

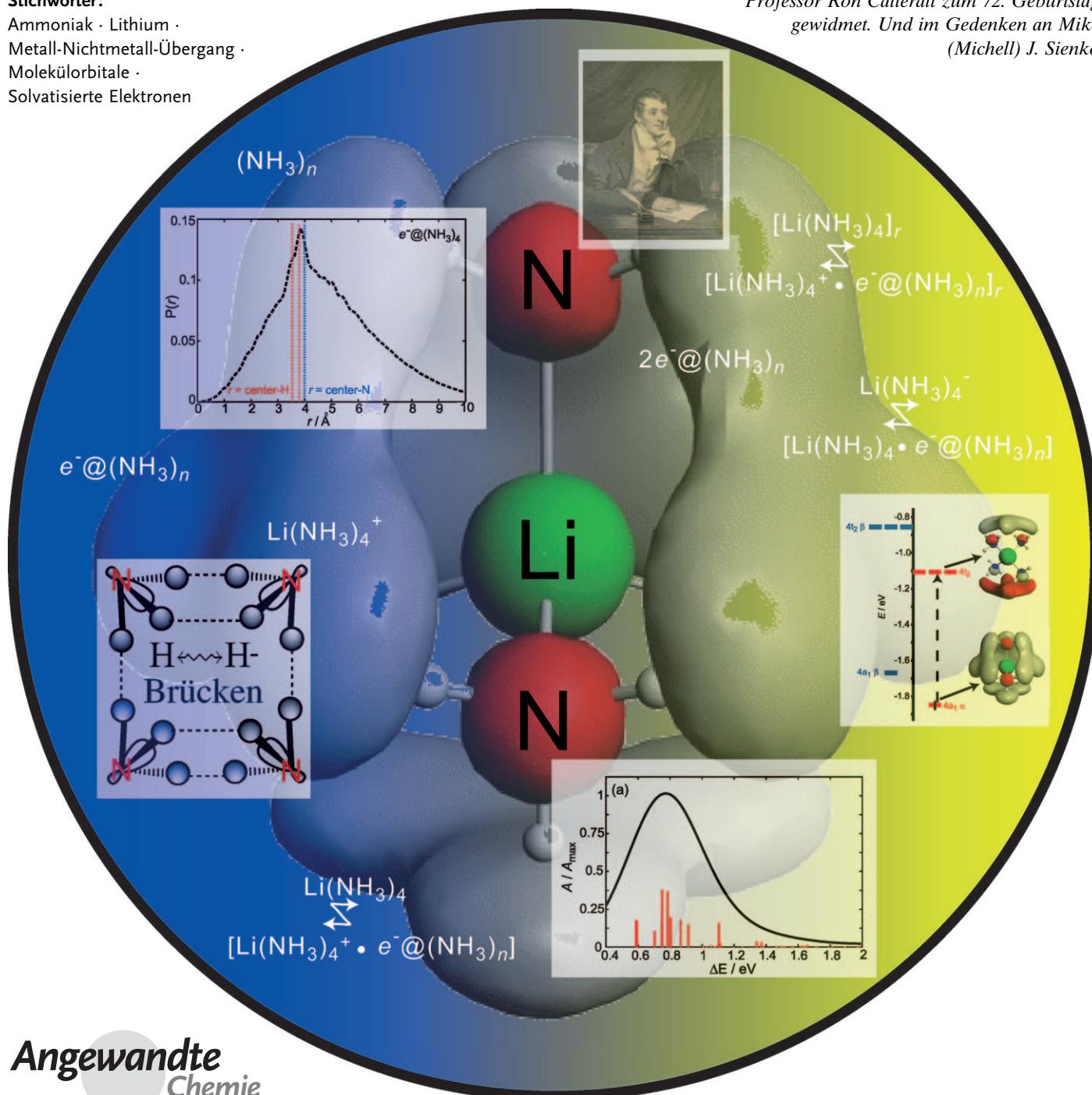
# Lithium-Ammoniak-Lösungen: eine molekulare Betrachtung

Eva Zurek, Peter P. Edwards und Roald Hoffmann\*

**Stichwörter:**

Ammoniak · Lithium ·  
Metall-Nichtmetall-Übergang ·  
Molekülorbitale ·  
Solvatisierte Elektronen

Professor Ron Catterall zum 72. Geburtstag  
gewidmet. Und im Gedenken an Mike  
(Michell) J. Sienko



Dieser Aufsatz gibt eine detaillierte Molekülorbitalanalyse der Strukturen und elektronischen Eigenschaften der vielfältigen Spezies, die in Lithium-Ammoniak-Lösungen auftreten. Als Spezies mit ungerader Elektronenzahl (Dublett-Zustände) betrachten wir:  $e^- @ (NH_3)_n$  (das solvatisierte Elektron, wahrscheinlich ein dynamisches Ensemble von Molekülen), das  $Li(NH_3)_4$ -Monomer und die  $[Li(NH_3)_4]^+ \cdot e^- @ (NH_3)_n$ -Ionenpaare. Das 2s-Elektron des Li besetzt ein diffuses Orbital, das hauptsächlich von den niedrigsten unbesetzten Molekülorbitalen (MOs) der Ammoniakmoleküle gebildet wird. Die einfach besetzten MOs sind zwischen den Wasserstoffatomen bindend; wir bezeichnen diese stabilisierende Wechselwirkung als H $\leftrightarrow$ H-Brücke. Im  $e^- @ (NH_3)_n$  befindet sich das Überschusselektron nicht im Zentrum des von den Ammoniakmolekülen gebildeten Käfigs. Denkbare Spezies mit zwei oder mehr schwach wechselwirkenden Elektronen bilden ebenfalls H $\leftrightarrow$ H-Brücken. Für diese Spezies finden wir, dass die Singulett-Zustände ( $S=0$ ) bei etwas tieferer Energie liegen als die Zustände mit ungepaarten Spins ( $S=1, 2\dots$ ). TD-DFT-Rechnungen an verschiedenen Ionenpaaren zeigen, dass die drei intensivsten elektronischen Anregungen von den Übergängen aus dem SOMO (mit s-Pseudosymmetrie) in die niedrigsten p-artigen Niveaus stammen. Die optischen Absorptionsspektren sind weitgehend unabhängig vom Metall, und wir können die in das Sichtbare reichende Absorptionsflanke gut erklären. Letztere verursacht die „schöne blaue Farbe“, die Sir Humphry Davy vor 200 Jahren erstmals beobachtete.

## 1. Einleitung

### 1.1. Geschichtliches

Die erstmalige Beobachtung der spektakulären blauen und bronzenen Farben von Alkalimetall-Lösungen in Ammoniak geht auf Sir Humphry Davy zurück. Ammoniak war durch seinen biologischen Ursprung damals schon seit Jahrhunderten bekannt, und im Jahr 1807 isolierte Davy Kalium und dann Natrium. Er hatte also zu der Zeit seiner Versuche, die er zwischen 1807 und 1808 ausführte, alle benötigten Chemikalien zur Hand. Davy wollte mit seinen Experimenten beweisen, dass Kalium tatsächlich ein Element war und nicht etwa ein Hydrid der Pottasche. Er setzte kleine Körnchen aus Pottasche mit trockenem, gasförmigem Ammoniak um und erhielt so die herrlichen Farben der konzentrierten und dann auch verdünnten Filme des Kalium-Ammoniaks. Verflüssigt wurde Ammoniak erstmals 1823 durch Michael Faraday (auf Davys Vorschlag hin), und folglich sah Davy dem Auflösen von metallischem Kalium durch trockenen gasförmigen Ammoniak zu. Davy veröffentlichte die Ergebnisse nie, seine Notizen (siehe Abbildung 1) wurden aber 1981 beim Studium seiner Laborbücher entdeckt.<sup>[1-3]</sup> Sie belegen, dass Davy vor 200 Jahren tatsächlich die charakteristische „schöne blaue Farbe“ dieser Lösungen beobachtete.

## Aus dem Inhalt

1. Einleitung	8345
2. Rechenmethoden	8351
3. Ammoniak	8352
4. $Li(NH_3)_4^+$ : das komplexierte und solvatisierte Li-Kation	8354
5. $Li(NH_3)_4$ : die erste Solvathülle	8355
6. Das solvatisierte Elektron, $e^- @ (NH_3)_n$	8357
7. Weitere Solvatisierung von $Li(NH_3)_4$ : die $[Li(NH_3)_4]^+ \cdot e^- @ (NH_3)_n$ -Ionenpaare	8361
8. Mehr Elektronen: Bildung gekoppelter Radikale	8364
9. $[Li(NH_3)_4]$ ,	8365
10. Zwei Elektronen in einem Käfig: $2e^- @ (NH_3)_n$	8368
11. Solvation von $Li(NH_3)_4^-$ durch NH <sub>3</sub> : die $[Li(NH_3)_4 \cdot e^- @ (NH_3)_n]$ -CRs	8369
12. Welche Systeme bei welcher Konzentration?	8369
13. Das Absorptionsspektrum von Metall-Ammoniak-Lösungen	8371
14. Zusammenfassung und Ausblick	8378

Hannay und Hogarth berichteten 1879 und 1880 ebenfalls, dass gasförmiges Ammoniak metallisches Natrium auflöst (wodurch sie im Grunde Davys Kalium-Experimente reproduzierten) und dass die „gasförmigen Lösungen“ – heute würde man vielleicht von kalten Plasmen sprechen<sup>[4]</sup> – nur einige Sekunden erhalten blieben.<sup>[5,6]</sup>

Über 50 Jahre nach Davy machte W. Weyl ähnliche Beobachtungen zur Löslichkeit von Alkalimetallen in flüssigem Ammoniak.<sup>[7]</sup> Dies war die erstmalige Beschreibung dessen,

[\*] Dr. E. Zurek, Prof. R. Hoffmann  
Department of Chemistry and Chemical Biology, Cornell University,  
Baker Laboratory, Ithaca, NY 14853 (USA)  
E-Mail: rh34@cornell.edu

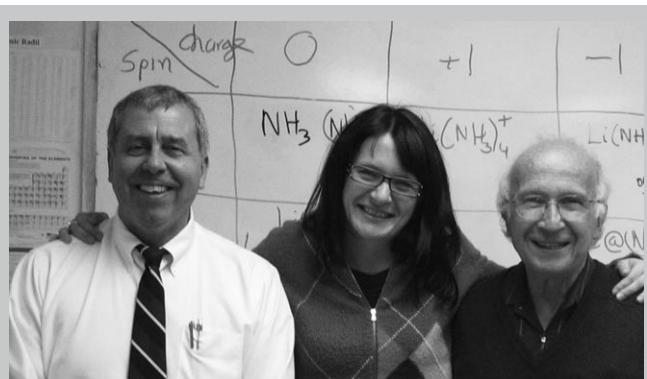
Prof. P. P. Edwards  
Department of Chemistry, Inorganic Chemistry Laboratory, University  
of Oxford, South Parks Road, Oxford, OX1 3QR (UK)

 Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/anie.200900373> zu finden.

was wir heute unter der Lösung eines Metalls in flüssigem Ammoniak verstehen (tatsächlich geschah dies durch Einwirkung von trockenem Ammoniakgas unter Druck auf Kalium mithilfe einer Faradayschen Röhre). Weyl hielt diese Lösungen fälschlicherweise für „Metallammoniumspezies“, Verbindungen also, in denen eines oder mehrere der Wasserstoffatome im  $\text{NH}_4$  durch ein Metallatom ersetzt sind. Lösungen von Metallen in Ammoniak wurden bis weit in das 20. Jahrhundert hinein als Metallammoniumverbindungen bezeichnet.

Wichtige Fortschritte erbrachten Experimente durch W. Seely, der im Jahr 1871 die „nicht-chemische“ Lösungsmittelwirkung des Ammoniaks erkannte und Weyls „unperfekte Wahrnehmung der grundlegenden Tatsachen“ mit dem Verweis darauf korrigierte, dass „die blaue Flüssigkeit nichts weiter als eine Lösung von  $\text{Na}$  in  $\text{NH}_3$  ist“.<sup>[8]</sup> Seely bemerkte weiter: „Ich meine, dass sich diese Metalle im Ammoniak genau so lösen wie Salz sich im Wasser löst.“

In der ersten Hälfte des 20. Jahrhunderts trugen E. C. Franklin und C. A. Kraus wahrscheinlich mehr zur Aufklärung der Chemie von flüssigen Ammoniaklösungen bei, als

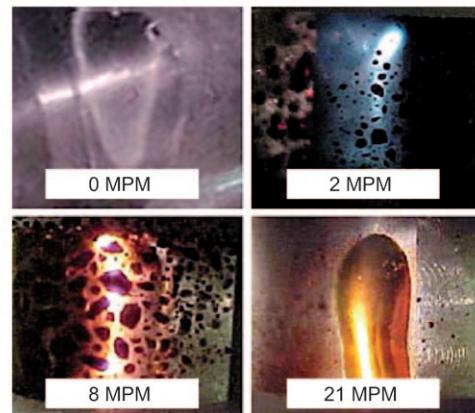


Eva Zurek (Mitte) wurde 1976 in Krakau, Polen, geboren. Nach einem kurzen Zwischenstopp in Österreich wanderte ihre Familie nach Kanada aus, als sie fünf Jahre alt war. Sie erwarb 2002 ihren MSc in theoretischer Chemie an der Universität Calgary (Ziegler; Methylaluminoxan) und promovierte 2006 mit einer am Max-Planck-Institut für Festkörperforschung in Stuttgart angefertigten Arbeit (Andersen; Wannier-Funktionen, Metall-Fulleren-Cluster und Kohlenstoffnanoröhren). Nach einem Postdoktorat an der Cornell University bei Roald Hoffmann wurde sie Assistant Professor an der SUNY in Buffalo und hätte sich nie träumen lassen, so viel über Metall-Ammoniak-Lösungen zu lernen.

Peter Edwards' (links) Interesse an diesen faszinierenden Lösungen reicht über 30 Jahre zurück: zu seiner Promotion bei Ron Catterall an der Salford University, ihrem gemeinsamen Projekt mit Sir Nevill Mott in Cambridge und seiner Zeit als Fulbright Scholar bei Mike Sienko in Cornell. Die Lösungen, mit ihren hellen blauen und bronzenen Farben, ihrer Fähigkeit, vom nichtmetallischen in den metallischen Zustand zu wechseln, und ihrer bemerkenswerte Bildung koexistierender Metall- und Nichtmetallschichten, geben uns ein chemisches System an die Hand, das das ganze Sammelsurium an elektronischen Eigenschaften – von metallischen und nichtmetallischen bis zu supraleitenden Materiezuständen – in sich vereint. Roald Hoffmann (rechts) war das Glück beschieden, über beinahe jedes Molekül oder jede größere Struktur unter der Sonne Rechnungen anstellen zu dürfen. Und auch über manche, die sich vor der Sonne verstecken. Aber obgleich Mike Sienko, ein Kollege und Freund, ihm von den unglaublichen Eigenschaften der Metall-Ammoniak-Lösungen erzählte, hätte er nie gedacht, dass er sich je mit solchen Systemen beschäftigen würde. Mike hätte die Geschichte, die daraus entstanden ist, geliebt.

