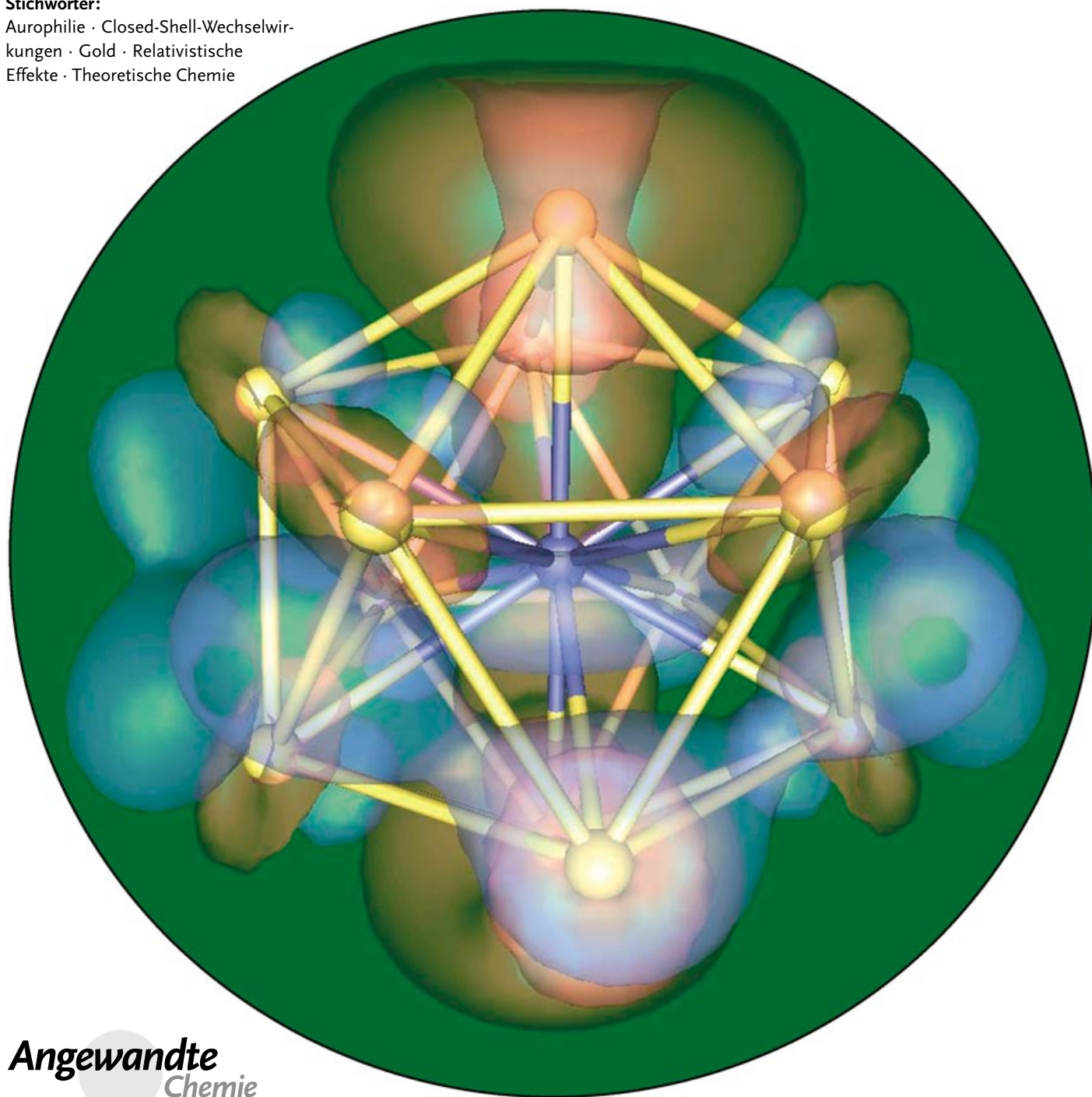


# Theoretische Chemie des Golds

Pekka Pyykkö\*

**Stichwörter:**

Aurophilie · Closed-Shell-Wechselwirkungen · Gold · Relativistische Effekte · Theoretische Chemie



**Die besonderen Eigenschaften des Golds sind entscheidend durch relativistische Effekte bestimmt. Mittlerweile existiert eine Vielzahl zuverlässiger Rechnungen zu Goldverbindungen, deren Kernaussagen hier dargestellt werden. Besonderes Augenmerk liegt auf den aurophilen Wechselwirkungen in mehrkernigen Goldverbindungen.**

## 1. Einführung

Das Element Gold hat viele Facetten, zuallererst aber denken wir an ein edles, weiches gelbfarbendes Metall. Die kürzlich entdeckten Nanopartikel und Nanodrähte aus Gold fügen neue Aspekte hinzu, ebenso wie seine Anwendung in der Elektronik und zu Dekorationszwecken. Obwohl Gold gemeinhin als besonders edel angesehen wird, hat es eine erstaunlich vielfältige Chemie.<sup>[1]</sup> So spielt das Gold(I)-dicyanid-Anion eine zentrale Rolle bei der Gewinnung von metallischem Gold. Wichtigste Bindungspartner sind organische Verbindungen, Phosphane, Thiolate und Halogenide, doch selbst das „edle“ Xenon bildet erstaunlich starke chemische Bindungen zu Goldkationen aus. Faszinierend für die Grundlagenforschung, birgt die Chemie des Golds potenzielle Anwendungen in den Materialwissenschaften und der Medizin und neuerdings auch in der heterogenen und homogenen Katalyse. Besonders vielversprechende Entwicklungen lassen die optischen Eigenschaften mancher Goldverbindungen und die bereits erwähnten Nanomaterialien aus Gold erwarten.

Für beträchtliche Verwirrung in der Strukturchemie der Goldverbindungen sorgte der Befund, dass zwei oder mehr geschlossenschalige Au<sup>1</sup>-Kationen häufig Aggregate bilden, die nur geringfügig größere Au-Au-Abstände als metallisches Gold aufweisen. Zudem sind die Au-Au-Bindungsenergien trotz der gleichnamigen Ladungen, der geschlossenen Schalen und des Fehlens weiterer Valenzelektronen mit den Bindungsenergien von Wasserstoffbrücken vergleichbar. Mittlerweile sind diese Phänomene verstanden, und die theoretischen Hintergründe und Erklärungen sind Gegenstand dieses Aufsatzes.

Noch zwei weitere Eigenschaften des Golds sind von Bedeutung. So fungiert Gold in der Verbindungsklasse der Auride als ein Pseudohalogenid Au<sup>-1</sup>,<sup>[2,3]</sup> und die atomare Elektronenaffinität von Gold ähnelt der von Iod. Zum zweiten existiert, wie von Lauher und Wald festgestellt, eine chemische Analogie zwischen Gold (oder besser Phosphanylgold, R<sub>3</sub>P-Au) und Wasserstoff;<sup>[4]</sup> diese Analogie lässt sich mit dem Isolobal-Konzept von Hoffmann erklären.<sup>[5]</sup> All diese Phänomene können heute theoretisch begründet und oft auf eingängige Ursachen wie die Wirkung relativistischer Effekte auf Valenzorbitale zurückgeführt werden.<sup>[3]</sup> Ein eindrucksvolles Beispiel ist die Erklärung für den edlen Charakter von metallischem Gold auf der Grundlage seiner Bandstruktur und Oberflächenadsorption durch Hammer et al.<sup>[6,7]</sup>

## Aus dem Inhalt

1. Einführung	4513
2. Physikalische Grundlagen und theoretische Methoden	4513
3. Ergebnisse theoretischer Studien	4517
4. Weitere Aspekte	4523
5. Katalyse	4541
6. Zusammenfassung und Ausblick	4544

Gold ist in vielerlei Hinsicht ein einzigartiges Element: Die relativistischen Effekte sind beim Gold besonders ausgeprägt und übertreffen die der Nachbarn im Periodensystem und aller anderen Elemente mit Kernladungszahlen  $Z < 100$ . Unter Verweis auf eine neuere Übersicht<sup>[3]</sup> sollen hier nur die wesentlichen Konsequenzen der Relativistik für die Chemie des Golds zusammengefasst werden.

Wegen seiner besonderen Eigenschaften hebt sich das Gold von den anderen d-Elementen ab, sodass die theoretische Chemie dieses Metalls eine gesonderte Betrachtung verdient. Einige Aspekte wurden in einer neueren Übersicht von Schwerdtfeger behandelt,<sup>[8]</sup> vom gleichen Autor stammt auch eine Kurzübersicht zur Chemie der Goldcluster.<sup>[9]</sup> Zudem gibt es eine die Jahre 1993–1999 erfassende Zusammenstellung der theoretischen Arbeiten zu Goldverbindungen,<sup>[10]</sup> eine Übersicht zur Gasphasenchemie des Golds durch Schwarz<sup>[11]</sup> und zur Chemie der Goldfluoride durch Bartlett.<sup>[12]</sup> Breitere Darstellungen des Themas finden sich in einer von Schmidbaur herausgegebenen Monographie<sup>[1]</sup> und in früheren Übersichtsartikeln von Puddephatt<sup>[13–16]</sup> und Schmidbaur.<sup>[17–19]</sup>

## 2. Physikalische Grundlagen und theoretische Methoden

### 2.1. Relativistik und chemische Trends

In erster Näherung können relativistische Effekte in der Chemie auf die hohe Geschwindigkeit der Elektronen in der Nähe eines schweren Kerns zurückgeführt werden. Der daraus resultierende relativistische Massenzuwachs führt zu einer energetischen Stabilisierung und einer radialen Kontraktion.<sup>[20]</sup> Bei s- und p-Orbitalen ist dies der wesentliche Effekt. Die Kontraktion dieser Orbitale führt zu einer

[\*] Prof. P. Pyykkö  
Department of Chemistry  
University of Helsinki  
POB 55 (A.I. Virtasen aukio 1), 00014 Helsinki (Finnland)  
Fax: (+358) 9-191-50169  
E-mail: pekka.pyytko@helsinki.fi

stärkeren Abschirmung der Kernladung und damit zu einer Destabilisierung und Expansion der d- und f-Orbitale. Diese Phänomene lassen sich mit der Dirac-Gleichung oder ihren Näherungen beschreiben. Über den Dirac-Formalismus hinausgehend gibt es noch weitere Terme wie die Breit-Korrektur für die Elektron-Elektron-Wechselwirkung und die Quantenelektrodynamik (QED) der Vakuumpolarisation und Vakuumfluktuation. Die QED-Effekte sind gegenläufig, wobei die Vakuumpolarisation kleiner und attraktiv, die Vakuumfluktuation größer und repulsiv ist. Beide Effekte kompensieren sich nahezu vollständig, und für die Valenzelektronen schwerer Kerne ( $Z > 50$ ) betragen die QED-Effekte nur etwa  $-1\%$  des relativistischen Effekts gemäß der Dirac-Gleichung.<sup>[21,22]</sup> In der Chemie schwerer Elemente spielen QED-Effekte also nur eine geringe Rolle und können in guter erster Näherung vernachlässigt werden.

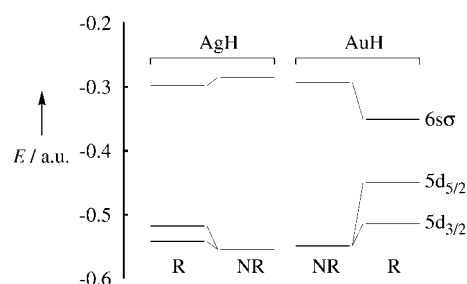
Relativistische Effekte erklären viele der Unterschiede und manche der Analogien zwischen den Elementen der 5. und 6. Periode des Periodensystems. Ein Paradebeispiel ist der durch Relativistik erklärable markante Unterschied zwischen Silber und Gold.<sup>[23]</sup> (Siehe dazu auch Lit. [3,24–26].) Innerhalb einer Gruppe des Periodensystems nehmen die relativistischen Effekte auf die Eigenschaften der Valenzschale etwa mit  $Z^2$  zu und erreichen in der 6. Periode ( $Z = 55–86$ ) ein mit diversen anderen Effekten der Valenzschale vergleichbares Ausmaß. Wie bereits ausgeführt, bewirken die relativistischen Effekte eine Kontraktion und Stabilisierung der s- und p-Orbitale und eine Expansion und Destabilisierung der d- und f-Orbitale.

Die Lanthanoiden-Kontraktion (der Einfluss der Auffüllung der 4f-Schale auf die folgenden 6s- und 6p-Orbitale) wirkt in die gleiche Richtung und ist von gleicher Größenordnung. Im nichtrelativistischen Fall ähneln die Energien der 5d- und 6s-Orbitale von Gold denen von Silber, während sich die Situation bei Einbeziehung relativistischer Effekte stark ändert (Abbildung 1). Dies gilt sowohl für die Metallatome M als auch für die zweiatomigen Hydride MH.<sup>[23–25]</sup> So lässt sich die gesamte Differenz der Orbitalenergien zwischen Ag und Au auf Relativistik zurückführen; für die akkurate Beschreibung der Trends innerhalb einer Gruppe muss allerdings auch die Lanthanoidenkontraktion berücksichtigt werden.



Pekka Pyykkö, geboren 1941 in Hinnerjoki (Finnland), promovierte 1967 an der Universität Turku. Nach mehreren Forschungsaufenthalten wurde er 1974 zum Associate Professor für Quantenchemie an der Åbo Akademi in Turku berufen. Seit 1984 (mit Unterbrechung von 1995 bis 2000 als Research Professor an der Academy of Finland) ist er Professor am Swedish Chair of Chemistry an der Universität Helsinki. 1976 identifizierte er zusammen mit Jean-Paul Desclaux das unterschiedliche chemische Verhalten von Silber und Gold als Folge des relativistischen Effekts und zusammen mit Yongfang Zhao erkannte er 1991 die aurophile Wechselwirkung als einen Korrelationseffekt. Er sagte die Existenz mehrerer Goldspezies voraus, unter anderem die von  $[\text{AuXe}]^+$ ,  $[\text{XeAuXe}]^+$  und  $[\text{C}\equiv\text{Au}]^+$  (mit Maria Barysz) und des Gold-Fullerens  $[\text{WAu}_{12}]$  (mit Nino Runeberg).

Er sagte die Existenz mehrerer Goldspezies voraus, unter anderem die von  $[\text{AuXe}]^+$ ,  $[\text{XeAuXe}]^+$  und  $[\text{C}\equiv\text{Au}]^+$  (mit Maria Barysz) und des Gold-Fullerens  $[\text{WAu}_{12}]$  (mit Nino Runeberg).



**Abbildung 1.** Relativistische (R) und nichtrelativistische (NR) Orbitalenergien  $E$  der Moleküle AgH und AuH (a.u. = atomare Einheiten). Aus diesen Daten und den Bindungslängen wurde gefolgert, dass die chemischen Unterschiede zwischen Silber und Gold im Wesentlichen auf relativistische Effekte zurückzuführen sind.<sup>[23]</sup>

Unter den Münzmetallen (Cu, Ag, Au) ist Silber damit das einzige „normale“ Element. Gold unterscheidet sich durch die großen relativistischen Effekte, und Kupfer nimmt durch seine knotenfreien und daher sehr kompakten d-Orbitale mit starker Elektron-Elektron-Abstoßung eine Sonderstellung ein, die sich sowohl in der Farbe des Metalls als auch in der Stabilität der Oxidationsstufe  $\text{Cu}^{\text{II}}$  widerspiegelt.

Abgesehen von den Elektronenschaleneffekten wird auch eine relativistische Bindungskontraktion beobachtet, die ebenfalls in etwa  $Z^2$  folgt.<sup>[25]</sup> Sie kann dazu führen, dass Einfachbindungen in Au-L-Komplexen (L = Ligand) gleich lang oder gar kürzer als die der analogen Ag-L-Verbindungen sind, was mit einem Anstieg der Bindungsstärken einhergeht.<sup>[23,26]</sup>

In der Festkörperphysik war schon lange bekannt, dass in metallischem Gold die optischen Übergänge von der 5d-Bande in das Fermi-Niveau erst durch Einbeziehung relativistischer Effekte realistisch beschrieben werden können.<sup>[27]</sup> Die vermutlich erste vergleichende Betrachtung von relativistischem und nichtrelativistischem Ag und Au findet sich in Lit. [23], und die erstmalige Verknüpfung von Relativistik mit der äußeren Erscheinung des Metalls und dem Wort „gelb“ geht wohl auf Lit. [25] zurück.

## 2.2. Quantenchemische Methoden

Die rechentechnischen Verfahren zur Behandlung relativistischer Effekte und die gegebenenfalls erforderlichen physikalischen Näherungen sind in vielen Büchern und Übersichtsartikeln beschrieben.<sup>[24,26,28,29]</sup>

Für ein Elektron kann die Vierkomponenten-Dirac-Gleichung ohne Näherungen gelöst oder in eine Zweikomponenten-Gleichung (z.B. durch Douglas-Kroll(DK)-Näherung oder reguläre Näherung nullter Ordnung (ZORA, Zeroth-Order Regular Approximation)) überführt werden. Beide Verfahren haben sich bewährt und können auch den Zweielektronenteil des Hamilton-Operators berücksichtigen. Nicht empfohlen wird dagegen das Verfahren der relativistischen Eliminierung kleiner Komponenten (RESC, Relativistic Elimination of Small Components), das bei großem  $Z$  zu Problemen führen kann. Ein weitergehender Schritt ist die Berücksichtigung der gemittelten Spin-Bahn(SO)-Kopplung.

Derartige Einkomponenten-Verfahren werden als skalar relativistisch (SR) oder quasi-relativistisch (QR) bezeichnet. Eine Zusammenstellung gebräuchlicher Akronyme findet sich im Anhang.

In Mehrelektronensystemen können die Austausch- und die Korrelationsenergie im Rahmen der Dichtefunktionaltheorie (DFT) behandelt werden, aber auch Methoden auf Basis von Wellenfunktionen können zum Einsatz kommen. Letztere können dem Hartree-Fock(HF)-Ansatz folgend von einer einzelnen Slater-Determinante oder von einer Kombination mehrerer solcher Determinanten ausgehen. Demgemäß wird zwischen Ein- und Mehrdeterminantenverfahren unterschieden. Die gebräuchlichsten Eindeterminantenmethoden sind (nach zunehmendem Rechenaufwand) die Møller-Plesset-Verfahren (MP $n$ ,  $n=2-4$ ) und der Coupled-Cluster-Ansatz mit ein- und zweifachen Anregungen (CCSD) oder perturbativer Berücksichtigung dreifacher Anregungen (CCSD(T)).

Eine erhebliche Erleichterung bei der Berechnung von Molekülen mit schweren Elementen bringt der Ersatz der kernnahen Orbitale durch effektive Rumpfpotentiale (ECPs), auch Pseudopotentiale (PPs) genannt. Bei diesem bewährten Vorgehen werden die Valenzorbitale noch ab initio beschrieben, die kernnahen Orbitale hingegen parametrisiert, wodurch die explizite Behandlung der inneren Elektronen samt ihrer Basisfunktionen vermieden wird. Häufig für Gold verwendete ECPs sind in Tabelle 1 zusammengestellt.

**Tabelle 1:** Gebräuchliche Pseudopotentiale für Berechnungen des Goldatoms unter Verwendung von Basissätzen auf der Grundlage von Gauß-Funktionen.<sup>[a]</sup> „Ultraweiche“ Pseudopotentiale bei Rechnungen unter Verwendung ebener Wellen sind in den Originalarbeiten beschrieben.

N	Autoren	Jahr	Valenzraum	$L_{\max}$	Bemerkungen <sup>[b]</sup>
11	Hay, Wadt <sup>[434]</sup>	1985	5d6s	4	„LANL1DZ“, ohne f-Basis
19	Hay, Wadt <sup>[435]</sup>	1985	5s5p5d6s	4	„LANL2DZ“, Double- $\zeta$ -Qualität, ohne f-Basis
	Schwerdtfeger et al. <sup>[67]</sup>	1989	5s5p5d6s	3	R/NR
	Andrae et al. <sup>[436]</sup>	1990	5s5p5d6s	3	ohne f-Basis
	Stevens et al. <sup>[437]</sup>	1992	5s5p5d6s	4	ohne f-Basis.

[a] N = Zahl der explizit behandelten Valenzelektronen,  $L_{\max}$  = größter L-Wert des jeweiligen Potentials.

[b] Empfohlene Erweiterungen der Basissätze:  $\alpha_f = 1.19$  als Polarisierungsfunktion der 5d-Schale (aus der CCSD(T)-Energie des Goldatoms);<sup>[117]</sup>  $\alpha_f = 0.20$  zur Beschreibung von Polarisierbarkeiten und der Aurophilie (aus der Polarisierbarkeit des Au<sup>+</sup>-Ions).<sup>[116]</sup>

Eine besondere Variante der Anwendung von Pseudopotentialen sind die Plane-Wave-Verfahren (Beispiele aus der theoretischen Chemie des Golds: Lit. [30,31]). Wenn die Plane-Wave-Basisfunktionen auch die Kernbewegungen berücksichtigen, gelangt man zum Verfahren nach Car und Parrinello (CP), das schon auf Gold angewendet wurde.<sup>[32,33]</sup>

Ein nur vereinzelt genutztes Verfahren ist die auf DFT aufbauende Scattered-Wave(SW)-Methode, die die Basisfunktionen durch numerische Radialfunktionen mit unterschiedlichen Drehmomenten an den Atomen und ebenen Wellen in den Zwischenräumen beschreibt. Für einfache zweiatomige Systeme kann die Dirac-Gleichung zudem durch zweidimensionale numerische Ansätze gelöst werden.<sup>[34]</sup>

Betont werden soll, dass die heutigen Rechnerleistungen für kleinere Verbindungen schwerer Elemente vollrelativistische All-Elektronen-Rechnungen bis hin zum CCSD(T)-Ansatz ermöglicht, was eine Validierung der einfacheren Näherungsverfahren erlaubt.

Außer mit Ab-initio-Methoden können relativistische Effekte auch durch semiempirischen Rechnungen untersucht werden.<sup>[35]</sup> Diese Verfahren hängen stark von den optimierten Modellparametern ab und können bei oft kleinen Basisfunktionen nur die Valenzelektronen behandeln. Die bekannteste Methode ist die Extended-Hückel-Theorie (EHT). Verschiedene als „Vernachlässigung differentieller Überlappung“ (NDO, Neglect of Differential Overlap) bezeichnete Methoden schließen auch die Elektron-Elektron-Abstoßung mit ein. INDO/S-Parameter für Gold finden sich bei Shapley et al.<sup>[36]</sup>

### 2.3. Kalibrierung an Atomen

Die gegenwärtig „besten“ theoretischen Ergebnisse für Gold sind in Tabelle 2 zusammengestellt. Für die erste Ionisierungsenergie (IE) von Gold weicht der beste relativistische Wert nur um 0.0285 eV vom experimentellen Wert von 9.22554(2) eV ab, während der entsprechende nichtrelativistische Wert 2.169 eV zu niedrig ist. Zum Vergleich beträgt der QED-Effekt auf die erste Ionisierungsenergie von Gold  $-0.026$  eV,<sup>[22]</sup> sodass er bei einer geringfügig verbesserten Behandlung der Elektronenkorrelation signifikant würde.

Der beste theoretische Wert der Elektronenaffinität von Gold liegt nur 0.014 eV unterhalb des experimentellen Wertes von 2.30863 eV, während eine nichtrelativistische Rechnung die Elektronenaffinität um 1.012 eV unterschätzt. Etwa die Hälfte der Elektronenaffinität des Golds beruht also auf Relativistik, worauf bereits Cole und Perdew hingewiesen haben.<sup>[37]</sup> In der Größenordnung ähnelt die Elektronenaffinität von Gold der von Iod (3.059037 eV),<sup>[38]</sup> was die Existenz der bereits erwähnten Aurid-Anionen Au<sup>-</sup> in einer Reihe von Verbindungen erklärt.

Ferner sind die atomaren Energieniveaus von Au und Au<sup>+</sup> gut bekannt,<sup>[39]</sup> und weitere Daten<sup>[40-42]</sup> liegen für höher ionisierte Zustände bis zu Au<sup>10+</sup> vor;<sup>[43]</sup> selbst Au<sup>50+</sup> ist aus der Plasmaphysik bekannt.<sup>[44]</sup> Auch das Wasserstoff-artige Au<sup>78+</sup>-Ion ist experimentell untersucht worden und dient als Testfall für die Quantenelektrodynamik.<sup>[45]</sup>

### 2.4. Weitere Prinzipien und Methoden

In der Quantenchemie sind die einfachen Moleküle AuH und Au<sub>2</sub> zu klassischen Testkandidaten für die Rolle rela-

**Tabelle 2:** Ergebnisse aktueller relativistischer Referenzrechnungen zu Au, AuH, Au<sub>2</sub> und Au(s). Bemerkenswert ist die Übereinstimmung zwischen All-Elektronen(AE)- und Pseudopotential(PP)-Methoden.

System	Eigenschaft <sup>[a]</sup>	exp. Wert	R	NR	R–NR	Methode	Lit.
Au(Atom)	IP <sub>1</sub> [eV]	9.22554(2)	9.197	7.057	2.140	CCSD	[446] <sup>[b]</sup>
	EA [eV]	2.30863 <sup>[c]</sup>	2.295	1.283	1.012	CCSD	[446] <sup>[b]</sup>
	α [a.u.]	30(4) <sup>[d]</sup>	36.06	–	–	CCSD(T)	[447]
Au <sup>+</sup>	α [a.u.]	–	12.75	–	–	CCSD(T)	[447]
[AuH]	R <sub>e</sub> [pm]	152.4	152.5	175.0	–22.5	AE-CCSD(T)	[48] <sup>[b]</sup>
			152.7	174.7	–22.0	PP-CCSD(T)	[49]
			151.0	–	0.0 <sup>[e]</sup>	PP-CCSD(T)	[50]
	ω <sub>e</sub> [cm <sup>–1</sup> ]	2305	2288	1565	723	AE-CCSD(T)	[48] <sup>[b]</sup>
			2306	1575	731	PP-CCSD(T)	[49]
			2330	–	6 <sup>[e]</sup>	PP-CCSD(T)	[50]
	D <sub>e</sub> [eV]	2.302(8)	2.92	1.79	1.13	AE-CCSD(T)	[48] <sup>[b]</sup>
			3.124	2.086	1.038	PP-CCSD(T)	[49]
			3.31	–	0.03 <sup>[e]</sup>	PP-CCSD(T)	[50]
	R <sub>e</sub>	247.2 <sup>[f]</sup>	248.8	–	–	AE-CP-CCSD(T)	[51]
[Au <sub>2</sub> ]	ω <sub>e</sub> [cm <sup>–1</sup> ]	191	187	–	–	AE-CP-CCSD(T)	[51]
	D <sub>e</sub> [eV]	2.302(8)	2.19	–	–	AE-CP-CCSD(T)	[51]
			2.23	–	0.06 <sup>[e]</sup>	PP-CCSD(T)	[50]
Au(fest)	a <sub>0</sub> [pm]	408	407	429	–22		[448]
	E <sub>coh</sub> [eV]	3.81	3.96	3.03	0.93		
	B <sub>0</sub> [GPa]	173.2	182	108	74		
	E <sub>interband</sub> [eV]	2.4	2.38	4	–1.62		[27, 345]

[a] α = Dipol-Polarisierbarkeit, R<sub>e</sub> = Bindungslänge, ω = Schwingungsfrequenz, D<sub>e</sub> = Dissoziationsenergie, a<sub>0</sub> = Gitterkonstante, E<sub>coh</sub> = Kohäsionsenergie, E<sub>interband</sub> = Bandlücke zwischen der Oberkante der 5d-Bande und dem Fermi-Niveau. [b] Einschließlich neuer Ergebnisse aus persönlichen Mitteilungen. [c] Lit. [38]. [d] Lit. [449]. [e] Spin-Bahn-Anteile. [f] Lit. [450].

tivistischer Effekte geworden.<sup>[23,46,47]</sup> Die genauesten Referenzwerte<sup>[48–51]</sup> der Bindungslängen, Schwingungsfrequenzen und Dissoziationsenergien dieser beiden Moleküle finden sich in Tabelle 2. Bemerkenswert ist, dass diese <sup>1</sup>Σ-Moleküle zwar keine Spin-Bahn-Effekte erster Ordnung aufweisen, SO-Effekte zweiter Ordnung aber zu einer leichten zusätzlichen Stabilisierung der molekularen Grundzustände führen.<sup>[50,52]</sup> Eine qualitative Erklärung findet sich in Lit. [53], Abschnitt IV.A.8: Während die Atome H und Au sphärisch sind, sodass am Dissoziationslimit keine SO-Effekte auftreten, können sich die Moleküle AuH und Au<sub>2</sub> über die Spin-Bahn-Kopplung durch Beimischungen angeregter <sup>3</sup>Π-Zustände leicht stabilisieren und so D<sub>e</sub> erhöhen.

Tabelle 2 zeigt, dass im reinen Metall relativistische Effekte die Goldstruktur zu den experimentell gefundenen

Atom-Atom-Abständen komprimieren. Ebenso erhöht die Relativistik die Kohäsionsenergie. Auch die gelbe Farbe von Gold lässt sich auf relativistische Effekte zurückführen: Der Abstand zwischen der Oberkante der 5d-Bande und dem Fermi-Niveau in der halbgefüllten 6s-Bande beträgt gemäß relativistischer Rechnung 2.4 eV, in sehr guter Übereinstimmung mit dem Experiment (2.38 eV), während nicht-relativistische Rechnungen weitaus größere Werte ergeben; ein direkter Vergleich von R- und NR-Verfahren liegt jedoch nicht vor. Ebenso ist die Rolle der exakten Bandstruktur des Metalls und der Einfluss von Oberflächenplasmonen noch nicht im Detail untersucht worden; experimentelle Daten finden sich bei Saeger und Rodies.<sup>[54]</sup>

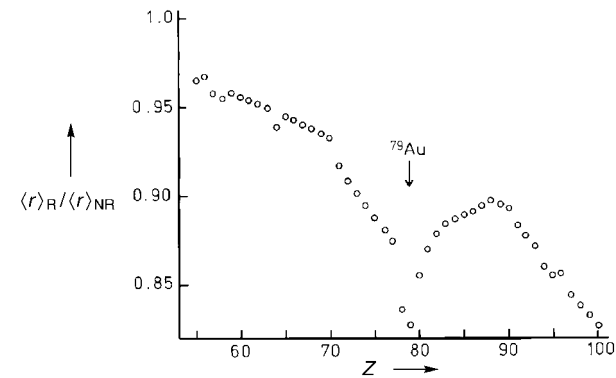
Das „Gold-Maximum“ bei relativistischen Effekten in der Gruppe 11 (siehe Abbildung 2) wurde der Überlappung der von der relativistischen Kontraktion direkt betroffenen ns-Valenzschalen mit den tiefer liegenden (n–1)d-Schalen zugeschrieben. Dieses qualitative Konzept konnte kürzlich durch Autschbach et al. bestätigt werden.<sup>[55]</sup>

Um orthogonal zur 1s-Schale zu sein, müssen die höheren s-Schalen innere Knotenflächen aufweisen. Detaillierte Analysen belegen, dass der Großteil der relativistischen Energiebeiträge der höheren ns-Schalen, einschließlich der Valenzschale, aus der ersten Halbwelle in der K-Schale herrührt.<sup>[56,57]</sup>

Für die Behandlung sehr großer Systeme werden zunächst Interatompotentiale entwickelt, die anschließend in molekulardynamischen Studien eingesetzt werden. Tabelle 3 führt einige solche Mehrteilchenpotentiale auf; reine Paarpotentiale sind nur noch von historischem Interesse. In einem frühen Beispiel für solche Rechnungen durch Landman et al.<sup>[58]</sup> wurde die Bildung von Nanodrähten zwischen einer Nickelnadel und einer Goldoberfläche vorausgesagt.

**Tabelle 3:** Interatompotentiale für Molekulardynamikrechnungen an Au-Systemen.

Autoren	Jahr	Bemerkungen
Foiles et al. <sup>[438]</sup>	1986	Au und verdünnte Legierungen
Ercolessi et al. <sup>[285]</sup>	1988	Adhäsiv-Modell (glue model)
Oh und Johnson <sup>[439]</sup>	1988	Modell eingebetteter Atome
Ackland und Vitek <sup>[440]</sup>	1990	Gold-Legierungen; Überprüfung an Phasendiagrammen
Cleri und Rosato <sup>[441]</sup>	1993	Au und Legierungen; bis zu fünf Nachbaratome
Kelchner et al. <sup>[442]</sup>	1994	Einbettungsfunktionen, speziell für kleine Cluster
Cai und Ye <sup>[443]</sup>	1996	Einbettungspotential mit weitreichenden Kräften
Kallinteris et al. <sup>[444]</sup>	1997	Potentiale starker Bindungen aus Totalenergie-Berechnungen
Avinc und Dimitrov <sup>[445]</sup>	1999	effektive Lennard-Jones-Potentiale



**Abbildung 2:** Verhältnisse der relativistischen und nichtrelativistischen Radien (<r><sub>R</sub>/<sub>NR</sub>) der 6s-Schale in den atomaren Grundzuständen der Elemente 55–100.<sup>[25]</sup>

### 3. Ergebnisse theoretischer Studien

#### 3.1. Oxidationsstufen des Golds

Die häufigsten Oxidationsstufen von Gold sind +I und +III, während +V bisher nur für Goldfluoride bekannt ist. Die lokale Koordination ist dabei in der Regel linear, quadratisch-planar bzw. oktaedrisch. Anhand der relativistischen Destabilisierung und Expansion der 5d-Schale kann auch begründet werden, warum die 5d-Elemente höhere Oxidationsstufen annehmen können als die 4d-Elemente.<sup>[24]</sup> Die Rolle der Relativistik bei der Änderung der Oxidationsstufen von +I zu +III<sup>[59,60]</sup> und zu +V<sup>[60]</sup> in Goldhalogenidkomplexen wurde von Schwerdtfeger diskutiert. Im Falle von  $(\text{AuX}_2)^q$ , X = Cl und Br, konnte mithilfe massenspektrometrischer Methoden und begleitender Rechnungen belegt werden, dass Gold die Oxidationsstufen +I, +II und +III annehmen kann, was den Gesamtladungen  $q$  von -1, 0 und +1 entspricht.<sup>[61]</sup> Das  $[\text{AuX}_2]^+$ -Ion kann eine lineare, gebogene oder End-on-Struktur einnehmen.

Für  $\text{Au}^{\text{II}}$  sind sowohl offenschalige, paramagnetische Monomere sowie geschlossenschalige Dimere bekannt.<sup>[16]</sup> Die Bindungsmuster wurden von Hoffmann et al. diskutiert,<sup>[62]</sup> und ähnliche Schlussfolgerungen wurden später aus Ab-initio-Rechnungen abgeleitet.<sup>[63]</sup> In Gegenwart weiterer Liganden X entlang der X- $\text{Au}^{\text{II}}$ - $\text{Au}^{\text{II}}$ -X-Achse wird das anti-bindende  $5d\sigma^*$ -Orbital oxidiert, woraus ein beträchtlicher  $6s\sigma$ -Bindungscharakter resultiert. Aus der präparativen Chemie ist ein P- $\text{Au}^{\text{II}}$ - $\text{Au}^{\text{II}}$ -P-System mit einer Au-Au-Bindungslänge von 261 pm bekannt.<sup>[64]</sup> Fackler und Mitarbeiter berichteten kürzlich sogar über einen  $\text{Au}^{\text{II}}$ - $\text{Au}^{\text{II}}$ -Abstand von nur 247 pm in einem doppelt verbrückten System.<sup>[65]</sup>

Eine  $\text{Au}^{\text{IV}}$ -Verbindung wird von Puddephatt und Vittal angeführt,<sup>[16]</sup> wogegen Gimeno und Laguna<sup>[66]</sup> die Existenz dieser Oxidationsstufe beim Gold anzweifeln. In diesem Zusammenhang ist darauf hinzuweisen, dass einige scheinbar zweiwertige Goldverbindungen als gemischtvalente Verbindungen vorliegen; so wird AuO am besten als  $\text{Au}^{\text{I}}\text{Au}^{\text{III}}\text{O}_2$  beschrieben.

Neben metallischem Gold und neutralen Goldclustern gibt es Beispiele von  $\text{Au}^0$ -Verbindungen, von denen manche scheinbar eine  $\text{Au}_2$ -Einheit enthalten; zwei Beispiele werden in Abschnitt 4.2 vorgestellt. Die Oxidationsstufe  $\text{Au}^{-1}$  wird in Abschnitt 4.1 gesondert diskutiert.

#### 3.2. Koordinationschemie des Golds

$\text{Au}^+$ -L-Systeme: Physikochemische Trends in der Reihe der Goldhalogenide Au-X wurden von Schwerdtfeger et al. untersucht.<sup>[67]</sup> Im Rahmen von Arbeiten zur Erzeugung einer Spezies mit der theoretisch vorhergesagten Au-Xe-Bindung bestimmten Schröder et al.<sup>[68]</sup> die  $\text{Au}^+$ -Affinitäten einer Reihe von Liganden in der Gasphase. Die Analyse experimenteller und theoretischer Befunde<sup>[69,70]</sup> ergab folgende Reihung für die Reaktion  $\text{Au}^+ + \text{L} \rightarrow \text{AuL}^+$ :  $\text{L} = \text{Xe} < \text{C}_6\text{F}_6 < \text{H}_2\text{O} < \text{CO} < \text{H}_2\text{S} < \text{CH}_3\text{CN} \approx \text{C}_2\text{H}_4 \approx \text{NH}_3 \approx \text{CH}_3\text{NC} < \text{CH}_3\text{SCH}_3 < \text{PH}_3$ .

Anhand von DFT-Rechnungen<sup>[71]</sup> und experimentellen Ergebnissen wurde Ethylen auch oberhalb von Ammoniak angeordnet. Hertwig et al. ergänzten die Studien durch eine detaillierte theoretische Analyse von  $[\text{Au}^{\text{I}}(\text{C}_2\text{H}_4)]^+$  bis hin zum CCSD(T)-Niveau.<sup>[72]</sup> Diesen Analysen zufolge beruht die Hälfte der Bindungsenergie auf relativistischen Effekten. In  $[\text{Au}^{\text{I}}(\text{C}_2\text{H}_4)]^+$  (symmetrische  $\text{AuC}_2$ -Substruktur,  $C_{2v}$ ) trägt die  $\sigma$ -Bindung stärker zur Gesamtbindungsenergie bei als die  $\pi$ -Rückbindung. Ferner wurden die kovalenten Bindungen in  $\text{Au}^+\text{CH}_3$ <sup>[73,74]</sup> und  $\text{AuNO}_2$ <sup>[75]</sup> analysiert (zu Mehrfachbindungen von Gold, siehe Abschnitt 4.3). Neutrales  $[\text{Au}(\text{C}_2\text{H}_4)]$  wurde von Nicolas und Spiegelmann<sup>[76]</sup> sowie von Mendizabal<sup>[77]</sup> untersucht.

L-Au-L-Systeme: Anders als bei den einfach koordinierten Systemen tragen bei zweifacher Koordination von Gold die 5d- und 6p-Orbitale entscheidend zu den Bindungsverhältnissen bei.<sup>[78]</sup> Elektronegative Liganden ( $\sigma$ -Acceptoren) begünstigen die Beteiligung von 5d-Orbitalen an Au-L-Bindungen, elektropositive Liganden ( $\sigma$ -Donoren) begünstigen die Beteiligung von 6p-Orbitalen. Insbesondere wurden Komplexe mit  $\text{L} = \text{CO}$ <sup>[79]</sup> und  $\text{L} = \text{CN}^-$ <sup>[79]</sup> berechnet. Es existieren „nichtklassische“ Goldcarbonyle, deren C-O-Valenzschwingungen höherfrequent sind als die des freien CO-Liganden ( $2143\text{ cm}^{-1}$ ).<sup>[80,81]</sup> Weitere Beispiele für L-Au-L-Systeme sind in Tabelle 6 zu finden.

Gold in wässriger Lösung:  $\text{Au}^{\text{I}}(\text{aq})$ - und  $\text{Au}^{\text{III}}(\text{aq})$ -Spezies sind in wässriger Phase unbekannt. In der Gasphase hingegen konnten Poisson et al.  $[\text{Au}(\text{H}_2\text{O})_n]^+$ -Ionen ( $n \leq 10$ ) nachweisen,<sup>[82]</sup> wobei offenbar zwei oder mehr Wassermoleküle besonders gut koordiniert sind. Diese Befunde stimmen mit einer theoretischen Analyse von  $[\text{Au}^+(\text{H}_2\text{O})_n]$  mit  $n = 1-4$  überein.<sup>[83]</sup> Die ersten beiden Wasser-Liganden weisen Bindungsenthalpien von jeweils etwa  $167\text{ kJ mol}^{-1}$  ( $40\text{ kcal mol}^{-1}$ ) auf, während der dritte und vierte Ligand, die nicht an das Goldzentrum, sondern an die bereits komplexierten Wasser-Liganden binden, auf weniger als die Hälfte kommen. In der kondensierten Phase wurde die Hydrolyse von  $\text{Au}^{\text{I}}$  in wässrigem Acetonitril untersucht.<sup>[84]</sup> In den verwandten  $[\text{Au}(\text{Dimethylether})_n]^+$ -Komplexen sind die ersten beiden Au-O-Bindungen ( $n = 1, 2$ ) ebenfalls wesentlich stärker als die übrigen Bindungen.<sup>[85]</sup>

Wechselwirkung mit aromatischen Ringen: Mit Benzol bildet  $\text{Au}^+$  bevorzugt einen  $\eta^2$ -Komplex.<sup>[86]</sup> Nach Hertwig et al.<sup>[71]</sup> sind die  $\eta^2$ -Komplexe mit Benzol und mit Propen asymmetrisch. An Pyridin koordiniert  $\text{Au}^+$  hingegen in der Ringebene am Stickstoffatom.<sup>[87]</sup> Schwingungsfrequenzen dieser Komplexe sind in Lit. [88] aufgeführt.

Auch beim Modellkomplex  $[\text{AuCl}\{\text{PH}_2\text{CH}_2\text{S}(\text{C}_6\text{H}_5)\}]$  weisen MP2-Rechnungen auf sekundäre Wechselwirkungen des Goldzentrums mit dem aromatischen Rest hin, da die Abstände zu den *ipso*- und  $\alpha$ -Kohlenstoffatomen der Phenylgruppe nur 319 pm betragen. Dass diese Abstände auf dem HF-Niveau viel größer sind,<sup>[89]</sup> weist darauf hin, dass  $\text{Au}^{\text{I}}$  und aromatische Ringe dispersive Wechselwirkungen eingehen.

Besonderheiten einzelner Liganden: Phosphane gehören zu den wichtigsten Liganden in der Goldchemie. Schwerdtfeger et al.<sup>[78]</sup> fanden einen drastischen Anstieg der Bindungsenergie von  $[\text{Au}(\text{PH}_3)_2]^+$  bei Einbeziehung relativistischer Effekte. Innerhalb der Reihen  $[\text{Au}(\text{PH}_3)_n]^+$  und  $[\text{ClAu}(\text{PH}_3)_n]$

sind die beiden ersten, linear koordinierten  $\text{PH}_3$ -Liganden wesentlich stärker gebunden als der dritte und vierte  $\text{PH}_3$ -Ligand.<sup>[90]</sup>

Beim Vergleich substituierter Phosphane  $\text{PR}_3$  durch Rösch und Mitarbeiter<sup>[91]</sup> wurde für Verbindungen des Typs  $[\text{MeAuPR}_3]$  ( $\text{R} = \text{H, Me, Ph}$ ) gefunden, dass schon  $\text{PH}_3$  für realistische Strukturvorgaben ausreicht, für die Beschreibung der energetischen Eigenschaften und des Dipolmoments aber mindestens eine  $\text{PMe}_3$ -Gruppe notwendig ist. Ferner berichten die Autoren über eine deutliche relativistische Verstärkung der Au-P-Bindung.<sup>[91]</sup> Scattered-Wave-Rechnungen der optischen Eigenschaften wurde von Larson et al. durchgeführt.<sup>[92]</sup>

Bemerkenswert ist, dass die *cis*-ständigen Au-C-Bindungen in  $\text{Me}_3\text{AuPPh}_3$  210 und 217 pm lang sind, die *trans*-ständige Au-C-Bindung hingegen nur 192 pm aufweist. Schmidbaur charakterisierte diesen Effekt als „*trans*-Einfluss“ des tertiären Phosphans.<sup>[18]</sup>

Das  $[\text{AuCO}]^+$ -Ion wurde von Dargel et al. detailliert untersucht,<sup>[93]</sup> wobei Basisfunktionen bis hin zu 3g verwendet wurden und die Elektronenkorrelation sogar noch mithilfe von CCSD(T) beschrieben werden konnte. Der „beste“ berechnete Wert von  $D_0 = 201(8) \text{ kJ mol}^{-1}$  liegt zwischen den experimentellen Werten von 209(21) und 188  $\text{kJ mol}^{-1}$  (siehe auch Tabelle 6).

Das  $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$ -Ion ist der stabilste  $\text{Au}^I$ -Komplex. An der Koordination sind eine  $\sigma$ -Bindung zum Au-6s-Orbital und eine  $\pi$ -Bindung zum Au-5d-Orbital beteiligt.<sup>[78]</sup> Für die neutralen Monocyanide  $\text{AuCN}$  und  $\text{AuNC}$  liegt eine akkurate theoretische Analyse durch Dietz et al. vor.<sup>[94]</sup>

Schließlich wurde die Komplexierung von  $\text{Au}^I$  an eine Reihe biologisch aktiver Verbindungen wie Guanin und Alanin<sup>[95]</sup> sowie Glycerin, Formiate und Formamid<sup>[96]</sup> untersucht.

„ $\text{T}^+$ -Koordination in  $\text{AuL}_3$ ? Für eine planare  $\text{AuL}_3$ -Spezies sind drei Koordinationsgeometrien denkbar: eine „ $\text{Y}^-$ -Form (quasi- $\text{C}_{2v}$ , einschließlich des Sonderfalls eines side-on gebundenen L-L-Liganden), eine sternförmige Anordnung (quasi- $\text{D}_{3h}$ ) und eine „ $\text{T}^+$ -Form ( $\text{C}_{2v}$  mit einer praktisch linearen L-Au-L-Achse und einer dazu rechtwinkligen Au-L-Bindung); die „ $\text{T}^+$ -Form kann auch als Komplex mit pseudo- $\text{D}_{4h}$ -Symmetrie mit einer unbesetzten Koordinationsstelle beschrieben werden. Für eine  $[\text{Au}(\text{PR}_3)_3]^+$ -Einheit kann eine sternförmige Anordnung mit trigonal-planar koordiniertem Gold erwartet werden. Über ein entsprechendes quasi-planares  $[\text{Au}_3\text{P}_3\text{Cr}_6]$ -Gerüst (mit allerdings vierfach koordinierten Goldatomen) berichteten Vogel et al.<sup>[97]</sup> Überraschend was es daher, dass für das valenzisoelektronische  $[\text{Au}(\text{GeCl}_3)_3]^{2-}$  eine „ $\text{T}^+$ -Form beobachtet wurde.<sup>[98]</sup> Durch theoretische Analysen konnte aber aufgezeigt werden, dass das freie Dianion trigonal-planar ist und die Verzerrung zur „ $\text{T}^+$ -Form durch die Gegenionen verursacht wird.

$\text{AuH}_3$  liegt in einer „ $\text{Y}^-$ -Form vor.<sup>[99–101]</sup>  $\text{AuF}_3$  und  $\text{AuCl}_3$  bevorzugen eine angenäherte „ $\text{T}^+$ -Form,<sup>[60,102,103]</sup> während  $\text{AuI}_3$ <sup>[104]</sup> eine Mittelstellung zwischen „ $\text{T}^+$ - und „ $\text{Y}^-$ -Form einnimmt.<sup>[102]</sup> Crawford und Klapötke haben Goldhydride und -iodide in einem Kurzaufsatz zusammengefasst.<sup>[105]</sup> Goldhydride werden zudem in Abschnitt 4.5 behandelt.

### 3.3. Aurophilie

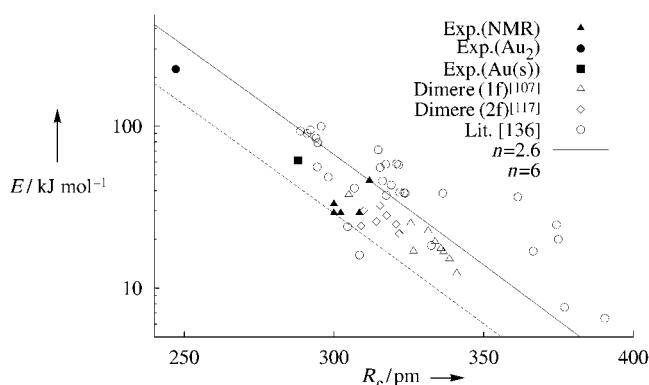
In der Strukturchemie ist bereits geraume Zeit bekannt, dass in einer Reihe von Verbindungen offenbar anziehende Wechselwirkungen zwischen zwei oder mehr  $\text{Au}^I$ -Ionen auftreten. (Übersichten zu diesem Phänomen mit unterschiedlichen Themenschwerpunkten sind in Tabelle 4 aufgeführt.)

