. Hallam: *Vibrational Spectra of Trapped Species*, Wiley, New York 1973.
- [9] S. Craddock, A. J. Hinchcliffe: *Matrix Isolation*, Cambridge University Press, Cambridge 1975.
- [10] V. E. Bondybey, L. E. Brus, *Adv. Chem. Phys.* 41 (1980) 269.
- [11] A. J. Barnes, W. J. Orville-Thomas, A. Müller, R. Gaufrès: *Matrix Isolation Spectroscopy*, D. Reidel, Dordrecht 1981.
- [12] P. S. Skell, L. D. Wescott Jr., *J. Am. Chem. Soc.* 85 (1963) 1023; vgl. auch P. S. Skell, M. J. McGlinchey, *Angew. Chem.* 87 (1975) 215; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 14 (1975) 195.
- [13] P. L. Timms, *J. Am. Chem. Soc.* 89 (1967) 1629; vgl. auch *Angew. Chem.* 87 (1975) 295; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 14 (1975) 273.
- [14] W. L. S. Andrews, G. C. Pimentel, *J. Chem. Phys.* 44 (1966) 2361.
- [15] M. Moskovits, G. A. Ozin: *Cryochemistry*, Wiley, New York 1976.
- [16] G. A. Ozin, A. Vander Voet, *Prog. Inorg. Chem.* 19 (1975) 105; E. P. Kündig, M. Moskovits, G. A. Ozin, *Angew. Chem.* 87 (1975) 314; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 14 (1975) 292.
- [17] W. J. Power, G. A. Ozin, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.* 23 (1980) 79.
- [18] I. R. Dunkin, *Chem. Soc. Rev.* 9 (1980) 1.
- [19] G. A. Ozin, *Acc. Chem. Res.* 10 (1977) 21; *Cat. Rev. Sci. Eng.* 16 (1977) 191; *Coord. Chem. Rev.* 28 (1979) 117; 48 (1983) 203; *J. Macromol. Sci. A* 16 (1981) 167; und zit. Lit.
- [20] R. M. Bentwood, A. J. Barnes, W. J. Orville-Thomas, *J. Mol. Spectrosc.* 84 (1980) 391.
- [21] R. K. Khanna, D. D. Stranz, B. Donn, *J. Chem. Phys.* 74 (1981) 2108.
- [22] T. P. Martin, H. Schaber, *J. Chem. Phys.* 73 (1980) 3541.
- [23] „Diatomeric Metals and Metallic Clusters“, *Faraday Symp. Chem. Soc.* 14 (1980).
- [24] „Int. Meet. Small Particles and Inorganic Clusters“, *J. Phys. (Paris)* 38 (1977) C-2.
- [25] J. R. Anderson: *Structure of Metallic Catalysts*, Academic Press, New York 1975.
- [26] K. A. Gingerich, *Faraday Symp. Chem. Soc.* 14 (1980) 109; zit. Lit.
- [27] K. Hilpert, K. A. Gingerich, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* 84 (1980) 739.
- [28] G. Hortig, M. Müller, *Z. Phys.* 221 (1969) 119.
- [29] N. Winograd, D. E. Harrison Jr., B. J. Garrison, *Surf. Sci.* 78 (1978) 467.
- [30] K. Sattler, J. Muhlbach, E. Recknagel, *Phys. Rev. Lett.* 45 (1980) 821.
- [31] H. Abe, W. Schulze, B. Tesche, *Chem. Phys.* 47 (1980) 95.
- [32] P. J. Foster, R. E. Leckenby, E. J. Robbins, *J. Phys. B2* (1969) 478; S. J. Riley, E. K. Parks, C. R. Mao, L. G. Popp, S. Wexler, *J. Phys. Chem.* 86 (1982) 3911.
- [33] A. Herrmann, S. Leutwyler, E. Schumacher, L. Wöste, *Helv. Chim. Acta* 61 (1978) 453.
- [34] A. Herrmann, E. Schumacher, L. Wöste, *J. Chem. Phys.* 68 (1978) 2327.
- [35] D. R. Preuss, S. A. Pace, J. L. Gole, *J. Chem. Phys.* 71 (1979) 3553; J. L. Gole, G. J. Green, S. A. Pace, D. R. Preuss, *ibid.* 76 (1982) 2247.