(a) *Nov.*  
When 8 grains of potassium were heated in ammoniacal gas – it assumed a beautiful metallic appearance & gradually became a fine blue colour

(b) *Nov 75*  
Twelve cubic inches of ammonia were made to act on nine grains of potassium in a green glass retort exposed to the heat of a spirit-lamp, an ebullition of the potassium took place, & its fine silver-color, became blue, which was soon changed to a green, it then recovered its original color but not its splendor.



**Abbildung 1.** Oben: Zwei Einträge<sup>[1-3]</sup> aus Sir Humphry Davys Laborbuch aus der Zeit zwischen Oktober 1805 und Oktober 1812. a) 14. November 1808: „When 8 grains of potassium were heated in ammoniacal gas – it assumed a beautiful metallic appearance and gradually became a fine blue colour.“ b) 15. November 1808: „Twelve cubic inches of ammonia were made to act on nine grains of potassium in a green glass retort exposed to the heat of a spirit-lamp, an ebullition of the potassium took place, and its fine silver-color became blue, which was soon changed to green, it then recovered its original color but not its splendor.“ Unten: Lithiumlösungen in Ammoniak ändern ihre Farbe mit der Konzentration (reines Lösungsmittel bis gesättigt). Wiedergabe nach <http://www.phys.ucl.ac.uk/department/AnnRev2003/cmmp.html>.

alle anderen Forscher zusammen (siehe Abschnitt 1.2).<sup>[9]</sup> Es dürfte jedoch kaum bekannt sein, dass Franklins und Kraus' Arbeiten ganz entscheidend von ihrem damaligen Studenten H. P. Cady angeregt wurden!

Cady arbeitete seinerzeit an Cobalt-Ammin-Komplexen und vermutete, dass sich der darin (und in anderen „Doppelesalzen“) enthaltene Ammoniak in ähnlicher Weise verhalten müsse wie Wasser in kristallwasserhaltigen Salzen. Er sagte außerdem voraus, dass flüssiger Ammoniak in seinen physikalischen und chemischen Eigenschaften dem Wasser entsprechen sollte und also ein zweites ionisierendes Lösungsmittel neben dem Wasser sei. Cadys Arbeiten, die er als Student in Eigenregie ausführte (und 1897 veröffentlichte), waren womöglich die ersten physikochemischen Untersuchungen an flüssigen Ammoniaklösungen.<sup>[10]</sup>

Es waren Kraus und Mitarbeiter, die in Jahrzehntelangen Studien die quantitativen Daten zur elektrischen Leitfähigkeit und anderen physikalischen Eigenschaften ermittelten,

die später als experimentelle Basis für die Entwicklung und Überprüfung zahlreicher Modelle dieser Lösungen dienten.<sup>[11]</sup>

Kraus erkannte, dass Lösungen der Alkalimetalle (wie auch der Erdalkalimetalle) wahrhaft einzigartig sind; sie sind ein direktes Bindeglied zwischen Elektrolyten auf der einen und Metallen auf der anderen Seite.<sup>[12]</sup>

### 1.2. Chemische und physikalische Eigenschaften von Metall-Ammoniak-Lösungen

Alkalimetalle und andere Metalle lösen sich unter Bildung von intensiv gefärbten Lösungen bereitwillig in wasserfreiem flüssigem Ammoniak. Verdünnte Lösungen sind blau, konzentrierte kupfer- oder bronzefarben (siehe Abbildung 1). Der Auflösungsprozess geht damit einher, dass das Alkalimetall sein s-Valenzelektron spontan an das Lösungsmittel abgibt. Bei niedrigen Metallkonzentrationen führt dies zur Bildung von solvatisierten Metallkationen und solvatisierten Elektronen. Kraus war der erste, der den Träger der negativen Elektrizität in Metall-Ammoniak-Lösungen als das durch den Auflösungsprozess  $M \rightarrow M^+ + e^-$  freigesetzte Elektron identifizierte. Das Ergebnis sind „freie“ oder mit Ammoniak assoziierte Elektronen.<sup>[13]</sup> Bei Studien der Leitfähigkeit in Abhängigkeit von der Konzentration bemerkte Kraus:<sup>[14]</sup> „... es scheint, dass die blaue Farbe der Lösung, ebenso wie auch andere die Lösung kennzeichnende Eigenschaften, zuvorderst auf den negativen Träger zurückgeht ...“. Kraus entwickelte diese Hypothese im Jahr 1921, nur zehn Jahre nach der Entdeckung des Elektrons.

1916 postulierten G. E. Gibson und W. L. Argo,<sup>[15]</sup> dass das intensive Blau der Lösungen auf eine (oder mehrere) der folgenden Spezies zurückzuführen sei: a) nichtionisierte Moleküle oder Atome des Metalls, b) unsolvatisierte (oder freie) Elektronen des Metalls oder c) solvatisierte Elektronen. Dies war das erste Mal, dass der Begriff „solvatisierte Elektronen“ fiel. Gibson und Argo favorisierten zunächst (b), schlossen später<sup>[16]</sup> aber richtig, dass die blaue Farbe durch solvatisierte Elektronen verursacht wird.

Mit allmählich steigender Metallkonzentration sinkt die Äquivalentleitfähigkeit (ganz so wie bei gewöhnlichen Salzlösungen in Ammoniak) aufgrund der immer stärker werdenden Wechselwirkungen zwischen solvatisierten Elektronen und solvatisierten Kationen, die zur Bildung von Ionenpaaren  $M_s^+ e_s^-$  führt. Bei noch höheren Konzentrationen von etwa 1 Mol-% des Metalls<sup>[17]</sup> (MPM) beginnen die solvatisierten Elektronen miteinander wechselzuwirken, und ihre Spins werden gepaart. Das Auftreten der Spinpaarung ist in zahlreichen magnetischen Messungen nachgewiesen worden. Interessant ist, dass der erste Bericht solcher Messungen von N. W. Taylor und G. N. Lewis<sup>[18]</sup> aus dem Jahr 1925 stammt, die darin bemerkten, dass „die Ammoniakmoleküle, an denen Elektronen haften, nicht alleamt frei bleiben, sondern Paare miteinander bilden.“

E. Huster<sup>[19]</sup> war 1938 der erste, der die magnetische Suszeptibilität von Metall-Ammoniak-Lösungen in Abhängigkeit von der Konzentration untersuchte. Ähnlich wie Kraus fand auch er, dass diese Lösungen dazu dienen konn-

ten, das Auftreten metallischer Eigenschaften als eine Funktion der Elektronenkonzentration zu verfolgen. Huster stellte zu seiner Überraschung fest,<sup>[19]</sup> dass Na-NH<sub>3</sub>-Lösungen bei mittleren Konzentrationen und niedrigen Temperaturen stark diamagnetisch waren. Er postulierte ein Gleichgewicht zwischen Elektronen und Natriumkationen auf der einen Seite und zweiatomigen Molekülen,  $Na_2$ , auf der anderen Seite.

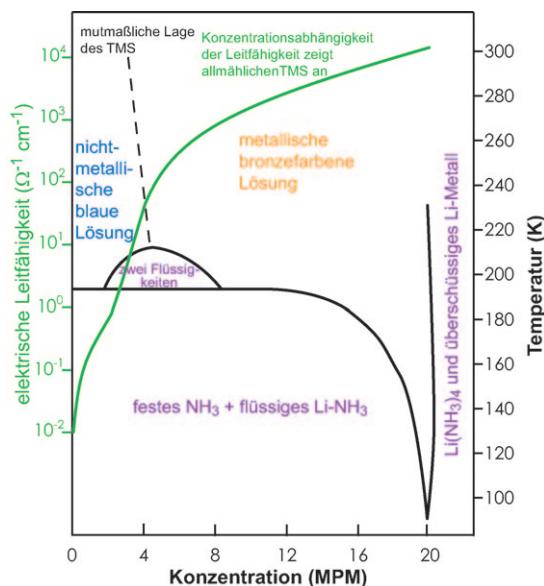
S. Freed und N. Sugarmann<sup>[20]</sup> fanden rund 5 Jahre später, dass die gemessenen magnetischen Suszeptibilitäten von Metall-Ammoniak-Lösungen stets niedriger waren als Werte, die man für ein System von freien Elektronen berechnet hatte. Eine noch stärkere Abweichung vom Modell des freien Elektronengases fand sich in der Temperaturabhängigkeit der Suszeptibilitäten: Diese nahmen mit sinkender Temperatur ab statt, wie im Modell, zu steigen. Die Vermutung war, dass Elektronen in Ammoniak gut wechselwirken können und diamagnetische Paare bilden, was das Absinken des elektronischen Paramagnetismus der Lösungen unter den für ein System von nicht-wechselwirkenden Elektronen erwarteten Wert erklären würde.

Bei einer Konzentration von etwa 0.5 MPM ist die Elektronenspinpaarung weitgehend komplett, d.h., über 90 % der Elektronen in Lösung befinden sich im spinpaararten, diamagnetischen Zustand. Die exakte Natur dieses spinpaararten Zustands und der zur Spinpaarung führende Mechanismus sind noch immer nicht vollständig verstanden; verschiedene Modelle wurden aufgestellt, um die diamagnetischen Spezies zu beschreiben. Elektrochemische Studien von Schindewolf und Werner<sup>[21]</sup> charakterisierten die spinpaararten Spezies als ein ionisches Trimer (oder Ionentripel), d.h. als einen Cluster bestehend aus zwei solvatisierten Elektronen und einem ebenfalls solvatisierten Kation ( $e_s^- M_s^+ e_s^-$ ) mit der Stöchiometrie  $M^-$ . Ein sehr ähnlicher Cluster mit einer Stöchiometrie  $M_2$  kann aus zwei solvatisierten Elektronen und zwei solvatisierten Kationen ( $M_s^+ e_s^- M_s^+ e_s^-$ ) gebildet werden. Man hat diese spinpaararten diamagnetischen Spezies in Metall-Ammoniak-Lösungen auch als Bipolarone bezeichnet.<sup>[22]</sup>

In diesem verdünnten Konzentrationsbereich sind deshalb mehrere Gleichgewichte unter Beteiligung von Elektronen und Metallionen sowie des Lösungsmittels zu berücksichtigen. Darüber hinaus haben wir ein Gleichgewicht zwischen gepaarten (diamagnetischen) und ungepaarten (paramagnetischen) Elektronen sowie zwischen gepaarten Elektronen und Metallionen vor uns – und dies alles in einem wechselwirkenden Lösungsmittel, dem flüssigen Ammoniak!

Ein weiterer Anstieg der Alkalimetallkonzentration (von 1 bis 8 MPM) führt zu einem Übergang in den metallischen Zustand (TMS, „transition to the metallic state“, siehe Kasten), einhergehend mit einer Bronze- oder Goldfärbung der Lösung, in der die solvatisierten Elektronen nun delokalisiert vorliegen. Beim Abkühlen einer Lösung von ca. 4 MPM lässt sich eine verblüffende Phasentrennung beobachten: Die konzentriertere goldfarben-metallische Phase schwimmt auf der verdünnteren, aber dichteren blauen Phase.<sup>[23]</sup> Gesättigte Lösungen (ca. 21 MPM), die bronzefarben sind, zeigen eine höhere atomare Leitfähigkeit als flüssiges Quecksilber.<sup>[11]</sup> Bemerkenswert ist, dass beim Übergang vom verdünnten in den konzentrierten Konzentrationsbe-

reich die Gesamtdichte der Lösung um rund 30 % sinkt. Abbildung 2 zeigt das Phasendiagramm von Li-NH<sub>3</sub>-Lösungen<sup>[23]</sup> sowie zusätzlich die elektrische Leitfähigkeit in Abhängigkeit von der Zusammensetzung.<sup>[24]</sup> Die mutmaßliche Lage des TMS in der Zusammensetzung/Temperatur-Ebene ist eingezeichnet.



**Abbildung 2.** Phasendiagramm für Lithiumlösungen in Ammoniak. Die Daten sind der Abbildung 3 aus Lit. [23] entnommen. Ebenfalls aufgetragen ist die elektrische Leitfähigkeit über den gesamten Zusammensetzungsbereich bei  $-60^{\circ}\text{C}$ ; diese Daten sind Lit. [24] entnommen.

## Übergang in den metallischen Zustand (TMS)

Im Konzentrationsbereich zwischen 1 und 8 MPM steigt die elektrische Leitfähigkeit einer Lithium-Ammoniak-Lösung um einen Faktor  $10^4$ . Schon 1897 hatte Cady beobachtet,<sup>[10]</sup> dass die Leitfähigkeit von Na-NH<sub>3</sub>-Lösungen mit der Konzentration zunimmt – entgegengesetzt dem Verhalten von Elektrolyten – und angemerkt, dass „*die Lösung nicht wie ein Elektrolyt, sondern wie ein Metall zu leiten scheint*“. Dieses spektakuläre Verhalten wurde einem Übergang von einem Metall in ein Nichtmetall (MNMT, „*metal to non-metal transition*“) zugeschrieben, wie ihn Sir Nevill Mott postuliert hat.<sup>[25]</sup> Wir wollen diesen elektronischen und thermodynamischen Phasenübergang als Übergang in den metallischen Zustand bezeichnen (TMS).

Braucht die Welt noch ein weiteres Akronym für den altehrwürdigen MNMT?<sup>[26–28]</sup> Das Problem ist folgendes: Obschon Davy einen Farbwechsel von Bronzefarben nach Blau beobachtete (Abbildung 1a), sieht das übliche Versuchspraktikum vor, die Menge des gelösten Metalls zu erhöhen, sodass man einen Übergang von einem Nichtmetall zu einem Metall verfolgt (auch einer beträchtlichen Zahl von theoretischen Ansätzen liegt dieses Vorgehen zugrunde). Und: NMNT geht schlachtweg nicht so leicht von der Zunge wie MNMT, ob nun als Akronym oder in Gänze ausgespro-

chen. C. N. R. Rao umschrieb den MNMT als „*die Verwandlung von Kupfer in Holz*“, was doch weniger reizvoll erscheint, als umgekehrt Holz in Kupfer zu verwandeln. Wir führen deshalb den Begriff TMS ein, zu Ehren von Nevill Motts klassischer Arbeit auf diesem Gebiet („*The Transition to the Metallic State*“).<sup>[25]</sup>

Drei allgemeine Modelle sind für den TMS in Metall-Ammoniak-Lösungen eingeführt worden. Eines hat seinen Ursprung in der Perkolationstheorie, die von der Existenz mikroskopischer Inhomogenitäten in diesen ungeordneten Materialien ausgeht. Cohen und Jortner<sup>[29]</sup> postulierten, dass Konzentrationsfluktuationen die elektronischen (und thermodynamischen) Prozesse bestimmen, über die der TMS letztlich abläuft. Das zweite Modell beruht auf dem Wechselspiel zwischen den Mott-Hubbard- und Anderson-Modellen des MNMT; der TMS wird nämlich oft bei einer charakteristischen „*Mott-Dichte*“ der Metallisierung wahrgenommen.<sup>[23,30]</sup> Das dritte und älteste Modell geht auf eine 1927 publizierte Arbeit von K. F. Herzfeld zurück<sup>[31]</sup> und besagt, dass eine dielektrische (oder Polarisations-) Katastrophe das Auftreten des TMS kennzeichnet.