**Tabelle 4:** Übersichten zur metallophilen Wechselwirkung schwerer Elemente.

Jahr	Autoren	Thema
1961	Hesse <sup>[451]</sup>	Münzmetallthiocarbamate
1976	Sadler <sup>[361]</sup>	biologische Chemie von Au
1980	Puddephatt <sup>[13]</sup>	Chemie von Au
1981	Jones <sup>[452]</sup>	Au
1982	Puddephatt <sup>[14]</sup>	metallorganische Au-Verbindungen
1986	Melnik und Parish <sup>[453]</sup>	Au; Strukturen, Mößbauer-Spektroskopie
1987	Puddephatt <sup>[15]</sup>	Koordinationschemie von Au
1987	Jansen <sup>[454]</sup>	$\text{d}^{10}$ - $\text{d}^{10}$ -Wechselwirkungen, überwiegend Ag
1990	Schmidbaur <sup>[455]</sup>	Aurophilie
1990	Cui und Kertesz <sup>[456]</sup>	Ketten aus $\text{d}^{10}$ -Systemen
1992	Krebs (Hrsg.) <sup>[457]</sup>	geschlossenschalige Spezies
1992	Mingos und Watson <sup>[458]</sup>	heteronucleare Au-Cluster
1992	Housecroft <sup>[459]</sup>	Koordinationschemie von Au
1993	Pathaneni und Desiraju <sup>[460]</sup>	Datenbankanalyse von 693 Au...Au-Paaren
1993	Welch und Chapman (Hrsg.) <sup>[461]</sup>	Cu, Ag, Au
1994	Balch <sup>[462]</sup>	trifunktionelle Phosphanliganden
1994	Grandberg und Dyadchenko <sup>[463]</sup>	metallorganische Au-Verbindungen
1994	Sadler <sup>[362]</sup>	biologische Chemie von Au
1995	Grohmann und Schmidbaur <sup>[19]</sup>	metallorganische Au-Verbindungen
1996	Dance <sup>[464]</sup>	supramolekulare anorganische Chemie
1996	Mingos <sup>[263]</sup>	Cluster-Chemie von Au
1997	Akrivos et al. <sup>[465]</sup>	Verbindungen mit Donoren aus den Gruppen 15–17
1997	Pyykkö <sup>[53]</sup>	starke Wechselwirkungen geschlossener Elektronenschalen
1998	Vicente <sup>[466]</sup>	$\text{Au}^I$
1999	Bardaji und Laguna <sup>[467]</sup>	Aurophilie
1999	Collinson und Bruce <sup>[468]</sup>	metallische Mesogene
1999	Schmidbaur (Hrsg.) <sup>[1]</sup>	umfassende Übersicht zu Au
2000	Desiraju <sup>[469]</sup>	Aurophilie
2002	Mingos et al. <sup>[470]</sup>	Alkynylkomplexe von Au; $\text{Au}^I$ - $\text{Hg}^{II}$
2003	Gimeno und Laguna <sup>[66]</sup>	Koordinationschemie von Ag und Au

Die Au-Au-Abstände bei solchen Wechselwirkungen betragen um 300(25) pm. Nach temperaturabhängigen NMR-Messungen betragen die Bindungsstärken zwischen 29 und 46  $\text{kJ mol}^{-1}$ , was vergleichbar mit einer Wasserstoffbrücke ist (siehe Tabelle 5 in Lit. [53]). Die verfügbaren experimentellen Werte sind in Abbildung 3 als schwarze Symbole dargestellt. Ab-initio-Rechnungen sind mit diesen Ergebnissen in Einklang. Schmidbaur<sup>[106]</sup> prägte für dieses Phänomen





**Abbildung 3.** Experimentelle (schwarze Symbole) und theoretische Werte der aurophilen Wechselwirkung als Funktion des Au-Au-Abstands.<sup>[136]</sup> Die Geraden sind Anpassungen der Gleichung (1) (siehe unten).

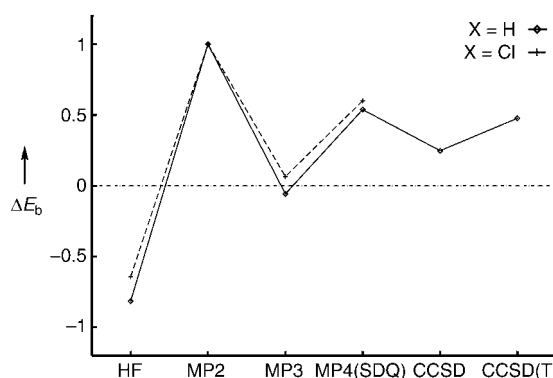
den Begriff „aurophile Anziehung“ als einen Spezialfall metallophiler Wechselwirkungen.<sup>[107]</sup>

In einer ersten theoretischen Behandlung solcher  $d^{10}$ - $d^{10}$ -Wechselwirkungen untersuchten Kohn und Mitarbeiter 1975 die Van-der-Waals-Kräfte zwischen  $d^{10}$ -Kernen in festen Edelmetallen.<sup>[108]</sup> Nach diesen ersten Abschätzungen geht etwa 17% der Kohäsionsenergie von metallischem Gold (oder 0.105 eV pro Au-Au-Paar) auf die aurophile Wechselwirkung zurück. Molekulare Verbindungen wurden erstmals 1978 durch Hoffmann und Mitarbeiter mithilfe von EHT-Rechnungen zu  $Pt^0$ - $Pt^0$ -<sup>[109]</sup> und  $Cu^I$ - $Cu^I$ -Wechselwirkungen<sup>[110]</sup> untersucht. Später wurde dann der  $Au^I$ - $Au^I$ -Fall betrachtet,<sup>[62,111,112]</sup> wobei die attraktive Wechselwirkung bestätigt und auf eine Hybridisierung zwischen der formal gefüllten 5d<sup>10</sup>-Schale und den formal leeren 6s- und 6p-Schalen von Gold zurückgeführt wurde.

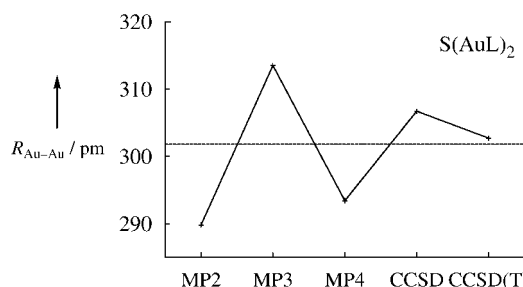
Die dispersive Natur der Aurophilie: Der dimere Modellkomplex  $[(ClAuPH_3)_2]$  wurde bei variablem Au-Au-Abstand auf HF- und MP2-Niveau untersucht.<sup>[113]</sup> Das HF-Potential erwies sich als rein repulsiv. Wäre eine Hybridisierung Ursache der Aurophilie, würde man auf dem HF-Niveau zumindest eine schwache Anziehung erwarten. Die früheren EHT-Rechnungen sind also nur im „allegorischen Sinne“ korrekt. Auf dem MP2-Niveau wird hingegen eine deutliche aurophile Wechselwirkung gefunden, die sich somit einer Elektronenkorrelation, wahrscheinlich dem Dispersions- oder Van-der-Waals-Anteil, zuschreiben lässt. Der bis dahin einzige Hinweis auf die Bedeutung von Korrelationseffekten für attraktive Wechselwirkungen zwischen Münzmetallatomen ergab sich aus Rechnungen von Ahlrichs und Mitarbeitern zu verbrückten Kupferkomplexen mit ungewöhnlich kurzen Cu-Cu-Abständen (z.B.  $[(Cu(RN_3R))_3]$  und  $[(Cu(RN_3R))_2]$ ,  $R = H, Ph$ ).<sup>[114]</sup> Korrelationseffekte bei der analogen  $Tl^I$ - $Tl^I$ -Wechselwirkung wurden durch Schwerdtfeger anhand des dimeren Modellsystems  $[(TIH)_2]$  nachgewiesen.<sup>[115]</sup> Ferner wurde gefunden,<sup>[113]</sup> dass bei Weglassen der Au(6p)-Funktionen im Basissatz mehr als die Hälfte der aurophilen Wechselwirkung verlorengeht. Später zeigte sich, dass bei Unterdrückung der virtuellen Anregungen aus Au(5d)-Orbitalen in MP2-Rechnungen die gesamte Wechselwirkung verschwindet.<sup>[107]</sup>

Methodische Aspekte: Die dispersive Natur der aurophilen Wechselwirkung konnten in späteren Arbeiten mit beträchtlich verbesserten Techniken bestätigt werden. Bei solchen schwachen Wechselwirkungen kann der Basissatz-Superpositionsfehler (BSSE) allerdings beträchtlich sein, weshalb seit etwa 1992 eine „Counterpoise-Korrektur“ eingesetzt wird.<sup>[116]</sup> Im Basissatz von Gold sind zumindest zwei f-Funktionen erforderlich: eine diffuse Funktion ( $\alpha = 0.2$ ), die die statische Polarisierbarkeit von  $Au^+$  und so in erster Näherung auch die Dispersion maximiert,<sup>[116]</sup> und eine kompakte Funktion ( $\alpha = 1.19$ ), die für die adäquate Beschreibung der kovalenten Bindungen von Gold benötigt wird.<sup>[117]</sup> Diffuse spd-Funktionen am Gold sind hingegen nicht zwingend notwendig.<sup>[117]</sup> Der bisher größte Basissatz (3f2g) wurde von Magnko et al.<sup>[118]</sup> in MP2-Rechnungen mit lokalisierten Orbitalen (LMP2) verwendet, die eine gute Referenz für Kalibrierungen sind. Bei vergleichsweise weichen Liganden wie Phosphanen hat eine diffuse d-Funktion am Gold einen deutlichen Effekt.<sup>[119]</sup>

Was die relativen Ergebnisse der Rechenverfahren angeht, ist das in den Abbildungen 4 und 5 erkennbare sägezahnähnliche Verhalten typisch. Die Møller-Plesset-Methode zweiter Ordnung (MP2) überschätzt bei großen Basissätzen die Aurophilie und ergibt damit zu kleine Au-Au-Abstände.<sup>[120]</sup> Die Ergebnisse von MP4-Rechnungen liegen näher an der als sehr realistisch eingestuften Beschreibung



**Abbildung 4.** Abhängigkeit der berechneten Wechselwirkungsenergie  $E_b$  in  $[(X)AuPH_3]_2$  von dem zur Behandlung der Elektronenkorrelation angewendeten Theorieniveau.<sup>[117]</sup>



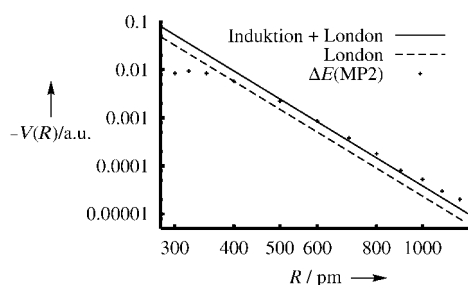
**Abbildung 5.** Abhängigkeit des berechneten Au-Au-Abstandes  $R_{Au-Au}$  im A-förmigen Molekül  $S(AuPH_3)_2$  von dem zur Behandlung der Elektronenkorrelation angewendeten Theorieniveau. Die gestrichelte waagerechte Linie gibt den experimentellen Abstand in  $S(AuPPh_3)_2$  an.<sup>[136]</sup>



auf dem CCSD(T)-Niveau, dem bisher höchsten hier verwendeten Rechenniveau.

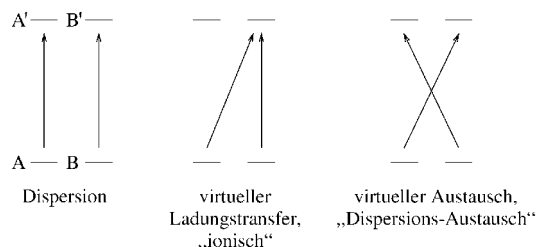
Alle vorliegenden Berechnungen aurophiler Wechselwirkungen basieren auf der Verwendung relativistischer Pseudopotentiale. Dabei überschätzt das 11-Valenzelektronen(11-VE)-Pseudopotential die Aurophilie,<sup>[117,121]</sup> was auf die fehlenden Knoten in den 6s- und 6p-Pseudoorbitalen zurückgeführt werden kann.<sup>[122,123]</sup> Dagegen beschreibt das 19-VE-Pseudopotential die aurophile Wechselwirkung erwartungsgemäß realistisch. Zwischen den Pseudopotentialen von Andrae, Schwerdtfeger und Stevens ergeben sich keine wesentlichen Unterschiede (Tabelle 1).<sup>[117]</sup> Für die Abschätzung relativistischer Effekte steht auch ein nichtrelativistisches Pseudopotential und ein zugehöriger Basissatz zur Verfügung.

Weitere Belege für Dispersionswechselwirkungen: Der erste deutliche Beleg für die disperse Natur der Aurophilie ging aus dem  $R^{-6}$ -Verhalten bei großen Abständen hervor (Abbildung 6).<sup>[122]</sup> Die unterschiedlichen Beiträge zu dieser



**Abbildung 6.** Bei großen Au-Au-Abständen  $R$  sinkt die aurophile Wechselwirkung im rechtwinkligen Dimer  $[(XAuPH_3)_2]$  ( $C_2$ -Symmetrie) mit  $R^{-6}$ .<sup>[122]</sup>

Wechselwirkung wurden mit LMP2 analysiert.<sup>[124]</sup> Dabei zeigt sich, dass neben dem klassischen Dispersionsmechanismus – entsprechend den virtuellen Anregungen  $A \rightarrow A'$  und  $B \rightarrow B'$  für die Subsysteme A und B – nahe dem Au-Au-Gleichgewichtsabstand ( $R_e$ ) auch die „ionischen“ Anteile,  $A \rightarrow A'$  und  $B \rightarrow A'$ , wichtig sind (Abbildung 7).<sup>[124,118]</sup> Diese verschwinden mit steigendem  $R$  rasch. Das LMP2-Verfahren hat den zusätzlichen Vorteil, den BSSE auch ohne weitere Korrekturen klein zu halten. Es sei darauf hingewiesen, dass die vier lokalisierten Orbitale A, A', B, B' nicht notwendigerweise am Metall zentriert sein müssen.<sup>[118]</sup> In einem



**Abbildung 7.** Virtuelle Anregungen zwischen lokalisierten Orbitalen der Subsysteme A und B: a) Dispersion, b) virtueller Ladungstransfer (CT) („ionischer Austausch“) und c) virtueller Austausch („Dispersions-Austausch“).<sup>[118,124]</sup>

solchen Fall schwächt die Beteiligung der Liganden die metallophile Wechselwirkung ab.

Aurophilie im Festkörper: Doll et al.<sup>[125]</sup> untersuchten mithilfe lokalisierter Orbitale festes AuCl. Ausgehend von einer HF-Berechnung des Festkörpers wurde die Elektronenkorrelation bis hin zum CCSD(T)-Niveau berücksichtigt, was erforderlich ist, um die experimentell gefundene Kettenstruktur,  $-Cl-Au-Cl-$ , anstelle der auch von AgCl eingenommenen kubischen NaCl-Stuktur zu erhalten. Hierbei zeigt sich, dass etwas mehr als die Hälfte der Korrelationsenergie auf die  $Au^+-Cl^-$ -Einheiten zurückgeht und etwa 40 % auf Van-der-Waals-Kräfte zwischen den  $Au^+$ -Ionen. Die aurophile Wechselwirkung ist in der Kettenstruktur deutlich erhöht, und die Rechnungen ergeben beim experimentellen Abstand von  $R(Au-Au) = 322$  pm eine Bindungsenergie von 0.2 eV ( $19 \text{ kJ mol}^{-1}$ ) pro Au-Au-Paar. Die Wechselwirkungen zwischen mehr als zwei Goldatomen sind dagegen vernachlässigbar.

DFT-Rechnungen: Bei der Anwendung der Dichtefunktionaltheorie führt die Behandlung von zwei Molekülen als ein „Supermolekül“ nicht zu der korrekten  $R^{-6}$ -Abhängigkeit, sondern zu einem exponentiellen Abfall bei großem  $R$ . Auch die Wechselwirkungsenergie nahe dem Van-der-Waals-Minimum ist nicht verlässlich (selbst das Vorzeichen nicht), da die von zwei lokalen Dipolmomenten ausgehende Korrelation in der DFT nicht korrekt beschrieben wird. Dennoch können einige Funktionale das Verhalten nahe  $R_e$  wiedergeben.

Relativistik: Im Modellsystem  $[(ClAuPH_3)_2]$  sinkt  $V(R_e)$  beim Übergang vom relativistischen zum nichtrelativistischen Fall um 27%.<sup>[117]</sup> Nach Runeberg et al.<sup>[124]</sup> beträgt die Absenkung auf dem LMP2-Niveau 22 %. Bemerkenswert ist ferner, dass Schwerdtfeger et al.<sup>[90]</sup> für die Molekülstruktur von  $[(ClAuPH_3)_2]$  im relativistischen Fall eine antiparallele Anordnung der Monomere finden, während nichtrelativistische Rechnungen zur einer doppelt verbrückten Struktur  $[H_3P-Au(\mu-Cl)_2Au-PH_3]$  führen.

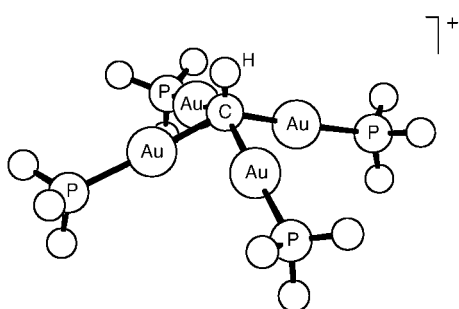
Harte und weiche Liganden: Eine Untersuchung der antiparallel angeordneten Modellkomplexe  $[(XAuPH_3)_2]$  ( $X = F, H, Cl, CH_3, CN, Br, CCH, I, SCH_3$ ) ergab in dieser Reihung ansteigende Wechselwirkungen, was darauf hindeutet, dass weiche Liganden X zu höherer Aurophilie führen.<sup>[107,117]</sup> Experimentelle Befunde stützen diese Annahme.<sup>[126–129]</sup>

„A“-förmige Strukturen und Pyramiden: Die aurophile Wechselwirkung bewirkt eine Reihe ungewöhnlicher Strukturen. So bildet sie den „Querstrich“ in der „A“-förmigen Struktur des Komplexes  $[S(AuPR_3)_2]$  oder die Basis von trigonalen und tetragonalen Pyramiden. Durch die Aurophilie verkleinert sich in solchen Strukturen der apikale Bindungswinkel.<sup>[116,119,130]</sup> Zum Beispiel beträgt der Au-S-Au-Winkel in  $[S(AuPH_3)_2]$  auf dem HF-Niveau  $99.4^\circ$ , auf dem MP2-Niveau hingegen nur  $79.3^\circ$ ; der experimentelle Wert (für  $PPH_3$ -Gruppen) beträgt  $88.7^\circ$  (vgl. auch Abbildung 5). Ähnliche Bindungswinkel wurden für das nackte  $SAu_3^{+}$ -Ion sowie das realistischere  $[S(AuPH_3)_3]^+$ -Ion gefunden,<sup>[130]</sup> und vergleichbare Trends sind häufiger.<sup>[116]</sup>

Die Aurophilie kann hinreichend stark sein, um strukturbestimmend zu werden. Während das „vergoldete Ammo-

nium-Ion“  $[\text{N}(\text{AuPR}_3)_4]^+$  sowohl im Festkörper ( $\text{R} = \text{Ph}$ )<sup>[131]</sup> als auch nach MP2-Rechnungen ( $\text{R} = \text{H}$ )<sup>[119]</sup> annähernd tetraedisch ist, bildet das valenzisoelektronische  $[\text{As}(\text{AuPPh}_3)_4]^+$  sowohl im festen Zustand<sup>[132]</sup> als auch nach MP2-Rechnungen<sup>[119]</sup> eine tetragonale Pyramide. Für die Phosphoranaloga wurde vorausgesagt, dass die  $C_{4v}$ -Struktur energetisch stabiler ist als die  $C_{3v}$ -Struktur; diese ist wiederum stabil gegenüber der  $T_d$ -Struktur. Schmidbaur und Mitarbeiter<sup>[133,134]</sup> haben über derartige tetragonale  $\text{P}(\text{AuL})_4^+$ -Strukturen (mit einem fünften apikalen Goldatom) berichtet. Diese Beispiele zeigen, dass die Auophilie die Tendenz des Zentralatoms, eine tetraedrische  $sp^3$ -Koordinationsumgebung aufzubauen, übertreffen kann.

Ein eindrucksvolles experimentelles Beispiel ist die von Schmidbaur und Mitarbeitern<sup>[135]</sup> beschriebene tetragonale Pyramide des  $[\text{HC}(\text{AuPPh}_3)_4]^+$ -Ions. MP2-Rechnungen ergaben eine Struktur, die der im Festkörper sehr nahe kommt (Abbildung 8), und eine Protonenaffinität (PA) von



**Abbildung 8.** Mit MP2 berechnete Struktur des  $[\text{HC}(\text{AuPH}_3)_4]^+$ -Ions.<sup>[136]</sup> Die Struktur stimmt mit der von Schmidbaur et al. röntgenographisch bestimmten Struktur im Kristall gut überein.<sup>[135]</sup>

$1213 \text{ kJ mol}^{-1}$ .<sup>[136]</sup> Dieser Wert erklärt die Stabilität der Verbindung selbst in Gegenwart starker Lewis-Basen wie *N,N*-Dimethylanilin ( $\text{PA} = 941 \text{ kJ mol}^{-1}$ ). Qualitativ betrachtet zwingen die auophilen Wechselwirkungen zwischen den Goldatomen den Komplex in eine pyramidale Anordnung und das apikale C-Atom in einen ungewöhnlichen Hybridisierungszustand, was zu einer außerordentlich hohen Protonenaffinität führt.

Der Vollständigkeit halber sei eine EHT-Analyse der Komplexe  $[\text{E}(\text{AuPH}_3)_m]$  ( $\text{E} = \text{B}, \text{C}, \text{N}$ ) und  $[\text{C}_2(\text{AuPH}_3)_m]$  ( $m = 8, 10, 12$ ) erwähnt,<sup>[137]</sup> die allerdings nur am Rande auf auophile Wechselwirkungen eingeht und die auf früheren Arbeiten zu leeren und Gold-zentrierten Clustern aufbaut.<sup>[138]</sup>

Durch Verknüpfung von „A“-Motiven entstehen neue Strukturen wie das sternförmige  $\text{Au}_5\text{Ph}_5$ , das durch Belanzoni et al.<sup>[139]</sup> ausgehend von der experimentellen Geometrie in DFT-Rechnungen untersucht wurde. Eine vollständige Geometrieoptimierung auf MP2- oder noch höherem Niveau wäre aufschlussreich, um den Beitrag der auophilen Wechselwirkung abschätzen zu können.

Elementzentrierte Systeme: Experimentell sind die Strukturen folgender elementzentrierter Verbindungen des Typs  $[\text{E}(\text{AuL})_n]^+$  bekannt:  $\text{E} = \text{C}$  ( $n = 5, 6$ ),  $\text{N}$  ( $n = 4, 5$ ),  $\text{O}$  ( $n = 3, 4$ ),  $\text{P}$  und  $\text{S}$  ( $n = 2, 3, 4$ ) und  $\text{Se}$  ( $n = 3, 4$ ).<sup>[136,140]</sup> Das „A“-Motiv (für  $n = 2$ ) und pyramidale Strukturen (für  $n = 3$

und 4) sind im vorigen Abschnitt bereits diskutiert worden. All diesen Systemen ist gemein, dass die auophile Wechselwirkung – in erster Näherung die Differenz der aus HF- und MP2-Rechnungen erhaltenen Energien – die Goldatome näher zusammenbringt. Bei Bruch der Symmetrie führt die Anziehung der Goldatome zu einer Verkleinerung des Au-E-Au-Winkels. Bleibt die Symmetrie erhalten, wie im tetraedrischen  $[\text{N}(\text{AuPPh}_3)_4]^+$ -Ion, verändern sich die Winkel nicht.

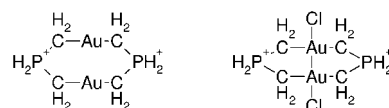
„Vergoldetes Methan“,  $\text{C}(\text{AuL})_4$ , konnte unter Verwendung sehr sperriger tertiärer Phosphan-Liganden synthetisiert werden.<sup>[141]</sup> Rechnungen zufolge existieren drei Minima,  $C_{3v}$ ,  $T_d$  und  $C_{4v}$ , bei relativen Energien von 0, +0.5 bzw. +46  $\text{kJ mol}^{-1}$ .<sup>[136]</sup>

Für  $n = 5$  sind lokale  $\text{EAu}_5$ -Geometrien mit  $C_{4v}$  und  $D_{3h}$  plausibel, wobei mit Kohlenstoff als Zentralelement die  $D_{3h}$ -Symmetrie leicht bevorzugt ist.<sup>[136]</sup> Für  $n = 6$  und Kohlenstoff als Zentralelement wurde eine kubische Struktur gefunden.<sup>[106]</sup> Nach DFT-Rechnungen von Rösch et al. „knacken“ die Phosphanliganden die 5d-Schale der Goldatome und ermöglichen so die Bildung lateraler Au-Au-Bindungen.<sup>[142,143]</sup>

Neben den AuL-Gruppen können auch andere Liganden vorhanden sein. Ein Beispiel ist  $(\text{NC})_2\text{C}(\text{AuL})_2$ ,<sup>[144]</sup> das gemäß MP2-Rechnungen einen Au-C-Au-Winkel von  $91^\circ$  aufweist (experimentell ( $\text{R} = \text{Ph}$ ):  $87.7^\circ$ ), während auf dem HF-Niveau der Winkel mit  $105^\circ$  viel näher an dem einer tetraedrischen Koordination entsprechenden Wert liegt.<sup>[136]</sup>

Burdett et al.<sup>[111]</sup> untersuchten  $(\text{AuPR}_3)_4\text{I}_2$  und verwandte Verbindungen mit der EHT-Methode, wobei sie Orbitalenergien und Überlappungsbesetzungen als Kriterien für die Stärke der Au...Au-Wechselwirkung heranzogen.

Zweifach verbrückte L-Au-L-Systeme: Jiang et al.<sup>[62]</sup> untersuchten zweifach verbrückte Achtringe des Typs  $[\text{Au}_2\{\text{X}(\text{ZR}_2)\text{Y}\}_2]$  mit EHT-Methoden (Abbildung 9). Ab-



**Abbildung 9.** Links: Beispiel für ein zweifach verbrücktes  $\text{Au}^{\text{I}}\text{-Au}^{\text{I}}$ -System; rechts: weitere Oxidation führt zur Bildung einer kovalenten  $\text{Au}^{\text{II}}\text{-Au}^{\text{II}}$ -Bindung.

initio-Studien wurden in unserer Arbeitsgruppe durchgeführt.<sup>[63]</sup> Pan und Zhang<sup>[145]</sup> betrachteten Ligandenkombinationen von  $\text{PH}_2\text{CH}_2\text{PH}_2$ ,  $\text{PH}_2\text{CH}_2\text{S}$ ,  $\text{SHCH}_2\text{S}$  und  $\text{SCH}_2\text{S}$  auf dem MP2-Niveau, wobei die experimentellen Au-Au-Abstände von ca. 300 pm reproduziert werden konnten.

Bei einer Oxidation durch Anlagerung zweier terminaler Chloro-Liganden an den Enden der Au-Au-Achse erfolgt ein Übergang zu  $\text{Au}^{\text{II}}$  bei gleichzeitiger Verkürzung der Au-Au-Bindung auf 260 pm in  $[\text{Au}(\text{CH}_2\text{PH}_2\text{CH}_2)]_2\text{Cl}_2$ . Die Befunde werden durch MP2-Rechnungen sehr gut wiedergegeben.<sup>[63]</sup>

Weitere Ringsysteme: Kleine, zweifach verbrückte  $[\text{Au}_2\text{X}_4]^{2-}$ -Systeme wurden in unserer Arbeitsgruppe<sup>[63]</sup> auf HF- und MP2-Niveau untersucht. Für  $\text{X} = \text{Cl}$  und  $\text{Br}$  sind die Au...Au-Bindungen relativ lang, während MP2 für  $\text{X} = \text{I}$  nur

265 pm vorhersagt. Qualitativ entspricht dies der Situation in den festen AuX-Monohalogeniden: Dort betragen die Au-X-Au-Winkel im Chlorid 92° und im Iodid nur 72.6°; das Bromid tritt in zwei Modifikationen mit Winkeln von 77° und 92.3° auf. Auch für den  $[\text{Au}_2\text{Te}_4]^{2-}$ -Sechsring ergibt sich beim Übergang von HF- zu MP2-Rechnungen eine deutliche Verkürzung der Au-Au-Abstände von 318 auf 279 pm.<sup>[63]</sup>

Reichweite der aurophilen Wechselwirkung: In der Literatur findet sich gelegentlich die qualitative Aussage, dass die aurophile Wechselwirkung nur innerhalb eines bestimmten Abstands existiert und ansonsten verschwindet. Quantitativ kann die Energie der aurophilen Wechselwirkung  $D_e$  (hier in Joule) als Funktion des Gleichgewichtsabstandes  $R_e$  (in pm) durch die einfache Gleichung (1) ausgedrückt werden.<sup>[53]</sup>  $n$  ist eine Variable,  $a$  und  $b$  (beide in pm) sind die Herschbach-Laurie-Parameter in Gleichung (2) ( $F$  = Kraftkonstante der Au-Au-Streckschwingung).

$$D_e = -(R_e b/n) (10^2 \text{ N m}^{-1}) e^{(R_e - a)/b} \quad (1)$$

$$R_e = a + b \ln [F/(10^2 \text{ N m}^{-1})] \quad (2)$$

Aus kristallographischen Daten und der Raman-Spektroskopie ergeben sich nach Harvey<sup>[146]</sup> für Gold typische Werte von  $a = 268$  pm und  $b = -29$  pm. Auf dem MP2-Niveau (19-VE, 1f) werden für das Modellsystem  $[(\text{XAuPH}_3)_2]$  ( $X = \text{F-I}$ ) Werte von  $a = 289$  pm und  $b = -20.6$  pm erhalten.<sup>[107]</sup> In  $\text{kJ mol}^{-1}$  lässt sich  $D_e$  analog durch Gleichung (3) angeben.

$$D_e = -(R_e b/n) (6.022 \times 10^{-2}) e^{(R_e - a)/b} \quad (3)$$

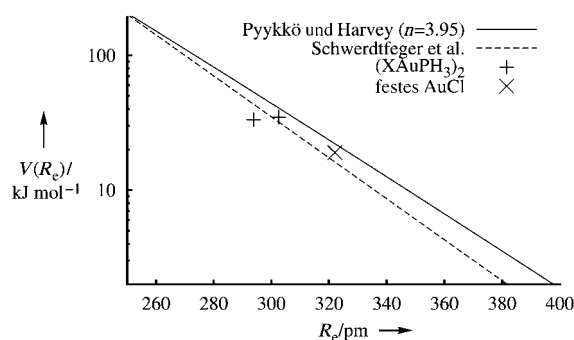
Die Gleichungen (1) und (3) basieren auf der Annahme einer allgemeinen Au-Au-Abstoßung der Form  $A \exp(-BR)$ , die durch einen attraktiven Term  $CR^{-n}$  kompensiert wird ( $n$  ist ein variabler Parameter nahe  $R_e$ ). In Abbildung 3 erscheinen die Kurvenverläufe nach Gleichung (1) als Geraden.

Eine einfache exponentielle Formulierung wurde durch Schwerdtfeger et al.<sup>[147]</sup> vorgeschlagen [Gl. (4), mit  $D_e$  in  $\text{kJ mol}^{-1}$  und  $R_e$  in pm].

$$D_e = 1.27 \times 10^6 \exp(-0.035 R_e) \quad (4)$$

In Abbildung 10 werden die Gleichungen (3) (bei  $n = 3.95$ ) und (4) verglichen. Diese Abbildung gibt die gegenwärtig beste Beschreibung der Abstandsabhängigkeit der aurophilen Wechselwirkungsenergie wieder. Bei einem Au-Au-Abstand von 273 pm beträgt die Wechselwirkungsenergie  $100 \text{ kJ mol}^{-1}$  pro Au-Au-Paar, fällt dann aber rasch auf nur  $10 \text{ kJ mol}^{-1}$  bei  $R_e = 348$  pm ab. Für das oktaedrische  $[\text{C}(\text{AuPPh}_3)_6]^{2+}$ -System mit zwölf Au-Au-Paaren folgt aus dem experimentellen Au-Au-Abstand von  $300.4 \text{ pm}$ <sup>[106]</sup> somit eine Wechselwirkung von etwa  $45 \text{ kJ mol}^{-1}$  pro Au-Au-Paar.

Elektrostatische Wechselwirkungen: An dieser Stelle soll daran erinnert werden, dass auch elektrostatische Wechselwirkungen zwischen den Multipolen der Komponenten eines Kristallverbands existieren. In den Methylisocyanid-Komplexen  $[(\text{MeNCAuX})_2]$  ( $X = \text{Cl, I}$ ) übertreffen diese Effekte sogar die aurophile Wechselwirkung.<sup>[148]</sup>



**Abbildung 10.** Gegenwärtig beste Beschreibungen der aurophilen Wechselwirkung pro  $\text{Au}^{\text{I}}\text{-Au}^{\text{I}}$ -Paar nach den Gleichungen (3)<sup>[53]</sup> (mit  $n = 3.95$  und den Parametern  $a$  und  $b$  nach Harvey<sup>[146]</sup>) und (4).<sup>[147]</sup> Mit aufgenommen sind die mit großen Basissätzen erhaltenen LMP2-Werte für rechtwinkliges  $[\text{XAuPH}_3]_2$  ( $X = \text{H, Cl}$ )<sup>[118]</sup> und der LCCSD(T)-Wert für festes  $\text{AuCl}$ .<sup>[125]</sup>

Kation-Kation- und Anion-Anion-Wechselwirkungen: Zwei  $\text{XAuL}$ -Moleküle können durch Ligandenumordnung zu einem Ionenpaar  $[\text{LAuL}]^+[\text{XAuX}]^-$  reagieren. Derartige Verbindungen weisen überraschende Kristallstrukturen auf, in denen zwei Kationen oder auch zwei Anionen aurophile Wechselwirkungen eingehen können. Das System mit  $X = \text{Cl}$  und  $L = \text{PH}_3$  wurde auf dem MP2-Niveau mit einer 2f-Basis untersucht.<sup>[149]</sup> Bereits ohne Anwendung eines externen Madelung-Potentials wurden die linearen Dimere  $(-+)(+-)$ ,  $(+-)(-+)$  und  $(+)(+)$  sowie ein cyclisches Tetramer als Minima lokalisiert. Als mögliche Erklärung wurde angeführt, dass gemäß NBO-Populationsanalyse die Partialladung am Goldatom sowohl im  $\text{LAuL}^+$ -Kation als auch im  $\text{XAuX}^-$ -Anion jeweils etwa  $+0.5$  beträgt, sodass die Gesamtladungen für die Wechselwirkung der benachbarten Goldatome unerheblich sind.

Aus kristallographischen Untersuchungen sind lineare, äquidistante Anionenketten bekannt, z.B. in  $\text{Viologen-AuI}_2$ .<sup>[150]</sup>

Weitere Oxidationsstufen: Die gemischtvalenten  $d^{10}\text{-d}^8$ -Systeme  $\text{Au}^{\text{I}}\cdots\text{Au}^{\text{III}}$  wurden von Canales et al.<sup>[151]</sup> betrachtet. Die Elektronenkorrelation verringert den  $\text{Au}^{\text{I}}\text{-Au}^{\text{III}}$ -Abstand auf  $335\text{--}360$  pm, was mit der Struktur einer Se-haltigen Modellverbindung im Kristall übereinstimmt. Mendizabal et al.<sup>[152]</sup> berichteten über eine Au-Au-Wechselwirkung von  $21\text{--}25 \text{ kJ mol}^{-1}$  in  $\text{cis-}[\text{PH}_3\text{Au}^{\text{I}}\text{C}(\text{L})=\text{C}(\text{L})\text{Au}^{\text{III}}(\text{R})_2\text{PH}_3]$  ( $\text{R} = \text{H, CH}_3$ ).

Metallophile Wechselwirkungen zwischen Gold und anderen Metallen: Die berechneten  $\text{Au}^{\text{I}}\text{-M}^{\text{I}}$ -Wechselwirkungsenergien der Münzmetall-Dimere  $[(\text{ClAuPH}_3)(\text{CIMP}(\text{H}_3))]$  ( $\text{M} = \text{Cu, Ag}$ ) nehmen Mittelwerte zwischen den entsprechenden M-M- und Au-Au-Wechselwirkungsenergien ein.<sup>[117]</sup> Transannulare M-M'-Wechselwirkungen in  $[\text{MM}'(\text{H}_2\text{PCH}_2\text{SH})_2]$ -Komplexen mit  $\text{M} = \text{Cu-Au}$  wurden von Fernández et al.<sup>[153]</sup> untersucht, wobei eine Reihe zweizähliger Liganden ( $\text{PAuP, PAuS, SAuS}$ ) eingesetzt wurde.

Eine  $\text{Au}^{\text{I}}\text{-Pd}^{\text{II}}$ -Wechselwirkung wurde von Crespo et al. experimentell nachgewiesen.<sup>[89]</sup> MP2-Rechnungen des molekularen Modells  $[\text{AuPdCl}_3(\text{PH}_2\text{CH}_2\text{SH})(\text{SH}_2)]$  reproduzieren diese Wechselwirkung, auf dem HF-Niveau verschwindet sie.

Einer LMP2-Rechnung des Modells *trans*-[PdH<sub>2</sub>(PH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]-[HAuPH<sub>3</sub>] zufolge gehen etwa zwei Drittel der Wechselwirkungsenergie auf Dispersion zurück, etwa ein Drittel stammt aus ionischer und Austausch-Dispersion, wobei die ionischen Terme für Au→Pd und Pd→Au ähnlich groß sind. Über weitere Beispiele für eine Metallophilie zwischen Au<sup>I</sup> und Pd<sup>II</sup> oder Pt<sup>II</sup> berichten Xia et al.<sup>[154]</sup>

Fernandez et al.<sup>[155]</sup> fanden kleine Au<sup>I</sup>-Ti<sup>I</sup>-Abstände von nur 303–308 pm. Quasirelativistische MP2-Rechnungen des einfachen Modells [Au(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>][Ti(OPH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] ergaben mit 303 pm einen gut übereinstimmenden Wert. Zusätzlich zum Dispersionsanteil weist die Au-Ti-Wechselwirkung etwa 80 % ionischen Charakter auf. Experimentell wurde ein sehr kleiner Au<sup>I</sup>-Ti<sup>I</sup>-Abstand von nur 289 pm in [AuTi(C<sub>6</sub>Cl<sub>5</sub>)<sub>2</sub>(Toluol)<sub>2</sub>(Dioxan)] nachgewiesen.<sup>[155]</sup> Die Wechselwirkungen zwischen Gold und Metallen der Gruppen 11–13 werden in einer Übersicht von Bardají und Laguna<sup>[156]</sup> umfassend behandelt.

Kombination mit anderen Bindungstypen: In einem Molekül können aurophile Wechselwirkungen und kovalente Bindungen gemeinsam vorliegen. Für das Modellsystem [{AuPH<sub>3</sub>]<sub>4</sub>}<sup>2+</sup> wurde abgeschätzt,<sup>[157]</sup> dass beide Wechselwirkungen in ähnlichem Ausmaß zur Gesamtenergie beitragen. Den kovalenten Teil bildet dabei eine aus dem a<sub>1</sub>-Molekülorbital gebildete Zweielektronen-Vierzentren-Bindung. Wie in Abschnitt 3.3 schon erwähnt wurde, gehen nach einer Analyse von Rehr et al.<sup>[108]</sup> 17 % der Kohäsionsenergie bei metallischem Gold auf Van-der-Waals-Anziehung zurück. Für das zweiatomige Au<sub>2</sub> haben Hess und Kaldor<sup>[51]</sup> einen Teil der Bindungsenergie einer aurophilen Wechselwirkung zugeordnet. Über semiempirische CNDO-Studien zu [{AuPR<sub>3</sub>]<sub>4</sub>}<sup>2+</sup>-Ionen (R = H, Me, *t*Bu) berichtete Boča.<sup>[158]</sup>

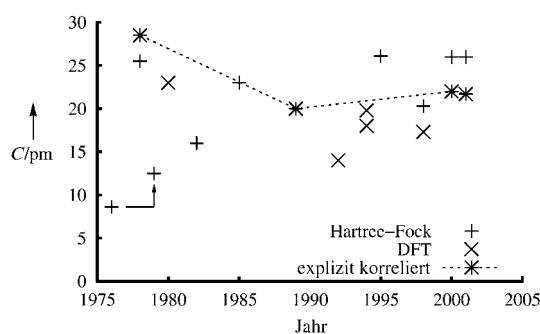
Kovalente Bindungen: Wie in Abbildung 9 dargestellt wurde, führt eine weitere Oxidation der verbrückten Systeme zu Spezies mit einer kovalenten Au<sup>II</sup>-Au<sup>II</sup>-Bindung. EHT- und Ab-initio-Studien<sup>[63]</sup> weisen auf einen beträchtlichen 6s-6s-Charakter dieser Bindung hin. Eine Kette aus fünf Goldatomen ergibt sich bei Verknüpfung dieser Dimere durch eine Au(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>2</sub><sup>-</sup>-Einheit. Das formale Au<sup>II</sup>-Au<sup>II</sup>-Au<sup>I</sup>-Au<sup>II</sup>-Au<sup>II</sup>-Skelett wurde durch EHT-Rechnungen analysiert,<sup>[112]</sup> wobei auch kleinere Ketten untersucht wurden.

In einer Reihe von Verbindungen liegen sowohl aurophile Wechselwirkungen als auch Wasserstoffbrücken vor.<sup>[159]</sup> Erste theoretische Studien zu diesen Systemen zeigen,<sup>[160,161]</sup> dass das Auftreten aurophiler Wechselwirkungen die Wasserstoffbrücken schwächer und flexibler macht.<sup>[160]</sup>

Ungewöhnlich starke 6s<sup>2</sup>-6s<sup>2</sup>-Wechselwirkungen wurden von Wesendrup und Schwerdtfeger<sup>[162]</sup> für die zweiatomigen Spezies AuBa<sup>-</sup> und AuHg<sup>-</sup> vorausgesagt. AuHg<sup>-</sup> weist mit etwa 300 pm eine ähnliche Bindungslänge auf wie die in Abschnitt 4.1 beschriebenen Auride.<sup>[163]</sup>

### 3.4. Relativistische Effekte auf Bindungslängen

Die Monohydride der Münzmetalle waren mit die ersten Spezies, bei denen eine relativistische Kontraktion chemischer Bindungen nachgewiesen wurde.<sup>[23]</sup> Die Ergebnisse besitzen noch heute qualitativ Gültigkeit (Abbildung 11). In



**Abbildung 11.** Relativistische Bindungskontraktion,  $C = R_{NR} - R_R$ , des AuH-Moleküls auf HF-Niveau,<sup>[23, 46, 49, 424–429]</sup> mit DFT<sup>[428, 430–432]</sup> und in explizit korrelierten Rechnungen.<sup>[46, 49, 429, 433]</sup> Die All-Elektronen- und Pseudopotentialwerte aus dem Jahr 2000 stimmen überein.<sup>[49]</sup>

Au<sup>III</sup>-Verbindungen sind relativistische Effekte auf die Bindungslängen deutlich geringer als für Au<sup>I</sup>.

Bei mehreren Verbindungen wurde nachgewiesen, dass Au<sup>I</sup> einen um 5–10 pm kleineren Radius *r* als Ag<sup>I</sup> hat.<sup>[164–170]</sup> Im Falle zweifach koordinierter Diphosphankomplexe führte die experimentell gefundene Differenz  $r_{Ag} - r_{Au}$  von 8 pm zu der emphatischen Aussage „Gold ist kleiner als Silber“.<sup>[165]</sup> Weitere Fälle umfassen Ag- und Au-Komplexe von Phosphanen (ca. 10 pm für 14 Verbindungen mit den Koordinationszahlen KZ = 2, 3 und 4<sup>[167]</sup>), Thiolaten (5.1 pm, KZ = 2<sup>[168]</sup>), Cyaniden (6.8 pm, KZ = 2<sup>[170]</sup>) und Arsanen (9 pm, KZ = 4<sup>[166]</sup>). Theoretische Studien zur Struktur von (SAuS)<sup>3-</sup>-Ionen im Kristall bestätigen diesen Trend.<sup>[171]</sup> In [M(PR<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sup>+</sup>-Ionen sind Rechnungen zufolge die Au-P-Bindungen etwa 10 pm kürzer als die analogen Ag-P-Bindungen.<sup>[172]</sup> Im Modell [PH<sub>3</sub>MCl] beträgt die berechnete Differenz des M-P-Abstands 11.1 pm, während sich die M-X-Bindungen nur um 2.9 pm unterscheiden.

## 4. Weitere Aspekte

### 4.1. Gold als Halogen: Aurid-Komplexe

Experimentelle und berechnete Ionisierungsenergien (IP) von atomarem Au<sup>-</sup> (d. h. die Elektronenaffinität von Au) sind in Tabelle 2 aufgeführt. Die elektrische Dipol-Polarisierbarkeit beträgt nach DK-CCSD(T)-Rechnungen von Kellö et al.<sup>[173]</sup> 93 a.u. und wird durch Einbeziehung relativistischer Effekte mehr als halbiert.

1943 wurden die Feststoffe RbAu und CsAu erstmals durch Sommer erhalten.<sup>[174,175]</sup> Bereits vorher war beobachtet worden, dass sich Natriumlegierungen von Gold in gewissem Umfang in einer NaBr-Schmelze lösen.<sup>[176]</sup> Das halbleitende Aurid BaAu<sub>2</sub> wurde 1938 durch Biltz und Weibke synthetisiert.<sup>[177]</sup> Aufsätze zu Auriden liegen von Hensel,<sup>[178]</sup> Jansen und Mudring,<sup>[2]</sup> Zachwieja<sup>[179]</sup> und Pyykkö<sup>[3]</sup> vor. Eine besonders interessante Verbindung ist das tiefblaue CsAu·NH<sub>3</sub>, das von Mudring et al.<sup>[163]</sup> experimentell und theoretisch untersucht wurde. Die Mößbauer-Verschiebung deutet darauf hin, dass kein reines Aurid vorliegt. Die Goldatome bilden

zickzackförmige Ketten mit einem Au-Au-Abstand von 302 pm. Dagegen hat die intermetallische Phase  $\text{Na}_2\text{Au}$  lineare Au-Ketten mit einem Au-Au-Abstand von 276 pm.<sup>[179]</sup>

Bandstrukturrechnungen am  $\text{CsAu}$  ergeben, dass dieses Material ohne Relativistik ein Metall wäre und kein Halbleiter.<sup>[180–182]</sup> Die bisherigen Rechnungen zu molekularen Auriden und Festkörpern sind in Tabelle 5 zusammengestellt. Flüssiges  $\text{CsAu}$  wurden auch in Moleküldynamik(MD)-Stu-

( $\text{Au}^{0.02}\text{H}^{-0.02}$ ). Das Dipolmoment von  $\text{AuH}$  wurde auf dem GGA-Niveau zu 1.08 D<sup>[52]</sup> und auf dem CCSD(T)-Niveau zu 1.017 D<sup>[49]</sup> berechnet. Unter Berücksichtigung von Schwingungskorrekturen erhielten Avramopoulos et al.<sup>[188]</sup> einen Wert von (–)1.332 D.

Lauher und Wald<sup>[4]</sup> fanden, dass trotz des erheblichen Größenunterschieds von 98 pm viele Hydrido- und  $\text{AuPPh}_3$ -Komplexe erstaunlich ähnliche Strukturen aufweisen. Bei-

spiele sind  $[\text{Co}(\text{CO})_4\text{H}]$  und  $[\text{Co}(\text{CO})_4(\text{AuPPh}_3)]$ , die tetraedrischen Moleküle  $[\text{HFeCo}_3(\text{CO})_{12}]$  und  $[(\text{Ph}_3\text{PAu})\text{FeCo}_3(\text{CO})_{12}]$ ,  $\text{OH}_3^+$  und  $[\text{O}(\text{AuPPh}_3)_3]^+$  sowie  $\text{NH}_4^+$  und  $[\text{N}(\text{AuPPh}_3)_4]^+$ . Krüger et al.<sup>[189]</sup> wiesen darauf hin, dass die  $[\text{AuPR}_3]^+$ -Einheit analog zu  $\text{H}^+$  als  $\sigma$ -Acceptor angesehen werden kann.