- [36] a) T. G. Dietz, M. A. Duncan, D. E. Powers, R. E. Smalley, *J. Chem. Phys.* 74 (1981) 6511; b) M. M. Kappes, R. W. Kunz, E. Schumacher, *Chem. Phys. Lett.* 91 (1982) 413.
- [37] V. E. Bondybey, J. H. English, *J. Chem. Phys.* 74 (1981) 6978; D. E. Powers, S. G. Hansen, M. E. Geusic, A. C. Pulu, J. B. Hopkins, T. G. Dietz, M. A. Duncan, P. R. R. Langridge-Smith, R. E. Smalley, *J. Phys. Chem.* 86 (1982) 2556.
- [38] S. Leutwyler, U. Even, *Chem. Phys. Lett.* 84 (1981) 188.
- [39] V. Vaida, N. J. Cooper, R. J. Hemley, D. G. Leopold, *J. Am. Chem. Soc.* 103 (1981) 7022.
- [40] A. Herrmann, M. Hofmann, S. Leutwyler, E. Schumacher, L. Wöste, *Chem. Phys. Lett.* 62 (1979) 216.
- [41] B.-K. Teo, *Acc. Chem. Res.* 13 (1980) 412.
- [42] B. Morawec, G. Clugnet, A. J. Renouprez, *Surf. Sci.* 81 (1979) L631.
- [43] E. B. Prestridge, G. H. Via, J. H. Sinfelt, *J. Catal.* 50 (1977) 115.
- [44] L. Brewer, B. Meyer, G. D. Brabson, *J. Chem. Phys.* 43 (1965) 3973.
- [45] L. Andrews, G. C. Pimentel, *J. Chem. Phys.* 47 (1967) 2905.
- [46] L. Brewer, J. L. F. Wang, *J. Mol. Spectrosc.* 40 (1971) 95.
- [47] L. Brewer, C. Chang, *J. Chem. Phys.* 56 (1972) 1728.
- [48] J. E. Francis Jr., S. E. Webber, *J. Chem. Phys.* 56 (1972) 5879.
- [49] M. Moskovits, G. A. Ozin, in [15], Kap. 9.
- [50] M. Moskovits, J. E. Hulse, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 2* 73 (1977) 471.
- [51] E. P. Kündig, M. Moskovits, G. A. Ozin, *Nature (London)* 254 (1975) 503.
- [52] T. A. Ford, H. Huber, W. Klotzbücher, E. P. Kündig, M. Moskovits, G. A. Ozin, *J. Chem. Phys.* 66 (1977) 524.
- [53] R. Busby, W. Klotzbücher, G. A. Ozin, *J. Am. Chem. Soc.* 98 (1976) 4013.
- [54] T. C. De Vore, A. Ewing, H. F. Franzen, V. Calder, *Chem. Phys. Lett.* 35 (1975) 78.
- [55] M. Hofmann, S. Leutwyler, W. Schulze, *Chem. Phys.* 40 (1979) 145.
- [56] G. A. Ozin, H. Huber, *Inorg. Chem.* 18 (1979) 1402.
- [57] J. C. Miller, R. L. Mowery, E. R. Krausz, S. M. Jacobs, H. W. Kim, P. N. Schatz, L. Andrews, *J. Chem. Phys.* 74 (1981) 6349.
- [58] G. A. Ozin, A. J. L. Hanlan, *Inorg. Chem.* 18 (1979) 1781.
- [59] M. Moskovits, J. E. Hulse, *J. Chem. Phys.* 66 (1977) 3988.
- [60] a) M. Moskovits, J. E. Hulse, *J. Chem. Phys.* 67 (1977) 4271; b) G. A. Ozin, S. A. Mitchell, J. Garcia-Prieto, *J. Phys. Chem.*, im Druck.
- [61] a) W. E. Klotzbücher, G. A. Ozin, *J. Am. Chem. Soc.* 100 (1978) 2262; b) *Inorg. Chem.* 18 (1979) 2101.
- [62] W. Schulze, H. U. Becker, H. Abe, *Chem. Phys.* 35 (1978) 177.
- [63] G. A. Ozin, H. Huber, *Inorg. Chem.* 17 (1978) 155.
- [64] D. M. Gruen in [15], Kap. 10.