Trotz der Tatsache, dass der TMS in Metall-Ammoniak-Lösungen einer der am besten untersuchten Phasenübergänge von Systemen vergleichbarer Komplexität ist, gibt es bislang keine detaillierte und allgemein akzeptierte Interpretation des Übergangs.

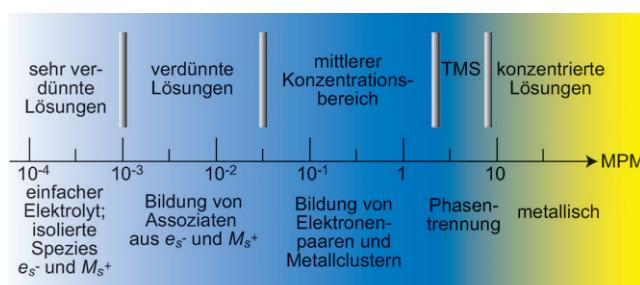
Das ungewöhnliche Verhalten dieser Systeme hat Wissenschaftler – und auch Ingenieure<sup>[4]</sup> – über Jahre fasziniert<sup>[9]</sup> und eine ungeheure Menge an experimentellen und theoretischen Studien angestoßen (siehe z. B. Lit. [32–37] und die „Colloque Weyl“-Serien<sup>[38–44]</sup>). Vor allem NMR- und ESR-Messungen wurden zur Charakterisierung der elektronischen Struktur, Konzentration und Art der in diesen Lösungen vorkommenden Spezies eingesetzt, und eine Reihe von paramagnetischen und diamagnetischen Kandidaten wurde vorgeschlagen.<sup>[1,2,45–49]</sup> Zu den paramagnetischen gehören:<sup>[45]</sup> das solvatisierte Elektron ( $e_s^-$ ), Elektron-Kation-Ionenpaare ( $M_s^+e_s^-$ ), Monomere und solvatisierte Metallatome ( $M_s^0$ ). Als diamagnetische Spezies kommen verschiedene große Cluster von Ammoniakmolekülen, Ionentripel ( $e_s^-M_s^+e_s^-$ ), Ionenquadrupel ( $M_s^+e_s^-M_s^+e_s^-$ ) und reine (Gas-artige) Alkalimetallanionen ( $M^-$ ) in Frage. Weiter unten führen wir eine neue mikroskopische Notation für diese Spezies ein, die explizit den Solvationsgrad berücksichtigt. Darüber hinaus schlagen wir weitere mögliche Spezies vor, die für kurze Zeit existieren könnten.

Auch die Neutronenbeugung wurde zur Untersuchung der mikroskopischen Struktur dieser Systeme eingesetzt. Neuere Arbeiten über Li-NH<sub>3</sub>-Lösungen weisen darauf hin, dass  $\text{Li}(\text{NH}_3)_4^+$  die vorherrschende ionische Spezies ist.<sup>[50,51]</sup> Die im flüssigen Ammoniak vorhandenen Wasserstoffbrücken werden bei steigender Metallkonzentration allmählich aufgebrochen. Bei Zusammensetzungen unterhalb der Sättigung ist dieser Effekt stärker ausgeprägt, als man unter Einbeziehung von allein ionischen Solvationseffekten erwarten würde.<sup>[50,51]</sup>

Es ist weithin akzeptiert, dass sich das solvatisierte Elektron (auch Überschusselektron genannt) in Lücken oder

Käfigen von 2.5–3.0 Å Radius innerhalb der Lösungsmittelphase aufhält.<sup>[33,38–44]</sup> Schätzungen zufolge besteht die Solvenshülle aus etwa sieben bis acht Ammoniakmolekülen, die mit ihren Stickstoffatomen annähernd strahlenförmig nach außen zeigen.<sup>[52]</sup> Moleküldynamiksimulationen haben gezeigt, dass die solvatisierten (oder Überschuss-) Elektronen „Erdnuss“-förmige Bipolarone bilden.<sup>[53,54]</sup> Neuere Computerstudien an gesättigten Li-NH<sub>3</sub>-Lösungen durch Chandra und Marx führten zu dem Vorschlag, dass sich die Elektronen nicht *innerhalb* der Lücken aufhalten, sondern nahe den Wasserstoffatomen an der Grenzfläche zum Lösungsmittel.<sup>[55]</sup> Unsere Befunde werden mit dieser Studie übereinstimmen. Viele theoretische Arbeiten haben sich auch mit der Natur des zusammensetzungsinduzierten TMS befasst.<sup>[29,30,33,34,47,56–58]</sup>

Abbildung 3 gibt einen Überblick über einige dieser Spezies und die charakteristischen Eigenschaften der Lösungen als Funktion der Metallkonzentration. Wie bereits



**Abbildung 3.** Ein ungefährer Überblick über die Eigenschaften von Li-NH<sub>3</sub>-Lösungen, abgeleitet aus experimentellen Ergebnissen. Im mittleren Konzentrationsbereich bilden sich Elektronenpaare und metallische Cluster, und die magnetischen Eigenschaften deuten auf einen baldigen Wechsel der elektronischen Struktur hin. Zwischen 5 × 10<sup>-2</sup> und 1 MPM liegen die meisten e<sub>s</sub><sup>-</sup> im spingepaarten Zustand vor. Die „Mott-Dichte“<sup>[23]</sup> die den Beginn des TMS-Bereichs kennzeichnet, liegt bei 4 MPM. Die gesättigte Lösung weist die elektrische Leitfähigkeit  $\sigma$  von ca. 1.5 × 10<sup>4</sup>  $\Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$  auf. Dies entspricht einer höheren atomaren Leitfähigkeit als der von Quecksilber bei Raumtemperatur. Bei Konzentrationen über 10 MPM verhalten sich die Elektronen wie ein freies Elektronengas. Die Grenzen zwischen den einzelnen Bereichen sind nicht exakt definiert und zu einem gewissen Grad willkürlich.

erwähnt, werden wir die Nomenklatur dahingehend modifizieren, dass die mikroskopische Solvatation berücksichtigt wird – bis dahin soll der Gebrauch etablierter Bezeichnungen die Diskussion erleichtern. Molekulare Spezies wie LiNH<sub>2</sub> – solvatisiert oder nicht – schließen wir nicht in unsere Liste ein. Metall-Ammoniak-Lösungen sind über die Reaktion 2M + 2NH<sub>3</sub> → 2MNH<sub>2</sub> + H<sub>2</sub> metastabil.<sup>[9,38–44,59]</sup> Für Li errechnen wir, dass diese Reaktion in Lösung um 54.3 kcal mol<sup>-1</sup> exotherm ist, aber eine hohe Aktivierungsenergie aufweist (sie kann katalysiert werden).

Trotz der gewaltigen experimentellen und theoretischen Anstrengungen, die bisher unternommen wurden, sind wir der Meinung, dass ein detailliertes mikroskopisches Verständnis von Metall-Ammoniak-Lösungen über den gesamten Zusammensetzungsbereich – vom elektrolytischen zum metallischen Zustand – noch immer fehlt. In diesem Aufsatz wollen wir den statischen, chemischen Teil der Geschichte

liefern. Mithilfe theoretischer Methoden untersuchen wir die mikroskopischen, chemischen und orbitalbezogenen Eigenschaften der vielfältigen Spezies, die in diesen Lösungen vermutet werden. Wir studieren außerdem ihre gegenseitigen Wechselwirkungen und elektronischen Anregungen. Was wir hier nicht behandeln können, sind Echtzeitdynamiken wechselwirkender Spezies. Auch zu den Einzelheiten des elektronischen Übergangs in den metallischen Zustand können wir nicht viel sagen, außer dass wir vielleicht die allerersten Stufen bei der Entstehung des Elektronenbandes verfolgen können.

### 1.3. Dramatis Personae

Die Chemie der Metall-Ammoniak-Lösungen ist alles andere als einfach. Zu den vermuteten Spezies, die sowohl mit der Metallkonzentration als auch der Temperatur variieren, gehören solvatisierte Kationen (z. B. Li(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub><sup>+</sup>), neutrale Spezies (z. B. Li(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>; früher als ein „Monomer“, Li<sub>s</sub>, bezeichnet) und Anionen (z. B. (NH<sub>3</sub>)<sub>n</sub><sup>-</sup>). Diese können relativ frei vorliegen, sind aber mit größerer Wahrscheinlichkeit durch noch mehr Ammoniakmoleküle solvatisiert oder tatsächlich miteinander verbunden. Sie können geschlossene Elektronenschalen haben oder eines oder mehr ungepaarte Elektronen tragen ( $S = 0, \frac{1}{2}, 1$  oder größer). Wir sind uns völlig im Klaren darüber, dass angesichts einer derart dynamischen und komplexen Flüssigkeit, in der die Anlagerung eines Lösungsmittelmoleküls an eine wie auch immer gearbeitete Spezies sehr kurzlebig sein kann, Begriffe wie „Molekül“ oder „Spezies“ schwer zu greifen sind. Dennoch hoffen wir, dass unser Versuch, solche Lösungen auf diese Weise zu beschreiben, nicht ganz ohne Wert bleibt.

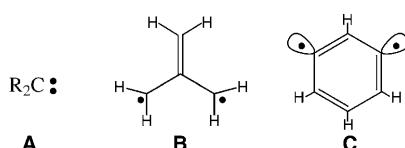
Abbildung 4 fasst die verschiedenen molekularen Spezies zusammen, die wir für wichtig halten. Sie sind nach ihrer Ladung ( $q$ ) und ihrem Elektronenspin ( $S$ ) klassifiziert. Einige Bestandteile der Notation sollen an dieser Stelle erläutert werden: Der Klammeraffe, @, kennzeichnet ein Elektron, dessen elektronische Wellenfunktion über eine Gruppe von angelagerten Ammoniakmolekülen delokalisiert ist; dies entspricht einem solvatisierten Elektron (oder einem Paar solvatisierter Elektronen). Ein Punkt, ·, kennzeichnet die

Spin \ Ladung	$q = 0$	$q = +1$	$q = -1$	$q = -2$
$S = 0$	(NH <sub>3</sub> ) <sub>n</sub>		Li(NH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> <sup>+</sup>	
$S = 1/2$		Li(NH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> ↗ [Li(NH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> <sup>+</sup> · e <sup>-</sup> @(NH <sub>3</sub> ) <sub>n</sub> ]		e <sup>-</sup> @(NH <sub>3</sub> ) <sub>n</sub>
$S = 0, 1, 2, \dots$ (CR)	Li(NH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> ↗ [Li(NH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> <sup>+</sup> · e <sup>-</sup> @(NH <sub>3</sub> ) <sub>n</sub> ]		Li(NH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> <sup>-</sup> ↗ 2e <sup>-</sup> @(NH <sub>3</sub> ) <sub>n</sub>	[Li(NH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> · e <sup>-</sup> @(NH <sub>3</sub> ) <sub>n</sub> ]

**Abbildung 4.** Eine Auswahl von Spezies, die in Lithium-Ammoniak-Lösungen vorkommen könnten, klassifiziert nach Ladung ( $q$ ) und Elektronenspinzustand ( $S$ ). Die Farben kennzeichnen den Konzentrationsbereich, in dem die Spezies vermutlich zu finden sind. Bei 0 MPM kann nur (NH<sub>3</sub>)<sub>n</sub> vorliegen (schwarz). Die elektrolytischen und metallischen Lösungen könnten die blau bzw. goldfarben gezeichneten Spezies enthalten. Der Zickzackpfeil bezeichnet ein Kontinuum von Strukturen mit steigendem Grad der mikroskopischen Solvatation.

Assoziation einzelner Spezies im Raum, wobei ihr Abstand zu spezifizieren bleibt. Der Zickzack-Pfeil,  $\rightleftharpoons$ , kennzeichnet ein Kontinuum von Strukturen, entsprechend einem steigenden Solvationsgrad. Zum Beispiel bezeichnet  $\text{Li}(\text{NH}_3)_4 \rightleftharpoons [\text{Li}(\text{NH}_3)_4^+ \cdot \text{e}^- @ (\text{NH}_3)_n]$  die beständige Umwandlung von  $\text{Li}(\text{NH}_3)_4$  in ein Ionenpaar, das dabei fortlaufend durch Ammoniakmoleküle solvatisiert wird.

Die Wechselwirkung zwischen zwei Spezies, die ein einzelnes ungepaartes Elektron enthalten, führt zur Bildung eines Systems, das durch mehrere Spinzustände charakterisiert sein kann ( $S=0, 1, 2, \dots$ ), deren Energien sich um nur wenige  $\text{kcal mol}^{-1}$  voneinander unterscheiden. Wir bezeichnen solche Systeme als gekoppelte Radikale (CRs; „coupled radicals“). Unsere Bezeichnung hat ihren Ursprung offensichtlich in der organischen Chemie (siehe Schema 1), wo



Schema 1. Einige organische Diradikale.

Diradikale wie Carbene (**A**), Trimethylenmethan (**B**) oder *meta*-Benz-in (**C**) seit langem bekannt sind. Man kennt auch anorganische Systeme, die oft im Zusammenhang mit Elektronentransfers oder High-Spin- und Low-Spin-Zuständen bei Übergangsmetallkomplexen diskutiert werden. In einer anderen Terminologie könnte man auch von „schwach gekoppelten Spinisomeren“ sprechen, der Kürze halber wollen wir aber beim CR-Begriff bleiben.

Es ist leicht einzusehen, dass die Solvatation ein entscheidender Aspekt bei der Beschreibung der geometrischen und elektronischen Struktur der in Metall-Ammoniak-Lösungen vorhandenen Spezies und ihrer physikalischen und chemischen Eigenschaften ist. Das als „Wirt“ fungierende Lösungsmittel – kein Vakuum, sondern eine makroskopische Flüssigkeit aus Ammoniakmolekülen, die miteinander und mit Molekülen in der Lösung wechselwirken – beeinflusst oder diktiert gar das Verhalten dieser Spezies. Selbst der konzentrationsinduzierte TMS ist „matrixbedingt“, da er gänzlich innerhalb der Lösungsmittelphase des flüssigen Ammoniaks stattfindet.<sup>[32]</sup> Wir haben zwei Ansätze verwendet, um die Solvatation zu behandeln: einen mikroskopischen und einen makroskopischen. Beim mikroskopischen Ansatz führen wir eine Anzahl von expliziten Ammoniakmolekülen ein (Einzelheiten werden nachfolgend erläutert), während wir beim makroskopischen Ansatz ein Kontinuumsmodell verwenden (siehe Abschnitt 2).

Im Folgenden stellen wir die beteiligten Spezies vor; ihre elektronischen und geometrischen Eigenschaften und Besonderheiten werden in den dann folgenden Abschnitten beschrieben.