Über das „Gold-Analogon“ von molekularem Wasserstoff,  $\text{Ph}_3\text{PAu-AuPPh}_3$ , hatte Mingos berichtet,<sup>[791]</sup> doch konnten die Befunde nicht reproduziert werden. In einer quantenchemischen Studie untersuchten Schwerdtfeger und Boyd<sup>[190]</sup>  $\text{H}_3\text{PAu-AuPPh}_3$  und  $\text{Au}_2$ . Für  $\text{Au}_2(\text{PH}_3)_2$  ergibt sich auf MP2-Niveau eine lineare P-Au-Au-P-Anordnung mit einem Au-Au-Abstand von 255 pm. Die Au-Au-Bindung weist erheblichen 5d- und 6p-Charakter auf. Einige zu dem von Mingos vorgeschlagenen  $(\text{Ph}_3\text{PAu})_2$  ähnliche Verbindungen wurden von Hagen et al.<sup>[191]</sup> synthetisiert. Mit zwei oder drei seitlich

koordinierten Stannaboranat-Liganden,  $[\text{SnB}_{11}\text{H}_{11}]^{2-}$ , betragen die Au-Au-Abstände 262.5 bzw. 259.0 pm. In MP2-Rechnungen wurde eine signifikante Elektronenkorrelation belegt, und die wichtigsten angeregten Molekülorbitale haben Au(5d)-Charakter. Einer Mulliken-Analyse zufolge sind die Goldatome nahezu neutral, entsprechend einem formalen Oxidationszustand  $\text{Au}^0$ . Ein anderes Beispiel für eine  $(\text{Ph}_3\text{PAu})_2$ -ähnliche Verbindung ist der von Gabbai et al.<sup>[192]</sup> synthetisierte Komplex  $\text{cis-}[\eta^2-(\text{Ph}_3\text{PAu})_2(\text{Ph}_3\text{P})\text{Cr}(\text{CO})_4]\cdot\text{THF}$ . Die Au-Au-Einheit im dreieckigen  $\text{CrAu}_2$ -Kern kann analog zu einem seitlich koordinierten Wasserstoffmolekül betrachtet werden. Die Au-Au-Bindung in diesem Komplex gilt mit einer Länge von 269.4 pm als die kürzeste bekannte aurophile Bindung.<sup>[193]</sup>

Ausgehend von der Existenz von Side-on-Komplexen von  $\text{H}_2$  untersuchten Burdett et al.<sup>[111]</sup> auf dem EHT-Niveau die mögliche Bindung von Gold oder auch höheren  $\text{H}_n$ -Einheiten an ein Hauptgruppen-Zentralatom. Beispiele für derartige Bindungsmuster sind die bekannten Verbindungen  $(\text{AuPR}_3)_4\text{I}_2$  (mit einer in etwa tetradrischen  $\text{Au}_4^{2+}$ -Einheit),  $\text{As}(\text{AuPR}_3)_4$  (sinngemäß mit einem an  $\text{As}^{5+}$  gebundenen  $\text{Au}_4^{4-}$ -Quadrat) und das postulierte  $(\text{AuPR}_3)_3\text{I}$ ; auch Analoga von  $\text{H}_3^+$  wurden betrachtet.

Der Au-O-H-Winkel im „vergoldeten“ Wassermolekül ist mit dem Bindungswinkel von Wasser vergleichbar.<sup>[194]</sup> Gold-Analoga für Wasserstoffbrücken,  $\text{X}\cdots\text{Au}\cdots\text{Y}$ , sind in Lit. [194] beschrieben.

**Tabelle 5:** Ab-initio-Rechnungen zu festen und molekularen Auriden.

Autoren	System	Bemerkungen
<b>Festkörper</b>		
Wood und Reitz <sup>[471]</sup>	$\text{CsAu}$	Bandstruktur mit QDM: ionisch
Liu und Amar <sup>[472]</sup>	$\text{CsAu}$	Bandstruktur mit QDM-KKR
Norris <sup>[473]</sup>	$\text{RbAu}$ , $\text{CsAu}$	exp. Photoelektronenspektren
Hasegawa <sup>[180]</sup>	$\text{CsAu}$	R: Halbleiter, NR: Metall
Overhof et al. <sup>[474]</sup>	$\text{RbAu}$ , $\text{CsAu}$	Photoelektronenspektren
Christensen <sup>[181]</sup>	$\text{CsAu}$	R/NR
Robertson <sup>[475]</sup>	$\text{CsAu}$	mögliche Existenz von F-Zentren
Wertheim et al. <sup>[476]</sup>	$\text{CsAu}$	Ladungstransfer
Watson <sup>[182]</sup>	$\text{CsAu}$	R/NR
Grosch <sup>[477]</sup>	$\text{MAu}$ , M = Alkalimetall	
Grosch <sup>[478]</sup>	$\text{MAu}_5$ , M = Alkalimetall	
Mudring <sup>[479]</sup>	$\text{Rb}_3\text{Au}_3\text{O}_2$	enthält sowohl $\text{Au}^{-1}$ als auch $\text{Au}^1$
Mudring <sup>[163]</sup>	$\text{CsAu}\cdot\text{NH}_3$	Bindungsanalyse
<b>Moleküle</b>		
Saue <sup>[480]</sup>	$[\text{CsAu}]$	DF/HF
Gagliardi <sup>[186]</sup>	$[\text{MAu}_4]$ , M = Ti–Hf, Th, U	
Fossgaard et al. <sup>[481]</sup>	$[\text{CSM}]$ , M = Cu–Au	$D_e(\text{CsAu})$ auf 2.53 eV revidiert

dien untersucht.<sup>[183,184]</sup> Die Farblosigkeit von festem Tetramethylammoniumaurid wurde von Kędziera et al.<sup>[185]</sup> auf einen Umgebungseffekt zurückgeführt, wobei die benachbarten Wasserstoffatome durch Heliumatome simuliert wurden. Madelung-Effekte der Kationenladungen sind aber noch größer als die auf der Pauli-Abstoßung beruhenden Umgebungseffekte. Die Existenz einiger neuer molekularer Auride wurde kürzlich von Gagliardi<sup>[186]</sup> vorhergesagt. In den tetraedrischen Spezies  $\text{MAu}_4$  (M = Ti, Zr, Hf, Th, U) liegen die Aurid-Ionen in Bezug auf ihre Größe zwischen Br und I, die Bindungsenergien sind in allen Fällen geringer als die der Halogenide.

Wenn Au selbst ein „Halogen“ ist, sollte sich  $\text{Au}^+$  (oder das isoelektronische Pt) als „Chalkogen“ verhalten.<sup>[187]</sup> In diesem Sinne lassen sich die massenspektrometrisch nachgewiesenen Spezies  $\text{CAu}^+$ ,  $\text{CAu}_2^{2+}$  und  $\text{CAu}_3^+$  als Bindungsanaloga von  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$  und  $\text{CO}_3^{2-}$  betrachten. In  $[\text{Au}=\text{C}=\text{Au}]^{2+}$  liegt ein für Gold bisher unbekanntes Bindungsmuster vor. Bei dieser „autogenen Isolobalie“ werden an den terminalen Metallatomen keine weiteren Liganden benötigt.

#### 4.2. Chemische Analogien zwischen Gold und Wasserstoff

In einer der ersten Pseudopotential-Rechnungen stellten Hay et al.<sup>[46]</sup> 1978 fest, dass die Mulliken-Besetzungen im zweiatomigen Goldhydrid nahezu identisch sind

### 4.3. Mehrfachbindungen zu Gold

Eine Reihe von Goldcarbenen ist bekannt. Nach Irikura und Goddard<sup>[195]</sup> weist die Doppelbindung in  $\text{Au}=\text{CH}_2^+$  eine  $\sigma$ - und eine  $\pi$ -Komponente auf, die Bindungsenergie wurde zu  $393(8) \text{ kJ mol}^{-1}$  berechnet. Hrušák<sup>[74]</sup> erhielt in CCSD(T)-Studien eine Bindungsenergie von  $396 \text{ kJ mol}^{-1}$ . Eine experimentelle Obergrenze wurde mit  $372(3) \text{ kJ mol}^{-1}$  angegeben.<sup>[196]</sup> Goldcarbenkomplexe, in denen das Carben-Kohlenstoffatom Teil eines Fünfringes ist, wurden von Raubenheimer et al.<sup>[197]</sup> mit DFT untersucht. Ein Vergleich von  $[\text{ClAuM}'\text{R}_2]$ -Komplexen zeigt in der Reihung  $\text{M}' = \text{C} \rightarrow \text{Ge}$  rasch abfallende Au-M'-Bindungsenergien.<sup>[198]</sup> Die Bindungsenergie der  $\text{Au}=\text{C}$ -Bindung wurde zu  $346 \text{ kJ mol}^{-1}$  berechnet; es überwiegen ionische und  $\sigma$ -Bindungsanteile, die  $\pi$ -Rückbindung ist von untergeordneter Bedeutung.

In theoretischen Studien unserer Arbeitsgruppe<sup>[199]</sup> konnte die Existenz von  $\text{Au}\equiv\text{C}^+$  mit partiellem Dreifachbindungscharakter vorhergesagt werden. Dabei mischen die  $5d\pi$ -Orbitale von Gold mit den leeren  $2p\pi$ -Orbitalen am Kohlenstoff. Die Spezies  $\text{AuC}^+$  wurde später massenspektrometrisch nachgewiesen, und die experimentelle Dissoziationsenergie  $D_0 = 3.36(4) \text{ eV}$ <sup>[196]</sup> stimmt mit dem CCSD(T)-Wert von  $3.525 \text{ eV}$  gut überein. Die berechnete Dissoziationsenergie des valenzisoelektronischen  $\text{AuTh}^+$  ( $D_0 = 3.50 \text{ eV}$ ) ist niedriger als die des isoelektronischen  $\text{PtTh}$ , das einen deutlichen Mehrfachbindungscharakter hat.<sup>[200]</sup>

Bindungsstriche alleine bleiben bedeutungslos, solange sie nicht auch die tatsächliche Struktur der Molekülorbitale wiedergeben. So entspricht beispielsweise die für sich stimmige Schreibweise  $\text{Au}\equiv\text{N}$  nicht den realen Bindungsverhältnissen in  $\text{AuN}$ , denn die beiden zum  $\text{AuC}^+$  hinzugekommenen Elektronen können nur ein antibindendes  $\pi^*$ -Orbital besetzen.<sup>[201]</sup> Die Bindungsordnung in  $\text{AuN}$  muss daher kleiner 3 sein. Erst das Dikation  $\text{AuN}^{2+}$  weist eine dem  $\text{AuC}^+$  vergleichbare Bindungslänge von  $180 \text{ pm}$  auf.<sup>[201]</sup>

### 4.4. Gold-Edelgas-Bindungen

Angeichts der Existenz von Verbindungen des  $[\text{ClAuCl}]^-$ -Ions und der isoelektronischen  $[\text{SAuS}]^{3-}$ - und  $[\text{PAuP}]^{5-}$ -Ionen wurden die isoelektronischen Kationen  $[\text{RgAuRg}]^+$  ( $\text{Rg} = \text{Edelgas}$ ) auf mögliche Stabilität hin untersucht.<sup>[202]</sup> Ab-initio-Rechnungen sagen hinreichend starke und kurze kovalente Bindungen voraus. Qualitativ können die Bindungsverhältnisse in  $[\text{XeAuXe}]^+$  als Wechselwirkung der besetzten  $5p\sigma$ -Orbitale des Xenons mit dem leeren  $6s$ -Orbital von  $\text{Au}^+$  betrachtet werden. Auch die zweiatomigen  $[\text{AuRg}]^+$ -Ionen wurden betrachtet. Beide Spezies sowie  $[\text{XeAu-C}_6\text{F}_6]^+$  wurden durch Schröder et al.<sup>[68]</sup> massenspektrometrisch nachgewiesen. In derselben Arbeit wird auch anhand von CCSD(T)-Rechnungen unter Einbeziehung einer  $g$ -Funktion in den Au-Basisatz ein verbesserter Wert für  $D_e(\text{Au}^+-\text{Xe})$  von  $1.31 \text{ eV}$  bei  $R_e = 257.4 \text{ pm}$  angegeben. Dies waren die ersten Beispiele für Spezies mit einer chemischen Bindung zwischen Gold und Edelgasen. Read und Buckingham<sup>[203]</sup> haben die Bindungsverhältnisse in zweiatomigen  $\text{AuRg}^+$ -Spezies mithilfe einer Multipolexpansion beschrieben.

Seidel und Seppelt erhielten beim Lösen von  $\text{Au}^{\text{II}}$  in  $\text{HF}/\text{SbF}_5$  in Gegenwart von Xenon den Feststoff  $[\text{AuXe}_4]^{2+}[\text{Sb}_2\text{F}_{11}]^-$ , mit dem quasi- $D_{4h}$ -symmetrischen  $\text{Au}^{\text{II}}$ -Kation  $[\text{AuXe}_4]^{2+}$ , als ein überraschendes Nebenprodukt.<sup>[204,205]</sup> Bei leichtem Xenon-Überdruck ist dieses Salz fast bis Raumtemperatur stabil. Die experimentellen Au-Xe-Abstände konnten in Rechnungen von Hu und Huang<sup>[206]</sup> sehr gut reproduziert werden. Die Ladungsverteilungen in  $[\text{AuRg}_4]^{2+}$ -Dikationen ( $\text{Rg} = \text{Ar-Xe}$ ) wurden von Berski et al. diskutiert.<sup>[207]</sup> Weitere  $\text{Au}^{\text{II}}$ - und  $\text{Au}^{\text{III}}$ -Verbindungen mit Au-Xe-Bindungen wurden inzwischen synthetisiert;<sup>[208]</sup> ein Beispiel ist *trans*- $[\text{AuXe}_2\text{F}]^{2+}[\text{SbF}_6]^-[\text{Sb}_2\text{F}_{11}]^-$  mit Au-Xe-Abständen von  $259$  und  $262 \text{ pm}$ . Die neueste Verbindung ist  $[(\text{F}_3\text{As})\text{AuXe}]^+[\text{Sb}_2\text{F}_{11}]^-$  (Au-Xe-Abstand  $261 \text{ pm}$ ), dessen mit MP2 berechnete Struktur sich gut mit der kristallographisch ermittelten Struktur deckt.<sup>[209]</sup>

Die Gold-Argon-Verbindungen  $\text{ArAuCl}$  und  $\text{KrAuCl}$ <sup>[210]</sup> sowie  $\text{ArAuF}$  und  $\text{ArAuBr}$ <sup>[211]</sup> wurden von Gerry und Mitarbeitern spektroskopisch nachgewiesen. Die Bindungen zum Argon sind aber nur schwach kovalent.<sup>[205]</sup> Lehmann und Schrobilgen<sup>[212]</sup> synthetisierten die Edelgasverbindung  $[\text{KrF}][\text{AuF}_6]$ . Nach quantenchemischen Rechnungen liegt eine  $\text{F-Kr}\cdots\text{F-Au}$ -Brücke vor, was in Einklang mit der Kristallstruktur und den Schwingungsspektren ist.

### 4.5. Spektroskopisch nachgewiesene Goldspezies

In Tabelle 6 sind berechnete Au enthaltende Moleküle und die dazugehörigen Rechenverfahren zusammengestellt. Zur Suche nach Ergebnissen von Ab-initio-Rechnungen zu einer bestimmten Spezies wird außerdem die japanische QCL-Datenbank<sup>[213]</sup> empfohlen. Zum Beispiel liefert die Suche nach  $\text{H}_3\text{AuClP}$  ( $\text{H}_3\text{PAuCl}$ ) 9 Treffer und die nach  $\text{\$Au\$}$  (alle Verbindungen mit Au) 792 Treffer; dies ist immerhin 1 % der in dieser Datenbank hinterlegten Ab-initio-Rechnungen. Viele der neuen Goldverbindungen wurden durch Matrixisolationsspektroskopie nachgewiesen, wobei einer begleitenden theoretischen Behandlung eine wichtige Rolle für die Interpretation der experimentellen Befunde zukommt. Wir beginnen mit Daten binärer Verbindungen.

Das zweiatomige  $\text{AuH}$  ist in der Gasphase gut charakterisiert. Durch Matrixspektroskopie konnten Wang und Andrews<sup>[101,214]</sup> die höheren Hydride  $\text{AuH}_3$  (mit  $(\text{H}_2)\text{AuH}$ -Struktur) und  $\text{AuH}_5$  (mit  $(\text{H}_2)\text{AuH}_3$ -Struktur) nachweisen. Ihre experimentellen und theoretischen Befunde bestätigen die Vorhersage, dass  $\text{AuH}_3$  eine planare „Y“-Form einnimmt.<sup>[99,100]</sup> Kürzlich haben Andrews und Mitarbeiter auch die linearen Anionen  $\text{AuAuH}^-$  und  $\text{HAuH}^-$  sowie das tetragonal-planare  $\text{AuH}_4^-$  erzeugt.<sup>[215,216]</sup> Auch symmetrisches  $\text{AuHAu}^-$  wurde beobachtet.<sup>[217]</sup>

Die zweiatomigen Alkalimetallverbindungen  $\text{LiAu}$ ,  $\text{NaAu}$ ,  $\text{KAu}$ <sup>[67,218]</sup> und  $\text{CsAu}$  sind theoretisch untersucht worden (Tabellen 5 und 6). Daten zu den bisher bekannten Verbindungen mit Erdalkalimetallen  $\text{AuM}^q$  ( $q = \text{Nettoladung}$ ) sind in Tabelle 6 angegeben. Die zweiatomigen Verbindungen mit Elementen der 3. Gruppe  $\text{AuLa}$  und  $\text{AuLu}$

Fortsetzung des Textes auf S. 4533

**Tabelle 6:** Ab-initio-Rechnungen zu Au enthaltenden Molekülen (Kürzel sind im Anhang erläutert).

System und Bemerkungen	Lit.	Methode
<i>zweiatomige Moleküle, Gruppen 1–18</i>		
[AuH]; Bindungslängenkontraktion, Vergleich der Orbitalenergien mit [AgH]	[23, 424]	DF-OCE
[AuH]; Potentialenergiekurve, R/NR	[46]	PP-HF
[AuH]; Bindungslängenkontraktion mit PT 1. Ordnung	[430, 482]	DFT + PT
[AuH]; Bestätigung, dass Bindungslängenkontraktion nicht auf Orbitalkontraktion beruht	[483]	DF-OCE
[AuH]; große STO-Basis mit „kinetischer Balance“, Potentialenergiekurve, R/NR	[425, 484]	DF-LCAO
[AuH]; R/NR, $\mu$ fast halbiert, Bindungsanalyse	[485]	PP
[AuH]; Potentialenergiekurve, $R_e$ überschätzt, STO-Basis, R/NR	[426]	PP-CI
[AuH]; numerische und radiale STO-Funktionen	[486–488]	DF, + CI
[AuH] <sup>+</sup> ; Malli-Pyper-Methode <sup>[486]</sup>	[489]	
[AuH]; relativistische Korrelationseffekte auf Orbitalenergien	[490]	DF-LCAO
[AuH]; Test des DK-Ansatzes	[433]	DK
[AuH] <sup>+</sup> ; Bindungsanalyse.	[491, 492]	PP-GVB
[AuH]; Quadrupolmoment	[493]	QR-CC
[AuH]; Dipolmoment, spätere Werte sind kleiner	[494]	QR-MBPT
[AuH]; Test einer GTO-DK-Methode, R/NR	[431]	DK-DFT-LCGTO
[AuH]	[495]	DK
[AuH]; Test von Zweielektronentermen	[496]	DK
[AuH]; Test der ZORA-Näherung, R/NR	[432]	DFT
[AuH]	[48]	DK-CC
[AuH]; Dipolmoment	[497]	PT
[AuH]; Vergleich relativistischer Verfahren, R/NR	[427]	HF, MP2
[AuH]; Test von DFT durch DPT	[498]	DFT
[AuH]; Dipolmoment	[499, 500]	DK
[AuH]; Spin-Bahn-Effekte mit ZORA	[52]	DFT
[AuH]	[501]	DFT
[AuH]	[502]	SR-DFT
[AuH]; Test von DPT durch HF, DFT und MP2, R/NR	[428]	DPT, PT
[AuH]; Spin-Bahn-Effekte	[50]	PP
[AuH]; ZORA/PT oder Voll-Dirac mit HF, MP2, DFT	[230, 220]	
[AuH]; Test einer neuen Methode.	[503]	RESC
[AuH]; Test von RESC	[504, 505]	DFT + RESC
[AuH]; PP und DK in DFT, Potentialenergiekurve	[506]	
[AuH]; akkurate Potentialenergiekurve	[49]	PP + CCSD(T)
[AuH]; Grund- und angeregte Zustände	[507]	RESC + MRMP
[AuH]; schwingungskorrigierte Eigenschaften	[188]	DK-CCSD(T)
[AuH]; Test von DK3, R/NR	[429]	DK3 + CCSD(T)
[AuH]; Test eines neuen DF-Programms	[508]	DF
[CsAu]; Potentialenergiekurve, R/NR	[482]	DFT + PT
[CsAu]	[509]	QR-DFT
[CsAu]	[480]	DF/HF
[MAu] (M = Li–K); Potentialenergiekurve	[218]	DFT, CCSD(T)
[CsAu]; exp. $D_e$ auf 2.53 eV revidiert	[481]	Dirac-DFT, CCSD(T)
[AuM] <sup>+</sup> (M = Be, Mg)	[199]	DK
[AuBa] <sup>q</sup> ( $q = -1, 0, 1$ ); sehr starke Closed-Shell-Wechselwirkung von $140 \text{ kJ mol}^{-1}$ für $q = -1$	[162]	PP
[AuLa], [AuLu]; große $D_0$ bestätigt	[219]	PP
[AuTh] <sup>+</sup> ; CASSCF, CASPT2	[200]	DK
[MM'] (M = Rh...Au)	[510, 511]	PP
[AuPt], [AuPt] <sup>+</sup> ; elektronische Zustände	[512]	PP
[AuPt] <sup>–</sup>	[221]	
[Au <sub>2</sub> ]; Potentialenergiekurve, SO, elektronische Zustände	[513]	PP-MCSCF-CI
[Au <sub>2</sub> ]; Potentialenergiekurve	[47]	PP-MCSCF
[Au <sub>2</sub> ], AgAu; Potentialenergiekurven	[514]	PP-CI
[Au <sub>2</sub> ]; Bindungslängenkontraktion mit PT 1. Ordnung	[430]	DFT + PT
[Au <sub>2</sub> ] <sup>+</sup> ; SO, PP aus Lit. [47, 513, 515]	[516]	PP
[Au <sub>2</sub> ] <sup>+</sup> ; SO-Effekte auf Potentialenergiekurve	[517]	PP
[Au <sub>2</sub> ]; IP, s-d-Hybridisierung	[518]	D-SW
[Au <sub>2</sub> ]; Grundzustandseigenschaften	[509]	QR-DFT
[Au <sub>2</sub> ], [AgAu]; Potentialenergiekurve, STO-Basis, R/NR	[426]	PP-CI
[Au <sub>2</sub> ]; Orbital- und Bindungslängenkontraktion	[519]	PP
[Au <sub>2</sub> ], [Au <sub>2</sub> ] <sup>+</sup> , [AgAu]; $R_e$ überschätzt	[426]	PP
[Au <sub>2</sub> ]; Kalibrierung für dreiatomige Systeme	[520]	PP + CPF
[Au <sub>2</sub> ]; angeregte Zustände, SO	[521]	PP-CASSCF-RCI
[Au <sub>2</sub> ] <sup>q</sup> ( $q = -1, 0, 1$ )	[522]	PP + MCPF



Tabelle 6: (Fortsetzung)

System und Bemerkungen	Lit.	Methode
[Au <sub>2</sub> ] <sup>2+</sup> ; metastabile angeregte Zustände	[259]	EHT
[Au <sub>2</sub> ]; relativistische PT 1. Ordnung	[523]	PT + CPF
[Au <sub>2</sub> ]; Test eines neuen PP	[524]	
[Au <sub>2</sub> ] <sup>2+</sup> ; dissoziativer Grundzustand	[525]	PP-MCSCF
[Au <sub>2</sub> ]; momentan beste Referenzrechnung	[526]	PP-QCISD(T)
[Au <sub>2</sub> ]; Test einer neuen Methode	[431]	DK-DFT-LCGTO
[Au <sub>2</sub> ]; vollnumerische, vollrelativistische Referenzrechnung, Slater-Austausch	[34]	„DFT“
[Au <sub>2</sub> ]; Test von Zweielektronentermen	[496]	DK
[Au <sub>2</sub> ]; Test der ZORA-Näherung	[432]	DFT
[Au <sub>2</sub> ]; Test von DFT durch DPT	[498]	DFT
[Au <sub>2</sub> ]; Spin-Bahn-Effekte mit ZORA	[52]	DFT
[Au <sub>2</sub> ]	[502]	SR-DFT
[Au <sub>2</sub> ]	[501]	DFT
[Au <sub>2</sub> ]; Spin-Bahn-Effekte	[50]	PP
[Au <sub>2</sub> ]; Einzentren-AMFI-SO und spinlose DK	[527]	
[Au <sub>2</sub> ]; R/NR, verschiedene Funktionale, Einfluss finiter Kerne	[505]	SR-DFT, RESC
[Au <sub>2</sub> ]; verschiedene Funktionale	[528]	DV-DFT
[Au <sub>2</sub> ]; Vergleich von PP und DK mit DFT, Potentialenergiekurve	[506]	
[Au <sub>2</sub> ]; Effekt finiter Kerne auf Grundzustand, Test von DK3 mit großer Basis, R/NR	[429, 529]	DK3-CCSD(T)
[Au <sub>2</sub> ]; Test eines neuen DFT-Programms	[508]	DF
[Au <sub>2</sub> ]; vertikale Anregungen mit B3LYP	[530]	DFT
[Au <sub>2</sub> ]; Test von PT, gute Beschreibung der fünf tiefsten angeregten Zustände, Übergangs-dipolmomente, Lebensdauern	[531]	PP + „MPPT“
[Au <sub>2</sub> ]; Polarisierbarkeitstensor	[532]	R-RPA
[Au <sub>2</sub> ] <sup>2+</sup> ; repulsiver Grundzustand, bindende angeregte Zustände	[260]	
[CuAu] <sup>q</sup> , [AgAu] <sup>q</sup> ( $q = -1, 0, 1$ )	[522]	PP + MCPF
[CuAu], [AgAu]; elektrische Eigenschaften	[533]	PT
[CuAu], [AgAu]; ZORA/PT mit DFT, $R(\text{Cu-Au}) = 233 \text{ pm} = \text{exp.}$	[230]	ZORA-DFT
[AuM] ( $M = \text{Au}$ ); Bindungstrends	[220]	Dirac, ZORA-DFT
[AuM] ( $M = \text{Hg}$ ); Adsorption von M auf Goldoberflächen	[534]	R-DFT
[AuZn] <sup>+</sup> ; $D_e = 3.67 \text{ eV}$	[359]	PP + MP2
[AuHg] <sup>+</sup> ; Grundzustandseigenschaften	[221]	PP-CCSD(T)
[AuHg] <sup>q</sup> ( $q = -1, 0, 1$ ); starke Closed-Shell-Wechselwirkung von $37 \text{ kJ mol}^{-1}$ für $q = -1$	[162]	PP
[BAu]	[535]	DK
[AlAu]; elektrische Eigenschaften, $D_e = 3.41 \text{ eV}$	[222]	DK-CCSD(T)
[InAu]	[536]	DFT
[AuX] <sup>+</sup> ( $X = \text{C, Si}$ ); Au≡C <sup>+</sup> -Bindung	[199]	DK
[AuSi]; Grundzustand <sup>2</sup> Σ	[537, 538]	DK, CASPT2, CCSD(T)
[AuSi] <sup>q</sup> ( $q = -1, 0, +1$ )	[539]	DK
[AuSi]; tiefe Zustände	[540]	DK3 + CASPT2
[AuN]	[201]	PP
[AuO]; Vergleich Experiment und Theorie	[223]	PP + DFT
[AuO]; ZORA oder Voll-Dirac-DFT, $\mu$	[220]	
[AuS]; X <sup>4</sup> Σ <sup>-</sup> vorhergesagt	[541]	PP + MP2
[AuCl]; Potentialenergiekurve, R/NR	[46]	PP-HF
[AuCl]; Potentialenergiekurve, R/NR	[542]	PP
[AuCl]; Potentialenergiekurve, R/NR mit PT 1. Ordnung	[482]	DFT + PT
[AuF], [AuF] <sup>+</sup> ; Thermochemie	[227, 228]	PP + MP, CCSD(T)
[AuF]	[543]	DF + MP2
[AuF]	[229]	DK + CCSD(T)
[AuCl]; Test einer neuen Methode	[431]	DK-DFT-LCGTO
[AuCl]; spektroskopische Eigenschaften, $\mu$ , $\alpha$	[544, 545]	PP + CCSD(T), R/NR
[AuCl]	[501]	DFT
[AuCl]	[502]	SR-DFT
[AuCl]; Test einer neuen Methode	[504]	DFT + RESC
[AuCl]; Vergleich von PP und DK für DFT, Potentialenergiekurve	[506]	
[AuCl]; elektrische Feldgradienten	[358]	DK
[AuI]	[546]	PP
[AuI]	[104]	PP + CCSD(T)
[AuX] ( $X = \text{F, Cl}$ ); ZORA/PT mit DFT	[230]	DFT
[AuX] ( $X = \text{F-Br}$ ); ZORA oder Voll-Dirac mit DFT, $\mu$	[220]	
[AuX] ( $X = \text{F-I}$ )	[231]	DF
[AuX] ( $X = \text{F-I}$ ), [AuF] <sup>+</sup> , [AuI] <sup>+</sup> ; Potentialenergiekurven	[547]	PP + CCSD(T)
[AuX] ( $X = \text{F-Br}$ ); Potentialenergiekurven, Anregungsspektren, mit SO	[548]	PP + MRCI, CC

**Tabelle 6:** (Fortsetzung)

System und Bemerkungen	Lit.	Methode
[RgAu] <sup>+</sup> (Rg = He–Xe); Existenz vorhergesagt	[202]	PP
[ArAu] <sup>+</sup> , [XeAu] <sup>+</sup> ; Bindungsmodell mit Polarisierung und Dispersion	[203]	
[XeAu] <sup>+</sup> ; synthetisiert, verbesserte $D_e = 1.31$ eV (CCSD(T))	[68]	PP
[AuH], [AuCu], [AuAg], [Au <sub>2</sub> ], [AuO], [AuS]; Test von fünf Funktionalen	[549]	PP + DFT
<i>dreiatomige Cluster</i>		
[Au <sub>3</sub> ]	[550]	
[Au <sub>3</sub> ]; zwei Minima (linear, gleichschenkliges Dreieck)	[551]	PP-MRSDCI
[Au <sub>3</sub> ]; EA	[552]	
[MM] <sup>+</sup> , [MM'M'] <sup>q</sup> (M = Cu–Au, $q = -1, 0$ ); Anion linear, Neutralteilchen C <sub>2v</sub> , in gemischten Anionen bevorzugt Au terminale Position	[553]	
[Au <sub>3</sub> ]	[522]	PP + MCPF
[Au <sub>3</sub> ]; angeregte Zustände, SO	[554, 555]	PP-MRSDCI
[Au <sub>3</sub> ]; Hyperfeinaufspaltung	[355]	Dirac-SW
[Au <sub>3</sub> ] <sup>q</sup> ( $q = 0, +1$ )	[192]	DFT
[Au <sub>3</sub> ] <sup>q</sup> ( $q = -1, 0, +1$ )	[192, 556]	PP
[Au <sub>3</sub> ]; SO-Effekte stabilisieren D <sub>3h</sub> (Aufspaltung 0.2 eV)	[251]	PP + CAS/MRCI
[Au <sub>n</sub> ] <sup>q</sup> ( $n = 2, 3$ ; $q = -1, 0$ )	[390]	DFT bis CCSD(T)
<i>größere Goldcluster</i>		
[Au <sub>n</sub> ] <sup>q</sup> ( $n = 3, 4$ ; $q = 1, 2$ ); R/NR, A- und g-Tensoren, IP, s-d-Hybridisierung	[557]	D-SW
[Au <sub>4</sub> ]; Geometrie, angeregte Zustände	[558]	PP-MRSDCI
[Au <sub>n</sub> ] ( $n = 3, 4$ ); Kommentar zu Lit. [558]	[559]	PP-MCPF
[Au <sub>n</sub> ] ( $n = 3, 4$ ); Erwiderung zu Lit. [559]	[560]	PP-MRSDCI
[Au <sub>4</sub> ] <sup>+</sup> ; planar D <sub>2h</sub> , IP	[561]	PP-CAS-MCSCF
[Au <sub>4</sub> ]; EA	[562]	PP-MRSDCI + Q
[Au <sub>4</sub> ] <sup>q</sup> ( $q = -1, 0, 1$ ); adiabatische Dynamik	[563]	PP + CCSD
[Au <sub>n</sub> ] ( $n = 2–6$ ); Rolle nichtadditiver Terme	[275, 276]	PP + MP2
[Au <sub>4</sub> ]; DFT-Kalibrierung	[564]	Dirac-DFT
[Au <sub>n</sub> ] <sup>q</sup> ( $n = 1–4$ ; $q = 0, 1$ ); IP	[565]	PP-MRCI
[Au <sub>n</sub> ] <sup>q</sup> ; Übersichtsartikel	[566]	
[Au <sub>n</sub> ] <sup>q</sup> ( $n = 1–4$ ; $q = -1, 0, +1$ )	[567]	PP + DFT
[Au <sub>n</sub> ] <sup>q</sup> ( $n = 4, 5$ ; $q = -1, 0$ ); Rhombus und „W“, EA, IP	[568]	PP-MCPF
[Au <sub>n</sub> ] <sup>q</sup> ( $n = 2–5$ ; $q = -1, 0$ )	[569]	DFT
[Au <sub>n</sub> ] ( $n = 2–5$ ); EA als Test für Gaussian/PW-Methode	[385]	PP + DFT, PW oder GTO
[Au <sub>6</sub> ] <sup>2+</sup> ; Bindungsanalyse	[570]	D-SW
[Au <sub>6</sub> ] <sup>q</sup> ; Jahn-Teller-Verzerrung auf ZDO-Niveau	[571]	
[Au <sub>6</sub> ] <sup>q</sup> ( $q = -1, 0$ ); C <sub>5v</sub> stabiler als D <sub>6h</sub> , exp. gefundene Ringform wird aber gestützt	[572]	PP-CAS-CI
[Au <sub>n</sub> ] <sup>q</sup> ( $n = 1–6$ ; $q = -1, 0, 1$ )	[573]	PP + DFT
[Au <sub>6</sub> ], [Au <sub>6</sub> ] <sup>+</sup> ; pentagonale Pyramide vorgeschlagen	[574]	PP + MRCI
[Au <sub>6</sub> ] <sup>q</sup> ( $q = 0–4$ )	[91]	DFT
[Au <sub>6</sub> ]; oktaedrisch	[575]	Dirac-SW
[Au <sub>6</sub> ]; R/NR-Orbitalenergien	[576]	DFT
[Au <sub>6</sub> ], [Au <sub>6</sub> ] <sup>2+</sup>	[352]	
[Au <sub>7</sub> ] <sup>–</sup> ; R: planar, NR: nichtplanar; auch $n = 8–13$	[248]	PP, PW
[Au <sub>n</sub> ] ( $n = 5, 7$ ); g-Faktoren, Hyperfeinstruktur auf ZORA-Niveau	[577]	DFT
[Au <sub>n</sub> ], [Au <sub>n</sub> ] <sup>–</sup> ( $n = 2–10$ )	[578]	DFT + PW
[Au <sub>13</sub> ] (I <sub>h</sub> ); Bindungsanalyse, IP	[579, 580]	D-SW
[Au <sub>13</sub> ]; kuboktaedrische Struktur angenommen	[581]	DFT(LDA)
[Au <sub>13</sub> ]; fehlgeordnet	[253]	DFT + PW
[Au <sub>n</sub> ] <sup>q</sup> ( $n = 1–13$ ; $q = -1, 0$ )	[582]	PP-DFT, MP2, CCSD
[Au <sub>n</sub> ] <sup>q</sup> ( $n = 4–14$ ; $q = -1, 0$ )	[583]	PP-DFT
[Au <sub>n</sub> ] ( $n = 2–20$ ); fast sphärisch für $n \geq 15$ , IP	[254]	DFT + Dmol
[Au <sub>n</sub> ] ( $n = 2–20$ ); 2D-Strukturen, Polarisierbarkeiten, Au <sub>13</sub> und Au <sub>19</sub> amorph	[584]	DFT + Dmol
[Au <sub>n</sub> ]	[585]	SW
[Au <sub>20</sub> ]; tetraedrisch, EA = 2.741 eV, große HOMO-LUMO-Lücke	[255]	PP + DFT
[Au <sub>55</sub> ]; Strukturübergänge, Einzelatom- sowie lokale und kollektive Prozesse	[586]	MD-Simulation
[Au <sub>n</sub> ] ( $n = 38, 55, 75$ ); amorph	[252]	MD
[Au <sub>n</sub> ] ( $n = 2, 6, 55$ ); nacktes und PR <sub>3</sub> -koordiniertes [Au <sub>6</sub> ] <sup>m+</sup> , Energieniveaus für $n = 55$ , I <sub>h</sub> oder O <sub>h</sub>	[587]	DFT
[Au <sub>n</sub> ] ( $n \leq 147$ ); R <sub>av</sub> , E <sub>coh</sub> , B <sub>0</sub> , IP, EA, 4f-Verschiebungen	[274, 588]	DFT
[Au <sub>∞</sub> ]; infiniter 1D-Ring (infinite 1D-Kette mit periodischen Randbedingungen)	[589, 590]	PP + (U)HF
[Au <sub>∞</sub> ]; infinite 1D-Kette	[303]	DFT + PP

**Tabelle 6:** (Fortsetzung)

System und Bemerkungen	Lit.	Methode
[Au <sub>n</sub> ]; Übersichtsartikel	[591]	
<i>Heteroatomcluster</i>		
[AuCu <sub>2</sub> ]	[520]	PP + CPF
[CuAu <sub>2</sub> ], [AgAu <sub>2</sub> ], [Cu <sub>2</sub> Au], [Ag <sub>2</sub> Au], [CuAgAu]	[522]	PP + MCPF
[Ag <sub>2</sub> Au] <sup>q</sup> ( $q = -1, 0, 1$ ); adiabatische Dynamik	[563]	PP + CCSD
[Ag <sub>m</sub> Au <sub>n</sub> ] <sup>q</sup> ( $3 \leq m+n \leq 5$ ; $q = -1, 0, 1$ ), [Ag <sub>m</sub> Au <sub>m</sub> ] ( $m = 3-5, 10$ ), [Ag <sub>12</sub> Au <sub>8</sub> ]; Zahl der Heterobindungen und peripheren Au-Atome maximiert, Au „hat stärkeren s-d-Charakter und ist planarer“ als Ag	[396]	PP + DFT
[Pt <sub>3</sub> Au]; elektronische Zustände, Grundzustand <sup>2</sup> A <sub>2</sub> (C <sub>3v</sub> )	[512]	PP
[PdAu <sub>n</sub> ] ( $n = 1-4$ )	[279]	PP
[Au <sub>n</sub> Pd] <sup>q</sup> ( $n = 1-4$ ; $q = -1, 0, 1$ ); Strukturen, IP	[592]	PP + DFT
[Au <sub>n</sub> H] <sup>q</sup> ( $n = 2-6$ ; $q = -1, 0$ )	[593]	DFT
[Au <sub>5</sub> Zn] <sup>+</sup> ; planar, C <sub>2v</sub> , „α-Aromat“, innen hohe magnetische Abschirmung	[359]	PP + MP2
[Au <sub>n</sub> Zn] <sup>q</sup> ( $n \leq 6$ ; $q = 0, 1$ ); planar, IP	[594]	PP-DFT
[Au <sub>m</sub> Ag <sub>n</sub> ] <sup>q</sup> ( $m+n = 2-7$ ; $q = -1, 0$ ); Ag innen, Au außen	[582]	PP-DFT
[MAu <sub>12</sub> ] (M = Ta <sup>+</sup> , W, Re <sup>+</sup> )	[266]	PP-DFT, MP2
[MAu <sub>12</sub> ] (M = Mo, W); Geometrien, EA	[268]	PP-DFT
[Au <sub>12</sub> Pd]	[280]	MS
[M <sub>n</sub> Au] (M = Na, Cs; $n \leq 9$ )	[262]	DFT
[Au <sub>n</sub> S] ( $n = 1-5$ ), [Au <sub>n</sub> S] ( $n = 1-4$ ); [Au <sub>n</sub> ] dreieckig oder tetraedisch	[541]	PP + MP2
[Ni <sub>6</sub> Au <sub>n</sub> ] ( $n = 0, 8, 32$ ), [Ni <sub>13</sub> Au <sub>n</sub> ] ( $n = 0, 6, 8, 14, 24, 30, 42$ ); Au-Au relativ kurz, Ni-Ni relativ lang; Abhängigkeit des Ni-induzierten Magnetismus von $n$	[595]	DK-DFT
<i>Goldatome in anderen Materialien</i>		
Au/Rg	[596]	
Au/Rg	[597]	
Au/Si	[343, 344]	
<i>Cluster mit Liganden oder endohedralen Atomen</i>		
[XAu <sub>n</sub> ] <sup>m+</sup> (X = B–N, Al–S; $n = 4-6$ ); nur HF, Bindungstrends	[598]	PP-HF
[AuAuH] <sup>q</sup> , [AuHAu] <sup>q</sup> ( $q = -1, 0$ ); Schwingungsspektren	[217]	PP-DFT
[Au <sub>3</sub> (PH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> L <sub>n</sub> ] ( $n = 0-3$ ; L = InCl <sub>2</sub> H <sub>2</sub> O)	[192]	DFT
[Au <sub>3</sub> ] <sup>q</sup> , [Au <sub>3</sub> (PH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> ] <sup>q</sup> ( $q = 0, +1$ ), [Au <sub>3</sub> (PH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ] <sup>+</sup>	[192]	DFT
[Au <sub>4</sub> <sup>+</sup> Ar <sub>n</sub> ] ( $n = 0-4$ ); Photodissoziation	[599]	PP + MP2, DFT
[Au <sub>5</sub> Ph <sub>5</sub> ]; sternförmig	[139]	DFT
[(H <sub>3</sub> PAu) <sub>n</sub> SH] <sup>(n-1)+</sup> ( $n = 1-3$ ); mit steigendem $n$ stärkere Au-P- und schwächere Au-S-Bindung	[189]	DK + DFT
[Au <sub>4</sub> (AsH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> PCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> PH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> ] <sup>2+</sup>	[600]	PP + HF, MP2
[Au <sub>n</sub> ] <sup>q</sup> (O <sub>2</sub> ) <sub>m</sub> ( $n = 2-5$ ; $q = 0, -1$ ; $m = 1-2$ )	[385]	DFT + PW oder GTO
[Au <sub>n</sub> ] <sup>q</sup> (O <sub>2</sub> ) <sub>m</sub> ( $n = 2, 3$ ; $q = 0, -1$ ; $m = 1-2$ ); O <sub>2</sub> -Koordination stärker bei ungerader Elektronenzahl, zweites O <sub>2</sub> koordiniert schwächer	[390]	PP + DFT bis CCSD(T)
[Au <sub>6</sub> ] <sup>q</sup> ( $q = 0-4$ ), [Au <sub>6</sub> X] <sup>q</sup> (X = B, C, N), [(LAu) <sub>n</sub> X] <sup>q</sup> ( $n = 4-6$ )	[91]	DFT
[Au <sub>n</sub> OH] <sup>+</sup> , [Au <sub>n</sub> (O <sub>2</sub> )OH] <sup>+</sup> ( $n = 2-5$ ); Rolle der Hydratation in der Katalyse	[383]	PP + DFT
[Au <sub>n</sub> ] <sup>q</sup> O <sub>2</sub> ( $n = 3-6$ )	[601]	PP + DFT
[Au <sub>8</sub> ][OSO <sub>3</sub> H] <sup>-</sup> ; tripodale Koordination bevorzugt, Au(111)-Modell	[418]	DFT + PP
[Au <sub>9</sub> ] <sup>+</sup> ·SCH <sub>3</sub>	[602]	PP
[Au <sub>12</sub> ] <sup>+</sup> ·H <sub>2</sub> S, [Au <sub>12</sub> ] <sup>+</sup> ·HSCH <sub>3</sub>	[603]	PP
[Au <sub>16</sub> ] <sup>+</sup> ·SH, [Au <sub>16</sub> ] <sup>+</sup> ·SCH <sub>3</sub>	[604]	PP
[Au <sub>38</sub> (SCH <sub>3</sub> ) <sub>24</sub> ]; Kapazität 0.084 aF	[30]	PP
[Au <sub>4</sub> {Fe(CO) <sub>4</sub> }] <sup>4-</sup>	[282]	DFT
Au <sub>n</sub> -Drähte zwischen Au-Elektroden	[31–33, 302]	DFT
Au <sub>n</sub> -Drähte zwischen Au-Elektroden; Kräfte und Energien durch Dehnung, Thiolatzugabe	[302]	DFT
Au <sub>n</sub> -Drähte zwischen Au-Elektroden; Kräfte durch Dehnung	[301]	DFT
(Au-H-Au)-Nanodrähte	[306]	PP + DFT
Au <sub>∞</sub> ; Bandstruktur für äquidistanten Modelldraht	[605]	LMTO
<i>Cluster auf Oberflächen und Clusterkatalyse</i>		
[Au <sub>n</sub> ]; Adsorption auf NaCl(100)-Modellclustern	[313]	PP
[Au <sub>n</sub> ] <sup>+</sup> ·CH <sub>3</sub> OH ( $n \leq 15$ ); CP-Studie der Adsorption	[414]	DFT + PP
[Au <sub>8</sub> ] auf MgO; Katalysator für CO-Oxidation	[391]	PP