- [65] C. Cosse, M. Fouassier, T. Mejean, M. Tranquille, D. P. DiLella, M. Moskovits, *J. Chem. Phys.* 73 (1980) 6076.
- [66] F. Ahmed, E. R. Nixon, *J. Chem. Phys.* 71 (1979) 3547.
- [67] M. Moskovits, D. P. DiLella, *J. Chem. Phys.* 73 (1980) 4917.
- [68] a) M. J. Pellan, T. Foosnoes, D. M. Gruen, *J. Chem. Phys.* 74 (1981) 5547; b) D. P. DiLella, R. H. Lipson, M. Moskovits, K. Taylor, „Resonance Raman Studies of Metal Dimers and Metal Clusters“, *Proc. 8th Raman Conf. Bordeaux* 1982; c) D. L. Michalopoulos, M. E. Geusic, S. G. Hansen, D. E. Powers, R. E. Smalley, *J. Phys. Chem.* 86 (1982) 3915; J. B. Hopkins, P. R. R. Langridge-Smith, M. D. Morse, R. E. Smalley, *J. Chem. Phys.* 78 (1983) 1627; d) F. A. Cotton, *Acc. Chem. Res.* 6 (1973) 368; II (1978) 225; F. A. Cotton, M. H. Chisholm, *Chem. Eng. News* 60 (1982) Nr. 26, S. 40; W. C. Trogler, H. B. Gray, *Acc. Chem. Res.* 11 (1978) 233; e) Yu. Efremov, A. N. Samoilova, L. Gurrich, *Opt. Spectrosc.* 36 (1974) 381; f) vgl. [51]; g) G. A. Ozin, W. Klotzbücher, J. G. Norman Jr., H. J. Kolari, *Inorg. Chem.* 16 (1977) 2871; h) G. A. Ozin, W. Klotzbücher, *ibid.* 16 (1977) 984; i) J. G. Norman Jr., H. J. Kolari, H. B. Gray, W. C. Trogler, *ibid.* 16 (1977) 987; j) J. Harris, R. O. Jones, *J. Chem. Phys.* 70 (1979) 830; M. M. Goodgame, W. A. Goddard, *J. Phys. Chem.* 85 (1981) 215; *Phys. Rev. Lett.* 48 (1982) 135; C. Wood, M. Doran, I. H. Hillier, M. F. Guest, *Faraday Symp. Chem. Soc.* 14 (1980) 159; C. de Mello, W. D. Edwards, M. C. Zerner, *J. Am. Chem. Soc.* 104 (1982) 1440; k) A. W. Hull, *Phys. Rev.* 14 (1919) 540; A. Bino, F. A. Cotton, W. Kaim, *J. Am. Chem. Soc.* 101 (1979) 2506.
- [69] J. C. Miller, L. Andrews, *Appl. Spectrosc. Rev.* 16 (1980) 1.
- [70] a) V. E. Bondybey, J. H. English, *J. Chem. Phys.* 67 (1977) 3405; b) J. L. Gole, J. H. English, V. E. Bondybey, *J. Phys. Chem.* 86 (1982) 2560.
- [71] F. Ahmed, E. R. Nixon, *J. Chem. Phys.* 74 (1981) 2156.
- [72] M. Moskovits, D. P. DiLella, *J. Chem. Phys.* 72 (1980) 2267; 77 (1982) 5263.
- [73] V. E. Bondybey, J. H. English, *J. Chem. Phys.* 73 (1980) 42.
- [74] D. D. Stranz, R. K. Khanna, *J. Chem. Phys.* 74 (1981) 2116.
- [75] G. A. Ozin, M. D. Baker, S. A. Mitchell, D. F. McIntosh, *Angew. Chem.* 95 (1983) 157; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 22 (1983) 166.
- [76] R. Grinster, S. Armstrong, U. A. Jayasooriya, J. McCombie, D. Norris, J. P. Springall, *Faraday Symp. Chem. Soc.* 14 (1980) 94.
- [77] W. Schulze, H. U. Becker, R. Minkwitz, K. Manzel, *Chem. Phys. Lett.* 55 (1978) 59.
- [78] K. Jacob, D. Schmeisser, D. M. Kolb, *Chem. Phys. Lett.* 69 (1980) 113; *J. Chem. Phys.* 75 (1981) 5300.