Zu den Spezies mit Spinzustand  $S=0$  gehören (von links nach rechts in Abbildung 4):  $(\text{NH}_3)_n$ , d.h. ein einzelnes Ammoniakmolekül ( $n=1$ ) oder, wahrscheinlicher, ein Cluster von aneinander gebundenen Ammoniakmolekülen ( $n \geq 2$ ), und  $\text{Li}(\text{NH}_3)_4^+$ . Wir zeigen später, dass auch  $\text{Li}(\text{NH}_3)_4^+$  über

Wasserstoffbrücken an eine Anzahl von Ammoniakmolekülen binden kann. Spezies mit  $S=\frac{1}{2}$  sind  $\text{Li}(\text{NH}_3)_4$  ( $q=0$ ), das wir als „das Monomer“ bezeichnen wollen, und  $\text{e}^- @ (\text{NH}_3)_n$  ( $q=-1$ ), das solvatisierte Elektron. Die Anlagerung von Lösungsmittelmolekülen an  $\text{Li}(\text{NH}_3)_4$  kann zur Bildung von Ionenpaaren des Typs  $[\text{Li}(\text{NH}_3)_4^+ \cdot \text{e}^- @ (\text{NH}_3)_n]$  ( $q=0$ ) führen.

Die Wechselwirkung von zwei (oder mehr) Radikalspezies mit  $S=\frac{1}{2}$  führt zur Klasse der gekoppelten Radikale, CR ( $S=0, 1, 2, \dots$ ). Zum Beispiel liefert die Aggregation von  $\text{Li}(\text{NH}_3)_4$ -Einheiten Cluster der Zusammensetzung  $[\text{Li}(\text{NH}_3)_4]_r$  ( $q=0$ ). Diese können wiederum mit Lösungsmittelmolekülen wechselwirken und Ionenpaarcluster des Typs  $[\text{Li}(\text{NH}_3)_4^+ \cdot \text{e}^- @ (\text{NH}_3)_n]_r$  ( $q=0$ ) bilden. Ein anionisches CR,  $[\text{Li}(\text{NH}_3)_4^- \cdot \text{e}^- @ (\text{NH}_3)_n]$  ( $q=-1$ ), entsteht durch Zusammenlagerung von  $\text{Li}(\text{NH}_3)_4^-$  und  $\text{NH}_3$ . Auch hier kann ein Kontinuum von Strukturen resultieren. Zwei Elektronen in einem Cluster von Ammoniakmolekülen,  $2\text{e}^- @ (\text{NH}_3)_n$  ( $q=-2$ ), bilden ebenfalls ein CR-System. Um die Situation noch komplizierter (und interessanter) zu machen, können auch zwei oder mehr CRs miteinander wechselwirken und größere Clustersysteme bilden, d.h.  $[2\text{e}^- @ (\text{NH}_3)_n]$ .

Wir analysieren zunächst die elektronischen Strukturen der Lithium-Ammoniak-Spezies und diskutieren dann unsere Ergebnisse vor dem Hintergrund der experimentell verfügbaren Daten. Vor allem interessiert uns, welche Spezies bei welchen Metallkonzentrationen vorliegen. Zum Schluss werden wir zeigen, dass die Anregungsenergien einer Reihe von Spezies mit den experimentellen optischen Absorptionsspektren von Metall-Ammoniak-Lösungen gut übereinstimmen.

### Verschiedene Wege, Gleches (oder Verschiedenes) zu benennen

Wann immer Menschen etwas interessant finden (ob in den Wissenschaften oder anderswo), ist das babylonische Sprachengewirr nicht fern. Nehmen wir noch eine andere menschliche Veranlagung hinzu, nämlich unbekannte Größen leichtwegen neu zu benennen (einfacher als herauszufinden, worum es sich wirklich handelt!), und wir haben exakt die Situation, in der wir uns befinden. Für reale und imaginäre Spezies in Metall-Ammoniak-Lösung existieren mannigfache Namen.

Wir versuchen hier, einige der vorhandenen Nomenklaturen mit unserem Molekülschema in Zusammenhang zu bringen und wollen dabei die Stärken und Schwächen der verschiedenen Terminologien (einschließlich der unseren) aufzeigen.

Unser Ansatz geht von einer „molekularen“ Betrachtungsweise aus. Wir benennen ein  $\text{Li}^+$ -Ion in Ammoniak als  $\text{Li}(\text{NH}_3)_4^+$  oder  $[\text{Li}(\text{NH}_3)_4^+ \cdot (\text{NH}_3)_n]$  und unterscheiden also zwischen einem komplexierten, aber unsolvatisierten und einem solvatisierten  $\text{Li}(\text{NH}_3)_4^+$ . Die Zahl der Ammoniakmoleküle,  $n$ , muss natürlich spezifiziert werden. Außer dieser mikroskopischen chemischen Stöchiometrie verwenden wir außerdem ein makroskopisches Solvationsmodell. Wenn wir  $\text{Li}(\text{NH}_3)_4^+$  schreiben, meinen wir vier Ammoniakmole-

küle in der ersten Koordinationssphäre (und eine bevorzugte Tetraedergeometrie) und nicht drei und nicht fünf. Letztere – Li(NH<sub>3</sub>)<sub>3</sub><sup>+</sup> und Li(NH<sub>3</sub>)<sub>5</sub><sup>+</sup> – mögen zwar in metastabiler Form existieren, sind in Lösung aber unwahrscheinlich. Dafür gibt es nicht nur theoretische, sondern auch experimentelle Hinweise.

Die in der Literatur gängige Nomenklatur für diese Spezies ist Li<sub>s</sub><sup>+</sup>. Die Stärke dieser Nomenklatur (Li<sub>s</sub><sup>+</sup>) ist gleichzeitig auch ihre Schwäche: Sie enthält keine geometrische oder stöchiometrische Information zur Koordinationssphäre.

Die neutrale Li(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>-Spezies (oder ähnliche Spezies mit mehr Ammoniakmolekülen) ist ein zentrales Molekül unserer Studie. In der einschlägigen Literatur kennt man diese Spezies als „das Monomer“, manchmal mit dem Symbol Li<sub>s</sub><sup>[38-44]</sup>

Für das solvatisierte Elektron ist in der Literatur die Schreibweise e<sub>s</sub><sup>-</sup> eingeführt. Man versteht darunter ein Überschusselektron, das mit Ammoniakmolekülen in einer ersten und zweiten Solvathülle (und auch noch jenseits davon) wechselwirkt.<sup>[48]</sup> Unsere Schreibweise für diese Spezies ist e<sup>-</sup>-(NH<sub>3</sub>)<sub>n</sub>. In beiden Schreibweisen braucht es mehr geometrische Details (auch hier dürfte die Stärke der Nomenklatur gerade im Fehlen solcher Details liegen) – wir werden diese im Text geben. Für die e<sub>s</sub><sup>-</sup>-Spezies folgen sie aus den vielfältigen Verwirklichungen eines von Catterall und Mott vorgeschlagenen Modells, das wir ebenfalls diskutieren.

Besonders ausgeprägt ist die begriffliche Vielfalt bei den Ionenpaaren, insbesondere weil hier Schreibweisen aus anderen Forschungsfeldern wie der Elektrochemie und physikalischen organischen Chemie mit einfließen (wir denken an Begriffe wie „lockere“ oder „lösungsmittelseparierte“ Ionenpaare oder „Kontaktionenpaare“). Die Namen dieser Spezies, von denen einige in Abbildung 5 gezeigt sind, sind normalerweise eng mit den experimentellen Techniken verknüpft, die zu ihrer Untersuchung zur Verfügung stehen; dies sind in erster Linie die ESR- und NMR-Spektroskopie, aber keine Strukturanalyseverfahren wie Kristallographie oder Elektronenbeugung.

Als ein Beispiel nehmen wir eine von Catterall und Edwards<sup>[60]</sup> geschriebene Gleichung, die auf den ersten Blick einfach scheint: M<sub>s</sub><sup>+</sup> + e<sub>s</sub><sup>-</sup> = M<sub>s</sub>. In unserer molekularen Nomenklatur bezeichnen wir die Reaktionspartner in dieser

Gleichung als Li(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub><sup>+</sup> und e<sup>-</sup>-(NH<sub>3</sub>)<sub>n</sub>. Wir betrachten außerdem, zu welchem Grad die Spezies assoziiert sind. In der obigen Reaktion kann man sich [Li(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub><sup>+</sup> · e<sup>-</sup>-(NH<sub>3</sub>)<sub>n</sub>] als einen Stoßkomplex vorstellen, aus dem dann das Produkt hervorgeht. Wir nennen dies ein Ionenpaar. Für unterschiedliche *n* (bzw. durch Variieren des Abstands zwischen den ionischen Partnern) können wir die Verteilung des ungepaarten Elektrons spezifizieren: Ist die Wellenfunktion des Überschusselektrons mehr am Li oder mehr am Ammoniakcluster lokalisiert? Für M<sub>s</sub>, d.h. durch einige wenige Ammoniakmoleküle solvatisiertes Li(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>, werden in der Literatur oft Begriffe wie „lockeres Ionenpaar“ und „Kontaktionenpaar“ verwendet. In Abbildung 5 ist gezeigt, wie solche Spezies aussehen könnten.

Viele der von uns benutzten Formeln lassen sich auf verschiedene Weise hinschreiben. [Li(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub><sup>+</sup> · e<sup>-</sup>-(NH<sub>3</sub>)<sub>n</sub>] können wir uns z.B. als [e<sup>-</sup>-(NH<sub>3</sub>)<sub>n-m</sub> · Li(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub><sup>+</sup> · e<sup>-</sup>-(NH<sub>3</sub>)<sub>m</sub>] vorstellen, falls das Ionenpaar die richtige Geometrie und Ladungsverteilung hat. Von letzterer Schreibweise gelangen wir unmittelbar zu den in der Literatur oft diskutierten Ionentripeln, e<sub>s</sub><sup>-</sup>M<sub>s</sub><sup>+</sup>e<sub>s</sub><sup>-</sup> (siehe Abschnitt 1.2).

Unsere „molekulare“ Nomenklatur hat den Vorteil, stöchiometrisch und strukturell spezifisch zu sein: vier Ammoniakmoleküle um ein Li-Zentrum, in einer tetraedrischen Geometrie; ein Ammoniakcluster in Nachbarschaft zu einem Li(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub><sup>+</sup>-Zentrum, in einer definierten Geometrie und mit einer bestimmten Orientierung der Ammoniakmoleküle. Spezifisch zu sein, kann in der „wirklichen Welt“ eines dynamischen Ensembles mannigfacher Spezies in flüssigen Lithium-Ammoniak-Lösungen aber auch zum Nachteil werden.

Der Leser muss aber nicht verzweifeln. Wir werden versuchen, eine klare Schreibweise beizubehalten. Und wir werden neue experimentelle Techniken sehen, mit deren Hilfe sich verstehen lässt, was in diesen faszinierenden Lösungen vor sich geht.

## 2. Rechenmethoden

Die Berechnungen wurden mit dem Amsterdam-Dichtefunktional(ADF)-Paket ausgeführt.<sup>[61,62]</sup> Wir verwendeten das nicht-hybride gradientenkorrigierte revidierte Perdew-Burke-Ernzerhof(revPBE)-Dichtefunktional<sup>[63-66]</sup> zusammen mit der Vosko-Wilk-Nusair(VWN)<sup>[67]</sup>-Näherung der lokalen Spindichte (LSDA).

In allen Fällen haben wir einen Valence-Triple- $\zeta$ -Slater-Basisatz mit Polarisationsfunktionen (TZP) aus der Basisatzbibliothek des ADF-Pakets eingesetzt und den N-Kern im 1s-Orbital eingefroren. Ein sehr wichtiger Punkt bei der Berechnung von Anionen ist die Wahl des Basissatzes: Wir verwendeten einen ausgeglichenen All-Electron-Valence-Quadruple- $\zeta$ -Basissatz mit drei Polarisationsfunktionen und einem einzelnen Satz von diffusen s-, p-, d- und f-STOs (ET-QZ3P(1)) für Li, Na und K. Für Cs wurde ein relativistischer Valence-Quadruple- $\zeta$ -Slater-Basisatz vom ZORA-Typ (ZORA = reguläre Näherung nullter Ordnung) mit Polarisationsfunktionen (QZ4P) und dem ZORA-Hamilton-Operator<sup>[68-70]</sup> verwendet.

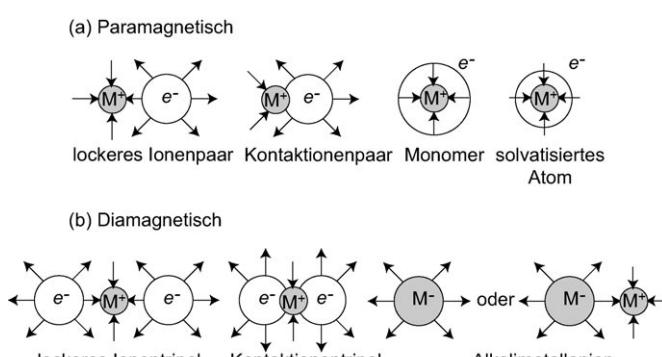


Abbildung 5. a) Paramagnetische und b) diamagnetische Metallspezies, die in Metall-Ammoniak-Lösungen gefunden werden (nach Lit. [2]). Die Pfeile stehen für Ammoniakmoleküle und kennzeichnen die vermutlichen Orientierungen ihrer Dipolmomente.<sup>[45]</sup>

An einer Untergruppe von Molekülen haben wir geprüft, wie die Bindungsenergien und Absorptionsspektren von dem für H verwendeten Basissatz abhängen. Getestet wurden die TZP-, Vdiff- (nichtrelativistische Basis mit zusätzlichen diffusen Funktionen) und ET-QZ3P(1)-Basissätze. Bei metallatomhaltigen Systemen wichen die mit den jeweiligen Basissätzen berechneten Bindungsenergien um weniger als 2 kcal mol<sup>-1</sup> und die Anregungsenergien um weniger als 0.1 eV voneinander ab. Die Bindungsenergien der e<sup>-</sup>-(NH<sub>3</sub>)<sub>n</sub>- und 2e<sup>-</sup>-(NH<sub>3</sub>)<sub>n</sub>-Systeme hingen stärker vom Basissatz ab, es wurden aber jeweils die gleichen Trends gefunden. Wenn nicht anders angegeben, wurde die bessere ET-QZ3P(1)-Basis benutzt.

Wenn bei Spezies mit gerader Elektronenzahl eine vorgegebene Symmetrierandbedingung ein halbgefülltes HOMO ergab, wurde eine symmetriebrechende Verzerrung angewendet, wodurch eine Geometrie mit niedrigerer Energie und geschlossenschaliger Elektronenkonfiguration resultierte. Bei Spezies mit ungerader Zahl von Elektronen ergeben die hier gezeigten Strukturen ein einzelnes ungepaartes Valenzelektron (Dublett), das mit Spin-uneingeschränkter DFT behandelt wurde. In einer Reihe von Fällen haben wir S=1- und S=2-Spinzustände spezifisch berücksichtigt. Quartett-Zustände wurden nicht untersucht.