**Tabelle 6:** (Fortsetzung)

System und Bemerkungen	Lit.	Methode
[Au <sub>3</sub> Sr], [Au <sub>n</sub> ] ( <i>n</i> = 4, 8) auf MgO; Katalysator für CO-Oxidation	[398]	PP + PW
C <sub>60</sub> auf Au(111); Elektronentunnelspektren	[420]	PP + DFT
<i>mehratomige Au-L-Systeme</i>		
[AuOH]; relativistische Abnahme des Bindungswinkels	[606]	DK3-CCSD(T)
[AuOH]; „Au-Bindungen“, Analogie zu H-Bindungen	[194]	PP-MP2
[AuCH <sub>3</sub> ]; R/NR	[607]	DFT + PT
[AuR] (R = Me, Ph)	[608]	PP + MP2, CCSD(T)
[AuBH <sub>4</sub> ]	[609]	PP
[AuCN], [AuNC]; akkurat, ZORA-DFT, PP-CCSD(T)	[94]	
[AuCO]; Relativistik Ursache für Bindung	[610]	PP
[AuCO] <sup>+</sup>	[611]	PP
[AuCO] <sup>+</sup>	[612]	PP
[AuCO] <sup>+</sup> ; akkurat	[93]	PP
[MCH <sub>2</sub> ] <sup>+</sup> , [MCH] <sup>+</sup> (M = La...Au)	[195]	PP
[MCH <sub>2</sub> ] <sup>+</sup> (M = Fe...Au)	[613]	PP
[M=CH <sub>2</sub> ] <sup>+</sup> , [MCH <sub>3</sub> ] <sup>+</sup> (M = Au)	[74]	PP
[AuNH <sub>3</sub> ]; Modell für Oberflächenadsorption, Gaussian, Slater, PW-Basis	[614]	PP + DFT
Au-O <sub>2</sub> ; O-Au-O, exp. und ber.	[223]	PP + DFT
<i>L-Au-L'-Systeme</i>		
[AuH <sub>2</sub> ]; Grund- und angeregte Zustände, SO	[615]	MRSD-CI
[AuH <sub>2</sub> ]; Grundzustand	[214, 101, 215]	PP-DFT
[AuH <sub>2</sub> ] <sup>-</sup> ; Schwingungsspektren	[216, 215]	DFT
[Au(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ] <sup>-</sup>	[616]	PP-MP2
[SAuS] <sup>3-</sup>	[617]	QR-SW
[RgAuRg] <sup>+</sup> (Rg = He–Xe); Existenz vorhergesagt	[202]	PP
[XAuX] <sup>3-</sup> (X = O–Se); im Kristallfeld	[164, 171]	DFT
[AuF <sub>2</sub> ]	[227, 228]	PP + MP, CCSD(T)
[AuF <sub>2</sub> ] <sup>-</sup>	[232]	PP + MP2, DFT
[AuX <sub>2</sub> ], [AuX <sub>2</sub> ] <sup>-</sup> (X = Cl–I); Photoelektronenspektren	[618]	PP-TD-DFT
[MeAuPR <sub>3</sub> ] (R = H, Me); Photoelektronenspektren, Bindungsanalyse	[619]	DFT + PT
[MeAuPR <sub>3</sub> ] (R = H, Me, Ph)	[620]	DFT
[ClAuPH <sub>3</sub> ], [ClAuPH <sub>2</sub> Ph], [ClAuPPh <sub>3</sub> ]; Eigenwertspektrum	[92]	SR-SW
[ClAu(CO)]	[621]	PP
[ClAu(CO)], [{ClAu(CO)} <sub>2</sub> ]	[622]	PP, ADF
[RgAuCl] (Rg = Ar, Kr); Struktur, Bindung	[210]	PP + MP2
[XAu(CO)] (X = F–Br); Struktur, Bindung	[623]	PP + MP2
[(PR <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> Au] <sup>+</sup> , [PR <sub>3</sub> AuCl] (R = H, Me)	[172]	DFT
[Au(CO) <sub>2</sub> ] <sup>+</sup>	[80, 81]	PP
[Au(CO) <sub>n</sub> ] ( <i>n</i> = 1, 2), [Au(CO) <sub>n</sub> ] <sup>+</sup> ( <i>n</i> = 1–4); IR-Spektren	[624]	
[Au(SiO)], [Au(SiO) <sub>2</sub> ]; Au-Si-O gewinkelt	[625]	PP + DFT
[AuNO] <sup>q</sup> , [Au(NO) <sub>2</sub> ] <sup>q</sup> ( <i>q</i> = 0, 1); IR-Spektren	[626]	
[Au≡C] <sup>+</sup> ; auch andere Au≡L-Bindungen?	[201]	PP
[Au(CN) <sub>2</sub> ] <sup>-</sup> , [Au(CO) <sub>2</sub> ] <sup>+</sup> ; DFT, MP2, CCSD(T)	[79]	PP +
[Au(CNO) <sub>2</sub> ] <sup>-</sup> ; Struktur, IR-Spektrum	[627]	PP + DFT
[Au=C=Au] <sup>2+</sup> ; Bindung wie in OCO	[187]	PP-DFT
[AuI <sub>n</sub> ] <sup>-</sup> ( <i>n</i> = 2, 4); analog zu Polyiodiden, [AuI <sub>2</sub> ] <sup>-</sup> und [I <sub>3</sub> ] <sup>-</sup> austauschbar	[628]	PP + MP2
[AuO <sub>n</sub> ] ( <i>n</i> = 1–3); exp. + ber.	[223]	PP
<i>Au-zentrierte Systeme [Au(L)<sub>n</sub>] mit <i>n</i> &gt; 2</i>		
[AuH <sub>3</sub> ]; schmales „Y“ vorhergesagt, R/NR	[60]	PP + HF, MP2
[AuH <sub>3</sub> ]; schmales „Y“ vorhergesagt	[99, 100]	PP-CCSD(T)
[(H <sub>2</sub> )AuH], [(H <sub>2</sub> )AuH <sub>3</sub> ]	[101, 214, 217]	PP-DFT
[AuX <sub>3</sub> ] (X = F–Cl); schmales „Y“ vorhergesagt, R/NR	[60]	PP + HF
[AuH <sub>4</sub> ] <sup>-</sup> ; Schwingungsspektren	[216, 215]	DFT
[AuX <sub>n</sub> ] <sup>-</sup> ( <i>n</i> = 2, 4; X = F–I); R/NR	[59]	PP-CISD
[AuX <sub>n</sub> ] <sup>-</sup> ( <i>n</i> = 4, X = H, F–I; <i>n</i> = 6, X = F); R/NR	[60]	PP + HF, MP2
[AuF <sub>n</sub> ] <sup>-</sup> ( <i>n</i> = 4, 6)	[232]	PP + MP2, DFT
[AuI <sub>n</sub> ] <sup>-</sup> ( <i>n</i> = 2, 4)	[628]	PP
[AuI <sub>n</sub> ] <sup>-</sup> ( <i>n</i> = 2, 4); [AuI <sub>3</sub> ]; „T“	[104]	PP + DFT

**Tabelle 6:** (Fortsetzung)

System und Bemerkungen	Lit.	Methode
$[\text{AuCl}_4]^-$ , $[\text{AuI}_4]^-$ , $[\text{AuI}_4]^{2-}$ ; Bindungsenergien	[206]	PP + DFT
$[\text{AuF}_3]$ , $[\text{AuCl}_3]$ („T“), $[\text{AuCl}_4]^-$	[103]	PP + DFT oder MP2
$[\text{AuX}_3]$ (X = F–I)	[102]	PP-CCSD(T)
$[\text{AuF}_6]^q$ ( $q = -3 \dots 0$ ); $\text{EA}_m$ , Geometrien	[629]	PP-CI
$[\text{AuRg}_4]^{q+}$ (Rg = Ar–Xe; $q = 2, 3$ ); „gute“ Bindungslängen, Basis mit 2f1g	[206]	PP + CCSD(T)
$[\text{AuRg}_4]^{2+}$ (Rg = Ar–Xe); Ladungsdichteanalyse	[207]	PP + DFT
$[\text{Au}(\text{CO})_n]$ ( $n = 1, 2$ ), $[\text{Au}(\text{CO})_n]^+$ ( $n = 1-4$ ); IR-Spektren	[624]	PP-DFT
$[\text{Au}(\text{CO})_n]$ ( $n = 1-3$ ); Dispersion wesentlich	[630]	PP + MP2, CCSD(T)
$[\text{Au}(\text{CO})_n]^+$ ( $n = 1-4$ ); $C_{\infty v}$ , $D_{\infty h}$ , $D_{3h}$ bzw. $T_d$	[631]	PP, B3LYP oder CCSD(T)
$[\text{Au}(\text{GeCl}_3)_3]^{2-}$ ; freies Molekül trigonal-planar wie $[\text{Au}(\text{PH}_3)_3]^+$ , Gegenionen führen im Kristall zur Verzerrung zur „T“-Form	[98]	PP + HF, MP2
$[\text{Au}(\text{Dimethylether})_n]^+$ ( $n = 1-4$ ); erste zwei Au–O-Bindungen stark	[85]	PP + MP2, CCSD(T)
$[\text{Au}(\text{PH}_3)_n]^+$ ( $n = 1-4$ ), $[\text{AuCl}(\text{PH}_3)_n]$ ( $n = 1-3$ ); Zweifachkoordination bevorzugt	[90]	PP
$[\text{Au}(\text{ClO}_4)_4]^-$ ; verzerrte $D_{4h}$ -Struktur	[632]	PP-DFT
<i>Modelle aurophiler Dimere</i>		
$[\{\text{Au}(\text{H}_2\text{PCH}_2\text{PH}_2)_2\}_2]^{2+}$ ; zweifach verbrückt, Bindungsdiskussion, Natur der $d^{10}$ - $d^{10}$ -Wechselwirkung unklar	[633]	QR-SW
$[(\text{ClAuPH}_3)_2]$ Modell eingeführt	[113]	PP + HF, MP2
$[(\text{XAuPH}_3)_2]$ (X = H, F–I, $\text{CH}_3$ , CCH, CN, $\text{SCH}_3$ ); $d^{10}$ - $d^{10}$	[107, 117, 122]	PP
$[(\text{ClAuPH}_3)_n]$ ( $n = 2, 4$ ); Isomere	[149]	PP
$[\text{H}_2\text{C}\{\text{P}(\text{Ph})_2\text{AuX}\}_2]$ , $[\text{HC}\{\text{P}(\text{Ph})_2\text{AuX}\}_3]$ (X = Cl, I); $d^{10}$ - $d^{10}$	[634]	PP + MP2
$[\text{H}_3\text{PS}\{\text{Au}(\text{PH}_3)\}_n]^{q+}$ ( $n = 1-3$ ), $[\text{H}_2\text{P}(\text{S})\{\text{Au}(\text{PH}_3)\}_2]^+$ ; $d^{10}$ - $d^{10}$	[635]	PP
$[(\text{PR}_3)_2\text{Au}]^+$ , $[\text{PR}_3\text{AuCl}]$ (R = H, Me)	[172]	DFT
$[\text{M}_2\text{Se}]$ , $[\text{M}_2\text{I}]^+$ (M = Ag, Au)	[636]	PP + MP2
$[\text{Au}_2\text{I}]^+$ , $[\text{I}(\text{AuCl})_2]^-$	[546]	PP + MP2, DFT
$[\text{Au}_2\text{O}]$ ; exp. + ber.	[223]	PP
$[\text{Au}_2\text{As}]^-$ , $[\text{Au}_2\text{Br}]^+$ ; Aurophilie	[637]	PP + MP2-CCSD(T)
$[\text{Au}_2\text{Te}]$ ; bis zu CCSD(T), Basis unbekannt	[638]	PP
$[\text{X}(\text{AuPH}_3)_n]^{m+}$ (X = C, N, O, P, S; $n = 1-6$ ), $[\text{HC}(\text{AuPH}_3)_4]^+$ ; $d^{10}$ - $d^{10}$	[136]	PP
$[\text{Se}_n\text{Au}_2]^{2-}$ ( $n = 5, 6$ ); cyclisch, $d^{10}$ - $d^{10}$	[639]	PP
$[(\text{Au}_2\text{S})_n]$ ( $n = 1, 2$ ); $d^{10}$ - $d^{10}$	[121]	PP + CCSD(T)
$[(\text{XAuPH}_3)_2]$ (X = H, Cl); $d^{10}$ - $d^{10}$	[124]	PP
$[\text{H}_3\text{C-NC-AuX}]_2$ (X = Cl, I); Isocyanid-Modell, weitreichende Dipol-Dipol-Wechselwirkung führt zu antiparalleler Anordnung	[148]	PP + LMP2
<i>größere aurophile Systeme</i>		
$[\text{SAu}_3]^+$ , $[\text{S}(\text{AuPH}_3)_3]^+$ ; $d^{10}$ - $d^{10}$	[130]	PP
$[\text{OAu}_3]^+$ , $[\text{O}(\text{AuPH}_3)_3]^+$ und Dimere	[640]	DFT
$[\text{X}(\text{AuPH}_3)_n]^{m+}$ (X = C, N, O, P, S; $n = 1-6$ ), $[\text{HC}(\text{AuPH}_3)_4]^+$ ; $d^{10}$ - $d^{10}$	[136]	PP
$[\text{IAu}_3]^{2+}$ , $[\text{IAu}_4]^{3+}$ , $[\text{I}(\text{AuCl})_m]^-$ ( $m = 1-4$ )	[546]	PP
$[\text{E}(\text{AuPH}_3)_4]^+$ (E = N–As); $d^{10}$ - $d^{10}$	[119]	PP
festes $\text{AuCl}$ ; Kettenstruktur wegen $d^{10}$ - $d^{10}$ -Wechselwirkung	[125]	PP
$[\text{CH}_2(\text{PH}_2\text{AuPH}_2)_2\text{CH}_2]^{2+}$	[641]	PP
$[\text{M}_2(\text{H}_2\text{PCH}_2\text{SH})_2]^{2+}$ (M = Au)	[169]	PP
$[\text{M}_2(\text{PH}_2\text{CH}_2\text{PH}_2)_2]^{2+}$ , $[\text{M}_2(\text{NHCHNH})_2]$ , $[\text{M}_2(\text{SCHS})_2]$ , $[\text{M}_2\text{X}_4]^{2-}$ (M = Au; X = Cl–I),	[63]	PP
$[\text{Au}_2(\text{PH}_2\text{CH}_2\text{PH}_2)_2]\text{Cl}_2$ , $[\text{Au}_2\text{Te}_4]^{2-}$ ; Ringe, $d^{10}$ - $d^{10}$	[147]	PP
$[\text{Au}_2\text{X}_2\text{C}_2\text{H}_2(\text{PH}_2)_2]$ (X = Cl–I); <i>cis</i> -Isomer: $d^{10}$ - $d^{10}$	[642]	PP-HF/MP2
$[\text{Se}(\text{AuPH}_3)_n]^{(n-2)+}$ ( $n = 2-6$ ); $d^{10}$ - $d^{10}$	[145]	PP + MP2
$[\text{Au}_2(\text{PH}_2\text{CH}_2\text{S})_2]$ und verwandte Systeme	[97]	PP + DFT
$[\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Cr}_6(\mu\text{-H})_6(\mu_4\text{-P})_3\text{Au}_3]$ ; ringförmig, Au–Cr-Bindungen, Au...Au		
<i>andere metallophile Systeme</i>		
$[\text{S}(\text{AuPH}_3)_n(\text{AuH}_3)_{3-n}]$ ; Modell für $\text{Au}^{\text{I}} \dots \text{Au}^{\text{III}}$	[643]	DFT
$[(\text{L}_3\text{Au})\text{-Se}(\text{AuPH}_3)_2]$ (L = H, Me); Modell für $\text{Au}^{\text{I}} \dots \text{Au}^{\text{III}}$	[151]	PP-HF/MP2
$[\text{Ag}(\text{C}_6\text{F}_5)_2](\text{py})$ , $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_3][\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)_2]$ , $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2(\text{py})][\text{Au}(\text{C}_6\text{F}_5)_2]$ ; Ag...Au	[644]	PP + LMP2
$[\text{PdH}_2(\text{PH}_3)_2][\text{HAuPH}_3]$ ; $\text{Au}^{\text{I}} \dots \text{Pd}^{\text{II}}$	[89]	PP-LMP2
<i>trans</i> - $[\text{Pt}(\text{PH}_3)_2(\text{CN})_2][\text{Au}(\text{PH}_3)_2]^+$ ; $\text{Au}^{\text{I}} \dots \text{Pt}^{\text{II}}$	[154]	PP-MP2
$[\text{TL}^{\text{I}}\text{L}][\text{Au}(\text{C}_6\text{H}_5)_2]$ (L = py, $\text{H}_2\text{O}$ ); Tl–Au 301.6 pm ber., optische Spektren ber., Lumineszenz ist intermetallischen Ursprungs	[349]	PP + TD-DFT

Tabelle 6: (Fortsetzung)

System und Bemerkungen	Lit.	Methode
<i>weitere Komplexe</i>		
[H <sub>3</sub> PAuC≡CAuPH <sub>3</sub> ]-CHCl <sub>3</sub>	[645]	PP
[Au(CO) <sub>2</sub> ] <sup>+</sup> , [Au(CO) <sub>2</sub> F <sub>2</sub> ] <sup>-</sup> ; „nichtklassische“ Metallcarbonyle	[80]	PP
[M(CO) <sub>n</sub> ] <sup>+</sup> (M <sup>+</sup> = Au <sup>+</sup> ; n = 1–5)	[81]	PP
[Au(CO) <sub>n</sub> ] <sup>+</sup> (n = 1–3), AuCN, [Au(CN) <sub>2</sub> ] <sup>-</sup>	[646]	PP, MP2 bis QCISD(T)
[Au(CN) <sub>2</sub> ] <sup>-</sup> , [Au(CO) <sub>2</sub> ] <sup>+</sup> ; DFT, MP2, CCSD(T)	[79]	PP
<i>andere größere anorganische und metallorganische Systeme</i>		
[AuO <sub>3</sub> ]; exp. + ber.	[223]	PP
[CAu <sub>3</sub> ] <sup>+</sup> , [AuCCAu], [AuCCCAu] <sup>2+</sup>	[187]	PP-DFT
[Au <sub>2</sub> F <sub>2</sub> ]	[227, 228]	PP
[Au <sub>2</sub> X <sub>2</sub> ] (X = Cl–I); fast konstanter Au–Au-Abstand	[147]	PP
[Au <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ]	[103]	PP + DFT, MP2
[Au <sub>2</sub> X <sub>2</sub> ] (X = F–I)	[102]	PP-CCSD(T)
[Au <sub>2</sub> X <sub>6</sub> ] (X = H, F, Cl); R/NR	[60]	PP + HF
[Au <sub>2</sub> H <sub>6</sub> ]	[100]	PP-MP2
[Au <sub>2</sub> Cl <sub>6</sub> ]; Intercalationsverbindung mit Graphit, Photoelektronenspektrum	[647]	DSW
[Au <sub>2</sub> Cl <sub>6</sub> ]; Strukturvergleich mit Elektronenbeugung	[103]	PP + DFT, MP2
[Au <sub>2</sub> X <sub>6</sub> ] (X = F–I)	[102]	PP-CCSD(T)
[Au <sub>2</sub> I <sub>2</sub> ], [Au <sub>2</sub> I <sub>6</sub> ]	[104]	PP + DFT
[Au <sub>2</sub> F <sub>10</sub> ]; Dimerisierungsenergie 293 kJ mol <sup>-1</sup> ; [(F <sub>3</sub> Au)-F-(SbF <sub>5</sub> )] <sup>-</sup>	[233]	PP
[KrF][AuF <sub>6</sub> ]	[212]	PP
[(AuCl <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (μ-Cl)] <sup>-</sup> ; in ionischer Raumtemperaturflüssigkeit	[648]	PP
[Pt <sub>2</sub> (PH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> (μ-S)(μ <sub>3</sub> -S)Au(PH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ] <sup>+</sup>	[649]	PP-DFT
Au <sup>I</sup> -Dithioimidodiphosphanyl; Metallacyclen	[650]	PP + DFT
Au <sup>II</sup> -Porphyrine; Bindung, Energieniveaus	[651]	QR-SW
<i>chemische Reaktionen und Solvatationseffekte</i>		
Au-Spezies in wässriger Lösung	[365]	PP
[Au(S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ] <sup>3-</sup> , [Au(SH) <sub>2</sub> ] <sup>-</sup> in COSMO-Solvens	[367]	PP
Zersetzung von Au <sup>I</sup> -Verbindungen	[652]	PP
[AuSH], [Au(SH) <sub>2</sub> ] <sup>-</sup> + H <sub>2</sub> S, H <sub>2</sub> O	[368]	PP
H <sub>2</sub> auf Au(111); „Warum Gold das edelste Metall ist“, Relativität bleibt unerwähnt	[6]	PP + DFT
CO auf Au(111); einfaches Modell für d-Band-Hybridisierung vorgeschlagen	[7]	PP + DFT
NO <sub>2</sub> + Au-Atom, Au-Cluster	[75]	DFT + PP
[Au <sub>2</sub> X <sub>2</sub> C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> (PH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> ] (X = Cl–I); <i>cis</i> -Isomer: d <sup>10</sup> -d <sup>10</sup> , Photochemie der <i>cis-trans</i> -Umlagerung	[147]	PP
CO + [Au] <sub>n</sub> <sup>q</sup> (n = 1–6; q = -1, 0, 1); senkrechte Anordnung bevorzugt	[573]	PP + DFT
CH <sub>3</sub> OH + [Au] <sub>n</sub> (n ≤ 15); CO-Streckschwingung ist Indikator für Bindungsereignis; Metallcluster	[414]	DFT + CP
ist für n = 3, 5, 7 planar, für n = 9, 15 nichtplanar		
[Au <sub>2</sub> X <sub>2</sub> (μ-L) <sub>2</sub> ] (X = Cl–I; L = C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> PH <sub>2</sub> , C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> PH <sub>2</sub> , MeC <sub>6</sub> H <sub>3</sub> PH <sub>2</sub> ); Umlagerungen, Au <sup>II</sup> -Au <sup>II</sup> → Au <sup>I</sup> -Au <sup>III</sup> , C-C-Kupplung	[653]	PP + MP2
[MCH <sub>2</sub> ] <sup>+</sup> (M = Ni, Pd, Ir → Au); HCN-Synthese aus Methan und Ammoniak	[654]	DFT
Au + Ethylen	[76, 77]	PP
Au + H <sub>2</sub> O, Au + NH <sub>3</sub> ; Wasser schwächerer Ligand	[655]	DK-CCSD(T)
[ClM=M'R <sub>2</sub> ] (M = Au; M' = C–Ge); R/NR für Au	[198]	PP + MP2
[MCH <sub>3</sub> ] <sup>+</sup> (M = Sc–Cu, La, Hf–Au)	[73]	PP
C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> + M <sup>+</sup> (M = Au); η <sup>2</sup> -Koordination bevorzugt	[86]	PP + DFT, MP2
C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> + M <sup>+</sup> (M = Au); Bildung von [Au(C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> ) <sub>2</sub> ] <sup>+</sup> , beide Ringe η <sup>2</sup> und <i>trans</i>	[656]	PP + DFT
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> + M <sup>+</sup> (M = Au); Bindungsanalyse	[72]	PP + DFT, CCSD(T)
C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> N + Au <sup>+</sup> ; bevorzugt planar, N-gebunden C <sub>2v</sub>	[87]	PP + MP2/CCSD(T)
Pyridin + Au <sup>+</sup> ; Schwingungsfrequenzen	[88]	PP + DFT
CO + O <sub>2</sub> + [Au] <sub>n</sub> (n ≤ 20)	[391]	PP + DFT + PW
CO + O <sub>2</sub> + [Au] <sub>12</sub>	[393]	PP + DFT + PW
CO + O <sub>2</sub> + [Au <sub>2</sub> ] <sup>-</sup>	[392, 657]	PP + DFT + PW
O <sub>2</sub> + [Au] <sub>n</sub> <sup>q</sup> (n ≤ 11; q = -1, 0)	[387]	PP + DFT
O <sub>2</sub> + [Au] <sub>n</sub> <sup>q</sup> (n ≤ 8; q = -1, 0)	[384]	PP + DFT + PW
H <sub>2</sub> O + Au <sup>+</sup>	[658]	PP
[Au <sup>+</sup> (H <sub>2</sub> O) <sub>n</sub> ] (n = 1–4)	[83]	PP
[Au] <sub>n</sub> <sup>+</sup> + CH <sub>3</sub> OH (n = 1–15)	[414]	PP
[Me <sub>3</sub> P-Au] <sup>+</sup> + Alkin + Alkohol; Photochemie der <i>cis-trans</i> -Umlagerung	[373]	PP + MP2/DFT
[Cl <sub>n</sub> AuSMe <sub>2</sub> ] (n = 1, 3); Inversion am Schwefel	[659]	PP
[{Cp <sub>2</sub> Ti(C≡CH) <sub>2</sub> }AuR]	[660]	DFT + PP

**Tabelle 6:** (Fortsetzung)

System und Bemerkungen	Lit.	Methode
$[\{Cl_2Ti(C\equiv CH)_2\}MCH_3]$ ( $M = Cu-Au$ ); „Pinzette“	[661]	PP
$[(Et_3P)Au(2-Thiouracil)]$	[662]	PP
$[AuPt]^-$ , $[Au_2]$ , $[AuHg]^+$	[221]	PP
$[AuPt_n] + H_2$ ( $n = 1, 2$ )	[663]	PP
$[AuPt_2]$ , $[Au_2Pt]$ + Ethylen	[664]	PP
$[(AuPH_3)_6Pt(PH_3)]^{2+} + H_2$ ; Modell für $H_2$ -Aktivierung	[665]	DFT + PP
$[Au(C_2H_4)]$	[77]	PP
$[Au^{III}(C_6H_4S_2)_2]^-$	[666]	PP
$[Au^+L]$ ( $L = H_2O, CO, NH_3, C_2H_4$ )	[71, 70, 658, 69, 68]	PP
$[ClAuPH_3]$ , $[AuPH_3]^+$	[667]	DFT + PP
$[(F_3As)AuXe]^+$	[209]	PP-MP2
$[Au^+L]$ ( $L = \text{Adenin, Guanin}$ )	[95]	PP + MP2
$[Au^+L]$ ( $L = \text{Glycin, Ameisensäure, Formamid}$ )	[96]	PP
$[Au^+L]$ ( $L = C_2H_4, N_2, HCN, C_2H_2, N_2O, FCN, HCNO, HN_3, HCCF, CH_2N_2, CH_3CN, C_2F_2, FCNO, CH_3CNO$ )	[668]	PP
$[M_2(\mu-Y)(\mu-XR)_2L_4]$ , $[M_2(\mu-XR)_2L_4]$ ( $M = Rh \rightarrow Pd, Ir \rightarrow Au$ ; $X = O-Te$ ; $Y = Cl, S$ ); $d^8-d^8$	[669, 670]	PP
$[Au(\overline{CNHCH=CHNH})_2Cl_2]^+$ , $[Au(\overline{CNHCH=CHNH})_2]^+$ ; Carben-Komplexe	[197]	PP
$[Au_3(CH_3N=COCH_3)_3]$ ; Solvolumineszenz	[671]	PP + DFT
$[(OC)_3Cr(CH_3)C(OMe)(AuPH_3)]$	[672]	PP

weisen beträchtliche Bindungsenergien  $D_0$  von 3.47(20) und 3.43(17) eV auf, doch liegen keine weiteren spektroskopischen Daten vor. Ergebnisse zu zweiatomigen Intermetallverbindungen von Gold wurden von Schwerdtfeger und Dolg<sup>[219]</sup> zusammenfassend betrachtet. Bei Berücksichtigung der Relativistik steigt demnach  $D_0$  stark an, und es treten Änderungen in den Dipolmomenten auf. Bezüglich Verbindungen mit Elementen der 4. Gruppe hat Gagliardi die Existenz der molekularen Verbindungen  $MAu_4$  ( $M = Ti-Hf, Th, U$ ) vorhergesagt (siehe Abschnitt 4.1).<sup>[186]</sup> Für die gemischten Dimere  $CuAu$  und  $AgAu$  (11. Gruppe) wurden Bindungslängen berechnet, die zwischen denen der Homodimere liegen. Das zweiatomige  $Au(E111)$  weist eine etwas längere und viel schwächere Bindung als  $Au_2$  auf.<sup>[220]</sup> In diesem Zusammenhang wird darauf hingewiesen, dass Eka-Gold (Element 111) im Unterschied zu den leichteren Münzmetallen einen  $d^9s^2$ -Grundzustand hat. Bezüglich der Gruppen 10 und 12 wurden die Eigenschaften der bisher unbekannten Dimere  $AuPt^-$  und  $AuHg^+$  berechnet.<sup>[221]</sup> In Übereinstimmung mit experimentellen Daten ergeben Rechnungen hohe Dissoziationsenergien für die Moleküle  $BAu^{[199]}$  und  $AlAu$  (13. Gruppe).<sup>[222]</sup> Noch höhere Werte wurden für die isoelektronischen Kationen  $AuC^+$  und  $AuSi^+$  aus der 14. Gruppe berechnet.<sup>[199]</sup> Im Molekül  $AuN$  (15. Gruppe) besetzen zwei Elektronen ein antibindendes  $\pi$ -Orbital, sodass keine  $Au\equiv N$ -Bindung vorliegt;<sup>[201]</sup> diese wird erst in  $AuN^{2+}$  gefunden.

Mithilfe begleitender DFT-Rechnungen und Isotopenmarkierungen charakterisierten Andrews und Mitarbeiter die Oxide  $AuO$ ,  $OAuO$  und side-on gebundenes  $Au(O_2)$  in Argonmatrix<sup>[223]</sup> sowie  $Au(O_2)$  und  $Au(O_2)_2$  in Neonmatrix.<sup>[214]</sup> Auf Reaktionen von Goldclustern mit Sauerstoff wird in Abschnitt 5.2 eingegangen. Der bis etwa 160 °C metastabile Festkörper  $Au_2O_3$  ist theoretisch untersucht worden.<sup>[224]</sup> Eine Übersicht zu Oxoauraten findet sich in Lit. [225]. Aus Mößbauer-Daten wurde geschlossen, dass bei der Produktion

von Rubinglas vor der Abscheidung von kolloidalem Gold lineare Oxoaurate(I) im Glas gelöst sind.<sup>[226]</sup>

Auch Rechnungen zu molekularen Goldhalogeniden sind in Tabelle 6 zusammengestellt.  $AuCl^{[46]}$  dient als klassisches Beispiel für eine relativistische Verkürzung bei gleichzeitiger Schwächung einer Bindung. Während die Bindungskontraktion dem gewohnten Muster folgt, beruht die Abnahme von  $D_e$  auf dem relativistisch bedingten Anstieg von  $IP(Au)$ , der den ionischen Anteil der Bindung vermindert (siehe Abbildungen 7 und 12 in Lit. [26]). Eine detaillierte Behandlung von zweiatomigem  $AuF$  und seiner Gasphasenchemie findet sich in einer Übersicht von Schwarz.<sup>[11]</sup> Das in der Reihe der Goldmonohalogenide lange fehlende  $AuF$  gab einige Rätsel auf, konnte dann aber nach theoretischen Vorhersagen synthetisiert werden.<sup>[227, 228]</sup> Inzwischen sind die Eigenschaften von  $AuF$  auf höchstem Niveau berechnet worden,<sup>[229]</sup> und  $AuF$  wurde außerdem als Testsystem zur Evaluierung theoretischer Verfahren herangezogen.<sup>[230, 231]</sup> Anionische Goldfluoride wurden durch Seth et al. berechnet.<sup>[232]</sup> Innerhalb der Reihe  $[AuF_n]^-$  ( $n = 2, 4, 6$ ) konnten die Schwingungsfrequenzen für  $n = 4$  und 6 mit experimentellen Daten verglichen werden. Eine Übersicht zu diesen Ionen gibt Bartlett.<sup>[12]</sup> Die Kristallstruktur des  $[(AuF_5)_2]$ -Dimers und begleitende Rechnungen finden sich bei Hwang und Seppelt.<sup>[233]</sup>

Festes  $AuCl$  weist eine Kettenstruktur auf,<sup>[125]</sup> die aufgrund aurophiler Wechselwirkungen gegenüber der sonst energetisch ähnlichen kubischen Struktur begünstigt ist. Die relativen Stabilitäten kubischer und kettenförmiger Modifikationen von  $AuX$  ( $X = F-I$ ) wurden von Söhlner und Schwerdtfeger<sup>[234]</sup> mit DFT-Methoden untersucht, wobei die gefundene Präferenz für die Kettenstrukturen allgemeinen relativistischen Effekten zugeschrieben wird.

$AuCl_3(s,g)$  liegt als planares Dimer  $Au_2Cl_6$  vor. Die durch Elektronenbeugung ermittelte Gasphasenstruktur wurde von Hargittai et al.<sup>[103]</sup> mit Ab-initio-Rechnungen verglichen, wobei ein aug-cc-PVTZ-Basisatz (aug-cc-PVTZ =



„augmented, correlation-consistent, polarized valence triple-zeta“) erforderlich war, um auf dem MP2-Niveau Übereinstimmung mit dem Experiment zu erzielen. Nach spektroskopischen Befunden zu gemischten Metallhalogeniden wie  $\text{AlAuCl}_6(\text{g})$ <sup>[235]</sup> liegt Au in einer planaren Umgebung vor, Al in einer tetraedrischen.<sup>[236]</sup>

Sönnel et al.<sup>[104]</sup> untersuchten die Stabilität von Goldiodiden in der Gasphase und im Festkörper. Die Anionen  $\text{AuI}_2^-$  und  $\text{AuI}_4^-$  sind in kondensierter Phase bekannt. Festes Au weist eine Zickzackstruktur auf. Ferner wurde das bisher unbekannte  $\text{Au}_2\text{I}_6$  als stabil vorhergesagt. Ein ausführlicher Vergleich der Goldhalogenide bis hin zum CCSD(T)-Niveau geht auf Schulz und Hargittai zurück.<sup>[102]</sup>

Die Edelgasverbindungen des Typs  $\text{AuRg}^+$  wurden bereits in Abschnitt 4.4 diskutiert.

#### 4.6. Cluster und „Drähte“

Eine Fülle experimenteller und theoretischer Daten zu Goldclustern findet sich bei Mingos,<sup>[237–240]</sup> Pignolet,<sup>[241,242]</sup> Schwerdtfeger<sup>[9]</sup> und Steggerda.<sup>[243]</sup>

Reine Goldcluster: Aus Gasphasenexperimenten liegen Daten für kationische<sup>[244–246]</sup> und anionische Goldcluster vor.<sup>[247]</sup> Für  $[\text{Au}_9]^+$  wurden bei 140 K schnelle Isomerisierungen mit Aktivierungsenergien zwischen 10 und 20  $\text{kJ mol}^{-1}$  beobachtet.<sup>[246]</sup> Berechnete Strukturen von  $[\text{Au}_n]^q$  ( $n = 3–13$ ;  $q = -1, 0, 1$ ) und Ergebnisse von Ionenmobilitätsmessungen<sup>[245,247]</sup> sind in Tabelle 7 zusammengefasst. Die neutralen Cluster sind bis  $n = 7$  oder 8 planar.

Nach experimentellen und theoretischen Befunden sind die  $\text{Au}_n^-$ -Ionen bis  $n \leq 11$  planar. Für  $n = 12$  werden zwei isomere Strukturen beobachtet, und für  $n = 13$  wird von einer dreidimensionalen Struktur ausgegangen.<sup>[247]</sup> Häkkinen et al.<sup>[248]</sup> haben am Beispiel  $n = 7$  die Planarität auf eine durch relativistische Effekte verstärkte 6s-5d-Hybridisierung zurückgeführt (siehe auch Abbildung 1). In diesem Zusammenhang wird daran erinnert, dass nach Takeuchi et al.<sup>[249]</sup> auch die Reorganisation der hexagonalen (100)-Oberfläche von Gold auf relativistischen Effekten beruht.

Laut der in Ionenmobilitätsstudien erhaltenen Stoßquerschnitte sind die  $\text{Au}_n^+$ -Ionen bis  $n \leq 7$  planar.<sup>[245,250]</sup> Bei  $n = 8–10$  liegen dreidimensionale Strukturen vor (Abbildung 12 und Tabelle 7). Die neutralen Cluster bevorzugen bis  $n \leq 7$  trigonal-planare Strukturen. Ein ungewöhnlicher Fall ist das offenschalige  $\text{Au}_3$ , bei dem SO-Effekte die Jahn-Teller-Verzerrung im Grundzustand kompensieren, was zu einem gleichschenkligen Dreieck führt. Nur 0.2 eV oberhalb des Grundzustands liegt ein angeregter Zustand.<sup>[251]</sup>

Die in Tabelle 7 angeführten Strukturen der Goldcluster können als die zurzeit besten Referenzen für die Kalibrierung theoretischer Methoden angesehen werden. Tabelle 6 führt noch eine Reihe weiterer Rechnungen zu reinen Goldclustern und größeren Spezies an. Ein genereller Befund ist, dass neutrale Goldcluster mit  $n \geq 13$  in einer Vielzahl energetisch sehr ähnlicher Strukturen vorliegen,<sup>[252–254]</sup> allerdings lassen sich einige Stabilitätsinseln erkennen. Ein Sonderfall ist das kürzlich in Form des Anions und des Neutralteilchens untersuchte tetraedrische  $\text{Au}_{20}$ ,<sup>[255]</sup> das einen Ausschnitt aus

der kubisch flächenzentrierten Phase (fcc) von metallischem Gold darstellt. Die Elektronenaffinität wurde experimentell mit 2.745 eV bestimmt; der HOMO-LUMO-Abstand von 1.77 eV ist größer als bei allen anderen Münzmetallclustern und übertrifft selbst den Abstand in  $\text{C}_{60}$  um 0.2 eV. Weiterhin erwähnenswert ist ein auf Silicium abgeschiedener  $\text{Au}_{55}$ -Cluster unbekannter Ladung, der selbst unter den drastischen Bedingungen eines O-Atom-Plasmas nicht oxidiert wird.<sup>[256]</sup>

Moleküldynamikuntersuchungen des Schmelzverhaltens von Goldclustern mit bis zu 459 Atomen weisen auf die Existenz ikosaedrischer Vorstufen hin.<sup>[257]</sup> Nach Wilson<sup>[258]</sup> sind in polyedrischen Clustern mit bis zu 1500 Goldatomen ikosaedrische und verzerrt-oktaedrische Struktureinheiten besonders stabil. Diese Schlussfolgerungen hängen jedoch entscheidend von den verwendeten Gold-Gold-Potentialen ab (siehe Tabelle 3).

Mehrfach geladene Cluster: Nach semiempirischen<sup>[259]</sup> und Ab-initio-Rechnungen<sup>[260]</sup> liegt das beobachtete Dikation  $\text{Au}_2^{2+}$  ausschließlich als langlebiger angeregter Zustand vor. Der Grundzustand von  $\text{Au}_2^{2+}$  ist rein repulsiv, dient aber als nützliches Modell für die aurophile Wechselwirkung.<sup>[116]</sup> Die Dikationen  $\text{Au}_n^{2+}$  mit  $n = 3–5$  sowie  $\text{Au}_4^{3+}$  wurden von Saunders und Fedrigo in Stoßexperimenten nachgewiesen.<sup>[261]</sup>

Dotierte Cluster: Bis 1999 waren mehr als 300 heteronucleare Gold-Metall-Cluster strukturell charakterisiert.<sup>[242]</sup> In der Gasphase wurden Dimetallcluster des Typs  $\text{Na}_x\text{Au}$  und  $\text{Cs}_x\text{Au}$  von Heiz et al. experimentell und theoretisch untersucht.<sup>[262]</sup> Die Natriumverbindungen lassen sich mit Elektroschalenmodellen erklären, während die Cs-Systeme stärkeren ionischen Charakter haben. Im Experiment werden  $\text{Na}_3\text{Au}$ ,  $\text{Na}_9\text{Au}$  und besonders  $\text{Na}_8\text{Au}_2$  bevorzugt gebildet, während beim Caesium  $\text{CsAu}$  und  $\text{Cs}_2\text{Au}$  überwiegen.

Laut DFT-Rechnungen<sup>[91]</sup> verlängern bei Clustern des Typs  $[\text{X}(\text{AuL})_6]^{m+}$  ( $\text{X} = \text{B}, \text{C}, \text{N}$ ;  $\text{L} = \text{PR}_3$ ) die Phosphanliganden die zentralen X-Au-Bindungen um durchschnittlich 4 pm; die aurophile Wechselwirkung in diesen Verbindungen wurde bereits in Abschnitt 3.3 diskutiert. Die sechs radialen kovalenten Bindungen lassen sich als Achtelektronen-Siebenzentren-Bindung des Typs  $(a_{1g})^2(t_{1u})^6$  auffassen, wobei das LUMO dem nichtbindenden  $e_g$ -Orbital entspricht. Relativistische Effekte führen zu einer Verkürzung und Verstärkung der X-Au- und besonders der Au-P-Bindungen.

Eine Verbindung mit  $\text{Au}_3\text{In}_3$ -Kernstruktur und einer besonders kurzen Au-Au-Bindung von nur 257.5 pm wurde von Gabbai et al. synthetisiert.<sup>[192]</sup> Die kurze Bindung liegt in einer quasilinearen P-Au-Au-P-Einheit mit Au in der formalen Oxidationsstufe 0 vor, dem dritten Goldatom wurde die Oxidationsstufe +1 zugeordnet. Die Bindungsverhältnisse wurden durch Vergleich mit DK-DFT-Rechnungen an  $[\{\text{Au}_3(\text{PH}_3)_4\}\text{L}_n]$  ( $n = 0–3$ ;  $\text{L} = \text{InCl}_2\text{H}_2\text{O}$ ) aufgeklärt.

Elektronenzahlen von Clustern: In einer Serie von Arbeiten haben Mingos et al.<sup>[137,138,237,239,240,263]</sup> durch EHT-Rechnungen und rein qualitative Betrachtungen die Bindungsprinzipien und elektronischen Strukturen reiner und dotierter Goldcluster behandelt. Ausgangspunkt dieser Analysen ist die Annahme, dass jedes Goldatom jeweils nur sein 6s-Elektron zur Bindung beisteuert, während die 5d-Elektronen als tiefliegender Rumpf behandelt werden können. Mit dieser Annahme kann beispielsweise der ikosaedrische  $\text{Au}_{13}^{5+}$ -Kern

**Tabelle 7:** Berechnete Strukturen kleiner  $[\text{Au}_n]^q$ -Cluster. Die in Lit. [245] angegebenen Strukturen werden durch die experimentellen Ionenmobilitäten gestützt. Die Kationen sind bis  $n = 7$ , die Anionen bis  $n = 12$  planar.

$n$	$q$	Struktur	Lit.	Bemerkungen
3	-1	linear, $D_{1h}$	[247, 556]	
	0	gewinkelt, $C_{2h}$	[556]	kein SO
		$D_{3h}$	[251]	SO-Effekte
	1	$D_{3h}$	[245, 556]	
4	-1	„Y“ und $C_{2h}$ -Kette <sup>[a]</sup>	[247, 578]	Experiment spricht für „Y“
	0	rhombisch, $D_{2h}$	[578]	
	1	rhombisch, $D_{2h}$	[245]	
5	-1	$C_{2v}$ „half-cake“ oder „W“	[247, 578]	
	0	$C_{2v}$ „half-cake“ oder „W“	[578]	
	1	planares „X“, $D_{2h}$	[245]	
6	-1	planar, $D_{3h}$	[247, 578]	Photoelektronenspektrum spricht für $D_{6h}$ -Ring <sup>[572]</sup>
	0	planar, $D_{3h}$	[578]	
	1	planar, $D_{3h}$	[245]	
7	-1	planar, $C_{2v}$	[247]	dreifach überdachtes Quadrat
	0	planar, $D_{6h}$	[578]	
	1	planar, $D_{6h}$	[245]	
8	-1	planar, $D_{4h}$	[247, 248]	vierfach überdachtes Quadrat
	0	$T_d$	[578]	
		$D_{4h}$	[582]	CCSD oder BPW/DFT; auf MP2-Niveau 3D
	1	dreidimensional, $C_s$	[245]	
9	-1	planar, $C_{2v}$	[247, 248]	zweifach überdachter hexagonaler Ring
	0	$C_{3v}$	[578]	
	1	$C_{2v}$ , überdachte Pyramide	[245]	[b]
10	-1	planares $D_{3h}$ oder $D_{2h}$	[245, 248]	Experiment spricht für $D_{2h}$
	0	$C_{2v}$	[578]	
	1	Quasi- $T_d$	[245]	[b]; auch tiefliegendes überdachtes Prisma ( $C_{2v}$ ) und planare $D_{2h}$ -Schicht
11	-1	$C_s$ oder $C_{2v}$	[247, 248]	Experiment spricht für $C_s$
	0			
	1	$D_{3h}$	[245]	
12	-1	$D_{3h}$	[247]	exp.: zwei Isomere
	0	$C_{3v}$	[248]	
	1	$C_{2v}$	[245]	
13	-1	DFT: planar, $C_s$	[247, 583]	exp.: nicht planar
	0		[253, 254]	fehlgeordnet
	1	$C_{2v}$	[245]	[b]
14	-1	DFT: planar, $C_{2v}$ ; exp.: 3D	[583]	

[a] Nahezu entartet. [b] Brückstück von festem Au.

des 1981 von Mingos et al.<sup>[264]</sup> synthetisierten  $[\text{Au}_{13}(\text{PMe}_2\text{Ph})_{10}\text{Cl}_2](\text{PF}_6)_3$  als geschlossenschaliges Achtelektronensystem angesehen werden. Weiterhin wurden Tropfenmodelle für die Beschreibung von Münzmetallclustern verwendet.<sup>[265]</sup>

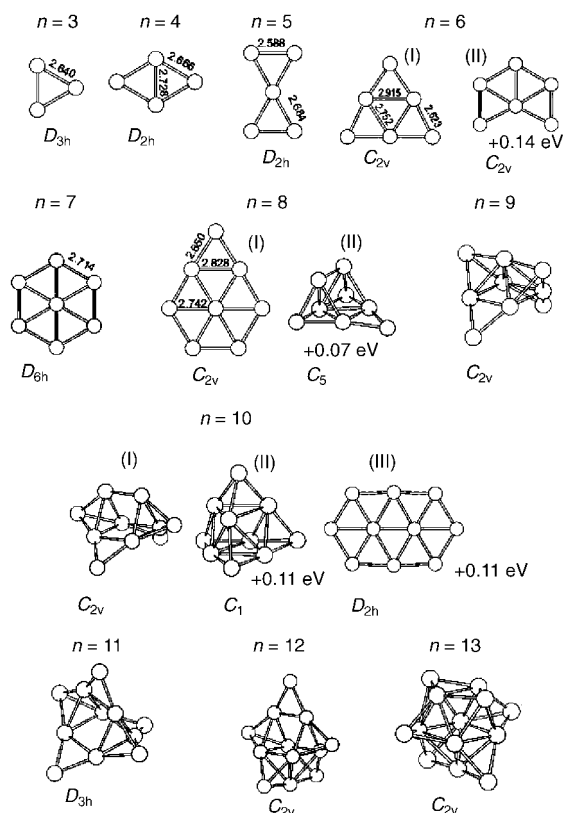
Mehrere Autoren favorisieren eine andere Elektronenzählweise,<sup>[131, 241–243]</sup> die alle Valenzelektronen der Zentralatome mit einschließt; Beispiele finden sich in Tabelle 8. Diese Zählweise wurde auch bei der Ab-initio-Rechnung des

dem Pt-zentrierten 18-Elektronen-Cluster  $[\text{Pt}(\text{CO})-(\text{AuPPh}_3)_8]^{2+}$  sind nach CNDO-Rechnungen die 5d-Orbitale des zentralen Pt-Atoms an den Pt-Au-Bindungen beteiligt.<sup>[270]</sup>

Regeln für die Anordnung der Atome in gemischten Clustern wurden von Mingos und Lin<sup>[271]</sup> sowie Zhang und Teo<sup>[272]</sup> aufgestellt. In allen bekannten Ag-Au-Clustern nimmt Gold die Rolle des Zentralatoms ein, während sich bei Pd- oder Pt-Au-Clustern jeweils Palladium oder Platin im Zen-

Moleküls  $\text{WAu}_{12}$  angewendet (Abbildung 13).<sup>[266]</sup> Zusätzlich zu den acht  $a_g$ - und  $t_{1u}$ -Elektronen tragen in  $\text{WAu}_{12}$  zehn  $h_g$ -Elektronen zur Bindung bei (siehe auch Lit. [267]). Das  $h_g$ -Orbital ist kein isoliertes Rumpforbital, sondern das HOMO in  $\text{WAu}_{12}$  oder das zweithöchste besetzte Molekülorbital in  $\text{Au}_{13}^{5+}$  (Abbildung 14). Diese Systeme sind folglich aus dreierlei Gründen stabil: wegen ihrer 18-Elektronen-Struktur, relativistischer Effekte und aurophiler Wechselwirkungen. Wang und Mitarbeiter<sup>[268]</sup> generierten die Spezies  $\text{WAu}_{12}$  und  $\text{MoAu}_{12}$  durch Laserverdampfung des Metalls in ein Heliumträrgas. In diesen Studien wurde auch die  $I_h$ -Symmetrie von  $\text{WAu}_{12}$  experimentell und durch Rechnungen bestätigt. Eine Reihe weiterer Eigenschaften von  $\text{WAu}_{12}$  wurde durch Autschbach et al.<sup>[267]</sup> untersucht, wobei insbesondere die große chemische Verschiebung von Wolfram und die Quadrupolkopplung von Gold bemerkenswert sind. Trotz der starken radialen Bindungen und der hohen Symmetrie ist das System sehr flexibel.

Dieses Gegenbeispiel macht deutlich, dass die Elektronenzählweise nach Mingos unter Vorbehalt anzuwenden ist. Die Einbeziehung aller Valenzelektronen des Zentralatoms führt insbesondere für  $N = 18$  häufig zu realistischen Ergebnissen (Tabelle 8). Äußere Atome des Clusters können weggelassen werden, solange die 18-Elektronen-Zählweise beibehalten wird; ein neueres Beispiel ist  $[\text{Au}_{11}\text{Cl}_3(\text{PPh}_3)_7]$ .<sup>[269]</sup> Ferner sind weniger symmetrische Cluster mit  $n = 5–11$  bekannt.<sup>[240, 242]</sup> Bei



**Abbildung 12.** Stabilste Strukturen von  $Au_n^+$ -Ionen mit  $n \leq 13$ .<sup>[245]</sup>  
Copyright 2002 American Institute of Physics.

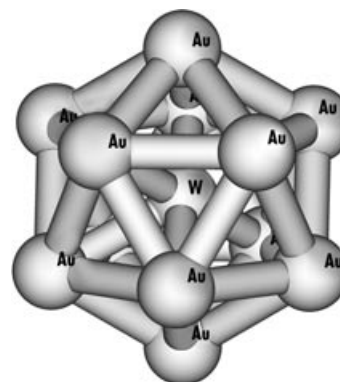
trum befinden. In Hg-Au-Systemen befindet sich Hg stets in der Peripherie.<sup>[242]</sup>

Elektrochemie von Goldclustern: Bei einem thiolatbedeckten  $Au_{147}$ -Cluster mit hoher Monodispersität konnten

**Tabelle 8:** Experimentell untersuchte geschlossenschalige Metallcluster. Bei zentrierten Clustern trägt das Zentralatom mit seinen gesamten s- und d-Elektronen bei, periphere Au-Atome steuern nur ein Elektron bei.