- [79] N. Rösch, D. Menzel, *Chem. Phys.* 13 (1976) 243; R. P. Messmer, S. K. Knudsen, K. H. Johnson, J. B. Diamond, C. Y. Yang, *Phys. Rev.* 1313 (1976) 1396.
- [80] G. Kaindl, T. C. Chaing, D. E. Eastman, F. J. Himpel, *Phys. Rev. Lett.* 45 (1980) 1808.
- [81] D. M. Lindsay, D. R. Herschbach, A. L. Kwiram, *Mol. Phys.* 32 (1976) 1199.
- [82] G. A. Thompson, D. M. Lindsay, *J. Chem. Phys.* 74 (1981) 959.
- [83] G. A. Thompson, F. Tischler, D. Garland, D. M. Lindsay, *Surf. Sci.* 106 (1981) 408.
- [84] J. A. Howard, K. F. Preston, B. Mile, *J. Am. Chem. Soc.* 103 (1981) 6226.
- [85] R. J. Van Zee, W. Weltner Jr., *J. Chem. Phys.* 74 (1981) 4330.
- [86] R. J. Van Zee, C. A. Baumann, W. Weltner Jr., *J. Chem. Phys.* 74 (1981) 6977.
- [87] R. J. Van Zee, C. A. Baumann, S. V. Bhat, W. Weltner Jr., *J. Chem. Phys.* 76 (1982) 5636.
- [88] W. H. Gerber, E. Schumacher, *J. Chem. Phys.* 69 (1978) 1692.
- [89] R. K. Nesbet, *Phys. Rev. A* 135 (1964) 460.
- [90] M. H. Chisholm: *Reactivity of Metal-Metal Bonds*, ACS Symp. Ser. No. 155 (1981).
- [91] I. Shim, K. A. Gingerich, *J. Chem. Phys.* 77 (1982) 2490.
- [92] P. M. Atha, I. H. Hillier, *Mol. Phys.* 45 (1982) 285.
- [93] M. M. Goodgame, W. A. Goddard III, *J. Phys. Chem.* 85 (1981) 215.
- [94] L. Noddeman, *J. Chem. Phys.* 74 (1981) 5737.
- [95] A. Wolf, H. H. Schmidtke, *Int. J. Quantum Chem.* 18 (1980) 1187.
- [96] J. Harris, R. O. Jones, *J. Chem. Phys.* 70 (1979) 830.
- [97] J. Demuynek, M. M. Rohmer, A. Strich, A. Veillard, *J. Chem. Phys.* 75 (1981) 3443.
- [98] H. Tatewaki, E. Miyoshi, T. Nakamura, *J. Chem. Phys.* 76 (1982) 5073.
- [99] C. W. Bauschlicher Jr., S. P. Walch, P. E. M. Siegbahn, *J. Chem. Phys.* 76 (1982) 6015.

- [100] P. A. Montano, G. K. Shenoy, *Solid State Commun.* 35 (1980) 53.
- [101] P. A. Montano, *Faraday Symp. Chem. Soc.* 14 (1980) 79.
- [102] H. Purdum, P. A. Montano, G. K. Shenoy, T. Morrison, *Phys. Rev. B* 25 (1982) 4412.
- [103] G. Apai, J. F. Hamilton, J. Stöhr, A. Thompson, *Phys. Rev. Lett.* 43 (1979) 165.
- [104] S. Shamai, M. Pasternak, H. Micklitz, *Phys. Rev. B* 26 (1982) 3031.
- [105] G. A. Ozin, S. A. Mitchell, J. Garcia-Prieto, *J. Phys. Chem.* 86 (1982) 473.
- [106] G. A. Ozin, *Faraday Symp. Chem. Soc.* 14 (1980) 7.
- [107] G. A. Ozin, S. A. Mitchell, J. Farrell, G. Kenney-Wallace, *J. Am. Chem. Soc.* 102 (1980) 7702.
- [108] G. A. Ozin, S. A. Mitchell, J. Farrell, G. Kenney-Wallace, *J. Am. Chem. Soc.* 103 (1981) 6030.
- [109] G. A. Ozin, H. Huber, S. A. Mitchell, *Inorg. Chem.* 18 (1979) 2932.