Alle hier gezeigten Orbitalisflächen- und Konturdiagramme wurden in der Gasphase berechnet. Die eingefrorenen N<sub>1s</sub>-Kerne sind von der Orbitalnummerierung ausgenommen. Bei der Berechnung der Konturdiagramme haben wir eine Minimumkontur (typisch war 10<sup>-3</sup>–10<sup>-2</sup>) sowie die Zahl der gezeichneten Konturen festgelegt und eine logarithmische Skala verwendet.

Der Einfluss der Solvatation wurde mithilfe der im ADF implementierten COSMO-Methode<sup>[71–73]</sup> makroskopisch angenähert.<sup>[74]</sup> Dieses Modell beruht auf der Annahme, dass die gelöste Spezies in einem von den Lösungsmittelmolekülen gebildeten Käfig in einem dielektrischen Kontinuum eingebettet ist, das durch eine statische dielektrische Konstante  $\epsilon$  charakterisiert wird. Die Ladungsverteilung der gelösten Spezies induziert Ladungen auf der inneren Oberfläche des Käfigs, die in Summe die Ladung des gelösten Moleküls ausgleichen. Die elektrostatische Solvationsenergie wird berechnet als die Wechselwirkung zwischen der Oberflächenladung und 1) der Kernladung, 2) der Elektronendichte und 3) den Oberflächenladungen (Selbstinduktion). Andere, nicht-elektrostatische Beiträge zur Solvationsenergie, die von Kavitations-, Dispersions- und Abstoßungskräften stammen, werden als Funktionen der inneren Oberfläche des Käfigs modelliert. Da die COSMO-Gleichungen nur für leitfähige Systeme gelten, werden für reale Lösungsmittel die Ladungen gemäß  $f(\epsilon) = \epsilon - 1/\epsilon + x$  skaliert, wobei  $x$  ein empirischer Skalierungsfaktor ist (als Voreinstellung nehmen wir  $x=0$ ). Vollständige Geometrieeoptimierungen wurden mit dem Ansatz der lösungsmittelfreien Oberflächen („solvent excluding surface“), einer dielektrischen Konstante von 16.9 für Ammoniak und Atomradien von 1.16 (H), 1.4 (N), 1.5 (Li), 1.9 (Na), 2.3 (K) und 2.8 Å (Cs) vorgenommen. Es ist darauf hinzuweisen, dass Dispersionskräfte, die in den COSMO-Gleichungen nicht berücksichtigt werden, bei Spezies mit sehr diffusen Orbitalen wahrscheinlich wichtig sind.

Die im Text angegebenen  $\Delta E$ -Werte sind Energiedifferenzen (Produkte minus Reaktanten) für spezifische Reaktionen. Sie enthalten keine Nullpunkts- oder finite Schwingungstemperaturkorrekturen. Wir geben die Ergebnisse für die Gas- ( $\Delta E_{\text{gas}}$ ) und Lösungssphase an ( $\Delta E_{\text{solv}}$ ). Letztere Werte wurden mithilfe von Energiewerten berechnet, die aus Optimierungen mit dem COSMO-Modell stammen.

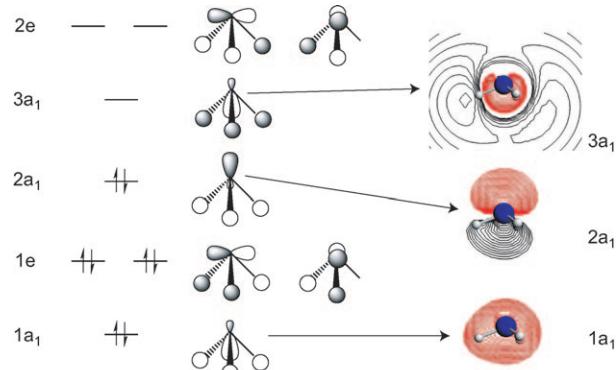
Die Energien der vertikalen Anregungen wurden mit TD-DFT<sup>[75,76]</sup> berechnet (wie im ADF<sup>[77,78]</sup> implementiert) und werden mit den durch  $\Delta$ -SCF-Methoden erhaltenen Werten verglichen.<sup>[79]</sup> Wir geben hier nur die Anregungen mit Oszillatorstärken ungleich null an. Die Ergebnisse der TD-DFT-Rechnungen besagen, dass die intensivsten Anregungen durch einen Einelektronenübergang zwischen gut definierten Konfigurationen (d.h. die Hauptkomponente trägt zu mehr als 90% zum Übergang bei) beschrieben werden können.

### 3. Ammoniak

#### 3.1. Die Orbitale und angeregten Zustände von NH<sub>3</sub>

Das Ammoniakmolekül ist ein bereitwilliger, „nicht unschuldiger“ Reaktionspartner bei allen Arten von Reaktionen, die in Ammoniaklösungen stattfinden können. Natürlich bewirkt Ammoniak durch seine bloße Gegewalt die Ionisierung des Alkaliatoms (Abspaltung des ns-Valenzelektrons), ein Prozess, der in der Gasphase 5.39 eV für Li, 5.14 eV für Na und 4.34 eV für K erfordert. Wir brauchen also eine solide Beschreibung der elektronischen Struktur und auch der Eigenschaften des Ammoniaks.

Neben dem N<sub>1s</sub>-Elektronenpaar enthält NH<sub>3</sub> acht Elektronen in vier besetzten Molekülorbitalen: 1a<sub>1</sub>, 1e, 2a<sub>1</sub> (siehe Abbildung 6). Oberhalb dieser gefüllten Orbitale befinden



**Abbildung 6.** Mitte: Klassische Darstellung der Ammoniakorbitale. Rechts: Berechnete Konturdiagramme der Orbitale mit a<sub>1</sub>-Symmetrie. Eine der N-H-Bindungen befindet sich in der Ebene des Konturdiagramms. Die Energieskala ist nur schematisch dargestellt.

sich drei leere Orbitale (3a<sub>1</sub> und 2e), die man sich als delokalisierte Äquivalente von lokalisierten N-H- $\sigma^*$ -Orbitalen vorstellen kann – ähnlich in der Weise, wie die 1a<sub>1</sub>- und 1e-MOs den drei N-H- $\sigma$ -Bindungen entsprechen. Das 2a<sub>1</sub>-MO enthält das einsame Elektronenpaar des Ammoniaks, das so

überaus wichtig für die Lewis-basischen Eigenschaften des Moleküls ist.

In dieser klassischen MO-Darstellung des NH<sub>3</sub>-Moleküls tauchen nur die Valenzelektronen auf. Höhere Hauptquantenzahlen (3s, 3p oder sogar 3d beim N und 2p beim H) bleiben vernachlässigt, obwohl diese a) für eine Beschreibung anionischer Zustände unverzichtbar sind und b) in Rechnungen mit erweiterten Basissätzen, wie wir sie vornehmen (und vornehmen müssen, wenn wir Metalle in flüssigem Ammoniak sinnvoll beschreiben wollen), erscheinen. Rydberg-Zustände sind von ganz entscheidender Bedeutung für Li und NH<sub>3</sub> in Li-NH<sub>3</sub>-Lösungen.

Die Zeichnungen in der mittleren Spalte von Abbildung 6 sind klassische ikonische Darstellungen. Wie sehen diese Orbitale aus, insbesondere die wichtigen a<sub>1</sub>-Orbitale, die mit dem Li-Atom wechselwirken werden? Auf der rechten Seite von Abbildung 6 sind die Konturdiagramme gezeigt, die wir aus unseren Rechnungen mit erweitertem Basissatz erhalten haben. Man beachte das Gesamterscheinungsbild eines „vereinigten Atoms“: Das 1a<sub>1</sub>-MO sieht wie ein 2s-Orbital des Stickstoffs aus (das den Hauptbeitrag zum MO leistet); 2a<sub>1</sub> sieht aus wie ein 2p<sub>z</sub> und 3a<sub>1</sub> wie ein 3s. Dieses charakteristische Merkmal der Ammoniakorbitale wurde erstmals von K. S. Pitzer in seinen Arbeiten über Metall-Ammoniak-Lösungen erwähnt.<sup>[80]</sup> Die markanteste Abweichung von der klassischen Orbitaldarstellung finden wir beim sehr diffusen, Rydberg-ähnlichen 3a<sub>1</sub>-Orbital, das mit seinem äußersten, nahezu kugelförmigen Knoten den H-Atomen sehr nahe kommt. Verstärkt wird dies durch merkliche Beiträge höherer Orbitale zum 3a<sub>1</sub> (z.B. der 3s-Orbitale des Stickstoffs, aber auch der 2p-Orbitale des Wasserstoffs). Auf die Position des Knotens und die mögliche Beteiligung der p-Orbitale des Wasserstoffs haben Pitzer<sup>[80]</sup> und O'Reilly<sup>[81]</sup> hingewiesen.

Im Grundzustand ist Ammoniak pyramidal mit C<sub>3v</sub>-Symmetrie. Alle angeregten elektronischen Zustände des Ammoniaks unterhalb der ersten Ionisationsenergie resultieren aus Anregungen des einsamen Elektronenpaares, 2a<sub>1</sub>, in höhere Rydberg-Orbitale. Rechnungen haben gezeigt, dass die acht niedrigsten angeregten Zustände „Rydberg-artig“ sind.<sup>[82]</sup> Die zugehörigen Übergänge gehen mit einem Wechsel der Molekülgeometrie zu einer planaren D<sub>3h</sub>-Konfiguration einher. Somit ist jede elektronische Anregung an eine Inversionsschwingung gekoppelt, und das Spektrum des Moleküls erhält eine komplexe Schwingungsfeinstruktur.<sup>[83]</sup> Unterhalb des ersten Ionisationspotentials des Ammoniaks (10.85 eV)<sup>[84]</sup> findet sich eine Vielfalt von angeregten elektronischen Zuständen. Die beiden niedrigsten Übergänge (2a<sub>1</sub>→3a<sub>1</sub>, 2a<sub>1</sub>→2e) liegen bei ca. 6.5<sup>[85]</sup> und 8.0 eV.<sup>[83]</sup>

Ganz im Gegensatz zum Verhalten von Metall-Ammoniak-Lösungen bindet ein einzelnes NH<sub>3</sub>-Molekül in der Gasphase keine zusätzlichen Elektronen (Überschusselektronen), d.h., es weist keine positive Elektronenaffinität auf. Es wurde abgeschätzt, dass ein Gasphasencluster mindestens 30<sup>[86]</sup> oder 35<sup>[87]</sup> Ammoniakmoleküle enthalten muss, um ein Überschusselektron binden zu können. Messungen der vertikalen Ionisationspotentiale deuteten darauf hin, dass das Überschusselektron in einem Käfig des Clusters lokalisiert ist.<sup>[87]</sup> In neueren Experimenten zur Solvatationsdynamik in Ammoniakclustern ist es allerdings gelungen, Systeme der

Größe (NH<sub>3</sub>)<sub>13</sub><sup>-</sup> herzustellen.<sup>[88]</sup> Eine ausgezeichnete Diskussion der physikalischen Eigenschaften molekularer Cluster als Funktion der Clustergröße wird in Lit. [89] gegeben.

### 3.2. Wasserstoffbrücken

Das Ammoniakmolekül hat ein beträchtliches Dipolmoment von 1.47 D.<sup>[90]</sup> Es wird durch Rechnungen auf CCSD(T)-Niveau akzeptabel reproduziert.<sup>[91]</sup> Natürlich bildet NH<sub>3</sub> relativ starke Wasserstoffbrücken, die das Phasendiagramm der Verbindung ganz entscheidend bestimmen. Die Spaltung der Wasserstoffbrücken bei der Bildung von Li(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub><sup>0+, -</sup> und des solvatisierten Elektrons, e<sup>-</sup>(NH<sub>3</sub>)<sub>n</sub>, ist ein entscheidendes Merkmal von Metall-Ammoniak-Lösungen. Für unsere Diskussion ist es deshalb wichtig, die Eigenschaften der Wasserstoffbrücken in Ammoniakclustern zu kennen.

Nach jahrelanger Kontroverse ist man anhand ausgeklügelter Experimente und hochwertiger Rechenverfahren (siehe Lit. [92, 93]) zu einer Übereinkunft bezüglich der Struktur des einfachsten neutralen Ammoniakaggregats – des Dimers – gekommen. Anstatt einer praktisch linearen Wasserstoffbrücke, wie sie in Wasser vorliegt, findet man für die Gleichgewichtsstruktur des Ammoniaks eine leicht gebogene Bindung (Abbildung 7a). In Wirklichkeit fluktuiert das

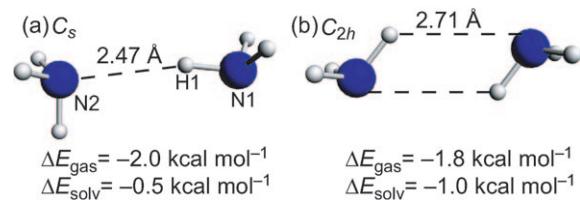


Abbildung 7. Optimierte Geometrien von zwei über Wasserstoffbrücken verbundenen Ammoniakmolekülen. Die  $\Delta E$ -Werten beziehen sich auf die Reaktion  $n \text{NH}_3 \rightarrow (\text{NH}_3)_n$  (Gas- und Lösungsphase), und die H-H-Abstände sind angegeben.

Dimer, und es wurde postuliert, dass die „symmetrische, wasserstoffverbrückte“ C<sub>2h</sub>-Struktur, die in Abbildung 7b gezeigt ist, ein Übergangszustand der gegenseitigen Umwandlung zweier C<sub>s</sub>-Geometrien ist.<sup>[94]</sup> Die unseres Wissens besten Rechnungen (vorgenommen auf dem W2-Niveau, das eine Extrapolation zum Basissatzlimit der CCSD(T)-Methode darstellt) ergeben, dass die ekliptische C<sub>s</sub>-Konfiguration mit einer Wasserstoffbrückenenergie von 3.13 kcal mol<sup>-1</sup> und einem H1-N1···N2-Winkel von 20.7° das Minimum darstellt.<sup>[92]</sup> Die gleichen Rechnungen besagen außerdem, dass die Potentialenergiefläche sehr flach und die C<sub>2h</sub>-Struktur nur 0.01 kcal mol<sup>-1</sup> weniger stabil ist.