$N^{[a]}$	Cluster	Verbindung	Lit.	Bemerkungen
2	$[Au_4]^{2+}$	$[Au_4(\mu-I)_2(PPh_3)_4]$ (quasi- $T_d$ )	[237]	leeres Zentrum
8	$[CAu_6]^{2+}$ ( $O_h$ ) $[MAu_4]$ ( $T_d$ )	$[C(AuPPh_3)_6]^{2+}$ $[MAu_4]$ , M = Ti–Hf, Th	[106, 136, 142, 143] [186]	vorhergesagt
18	$[Au_9]^+$	$[Au_9(PR_3)_8]^+$	[673]	zweifach überdachter zentrierter Au-Ring
	$[Au_{11}]^{3+}$	$[Au_{11}(PPh_3)_7(SCN)_3]$	[138]	Tridekaeder
	$[Au_{13}]^{5+ [b]}$	$[Au_{13}(PMe_2Ph)_{10}Cl_2](PF_6)_3$	[264]	vorhergesagt <sup>[138]</sup>
	$[Au_9Ag_4]^{5+ [b]}$	$[Au_9Ag_4Cl_4(PMePh_2)_8]^+$	[239]	Au im Zentrum, Ag geordnet
	$[PdAu_{12}]^{4+ [b]}$	$[(Ph_3PAu)_6(dppeAu_2)(AuCl)_4Pd]$	[674]	Pd im Zentrum
	$[PtAgHgAu_8]^{3+ [b]}$	$[Pt(Ag)(Hg)(AuPPh_3)_6](NO_3)_3$	[242]	Pt im Zentrum
	$[WAu_{12}]$ ( $I_h$ )	$[MAu_{12}]$ , M = Mo, W	[268]	vorhergesagt <sup>[266]</sup>
20	$[MHg_2Au_8]^{2+}$ , $D_{4d}$	$[M(Hg)_2(AuPPh_3)_8]^{2+}$ , M = Pd, Pt	[242]	M im Zentrum, Hg axial überdachend

[a]  $N$  = Zahl der Valenzelektronen. [b] Annähernd ikosaedrische Geometrie.



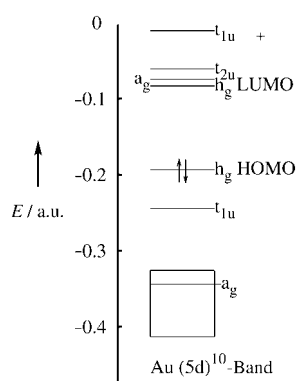
**Abbildung 13.** Berechnete Struktur von  $WAu_{12}$ .<sup>[266]</sup>

Quinn et al.<sup>[273]</sup> 15 unterschiedliche Oxidationsstufen experimentell nachweisen. Die Resultate wurden durch Anwendung der Poisson-Gleichung auf ein Oberflächenmodell simuliert. Frühere DFT-Rechnungen zum nackten Cluster hatten einen HOMO-LUMO-Abstand von etwa 1.6 eV ergeben.<sup>[274]</sup> Ferner sei hier auf die Berechnung der Kapazität von  $[Au_{38}(SCH_3)_{24}]$  durch Häkkinen et al.<sup>[30]</sup> hingewiesen.

Nichtadditive Effekte in Goldclustern? Für Moleküldynamikrechnungen werden Au-Au-Interatompotentiale benötigt. Aus MP2-Rechnungen wurde in diesem Zusammenhang abgeleitet, dass die nichtadditiven Beiträge die additiven Zweikörperterme übertreffen. Dieses Phänomen wurde als weitere Erklärung für die Planarität von  $Au_n$  mit  $n \leq 6$  herangezogen.<sup>[275, 276]</sup>

Fluktionalität: Bereits 1984 stellte Mingos<sup>[237]</sup> fest, dass viele der damals neu hergestellten Übergangsmetallcluster variable Strukturen mit teilweise nur sehr geringen Energieunterschieden aufweisen. Da die Energiebarrieren für die gegenseitigen Umwandlungen oft niedrig sind, kann die Dynamik der Cluster durch NMR-Methoden untersucht werden. Ein Beispiel ist  $[Au_9(PPh_3)_8]^{3+}$ , das in Lösung eine hoch flexible Konfiguration aufweist.<sup>[277]</sup>

Polykosaedrische Systeme: Teo und Mitarbeitern gelang die Synthese einer Serie von gemischten Goldclustern, einschließlich Dimeren, dreieckigen Trimeren und tetraedrischen Tetrameren ikosaedrischer 13-atomiger Cluster. Die Bindungsverhältnisse dieser „Polykosaeder“ wurden von Zhang und Teo diskutiert,<sup>[278]</sup> die auf die bevorzugte Zahl von 18 Elektronen pro Ikosaeder hinweisen und auch relativistische und aurophile Effekte betrachten. Die erste Ab-initio-Studie zu diesen Systemen wurde mit dem monomeren  $WAu_{12}$  durchgeführt.<sup>[266]</sup>



**Abbildung 14.** Berechnete Orbitalenergien (B3LYP/LANL1DZ) von  $\text{WAu}_{12}$  in atomaren Einheiten.<sup>[266]</sup>

Ab-initio-Studien zu dotierten Clustern: Neutrale und anionische  $\text{PdAu}_n$ -Cluster ( $n=1-4$ ) nehmen bevorzugt Pd-zentrierte Dreieckstrukturen ein.<sup>[279]</sup> Ikosaedrisches  $\text{Au}_{12}\text{Pd}$  wurde mit SW-Methoden untersucht.<sup>[280]</sup> Ein häufiges Motiv in Goldclustern ist der dreieckige  $\{\text{Au}_3\}^+$ -Baustein (Tabelle 7). Verbindungen mit vier Elektronen weniger, bestehend aus einem  $\{\text{Pt}_2\text{Au}\}^{3+}$ -Kern und drei verbrückenden Diphosphanliganden, wurden durch Toronto et al.<sup>[281]</sup> beschrieben. Die experimentellen Absorptions- und Lumineszenzspektren konnten auf dem QR-SW-Niveau simuliert werden. Der Heterodimetallcluster  $[\text{Au}_4\{\text{Fe}(\text{CO})_4\}_4]^{4-}$  und der zugehörige planare Metallkern wurden von Albert et al.<sup>[282]</sup> mit DFT untersucht. Die Ergebnisse zeigen, dass der Magnetismus des nackten Metallkerns bei Einführung der Carbonylliganden verschwindet.

**Au-Drähte:** Die mögliche Bildung von mehratomigen Golddrähten zwischen einer Nischelektrode und einer Goldoberfläche wurde erstmals von Landman et al. untersucht.<sup>[58]</sup> Simulationen zufolge bilden 1 nm dicke Golddrähte zylindrische Schichtstrukturen. Deren höchste Schwingungsfrequenzen liegen nahe 6 THz<sup>[283]</sup> und übertreffen somit die des Metalls (4.7 THz). Nach Rechnungen schmelzen die Nanodrähte unter 1100 K,<sup>[284]</sup> deutlich unterhalb des Schmelzpunktes von metallischem Gold (ca. 1350 K).<sup>[285]</sup>

Aus einer EHT-Studie eines helicalen „7-1“-Nanodrahts (eine Reihe aus zentralen Goldatomen mit sieben umgebenden Au-Atomen pro Periode) schlossen Hasegawa et al.<sup>[286]</sup> dass die äußeren Atome der Helix sowohl mechanische Stabilität als auch elektrische Leitfähigkeit verleihen. Chirale Nanodrähte aus sieben Einzelsträngen wurden in DFT-Rechnungen durch Tosatti et al. gefunden,<sup>[287]</sup> in Einklang mit experimentellen Befunden von Kondo und Takayanagi.<sup>[288]</sup> Eine analoge Bildung von Silberhelices wurde nicht gefunden.<sup>[249,289,290]</sup> Weitere Hinweise auf die elektrische Leitfähigkeit von Gold-Nanodrähten erhielten Díaz et al.<sup>[291]</sup>

Ein weiterer viel beachteter Forschungszweig beschäftigt sich mit Drähten aus Goldatomen, die in einigen Fällen auch mechanisch gespannt sind. Wie Bahn et al. in einer Übersicht schildern,<sup>[292]</sup> wurden diese Golddrähte zunächst in Moleküldynamikstudien vorhergesagt, nachfolgend elektronenmikroskopisch beobachtet und in Leitfähigkeitsmessungen nachgewiesen.<sup>[293,294]</sup> In Goldatom-Drähten ist die elektrische Leitfähigkeit gequantelt; das Quant beträgt  $2e^2h^{-1}$  (in  $\text{AV}^{-1}$ ,

entsprechend  $1/(12906 \text{ Ohm})$ ). Weiterführende Literatur dazu findet sich bei Torres et al.<sup>[295]</sup> Auch chemische Effekte auf die Leitfähigkeit wurden untersucht.<sup>[31,296]</sup>

Die Au-Au-Abstände betragen 350–360 pm, bei größeren Abständen reißen die Drähte gewöhnlich. Es wurde aber auch über experimentell ermittelte Abstände von bis zu 480 pm berichtet. Mögliche Ursachen für den Zusammenhalt der Drähte wurden von Torres et al. betrachtet.<sup>[295]</sup> Diskutiert werden vor allem Van-der-Waals-Kräfte, allerdings konnte bisher kein plausibles Aurophilie-Modell entwickelt werden. Nach experimentellen<sup>[297]</sup> und theoretischen Studien<sup>[298]</sup> bilden nur die späten 5d-Metalle Ir, Pt und Au Ketten aus Einzelatomen. Smit et al.<sup>[297]</sup> weisen darauf hin, dass diese Metalle auch Oberflächenrekonstruktion und 6s-5d-Hybridisierung zeigen.

Ribeiro und Cohen<sup>[299]</sup> haben lineare und abgewinkelte Ketten aus Goldatomen betrachtet. Ein Sonderfall ist eine Struktur in Form eines flachen Bandes aus zwei parallelen Ketten mit Bindungswinkeln von  $60^\circ$ , die als Erweiterung der in Abbildung 12 gezeigten dreieckigen Bausteine angesehen werden kann. Eine lineare Au-Kette und eine hexagonale 2D-Schicht untersuchten Nautiyal et al.<sup>[300]</sup>

**Dotierte Drähte:** Experimentell ist nicht auszuschließen, dass die langen, scheinbar aus einzelnen Goldatomen aufgebauten Drähte in Wirklichkeit durch weitere, „unsichtbare“ Atome zusammengehalten werden. Anhand eines Modells mit Schwefel-Fremdatomen zwischen den Au-Atomen berechneten Novaes et al.<sup>[301]</sup> Abstände zwischen den Goldatomen von etwa 470 pm bei einer mechanischen Spannung von 1.7 nN. Auch der Einfluss von Thiolatliganden wurde untersucht.<sup>[31,302]</sup> Die mechanische Spannung kann bis zu 2 nN erreichen, bevor der Draht reißt.<sup>[302]</sup> Typische Reißkräfte zwischen 1 und 2 nN wurden mehrfach beschrieben.<sup>[33,296,301,303–305]</sup> Lineare Au-H-Au-Ketten wurden durch Skorodumova und Simak vorgeschlagen,<sup>[306]</sup> einen Einbau von  $\text{O}_2$  und CO in eine Goldatomkette diskutieren Bahn et al.<sup>[292]</sup>

**Goldcluster auf Oberflächen:** Nach DFT-Rechnungen von Giordano et al.<sup>[307]</sup> bindet ein einzelnes Goldatom nur sehr schwach an  $\text{TiO}_2(110)$ . Rodriguez et al.<sup>[308]</sup> identifizierten drei bevorzugte Bindungsstellen für ein Au-Atom: über drei O-Atomen, verbrückend zwischen zwei Ti-Atomen und über einem Ti-Atom. Nach Vijay et al.<sup>[309]</sup> koordiniert Au mit etwa der gleichen Bindungsstärke an ein fünffach-koordiniertes Ti-Atom und an ein verbrückendes Sauerstoffatom, was auf eine schnelle Oberflächenmigration des Goldatoms schließen lässt. Eine Reduktion der  $\text{TiO}_2$ -Oberfläche durch Entfernung eines O-Atoms erzeugt eine bevorzugte Bindungsstelle, an der ein beträchtlicher Ladungstransfer zum Au-Atom erfolgt. Ähnliche Bindungsverhältnisse ergeben sich für  $\text{Au}_2$ . Untersuchungen von  $\text{Au}_n$ -Clustern auf der  $\text{TiO}_2(110)$ -Oberfläche des Rutils durch Wahlström et al.<sup>[310]</sup> ergeben ebenfalls eine bevorzugte Koordination an Sauerstoff-Fehlstellen, wobei eine Fehlstelle bis zu drei Au-Atome binden kann. Die beobachteten Verschiebungen der  $4f_{7/2}$ -Rumpfelektronen von Au-Atomen auf  $\text{TiO}_2(110)$  und  $\text{MgO}(001)$  wurden auf Sauerstoff-Fehlstellen zurückgeführt.<sup>[311]</sup>

Untersuchungen zufolge binden Au-Atome kovalent an eine Al(100)-Oberfläche. Die relativistische Verstärkung und

einhergehende Verkürzung der Au-Al-Bindung wurde im Detail untersucht,<sup>[312]</sup> und auch der Anstieg der Austrittsenergie wurde relativistischen Effekten zugeschrieben. Die Verschiebungen der Rumpfniveaus der Oberflächenschicht lassen sich durch sd-Hybridisierung erklären. Auf NaCl(100) koordinieren die Au-Atome bevorzugt an den kationischen Stellen;<sup>[313]</sup> die katalytischen Eigenschaften dieser Oberflächen werden in Abschnitt 5.3 diskutiert.

Goldcluster und DNA: Ligandenstabilisierte Au<sub>55</sub>-Cluster passen geometrisch in die große Furche der B-DNA. Die Koordination von Au<sub>13</sub> durch A-DNA wurde in MD-Studien simuliert.<sup>[314]</sup>

Passivierte Goldcluster und Nanostäbe: Schiffrin und Mitarbeiter<sup>[315]</sup> beschrieben die phasentransferkatalysierte Synthese großer [Au<sub>n</sub>(SR)<sub>m</sub>]-Cluster aus wässrigen Lösungen von Goldsalzen und langkettigen Thiolen. Eine Möglichkeit zur Größenselektion dieser passivierten Cluster wurde durch Whetten und Mitarbeiter entwickelt.<sup>[316,317]</sup> Strukturelle, elektronische, elektrochemische und optische Eigenschaften der Cluster wurden untersucht, wobei *n* von etwa 20 bis mehr als 1000 reicht. Die Packung dieser Cluster im Kristall lässt sich als „harter Kern mit weicher Korona“ beschreiben.<sup>[316]</sup> Thiole kleiner oder mittlerer Kettenlänge ergeben bevorzugt kubisch innenzentrierte (bcc) oder kubisch flächenzentrierte (fcc) Übergitter, aber auch tetragonal innenzentrierte Strukturen (bct) wurden beobachtet. Moleküldynamikstudien wurden von Ludtke und Landman durchgeführt (Abbildung 15).<sup>[318]</sup> Auch die Femtosekunden-Dynamik von Goldnanostäben ist untersucht worden.<sup>[319]</sup> Für einen passivierten, verzerrt oktaedrischen Au<sub>38</sub>(SCH<sub>3</sub>)<sub>24</sub>-Nanokristall berechneten Häkkinen et al.<sup>[30]</sup> eine elektrische Kapazität von 0.084 aF; elektrochemisch wurde ein Wert von 0.13 aF bestimmt.

Die Oberflächenatome eines Goldclusters haben weniger Nachbaratome als die inneren Atome (zwölf Nachbarn), was zu einer schmalen 5d-Bande und einer kleineren Spin-Bahn-Aufspaltung führt.<sup>[320]</sup>

Farbe von Goldnanopartikeln: Die intensive rote Farbe von kolloidalen Gold-Nanopartikeln wird auf Oberflächenplasmonen zurückgeführt,<sup>[321]</sup> die sich aus der kohärenten

Bewegung der Elektronen nahe des Leitungsbandes ergeben. Aus Partikelgröße und -form resultierende Phänomene lassen sich mithilfe der Mie- und Maxwell-Garnett-Theorien untersuchen. Eine einfache Alternative dazu ist die Betrachtung als Elektronengas in einem rechteckigen Potentialkasten.<sup>[322]</sup> Mit einem TD-DFT(LDA)-Ansatz berechneten Palpant et al.<sup>[323]</sup> die Absorptionsspektren von freien und auf Aluminiumoxid adsorbierten Goldclustern von 2–4 nm Größe, wobei das „Plasmonensignal“ bei 2.4 eV und dessen Größenabhängigkeit gut reproduziert werden konnten.

Wie von Mafuné und Kondow erörtert,<sup>[324]</sup> wird das Oberflächenplasmon bei 450–600 nm von einem Band-Band-Übergang mit einem Maximum im UV überlagert. Goldnanopartikel von 1.5–2.8 nm Größe können durch Laserbeschuss bei 355 nm fragmentiert werden.

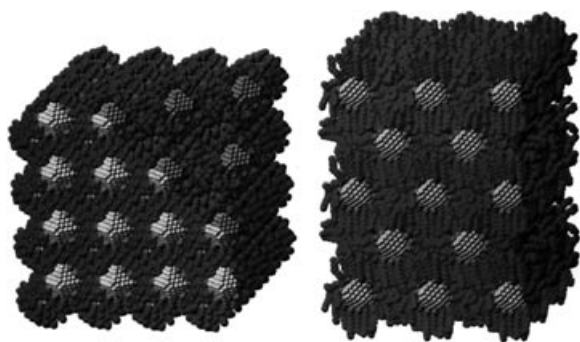
Im Vergleich zum metallischen Gold ist die Fluoreszenzquantenausbeute des d→sp-Übergangs in Gold-Nanostäben, die in Micellen eingebettet sind, um mehr als den Faktor 10<sup>6</sup> erhöht.<sup>[325]</sup> Morris et al.<sup>[326]</sup> berichten, dass die Adsorption von Quecksilberatomen auf der Oberfläche von Goldnanopartikeln zu einer Blauverschiebung der Oberflächenplasmonen führt.

#### 4.7. Festkörper und Oberflächen

Reines Gold: Einige Bandstrukturechnungen von Gold mit expliziter Berücksichtigung relativistischer Effekte sind bereits in Tabelle 2 aufgeführt. Das Verhalten von Gold bei Drücken bis zu 10 Mbar wurde von Boettger untersucht.<sup>[327]</sup> Aus den Rechnungen geht hervor, dass oberhalb von etwa 3.5 Mbar ein Strukturübergang von einer fcc- in eine hcp-Struktur stattfindet. Während Ahuja et al.<sup>[328]</sup> ebenfalls eine hcp-Phase fanden, ist nach Söderlind<sup>[329]</sup> oberhalb von 1.51 Mbar eine bcc-Struktur bevorzugt. Eigenschaften von Gold bei hohen Drücken und Temperaturen werden von Tsuchiya und Kawamura beschrieben.<sup>[330]</sup>

Legierungen und Verbindungen: Theoretische Arbeiten zu Auriden sind bereits in Tabelle 5 zusammengestellt. Eine Reihe anderer Rechnungen zu Goldhaltigen Festkörpern ist in Tabelle 9 angeführt. Nach Wang und Zunger<sup>[331]</sup> stabilisieren relativistische Effekte die feste 3d-5d-Verbindung CuAu, nicht aber die 3d-4d-Verbindung CuAg. Eine Rolle spielen dabei die relativistisch bedingte radiale Kontraktion, der geringere 3d-5d-Abstand und die leichtere s-d-Hybridisierung, die antibindende Elektronen aus dem obersten Teil des 5d-Bands entfernt.

Oberflächenrekonstruktion, Adatome: Die im Vergleich zum Silber einfache Oberflächenrekonstruktion bei Gold konnte auf eine leichtere s-d-Hybridisierung zurückgeführt werden. Rechnungen hierzu stammen von Takeuchi et al.,<sup>[249,332]</sup> Fiorentini et al.<sup>[333]</sup> sowie Tosatti und Ercolessi,<sup>[287,290]</sup> letztere verwendeten ein Interatompotential mit einer von der Dichte der Atome abhängigen Komponente *U*(*n*). Charakteristisch für Goldoberflächen, einschließlich Au(111), sind sehr starke kontraktive Kräfte in Verbindung mit nur geringen Scherkonstanten, was zur hohen Duktilität und guten Verarbeitbarkeit von Gold führt. Die Rolle der durch relativistische Effekte erleichterten 6s-5d-Hybridisie-



**Abbildung 15.** Gleichgewichtsstrukturen dreidimensionaler Übergitter bei 300 K. Links: kubisch innenzentriertes Übergitter von Au<sub>140</sub>(C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>S)<sub>62</sub>-Clustern mit (100)-Flächen und einer abgeschnittenen Ecke mit (111)-Fläche. Rechts: tetragonal verzerrtes, kubisch flächenzentriertes (t-fcc) Übergitter von Au<sub>140</sub>(C<sub>12</sub>H<sub>25</sub>S)<sub>62</sub>-Clustern mit Blick auf die (100)-Fläche.<sup>[318]</sup> Copyright 1996 American Chemical Society.

**Tabelle 9:** Rechnungen zu Au-haltigen Festkörpern (zu Auriden, siehe Tabelle 5).

Autoren	Jahr	Methode	System und Bemerkungen
Weinberger <sup>[678]</sup>	1982	KKR	$d^n s^1$ -Fremdspezies in Au ( $n = 7-10$ )
Koenig et al. <sup>[679]</sup>	1984	LMTO	MAu ( $M = \text{Li}-\text{Cs}$ ); Halbleiter für $M = \text{Rb}, \text{Cs}$ , metallisch für $M = \text{Li}-\text{K}$ ; R/NR bei CsAu
Davenport et al. <sup>[680]</sup>	1985	LA-STO	Au, Hybridisierung wird diskutiert
Wu et al. <sup>[681]</sup>	1986		Valenzbänder in Ag-Au-Legierungen
Qi et al. <sup>[682]</sup>	1987		Au, AuAl <sub>2</sub> ; Röntgenabsorption, „weiße Banden“
Terakura et al. <sup>[683]</sup>	1987	ASW	Cu-Au hat geordnete Phasen, Ag-Au ist löslich
Watson et al. <sup>[684]</sup>	1987	LMTO	Legierungen der 5d-Metalle Lu–Pt mit Au
Davenport et al. <sup>[685]</sup>	1988	LA-STO	Cu <sub>3</sub> Au, nichtüberlappende 3d- und 5d-Banden, Bildungswärme
Weinberger et al. <sup>[686]</sup>	1988		Cu <sub>3</sub> Au, Fehlordnung
Godwal, Jeanloz <sup>[687]</sup>	1989	LMTO	Au, Zustandsgleichung
Janiak, Hoffmann <sup>[688]</sup>	1989	EHT	$[(\text{Au}^{\text{I}}\text{Cl}_2)(\text{Au}^{\text{III}}\text{Cl}_4)^{2-}]_{\infty}$ , $[(\text{Au}^{\text{I}}\text{Cl}_3)(\text{Au}^{\text{III}}\text{Cl}_3)^{2-}]_{\infty}$ -Modelle für halogenverbrückte Au-Ketten
Takizawa et al. <sup>[689]</sup>	1989		AuNi segregiert, AuPd bildet stabile Legierung
Arola et al. <sup>[690]</sup>	1990	KKR (SO)	Au <sub>70</sub> Pd <sub>30</sub> , Fehlordnung
Arola et al. <sup>[691]</sup>	1990	KKR (SO)	Cu <sub>75</sub> Au <sub>25</sub> , Fehlordnung
Krutzen, Inglesfield <sup>[692]</sup>	1990		Calaverit, AuTe <sub>2</sub> , unvereinbare Struktur, Te(p)-Au(d)-Hybridisierung
Weinberger et al. <sup>[693]</sup>	1990		Fe-Spezies in Au
Lu et al. <sup>[694]</sup>	1991	SCPA	statistisches Ag <sub>0.5</sub> Au <sub>0.5</sub> , Elektronendonierung $s(\text{Ag}) \rightarrow s(\text{Au})$ , $d(\text{Au}) \rightarrow d(\text{Ag})$
Yasui et al. <sup>[695]</sup>	1991	RAPW	Au, Orbital- und SO-induzierte magnetische Suszeptibilität
Tyson et al. <sup>[696]</sup>	1992		Au, Orbital- und SO-induzierte magnetische Suszeptibilität
Weinberger et al. <sup>[697, 698]</sup>	1993	KKR	effektive Paarwechselwirkung im Au-Pd-System
Weinberger et al. <sup>[699]</sup>	1994	KKR	Cu-Au-Legierungen
Bzowski et al. <sup>[700]</sup>	1995		Au(5d)-Fehlelektronen in AuM <sub>2</sub> ( $M = \text{Al}-\text{In}, \text{Sn}, \text{Sb}, \text{Te}$ ), EXAFS
Continenza et al. <sup>[701]</sup>	1996		optische Leitfähigkeit von YbCu <sub>4</sub> Au
Methfessel et al. <sup>[702]</sup>	2000	LMTO	AuMg, Kernniveau-Verschiebungen
Philipsen, Baerends <sup>[703]</sup>	2000	GGA-ZORA	Au, SO erhöht $E_{\text{coh}}$ um 5 %, senkt $a_0$ um 0.4 %
Galanakis et al. <sup>[794]</sup>	2001	LMTO	VAu <sub>4</sub> , Vorzeichenumkehr der Orbitalmomente von V durch die Liganden
Leiro et al. <sup>[704]</sup>	2001	SR-LMTO	AuMg, AuZn
Winkler et al. <sup>[705]</sup>	2001	DFT-PW	Cs <sub>2</sub> Au <sup>III</sup> Cl <sub>6</sub> , Phasenübergang zu 2Au <sup>II</sup> oberhalb 6 GPa
Gauzzi et al. <sup>[706]</sup>	2002	FLAPW	Au <sup>V</sup> S <sub>2</sub> , lineares S-Au-S, hexagonale Au-Lagen
Godwal et al. <sup>[707]</sup>	2002	FP-LAPW	AuIn <sub>2</sub> , $p \leq 10$ GPa
Hoffmann et al. <sup>[708]</sup>	2002	TB-LMTO-ASA	LiAuSn, LiAu <sub>3</sub> Sn <sub>4</sub> , Ebenen von Au <sub>3</sub> Sn <sub>3</sub> -Hexagons
Wang et al. <sup>[331]</sup>	2003		CuAu, stabil wegen Relativistik

rung für die Rekonstruktion der (100)-Oberfläche eines fcc-Metalls in eine hexagonal dichteste Packung wurde in allen theoretischen Studien herausgestellt. Die Energetik der nichtrekonstruierten Au(100)-Oberfläche wurde von Eibler et al. untersucht.<sup>[334]</sup>

Es ist sogar vorgeschlagen worden, dass die hexagonale Struktur auch auf der Oberfläche von geschmolzenem Gold beständig sein kann,<sup>[335]</sup> was im Einklang damit ist, dass Gold von allen Metallen die zweithöchste Oberflächenspannung  $\gamma$  hat. Diese sinkt in der Reihe:  $\text{Cu} > \text{Au} > \text{Ag} > \text{Zn} > \text{Cd} > \text{Sn} > \text{Hg} > \text{Pb} > \text{Sb} > \text{Bi}$ .<sup>[336]</sup> Zwischen 1120 und 1310 °C beträgt  $\gamma$  von Gold etwas mehr als  $1.1 \text{ Nm}^{-1}$ , wogegen Hg bei 25 °C nur auf  $0.48855 \text{ Nm}^{-1}$  kommt. Cu übertrifft Au nur gering. Soweit bekannt, ist  $\gamma(\text{Au})$  noch nicht theoretisch abgeschätzt worden.

Die Diffusionsbarrieren von Au-Adatomen auf Au(100)- und Au(111)-Oberflächen wurden von Boisvert et al.<sup>[337]</sup> zu 0.62(4) und 0.22(3) eV berechnet. Diese Werte sind deutlich höher als für Silber, was ebenso auf die Adsorptionsenergien zutrifft.

Eine Spin-Bahn-Aufspaltung eines Shockley-Oberflächenzustands auf Au(111) wurde von Reinert beobachtet und theoretisch erklärt.<sup>[338]</sup>

Rechnungen für festes Gold ergeben, dass für die Leerstellenbildung Energien um 0.8 eV erforderlich sind;<sup>[339]</sup> der experimentelle Wert beträgt 0.93(4) eV.<sup>[340]</sup>

In festem Gold werden selbst bei der extrem tiefen Temperatur von 0.01 K keine interstitiellen Goldatome beobachtet, während diese analog für Cu und Ag bis hin zu etwa 38 bzw. 28 K nachweisbar sind.<sup>[340]</sup> Eine theoretische Erklärung dieser hohen Mobilität von Au steht noch aus. In nanokristallinem Gold mit Korngrößen von etwa 20 nm ist die Aktivierungsenergie für die Überwindung von Korngrenzen zu etwa 0.2 eV ( $20 \text{ kJ mol}^{-1}$ ) bestimmt worden.<sup>[341]</sup>

Zusätzlich zu den Aurid-Studien (Tabelle 5) sind Arbeiten von Burdett und Sevov zu Au<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>[224]</sup> und zu Ti<sub>2</sub>Au<sub>4</sub>S<sub>3</sub> durch Löken et al.<sup>[342]</sup> erwähnenswert; weitere Beispiele finden sich in Tabelle 9.

Fazzio et al.<sup>[343]</sup> beschrieben Modellstudien von Au-dotiertem Silicium. Die Goldatome wurden nicht als einfache  $d^{10}$ -Systeme betrachtet, sondern in drei unterschiedlichen Ladungszuständen angenommen: Au<sup>+</sup>, Au<sup>0</sup> und Au<sup>-</sup>. Watkins und Williams<sup>[344]</sup> konnten die Hyperfeinkopplung und den  $g$ -Tensor bei Substitution eines Si-Atoms durch Au<sup>0</sup> reproduzieren.

#### 4.8. Optische Eigenschaften und Photochemie

Die optischen Eigenschaften von Goldclustern können auf die Energielücke zwischen dem 5d-Band und dem Fermi-Niveau in der Mitte des 6s-Bandes ( $E_{\text{interband}}$ , Tabelle 2)

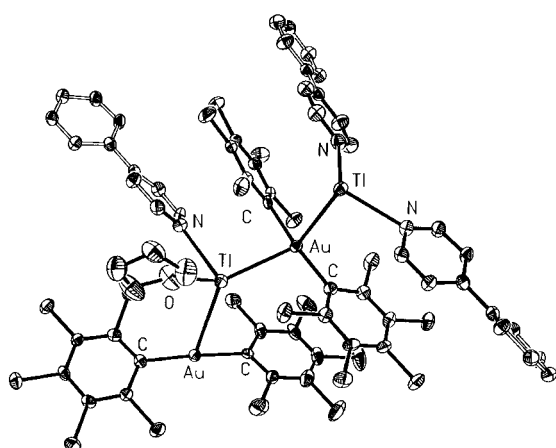
zurückgeführt werden. Die relativistische Verkleinerung dieser Bandlücke impliziert, dass auch die gelbe Farbe von Gold<sup>[25]</sup> relativistischen Effekten zugeschrieben werden kann. Der exakte Zusammenhang zwischen Bandlücke, Plasmonen, Oberflächenzuständen, Relativistik und der Farbe von Gold ist jedoch noch nicht vollständig ausgearbeitet worden. Die damit verbundene Frage der Lebensdauer von 5d-Defekt-elektronen in Gold haben Zhukov et al. diskutiert.<sup>[346,347]</sup>

Es steht eine Vielzahl von experimentellen Daten zur Photolumineszenz von Goldverbindungen zur Verfügung, und faszinierende Eigenschaften wie Solvolumineszenz und Tribochromie werden beobachtet. Auch angeregte Zustände mit kovalentem Charakter sind bekannt. Lumineszente Au<sup>I</sup>-Verbindungen wurden durch Gade in einer Übersicht zusammengefasst.<sup>[348]</sup> Theoretische Studien zu diesen Phänomenen sind jedoch nur spärlich dokumentiert, eine Auswahl findet sich in Tabelle 10. Optische Eigenschaften von Molekülen lassen sich mit Wellenfunktions-basierten Verfahren auf dem CIS- oder noch höherem Niveau berechnen. Unter den DFT-Techniken ist Time-Dependent-DFT (TD-DFT) die Methode der Wahl. Zum Beispiel wurde die in Abbildung 16 dargestellte Verbindung [Ti<sub>2</sub>(bipy)<sub>1.5</sub>(thf)][Au(C<sub>6</sub>Cl<sub>5</sub>)<sub>2</sub>]<sub>2</sub> mit tetramerer Tl-Au-Tl-Au-Kette theoretisch untersucht. Abbildung 17 zeigt die mit TD-DFT berechneten und experimentellen Anregungs- und Lumineszenzspektren dieses Komplexes.

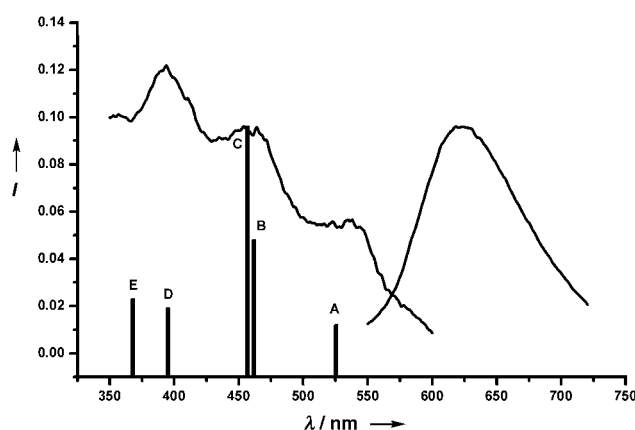
**Tabelle 10:** Theoretische Studien zu optischen Eigenschaften Au-haltiger Moleküle oder molekularer Modelle.

Autoren	Jahr	Methode	System und Bemerkungen
Assefa et al. <sup>[709]</sup>	1991	REX	Tl[Au(CN) <sub>2</sub> ], Lumineszenz-Modell
Fernández et al. <sup>[710]</sup>	2000	TD-DFT	[Au <sub>2</sub> Ag <sub>2</sub> (C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>4</sub> ] <sup>n</sup> (n = 1, 2)
Sansores et al. <sup>[671]</sup>	2000	PP + CIS	[Au <sub>3</sub> (CH <sub>3</sub> N=COCH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ], solvolumineszentes System
Zhang und Che <sup>[351]</sup>	2001	PP + CIS	[Au <sub>2</sub> (dpm) <sub>2</sub> ] <sup>2+</sup> <sup>[a]</sup>
Fernández et al. <sup>[349]</sup>	2002	TD-DFT	[LTIL][Au(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> ] (L = py, H <sub>2</sub> O)
Fernández et al. <sup>[155]</sup>	2003	TD-DFT	[Ti(OPH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ][Au(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> ] und Dimer
Pan und Zhang <sup>[145]</sup>	2003	PP + CIS	[Au <sub>2</sub> (PH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> S) <sub>2</sub> ] und verwandte Systeme
Xia et al. <sup>[154]</sup>	2003	PP + CIS	[PtAu(μ-H <sub>2</sub> PCH <sub>2</sub> PH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> (CN) <sub>2</sub> ] <sup>+</sup> und verwandte Systeme

[a] dpm = Bis(diphosphanyl)methan; auch mit ClO<sup>-</sup>-Gegenionen.



**Abbildung 16.** Struktur der tetrameren Verbindung [Ti<sub>2</sub>(bipy)<sub>1.5</sub>(thf)][Au(C<sub>6</sub>Cl<sub>5</sub>)<sub>2</sub>]<sub>2</sub> mit Tl-Au-Tl-Au-Kette im Kristall.<sup>[349]</sup> Copyright 2002 American Chemical Society.



**Abbildung 17.** Mit TD-DFT berechnetes Anregungsspektrum (A–E) sowie gemessene Anregungs- und Lumineszenzspektren der in Abbildung 16 dargestellten Tl-Au-Tl-Au-Verbindung.<sup>[349]</sup> Copyright 2002 American Chemical Society.

xes. Auch der Carboran-Diphosphan-Komplex [Au{(PPh<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-C<sub>2</sub>B<sub>9</sub>H<sub>10</sub>}(PH<sub>3</sub>)] wurde mit TD-DFT berechnet.<sup>[350]</sup>

Absorptions- und Fluoreszenzspektren von Verbindungen mit aurophilen Paaren oder Ketten wurden von Che und Mitarbeitern theoretisch untersucht.<sup>[351]</sup>

Anhand von TD-DFT-Rechnungen kamen Laguna et al.<sup>[155]</sup> zu dem Schluss, dass in Modellstrukturen mit unendlichen Au<sup>I</sup>-Tl<sup>I</sup>-Ketten die Anregung einen AuR<sub>2</sub> → Tl<sup>I</sup>-Charakter hat, wobei die Tl-Atome als Fluorophore wirken.

Omary et al.<sup>[352]</sup> fanden eine Korrelation zwischen dem berechneten Absorptionsspektrum des nackten Au<sub>6</sub>-Clusters und dem gemessenen Vakuum-UV-Spektrum von [Au<sub>6</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>6</sub>][BF<sub>4</sub>]<sub>2</sub>. Mit nacktem Au<sub>6</sub><sup>2+</sup> gibt es hingegen keine Übereinstimmung. Bezüglich der optischen Eigenschaften von Gold-Nanopartikeln wird auf den Abschnitt 4.6 verwiesen.

Nichtlineare optische Eigenschaften dreikerniger Übergangsmetallcluster [Ph<sub>3</sub>PM']MS<sub>4</sub> [M'(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] mit M = Mo, W und M' = Cu–Au wurden von Chen et al. untersucht.<sup>[353]</sup>

#### 4.9. Hyperfeinaufspaltung

Die experimentelle magnetische Hyperfeinaufspaltung des Goldatoms beträgt 6099.320184(13) MHz. Sowohl die Aufspaltung als auch die Isotopenverschiebungen der 6s-6p-Übergänge wurden durch Ahmad theoretisch betrachtet.<sup>[354]</sup> Sehr große Hyperfeinaufspaltungen werden für offensichtliche Goldverbindungen erwartet. Die für Au<sub>3</sub> beobachtete Hyperfeinstruktur wurde mit vollrelativistischen SW-Methoden unter Annahme einer C<sub>2v</sub>-Struktur berechnet.<sup>[355]</sup>

Die elektrischen Feldgradienten (EFG oder *q*) am Goldkern können direkt durch Mößbauer-Spektroskopie bestimmt werden, die über die Elektronendichte nahe am



Kern auch ein Maß für die Oxidationsstufe des Golds liefert (anhand der Isomerenverschiebung). Auswirkungen der Relativistik auf den positiven EFG von  $\text{AuX}_2^-$ -Ionen und den negativen EFG von  $\text{AuX}_4^-$  wurden mit SW-Verfahren untersucht.<sup>[60]</sup> In älteren Arbeiten wurde diskutiert, ob  $q(\text{Au})$  in  $\text{AuX}_2^-$  durch die 6p-Elektronen<sup>[356]</sup> oder die 5d-Defektelektronen<sup>[357]</sup> bestimmt wird. Erstere Rechnungen waren relativistisch, basierten aber nur auf Populationsanalysen. Im zweiten Fall wurde NR-DVM herangezogen. Eine neuere Untersuchung von Schwerdtfeger et al.<sup>[60]</sup> stützt die zweite Hypothese. Für zweiatomiges  $\text{AuCl}$  ist  $q$  klein und positiv.<sup>[358]</sup> Die Kernquadrupolkonstante von Gold im ikosaedrischen  $\text{WAu}_{12}$  beträgt Rechnungen zufolge 549 MHz, was ein typischer Wert für einfach koordiniertes Gold ist.<sup>[267]</sup>

Das planare,  $C_{2v}$ -symmetrische  $\text{Au}_5\text{Zn}^+$  wurde als „ $\sigma$ -Aromat“ beschrieben, wobei die magnetische Abschirmung („nucleus independent chemical shift“, NICS) innerhalb und oberhalb des Moleküls etwa 20 ppm beträgt.<sup>[359]</sup>

Paritätsverletzung führt nach Rechnungen zu einer Verschiebung der C-F-Schwingungsmode in  $\text{PH}_3\text{AuCHFCI}$  um 0.158 Hz.<sup>[360]</sup>

#### 4.10. Medizinische Anwendungen

Übersichten zur experimentellen Biochemie des Golds liegen vor.<sup>[361–364]</sup>

#### 4.11. Bestimmung von Goldspezies

Die Bestimmung der in wässriger Lösung vorliegenden Goldspezies ist von grundlegender Bedeutung für die Geochemie, die Metallgewinnung etc. Die bisher umfangreichste theoretische Studie zu  $\text{Au}^{\text{I}}$  und  $\text{Au}^{\text{III}}$  in Gegenwart von Sulfid und Chlorid stammt von Tossell.<sup>[365]</sup> Die Untersuchungen wurden allerdings nur auf dem PP-HF-Niveau ausgeführt. Es gibt Ansätze zur Berücksichtigung von Lösungsmittelleffekten.

#### 4.12. Elektrochemie und Solvation

Die Potentiale einer Reihe von Elektrodenreaktionen in wässriger Lösung sind bekannt,<sup>[366]</sup> und ihre Simulation ist eine Herausforderung für die Theorie.

Bryce et al.<sup>[367]</sup> haben Lösungsmittelleffekte bei  $\text{Au}^{\text{I}}$ -Thiosulfat,  $[\text{Au}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{3-}$ , mit einem COSMO-Kontinuumsmodell untersucht. Die berechneten Au-S-Abstände betragen rund 236 pm, gegenüber 229 pm nach EXAFS-Daten in Lösung. Die berechnete Energie von  $-560 \text{ kJ mol}^{-1}$  für die  $\text{Au}^{\text{I}}/\text{Au}^0$ -Halbreaktion stimmt mit dem experimentellen Wert von  $-592 \text{ kJ mol}^{-1}$  gut überein. Auch der Komplex  $[\text{Au}(\text{SH})_2]^-$  (aq) wurde in dieser Arbeit behandelt und weist eine etwas höhere Stabilität als das Thiosulfat auf. Frühere, weniger systematische Studien zu Gold-Thiokomplexen in Lösung liegen vor.<sup>[368]</sup>

In einem experimentellen Zusammenhang haben Li und Gewirth<sup>[369]</sup> eine Bi-modifizierte  $\text{Au}(111)$ -Oberfläche mit

einfachen DFT-Modellen untersucht. Dabei zeigt sich, dass  $\text{Bi-OH-}$  und  $\text{Bi-O-Spezies}$  bei der Elektroreduktion von Wasserstoffperoxid eine Rolle spielen. Bezüglich der Elektrochemie von Goldclustern wird auf Abschnitt 4.6 verwiesen.

#### 4.13. Elektronentransport an Goldelektroden

Auf die gequantelte Leitfähigkeit von Goldatomdrähten wurde bereits in Abschnitt 4.6 hingewiesen.

Damle et al.<sup>[370]</sup> haben die Leitfähigkeit einer  $\text{S}(p\text{-C}_6\text{H}_4)\text{S-}$ Gruppe zwischen zwei Goldelektroden untersucht. In einer ähnlichen Studie betrachteten Bauschlicher et al.<sup>[371]</sup> ein 1,4-Disulfanylbenzolmolekül zwischen zwei Goldelektroden. Die berechneten Stromflüsse lagen um eine Größenordnung über dem experimentellen Wert. Durch Platzierung des Moleküls an der Spitze eines fcc-Clusters auf der Goldoberfläche wurden realistischere Werte erhalten.

Der Elektronentransport zwischen Kohlenstoffnanoröhren und Goldkontakten wurde von Mozos et al. behandelt.<sup>[372]</sup>

### 5. Katalyse

#### 5.1. Homogene Katalyse

Eine hoch wirksame Klasse homogener  $\text{Au}^{\text{I}}$ -Katalysatoren für die Addition von Alkoholen an Alkine unter milden Bedingungen wurde durch Teles et al. vorgestellt.<sup>[373]</sup> Es handelt sich um Verbindungen des Typs  $[\text{LAu}]^+$ , wobei L ein Phosphan-, Phosphit- oder Arsan-Ligand ist. Der katalytische Zyklus wurde durch PP-Rechnungen auf dem DFT/MP2-Niveau untersucht. Hashmi hat eine Übersicht zur Homogenkatalyse mit Gold in der Alkinchemie gegeben.<sup>[374]</sup> Im Unterschied zu den  $\text{Au}^{\text{I}}$ -Katalysatoren nach Teles et al. wurden hier vor allem  $\text{Au}^{\text{III}}$ -Komplexe wie  $\text{Na}[\text{AuCl}_4]$  und  $\text{AuCl}_3$  betrachtet.

#### 5.2. Cluster-Katalyse

Die katalytische Aktivität trägerfixierter Goldcluster wurde erstmals 1987 durch Haruta et al. beschrieben.<sup>[375]</sup> Studien von Goodman und Mitarbeitern<sup>[376]</sup> zufolge wird CO auf  $\text{Au/TiO}_2$  oder  $\text{Au/Fe}_2\text{O}_3$  selbst bei Temperaturen von nur 40 K noch oxidiert. Dabei kommt der Partikelgröße eine wichtige Rolle zu; die aktivsten Partikel haben Durchmesser von 2–4 nm. Aktuelle Übersichten zur Cluster-Katalyse finden sich in Lit. [9,377–381]. Die Wechselwirkung von  $\text{O}_2$  mit kationischen<sup>[245]</sup> und anionischen Goldclustern<sup>[247,382]</sup> in der Gasphase wurde kürzlich untersucht. Weiterhin wurde die Rolle von durch Wasserspuren gebildetem adsorbiertem  $\text{OH}^-$  auf die  $\text{O}_2$ -Adsorption behandelt.<sup>[383]</sup>

Die Cluster-Katalyse wurde in einer Reihe theoretischer Arbeiten untersucht. In einer Studie zur Gasphasenreaktion von Goldclustern  $\text{Au}_n^q$  ( $n \leq 8$ ;  $q = -1, 0$ ) mit  $\text{O}_2$  wurden festgestellt, dass für  $n \leq 3$  molekulares  $\text{O}_2$  adsorbiert wird,

während für  $n \geq 4$  dissoziative Adsorption erfolgt.<sup>[384]</sup> Die Dissoziation hat eine Energiebarriere von 1 eV oder mehr und geht mit beträchtlichen strukturellen Veränderungen des Clusters einher. Generell gehen die anionischen Cluster und Cluster mit geradzahligem  $n$  eine stärkere Wechselwirkung mit  $O_2$  ein. Mills et al.<sup>[385]</sup> kamen zur gegenteiligen Schlussfolgerung, doch scheint diese Studie einer Revision zu bedürfen.<sup>[386]</sup> Der Bindungsmechanismus beruht auf einem Ladungstransfer zum  $O_2$ -Molekül, was mit einer Schwächung der O-O-Bindung zu einem Superoxid-ähnlichen Zustand einhergeht. Es sei darauf hingewiesen, dass alle untersuchten Cluster planar waren. Andere Arbeiten stimmen mit dieser Betrachtung überein.<sup>[386–389]</sup> Wells et al.<sup>[387]</sup> untersuchten Cluster bis  $n = 11$  und fanden die höchste Adsorptionsenergie für  $n = 10$  bei  $q = -1$ . Aus methodischer Sicht interessant ist, dass nach Varganov et al.<sup>[390]</sup> DFT die Bindung von  $O_2$  an  $Au_n^q$ -Cluster ( $n = 2, 3$ ;  $q = -1, 0$ ) überschätzt. Mit CCSD(T) werden geringere Bindungsenergien erhalten.

Im Unterschied zu den Reaktionen dieser kleinen Cluster in der Gasphase sind auf Silicium abgeschiedene  $Au_{55}$ -Cluster unreaktiv gegen Sauerstoff und sogar gegen O-Plasma. Diese Oxidationsresistenz wurde der geschlossenschaligen Elektronenstruktur dieses Clusters zugeschrieben,<sup>[256]</sup> ohne dass die Zahl der Elektronen präzise angegeben wurde.

Der auf kleinen trägerfixierten Au-Clustern adsorbierte Sauerstoff kann mit CO umgesetzt werden.<sup>[391–394]</sup> Der Träger, z. B. MgO oder  $TiO_2$ , hat wahrscheinlich die Funktion, die Goldcluster mit Elektronen zu versorgen.<sup>[391]</sup> Dies wäre auch eine Erklärung für den Befund, dass  $Au_n$  auf  $TiO_2$  und  $[Au_n]^+$ -Ionen in der Gasphase ähnliche Reaktivitäten haben.<sup>[382]</sup> Die Goldcluster benetzen den  $TiO_2$ -Träger, sodass abgeflachte Strukturen und große HOMO-LUMO-Abstände resultieren. Für Goldcluster auf MgO(100) fanden Molina und Nørskov,<sup>[395]</sup> dass CO nahe der Grenzfläche adsorbiert und nachfolgend mit adsorbiertem  $O_2$  reagiert.