- [110] G. A. Ozin, H. Huber, D. F. McIntosh, S. A. Mitchell, J. G. Norman Jr., L. Noddeman, *J. Am. Chem. Soc.* 101 (1979) 3504.
- [111] S. A. Mitchell, *Ph. D. Thesis*, University of Toronto 1982.
- [112] H. Basch, *J. Am. Chem. Soc.* 103 (1981) 4657.
- [113] a) M. Fleishmann, P. J. Hendra, A. J. McQuillan, *Chem. Phys. Lett.* 26 (1974) 163; b) Übersicht: J. E. Furtak, J. Reyes, *Surf. Sci.* 93 (1980) 351; A. Otto, *Appl. Surf. Sci.* 6 (1980) 309; M. Moskovits in J. E. Furtak, R. Chang: *Surface Enhanced Raman Scattering*, Plenum, New York 1981; und zit. Lit.
- [114] a) W. Krasser, U. Kettler, P. S. Bechthold, *Chem. Phys. Lett.* 86 (1982) 223; b) D. E. Trevault, R. R. Smardzewski, *J. Chem. Phys.* 77 (1982) 2221.
- [115] G. A. Ozin, S. A. Mitchell, D. F. McIntosh, S. Mattar, J. Garcia-Prieto, *Int. Conf. Organomet. Chem. Toronto 1981*, Pap. 2E20; *J. Phys. Chem.*, im Druck.
- [116] L. F. Mollenauer, *Opt. Lett.* 1 (1977) 164; *J. Appl. Phys.*, im Druck.
- [117] J. C. Rivoal, J. S. Emampour, K. J. Zeringne, M. Vala, *Chem. Phys. Lett.* 92 (1982) 313.
- [118] R. Grinter, persönliche Mitteilung.
- [119] M. Moskovits, J. E. Hulse, *J. Chem. Phys.* 66 (1977) 3988.
- [120] D. Schmeisser, K. Jacobi, D. M. Kolb, *J. Vac. Sci. Technol.* 20 (3) (1982) 647.
- [121] J. A. Howard, K. F. Preston, R. Sutcliffe, B. Mile, J. S. Tse, *Chem. Phys. Lett.* 94 (1983) 561; *J. Phys. Chem.* 87 (1983) 2268; persönliche Mitteilung.
- [122] W. Dyson, P. A. Montano, *Phys. Rev. B* 20 (1979) 3619.
- [123] H. M. Nagarathna, P. A. Montano, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 2* 78 (1982) 923.
- [124] W. Dyson, P. A. Montano, *Solid State Commun.* 33 (1980) 191.
- [125] G. A. Ozin, H. Huber, *Inorg. Chem.* 18 (1979) 1402.
- [126] H. T. Jonkman, J. Michl, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1978, 751.
- [127] E. Schumacher, W. H. Gerber, H. P. Härti, M. Hofmann, E. Scholl in J. L. Gole, W. C. Stwalley: *Metal Bonding and Interactions in High Temperature Systems*, ACS Symp. Ser. No. 179 (1982), S. 83.
- [128] D. Leutloff, D. M. Kolb, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* 83 (1979) 666.
- [129] D. A. Garland, D. M. Lindsay, *J. Chem. Phys.* 78 (1983) 2813.
- [130] G. A. Thompson, F. Tischler, D. M. Lindsay, *J. Chem. Phys.*, im Druck.
- [131] D. M. Lindsay, D. R. Herschbach, A. L. Kwigram, *Mol. Phys.* 39 (1980) 529; J. Kendrick, *ibid.* 35 (1978) 593.
- [132] a) H. Sontag, R. Weber, *J. Mol. Spectrosc.* 91 (1982) 72; b) *Chem. Phys.* 70 (1982) 23.
- [133] D. P. DiLella, K. V. Taylor, M. Moskovits, *J. Phys. Chem.* 87 (1983) 524.
- [134] W. Schulze, H. U. Becker, *Chem. Phys. Lett.* 35 (1978) 177.
- [135] H. Sontag, B. Eberle, R. Weber, *J. Chem. Phys.*, im Druck.
- [136] B. Breithaupt, J. E. Hulse, D. M. Kolb, H. H. Rotermund, W. Schröder, W. Schrittenlacher, *Chem. Phys. Lett.* 95 (1983) 513.