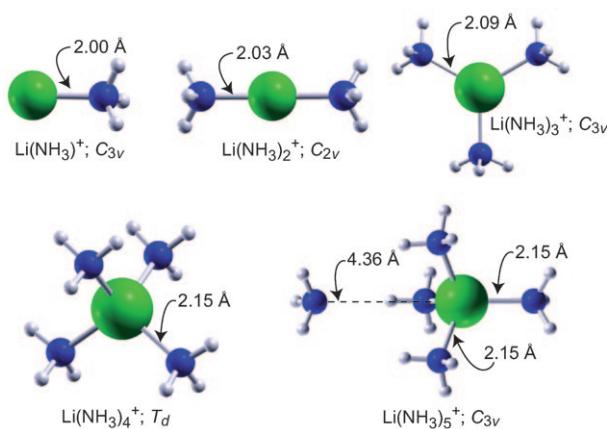
Das von uns verwendete Funktional gibt die Wasserstoffbrückenbindung in NH<sub>3</sub> sinnvoll wieder. In einer neueren Studie wurde analysiert, wie gut unterschiedliche Funktionale Wasserstoffbrückenwechselwirkungen beschreiben.<sup>[95]</sup> Wir finden als Minimum die C<sub>s</sub>-Struktur (obwohl die Zahlen in Abbildung 7 zeigen, dass die Wasserstoffbrücke um etwa 1 kcal mol<sup>-1</sup> schwächer ist als die besten berechneten Werte) mit einem H1-N1···N2-Winkel von 8.7°. Der Energieunter-

schied zwischen der Gleichgewichts- und Übergangszustandsstruktur beträgt  $0.2 \text{ kcal mol}^{-1}$ . Die Assoziationsenergie des  $C_{2h}$ -TS in der Gasphase stimmt mit anderen DFT-Werten akzeptabel überein ( $-2.7 \text{ kcal mol}^{-1}$ ).<sup>[96]</sup> Bei beiden Strukturen schwächen Solvatationseffekte die Stärke der Wasserstoffbrücke.

#### 4. $\text{Li}(\text{NH}_3)_4^+$ : das komplexierte und solvatisierte Li-Kation

Neutronenbeugungsexperimente haben ergeben, dass das tetraedrische  $\text{Li}(\text{NH}_3)_4^+$ -Ion die vorherrschende ionische Spezies in  $\text{Li-NH}_3$ -Lösungen ist.<sup>[50,51]</sup> Darüber hinaus wurden durch inelastische Röntgenstreuung<sup>[97]</sup> in Kombination mit theoretischen Studien<sup>[98]</sup> die elektronischen Anregungen des  $\text{Li}(\text{NH}_3)_4^+$ -Ions identifiziert. Die  $\text{Li}(\text{NH}_3)_4^+$ -Spezies ist ein einfaches Ammoniak-solvatisiertes  $\text{Li}^+$ -Ion. Man könnte sie auch – etwas weiter hergeholt – als isoelektronisch zum Neopentan (2,2-Dimethylpropan) auffassen.

Trifft es wirklich zu, dass das  $\text{Li}^+$ -Ion bevorzugt vier Ammoniakmoleküle in seine erste Koordinationssphäre aufnimmt? Um diese Frage zu klären, haben wir Geometrieoptimierungen der in Abbildung 8 gezeigten  $\text{Li}(\text{NH}_3)_n^+$ -Komplexe durchgeführt.



**Abbildung 8.** Optimierte Geometrien von  $\text{Li}(\text{NH}_3)_n^+$ -Komplexen ( $n=1-5$ ). Die Li-N-Abstände in der Gasphase sind angegeben.

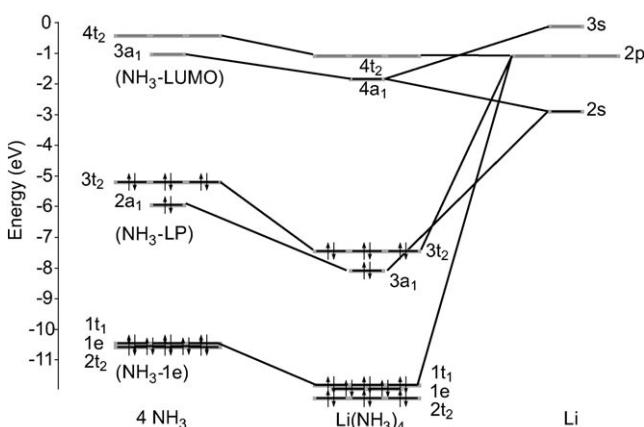
plexen ( $n = 1-5$ ) vorgenommen. Bei zunehmender Koordination des Metalls werden die Li-N-Bindungen geringfügig länger, und die Bindungsenergie pro  $n$  sinkt ebenfalls mit steigendem  $n$  (siehe Tabelle 1). Für die exotherme Anlagerung der ersten vier Ammoniakmoleküle scheint es keine Aktivierungsbarriere zu geben.

**Tabelle 1:**  $\Delta E/n$  (in  $\text{kcal mol}^{-1}$ ) für die Reaktion  $\text{Li}^+ + n(\text{NH}_3) \rightarrow \text{Li}(\text{NH}_3)_n^+$  ( $n=1-5$ ) in der Gasphase ( $\Delta E_{\text{gas}}/n$ ) und in Lösung ( $\Delta E_{\text{solv}}/n$ ).

$n$	$\Delta E_{\text{gas}}/n$	$\Delta E_{\text{solv}}/n$
1	-39.0	-13.1
2	-35.7	-12.6
3	-31.0	-11.4
4	-26.6	-9.3
5	-22.5	-7.3

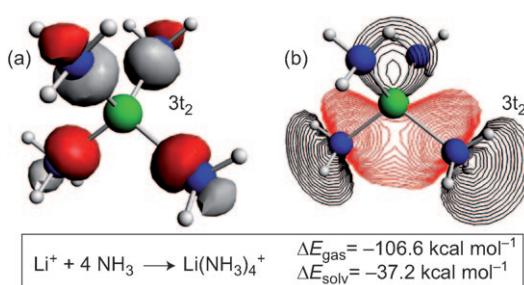
Die Anlagerung des fünften Ammoniakmoleküls ist hingegen anders. Erstens ist die Reaktion (in Lösung, d.h. einschließlich Solvatation) nahezu thermoneutral und nur noch um  $0.7 \text{ kcal mol}^{-1}$  endotherm. Die Startgeometrie des  $\text{Li}(\text{NH}_3)_5^+$  war eine trigonal-bipyramidale Struktur mit  $C_{3v}$ -Symmetrie (die Wasserstoffatome verhindern, dass dieses System  $D_{3h}$ -Symmetrie hat). Bei der Optimierung wurde gefunden, dass eine der Li-N-Bindungen gespalten wird und ein leicht verzerrtes  $\text{Li}(\text{NH}_3)_4^+$  mit einem benachbarten Ammoniakmolekül entsteht. Damit ist klar, dass  $\text{Li}^+$  bis zu vier Ammoniakmoleküle koordinieren kann, während das fünfte nur schwach assoziiert ist.

Abbildung 9 zeigt ein Wechselwirkungsdiagramm für  $\text{Li}(\text{NH}_3)_4^+$ . Das Diagramm wurde für den neutralen  $\text{Li}(\text{NH}_3)_4^+$ -Komplex berechnet, den wir später noch ausführlich diskutieren werden.



**Abbildung 9.** Näherungsweises Wechselwirkungsdiagramm für die Bildung von  $\text{Li}(\text{NH}_3)_4$  aus Li und vier  $\text{NH}_3$ -Molekülen. Die gezeigte Orbitalbesetzung gilt für das Kation. LP = „lone pair“.

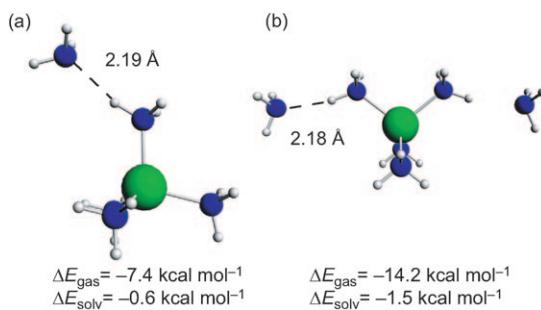
tieren werden. Die gezeigte Orbitalbesetzung gilt aber für die hier behandelte Spezies,  $\text{Li}(\text{NH}_3)_4^+$ . Das HOMO des Kations besteht aus den dreifach entarteten  $t_2$ -Orbitalen, von denen eines in Abbildung 10 dargestellt ist. Diese werden hauptsächlich von den einsamen  $2a_1$ -Elektronenpaaren der Ammoniakmoleküle gebildet (gleiches gilt für die HOMOs der  $\text{Li}(\text{NH}_3)_n^+$ -Komplexe mit  $n = 1-3$ ), enthalten aber auch symmetrieerlaubte Beiträge des 2p-Orbitals des Lithiums. Das



**Abbildung 10.** a) Isofläche ( $\pm 0.065$  au) und b) Konturdiagramm eines der dreifach entarteten  $3t_2$ -HOMOs des tetraedrischen  $\text{Li}(\text{NH}_3)_4^+$ . Zwei Li-N- und zwei N-H-Bindungen befinden sich in der Ebene des Konturdiagramms.

Molekül weist eine große Energielücke (6.3 eV, Gasphase) zwischen den gefüllten und un gefüllten Niveaus auf. Unsere für  $\text{Li}(\text{NH}_3)_4^+$  berechnete Gasphasenbindungsenergie (106.6 kcal mol<sup>-1</sup>) ist in guter Übereinstimmung mit den Ergebnissen von MP2- (105.2 kcal mol<sup>-1</sup>) und B3LYP-Studien (110.1 kcal mol<sup>-1</sup>).<sup>[99]</sup> Das Kontinuumsmodell senkt die Bindungsenergie deutlich auf 37.2 kcal mol<sup>-1</sup> ab, da die Solvatisierung einen größeren stabilisierenden Effekt auf  $\text{Li}^+$  als auf  $\text{Li}(\text{NH}_3)_4^+$  hat.

Ein Vergleich der an den H-Atomen anliegenden Mulliken-Ladungen (Gasphase) für  $\text{Li}(\text{NH}_3)_4^+$  (+0.20) und Ammoniak (+0.09) ergibt, dass die gebundenen Ammoniakmoleküle beträchtlich polarisiert sind. Dies lässt wiederum vermuten, dass die Wasserstoffbrücke zwischen  $\text{Li}(\text{NH}_3)_4^+$  und  $\text{NH}_3$  stärker ist als die zwischen zwei  $\text{NH}_3$ -Molekülen. Wir haben deshalb Systeme betrachtet, in denen ein oder zwei Ammoniakmoleküle über Wasserstoffbrücken an  $\text{Li}(\text{NH}_3)_4^+$  binden (Abbildung 11). Unsere Ergebnisse besagen, dass die



**Abbildung 11.** a) Ein einzelnes Ammoniakmolekül und b) zwei Ammoniakmoleküle, die über Wasserstoffbrücken an  $\text{Li}(\text{NH}_3)_4^+$  binden. Die  $\Delta E$ -Werten beziehen sich auf die Reaktion  $n(\text{NH}_3) + \text{Li}(\text{NH}_3)_4^+ \rightarrow [\text{Li}(\text{NH}_3)_4^+ \cdot n(\text{NH}_3)]$  in der Gasphase ( $\Delta E_{\text{gas}}$ ) und in Lösung ( $\Delta E_{\text{solv}}$ ). Die H-H-Abstände im Vakuum sind angegeben.

Wasserstoffbrücken in diesen Spezies etwa 5 kcal mol<sup>-1</sup> stärker sind als in reinem Ammoniak (siehe Abbildung 7), einhergehend mit kürzeren N-H-Bindungen. Darüber hinaus ist die Bindungsenergie pro H-Brücke in  $[\text{Li}(\text{NH}_3)_4^+ \cdot \text{NH}_3]$  ungefähr die gleiche wie in  $[\text{Li}(\text{NH}_3)_4^+ \cdot 2\text{NH}_3]$ . Auch hier schwächt die makroskopische Solvatisierung die Stärke der Wasserstoffbrücken, wobei der Effekt beim  $\text{Li}(\text{NH}_3)_4^+$  besonders ausgeprägt ist. Dies liegt daran, dass sich der stabilisierende Effekt der Solvatisierung bei Dipolen oder geladenen Systemen (wegen ihrer geringeren Größe) stärker auswirkt. Ammoniak und  $\text{Li}(\text{NH}_3)_4^+$  werden somit mehr stabilisiert als  $[\text{Li}(\text{NH}_3)_4^+ \cdot \text{NH}_3]$ .

## 5. $\text{Li}(\text{NH}_3)_4$ : die erste Solvathülle

Neutronenbeugungsexperimente haben gezeigt, dass Li in Ammoniaklösung vier  $\text{NH}_3$ -Moleküle in der ersten Solvathülle aufweist.<sup>[50,51]</sup> Dies deutet klar darauf hin, dass das einfachste  $S=1/2$ -System in Li-NH<sub>3</sub>-Lösungen das  $\text{Li}(\text{NH}_3)_4$ -Monomer ist. Nichtsdestotrotz haben wir, ähnlich wie beim Kation, die Koordination von einem bis fünf Ammoniakmolekülen an ein neutrales Li-Atom studiert (wie in Abbildung 8).

**Tabelle 2:**  $\Delta E/n$  (in kcal mol<sup>-1</sup>) für die Reaktion  $\text{Li} + n(\text{NH}_3) \rightarrow \text{Li}(\text{NH}_3)_n$  ( $n=1-4$ ) in der Gasphase ( $\Delta E_{\text{gas}}/n$ ) und in Lösung ( $\Delta E_{\text{solv}}/n$ ).

$n$	$\Delta E_{\text{gas}}/n$	$\Delta E_{\text{solv}}/n$
1	-14.1	-8.0
2	-13.6	-7.7
3	-13.7	-8.3
4	-12.8	-7.4

Tabelle 2 zeigt, dass die unterschiedlich solvatisierten Spezies recht ähnliche Bindungsenergien pro  $n$  aufweisen. Auch hier wurde gefunden, dass Li bis zu vier Ammoniakmoleküle koordiniert, während die fünfte Li-N-Bindung unter Bildung eines  $[\text{Li}(\text{NH}_3)_4^+ \cdot \text{e}^- @ (\text{NH}_3)]$ -Ionenpaares (siehe Abschnitt 7) gespalten wird. Der Komplex mit vier Ammoniakmolekülen wird deshalb die am häufigsten anzu treffende Spezies in Lösung sein, es ist aber nicht ausgeschlossen, dass auch die geringer koordinierten Komplexe zumindest kurzzeitig existieren.

Es überrascht nicht, dass Ammoniakmoleküle an  $\text{Li}^0$  schwächer binden als an  $\text{Li}^+$  (siehe Tabelle 1). Dennoch ist die Gasphasenbindungsenergie der dominanten Lösungsspezies (d.h. des  $\text{Li}(\text{NH}_3)_4$ -Monomers) mit 51.2 kcal mol<sup>-1</sup> immer noch recht groß. Dieser Wert ist in guter Übereinstimmung mit B3LYP- (54.1 kcal mol<sup>-1</sup>) und MP2-Ergebnissen (46.9 kcal mol<sup>-1</sup>)<sup>[99]</sup> sowie auch mit Resultaten aus Pseudopotentialrechnungen (49.1 kcal mol<sup>-1</sup>).<sup>[100]</sup> Die mit MP2 berechnete Bindungsenergie für  $\text{Na}(\text{NH}_3)_4$  weist ebenfalls einen vergleichbaren Wert auf (41.0 kcal mol<sup>-1</sup>).<sup>[101]</sup> Es wird gefol gert, dass die Solvatisierung die Bindungsenergie verringert. Dies kann leicht damit erklärt werden, dass  $\text{NH}_3$  ein Dipolmoment hat (und deshalb durch Solvenseffekte stabilisiert wird),  $\text{Li}$  und  $\text{Li}(\text{NH}_3)_4$  dagegen nicht.