Die Oxidation von CO zu  $CO_2$  auf einem planaren  $Au_{10}$ -Modell wurde durch Lopez und Nørskov untersucht.<sup>[394]</sup> Dieser Cluster aktiviert  $O_2$  über eine superoxidische Zwischenstufe,  $O_2^-$ , zu adsorbierten O-Atomen. Die nachfolgende Barriere zur Oxidation von CO ist niedriger als bei einer Pt(111)-Oberfläche. Da die d-Niveaus des Clusters höher liegen als die Oberflächenniveaus, wurde vorgeschlagen, dass diese die Cluster-Adsorbat-Wechselwirkung stabilisieren. Ferner finden sich an den Ecken der Cluster Bindungsstellen, an denen ein O-Atom gleichzeitig an drei niedrig koordinierte Au-Atome binden kann, wobei die besonders hoch liegenden d-Zustände dieser Au-Atome zu einer außergewöhnlich starken Wechselwirkung mit den Adsorbaten führen; eine vergleichbare Situation tritt in gemischten  $[Ag_mAu_n]$ -Clustern auf.<sup>[396]</sup>

Als mögliche Ursachen der katalytischen Aktivität trägerfixierter Goldcluster führen Lopez und Nørskov<sup>[394]</sup> folgende Phänomene an: 1) Größenquantisierungseffekte aufgrund der endlichen Dicke der Au-Inseln,<sup>[376]</sup> 2) Aufladung der Cluster durch Wechselwirkung mit Defekten im Trägermaterial und 3) die Existenz koordinativ ungesättigter Bindungsstellen und das Auftreten von Grenzflächenspannung. In Bezug auf Punkt (1) ist zu vermerken, dass Mavrikakis et al.<sup>[397]</sup> keinerlei Abhängigkeit der Adsorption von  $O_2$  und

CO von der Zahl der Schichten in einem Scheibenmodell fanden.

Die CO-Oxidation an Au-Clustern auf MgO(100) wurde von Häkkinen et al. theoretisch untersucht.<sup>[398]</sup> Experimentell erweist sich  $Au_8$  als der kleinste katalytisch aktive Cluster. Die Bindungsenergien von  $Au_3$ Sr-,  $Au_4$ - und  $Au_8$ -Clustern an einer Sauerstofffehlstelle auf der Oberfläche (einem F-Zentrum) liegen zwischen 2.65 und 4.06 eV, wobei die Cluster eine geringe negative Ladung aufnehmen. Aus den theoretischen Analysen wurden drei qualitative Aussagen zur Oxidation von CO abgeleitet: 1) Die dynamische Flexibilität der Clusterstrukturen führt zu niedrigen Aktivierungsbarrieren und ermöglicht somit die Reaktion. 2) Das d-Band des kleineren  $Au_4$ -Clusters ist schmaler als das des  $Au_8$ -Clusters und kann nicht mit den Bindungsniveaus eines  $O_2$ -Moleküls überlappen. Dass  $O_2$  erst durch genügend große Cluster aktiviert wird, ist demnach auf Größenquantisierungseffekte zurückzuführen. 3) Da  $Au_4$  inaktiv,  $Au_3$ Sr aber katalytisch wirksam ist, haben Fremdatome einen entscheidenden Einfluss auf die Reaktivität.

Die Wechselwirkung von CO mit kleinen Goldclustern ( $Au_n$ ;  $n = 1–3$ ) auf einem Scheibenmodell für  $TiO_2$  wurde durch Vittadini und Selloni im Detail betrachtet.<sup>[399]</sup> Anders als Sauerstoff koordiniert das nucleophilere CO-Molekül bevorzugt an kationische Goldcluster.

Die Adsorption von  $NO_2$  an Metall-Zeolith-Modelle ( $M = Cu–Au$ ) wurde durch Sierraalta et al. untersucht.<sup>[400]</sup> Auch hier wurde festgestellt, dass die Anregung von  $d^{10}$  zu  $d^9s^1$  die Wechselwirkung zwischen dem Metall und  $NO_2$  begünstigt. Die Dissoziation von  $SO_2$  an  $Au/TiO_2(110)$  wurde durch Rodriguez et al. analysiert.<sup>[308]</sup> Die Goldcluster erhöhen die Reaktivität des  $TiO_2$  dadurch, dass sie die Wanderung von Sauerstofffehlstellen, mit denen das relativ elektronegative Gold gut wechselwirkt, an die Oberfläche erleichtern.<sup>[398]</sup> Eine Untersuchung periodischer Goldstrukturen auf  $TiO_2(110)$  durch Lopez und Nørskov<sup>[401]</sup> zeigt auf, dass ohne Fehlstellen die Wechselwirkung von Au mit dem Träger nur schwach ist.

### 5.3. Oberflächenadsorption und Heterogenkatalyse

Hammer und Nørskov<sup>[6, 402]</sup> haben als Modellsystem die Wechselwirkung von  $H_2$  mit Metalloberflächen untersucht. Unter den betrachteten Metallen ( $M = Ni, Cu, Pt, Au$ ) weist Gold die höchste Dissoziationsbarriere und den am wenigsten stabilen chemisorbierten Zustand auf. Im Orbitalbild lässt sich diese geringe Stabilität auf die antibindende  $1s_H-d_M$ -Kombination zurückführen, die bei den Münzmetallen besetzt und beim Gold besonders repulsiv ist.

In der Festkörperchemie hängt die Stabilität der Phasen von den freien Energien ab, sodass theoretische Befunde zu Modellsystemen nicht einfach auf Festkörper übertragbar sind.<sup>[403]</sup>

Selbstorganisierende Monolagen von Alkanthiolaten ( $RS^-$ ) auf Goldoberflächen sind sehr umfangreich untersucht worden. Tabelle 11 gibt eine Übersicht über bisherige theoretische Arbeiten. Nach EHT-Studien von Tachibana et al.<sup>[404]</sup> ist eine dreifache Koordination begünstigt, gefolgt von ver-

brückenden und einfach koordinierten Strukturen. Die Adsorption von Thiolen auf einer Au(111)-Oberfläche wurde durch Yourdshahyan und Rappe untersucht.<sup>[405]</sup> CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>SH nimmt einen physisorbierten Zustand bei einer Adsorptionsenergie von 0.32 eV und 335 pm Abstand von der Oberfläche ein, während CH<sub>3</sub>S bei Adsorptionsenergien von rund 1.7 eV und Au-S-Abständen um 250 pm chemisorbiert wird. Eine verbrückende Koordination zwischen zwei Goldatomen ist gegenüber fcc-Positionen mit drei Goldatomen bevorzugt.

Larsson et al. fanden,<sup>[406]</sup> dass Methanthiol und Benzolthiol auf einem oktaedrischen Au<sub>13</sub>-Nanopartikel an drei Goldatome gleichzeitig koordinieren. Die Au-Au-Abstände der an der Koordination beteiligten Atome vergrößern sich dabei um bis zu 25 %. Über ähnlich starke Deformationen von Goldnanopartikeln haben Garzón et al. berichtet.<sup>[407,408]</sup>

Die thiolinduzierte Rekonstruktion von Au(111) wurde von Molina und Hammer untersucht.<sup>[409]</sup> Für die Bildung von Goldfehlstellen müssen demnach 0.6 eV aufgewendet werden. Diese Fehlstellen wiederum führen zu einer um 0.8 eV höheren Adsorptionsenergie für Thiole. Mit diesem Ergebnis wurde die Bildung defekthaltiger Oberflächen erklärt. Andreoni, Curioni und Grönbeck<sup>[410,411]</sup> haben die Adsorption von Thiolaten und Disulfiden auf einem Au(111)-Schichtenmodell mit der am Au<sub>38</sub>-Cluster verglichen und fanden substanzielle Unterschiede. Die Disulfide zerfallen auf der Goldoberfläche in Thiolate.

Nach Li und Gewirth<sup>[412]</sup> hängt die Koordination von SCN<sup>-</sup> auf Goldelektroden von der angelegten Spannung ab. Niedrige Potentiale begünstigen die Stickstoff-Orbitale, hohe die Schwefel-Orbitale. Für die Goldoberfläche wurde ein Schichtenmodell mit periodischen Randbedingungen angewendet. Michaelides et al. schlugen vor,<sup>[413]</sup> dass Wasser an dichtest gepackte Übergangsmetalloberflächen, z.B. von nichtrekonstruiertem Gold, über sein b<sub>1</sub>-MO in planarer oder seitlicher Orientierung koordiniert. Die Adsorption von Methanol auf Au<sub>n</sub>-Clustern wurde durch Rousseau et al. untersucht.<sup>[414]</sup> In diesen Studien wurde die Au-O-Streck-

schwingung als Maß für die Stärke der Wechselwirkung herangezogen. Mithilfe des PW91-Dichtefunktionalen ermittelten Bilić et al.<sup>[415]</sup> für die Adsorption von Ammoniak auf Au(111) eine bevorzugt senkrechte Anordnung des NH<sub>3</sub>-Moleküls mit einer Adsorptionsenergie von 34 kJ mol<sup>-1</sup>. Für NO<sub>2</sub> auf Au(111)-Goldoberflächen wurden sowohl O- als auch N-gebundene Isomere gefunden.<sup>[75]</sup> Fichthorn und Miron<sup>[416]</sup> haben die Adsorption von Alkanen als Funktion der Kettenlänge durch Moleküldynamikmethoden untersucht. Cyanid-Ionen auf Goldoberflächen wurden durch Liao et al. behandelt.<sup>[417]</sup> Die Abhängigkeit der Verschiebung der C-N-Streckschwingung vom elektrischen Feld wurde berechnet. Nach Legault und Bacelo<sup>[418]</sup> nimmt Hydrogensulfat auf Goldoberflächen eine „dreibeinige“ Orientierung ein, wobei die Bindung überwiegend elektrostatisch ist. SO<sub>2</sub> auf Goldoberflächen wurde von Rodriguez et al. untersucht,<sup>[419]</sup> wobei die Eckatome freier Cluster stärker binden als die Oberflächenatome von Au(100).

Auf Au(111) adsorbiertes Fulleren C<sub>60</sub> wurde durch Rastertunnelspektroskopie untersucht. Die Adsorptionsenergie wurde zu 167–251 kJ mol<sup>-1</sup> (40–60 kcal mol<sup>-1</sup>) bestimmt. Es erfolgt Elektronentransfer vom Metall zum LUMO des Fulleren. In einer theoretischen Analyse<sup>[420]</sup> wurde die Abhängigkeit des Tunnelstroms vom Abstand zwischen Mikroskopspitze und Fulleren sowie von der angelegten Spannung untersucht.

Arbeiten unter Verwendung von Clustermodellen wurden bereits diskutiert. Mavrikakis et al.<sup>[397]</sup> haben die Adsorption von O und CO auf flachen und stufigen Au(111)-Oberflächen sowie einem periodischen Au<sub>18</sub>-Modell betrachtet. In den Schichtenmodellen erweisen sich zwei Atomlagen als ausreichend. Die Spaltung von CO auf der Oberfläche wurde nicht behandelt. Die Adsorption von CO auf Au(111) wurde auch bei Hammer et al. diskutiert.<sup>[7]</sup>

Die theoretische Behandlung heterogener Katalyseprozesse auf der Oberfläche von Metallen oder Legierungen (siehe die Übersicht von Greeley et al.<sup>[421]</sup>) hat heute eine Güte erreicht, die eine Anwendung auf praktische Fragestel-

**Tabelle 11:** Studien zu Alkalimetallthiolaten auf Au(111)-Oberflächen.

Autoren	Jahr	Methode	Bemerkungen
Sellers et al. <sup>[603,604]</sup>	1993	PP + MP2	SCH <sub>3</sub> , SH auf starren Au <sub>n</sub> -Modellen
Beardmore et al. <sup>[602]</sup>	1998	DFT	keine bevorzugten Bindungsstellen
Häkkinen et al. <sup>[30]</sup>	1999	DFT	[Au <sub>38</sub> (SCH <sub>3</sub> ) <sub>24</sub> ], Kapazität von 0.084 aF stimmt mit elektrochemischen Befunden überein
Garzón et al. <sup>[407]</sup>	2000	DFT	starke Verzerrung durch Thiolate bei Au <sub>38</sub> (SCH <sub>3</sub> ) <sub>24</sub>
Grönbeck et al. <sup>[410,411]</sup>	2000	DFT	Au(111)-Schicht + SCH <sub>3</sub>
Johansson et al. <sup>[675]</sup>	2000	PP + HF	PhS auf Au <sub>10</sub>
Akinaga et al. <sup>[676]</sup>	2001	PP-DFT	Au <sub>18</sub> -SCH <sub>3</sub> -Modell für Au(111), R/NR, relativistische Abnahme von D <sub>e</sub> für Cl, O, S, OH, SH und SCH <sub>3</sub> , nicht aber H
Garzón et al. <sup>[408]</sup>	2001	DFT	DNA-Gold-Hybrid
Krüger et al. <sup>[32]</sup>	2001	PP + DFT, QCISD(T)	Au <sub>n</sub> -SR (n ≤ 5), R = Ethyl und Propyl sind stärker gebunden als Methyl, Au-S-C 103.5–108.7° gut definiert
Molina und Hammer <sup>[409]</sup>	2002	PP-DFT-PW	Leerstellen berücksichtigt
Tachibana et al. <sup>[404]</sup>	2002	EHT	3 > 2 > 1 <sup>[a]</sup>
Larsson et al. <sup>[406]</sup>	2002	DFT	3 > 2 <sup>[a]</sup> , starke Deformation von Au <sub>13</sub> durch Thiolate
Yourdshahyan et al. <sup>[405]</sup>	2002	DFT-PW	zwischen 3 und 2 <sup>[a]</sup>
Majumder et al. <sup>[677]</sup>	2003	DFT-PW	Thiophenthiole auf Au(111)-Modell, Au <sub>n</sub> (n = 3, 24), Schichten

[a] Stabilitätsreihung der angegebenen Koordinationszahlen des Schwefels; stärkste Bindung zuerst.

lungen ermöglicht. Ein Beispiel ist die Entwicklung eines Katalysators für den Steam-Reforming-Prozess,<sup>[422]</sup> der auf Nickel-Gold-Legierungen mit großer Oberfläche beruht und das Problem der Rußbildung vermindert. Das Gold wird dabei nur an der Oberfläche benötigt.

## 6. Zusammenfassung und Ausblick

In der theoretischen Chemie des Golds sind zwei Aspekte gut verstanden und zwei weniger gut: Kovalente Bindungen kleiner Moleküle und elektronische Strukturen metallischer Festkörper mittlerer Komplexität können mit guter Zuverlässigkeit berechnet werden, wobei auch die Rolle der relativistischen Effekte verstanden ist. Ebenso ist die aurophile Wechselwirkung zwischen den  $d^{10}$ -Schalen benachbarter Goldatome als dispersiver Effekt mit einem gewissem Anteil an Ladungstransfer erkannt. Somit besteht eine solide Grundlage für weitere Analysen und auch Vorhersagen. Auf diesem Verständnis bauen die Näherungsverfahren der Moleküldynamik und der Kraftfeldansätze auf, die die Behandlung von Nanoobjekten oder Oberflächenprozessen erlauben. In einfacheren Fällen kann auch das Car-Parrinello-Verfahren eingesetzt werden.

Wesentlich komplizierter und nur begrenzt verstanden sind die Plasmon-Oszillationen in Goldclustern, die unter anderem deren intensive Farben verursachen, wobei das Wechselspiel mit den Molekülorbitalen und Bandstrukturen besonders schwierig zu beschreiben ist. Der zweite bislang unzureichend erklärte Punkt betrifft die hohe Fluktualität in Goldclustern, Goldoberflächen und interstitiellen Atomen im Festkörper. Die Zukunft wird zeigen, ob in diesen Bereichen noch Überraschungen warten.

Erstaunliche Fortschritte wurden bei der Beschreibung katalytischer Systeme aus reinem Gold oder aus goldhaltigen Legierungen gemacht.

## Addendum

Seit der Einreichung dieses Aufsatzes sind ca. 80 Veröffentlichungen zum Thema erschienen. Diese sowie einige zuvor übersehene Publikationen werden im Folgenden kurz angesprochen.

In Übersichten über organische Derivate von Ag und Au beschrieben Hoz und Basch<sup>[711]</sup> allgemeine und theoretische Aspekte dieser Verbindungen. Liebman et al.<sup>[712]</sup> befassten sich mit ihrer Thermochemie. Für die Beschreibung von Au-Clustern wurden ein reduzierter Valenzbasissatz mit einem SKBJ<sup>[437]</sup>-Pseudopotential<sup>[713]</sup> und ein weiterer Satz semiempirischer Atompotentiale entwickelt.<sup>[714]</sup>

Zu Abschnitt 3.2: Die Bevorzugung der Koordinationszahlen 2–4 bei  $d^{10}$ -Münzmetallionen wurde anhand einer Datenbankanalyse und DFT-Rechnungen diskutiert.<sup>[715]</sup> Die Energieverteilung von Acetylen- und Ethylen-Goldkomplexen wurde analysiert.<sup>[716]</sup> Die Strukturen und Schwingungsspektren gemischter Cyanid-Halogenid-Komplexe von  $Au^{III}$  wurden mit DFT-Methoden berechnet.<sup>[717]</sup> Relativistische Effekte wurden durch einen Vergleich von  $\eta^2$ -Ethylen- und

$P_4$ -Komplexen von  $Au^+$  explizit analysiert.<sup>[718]</sup> Die Au-P-Bindungen sind aufgrund relativistischer Effekte kürzer als die Ag-P-Bindungen.

Zu Abschnitt 3.3: Das Auftreten aurophiler Wechselwirkungen wurde auch in  $Au^I$ - $Au^{III}$ - und  $Au^{III}$ - $Au^{III}$ -Paaren nachgewiesen.<sup>[719,720]</sup> O'Grady und Kaltsoyannis<sup>[721]</sup> diskutierten die Frage, ob das theoretisch erhaltene Ergebnis, dass Au stärker metallophil ist als Ag, auf die verwendete MP2-Näherung zurückzuführen sei. Die Autoren berichten, dass bei höheren Theorieniveaus (bis zu CCSD(T)) ein umgekehrter Trend beobachtet wird. Wang und Schwarz<sup>[722]</sup> fanden rein empirisch, dass lokale Dichtefunktionale (LDFs) eine anziehende Wechselwirkung beschreiben, die die aurophile Wechselwirkung passabel reproduziert.

Zu Abschnitt 4.2: Die Analogie zwischen den Verbindungen  $MH_n$  und  $MAu_n$  (ohne Phosphan- oder andere Liganden am Goldatom) war Gegenstand mehrerer Publikationen. Kiran et al.<sup>[723]</sup> berichteten über experimentelle und theoretische Untersuchungen von  $[SiAu_n]$  und  $[SiAu_n]^-$  ( $n = 2-4$ ) in der Gasphase sowie über deren Analogie zu den entsprechenden  $SiH_n$ -Spezies. Wir fanden analoge Strukturen zwischen Au-Verbindungen mit Elementen der Gruppe 5 ( $MAu_5$ ) und der Gruppe 6 ( $MAu_6$ ) sowie den Hydriden  $MH_n$ .<sup>[724]</sup>

Ghanty et al.<sup>[725]</sup> berichteten, dass die dimeren Verbindungen  $[MAu_4]_2$  ( $M = \text{Element der Gruppe 4}$ ) starke Bindungen enthalten und keine Van-der-Waals-Bindungen. Möglicherweise bestehen Parallelen zu den Bindungsverhältnissen in festem  $TiAu_4$ .

Zu Abschnitt 4.4: Die Spezies  $KrAuF$  wurde im Mikrowellenspektrum nachgewiesen. Anhand von MP2-Rechnungen und der gemessenen Kr-Quadrupolkopplung wurde die Kr-Au-Bindung als schwach kovalent eingestuft.<sup>[726]</sup>

Zu Abschnitt 4.5: Neben weiteren Spezies wurde das gebogene  $AuH_2$  spektroskopisch nachgewiesen. Sein Grundzustand,  $X^2B_2$ , wurde mit dem  $^2D$ -Zustand des Au-Atoms korreliert.<sup>[727]</sup> Das  $AuH_2$ -Molekül hat eine höhere Energie als  $Au(^2S) + H_2$ .

Die dreiatomigen Dihalogenide  $AuX_2^q$  ( $X = Cl, Br; q = -1, 0, +1$ ) wurden massenspektrometrisch nachgewiesen und durch Schröder et al. theoretisch charakterisiert.<sup>[728]</sup> Interessant ist, dass Gold drei formale Oxidationsstufen einnimmt. Neutrale und kationische  $[Au(CO)_n]$ -Komplexe ( $n = 1, 2$ ) wurden an Feldemitterspitzen bei hohen elektrostatischen Feldern erzeugt. Das System, einschließlich des Feldes, wurde auf dem DFT-Niveau modelliert.<sup>[729]</sup> Die Thiocarbonyle  $AuCS$ ,  $Au(CS)_2$  und  $Au_2CS$  wurden in festem Argon nachgewiesen und durch DFT charakterisiert.<sup>[730]</sup>

Zu Abschnitt 4.6: Neutrales und geladenes  $Au_4$  wurde mit quantenmechanischen Methoden berechnet.<sup>[731]</sup> Bezüglich der Strukturen mittelgroßer  $Au_n$ -Cluster wurde über zwei interessante Befunde berichtet: Johansson et al.<sup>[732]</sup> sagen voraus, dass das neutrale  $Au_{32}$  am Temperaturnullpunkt eine hohle Kugel mit Ikosaedersymmetrie bildet. Häkkinen et al.<sup>[733]</sup> wiesen experimentell und theoretisch nach, dass  $Au_{55}^-$  in der Gasphase eine ungeordnete Struktur mit niedriger Symmetrie einnimmt, während die Cu- und Ag-Analoga ikosaedrisch sind. Anhand der Ergebnisse wurde diese Struktur relativistischen Effekten zugeschrieben.

In Moleküldynamikstudien an sehr großen Clustern ( $n \leq 3943$ )<sup>[734]</sup> wurde ermittelt, dass die Schmelztemperatur  $T_m$  mit kleiner werdendem Cluster sinkt, wie es schon von Pawlow 1908 vorausgesagt wurde.<sup>[792]</sup> Die Trends wurden experimentell bestätigt. Bei Clustern zwischen 3 und 14 nm Größe wurde unmittelbar unterhalb des Schmelzpunktes ein Strukturübergang von ikosaedrisch nach dekaedrisch beobachtet.<sup>[735]</sup> Reaktive Kollisionen zwischen zwei Goldclustern ( $n \leq 14$ ) wurden modelliert.<sup>[736]</sup> Garzón et al.<sup>[737]</sup> untersuchten die Strukturen von reinen und mit Methanthiol passivierten Goldclustern ( $n = 12\text{--}212$ ). Bei diese Studien fanden die Autoren auch einige chirale Strukturen. Die MD-Studien zu passivierten Goldnanoclustern wurden durch Landman und Luedtke in einer Übersicht zusammengefasst.<sup>[738]</sup>

Die Heterodimetallcluster  $[\text{Ag}_m\text{Au}_n]^+$  ( $m+n < 6$ ) wurden in Molekularstrahlexperimenten in He-Gas und durch DFT-Rechnungen untersucht.<sup>[739]</sup> Die positive Ladung ist überwiegend am Silberatom lokalisiert. Eine Wirt-Gast-Verbindung aus dem in Abschnitt 4.6 erwähnten  $\text{WAu}_{12}$  und ikosaedrischem  $\text{Si}_{60}$ -Fulleren wurde durch Sun et al. betrachtet.<sup>[740]</sup> Den Rechnungen zufolge orientieren sich die Goldatome zu den Si-Atomen und weg vom W-Atom. Eine experimentelle Studie zum  $[\text{Au}_n\text{X}]^+$ -System ergab für  $\text{X} = \text{Sc}$  und  $\text{Ti}$  Stabilitätsmaxima bei 8 oder 18 Valenzelektronen. Für  $\text{X} = \text{V--Ni}$  ist die Situation komplexer.<sup>[741]</sup> DFT-Rechnungen des verwandten  $[\text{Au}_5\text{X}_m]^+$ -Systems ergaben planare Strukturen mit  $\text{C}_{2v}$ -Symmetrie.<sup>[742]</sup>

Da Silva et al.<sup>[743,744]</sup> gelang es, Au-Au-Abstände zwischen 300 und 310 pm in Goldnanodrähten mit DFT-Methoden zu reproduzieren. Entsprechend dieser Abstände enthalten die Ketten drei zweifach koordinierte Au-Atome. Das alternative Erklärungsmodell, wonach solche Ketten nicht sichtbare Kohlenstoffatome enthalten, hält sich aber nach wie vor.<sup>[745]</sup> Einatomige AuMg- und AuZn-Drähte wurden durch Geng und Kim untersucht.<sup>[746]</sup> Über eine MD-Studie der lokalen Cluster- und Defektbildung in Golddrähten berichten Hui et al.<sup>[747]</sup>

Zu Abschnitt 4.7: Die Gitterdynamik und das Hochdruckverhalten<sup>[748]</sup> sowie die Struktur faktoren<sup>[749]</sup> von festem Gold wurden theoretisch untersucht. Druckeffekte auf flüssiges Gold wurden auf dem MD-Niveau simuliert.<sup>[750]</sup> Die elektronische Struktur von festem  $\text{AuTe}_2$  (Calaverit) wurde in Bandstrukturrechnungen ermittelt.<sup>[751]</sup> Festes  $\text{AuPS}_4$  hat eine Kettenstruktur mit nahezu planaren  $\text{AuS}_4$ -Gruppen.<sup>[752]</sup>

Die unterschiedlichen Möglichkeiten für die Rekonstruktion von Au(110)-Oberflächen wurden durch Lozovoi untersucht.<sup>[753]</sup> Wabenförmige Anordnungen von Au auf einer Si(111)-Oberfläche wurden in Modellstudien durch Erwin ermittelt.<sup>[754]</sup>

Zu Abschnitt 4.8: Plasmonenanregungen bei passivierten Nanopartikeln wurden durch TD-DFT-Rechnungen mithilfe eines Tropfenmodells berechnet.<sup>[755]</sup> Die Jahn-Teller-Verzerrung bei dreifach koordinierten  $\text{Au}^{\text{I}}$ -Phosphan-Komplexen im angeregten Zustand wurde untersucht.<sup>[756]</sup> Über CIS-Rechnungen des optischen Spektrums von  $[\text{Au}_2(\text{dpm})(\text{HSCH}_2\text{SH})]^{2+}$  berichteten Pan und Zhang.<sup>[757]</sup> Ein zweikerniger Goldkomplex mit einer Polyacetylid-Kette zwischen zwei  $\text{Au}^{\text{I}}$ -Atomen wurde sowohl durch DFT- als auch durch CAS-SCF-Methoden berechnet.<sup>[758]</sup> Spin-Bahn-

Kopplungen ermöglichen einen Triplett-Singulett-Übergang. Der tetraedrische  $\text{Au}_{20}$ -Cluster zeigt auf dem TD-DFT-Niveau eine große erste Hyperpolarisierbarkeit.<sup>[759]</sup>

Zu Abschnitt 4.9: Mößbauer-spektroskopische Untersuchungen von Goldkomplexen diskutiert Parish in einer Übersicht.<sup>[760]</sup> NMR- und ESR-Studien werden bei Shaw behandelt.<sup>[761]</sup>

Zu Abschnitt 4.12: Die Solvatisierung von  $\text{Au}^+$  in Wasser wurde durch Armunanto et al. modelliert.<sup>[762]</sup> Den Untersuchungen zufolge ist die erste Hydratationsschale sehr labil.

Zu Abschnitt 4.13: Vor dem Hintergrund möglicher Anwendungen in elektronischen Nanofunktionseinheiten wird der Elektronentransport durch an Gold gebundene Moleküle, hauptsächlich Thiolate, weiterhin intensiv untersucht. Basch und Ratner<sup>[763–766]</sup> bestimmten die Hauptbeiträge zur Zustandsdichte und untersuchten die Feldabhängigkeit des Elektronentransports. Benzoldithiolat wurde in ähnlichen Studien als bistabiler elektrischer Konformationsschalter charakterisiert.<sup>[767–769]</sup> Auch der Elektronentransport durch einatomige Goldnanodrähte wurde untersucht,<sup>[770,771]</sup> wobei zur Charakterisierung vor allem die Strom-Spannungskurven herangezogen wurden.<sup>[768]</sup> Mehrere Arbeitsgruppen untersuchten die Wechselwirkung zwischen Thiolatgruppen und unterschiedlichen Modellen von Goldelektroden.<sup>[772–776]</sup> Thiolate mit unterschiedlichen Kohlenstoffwasserstoffketten auf einem Au(111)-Scheibenmodell wurden verglichen.<sup>[777]</sup>

Zu Abschnitt 5.1: Berichtet wurde über die homogen katalysierte *exo*- und *endo*-Cyclisierung von Eninen in Gegenwart von  $\text{Au}^{\text{I}}$ -Spezies.<sup>[778]</sup>

Zu Abschnitt 5.2: In Studien zur katalytischen Umsetzung an Gasphasenclustern und zur Adsorption an kleine Cluster wurde eine Reihe von Reaktanten und Adsorbaten eingesetzt, darunter molekularer Wasserstoff,<sup>[779]</sup> Sauerstoff,<sup>[780–783]</sup>  $\text{CO}$ ,<sup>[781,783]</sup>  $\text{H}_2\text{S}$ ,<sup>[784]</sup> Methanol<sup>[785]</sup> und Ethanol.<sup>[786]</sup> Die Spaltung der S-H-Bindung in Thiolaten auf Goldclustern wurde analysiert.<sup>[775]</sup>

Zu Abschnitt 5.3: Der Mechanismus der CO-Oxidation auf TiO-fixierten Au-Clustern wurde durch Liu et al. untersucht.<sup>[787]</sup> Die Autoren geben an, dass die Oxidation an der Grenzfläche stattfindet; auch die Adsorption von molekularem Sauerstoff an der Grenzfläche ist relevant. Daté et al.<sup>[788]</sup> fanden, dass die Luftfeuchtigkeit eine entscheidende Rolle beim katalytischen Prozess spielt. Guzman und Gates<sup>[789]</sup> identifizierten in den katalytisch wirkenden Clustern sowohl  $\text{Au}^0$ - als auch  $\text{Au}^{\text{I}}$ -Spezies. Die  $\text{Au}^{\text{I}}$ -Spezies bilden die katalytisch aktiven Stellen. Monolagen oder Teilmonolagen von S, Se und SH auf einer Au(111)-Oberfläche wurden durch Mankefors et al. untersucht.<sup>[790]</sup> Unter den Beiträgen der „Gold 2003“-Konferenz<sup>[793]</sup> finden sich einige Artikel zu Katalysatoren auf Goldbasis.

Es bleibt festzuhalten, dass die Arbeiten zur Katalyse durch trägerfixierte und durch nichtfixierte Cluster in der Gasphase nach wie vor am Anfang stehen.

## Abkürzungen

$\alpha$	elektrischer Polarisierbarkeitstensor
AMFI	mittleres atomares Feld

BSSE	Basissatz-Superpositionsfehler
$\beta$	Hyperpolarisierbarkeit
CASSCF	Complete Active Space SCF-Methode
CC	Coupled-Cluster-Näherung
CCSD	Coupled-Cluster-Näherung mit ein- und zweifachen Anregungen
CCSD(T)	CCSD mit störungstheoretischer Betrachtung von Dreifachanregungen
CI	Konfigurationswechselwirkung (= Superposition von Konfigurationen)
CIS	Konfigurationswechselwirkung mit einfacher Anregung
CNDO	Complete Neglect of Differential Overlap
COSMO	Conductor-Like Screening Model; ein von einem dielektrischen Kontinuum ausgehendes Solvatationsmodell
CP	Car-Parrinello; simultane Lösung der Differentialgleichungen für Elektronen und Kerne auf einer Basis ebener Wellen (Verwendung von PPs)
DF	Dirac-Fock (= relativistisches Hartree-Fock = Dirac-Hartree-Fock)
DFT	Dichtefunktionaltheorie
DK	Douglas-Kroll-Näherung
Dmol	ein All-Elektronen-DFT-Programm
DPT	direkte Störungstheorie
DVM	Methode der diskreten Variation
EA	Elektronenaffinität
ECP	effektives Rumpfpotential (= PP)
EHT	erweiterte Hückel-Theorie
EXAFS	Feinstruktur der Röntgenadsorption
GGA	generalisierte Gradientennäherung (in DFT)
GVB	generalisierte Valence-Bond-Theorie
HF	Hartree-Fock
IP	Ionisierungspotential (= Ionisierungsenergie)
KKR	Bandstrukturmodell nach Korringa, Kohn und Rostoker
LDA	Lokale-Dichte-Näherung (in DFT)
LMP2	MP2 mit lokalisierten Orbitalen
$\mu$	elektrisches Dipolmoment
MBPT	Mehrteilchen-PT
MP $n$	Møller-Plesset-Verfahren $n$ ter Ordnung
MR	Multireferenz
NDO	Vernachlässigung differentieller Überlappung
NICS	kernunabhängige chemische Verschiebung
OCE	Einzentren-Expansion (von peripheren H-Atomen)
PP	Pseudopotential (= ECP)
PT	Störungstheorie
PW	Basis aus ebenen Wellen
QDM	Quantendefektmethode
QED	Quantenelektrodynamik
QR	quasi-relativistisch (= SO-gemittelt = SR)
RESC	relativistische Eliminierung kleiner Komponenten

REX	relativistische Extended-Hückel-Methode
SO	Spin-Bahn-Kopplung
SR	skalar-relativistisch: SO-Mittel
SW	gestreute Wellen
TD-DFT	zeitabhängige DFT
ZORA	reguläre Näherung nullter Ordnung

*Diese Arbeit wurde von der Academy of Finland (Projekt 180437) unterstützt. Der Autor dankt der Alexander-von-Humboldt-Stiftung für einen Humboldt-Forschungspreis und Professor Bernd Hess und seiner Arbeitsgruppe für die Gastfreundschaft in Erlangen. Die Kommentare der Kollegen, die das Manuskript vor der Veröffentlichung gelesen haben, waren außerordentlich hilfreich.*

Eingegangen am 11. August 2003  
Übersetzt von Dr. Detlef Schröder, Berlin

- [1] *Gold. Progress in Chemistry, Biochemistry and Technology* (Hrsg.: H. Schmidbaur), Wiley, Chichester, **1999**, S. 894.
- [2] M. Jansen, A. V. Mudring in *Gold. Progress in Chemistry, Biochemistry and Technology* (Hrsg.: H. Schmidbaur), Wiley, Chichester, **1999**, S. 747–793.
- [3] P. Pyykkö, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 3723–3728; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 3573–3578.
- [4] J. W. Lauher, K. Wald, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 7648–7650.
- [5] R. Hoffmann, *Angew. Chem.* **1982**, *94*, 725–739; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1982**, *21*, 1711–1722.
- [6] B. Hammer, J. K. Nørskov, *Nature* **1995**, *376*, 238–240.
- [7] B. Hammer, Y. Morikawa, J. K. Nørskov, *Phys. Rev. Lett.* **1996**, *76*, 2141–2144.
- [8] P. Schwerdtfeger, *Heteroat. Chem.* **2002**, *13*, 578–584.
- [9] P. Schwerdtfeger, *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 1936–1939; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 1892–1895.
- [10] P. Pyykkö, *Relativistic Theory of Atoms and Molecules, Bd. III*, Springer, Berlin, **2000**, S. 108–111.
- [11] H. Schwarz, *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 4580–4593; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 4442–4454.
- [12] N. Bartlett, *Gold Bull.* **1998**, *31*, 22–25.
- [13] R. Puddephatt, *The Chemistry of Gold*, Elsevier, Amsterdam, **1980**.
- [14] R. J. Puddephatt in *Comprehensive Organometallic Chemistry, Bd. 2* (Hrsg.: G. Wilkinson), Pergamon, Oxford, **1982**, S. 765–821.
- [15] R. J. Puddephatt in *Comprehensive Coordination Chemistry, Bd. 5* (Hrsg.: G. Wilkinson), Pergamon, Oxford, **1987**, S. 861–923.
- [16] R. J. Puddephatt, J. J. Vittal in *Encyclopedia of Inorganic Chemistry, Bd. 3* (Hrsg.: R. B. King), Wiley, Chichester, **1994**, S. 1320–1331.
- [17] H. Schmidbaur in *Gmelin Handbuch der Anorganischen Chemie*, 8. Ausg. (Hrsg.: A. Slawisch), Springer, Berlin, **1980**.
- [18] H. Schmidbaur in *Encyclopedia of Inorganic Chemistry, Bd. 3* (Hrsg.: R. B. King), Wiley, Chichester, **1994**, S. 1332–1340.
- [19] A. Grohmann, H. Schmidbaur in *Comprehensive Organometallic Chemistry II*, Pergamon, Oxford, **1995**, S. 1–56.
- [20] Rose et al.<sup>[423]</sup> haben erstmals gezeigt, dass die entscheidenden relativistischen Effekte auf das Au(6s)-Niveau direkt ausgeübt werden.
- [21] P. Pyykkö, M. Tokman, L. N. Labzowsky, *Phys. Rev. A* **1998**, *57*, R689–R692.
- [22] L. Labzowsky, I. Goidenko, M. Tokman, P. Pyykkö, *Phys. Rev. A* **1999**, *59*, 2707–2711.
- [23] J. P. Desclaux, P. Pyykkö, *Chem. Phys. Lett.* **1976**, *39*, 300–303.

- [24] P. Pyykkö, *Adv. Quantum Chem.* **1978**, *11*, 353–409.
- [25] P. Pyykkö, J. P. Desclaux, *Acc. Chem. Res.* **1979**, *12*, 276–281.
- [26] P. Pyykkö, *Chem. Rev.* **1988**, *88*, 563–594.
- [27] N. E. Christensen, B. O. Seraphin, *Phys. Rev. B* **1971**, *4*, 3321–3344.
- [28] *Relativistic Electronic Structure Theory. Part I. Fundamentals* (Hrsg.: P. Schwerdtfeger), Elsevier, Amsterdam, **2002**, S. 935.
- [29] *Relativistic Effects in Heavy-Element Chemistry and Physics* (Hrsg.: B. A. Hess), Wiley, Chichester, **2003**, S. 307.
- [30] H. Häkkinen, R. N. Barnett, U. Landman, *Phys. Rev. Lett.* **1999**, *82*, 3264–3267.
- [31] H. Häkkinen, R. N. Barnett, U. Landman, *J. Phys. Chem. B* **1999**, *103*, 8814–8816.
- [32] D. Krüger, H. Fuchs, R. Rousseau, D. Marx, M. Parrinello, *J. Chem. Phys.* **2001**, *115*, 4776–4786.
- [33] D. Krüger, H. Fuchs, R. Rousseau, D. Marx, M. Parrinello, *Phys. Rev. Lett.* **2002**, *89*, 186402.
- [34] T. Bastug, D. Heinemann, W.-D. Sepp, D. Kolb, B. Fricke, *Chem. Phys. Lett.* **1993**, *211*, 119–124.
- [35] P. Pyykkö in *Relativistic Effects in Atoms and Molecules*, Bd. 2 (Hrsg.: S. Wilson), Plenum, New York, **1988**, S. 137–226, sowie die ITEREX-Diskette.
- [36] W. A. Shapley, J. R. Reimers, N. S. Hush, *Int. J. Quantum Chem.* **2002**, *90*, 424–438.
- [37] L. A. Cole, J. P. Perdew, *Phys. Rev. A* **1982**, *25*, 1265–1271.
- [38] T. M. Miller in *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, Bd. 83 (Hrsg.: D. R. Lide), CRC, Boca Raton, **2002**, Kap. 10, S. 147–162.
- [39] C. Moore, *Atomic Energy Levels*, Bd. III, National Bureau of Standards, Washington, **1958**, Circular 467.
- [40] S. Bouazza, J. Bauche, *Z. Phys. D* **1988**, *10*, 1–11.
- [41] D. J. Beideck, L. J. Curtis, R. E. Irving, S. T. Maniak, R. Hellborg, S. G. Johansson, I. Martinson, M. Rosberg, *J. Opt. Soc. Am. B* **1993**, *10*, 977–981.
- [42] M. Rosberg, J.-F. Wyart, *Phys. Scr.* **1997**, *55*, 690–706.
- [43] S. S. Churilov, Y. N. Joshi, *Phys. Scr.* **2001**, *63*, 363–366.
- [44] K. L. Wong, M. J. May, P. Beiersdorfer, K. B. Fournier, B. Wilson, G. V. Brown, P. Springer, P. A. Neill, C. L. Harris, *Phys. Rev. Lett.* **2003**, *90*, 235001.
- [45] T. Beier, P. J. Mohr, H. Persson, G. Plunien, M. Greiner, G. Soff, *Phys. Lett. A* **1997**, *236*, 329–338.
- [46] P. J. Hay, W. R. Wadt, L. R. Kahn, F. W. Bobrowicz, *J. Chem. Phys.* **1978**, *69*, 984–997.
- [47] Y. S. Lee, W. C. Ermler, K. S. Pitzer, A. D. McLean, *J. Chem. Phys.* **1979**, *70*, 288–292.
- [48] U. Kaldor, B. A. Hess, *Chem. Phys. Lett.* **1994**, *230*, 1–7.
- [49] P. Schwerdtfeger, J. R. Brown, J. K. Laerdahl, H. Stoll, *J. Chem. Phys.* **2000**, *113*, 7110–7118.
- [50] H.-S. Lee, Y.-K. Han, M. C. Kim, C. Bae, Y. S. Lee, *Chem. Phys. Lett.* **1998**, *293*, 97–102.
- [51] B. A. Hess, U. Kaldor, *J. Chem. Phys.* **2000**, *112*, 1809–1813.
- [52] E. van Lenthe, J. G. Snijders, E. J. Baerends, *J. Chem. Phys.* **1996**, *105*, 6505–6516.
- [53] P. Pyykkö, *Chem. Rev.* **1997**, *97*, 597–636.
- [54] K. E. Saeger, J. Rodies, *Gold Bull.* **1977**, *10*, 10–14.
- [55] J. Autschbach, S. Siekierski, M. Seth, P. Schwerdtfeger, W. H. E. Schwarz, *J. Comput. Chem.* **2002**, *23*, 804–813.
- [56] W. H. E. Schwarz, E. M. van Wezenbeek, E. J. Baerends, J. G. Snijders, *J. Phys. B* **1989**, *22*, 1515–1530.
- [57] E. J. Baerends, W. H. E. Schwarz, P. Schwerdtfeger, J. G. Snijders, *J. Phys. B* **1990**, *23*, 3225–3240.
- [58] U. Landman, W. D. Luedtke, W. A. Burnham, R. J. Colton, *Science* **1990**, *248*, 454–461.
- [59] P. Schwerdtfeger, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 7261–7262.
- [60] P. Schwerdtfeger, P. D. W. Boyd, S. Brienne, A. K. Burrell, *Inorg. Chem.* **1992**, *31*, 3411–3422.
- [61] D. Schröder, R. Brown, P. Schwerdtfeger, X.-B. Wang, X. Yang, L.-S. Wang, H. Schwarz, *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 323–327; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 311–314.
- [62] Y. Jiang, S. Alvarez, R. Hoffmann, *Inorg. Chem.* **1985**, *24*, 749–757.
- [63] P. Pyykkö, F. Mendizabal, *Inorg. Chem.* **1998**, *37*, 3018–3025.
- [64] V. W.-W. Yam, S. W.-K. Choi, K.-K. Cheung, *Chem. Commun.* **1996**, 1173–1174.
- [65] J. P. Fackler, Jr., A. A. Mohammed, H. E. Abdou, M. D. Irwin, ACS 125th National Meeting **2003**, INOR, 239.
- [66] M. C. Gimeno, A. Laguna in *Comprehensive Coordination Chemistry II*, Bd. 5 (Hrsg.: J. A. McCleverty, T. J. Meyer), Elsevier, New York, **2003**.
- [67] P. Schwerdtfeger, M. Dolg, W. H. E. Schwarz, G. A. Bowmaker, P. D. W. Boyd, *J. Chem. Phys.* **1989**, *91*, 1762–1774.
- [68] D. Schröder, H. Schwarz, J. Hrušák, P. Pyykkö, *Inorg. Chem.* **1998**, *37*, 624–632.
- [69] D. Schröder, J. Hrušák, R. H. Hertwig, W. Koch, P. Schwerdtfeger, H. Schwarz, *Organometallics* **1995**, *14*, 312–316.
- [70] J. Hrušák, R. H. Hertwig, D. Schröder, P. Schwerdtfeger, W. Koch, H. Schwarz, *Organometallics* **1995**, *14*, 1284–1291.
- [71] R. H. Hertwig, J. Hrušák, D. Schröder, W. Koch, H. Schwarz, *Chem. Phys. Lett.* **1995**, *236*, 194–200.
- [72] R. H. Hertwig, W. Koch, D. Schröder, H. Schwarz, J. Hrušák, P. Schwerdtfeger, *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 12253–12260.
- [73] M. C. Holthausen, C. Heinemann, H. H. Cornehl, W. Koch, H. Schwarz, *J. Chem. Phys.* **1995**, *102*, 4931–4941.
- [74] J. Hrušák, *S. Afr. J. Chem.* **1997**, *50*, 93–101.
- [75] X. Lu, X. Xu, N.-Q. Wang, Q.-E. Zhang, *J. Phys. Chem. A* **1999**, *103*, 10969–10974.
- [76] G. Nicolas, F. Spiegelmann, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 5410–5419.
- [77] F. Mendizabal, *Int. J. Quantum Chem.* **1999**, *73*, 317–324.
- [78] P. Schwerdtfeger, P. D. W. Boyd, A. K. Burrell, W. T. Robinson, M. J. Taylor, *Inorg. Chem.* **1990**, *29*, 3593–3607.
- [79] V. Jonas, W. Thiel, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1999**, 3783–3790.
- [80] A. J. Lupinetti, G. Frenking, S. H. Strauss, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 2229–2232; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 2113–2116.
- [81] A. J. Lupinetti, V. Jonas, W. Thiel, S. H. Strauss, G. Frenking, *Chem. Eur. J.* **1999**, *5*, 2573–2583.
- [82] L. Poisson, F. Lepetit, J.-M. Mestdagh, J.-P. Visticot, *J. Phys. Chem. A* **2002**, *106*, 5455–5462.
- [83] D. Feller, E. D. Glendening, W. A. de Jong, *J. Chem. Phys.* **1999**, *110*, 1475–1491.
- [84] R. Kissner, G. Welti, G. Geier, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1997**, 1773–1777.
- [85] D. Feller, D. A. Dixon, *J. Phys. Chem. A* **2002**, *106*, 5136–5143.
- [86] T. K. Dargel, R. H. Hertwig, W. Koch, *Mol. Phys.* **1999**, *96*, 583–591.
- [87] H.-C. Hsu, F.-W. Lin, C.-C. Lai, P.-H. Su, C.-S. Yeh, *New J. Chem.* **2002**, *26*, 481–484.
- [88] D.-Y. Wu, B. Ren, Y.-X. Jiang, X. Xu, Z.-Q. Tian, *J. Phys. Chem. A* **2002**, *106*, 9042–9052.
- [89] O. Crespo, A. Laguna, E. J. Fernández, J. M. López-de-Luzuriaga, P. G. Jones, M. Teichert, M. Monge, P. Pyykkö, N. Runeberg, M. Schütz, H.-J. Werner, *Inorg. Chem.* **2000**, *39*, 4786–4792.
- [90] P. Schwerdtfeger, H. L. Hermann, H. Schmidbaur, *Inorg. Chem.* **2003**, *42*, 1334–1342.
- [91] O. D. Häberlen, H. Schmidbaur, N. Rösch, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 8241–8248.
- [92] L. J. Larson, E. M. McCauley, B. Weissbart, D. S. Tinti, *J. Phys. Chem.* **1995**, *99*, 7218–7226.
- [93] T. K. Dargel, R. H. Hertwig, W. Koch, *J. Chem. Phys.* **1998**, *108*, 3876–3885.