- [137] G. H. Jeung, M. Pelissier, J. C. Barthelat, *Chem. Phys. Lett.* 97 (1983) 369.
- [138] E. A. Röhlisch, D. M. Cox, A. Kaldor, *J. Phys. Chem.*, im Druck; *Chem. Phys. Lett.*, im Druck.
- [139] T. E. Gough, D. G. Knight, G. Scott, *Chem. Phys. Lett.* 97 (1983) 155.
- [140] L. B. Knight Jr., R. J. Van Zee, W. Weltner Jr., *Chem. Phys. Lett.* 94 (1983) 296.

## ZUSCHRIFTEN

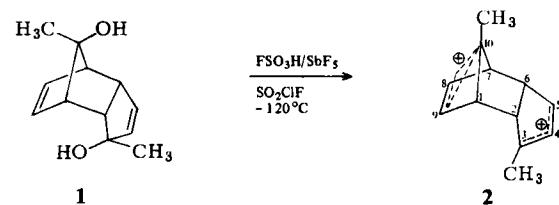
Autoren, die einen Beitrag in der Rubrik „Zuschriften“ veröffentlichen wollen, werden gebeten, sich bei der Abfassung ihres Manuskriptes an die Richtlinien zu halten, die am Anfang eines jeden Heftes nach dem Inhaltsverzeichnis wiedergegeben sind.

**Das *endo*-3,10-Dimethyltricyclo[5.2.1.0<sup>2,6</sup>]deca-4,8-dien-3,10-diyli-Dikation, ein neuartiges Bishomoaryl/Allyl-Dikation, und seine Umlagerung in das symmetrische *cis-anti-cis*-3,10-Dimethyltricyclo[5.3.0.0<sup>2,6</sup>]deca-4,8-dien-3,10-diyli-Dikation\*\***

Von George A. Olah\*, Massoud Arvanaghi und G. K. Surya Prakash

Die Chemie der Carbokationen war bisher weitgehend auf Carbomonokationen beschränkt, doch nimmt das Interesse an Carbodikationen rapide zu. Unter anderem sind klassische Carbodikationen mit dreibindigen C-Atomen und nichtklassische Carbodikationen mit hexakoordinierten C-Atomen experimentell und theoretisch untersucht worden<sup>[1]</sup>.

Wir berichten nun über Erzeugung und NMR-Spektren des *endo*-3,10-Dimethyltricyclo[5.2.1.0<sup>2,6</sup>]deca-4,8-dien-3,10-diyli-Dikations **2**, einer neuartigen Verbindung, die sowohl eine Bishomoaryl- als auch eine Allyl-Kationeneinheit enthält.



Eine  $\text{SO}_2\text{ClF}$ -Suspension des *3-exo*-10-*syn*-Diols **1**<sup>[2]</sup> ergibt mit  $\text{FSO}_3\text{H}/\text{SbF}_5/\text{SO}_2\text{ClF}$  bei  $-120^\circ\text{C}$  (Kühlbad aus flüssigem Stickstoff/Ethanol) eine tieforange Lösung. Ihr  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum zeigt zwölf starke Signale (Tabelle 1). Nach den chemischen Verschiebungen und Multipizitäten handelt es sich um das Dikation **2**; die chemischen Verschiebungen ähneln denen der Monokationen **3**<sup>[3a]</sup> und **4**<sup>[3b]</sup>. Anders als das symmetrische 7-Methyl-7-norbornenyl-Kation **3** ist die bishomoaromatische Teilstruktur von **2** unsymmetrisch. Das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum lässt sich ebenfalls mit Struktur **2** vereinbaren (Tabelle 1). Das Dikation **2** ist nur unterhalb  $-100^\circ\text{C}$  stabil; bei höherer Temperatur lagert es sich langsam und irreversibel um.

[\*] Prof. Dr. G. A. Olah, Dr. M. Arvanaghi, Dr. G. K. S. Prakash  
Hydrocarbon Research Institute und  
Department of Chemistry, University of Southern California  
Los Angeles, CA 90089 (USA)

[\*\*] Stabile Carbokationen, 248. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der National Science Foundation und den National Institutes of Health unterstützt. Vorgetragen auf dem 185. National Meeting der American Chemical Society, Organic Chemistry Division, Seattle, WA, März 1983.