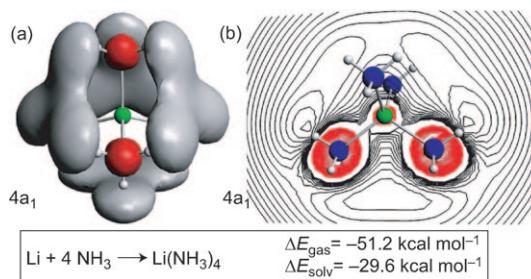
### 5.1. Das einfach besetzte Molekülorbital (SOMO)

Der Übergang in die metallische Phase (siehe Abbildungen 2 und 3) geht offenkundig mit der Aggregation und Bandstrukturbildung der  $\text{Li}(\text{NH}_3)_4$ -Einheiten einher. Es ist deshalb sehr wichtig, die elektronische Struktur dieses potenziellen Bausteins für den metallischen Zustand zu kennen. In Abbildung 9 (Abschnitt 4) haben wir ein angenähertes Wechselwirkungsdiagramm für die Bildung von  $\text{Li}(\text{NH}_3)_4$  aus Li und vier Ammoniakmolekülen gezeigt, wobei die  $\text{NH}_3$ -Moleküle in der gleichen tetraedrischen Geometrie wie im  $\text{Li}(\text{NH}_3)_4$  angeordnet wurden. Bei diesen Abständen wechselwirken die isolierten Ammoniakmoleküle nur wenig mit einander, wie sich an der kleinen Aufspaltung der 1e- und der etwas größeren Aufspaltung der 2a<sub>1</sub>-Orbitale (d.h. der einsamen Elektronenpaare) auf der linken Seite des Diagramms ablesen lässt. Die Kombination mit der niedrigsten Energie entsteht, wenn alle einsamen Elektronenpaare die gleiche Phase im Zentrum des Tetraeders haben. Die entsprechende dreifach entartete Kombination hat die richtige Symmetrie, um mit den 2p-Orbitalen des Li wechselzuwirken (wie in Abschnitt 4 bereits erwähnt).

Das LUMO der vier tetraedrisch angeordneten Ammoniakmoleküle besteht aus den 1a<sub>1</sub>- und 3a<sub>1</sub>-Orbitalen des

$\text{NH}_3$ . Es bildet durch Wechselwirkung mit den s-Orbitalen des Li das  $4a_1$ -SOMO des  $\text{Li}(\text{NH}_3)_4$ . Das LUMO des  $\text{Li}(\text{NH}_3)_4$ -Systems, das  $t_2$ -Symmetrie aufweist, liegt weniger als 1 eV höher. Wir werden später die angeregten Zustände des  $\text{Li}(\text{NH}_3)_4$ -Komplexes, die zu den charakteristischen Farben der Metall-Ammoniak-Lösungen beitragen könnten, noch etwas genauer untersuchen.

Das  $4a_1$ -SOMO der  $\text{Li}(\text{NH}_3)_4$ -Spezies ist für die Chemie der Metall-Ammoniak-Lösungen von großer Bedeutung und verdient einer näheren Betrachtung. Es hat  $a_1$ -Symmetrie (Abbildung 12), und die Koeffizienten der Wellenfunktion



**Abbildung 12.** a) Isofläche ( $\pm 0.02 \text{ au}$ ) und b) Konturdiagramm des  $4a_1$ -SOMO des tetraedrischen  $\text{Li}(\text{NH}_3)_4$ . Zwei N-H-Bindungen befinden sich in der Ebene des Konturdiagramms.

besagen, dass es aus besetzten (2s) und unbesetzten Li-Funktionen (3s, 4s) sowie den  $1a_1$ - und  $3a_1$ -Orbitalen des  $\text{NH}_3$  (siehe Abbildung 6) gebildet wird. Eine Betrachtung des Konturdiagramms in Abbildung 12b offenbart eine nahezu sphärische Verteilung in der Umgebung des N-Atoms (durch den Beitrag des  $1a_1$ -Orbitals) und einen Knoten in der Nähe der H-Atome (Beitrag des  $3a_1$ -Orbitals). Die kleine (und negative) Knight-Verschiebung im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum<sup>[102,103]</sup> von Metall-Ammoniak-Lösungen wurde mit der Existenz eines solchen Knotens in der elektronischen Wellenfunktion nahe am H erklärt. Eine solche Situation kann auftreten, wenn die am N befindlichen Orbitale 3s-artig und die nahe H befindlichen 2p-artig sind.<sup>[80,81]</sup> Die in Lit. [100] präsentierten Pseudopotentialrechnungen besagen, dass sich das Valenzelektron in einem Rydberg-artigen Zustand befindet und seine Dichte hauptsächlich an den H-Atomen der Ammoniakmoleküle lokalisiert ist. Dies ist in Einklang mit unseren Befunden, die zeigen, dass bei der höchsten darstellbaren Isofläche (danach verschwinden die Orbitale) das  $4a_1$ -SOMO hauptsächlich in der Umgebung der N- und H-Atome lokalisiert ist. Anhand von Knight-Verschiebungsexperimenten konnte klar nachgewiesen werden, dass an den N-Atomen eine sehr hohe Dichte an ungepaarten Elektronenpins vorliegt.<sup>[103,104]</sup>

Ein Vergleich des SOMO von  $\text{Li}(\text{NH}_3)_4$  mit dem HOMO von  $\text{Li}(\text{NH}_3)_4^-$  (siehe Hintergrundinformationen) lässt vermuten, dass das  $\text{Li}(\text{NH}_3)_4^-$ -HOMO ebenfalls signifikante Beiträge der  $1a_1$ - und  $3a_1$ -Orbitale des Ammoniaks enthält. Es scheint allerdings, dass beim  $\text{Li}(\text{NH}_3)_4^-$  die Eimischung des  $3a_1$ -Orbitals geringer ausfällt, da der kleeblattförmige Bereich der betreffenden Isofläche, der eine Verbindung zu den Wasserstoffatomen benachbarter Ammoniakmoleküle

herstellt, verschwunden ist (bei niedrigeren Isoflächen ist dieser Bereich noch verhanden). In einem Ein-Elektronen-Bild (wie es z.B. die erweiterte Hückel-Methode liefert) wären das LUMO des Kations, das SOMO des Radikals und das HOMO des Anions identisch. In Wirklichkeit (wie durch DFT-Rechnungen näherungsweise ermittelbar) unterscheiden sich diese Orbitale in geringfügiger, aber signifikanter Weise.

In Tabelle 3 sind die Bindungslängen und -winkel für Ammoniak und für die kationischen, neutralen und anionischen  $\text{Li}(\text{NH}_3)_4$ -Monomere angegeben. Überraschend ist,

**Tabelle 3:** Ein Vergleich der berechneten Bindungslängen [ $\text{\AA}$ ] und -winkel [ $^\circ$ ] in  $\text{NH}_3$  und den tetraedrischen  $\text{Li}(\text{NH}_3)_4^+$ ,  $\text{Li}(\text{NH}_3)_4$  und  $\text{Li}(\text{NH}_3)_4^-$ -Komplexen in der Gasphase.

Spezies	Li-N	N-H	H-H <sup>[a]</sup>	N-N <sup>[a]</sup>	H-N-Li	H-N-H
$\text{NH}_3$		1.02				105.8
$\text{Li}(\text{NH}_3)_4^+$	2.15	1.02	3.65	3.51	114.0	104.6
$\text{Li}(\text{NH}_3)_4$	2.11	1.03	3.57	3.45	113.3	105.4
$\text{Li}(\text{NH}_3)_4^-$	2.14	1.03	3.62	3.50	113.3	105.4

[a] Die H-H- und N-N-Abstände sind für benachbarte Ammoniakmoleküle angegeben.

dass die Li-N-Bindung (und mit ihr die Abstände zwischen zwei H- oder zwei N-Atomen in benachbarten Ammoniakmolekülen) im neutralen und nicht etwa im kationischen Komplex am kürzesten ist. Das  $\text{NH}_3$ -Molekül bleibt im koordinierten Zustand praktisch unverändert. Bedenkt man, dass die  $3a_1$ -Orbitale von den  $\sigma^*(\text{N-H})$ -Orbitalen stammen, sollte man eine Verlängerung der N-H-Bindungen erwarten, letzteres wird aber nicht beobachtet.

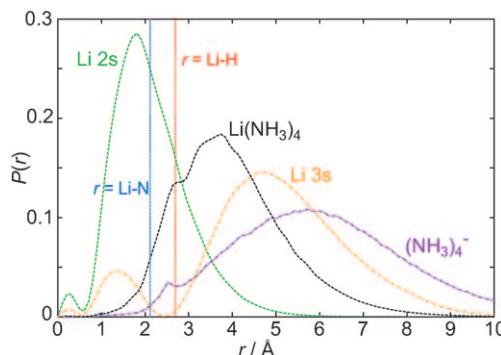
## 5.2. Intramolekulare H $\leftrightarrow$ H-Brücken

Die sekundären Wechselwirkungen zwischen den Ammoniakmolekülen des  $\text{Li}(\text{NH}_3)_4$  erweisen sich als äußerst interessant. Erinnern wir uns, dass das SOMO des neutralen (und unserer Meinung nach wichtigen)  $\text{Li}(\text{NH}_3)_4$  zum größten Teil von den  $3a_1$ -Orbitalen des  $\text{NH}_3$  gebildet wird und selbst  $a_1$ -Symmetrie aufweist. Die Besetzung dieses Orbitals führt deshalb zu einer bindenden Wechselwirkung zwischen den Wasserstoffatomen benachbarter Ammoniakmoleküle (siehe die kleeblattförmigen Orbitallappen in Abbildung 12). Diese elektronisch/orbitalvermittelte Bindung zwischen zwei Wasserstoffatomen ist von der normalen Wasserstoffbrücke und auch von der „ionischen“  $\text{H}^{\delta+} \cdots \text{H}^{\delta-}$ -Bindung, wie sie kürzlich bei einer Reihe von anorganischen Systemen untersucht wurde,<sup>[105,106]</sup> zu unterscheiden. Wir führen ein neues Symbol ein,  $\text{H} \leftrightarrow \text{H}$ , um die durch Orbitalüberlappung in einem besetzten bindenden Orbital herbeigeführte Bindung zwischen Wasserstoffatomen zu beschreiben (hier das SOMO von  $\text{Li}(\text{NH}_3)_4$ ). Zwar ist beim  $\text{Li}(\text{NH}_3)_4$  die  $\text{H} \leftrightarrow \text{H}$ -Wechselwirkung zwischen einzelnen H-H-Paaren nur schwach, man muss aber bedenken, dass es zahlreiche solcher Kontakte gibt. Beim  $\text{Li}(\text{NH}_3)_4^+$  ist das  $3a_1$ -Orbital nicht besetzt, sodass keine  $\text{H} \leftrightarrow \text{H}$ -Bindung auftreten kann.

Es liegt auf der Hand, dass das SOMO des Li(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>-Komplexes die Eigenschaften eines großen H- oder Alkali-metall-SOMO hat. Li(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub> ist ein Pseudo-Wasserstoff oder, wenn wir die Knotenstruktur entlang der Li-N-H-Bindungen betrachten, ein Pseudo-Kalium. In den Hintergrundinformationen ist gezeigt, dass die Li(NH<sub>3</sub>)<sub>n</sub>-Komplexe ( $n=2, 3$ ), deren Kationen wir in Abschnitt 4 diskutiert haben, ebenfalls intramolekulare H $\leftrightarrow$ H-Bindungen aufweisen.

### 5.3. Wo befindet sich das Elektron in Li(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>?

Die kleeblattförmigen Orbitallappen in der Wellenfunktion des SOMO sind bereits sehr anschaulich, aber wir wollen noch mehr über das ungepaarte Elektron in Li(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub> in Erfahrung bringen. Wir haben die Wahrscheinlichkeit  $P(r)$  berechnet, mit der sich das ungepaarte Elektron im Abstand  $r$  vom Li-Atom in Li(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub> aufhält (Abbildung 13). Ähnliche Auftragungen für die neutralen 2s- und 3s-Orbitale des Li dienen als natürliche Kalibrierung.



**Abbildung 13.** Wahrscheinlichkeit (Gasphase), mit der das Valenzelektron im Abstand  $r$  vom Li-Kern im Li-Atom (2s- und 3s-Orbitale) und in Li(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub> anzutreffen ist. Ebenfalls angegeben ist die Wahrscheinlichkeit, ein Elektron in einem Abstand  $r$  vom Zentrum des (NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub><sup>-</sup>-Ions anzutreffen (gleiche Geometrie wie Li(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>, aber ohne das zentrale Li-Atom). Die Wahrscheinlichkeit wurde auf  $\int P(r) dr = 1$  normalisiert. Die blauen und roten senkrechten Linien kennzeichnen die Li-N- und Li-H-Abstände in Li(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>.

Beim Li(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub> beträgt die Aufenthaltswahrscheinlichkeit in unmittelbarer Umgebung des Li-Atoms gleich null, und sie steigt bei der Annäherung an das N-Atom steil an. Der Anstieg in  $P(r)$  lässt sich an den roten Orbitallappen an den Stickstoffatomen erkennen (Abbildung 12). Ein weiterer steiler Anstieg tritt im Bereich zwischen den N- und H-Atomen auf. Allerdings befindet sich das Maximum von  $P(r)$  rund 1.2 Å jenseits der Wasserstoffatome. Dies ist an den grauen kleeblattförmigen Orbitallappen zu erkennen, die aus der intramolekularen H $\leftrightarrow$ H-Bindung resultieren (siehe Abbildung 12). Bei  $r \geq 4$  Å nimmt die Aufenthaltswahrscheinlichkeit des Elektrons langsam ab, verschwindet aber praktisch erst bei ca. 9 Å Abstand zum Li-Atom. Unsere Ergebnisse sind qualitativ im Einklang mit Pseudopotential-<sup>[100,107]</sup> und Hartree-Fock-Rechnungen.<sup>[108]</sup>

Der wahrscheinlichste Ort, an dem das Elektron in Li(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub> anzutreffen ist, liegt ungefähr in der Mitte zwischen den  $P(r)$ -Maxima der 2s- und 3s-Orbitale des Li-Atoms (Gasphase). Um herauszufinden, wie die Anwesenheit des Li-Atoms die Wahrscheinlichkeitsverteilung beeinflusst, haben wir  $P(r)$  für das (NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub><sup>-</sup>-Ion in der gleichen Geometrie wie Li(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub> berechnet. Wir erkennen, dass die beiden Wahrscheinlichkeitsverteilungen recht verschieden sind (Abbildung 13). Beim Anion liegt das Maximum von  $P(r)$  bei ca. 6 Å, und selbst 10 Å vom Zentrum des Tetraeders existiert noch eine beträchtliche Aufenthaltswahrscheinlichkeit des Elektrons. Tatsächlich unterscheidet sich  $P(r)$  für den (NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub><sup>-</sup>-Cluster nur unwesentlich von der Verteilung in einem einzelnen (NH<sub>3</sub>)<sup>-</sup>-Ion, das so orientiert ist, dass die N- und H-Atome den gleichen Abstand zum Zentrum haben wie in (NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub><sup>-</sup>. Das bedeutet, dass es praktisch keine Wechselwirkung zwischen den in dieser Weise orientierten Ammoniakmolekülen gibt (wir werden später zeigen, dass dies bei anderen Orientierungen anders sein kann) und deshalb auch keine H $\leftrightarrow$ H-Bindung auftritt.