- [94] O. Dietz, V. M. Rayón, G. Frenking, *Inorg. Chem.* **2003**, *42*, 4977–4984.
- [95] J. V. Burda, J. Šponer, P. Hobza, *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 7250–7255.
- [96] H. Basch, T. Hoz in *Supplement B: The Chemistry of Acid Derivatives*, Bd. 2 (Hrsg.: S. Patai), Wiley, New York, **1992**, S. 41.
- [97] U. Vogel, P. Sekar, R. Ahlrichs, U. Huniar, M. Scheer, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2003**, 1518–1522.
- [98] P. Schwerdtfeger, H. Schmidbaur, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2000**, *626*, 374–380.
- [99] N. B. Balabanov, J. E. Boggs, *J. Phys. Chem. A* **2001**, *105*, 5906–5910.
- [100] C. A. Bayse, *J. Phys. Chem. A* **2001**, *105*, 5902–5905.
- [101] X.-F. Wang, L. Andrews, *J. Phys. Chem. A* **2002**, *106*, 3744–3748.
- [102] A. Schulz, M. Hargittai, *Chem. Eur. J.* **2001**, *7*, 3657–3670.
- [103] M. Hargittai, A. Schulz, B. Réffy, M. Kolonits, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 1449–1458.
- [104] T. Söhnel, R. Brown, L. Kloo, P. Schwerdtfeger, *Chem. Eur. J.* **2001**, *7*, 3167–3173.
- [105] M.-J. Crawford, T. M. Klapötke, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 2373–2375; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 2269–2271.
- [106] F. Scherbaum, A. Grohmann, B. Huber, C. Krüger, H. Schmidbaur, *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 1602–1604; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, *27*, 1544–1546.
- [107] P. Pyykkö, J. Li, N. Runeberg, *Chem. Phys. Lett.* **1994**, *218*, 133–138.
- [108] J. J. Rehr, E. Zaremba, W. Kohn, *Phys. Rev. B* **1975**, *12*, 2062–2066.
- [109] A. Dedieu, R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 2074–2079.
- [110] P. K. Mehrotra, R. Hoffmann, *Inorg. Chem.* **1978**, *17*, 2187–2189.
- [111] J. K. Burdett, O. Eisenstein, W. B. Schweizer, *Inorg. Chem.* **1994**, *33*, 3261–3268.
- [112] M. J. Calhorda, L. F. Veiros, *J. Organomet. Chem.* **1994**, *478*, 37–44.
- [113] P. Pyykkö, Y.-F. Zhao, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 622–623; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 604–605.
- [114] C. Kölmel, R. Ahlrichs, *J. Phys. Chem.* **1990**, *94*, 5536–5542.
- [115] P. Schwerdtfeger, *Inorg. Chem.* **1991**, *30*, 1660–1663.
- [116] J. Li, P. Pyykkö, *Chem. Phys. Lett.* **1992**, *197*, 586–590.
- [117] P. Pyykkö, N. Runeberg, F. Mendizabal, *Chem. Eur. J.* **1997**, *3*, 1451–1457.
- [118] L. Magnko, M. Schweizer, G. Rauhut, M. Schütz, H. Stoll, H.-J. Werner, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2002**, *4*, 1006–1013.
- [119] J. Li, P. Pyykkö, *Inorg. Chem.* **1993**, *32*, 2630–2634.
- [120] N. Runeberg, P. Pyykkö, *Int. J. Quantum Chem.* **1998**, *66*, 131–140.
- [121] A. A. Bagatur'yants, A. A. Safonov, H. Stoll, H.-J. Werner, *J. Chem. Phys.* **1998**, *109*, 3096–3107.
- [122] P. Pyykkö, F. Mendizabal, *Chem. Eur. J.* **1997**, *3*, 1458–1465.
- [123] P. J. Hay, *New J. Chem.* **1991**, *15*, 735–740.
- [124] N. Runeberg, M. Schütz, H.-J. Werner, *J. Chem. Phys.* **1999**, *110*, 7210–7215.
- [125] K. Doll, P. Pyykkö, H. Stoll, *J. Chem. Phys.* **1998**, *109*, 2339–2345.
- [126] Z. Assefa, B. G. McBurnett, R. J. Staples, J. P. Fackler, Jr., B. Assmann, K. Angermaier, H. Schmidbaur, *Inorg. Chem.* **1995**, *34*, 75–83.
- [127] D. V. Toronto, B. Weissbart, D. S. Tinti, A. L. Balch, *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 2484–2489.
- [128] B. Weissbart, D. V. Toronto, A. L. Balch, D. S. Tinti, *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 2490–2496.
- [129] P. M. Van Calcar, M. M. Olmstead, A. L. Balch, *Inorg. Chem.* **1997**, *36*, 5231–5238.
- [130] P. Pyykkö, K. Angermaier, B. Assmann, H. Schmidbaur, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1995**, 1889–1890.
- [131] Yu. L. Slovokhotov, Yu. T. Struchkov, *J. Organomet. Chem.* **1984**, *277*, 143–146.
- [132] E. Zeller, H. Beruda, A. Kolb, P. Bissinger, J. Riede, H. Schmidbaur, *Nature* **1991**, *352*, 141–143.
- [133] H. Schmidbaur, H. Beruda, E. Zeller, *Phosphorus Sulfur Silicon Relat. Elem.* **1994**, *87*, 245–255.
- [134] R. E. Bachman, H. Schmidbaur, *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 1399–1401.
- [135] H. Schmidbaur, F. P. Gabbai, A. Schier, J. Riede, *Organometallics* **1995**, *14*, 4969–4971.
- [136] P. Pyykkö, T. Tamm, *Organometallics* **1998**, *17*, 4842–4852.
- [137] D. M. P. Mingos, R. P. F. Kanter, *J. Organomet. Chem.* **1990**, *384*, 405–415.
- [138] D. M. P. Mingos, *J. Chem. Soc. Dalton* **1976**, 1163–1169.
- [139] P. Belanzoni, M. Rosi, A. Sgamellotti, E. J. Baerends, C. Floriani, *Chem. Phys. Lett.* **1996**, *257*, 41–48.
- [140] H. Schmidbaur, *Chem. Soc. Rev.* **1995**, *24*, 391–400.
- [141] H. Schmidbaur, O. Steigelmann, *Z. Naturforsch. B* **1992**, *47*, 1721–1724.
- [142] N. Rösch, A. Görling, D. E. Ellis, H. Schmidbaur, *Angew. Chem.* **1989**, *101*, 1410–1412; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, *28*, 1357–1359.
- [143] A. Görling, N. Rösch, D. E. Ellis, H. Schmidbaur, *Inorg. Chem.* **1991**, *30*, 3986–3994.
- [144] E. I. Smyslova, E. G. Perevalova, V. P. Dyadchenko, K. I. Grandberg, Yu. L. Slovokhotov, Yu. T. Struchkov, *J. Organomet. Chem.* **1981**, *215*, 269–279.
- [145] Q.-J. Pan, H.-X. Zhang, *J. Chem. Phys.* **2003**, *119*, 4346–4352.
- [146] P. D. Harvey, *Coord. Chem. Rev.* **1996**, *153*, 175–198; T. F. Carlson, J. P. Fackler, Jr., *J. Organomet. Chem.* **2000**, *596*, 237–241; hier wird vorgeschlagen, dass die  $\text{Au}^{\text{II}}\text{-Au}^{\text{II}}$ -Systeme  $[\text{Au}(\text{CH}_2)_2\text{PPh}_2]\text{X}_2$  und  $(\text{AuMTP})_2\text{X}_2$  ( $\text{MTP} = \text{CH}_2\text{P}(\text{S})\text{Ph}_2$ ) als Funktion von  $\text{X} = \text{Cl-I}$  zwei separate  $R$ - $v$ -Abhängigkeiten zeigen.
- [147] P. Schwerdtfeger, A. E. Bruce, M. R. M. Bruce, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 6587–6597.
- [148] R.-Y. Liao, T. Mathieson, A. Schier, R. J. F. Berger, N. Runeberg, H. Schmidbaur, *Z. Naturforsch. B* **2002**, *57*, 881–889.
- [149] P. Pyykkö, W. Schneider, A. Bauer, A. Bayler, H. Schmidbaur, *Chem. Commun.* **1997**, 1111–1112.
- [150] Z.-J. Tang, A. P. Litvinchuk, H.-G. Lee, A. M. Guloy, *Inorg. Chem.* **1998**, *37*, 4752–4753.
- [151] S. Canales, O. Crespo, M. C. Gimeno, P. G. Jones, A. Laguna, F. Mendizabal, *Organometallics* **2001**, *20*, 4812–4818.
- [152] F. Mendizabal, G. Zapata-Torres, C. Olea-Azar, *Chem. Phys. Lett.* **2003**, *382*, 92–99.
- [153] E. J. Fernández, J. M. López-de-Luzuriaga, M. Monge, M. A. Rodríguez, O. Crespo, M. C. Gimeno, A. Laguna, P. G. Jones, *Chem. Eur. J.* **2000**, *6*, 636–644.
- [154] B.-H. Xia, H.-X. Zhang, C.-M. Che, K.-H. Leung, D. L. Phillips, N.-Y. Zhu, Z.-Y. Zhou, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 10362–10374.
- [155] E. J. Fernández, A. Laguna, J. M. L. de Luzuriaga, F. Mendizabal, M. Monge, M. E. Olmos, J. Pérez, *Chem. Eur. J.* **2003**, *9*, 456–465.
- [156] M. Bardají, A. Laguna, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2003**, 3069–3079.
- [157] P. Pyykkö, N. Runeberg, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1993**, 1812–1813.
- [158] R. Boca, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1994**, 2061–2064.
- [159] W. Schneider, A. Bauer, H. Schmidbaur, *Organometallics* **1996**, *15*, 5445–5446.
- [160] A. Codina, E. J. Fernández, P. G. Jones, A. Laguna, J. M. L. de Luzuriaga, M. Monge, M. E. Olmos, J. Pérez, M. A. Rodríguez, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 6781–6786.

- [161] F. Mendizabal, P. Pyykkö, N. Runeberg, *Chem. Phys. Lett.* **2003**, 370, 733–740.
- [162] R. Wesendrup, P. Schwerdtfeger, *Angew. Chem.* **2000**, 112, 938–942; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, 39, 907–910.
- [163] A.-V. Mudring, M. Jansen, J. Daniels, S. Krämer, M. Mehring, J. P. Prates Ramalho, A. H. Romero, M. Parrinello, *Angew. Chem.* **2002**, 114, 128–132; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, 41, 120–124.
- [164] M.-S. Liao, W. H. E. Schwarz, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1994**, 50, 9–12.
- [165] A. Bayler, A. Schier, G. A. Bowmaker, H. Schmidbaur, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 7006–7007.
- [166] U. M. Tripathi, A. Bauer, H. Schmidbaur, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1997**, 2865–2868.
- [167] R. E. Bachman, D. F. Andretta, *Inorg. Chem.* **1998**, 37, 5657–5663.
- [168] K. Fujisawa, S. Imai, Y. Moro-oka, *Chem. Lett.* **1998**, 167–168.
- [169] E. J. Fernández, J. M. López-de-Luzuriaga, M. Monge, M. A. Rodríguez, O. Crespo, M. C. Gimeno, A. Laguna, P. G. Jones, *Inorg. Chem.* **1998**, 37, 6002–6006.
- [170] D. B. Leznoff, B.-Y. Xue, R. J. Batchelor, F. W. B. Einstein, B. O. Patrick, *Inorg. Chem.* **2001**, 40, 6026–6034.
- [171] M.-S. Liao, W. H. E. Schwarz, *J. Alloys Compd.* **1997**, 246, 2–17.
- [172] G. A. Bowmaker, H. Schmidbaur, S. Krüger, N. Rösch, *Inorg. Chem.* **1997**, 36, 1754–1757.
- [173] V. Kellö, M. Urban, A. J. Sadlej, *Chem. Phys. Lett.* **1996**, 253, 383–389.
- [174] A. Sommer, *Nature* **1943**, 152, 215.
- [175] W. E. Spicer, A. H. Sommer, J. G. White, *Phys. Rev.* **1959**, 115, 57–62.
- [176] E. Heymann, H. P. Weber, *Trans. Faraday Soc.* **1938**, 34, 1492–1501.
- [177] W. Biltz, F. Weibke, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1938**, 236, 12–23.
- [178] F. Hensel, *Z. Phys. Chem. N. F.* **1987**, 154, 201–219.
- [179] U. Zachwieja in *Gold. Progress in Chemistry, Biochemistry and Technology* (Hrsg.: H. Schmidbaur), Wiley, Chichester, **1999**, S. 495–509.
- [180] A. Hasegawa, M. Watabe, *J. Phys. F* **1977**, 7, 75–86.
- [181] N. E. Christensen, J. Kollar, *Solid State Commun.* **1983**, 46, 727–730.
- [182] R. E. Watson, M. Weinert, *Phys. Rev. B* **1994**, 49, 7148–7154.
- [183] B. J. Costa Cabral, F. M. S. Silva Fernandes, *AIP Conf. Proc.* **1995**, 330, 129–133.
- [184] S. Matsunaga, *J. Phys. Soc. Jpn.* **2000**, 69, 1712–1716.
- [185] D. Kędziera, A. Avramopoulos, M. G. Papadopoulos, A. J. Sadlej, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2003**, 5, 1096–1102.
- [186] L. Gagliardi, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 7504–7505.
- [187] P. Pyykkö, M. Patzschke, J. Suurpere, *Chem. Phys. Lett.* **2003**, 381, 45–52.
- [188] A. Avramopoulos, V. E. Ingamelis, M. G. Papadopoulos, A. J. Sadlej, *J. Chem. Phys.* **2001**, 114, 198–210.
- [189] S. Krüger, M. Stener, M. Mayer, F. Nörtemann, N. Rösch, *J. Mol. Struct. (Theochem)* **2000**, 527, 63–74.
- [190] P. Schwerdtfeger, P. D. W. Boyd, *Inorg. Chem.* **1992**, 31, 327–329.
- [191] S. Hagen, I. Pantenburg, F. Weigend, C. Wickleder, L. Wesemann, *Angew. Chem.* **2003**, 115, 1539–1543; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, 42, 1501–1505.
- [192] F. P. Gabbaï, S.-C. Chung, A. Schier, S. Krüger, N. Rösch, H. Schmidbaur, *Inorg. Chem.* **1997**, 36, 5699–5705.
- [193] M. W. Esterhuysen, H. G. Raubenheimer, *Acta Crystallogr. Sect. C* **2003**, 59, m286–m288.
- [194] A. Avramopoulos, M. G. Papadopoulos, A. J. Sadlej, *Chem. Phys. Lett.* **2003**, 370, 765–769.
- [195] K. K. Irikura, W. A. Goddard III, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 8733–8740.
- [196] F. Aguirre, J. Husband, C. J. Thompson, R. B. Metz, *Chem. Phys. Lett.* **2000**, 318, 466–470.
- [197] H. G. Raubenheimer, P. J. Olivier, L. Lindeque, M. Desmet, J. Hrušák, G. J. Kruger, *J. Organomet. Chem.* **1997**, 544, 91–100.
- [198] C. Boehme, G. Frenking, *Organometallics* **1998**, 17, 5801–5809.
- [199] M. Barysz, P. Pyykkö, *Chem. Phys. Lett.* **1998**, 285, 398–403.
- [200] M. Barysz, P. Pyykkö, *Chem. Phys. Lett.* **2003**, 368, 538–541.
- [201] P. Pyykkö, T. Tamm, *Theor. Chem. Acc.* **1998**, 99, 113–115.
- [202] P. Pyykkö, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 2067–2070.
- [203] J. P. Read, A. D. Buckingham, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 9010–9013.
- [204] S. Seidel, K. Seppelt, *Science* **2000**, 290, 117–118.
- [205] P. Pyykkö, *Science* **2000**, 290, 64–65.
- [206] W.-P. Hu, C.-H. Huang, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, 123, 2340–2343.
- [207] S. Berski, Z. Latajka, J. Andrés, *Chem. Phys. Lett.* **2002**, 356, 483–489.
- [208] T. Drews, S. Seidel, K. Seppelt, *Angew. Chem.* **2002**, 114, 470–473; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, 41, 454–456.
- [209] I.-C. Hwang, S. Seidel, K. Seppelt, *Angew. Chem.* **2003**, 115, 4528–4531; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, 42, 4392–4395.
- [210] C. J. Evans, A. Lesarri, M. C. L. Gerry, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122, 6100–6105.
- [211] C. J. Evans, D. S. Rubinoff, M. C. L. Gerry, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2000**, 2, 3943–3948.
- [212] J. F. Lehmann, G. J. Schrobilgen, *J. Fluorine Chem.* **2003**, 119, 109–124.
- [213] <http://qcldb2.ims.ac.jp>, Quantum Chemistry Literature Database, Version 3.0, Institute for Molecular Science, Okazaki, **2004**.
- [214] X.-F. Wang, L. Andrews, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, 123, 12899–12900.
- [215] L. Andrews, X.-F. Wang, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 11751–11760.
- [216] X.-F. Wang, L. Andrews, *Angew. Chem.* **2003**, 115, 5359–5364; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, 42, 5201–5206.
- [217] X.-F. Wang, L. Andrews, L. Manceron, C. Marsden, *J. Phys. Chem. A* **2003**, 107, 8492–8505.
- [218] G. S.-M. Tong, A. S.-C. Cheung, *J. Phys. Chem. A* **2002**, 106, 11637–11643.
- [219] P. Schwerdtfeger, M. Dolg, *Phys. Rev. A* **1991**, 43, 1644–1647.
- [220] W.-J. Liu, C. van Wüllen, *J. Chem. Phys.* **1999**, 110, 3730–3735.
- [221] R. Wesendrup, J. K. Laerdahl, P. Schwerdtfeger, *J. Chem. Phys.* **1999**, 110, 9457–9462.
- [222] M. Urban, A. J. Sadlej, *Mol. Phys.* **1997**, 92, 587–600.
- [223] A. Citra, L. Andrews, *J. Mol. Struct. (Theochem)* **1999**, 489, 95–108.
- [224] J. K. Burdett, S. Sevov, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 12788–12792.
- [225] H. Müller-Buschbaum, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2002**, 628, 2559–2584.
- [226] F. E. Wagner, S. Haslbeck, L. Stievano, S. Calogero, Q. A. Pankhurst, K.-P. Martinek, *Nature* **2000**, 407, 691–692.
- [227] P. Schwerdtfeger, J. S. McFeaters, R. L. Stephens, M. J. Liddell, M. Dolg, B. A. Hess, *Chem. Phys. Lett.* **1994**, 218, 362–366.
- [228] P. Schwerdtfeger, J. S. McFeaters, M. J. Liddell, J. Hrušák, H. Schwarz, *J. Chem. Phys.* **1995**, 103, 245–252.
- [229] M. Iliaš, P. Furdík, M. Urban, *J. Phys. Chem. A* **1998**, 102, 5263–5268.
- [230] C. van Wüllen, *J. Chem. Phys.* **1998**, 109, 392–399.
- [231] K. G. Dyall, T. Enevoldsen, *J. Chem. Phys.* **1999**, 111, 10000–10007.
- [232] M. Seth, F. Cooke, P. Schwerdtfeger, J.-L. Heully, M. Pelissier, *J. Chem. Phys.* **1998**, 109, 3935–3943.
- [233] I.-C. Hwang, K. Seppelt, *Angew. Chem.* **2001**, 113, 3803–3805; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, 40, 3690–3693.

- [234] T. Söhnle, H. Hermann, P. Schwerdtfeger, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 4511–4515; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 4381–4385.
- [235] L. Nalbandian, S. Boghosian, G. N. Papatheodorou, *Inorg. Chem.* **1992**, *31*, 1769–1773.
- [236] L. Nalbandian, G. N. Papatheodorou, *Vib. Spectrosc.* **1992**, *4*, 25–34.
- [237] D. M. P. Mingos, *Polyhedron* **1986**, *3*, 1289–1297.
- [238] D. M. P. Mingos, *Gold Bull.* **1984**, *17*, 5–12.
- [239] D. M. P. Mingos in *The Chemistry of the Copper and Zinc Triads* (Hrsg.: A. J. Welch, S. K. Chapman), The Royal Society of Chemistry, Cambridge, **1993**, S. 189–197.
- [240] P. J. Dyson, D. M. P. Mingos in *Gold. Progress in Chemistry, Biochemistry and Technology* (Hrsg.: H. Schmidbaur), Wiley, New York, **1999**, S. 511–556.
- [241] L. H. Pignolet, M. A. Aubart, K. L. Craighead, R. A. T. Gould, D. A. Krogstad, J. S. Wiley, *Coord. Chem. Rev.* **1995**, *143*, 219–263.
- [242] L. H. Pignolet, D. A. Krogstad in *Gold. Progress in Chemistry, Biochemistry and Technology* (Hrsg.: H. Schmidbaur), Wiley, New York, **1999**, S. 429–493.
- [243] J. J. Steggerda, *Comments Inorg. Chem.* **1990**, *11*, 113–129.
- [244] J. K. Gibson, *J. Vac. Sci. Technol. A* **1998**, *16*, 653–659.
- [245] S. Gilb, P. Weis, F. Furche, R. Ahlrichs, M. M. Kappes, *J. Chem. Phys.* **2002**, *116*, 4094–4101.
- [246] P. Weis, T. Bierweiler, E. Vollmer, M. M. Kappes, *J. Chem. Phys.* **2002**, *117*, 9293–9297.
- [247] F. Furche, R. Ahlrichs, P. Weis, C. Jacob, S. Gilb, T. Bierweiler, M. M. Kappes, *J. Chem. Phys.* **2002**, *117*, 6982–6990.
- [248] H. Häkkinen, M. Moseler, U. Landman, *Phys. Rev. Lett.* **2002**, *89*, 033401.
- [249] N. Takeuchi, C. T. Chan, K. M. Ho, *Phys. Rev. B* **1991**, *43*, 14363–14370.
- [250] K. Sugawara, F. Sobott, A. B. Vakhtin, *J. Chem. Phys.* **2003**, *118*, 7808–7816.
- [251] R. Guo, K. Balasubramanian, X.-F. Wang, L. Andrews, *J. Chem. Phys.* **2002**, *117*, 1614–1620.
- [252] I. L. Garzón, K. Michaelian, M. R. Beltrán, A. Posada-Amarillas, P. Ordejón, E. Artacho, D. Sánchez-Portal, J. M. Soler, *Phys. Rev. Lett.* **1998**, *81*, 1600–1603.
- [253] J. Oviedo, R. E. Palmer, *J. Chem. Phys.* **2002**, *117*, 9548–9551.
- [254] J.-L. Wang, G.-H. Wang, J.-J. Zhao, *Phys. Rev. B* **2002**, *66*, 035418.
- [255] J. Li, X. Li, H.-J. Zhai, L.-S. Wang, *Science* **2003**, *299*, 864–867.
- [256] H.-G. Boyen, G. Kastle, F. Weigl, B. Koslowski, C. Dietrich, P. Ziemann, J. P. Spatz, S. Riethmüller, C. Hartmann, M. Möller, G. Schmid, M. G. Garnier, P. Oelhafen, *Science* **2002**, *297*, 1533–1536.
- [257] C. L. Cleveland, W. D. Luedtke, U. Landman, *Phys. Rev. Lett.* **1998**, *81*, 2036–2039.
- [258] „The Structure and Dynamics of Noble Metal Clusters“: N. T. Wilson, PhD Thesis, Birmingham, Großbritannien, **2000**.
- [259] S. Mukherjee, G. M. Pastor, K. H. Bennemann, *Phys. Rev. B* **1990**, *42*, 5327–5330.
- [260] M. Barysz, P. Pyykkö, *Chem. Phys. Lett.* **2000**, *325*, 225–231.
- [261] W. A. Saunders, S. Fedrigo, *Chem. Phys. Lett.* **1989**, *156*, 14–18.
- [262] U. Heiz, A. Vayloyan, E. Schumacher, C. Yeretizian, M. Stener, P. Gisdakis, N. Rösch, *J. Chem. Phys.* **1996**, *105*, 5574–5585.
- [263] D. M. P. Mingos, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1996**, 561–566.
- [264] C. E. Briant, B. R. C. Theobald, J. W. White, L. K. Bell, D. M. P. Mingos, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1981**, 201–202.
- [265] Z. Lin, R. P. F. Kanters, D. M. P. Mingos, *Inorg. Chem.* **1991**, *30*, 91–95.
- [266] P. Pyykkö, N. Runeberg, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 2278–2280; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 2174–2176.
- [267] J. Autschbach, B. A. Hess, M. P. Johansson, J. Neugebauer, M. Patzschke, P. Pyykkö, M. Reiher, D. Sundholm, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2004**, *6*, 11–22.
- [268] X. Li, B. Kiran, J. Li, H.-J. Zhai, L.-S. Wang, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 4980–4983; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 4786–4789.
- [269] Y.-Y. Yang, S.-W. Chen, *Nano Lett.* **2003**, *3*, 75–79.
- [270] R. Boča, *Int. J. Quantum Chem.* **1996**, *57*, 735–740.
- [271] D. M. P. Mingos, Z. Lin, *Comments Inorg. Chem.* **1989**, *9*, 95–122.
- [272] H. Zhang, B. K. Teo, *Inorg. Chim. Acta* **1997**, *265*, 213–224.
- [273] B. M. Quinn, P. Liljeroth, V. Ruiz, T. Laaksonen, K. Kontturi, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 6644–6645.
- [274] O. D. Häberlen, S.-C. Chung, M. Stener, N. Rösch, *J. Chem. Phys.* **1997**, *106*, 5189–5201.
- [275] G. Bravo-Pérez, I. L. Garzón, O. Novaro, *Chem. Phys. Lett.* **1999**, *313*, 655–664.
- [276] G. Bravo-Pérez, I. L. Garzón, O. Novaro, *J. Mol. Struct. (Theochem)* **1999**, *493*, 225–231.
- [277] F. A. Vollenbroek, J. P. van der Berg, J. W. A. van der Velden, J. J. Bour, *Inorg. Chem.* **1980**, *19*, 2685–2688.
- [278] H. L. Zhang, D. H. Sampson, *At. Data Nucl. Data Tables* **1997**, *65*, 183–271.
- [279] B. R. Sahu, G. Maofa, L. Kleinman, *Phys. Rev. B* **2003**, *67*, 115420.
- [280] R. Arratia-Pérez, L. Hernández-Acevedo, *Chem. Phys. Lett.* **1999**, *303*, 641–648.
- [281] D. V. Toronto, A. L. Balch, D. S. Tinti, *Inorg. Chem.* **1994**, *33*, 2507–2508.
- [282] K. Albert, K. M. Neyman, G. Pacchioni, N. Rösch, *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 7370–7376.
- [283] G. Bilalbegovic, *Phys. Rev. B* **1998**, *58*, 15142–15145.
- [284] G. Bilalbegovic, *Solid State Commun.* **2000**, *115*, 73–76.
- [285] F. Ercolessi, M. Parrinello, E. Tosatti, *Philos. Mag. A* **1988**, *58*, 213–226.
- [286] A. Hasegawa, K. Yoshizawa, K. Hirao, *Chem. Phys. Lett.* **2001**, *345*, 367–371.
- [287] E. Tosatti, S. Prestipino, D. Kostlmeier, A. Dal Corso, F. D. Di Tolla, *Science* **2001**, *291*, 288–290.
- [288] Y. Kondo, K. Takayanagi, *Science* **2000**, *289*, 606–608.
- [289] N. Takeuchi, C. T. Chan, K. M. Ho, *Phys. Rev. B* **1989**, *40*, 1565–1570.
- [290] E. Tosatti, F. Ercolessi, *Modern Phys. Lett. B* **1991**, *5*, 413–425.
- [291] M. Díaz, J. L. Costa-Krämer, E. Medina, A. Hasmy, P. A. Serena, *Nanotechnology* **2003**, *14*, 113–116.
- [292] S. R. Bahn, N. Lopez, J. K. Nørskov, K. W. Jacobsen, *Phys. Rev. B* **2002**, *66*, 081405, 1–4.
- [293] H. Ohnishi, Y. Kondo, K. Takayanagi, *Nature* **1998**, *395*, 780–783.
- [294] A. I. Yanson, G. R. Bollinger, H. E. van den Brom, N. Agraït, J. M. van Ruitenbeek, *Nature* **1998**, *395*, 783–785.
- [295] J. A. Torres, E. Tosatti, A. Dal Corso, F. Ercolessi, J. J. Kohanoff, F. D. Di Tolla, J. M. Soler, *Surf. Sci.* **1999**, *426*, L441–L446.
- [296] H. Häkkinen, R. N. Barnett, A. G. Scherbakov, U. Landman, *J. Phys. Chem. B* **2000**, *104*, 9063–9066.
- [297] R. H. M. Smit, C. Untiedt, A. I. Yanson, J. M. van Ruitenbeek, *Phys. Rev. Lett.* **2001**, *87*, 266102.
- [298] S. R. Bahn, K. W. Jacobsen, *Phys. Rev. Lett.* **2001**, *87*, 266101.
- [299] F. J. Ribeiro, M. L. Cohen, *Phys. Rev. B* **2003**, *68*, 035423.
- [300] T. Nautiyal, S. J. Youn, K. S. Kim, *Phys. Rev. B* **2003**, *68*, 033407.
- [301] F. D. Novaes, A. J. R. da Silva, E. Z. da Silva, A. Fazzio, *Phys. Rev. Lett.* **2003**, *90*, 036101.
- [302] D. Krüger, R. Rousseau, H. Fuchs, D. Marx, *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 2353–2355; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 2251–2253.
- [303] M. Okamoto, K. Takayanagi, *Phys. Rev. B* **1999**, *60*, 7808–7811.
- [304] D. Sánchez-Portal, E. Artacho, J. Junquera, P. Ordejón, A. García, J. M. Soler, *Phys. Rev. Lett.* **1999**, *83*, 3884–3887.
- [305] G. Rubio-Bollinger, S. R. Bahn, N. Agraït, K. W. Jacobsen, S. Vieira, *Phys. Rev. Lett.* **2001**, *87*, 026101.

- [306] N. V. Skorodumova, S. I. Simak, *Phys. Rev. B* **2003**, *67*, 121404.
- [307] L. Giordano, G. Pacchioni, T. Bredow, J. Fernandez Sanz, *Surf. Sci.* **2001**, *471*, 21–31.
- [308] J. A. Rodriguez, G. Liu, T. Jirsak, J. Hrbek, Z.-P. Chang, J. Dvorak, A. Maiti, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 5242–5250.
- [309] A. Vijay, G. Mills, H. Metiu, *J. Chem. Phys.* **2003**, *118*, 6532–6551.
- [310] E. Wahlström, N. Lopez, R. Schaub, P. Thosttrup, A. Rønnau, C. Africh, E. Laegsgaard, J. K. Nørskov, F. Besenbacher, *Phys. Rev. Lett.* **2003**, *90*, 026101.
- [311] Z.-X. Yang, R.-Q. Wu, *Phys. Rev. B* **2003**, *67*, 081403.
- [312] M. Mayer, G. Pacchioni, N. Rösch, *Surf. Sci.* **1998**, *412/413*, 616–624.
- [313] J. A. Mejías, *Phys. Rev. B* **1996**, *53*, 10281–10288.
- [314] Y.-P. Liu, W. Meyer-Zaika, S. Franzka, G. Schmid, M. Tsoli, H. Kuhn, *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 2959–2963; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 2853–2857.
- [315] M. Brust, M. Walker, D. Bethell, D. J. Schiffrin, R. Whyman, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1994**, 801–802.
- [316] R. L. Whetten, M. N. Shafigullin, J. T. Khoury, T. G. Schaaff, I. Vezmar, M. M. Alvarez, A. Wilkinson, *Acc. Chem. Res.* **1999**, *32*, 397–406.
- [317] T. G. Schaaff, R. L. Whetten, *J. Phys. Chem. B* **2000**, *104*, 2630–2641.
- [318] W. D. Luedtke, U. Landman, *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 13323–13329.
- [319] S. Link, C. Burda, M. B. Mohamed, B. Nikoobakht, M. A. El-Sayed, *Phys. Rev. B* **2000**, *61*, 6086–6090.
- [320] P. Zhang, T. K. Sham, *Phys. Rev. Lett.* **2003**, *90*, 245502.
- [321] S. Link, M. A. El-Sayed, *Int. Rev. Phys. Chem.* **2000**, *19*, 409–453.
- [322] S. Bruzzzone, G. P. Arrighini, C. Guidotti, *Chem. Phys.* **2003**, *291*, 125–140.
- [323] B. Palpant, B. Prével, J. Lermé, E. Cottancin, M. Pellarin, M. Treilleux, A. Perez, J. L. Vialle, M. Broyer, *Phys. Rev. B* **1998**, *57*, 1963–1970.
- [324] F. Mafuné, T. Kondow, *Chem. Phys. Lett.* **2003**, *372*, 199–204.
- [325] M. B. Mohamed, V. Volkov, S. Link, M. A. El-Sayed, *Chem. Phys. Lett.* **2000**, *317*, 517–523.
- [326] T. Morris, H. Copeland, E. McLinden, S. Wilson, G. Szulc-zewski, *Langmuir* **2002**, *18*, 7261–7264.
- [327] J. C. Boettger, *Phys. Rev. B* **2003**, *67*, 174107.
- [328] R. Ahuja, S. Rekhi, B. Johansson, *Phys. Rev. B* **2001**, *63*, 212101.
- [329] P. Söderlind, *Phys. Rev. B* **2002**, *66*, 176201.
- [330] T. Tsuchiya, K. Kawamura, *Phys. Rev. B* **2002**, *66*, 094115.
- [331] L. G. Wang, A. Zunger, *Phys. Rev. B* **2003**, *67*, 092103.
- [332] N. Takeuchi, C. T. Chan, K. M. Ho, *Phys. Rev. Lett.* **1989**, *63*, 1273–1276.
- [333] V. Fiorentini, M. Methfessel, M. Scheffler, *Phys. Rev. Lett.* **1993**, *71*, 1051–1054.
- [334] R. Eibler, H. Reschbaumer, C. Temnitschka, R. Podloucky, A. J. Freeman, *Surf. Sci.* **1993**, *280*, 398–414.
- [335] F. Celestini, F. Ercolessi, E. Tosatti, *Phys. Rev. Lett.* **1997**, *78*, 3153–3156.
- [336] *Gmelins Handbuch der Anorganischen Chemie*, 8. Ausg., Gold, Systemnummer 62, Verlag Chemie, Weinheim, **1954**, S. 467.
- [337] G. Boisvert, L. J. Lewis, M. J. Puska, R. M. Nieminen, *Phys. Rev. B* **1995**, *52*, 9078–9085.
- [338] F. Reinert, *J. Phys. Condens. Matter* **2003**, *15*, S693–S705.
- [339] P. A. Korzhavyi, I. A. Abrikosov, B. Johansson, A. V. Ruban, H. L. Skriver, *Phys. Rev. B* **1999**, *59*, 11693–11703.
- [340] P. Ehrhart in *Properties and Interactions of Atomic Defects in Metals and Alloys*, Bd. 25 (Hrsg.: H. Ullmaier), Springer, Berlin, **1991**, S. 88–379.
- [341] S. Sakai, H. Tanimoto, E. Kita, H. Mizubayashi, *Phys. Rev. B* **2002**, *66*, 214106.
- [342] S. Löken, C. Felser, W. Tremel, *Chem. Commun.* **1998**, 1603–1604.
- [343] A. Fazzio, M. J. Caldas, A. Zunger, *Phys. Rev. B* **1985**, *32*, 934–954.
- [344] G. D. Watkins, P. M. Williams, *Phys. Rev. B* **1995**, *52*, 16575–16580.
- [345] N. E. Christensen, *Int. J. Quantum Chem.* **1984**, *25*, 233–261.
- [346] V. P. Zhukov, F. Aryasetiawan, E. V. Chulkov, I. G. de Gurtubay, P. M. Echenique, *Phys. Rev. B* **2001**, *64*, 195122.
- [347] V. P. Zhukov, E. V. Chulkov, P. M. Echenique, *Phys. Rev. B* **2003**, *68*, 045102.
- [348] L. H. Gade, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 1219–1221; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 1171–1173.
- [349] E. J. Fernández, P. G. Jones, A. Laguna, J. M. L. de Luzuriaga, M. Monge, J. Pérez, M. E. Olmos, *Inorg. Chem.* **2002**, *41*, 1056–1063.
- [350] O. Crespo, M. C. Gimeno, P. G. Jones, A. Laguna, J. M. López-de-Luzuriaga, M. Monge, J. L. Pérez, M. A. Ramón, *Inorg. Chem.* **2003**, *42*, 2061–2068.
- [351] H.-X. Zhang, C.-M. Che, *Chem. Eur. J.* **2001**, *7*, 4887–4893.
- [352] M. A. Omary, M. A. Rawashdeh-Omary, C. C. Chusuei, J. P. Fackler, Jr., P. S. Bagus, *J. Chem. Phys.* **2001**, *114*, 10695–10701.
- [353] X.-H. Chen, K.-C. Wu, J. G. Snijders, C.-S. Lin, *Inorg. Chem.* **2003**, *42*, 532–540.
- [354] S. Ahmad, *J. Phys. B* **1984**, *17*, L807–L810.
- [355] R. Arratia-Pérez, L. Hernández-Acevedo, J. S. Gómez-Jeria, *Chem. Phys. Lett.* **1995**, *236*, 37–42.
- [356] T. K. Sham, R. E. Watson, M. L. Perlman, *Phys. Rev. B* **1980**, *21*, 1457–1461.
- [357] D. Guenzburger, D. E. Ellis, *Phys. Rev. B* **1980**, *22*, 4203–4214.
- [358] M. Pernpointner, P. Schwerdtfeger, B. A. Hess, *Int. J. Quantum Chem.* **2000**, *76*, 371–384.
- [359] H. Tanaka, S. Neukermans, E. Janssens, R. E. Silverans, P. Lievens, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 2862–2863.
- [360] R. Bast, P. Schwerdtfeger, *Phys. Rev. Lett.* **2003**, *91*, 023001.
- [361] P. J. Sadler, *Struct. Bonding (Berlin)* **1976**, *29*, 171–214.
- [362] P. J. Sadler, R. E. Sue, *Met.-Based Drugs* **1994**, *1*, 107–144.
- [363] C. F. Shaw III, *Chem. Rev.* **1999**, *99*, 2589–2600.
- [364] C. F. Shaw III in *Gold. Progress in Chemistry, Biochemistry and Technology* (Hrsg.: H. Schmidbaur), Wiley, New York, **1999**, S. 259–308.
- [365] J. A. Tossell, *Geochim. Cosmochim. Acta* **1996**, *60*, 17–29.
- [366] H. G. Raubenheimer, S. Cronje in *Gold. Progress in Chemistry, Biochemistry and Technology* (Hrsg.: H. Schmidbaur), Wiley, Chichester, **1999**, S. 557–632.
- [367] R. A. Bryce, J. M. Charnock, R. A. D. Patrick, A. R. Lennie, *J. Phys. Chem. A* **2003**, *107*, 2516–2523.
- [368] A. V. Nemukhin, V. V. Togonidze, V. V. Kovba, R. Y. Orlov, *Zh. Strukt. Khim.* **1998**, *39*, 460–463; *J. Struct. Chem.* **1998**, *39*, 372–375.
- [369] X. Li, A. A. Gewirth, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 7086–7099.
- [370] P. Damle, A. W. Ghosh, S. Datta, *Chem. Phys.* **2002**, *281*, 171–187.
- [371] C. W. Bauschlicher, Jr., A. Ricca, N. Mingo, J. Lawson, *Chem. Phys. Lett.* **2003**, *372*, 723–727.
- [372] J. L. Mozos, P. Ordejón, M. Brandbyge, J. Taylor, K. Stokbro, *Adv. Quantum Chem.* **2003**, *42*, 299–314.
- [373] J. H. Teles, S. Brode, M. Chabanas, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 1475–1478; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 1415–1418.
- [374] A. S. K. Hashmi, *Gold Bull.* **2003**, *36*, 3–9.
- [375] M. Haruta, T. Kobayashi, H. Samo, N. Yamada, *Chem. Lett.* **1987**, 405–408.
- [376] M. Valden, X. Lai, D. W. Goodman, *Science* **1998**, *281*, 1647–1650.
- [377] M. Haruta, *Catal. Today* **1997**, *36*, 153–166.

- [378] Y. Iisuka, H. Fujiki, N. Yamauchi, T. Chijiwa, S. Arai, S. Tsubota, M. Haruta, *Catal. Today* **1997**, 36, 115–123.
- [379] M. Haruta, M. Daté, *Appl. Catal. A* **2001**, 222, 427–437.
- [380] G. C. Bond, *Catal. Today* **2002**, 72, 5–9.
- [381] R. Grisel, K.-J. Weststrate, A. Gluhoi, B. E. Nieuwenhuys, *Gold Bull.* **2002**, 35, 39–45.
- [382] Y. D. Kim, M. Fischer, G. Ganteför, *Chem. Phys. Lett.* **2003**, 377, 170–176.
- [383] W. T. Wallace, R. B. Wyrwas, R. L. Whetten, R. Mitric, V. Bonacic-Koutecký, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 8408–8414.
- [384] B.-W. Yoon, H. Häkkinen, U. Landman, *J. Phys. Chem. A* **2003**, 107, 4066–4071.
- [385] G. Mills, M. S. Gordon, H. Metiu, *Chem. Phys. Lett.* **2002**, 359, 4493–4499.
- [386] S. A. Varganov, R. M. Olson, M. S. Gordon, G. Mills, H. Metiu, *Chem. Phys. Lett.* **2003**, 368, 778–779.
- [387] D. H. Wells, Jr., W. N. Delgass, K. T. Thomson, *J. Chem. Phys.* **2002**, 117, 10597–10603.
- [388] D. Stolic, M. Fischer, G. Ganteför, Y. D. Kim, Q. Sun, P. Jena, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 2848–2849.
- [389] W. T. Wallace, A. J. Leavitt, R. L. Whetten, *Chem. Phys. Lett.* **2003**, 368, 774–777.
- [390] S. A. Varganov, R. M. Olson, M. S. Gordon, H. Metiu, *J. Chem. Phys.* **2003**, 119, 2531–2537.
- [391] A. Sanchez, S. Abbet, U. Heiz, W.-D. Schneider, H. Häkkinen, R. N. Barnett, U. Landman, *J. Phys. Chem. A* **1999**, 103, 9573–9578.
- [392] H. Häkkinen, U. Landman, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, 123, 9704–9705.
- [393] Z.-P. Liu, P. Hu, A. Alavi, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124, 14770–14779.
- [394] N. Lopez, J. K. Nørskov, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124, 11262–11263.
- [395] L. M. Molina, B. Hammer, *Phys. Rev. Lett.* **2003**, 90, 206102.
- [396] V. Bonacic-Koutecký, J. Burda, R. Mitric, M.-F. Ge, *J. Chem. Phys.* **2002**, 117, 3120–3131.
- [397] M. Mavrikakis, P. Stoltze, J. K. Nørskov, *Catal. Lett.* **2000**, 64, 101–106.
- [398] H. Häkkinen, S. Abbet, A. Sanchez, U. Heiz, U. Landman, *Angew. Chem.* **2003**, 115, 1335–1338; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, 42, 1297–1300.
- [399] A. Vittadini, A. Selloni, *J. Chem. Phys.* **2002**, 117, 353–361.
- [400] A. Sierralta, R. Añez, M.-R. Brussin, *J. Phys. Chem. A* **2002**, 106, 6851–6856.
- [401] N. Lopez, J. K. Nørskov, *Surf. Sci.* **2003**, 515, 175–186.
- [402] B. Hammer, J. K. Nørskov, *Surf. Sci.* **1995**, 343, 211–220.
- [403] Eine Veröffentlichung von Hammer und Nørskov<sup>[6]</sup> in *Nature*, inklusive der Titelseite, führte, sicherlich ohne Zustimmung der Autoren, zu einem vierspaltigen Artikel in der Bild-Zeitung vom 12. Juni 1995 mit dem Titel „Künstliches Gold. So einfach geht es“.
- [404] M. Tachibana, K. Yoshizawa, A. Ogawa, H. Fujimoto, R. Hoffmann, *J. Phys. Chem. B* **2002**, 106, 12727–12736.
- [405] Y. Yourdshahyan, A. M. Rappe, *J. Chem. Phys.* **2002**, 117, 825–833.
- [406] J. A. Larsson, M. Nolan, J. C. Greer, *J. Phys. Chem. B* **2002**, 106, 5931–5937.
- [407] I. L. Garzón, C. Rovira, K. Michaelian, M. R. Beltrán, P. Ordejón, J. Junquera, D. Sánchez-Portal, E. Artacho, J. M. Soler, *Phys. Rev. Lett.* **2000**, 85, 5250–5251.
- [408] I. L. Garzón, E. Artacho, M. R. Beltrán, A. García, J. Junquera, K. Michaelian, P. Ordejón, C. Rovira, D. Sánchez-Portal, J. M. Soler, *Nanotechnology* **2001**, 12, 126–131.
- [409] L. M. Molina, B. Hammer, *Chem. Phys. Lett.* **2002**, 360, 264–271.
- [410] W. Andreoni, A. Curioni, H. Grönbeck, *Int. J. Quantum Chem.* **2000**, 80, 598–608.
- [411] H. Grönbeck, A. Curioni, W. Andreoni, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122, 3839–3842.
- [412] X. Li, A. A. Gewirth, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 11674–11683.
- [413] A. Michaelides, V. A. Ranea, P. L. de Andres, D. A. King, *Phys. Rev. Lett.* **2003**, 90, 216102, 1–4.
- [414] R. Rousseau, G. Dietrich, S. Krückeberg, K. Lützenkirchen, D. Marx, L. Schweikhard, C. Walther, *Chem. Phys. Lett.* **1998**, 295, 41–46.
- [415] A. Bilic, J. R. Reimers, N. S. Hush, J. Hafner, *J. Chem. Phys.* **2002**, 116, 8981–8987.
- [416] K. A. Fichthorn, R. A. Miron, *Phys. Rev. Lett.* **2002**, 89, 196103.
- [417] M.-S. Liao, X. Lü, Q.-E. Zhang, *Int. J. Quantum Chem.* **1998**, 67, 175–185.
- [418] M. D. Legault, D. E. Babelo, *J. Phys. Chem. A* **2002**, 106, 9059–9064.
- [419] J. A. Rodriguez, M. Pérez, T. Jirsak, J. Evans, J. Hrbek, L. González, *Chem. Phys. Lett.* **2003**, 378, 526–532.
- [420] A. J. Pérez-Jiménez, J. J. Palacios, E. Louis, E. SanFabián, J. A. Vergés, *ChemPhysChem* **2003**, 4, 388–392.
- [421] J. Greeley, J. K. Nørskov, M. Mavrikakis, *Annu. Rev. Phys. Chem.* **2002**, 53, 319–348.
- [422] F. Besenmacher, I. Chorkendorff, B. S. Clausen, B. Hammer, A. M. Molenbroek, J. K. Nørskov, I. Stensgaard, *Science* **1998**, 279, 1913–1915.
- [423] S. J. Rose, I. P. Grant, N. C. Pyper, *J. Phys. B* **1978**, 11, 1171–1176.
- [424] P. Pyykkö, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 2* **1979**, 75, 1256–1276.
- [425] Y. S. Lee, A. D. McLean, *J. Chem. Phys.* **1982**, 76, 735–736.
- [426] R. B. Ross, W. C. Ermler, *J. Phys. Chem.* **1985**, 89, 5202–5206.
- [427] C. L. Collins, K. G. Dyall, H. F. Schaefer III, *J. Chem. Phys.* **1995**, 102, 2024–2031.
- [428] R. Franke, C. van Wüllen, *J. Comput. Chem.* **1998**, 19, 1596–1603.
- [429] T. Tsuchiya, M. Abe, T. Nakajima, K. Hirao, *J. Chem. Phys.* **2001**, 115, 4463–4472.
- [430] T. Ziegler, J. G. Snijders, E. J. Baerends, *Chem. Phys. Lett.* **1980**, 75, 1–4.
- [431] O. D. Häberlen, N. Rösch, *Chem. Phys. Lett.* **1992**, 199, 491–496.
- [432] E. van Lenthe, E. J. Baerends, J. G. Snijders, *J. Chem. Phys.* **1994**, 101, 9783–9792.
- [433] G. Jansen, B. A. Hess, *Z. Phys. D* **1989**, 13, 363–375.
- [434] P. J. Hay, W. R. Wadt, *J. Chem. Phys.* **1985**, 82, 270–283.
- [435] P. J. Hay, W. R. Wadt, *J. Chem. Phys.* **1985**, 82, 299–310.
- [436] D. Andrae, U. Häussermann, M. Dolg, H. Stoll, H. Preuss, *Theor. Chim. Acta* **1990**, 77, 123–141.
- [437] W. J. Stevens, M. Krauss, H. Basch, P. G. Jasien, *Can. J. Chem.* **1992**, 70, 612–630.
- [438] S. M. Foiles, M. I. Baskes, M. S. Daw, *Phys. Rev. B* **1986**, 33, 7983–7991.
- [439] D. J. Oh, R. A. Johnson, *J. Mater. Res.* **1988**, 3, 471–478.
- [440] J. G. Ackland, V. Vitek, *Phys. Rev. B* **1990**, 41, 10324–10333.
- [441] F. Cleri, V. Rosato, *Phys. Rev. B* **1993**, 48, 22–33.
- [442] C. L. Kelchner, D. M. Halstead, L. S. Perkins, N. M. Wallace, A. E. DePristo, *Surf. Sci.* **1994**, 310, 425–435, zit. Lit.
- [443] J. Cai, Y. Y. Ye, *Phys. Rev. B* **1996**, 54, 8398–8410.
- [444] G. C. Kallinteris, N. I. Papanicolaou, G. A. Evangelakis, D. A. Papaconstantopoulos, *Phys. Rev. B* **1997**, 55, 2150–2156.
- [445] A. Avinc, V. I. Dimitrov, *Comput. Mater. Sci.* **1999**, 13, 211–217.
- [446] E. Eliav, U. Kaldor, Y. Ishikawa, *Phys. Rev. A* **1994**, 49, 1724–1729.
- [447] P. Neogrády, V. Kellö, M. Urban, A. J. Sadlej, *Int. J. Quantum Chem.* **1997**, 63, 557–565.
- [448] C. Elsasser, N. Takeuchi, K. M. Ho, C. T. Chan, P. Braun, M. Fahnle, *J. Phys. Condens. Matter* **1990**, 2, 4371–4394.

- [449] M. Henderson, L. J. Curtis, R. Matulioniene, D. G. Ellis, C. E. Theodosiu, *Phys. Rev. A* **1997**, 56, 1872–1878.
- [450] G. A. Bishea, M. D. Morse, *J. Chem. Phys.* **1991**, 95, 5646–5659.
- [451] R. Hesse in *Advances in the Chemistry of Coordination Compounds* (Hrsg.: S. Kirschner), MacMillan, New York, **1961**, S. 314–320.
- [452] P. G. Jones, *Gold Bull.* **1981**, 14, 102–118; P. G. Jones, *Gold Bull.* **1981**, 14, 159–166, siehe auch P. G. Jones, *Gold Bull.* **1983**, 16, 114–124.
- [453] M. Melník, R. V. Parish, *Coord. Chem. Rev.* **1986**, 70, 157–257.
- [454] M. Jansen, *Angew. Chem.* **1987**, 99, 1136–1149; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1987**, 26, 1098–1110.
- [455] H. Schmidbaur, *Gold Bull.* **1990**, 23, 11–21.
- [456] C. X. Cui, M. Kertesz, *Inorg. Chem.* **1990**, 29, 2568–2575.
- [457] B. Krebs, *Unkonventionelle Wechselwirkungen in der Chemie metallischer Elemente*, VCH, Weinheim, **1992**.
- [458] D. M. P. Mingos, M. J. Watson, *Adv. Inorg. Chem.* **1992**, 39, 327–399.
- [459] C. E. Housecroft, *Coord. Chem. Rev.* **1992**, 115, 117–140; C. E. Housecroft, *Coord. Chem. Rev.* **1993**, 127, 187–221; C. E. Housecroft, *Coord. Chem. Rev.* **1995**, 142, 101–121.
- [460] S. S. Pathaneni, G. R. Desiraju, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1993**, 319–322.
- [461] A. J. Welch, S. K. Chapman, *The Chemistry of the Copper and Zinc Triads*, Royal Society of Chemistry, Cambridge, **1993**.
- [462] A. L. Balch, *Prog. Inorg. Chem.* **1994**, 41, 239–329.
- [463] K. I. Grandberg, V. P. Dyadchenko, *J. Organomet. Chem.* **1994**, 474, 1–21.
- [464] I. Dance in *The Crystal as Supramolecular Entity* (Hrsg.: G. R. Desiraju), Wiley, New York, **1996**, S. 137–233.
- [465] P. D. Akrivos, H. J. Katsikis, A. Koumoutsis, *Coord. Chem. Rev.* **1997**, 167, 95–204.
- [466] J. Vicente, M. T. Chicote, M. D. Abrisqueta, P. González-Herrero, R. Guerrero, *Gold Bull.* **1998**, 31, 83–87; J. Vicente, M. T. Chicote, M. D. Abrisqueta, P. González-Herrero, R. Guerrero, *Gold Bull.* **1998**, 31, 126–130.
- [467] M. Bardají, A. Laguna, *J. Chem. Educ.* **1999**, 76, 201–203.
- [468] S. R. Collinson, D. W. Bruce in *Transition Metals in Supramolecular Chemistry* (Hrsg.: J. P. Sauvage), Wiley, Chichester, **1999**, S. 285–369.
- [469] G. R. Desiraju, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **2000**, 3745–3751.
- [470] D. M. P. Mingos, R. Vilar, D. Rais, *J. Organomet. Chem.* **2002**, 641, 126–133.
- [471] V. E. Wood, J. R. Reitz, *J. Phys. Chem. Solids* **1962**, 23, 229–235.
- [472] T. L. Liu, H. Amar, *Rev. Mod. Phys.* **1968**, 40, 782–789.
- [473] C. Norris, L. Walldén, *Phys. Status Solidi A* **1970**, 2, 381–390.
- [474] H. Overhof, J. Knecht, R. Fischer, F. Hensel, *J. Phys. F* **1978**, 8, 1607–1616.
- [475] J. Robertson, *Phys. Rev. B* **1983**, 27, 6322–6330.
- [476] G. K. Wertheim, R. L. Cohen, G. Creel, K. W. West, J. H. Wernick, *Phys. Rev. B* **1979**, 20, 860–866.
- [477] G. H. Grosch, K.-J. Range, *J. Alloys Compd.* **1996**, 233, 30–38.
- [478] G. H. Grosch, K.-J. Range, *J. Alloys Compd.* **1996**, 233, 39–43.
- [479] A.-V. Mudring, J. Nuss, U. Wedig, M. Jansen, *J. Solid State Chem.* **2000**, 155, 29–36.
- [480] T. Saue, K. Faegri, T. Helgaker, O. Gropen, *Mol. Phys.* **1997**, 91, 937–950.
- [481] O. Fossgaard, O. Gropen, E. Eliav, T. Saue, *J. Chem. Phys.* **2003**, 119, 9355–9363.
- [482] T. Ziegler, J. G. Snijders, E. J. Baerends, *J. Chem. Phys.* **1981**, 74, 1271–1284.
- [483] J. G. Snijders, P. Pyykkö, *Chem. Phys. Lett.* **1980**, 75, 5–8.
- [484] A. D. McLean, Y. S. Lee in *Current Aspects of Quantum Chemistry 1981* (Hrsg.: R. Carbo), Elsevier, Amsterdam, **1982**, S. 219–238.
- [485] M. Krauss, W. J. Stevens, H. Basch, *J. Comput. Chem.* **1985**, 6, 287–295.
- [486] G. L. Malli, N. C. Pyper, *Proc. R. Soc. London Ser. A* **1986**, 407, 377–404.
- [487] K. Balasubramanian, P. A. Christiansen, K. S. Pitzer, *Phys. Rev. A* **1991**, 43, 2581–2582.
- [488] G. L. Malli, N. C. Pyper, A. F. Ramos, *Phys. Rev. A* **1991**, 43, 2583–2584.
- [489] Y. Ishikawa, G. L. Malli, N. C. Pyper, *Chem. Phys. Lett.* **1992**, 194, 481–484.
- [490] Y. S. Lee, A. D. McLean, *Bull. Korean Chem. Soc.* **1987**, 8, 122–126.
- [491] G. Ohanessian, M. J. Brusich, W. A. Goddard III, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, 7179–7189.
- [492] G. Ohanessian, W. A. Goddard III, *Acc. Chem. Res.* **1990**, 23, 386–392.
- [493] V. Kellö, A. J. Sadlej, *J. Chem. Phys.* **1991**, 95, 8248–8253.
- [494] A. J. Sadlej, *J. Chem. Phys.* **1991**, 95, 2614–2622.
- [495] A. Pizlo, G. Jansen, B. A. Hess, W. von Niessen, *J. Chem. Phys.* **1993**, 98, 3945–3951.
- [496] C.-Y. Park, J. E. Almlöf, *Chem. Phys. Lett.* **1994**, 231, 269–276.
- [497] V. Kellö, A. J. Sadlej, *Theor. Chim. Acta* **1995**, 92, 253–267.
- [498] C. van Wüllen, *J. Chem. Phys.* **1995**, 103, 3589–3599.
- [499] V. Kellö, A. J. Sadlej, *Theor. Chim. Acta* **1996**, 94, 93–104.
- [500] V. Kellö, A. J. Sadlej, B. A. Hess, *J. Chem. Phys.* **1996**, 105, 1995–2003.
- [501] M. Mayer, O. D. Häberlen, N. Rösch, *Phys. Rev. A* **1996**, 54, 4775–4782.
- [502] V. A. Nasluzov, N. Rösch, *Chem. Phys.* **1996**, 210, 413–425.
- [503] T. Nakajima, K. Hirao, *Chem. Phys. Lett.* **1999**, 302, 383–391.
- [504] T. Nakajima, T. Suzumura, K. Hirao, *Chem. Phys. Lett.* **1999**, 304, 271–277.
- [505] T. Suzumura, T. Nakajima, K. Hirao, *Int. J. Quantum Chem.* **1999**, 75, 757–766.
- [506] Y.-K. Han, K. Hirao, *Chem. Phys. Lett.* **2000**, 324, 453–458.
- [507] H. A. Witek, T. Nakajima, K. Hirao, *J. Chem. Phys.* **2000**, 113, 8015–8025.
- [508] T. Yanai, T. Nakajima, Y. Ishikawa, K. Hirao, *J. Chem. Phys.* **2001**, 114, 6526–6538.
- [509] H. Gollisch, *J. Phys. B* **1982**, 15, 2569–2578.
- [510] M. Harada, H. Dexpert, *C. R. Acad. Sci. Ser. IIB* **1996**, 322, 239–246.
- [511] M. Harada, H. Dexpert, *J. Phys. Chem.* **1996**, 100, 565–572.
- [512] D.-G. Dai, K. Balasubramanian, *J. Chem. Phys.* **1994**, 100, 4401–4407.
- [513] W. C. Ermler, Y. S. Lee, K. S. Pitzer, *J. Chem. Phys.* **1979**, 70, 293–298.
- [514] H. Basch, *Faraday Symp. Chem. Soc.* **1980**, 14, 149–158.
- [515] Y. S. Lee, W. C. Ermler, K. S. Pitzer, *J. Chem. Phys.* **1977**, 67, 5861–5876.
- [516] Y. S. Lee, W. C. Ermler, K. S. Pitzer, *J. Chem. Phys.* **1980**, 73, 360–366.
- [517] P. Hafner, P. Habitz, Y. Ishikawa, E. Wechsel-Trakowski, W. H. E. Schwarz, *Chem. Phys. Lett.* **1981**, 80, 311–315.
- [518] S. Rabii, C. Y. Yang, *Chem. Phys. Lett.* **1984**, 105, 480–483.
- [519] P. A. Christiansen, W. C. Ermler, *Mol. Phys.* **1985**, 55, 1109–1111.
- [520] S. P. Walch, C. W. Bauschlicher, Jr., S. R. Langhoff, *J. Chem. Phys.* **1986**, 85, 5900–5907.
- [521] K. K. Das, K. Balasubramanian, *J. Mol. Spectrosc.* **1990**, 140, 280–294.
- [522] H. Partridge, C. W. Bauschlicher, Jr., S. R. Langhoff, *Chem. Phys. Lett.* **1990**, 175, 531–535.
- [523] D. Strömberg, U. Wahlgren, *Chem. Phys. Lett.* **1990**, 169, 109–115.
- [524] D. Andrae, U. Häussermann, M. Dolg, H. Stoll, H. Preuss, *Theor. Chim. Acta* **1991**, 78, 247–266.

- [525] H. Basch, *J. Mol. Struct. (Theochem)* **1991**, 234, 185–200.
- [526] P. Schwerdtfeger, *Chem. Phys. Lett.* **1991**, 183, 457–463.
- [527] U. Wahlgren, B. Schimmelpfennig, S. Jusuf, H. Strömsnes, O. Gropen, L. Maron, *Chem. Phys. Lett.* **1998**, 287, 525–530.
- [528] S. Varga, E. Engel, W.-D. Sepp, B. Fricke, *Phys. Rev. A* **1999**, 59, 4288–4294.
- [529] T. Nakajima, K. Hirao, *J. Chem. Phys.* **2002**, 116, 8270–8275.
- [530] X.-J. Wang, X.-H. Wan, H. Zhou, S. Takami, M. Kubo, A. Miyamoto, *J. Mol. Struct. (Theochem)* **2002**, 579, 221–227.
- [531] I. Itkin, A. Zaitsevskii, *Chem. Phys. Lett.* **2003**, 374, 143–150.
- [532] T. Saue, H. J. Aa. Jensen, *J. Chem. Phys.* **2003**, 118, 522–536.
- [533] V. Kellö, A. J. Sadlej, *J. Chem. Phys.* **1995**, 103, 2991–2999.
- [534] V. Pershina, T. Bastug, T. Jacob, B. Fricke, S. Varga, *Chem. Phys. Lett.* **2002**, 365, 176–183.
- [535] M. Barysz, M. Urban, *Adv. Quantum Chem.* **1997**, 28, 257–272.
- [536] F. Leij, A. Rosa, *Chem. Phys. Lett.* **1990**, 168, 417–422.
- [537] P. Turski, *Chem. Phys. Lett.* **1999**, 315, 115–118.
- [538] P. Turski, M. Barysz, *J. Chem. Phys.* **1999**, 111, 2973–2977.
- [539] P. Turski, M. Barysz, *J. Chem. Phys.* **2000**, 113, 4654–4661.
- [540] M. Abe, T. Nakajima, K. Hirao, *J. Chem. Phys.* **2002**, 117, 7960–7967.
- [541] G. Bravo-Pérez, I. L. Garzón, *J. Mol. Struct. (Theochem)* **2002**, 619, 79–89.
- [542] H. Basch, S. Topiol, *J. Chem. Phys.* **1979**, 71, 802–814.
- [543] J. K. Laerdahl, T. Saue, K. Faegri, Jr., *Theor. Chem. Acc.* **1997**, 97, 177–184.
- [544] L.-J. Baker, R. C. Bott, G. A. Bowmaker, P. C. Healy, B. W. Skelton, P. Schwerdtfeger, A. H. White, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1995**, 1341–1347.
- [545] P. Schwerdtfeger, *Mol. Phys.* **1995**, 86, 359–368.
- [546] P. Alemany, L. Bengtsson-Kloo, B. Holmberg, *Acta Chem. Scand.* **1998**, 52, 718–727.
- [547] J. R. Brown, P. Schwerdtfeger, D. Schröder, H. Schwarz, *J. Am. Soc. Mass Spectrom.* **2002**, 13, 485–492.
- [548] M. Guichemerre, G. Chambaud, H. Stoll, *Chem. Phys.* **2002**, 280, 71–102.
- [549] F. S. Legge, G. L. Nyberg, J. B. Peel, *J. Phys. Chem. A* **2001**, 105, 7905–7916.
- [550] C. W. Bauschlicher, Jr., S. R. Langhoff, *Chem. Phys. Lett.* **1986**, 126, 163–168.
- [551] K. Balasubramanian, M. Z. Liao, *J. Chem. Phys.* **1987**, 86, 5587–5590.
- [552] C. W. Bauschlicher, Jr., *Chem. Phys. Lett.* **1989**, 156, 91–94.
- [553] C. W. Bauschlicher, Jr., S. R. Langhoff, H. Partridge, *J. Chem. Phys.* **1989**, 91, 2412–2419.
- [554] K. Balasubramanian, M. Z. Liao, *Chem. Phys.* **1988**, 127, 313–324.
- [555] K. Balasubramanian, K. K. Das, *Chem. Phys. Lett.* **1991**, 186, 577–582.
- [556] R. Wesendrup, T. Hunt, P. Schwerdtfeger, *J. Chem. Phys.* **2000**, 112, 9356–9362.
- [557] R. Arratia-Perez, G. L. Malli, *J. Chem. Phys.* **1986**, 84, 5891–5897.
- [558] K. Balasubramanian, P. Y. Feng, M. Z. Liao, *J. Chem. Phys.* **1989**, 91, 3561–3570.
- [559] C. W. Bauschlicher, Jr., S. R. Langhoff, H. Partridge, *J. Phys. Chem.* **1990**, 94, 8378–8379.
- [560] K. Balasubramanian, K. K. Das, *J. Phys. Chem.* **1990**, 94, 8379–8380.
- [561] K. Balasubramanian, K. K. Das, *J. Chem. Phys.* **1991**, 94, 2923–2927.
- [562] K. K. Das, K. Balasubramanian, *Chem. Phys. Lett.* **1991**, 176, 571–574.
- [563] R. Mitrić, M. Hartmann, B. Stanca, V. Bonačić-Koutecký, P. Fantucci, *J. Phys. Chem. A* **2001**, 105, 8892–8905.
- [564] S. Varga, K. Bolton, H. Grönbeck, A. Snis, A. Rosén, B. Fricke, *Eur. Phys. J. D* **2001**, 6, 29–32.
- [565] K. Balasubramanian, P. Y. Feng, *Chem. Phys. Lett.* **1989**, 159, 452–458.
- [566] K. Balasubramanian, *Relativistic Effects in Chemistry. Part B. Applications*, Wiley, New York, **1997**, S. 3–46 (Münzmetallverbindungen).
- [567] J. M. Seminario, J. M. Tour, *Int. J. Quantum Chem.* **1997**, 65, 749–758.
- [568] C. W. Bauschlicher, Jr., S. R. Langhoff, H. Partridge, *J. Chem. Phys.* **1990**, 93, 8133–8137.
- [569] H. Grönbeck, W. Andreoni, *Chem. Phys.* **2000**, 262, 1–14.
- [570] R. Arratia-Perez, G. L. Malli, *Chem. Phys. Lett.* **1986**, 125, 143–148.
- [571] R. Boča, *Czech. J. Phys.* **1990**, 40, 629–645.
- [572] K. Balasubramanian, D.-W. Liao, *J. Chem. Phys.* **1991**, 94, 5233–5236.
- [573] X. Wu, L. Senapati, S. K. Nayak, A. Selloni, M. Hajaligol, *J. Chem. Phys.* **2002**, 117, 4010–4015.
- [574] D.-W. Liao, K. Balasubramanian, *J. Chem. Phys.* **1992**, 97, 2548–2552.
- [575] R. Arratia-Pérez, L. Hernández-Acevedo, *J. Mol. Struct. (Theochem)* **1993**, 282, 131–141.
- [576] H. Adachi, *Adv. Quantum Chem.* **1997**, 29, 49–81.
- [577] E. van Lenthe, A. van der Avoird, P. E. S. Wormer, *J. Chem. Phys.* **1998**, 108, 4783–4796.
- [578] H. Häkkinen, U. Landman, *Phys. Rev. B* **2000**, 62, R2287–R2290.
- [579] A. F. Ramos, R. Arratia-Perez, G. L. Malli, *Phys. Rev. B* **1987**, 35, 3790–3798.
- [580] R. Arratia-Perez, A. F. Ramos, G. L. Malli, *Phys. Rev. B* **1989**, 39, 3005–3009.
- [581] L. Lamare, F. Michel-Calendini, *Int. J. Quantum Chem.* **1997**, 61, 635–639.
- [582] H. M. Lee, M.-F. Ge, B. R. Sahu, P. Tarakeshwar, K. S. Kim, *J. Phys. Chem. B* **2003**, 107, 9994–10005.
- [583] H. Häkkinen, B. Yoon, U. Landman, X. Li, H.-J. Zhai, L.-S. Wang, *J. Phys. Chem. A* **2003**, 107, 6168–6175.
- [584] J. Zhao, J.-L. Yang, J. G. Hou, *Phys. Rev. B* **2003**, 67, 085404.
- [585] C. Y. Yang in *Relativistic Effects in Atoms, Molecules, and Solids* (Hrsg.: G. L. Malli), Plenum, New York, **1983**, S. 335–361.
- [586] T. X. Li, S. M. Lee, S. J. Han, G. H. Wang, *Phys. Lett. A* **2002**, 300, 86–92.
- [587] O. D. Häberlen, S.-C. Chung, N. Rösch, *Int. J. Quantum Chem.* **1994**, S28, 595–610.
- [588] S. Krüger, S. Vent, N. Rösch, *Ber. Bunsen-Ges.* **1997**, 101, 1640–1643.
- [589] M. H. McAdon, W. A. Goddard III, *J. Chem. Phys.* **1988**, 88, 277–302.
- [590] M. H. McAdon, W. A. Goddard III, *J. Phys. Chem.* **1988**, 92, 1352–1365.
- [591] K. Balasubramanian, *J. Mol. Struct. (Theochem)* **1989**, 202, 291–313.
- [592] Z. J. Wu, S. H. Zhou, J. S. Shi, S. Y. Zhang, *Chem. Phys. Lett.* **2003**, 368, 153–161.
- [593] D. Fischer, W. Andreoni, A. Curioni, H. Grönbeck, S. Burkart, G. Ganteför, *Chem. Phys. Lett.* **2002**, 361, 389–396.
- [594] H. Tanaka, S. Neukermans, E. Janssens, R. E. Silverans, P. Lievens, *J. Chem. Phys.* **2003**, 119, 7115–7123.
- [595] S. Krüger, M. Stener, N. Rösch, *J. Chem. Phys.* **2001**, 114, 5207–5215.
- [596] F. Forstmann, S. Ossicini, *J. Chem. Phys.* **1980**, 73, 5997–6002.
- [597] M. G. Ruffolo, S. Ossicini, F. Forstmann, *J. Chem. Phys.* **1985**, 82, 3988–3995.
- [598] P. Pyykkö, Y.-F. Zhao, *Chem. Phys. Lett.* **1991**, 177, 103–106.
- [599] A. Schweizer, J. M. Weber, S. Gilb, H. Schneider, D. Schooss, M. M. Kappes, *J. Chem. Phys.* **2003**, 119, 3699–3710.

- [600] M. J. Calhorda, O. Crespo, M. C. Gimeno, P. G. Jones, A. Laguna, J. M. López-de-Luzuriaga, J. L. Perez, M. A. Ramón, L. F. Veiros, *Inorg. Chem.* **2000**, *39*, 4280–4285.
- [601] A. Franceschetti, S. J. Pennycook, S. T. Pantelides, *Chem. Phys. Lett.* **2003**, *374*, 471–475.
- [602] K. M. Beardmore, J. D. Kress, N. Grønbech-Jensen, A. R. Bishop, *Chem. Phys. Lett.* **1998**, *286*, 40–45.
- [603] H. Sellers, *Surf. Sci.* **1993**, *294*, 99–107.
- [604] H. Sellers, A. Ulman, Y. Shnidman, J. E. Eilers, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 9389–9401.
- [605] L. De Maria, M. Springborg, *Chem. Phys. Lett.* **2000**, *323*, 293–299.
- [606] S. Ikeda, T. Nakajima, K. Hirao, *Mol. Phys.* **2003**, *101*, 105–110.
- [607] T. Ziegler in *Relativistic Effects in Atoms, Molecules and Solids* (Hrsg.: G. L. Malli), Plenum, New York, **1983**, S. 421–436.
- [608] I. Antes, G. Frenking, *Organometallics* **1995**, *14*, 4263–4268.
- [609] D. G. Musaev, K. Morokuma, *Organometallics* **1995**, *14*, 3327–3334.
- [610] P. Schwerdtfeger, G. A. Bowmaker, *J. Chem. Phys.* **1994**, *100*, 4487–4497.
- [611] S. Dapprich, G. Frenking, *J. Phys. Chem.* **1995**, *99*, 9352–9362.
- [612] A. J. Lupinetti, S. Fau, G. Frenking, S. H. Strauss, *J. Phys. Chem. A* **1997**, *101*, 9551–9559.
- [613] M. Diefenbach, M. Brönstrup, M. Aschi, D. Schröder, H. Schwarz, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 10614–10625.
- [614] N. A. Lambropoulos, J. R. Reimers, N. S. Hush, *J. Chem. Phys.* **2002**, *116*, 10277–10286.
- [615] K. Balasubramanian, M. Z. Liao, *J. Phys. Chem.* **1988**, *92*, 361–364.
- [616] P. Schwerdtfeger, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 2818–2820.
- [617] J. A. Tossell, D. J. Vaughan, *Inorg. Chem.* **1981**, *20*, 3333–3340.
- [618] B. Dai, J.-L. Yang, *Chem. Phys. Lett.* **2003**, *379*, 512–516.
- [619] R. L. DeKock, E. J. Baerends, P. M. Boerrigter, R. Hengelmolen, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 3387–3396.
- [620] O. D. Häberlen, N. Rösch, *J. Phys. Chem.* **1993**, *97*, 4970–4973.
- [621] I. Antes, S. Dapprich, G. Frenking, P. Schwerdtfeger, *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 2089–2096.
- [622] A. Fortunelli, G. Germano, *J. Phys. Chem. A* **2000**, *104*, 10834–10841.
- [623] C. J. Evans, L. M. Reynard, M. C. L. Gerry, *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 6123–6131.
- [624] B.-Y. Liang, L. Andrews, *J. Phys. Chem. A* **2000**, *104*, 9156–9164.
- [625] D. Mandelbaum, M. E. Alikhani, *Theor. Chem. Acc.* **2001**, *105*, 354–359.
- [626] A. Citra, X.-F. Wang, L. Andrews, *J. Phys. Chem. A* **2002**, *106*, 3287–3293.
- [627] W. Beck, T. M. Klapötke, P. Klüfers, G. Frenking, C. M. Rienäcker, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2001**, *627*, 1669–1674.
- [628] P. H. Svensson, J. Rosdahl, L. Kloo, *Chem. Eur. J.* **1999**, *5*, 305–311.
- [629] E. Miyoshi, Y. Sakai, *J. Chem. Phys.* **1988**, *89*, 7363–7366.
- [630] F. Mendizabal, *Organometallics* **2001**, *20*, 261–265.
- [631] K. Mogi, Y. Sakai, T. Sonoda, Q. Xu, Y. Souma, *J. Phys. Chem. A* **2003**, *107*, 3812–3821.
- [632] F. Cunin, C. Deudon, F. Favier, B. Mula, J. L. Pascal, *Inorg. Chem.* **2002**, *41*, 4173–4178.
- [633] C. King, J.-C. Wang, M. N. I. Khan, J. P. Fackler, Jr., *Inorg. Chem.* **1989**, *28*, 2145–2149.
- [634] Z.-M. Su, H.-X. Zhang, C.-M. Che, *Chem. J. Chin. Univ.* **1997**, *18*, 1171–1179.
- [635] M. Preisenberger, P. Pyykkö, A. Schier, H. Schmidbaur, *Inorg. Chem.* **1999**, *38*, 5870–5875.
- [636] P. Alemany, J. J. Novoa, L. Bengtsson, *Int. J. Quantum Chem.* **1994**, *52*, 1–8.
- [637] Y.-F. Zhao, X.-G. Jing, M.-Y. Zhang, *Int. J. Quantum Chem.* **2000**, *80*, 38–43.
- [638] Y.-F. Zhao, X.-G. Jing, W.-H. Su, *J. Mol. Struct. (Theochem)* **2002**, *587*, 43–48.
- [639] D. E. Babelo, S. D. Huang, Y. Ishikawa, *Chem. Phys. Lett.* **1997**, *277*, 215–222.
- [640] S.-C. Chung, S. Krüger, H. Schmidbaur, N. Rösch, *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 5387–5392.
- [641] E. J. Fernández, M. C. Gimeno, P. G. Jones, A. Laguna, M. Laguna, J. M. López-de-Luzuriaga, M. A. Rodríguez, *Chem. Ber.* **1995**, *128*, 121–124.
- [642] S. Canales, O. Crespo, M. C. Gimeno, P. G. Jones, A. Laguna, F. Mendizabal, *Organometallics* **2000**, *19*, 4985–4994.
- [643] M. J. Calhorda, F. Canales, M. C. Gimeno, J. Jiménez, P. G. Jones, A. Laguna, L. F. Veiros, *Organometallics* **1997**, *16*, 3837–3844.
- [644] E. J. Fernández, A. Laguna, J. M. L. de Luzuriaga, M. Monge, P. Pyykkö, N. Runeberg, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2002**, 750–753.
- [645] M.-F. Fan, Z.-Y. Lin, J. E. McGrady, D. M. P. Mingos, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1996**, 563–568.
- [646] A. Veldkamp, G. Frenking, *Organometallics* **1993**, *12*, 4613–4622.
- [647] T. Ishii, R. Sekine, T. Enoki, E. Miyazaki, T. Miyamae, T. Miyazaki, *J. Phys. Soc. Jpn.* **1997**, *66*, 3424–3433.
- [648] E. R. Schreiter, J. E. Stevens, M. F. Ortwerth, R. G. Freeman, *Inorg. Chem.* **1999**, *38*, 3935–3937.
- [649] Z.-H. Li, Z.-H. Loh, K. F. Mok, T. S. A. Hor, *Inorg. Chem.* **2000**, *39*, 5299–5305.
- [650] W. C. Herndon, I. Haiduc, *J. Mol. Struct.* **2001**, *598*, 127–131.
- [651] S. F. Sontum, D. A. Case, *J. Phys. Chem.* **1982**, *86*, 1596–1606.
- [652] J. A. Tossell, *Chem. Phys. Lett.* **1998**, *286*, 73–78.
- [653] H. L. Hermann, P. Schwerdtfeger, F. Mohr, S. K. Bhargava, *Organometallics* **2003**, *22*, 2373–2377.
- [654] C. Heinemann, R. H. Hertwig, R. Wesendrup, W. Koch, H. Schwarz, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 495–500.
- [655] A. Antušek, M. Urban, A. J. Sadlej, *J. Chem. Phys.* **2003**, *119*, 7247–7262.
- [656] D. Schröder, R. Brown, P. Schwerdtfeger, H. Schwarz, *Int. J. Mass Spectrom.* **2000**, *203*, 155–163.
- [657] L. D. Socaciu, J. Hagen, T. M. Bernhardt, L. Wöste, U. Heiz, H. Häkkinen, U. Landman, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 10437–10445.
- [658] J. Hrušák, D. Schröder, H. Schwarz, *Chem. Phys. Lett.* **1994**, *225*, 416–420.
- [659] S. Toyota, M. Oki, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1995**, *68*, 1345–1351.
- [660] K. Köhler, S. J. Silverio, I. Hyla-Kryspin, R. Gleiter, L. Zsolnai, A. Driess, G. Huttner, H. Lang, *Organometallics* **1997**, *16*, 4970–4979.
- [661] A. Kovács, G. Frenking, *Organometallics* **1999**, *18*, 887–894.
- [662] G. M. Stewart, E. R. T. Tiekink, M. A. Buntine, *J. Phys. Chem. A* **1997**, *101*, 5368–5373.
- [663] A. Cruz, E. Poulain, G. Del Angel, S. Castillo, V. Bertin, *Int. J. Quantum Chem.* **1998**, *67*, 399–409.
- [664] A. Cruz, G. Del Angel, E. Poulain, J. M. Martínez-Magadan, M. Castro, *Int. J. Quantum Chem.* **1999**, *75*, 699–707.
- [665] X. Xu, Y. Z. Yuan, K. Asakura, Y. Iwasawa, H. L. Wan, K. R. Tsai, *Chem. Phys. Lett.* **1998**, *286*, 163–170.
- [666] N. C. Schjødt, P. Sommer-Larsen, M. Folmer Nielsen, J. Larsen, K. Bechgaard, *Inorg. Chem.* **1995**, *34*, 3688–3694.
- [667] G. Kickelbick, U. Schubert, *Inorg. Chim. Acta* **1997**, *262*, 61–64.
- [668] H. Basch, T. Hoz in *The Chemistry of Functional Groups. Supplement C2: The Chemistry of Triple-Bonded Functional Groups* (Hrsg.: S. Patai), Wiley, New York, **1994**, S. 1–108.
- [669] G. Aullón, G. Ujaque, A. Lledós, S. Alvarez, P. Alemany, *Inorg. Chem.* **1998**, *37*, 804–813.
- [670] G. Aullón, G. Ujaque, A. Lledós, S. Alvarez, *Chem. Eur. J.* **1999**, *5*, 1391–1410.



- [671] L. E. Sansores, R. Salcedo, H. Flores, A. Martinez, *J. Mol. Struct. (Theochem)* **2000**, 530, 125–129.
- [672] H. G. Raubenheimer, M. W. Esterhuysen, A. Timoshkin, Y. Chen, G. Frenking, *Organometallics* **2002**, 21, 3173–3181.
- [673] D. M. P. Mingos, *Chem. Soc. Rev.* **1986**, 15, 31–61.
- [674] M. Laupp, J. Strähle, *Angew. Chem.* **1994**, 106, 210–211; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, 33, 207–209.
- [675] Å. Johansson, S. Stafström, *Chem. Phys. Lett.* **2000**, 322, 301–306.
- [676] Y. Akinaga, T. Nakajima, K. Hirao, *J. Chem. Phys.* **2001**, 114, 8555–8564.
- [677] C. Majumder, H. Mizuseki, Y. Kawazoe, *J. Chem. Phys.* **2003**, 118, 9809–9813.
- [678] P. Weinberger, *J. Phys. F* **1982**, 12, 2171–2184.
- [679] C. Koenig, N. E. Christensen, J. Kollar, *Phys. Rev. B* **1984**, 29, 6481–6488.
- [680] J. W. Davenport, R. E. Watson, M. Weinert, *Phys. Rev. B* **1985**, 32, 4883–4891.
- [681] S. C. Wu, Z. Q. Wang, D. Sondericker, J. Sokolov, R. F. Garrett, F. Jona, *Phys. Rev. B* **1986**, 34, 8418–8420.
- [682] B.-Y. Qi, I. Perez, P. H. Ansari, F. Lu, M. Croft, *Phys. Rev. B* **1987**, 36, 2972–2975.
- [683] K. Terakura, T. Oguchi, T. Mohri, K. Watanabe, *Phys. Rev. B* **1987**, 35, 2169–2173.
- [684] R. E. Watson, J. W. Davenport, M. Weinert, *Phys. Rev. B* **1987**, 35, 508–518.
- [685] J. W. Davenport, R. E. Watson, M. Weinert, *Phys. Rev. B* **1988**, 37, 9985–9992.
- [686] P. Weinberger, A. M. Boring, R. C. Albers, W. M. Temmerman, *Phys. Rev. B* **1988**, 38, 5357–5362.
- [687] B. K. Godwal, R. Jeanloz, *Phys. Rev. B* **1989**, 40, 7501–7507.
- [688] C. Janiak, R. Hoffmann, *Inorg. Chem.* **1989**, 28, 2743–2747.
- [689] S. Takizawa, K. Terakura, T. Mohri, *Phys. Rev. B* **1989**, 39, 5792–5797.
- [690] E. Arola, C. J. Barnes, R. S. Rao, A. Bansil, *Phys. Rev. B* **1990**, 42, 8820–8826.
- [691] E. Arola, R. S. Rao, A. Salokatve, A. Bansil, *Phys. Rev. B* **1990**, 41, 7361–7369.
- [692] B. C. H. Krutzen, J. E. Inglesfield, *J. Phys. Condens. Matter* **1990**, 2, 4829–4847.
- [693] P. Weinberger, J. Banhart, G. H. Schadler, A. M. Boring, P. S. Riseborough, *Phys. Rev. B* **1990**, 41, 9444–9451.
- [694] Z. W. Lu, S.-H. Wei, A. Zunger, *Phys. Rev. Lett.* **1991**, 66, 1753–1756.
- [695] M. Yasui, T. Takahashi, J. Callaway, *J. Phys. Condens. Matter* **1991**, 3, 2679–2692.
- [696] C. C. Tyson, A. Bzowski, P. Kristof, M. Kuhn, R. Sammynaiken, T. K. Sham, *Phys. Rev. B* **1992**, 45, 8924–8928.
- [697] P. Weinberger, C. Blaas, B. I. Bennett, A. M. Boring, *Phys. Rev. B* **1993**, 47, 10158–10163.
- [698] P. Weinberger, J. Kudrnovsky, J. Redinger, B. I. Bennett, A. M. Boring, *Phys. Rev. B* **1993**, 48, 7866–7871.
- [699] P. Weinberger, V. Drchal, L. Szunyogh, J. Fritscher, B. I. Bennett, *Phys. Rev. B* **1994**, 49, 13366–13372.
- [700] A. Bzowski, Y. M. Yiu, T. K. Sham, *Phys. Rev. B* **1995**, 51, 9515–9520.
- [701] A. Continenza, P. Monachesi, M. Galli, F. Marabelli, E. Bauer, *J. Appl. Phys.* **1996**, 79, 6423–6425.
- [702] M. Methfessel, V. Fiorentini, S. Oppo, *Phys. Rev. B* **2000**, 61, 5229–5236.
- [703] P. H. T. Philipsen, E. J. Baerends, *Phys. Rev. B* **2000**, 61, 1773–1778.
- [704] J. A. Leiro, K. Kokko, R. Laihia, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **2001**, 113, 167–174.
- [705] B. Winkler, C. J. Pickard, M. D. Segall, V. Milman, *Phys. Rev. B* **2001**, 63, 214103.
- [706] A. Gauzzi, E. Gilioli, F. Licci, M. Marezio, G. Calestani, C. Franchini, S. Massidda, *Phys. Rev. B* **2002**, 66, 085106.
- [707] B. K. Godwal, S. Meenakshi, P. Modak, R. S. Rao, S. K. Sikka, V. Vijayakumar, E. Bussetto, A. Lausi, *Phys. Rev. B* **2002**, 65, 140101.
- [708] R.-D. Hoffmann, D. Johrendt, Z.-Y. Wu, R. Pöttgen, *J. Mater. Chem.* **2002**, 12, 676–680.
- [709] Z. Assefa, F. DeStefano, M. A. Garepapaghi, J. H. LaCasce, Jr., S. Ouellete, M. R. Corson, J. K. Nagle, H. H. Patterson, *Inorg. Chem.* **1991**, 30, 2868–2876.
- [710] E. J. Fernandez, M. C. Gimeno, A. Laguna, J. M. López-de-Luzuriaga, M. Monge, P. Pyykkö, D. Sundholm, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122, 7287–7293.
- [711] T. Hoz, H. Basch in *The Chemistry of Organic Derivatives of Gold and Silver* (Hrsg.: S. Patai, Z. Rappoport, Wiley, New York, **1999**, S. 1–29.
- [712] J. F. Liebman, J. Martinho Simões, S. W. Slayden in *The Chemistry of Organic Derivatives of Gold and Silver* (Hrsg.: S. Patai, Z. Rappoport), Wiley, New York, **1999**.
- [713] H. Basch, M. A. Ratner, *J. Comput. Chem.* **2004**, 25, 899–906.
- [714] B.-J. Lee, J.-H. Shim, M. I. Baskes, *Phys. Rev. B* **2003**, 68, 144112.
- [715] M. A. Carvajal, J. J. Novoa, S. Alvarez, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 1465–1477.
- [716] M. S. Nechaev, V. M. Rayón, G. Frenking, *J. Phys. Chem. A* **2004**, 108, 3134–3142.
- [717] J.-Y. Zhao, Y. Zhang, L.-G. Zhu, *J. Mol. Struct.* **2004**, 671, 179–187.
- [718] H.-C. Tai, I. Krossing, M. Seth, D. V. Deubel, *Organometallics* **2004**, 23, 2343–2349.
- [719] F. Mendizabal, G. Zapata-Torres, C. Olea-Azar, *Chem. Phys. Lett.* **2003**, 382, 9299.
- [720] F. Mendizabal, P. Pyykkö, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2004**, 6, 900–905.
- [721] E. O'Grady, N. Kaltsoyannis, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2004**, 6, 680–687.
- [722] S.-G. Wang, W. H. E. Schwarz, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 1266–1276.
- [723] B. Kiran, X. Li, H.-J. Zhai, L.-F. Cui, L.-S. Wang, *Angew. Chem.* **2004**, 116, 2177–2181; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, 43, 2125–2129.
- [724] L. Gagliardi, P. Pyykkö, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2004**, 6, 2904–2906.
- [725] T. K. Ghanty, K. R. S. Chandrakumar, S. K. Ghosh, *J. Chem. Phys.* **2004**, 120, 11363–11366.
- [726] J. M. Thomas, N. R. Walker, S. A. Cooke, M. C. L. Gerry, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 1235–1246.
- [727] L. Andrews, X.-F. Wang, L. Manceron, K. Balasubramanian, *J. Phys. Chem. A* **2004**, 108, 2936–2940.
- [728] Siehe Lit. [61].
- [729] T.-D. Chau, T. Visart de Bocarmé, N. Kruse, R. L. C. Wang, H. J. Kreuzer, *J. Chem. Phys.* **2003**, 119, 12605–12610.
- [730] Q.-Y. Kong, A.-H. Zeng, M.-H. Chen, Q. Xu, M.-F. Zhou, *J. Phys. Chem. A* **2004**, 108, 1531–1536.
- [731] A. K. Ray, *Comput. Mater. Sci.* **2002**, 25, 279–284.
- [732] M. P. Johansson, D. Sundholm, J. Vaara, *Angew. Chem.* **2004**, 116, 2732–2735; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, 43, 2678–2681.
- [733] M. Häkkinen, M. Moseler, O. Kostko, N. Morgner, M. Astruc Hoffmann, B. von Issendorff, *Phys. Rev. Lett.* **2004**, im Druck.
- [734] Y. G. Chushak, L. S. Bartell, *J. Phys. Chem. B* **2001**, 105, 11605–11614.
- [735] K. Koga, T. Ikeshoji, K. Sugawara, *Phys. Rev. Lett.* **2004**, 92, 115507.
- [736] J. Rogan, R. Ramírez, A. H. Romero, M. Kiwi, *Eur. Phys. J. D* **2004**, 28, 219–228.

- [737] I. L. Garzón, M. R. Beltrán, G. González, I. Gutierrez-González, K. Michaelian, J. A. Reyes-Nava, J. I. Rodríguez-Hernández, *Eur. Phys. J. D* **2003**, *24*, 105–109.
- [738] U. Landman, W. D. Luedtke, *Faraday Discuss.* **2004**, *125*, 1–22.
- [739] P. Weis, O. Welz, E. Vollmer, M. M. Kappes, *J. Chem. Phys.* **2004**, *120*, 677–684.
- [740] Q. Sun, Q. Wang, Y. Kawazoe, P. Jena, *Eur. Phys. J. D* **2004**, *29*, 231–234.
- [741] S. Neukermans, E. Janssens, H. Tanaka, R. E. Silverans, P. Lievens, *Phys. Rev. Lett.* **2003**, *90*, 033401.
- [742] E. Janssens, H. Tanaka, S. Neukermans, R. E. Silverans, P. Lievens, *Phys. Rev. B* **2004**, *69*, 085402.
- [743] E. Z. da Silva, F. D. Novaes, A. J. R. da Silva, A. Fazzio, *Phys. Rev. B* **2004**, *69*, 115411.
- [744] E. Z. da Silva, A. J. R. da Silva, A. Fazzio, *Comput. Mater. Sci.* **2004**, *30*, 73–76.
- [745] N. V. Skorodumova, S. I. Simak, *Solid State Commun.* **2004**, *130*, 755–757.
- [746] W. T. Geng, K. S. Kim, *Phys. Rev. B* **2004**, *67*, 233403.
- [747] L. Hui, F. Pederiva, G. H. Wang, B. L. Wang, *J. Chem. Phys.* **2003**, *119*, 9771–9776.
- [748] C. W. Greeff, M. J. Graf, *Phys. Rev. B* **2004**, *69*, 054107.
- [749] I. G. Gurtubay, J. M. Pitarke, I. Campito, A. Rubio, *Comput. Mater. Sci.* **2001**, *22*, 123–128.
- [750] Y.-N. Zhang, L. Wang, W.-M. Wang, X.-F. Liu, X.-L. Tian, P. Zhang, *Phys. Lett. A* **2004**, *320*, 452–458.
- [751] R. Caracas, X. Gonze, *Phys. Rev. A* **2004**, *69*, 144114.
- [752] S. Jörgens, D. Johrendt, A. Mewis, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2003**, *629*, 2236–2239.
- [753] A. Y. Lozovoi, A. Alavi, *Phys. Rev. B* **2003**, *68*, 245416.
- [754] S. C. Erwin, *Phys. Rev. Lett.* **2003**, *91*, 206101.
- [755] R. Baer, D. Neuhauser, S. Weiss, *Nano Lett.* **2004**, *4*, 85–88.
- [756] K. A. Barakat, T. R. Cundari, M. A. Omary, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 14228–14229.
- [757] Q.-J. Pan, H.-X. Zhang, *J. Mol. Struct. (Theochem)* **2004**, *671*, 53–58.
- [758] Z.-X. Cao, Q.-E. Zhang, *Chem. Eur. J.* **2004**, *10*, 1920–1925.
- [759] K.-C. Wu, J. Li, C.-S. Lin, *Chem. Phys. Lett.* **2004**, *388*, 353–357.
- [760] R. V. Parish in *The Chemistry of Organic Derivatives of Gold and Silver* (Hrsg.: S. Patai, Z. Rappoport), Wiley, New York, **1999**, S. 31–49.
- [761] C. F. Shaw III in *The Chemistry of Organic Derivatives of Gold and Silver* (Hrsg.: S. Patai, Z. Rappoport), Wiley, New York, **1999**, S. 67–101.
- [762] R. Armunanto, C. F. Schwenk, H. T. Tran, B. M. Rode, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 2582–2587.
- [763] H. Basch, M. A. Ratner, *J. Chem. Phys.* **2003**, *119*, 11926–11942.
- [764] H. Basch, M. A. Ratner, *J. Chem. Phys.* **2003**, *119*, 11943–11950.
- [765] H. Basch, M. A. Ratner, *J. Chem. Phys.* **2004**, *120*, 5761–5770.
- [766] H. Basch, M. A. Ratner, *J. Chem. Phys.* **2004**, *120*, 5771–5780.
- [767] E. G. Emberly, G. Kirczenow, *Phys. Rev. Lett.* **2003**, *91*, 188301.
- [768] Y. Luo, C.-K. Wang, Y. Fu, *J. Chem. Phys.* **2002**, *117*, 10283–10290.
- [769] K. Stokbro, J. Taylor, M. Brandbyge, J.-L. Mozos, P. Ordejón, *Comput. Mater. Sci.* **2003**, *27*, 151–160.
- [770] K. Palotás, B. Lazarovits, L. Szunyogh, P. Weinberger, e-Print archive: [www.arxiv.org](http://www.arxiv.org), Cond-mat/0403282, **2004**.
- [771] M. Zhuang, M. Ernzerhof, *J. Chem. Phys.* **2004**, *120*, 4921–4926.
- [772] R. Di Felice, A. Selloni, *J. Chem. Phys.* **2004**, *120*, 4906–4914.
- [773] S. Franzen, *Chem. Phys. Lett.* **2003**, *381*, 315–321.
- [774] Y. Karzazi, X. Crispin, O. Kwon, J. L. Brédas, J. Cornil, *Chem. Phys. Lett.* **2004**, *387*, 502–508.
- [775] S. Letardi, F. Cleri, *J. Chem. Phys.* **2004**, *120*, 10062–10068.
- [776] J. Nara, S. Higai, Y. Morikawa, T. Ohno, *J. Chem. Phys.* **2004**, *120*, 6705–6711.
- [777] S. Higai, J. Nara, T. Ohno, *J. Chem. Phys.* **2004**, *121*, 970–972.
- [778] C. Nieto-Oberhuber, M. P. Muñoz, E. Buñuel, C. Nevado, D. J. Cardenas, A. M. Echavarren, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 2456–2460; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 2402–2406.
- [779] S. A. Varganov, R. M. Olson, M. S. Gordon, G. Mills, H. Metiu, *J. Chem. Phys.* **2004**, *120*, 5169–5175.
- [780] X.-L. Ding, B. Dai, J.-L. Yang, J. G. Hou, Q.-S. Zhu, *J. Chem. Phys.* **2004**, *121*, 621–623.
- [781] M. L. Kimble, A. W. Castleman, Jr., R. Mitri, C. Bürgel, V. Bonačić-Koutecký, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 2526–2535.
- [782] Q. Sun, P. Jena, Y. D. Kim, M. Fischer, G. Ganteför, *J. Chem. Phys.* **2004**, *120*, 6510–6515.
- [783] D. W. Yuan, Z. Zheng, *J. Chem. Phys.* **2004**, *120*, 6574–6584.
- [784] I. P. Hamilton, *Chem. Phys. Lett.* **2004**, *390*, 517–521.
- [785] G. Dietrich, S. Krückeberg, K. Lützenkirchen, L. Schweikhard, C. Walter, *J. Chem. Phys.* **2004**, *112*, 752–760.
- [786] G. M. Koretsky, M. B. Knickelbein, R. Rousseau, D. Marx, *J. Phys. Chem. A* **2004**, *105*, 11197–11203.
- [787] Z.-P. Liu, X.-Q. Gong, J. Kohanoff, C. Sanchez, P. Hu, *Phys. Rev. Lett.* **2003**, *91*, 266102.
- [788] M. Daté, M. Okumura, S. Tsubota, M. Haruta, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 99, 2181–2184; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 2129–2132.
- [789] J. Guzman, B. C. Gates, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 2672–2673.
- [790] S. Mankefors, A. Grigoriev, G. Wendin, *Nanotechnology* **2003**, *14*, 849–858.
- [791] D. M. P. Mingos, *Pure Appl. Chem.* **1980**, *52*, 705–712.
- [792] P. Pawlow, *Z. Phys. Chemie* **1909**, *65*, 1–35; *Zh. Russk. Fiz.-Khim. Obshch.* **1908**, *40*, 1022–1067.
- [793] GOLD 2003 Keynote Papers, *Gold Bull.* **2004**, *37(1–2)* 2–148.
- [794] I. Galanakis, P. M. Oppeneer, P. Ravindran, L. Nordström, P. James, H. Dreysse, O. Eriksson, *Phys. Rev. B* **2001**, *63*, 172405.