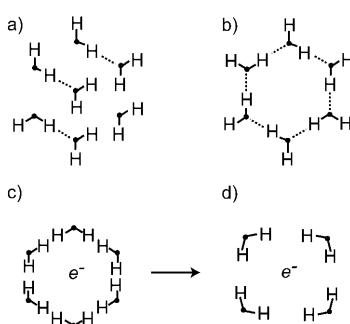
Damit ist klar, dass im Li(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub> das Li-Atom entscheidend an der Entstehung der H $\leftrightarrow$ H-Bindung mitwirkt. Um dies zu verstehen, können wir eine von zwei Betrachtungsweisen heranziehen: 1) Im rein „ionischen“ Bild wird das Li(2s)-Valenzelektron in das LUMO des (NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>-Clusters übertragen. Allerdings bewirkt die Coulomb-Anziehung, dass das Elektron näher am Li<sup>+</sup> lokalisiert wird als entsprechend im Zentrum des (NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub><sup>-</sup>-Tetraeders. 2) Wir können auch betrachten, was passiert, wenn wir das Elektron in ein Orbital platzieren, das Li(2s, 3s)-Charakter sowie Beiträge der Ammoniakorbitale aufweist. Die letztere Erklärung ist im Einklang mit der Fragmentanalyse und den Knight-Verschiebungen im Li-NMR-Spektrum.<sup>[47, 103]</sup>

Wir haben auch das Li(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub><sup>-</sup>-Ion untersucht, das in der Literatur gelegentlich vorgeschlagen wurde. Einzelheiten hierzu finden sich in den Hintergrundinformationen.

### 6. Das solvatisierte Elektron, e<sup>-</sup>@(NH<sub>3</sub>)<sub>n</sub>

Es gibt eine ganz zentrale Spezies in Metall-Ammoniak-Lösungen: ein Hohlraum/Käfig bestehend aus  $n$  Ammoniakmolekülen mit einer Nettoladung von  $-1$ . Dies ist das mikroskopische Modell des solvatisierten Elektrons, das mit der markanten Volumenausdehnung dieser Lösungen so gut vereinbar ist.<sup>[38, 39]</sup> Wir wollen die Schreibweise e<sup>-</sup>@(NH<sub>3</sub>)<sub>n</sub> verwenden, wenn wir uns auf diese negativ geladenen Käfige beziehen. Nur einige wenige statische Ab-initio-Rechnungen an kleinen e<sup>-</sup>@(NH<sub>3</sub>)<sub>n</sub>-Clustern wurden durchgeführt,<sup>[109–112]</sup> und man hat solche Cluster in einigen Moleküldynamikstudien beobachtet, z. B. in Lit. [53, 54].

Catterall und Mott schlugen für die Bildung des Käfigs eine stufenweise Solvatation vor.<sup>[113]</sup> Dies ist in Abbildung 14 skizziert: a) Ausgangspunkt ist die normale Struktur des flüssigen Ammoniaks, in der die NH<sub>3</sub>-Moleküle über Wasserstoffbrücken miteinander verbunden sind; b) die normal strukturierten Moleküle ordnen sich um einen Defekt in der Flüssigkeit an; c) sobald das Elektron in den Käfig eintritt, werden sich die Dipole der Ammoniakmoleküle neu aus-



**Abbildung 14.** Einzelne Schritte bei der Solvation eines Elektrons in flüssigem Ammoniak, nach Catterall und Mott.<sup>[113, 33]</sup> Das dritte Wasserstoffatom des Ammoniaks zeigt in die Papierebene hinein.

richten, wobei die Wasserstoffbrücken aufbrechen (die H-Atome der Ammoniakmoleküle zeigen nun zueinander hin); d) thermische Bewegung, Wasserstoff-Wasserstoff- und Dipol-Dipol-Abstoßung (so genannte Bjerrum-Defekte)<sup>[113]</sup> bewirken, dass sich der Käfig ausdehnt, um so diese Defekte zu minimieren.

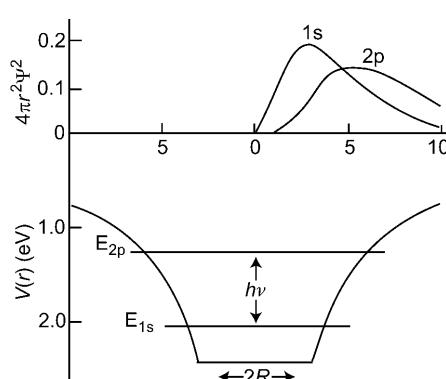
Etwa zehn Jahre vor dieser expliziten Darstellung hatte bereits Jortner einen ähnlichen Ablauf vorgeschlagen und in ein physikalisches Modell umgesetzt.<sup>[114]</sup> Das sehr erfolgreiche Jortner-Modell hat seinen Ursprung teilweise in den Arbeiten von R. A. Ogg.<sup>[115-117]</sup> Jortner nahm an, dass das Elektron in einem Käfig aus Ammoniakmolekülen eingeschlossen ist, und er betrachtete das Lösungsmittel als ein kontinuierliches, homogenes Medium mit einer hoch- und einer niederfrequenten dielektrischen Konstanten. Die Wechselwirkung des Elektrons mit dem Medium führt demnach zu einem konstanten Potential innerhalb und einem veränderlichen Potential außerhalb des Käfigs (siehe Abbildung 15). Jortner berechnete den 1s-Grundzustand und die

nahme eines Käfigradius von 3–3.2 Å wurde eine Energie des 1s→2p-Übergangs von ca. 0.8 eV erhalten, in hervorragender Übereinstimmung mit dem Experiment. Die Transparenz und einfache Anwendbarkeit des Jortner-Modells haben unsere Vorstellung vom solvatisierten Elektron bis heute geprägt. Deshalb wollen wir auch weiterhin verfolgen, inwiefern dieses Modell den Realitäten entspricht.

## 6.1. Intermolekulare H↔H-Brücken

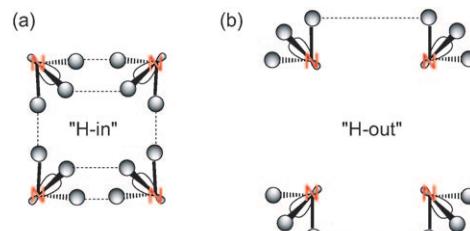
Im Folgenden wollen wir eine Beschreibung der Elektronensolvatation auf der Grundlage delokalizierter Molekülorbitale geben, wobei wir insbesondere dasjenige Orbital identifizieren wollen, das vom Überschusselektron besetzt wird. Isoliertes  $\text{NH}_3^-$  liegt ungebunden vor, wie oben bereits erwähnt wurde. Dennoch lohnt es sich zu betrachten, was geschieht, wenn ein Elektron – oder ein Teil davon – auf ein  $\text{NH}_3^-$ -Molekül übertragen wird. Das Resultat ist ein vollständig oder teilweise gefülltes  $3a_1$ -Orbital (siehe Abbildung 6, Abschnitt 3.1).

Wenn mehrere negativ geladene Ammoniakmoleküle sich so anordnen, dass die Wasserstoffatome zueinander hin zeigen („H-in“ – nicht die optimale Anordnung für die Bindung neutraler Ammoniakmoleküle), so bilden die diffusen Orbitallappen der einzelnen  $\text{NH}_3^-$ - $3a_1$ -LUMOs ein bindendes Orbital. Ein Elektron kann dann das niedrigste der von diesen LUMOs gebildeten Molekülorbital besetzen (dieses hat s-Pseudosymmetrie). Wir werden explizite Darstellungen dieses Orbitals für unterschiedliche Käfiggrößen geben. Wichtig ist, dass dieses MO eine Wasserstoffbrücke in ähnlicher Weise vermittelt, wie es uns bereits beim  $\text{Li}(\text{NH}_3)_4$  begegnet ist (siehe Abbildung 12) – es handelt sich also um eine H↔H-Brücke. Abbildung 16a zeigt ein solches Orbital für



**Abbildung 15.** Das von Jortner verwendete Potential  $V(r)$  und die zugehörige Aufenthaltswahrscheinlichkeit eines Elektrons im Abstand  $r$  vom Zentrum des Käfigs (1s- und 2p-Niveaus). Ein Übergang zwischen diesen beiden Energieniveaus führt zum Absorptionsmaximum. Wiedergabe nach Lit. [114].

ersten angeregten 2p-Zustände mithilfe eines Variationsansatzes und konnte das Absorptionsmaximum einem Übergang zwischen diesen beiden Niveaus zuordnen. Durch An-



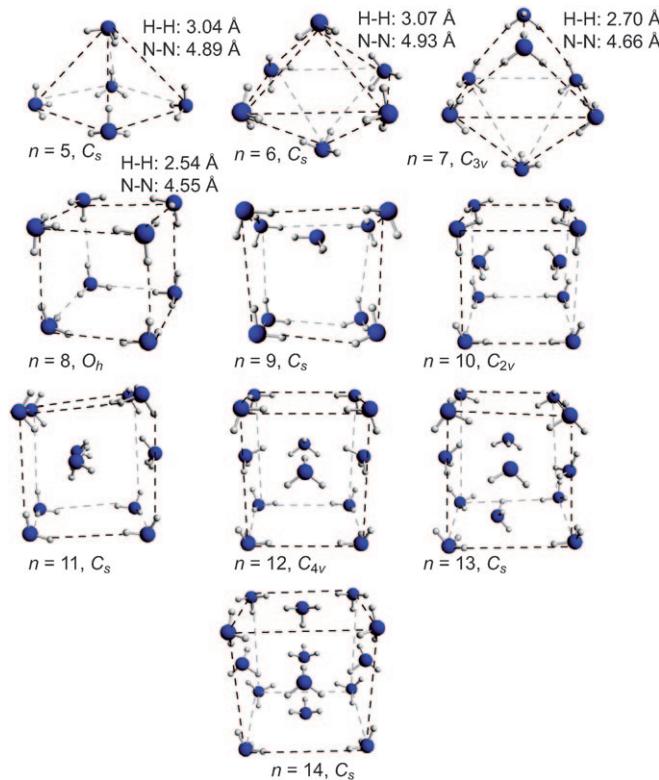
**Abbildung 16.** Die Wasserstoffatome in einer (fast) planaren Anordnung des  $e^- @ (\text{NH}_3)_n$ -Clusters können zum Zentrum des Käfigs (a) oder davon weg (b) zeigen. Die gestrichelten Linien markieren die H-H-Kontakte mit H↔H-Charakter. Das  $3a_1$ -LUMO der  $\text{NH}_3^-$ -Moleküle ist ebenfalls dargestellt.

(annähernd) quadratisch-planares  $e^- @ (\text{NH}_3)_n$ . Waren die Ammoniakmoleküle so orientiert, dass die Wasserstoffatome vom Cluster wegzeigen, wie in Abbildung 16b dargestellt, so würde man schwächere intermolekulare H↔H-Brücken erhalten. Eine ähnliche Art von Wasserstoffbrücken wurde bei negativ geladenen Fluorkohlenstoffkäfigen vorhergesagt.<sup>[118]</sup>

Um die Stärke dieser intermolekularen H↔H-Brücken zu bestimmen, haben wir die Überlappungspopulationen

(OPs) der benachbarten Wasserstoffatome im (annähernd) quadratisch-planaren  $e^-@(\text{NH}_3)_4$  (OP = -0.002) mit denen des neutralen Clusters gleicher Geometrie verglichen (OP = -0.009). Wir sehen, dass das Hinzufügen eines zusätzlichen Elektrons eine weniger negative OP ergibt, d.h., die H $\cdots$ H-Brücke wird verstärkt. Gewiss sind dies sehr kleine Zahlen – aber es gibt schließlich viele solcher H $\cdots$ H-Wechselwirkungen. Die intramolekulare H $\cdots$ H-Brücke im  $\text{Li}(\text{NH}_3)_4$  (OP = 0.01) ist ebenfalls stärker als die im kationischen  $\text{Li}(\text{NH}_3)_4^+$  (OP = 0.001).

Wir haben eine Serie von  $e^-@(\text{NH}_3)_n$ -Spezies ( $1 \leq n \leq 14$ ) mit zueinander hin zeigenden Wasserstoffatome berechnet. In Abbildung 17 sind die optimierten Geometrien der Käfige

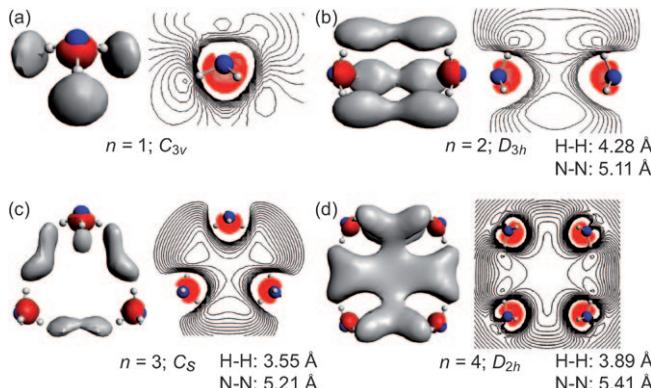


**Abbildung 17.** Geometrien und Symmetrien von  $e^-@(\text{NH}_3)_n$ -Clustern ( $5 \leq n \leq 14$ ). Die gestrichelten Linien verbinden diejenigen Ammoniakmoleküle, die den größten Käfig erzeugen und dienen der Veranschaulichung. Für  $n=5$ –8 sind die intermolekularen H-H- und N-N-Abstände (im Vakuum) zwischen benachbarten Molekülen angegeben.

für  $n \geq 5$  dargestellt. Bei der Betrachtung dieser Geometrien ist jedoch Vorsicht angebracht: Es könnte nämlich sehr viele lokale Minima mit sehr ähnlichen Energien geben. Zum Beispiel wurde gefunden, dass die Energiedifferenzen zwischen der „quadratisch-planaren“ (Abbildung 16a) und der tetraedrischen Anordnung von  $e^-@(\text{NH}_3)_4$  nur 0.7 und 2.0 kcal mol<sup>-1</sup> in der Gasphase bzw. in Lösung betragen. In beiden Geometrien nimmt jedes Wasserstoffatom an einer einzelnen H $\cdots$ H-Brücke teil. Im tetraedrischen Isomer sind die H-H-Abstände äquivalent, während es im „quadratisch-planaren“ Isomer zwei H-H-Abstände gibt. Unser hauptsächliches Ziel ist hier die Untersuchung von Trends, und für diesen Zweck ist das globale Minimum (so denn eines exis-

tiert) nicht weiter entscheidend. Wir haben deshalb nur einige wenige Strukturkonfigurationen berücksichtigt. Ein vollständigeres Bild würde eine Moleküldynamikstudie erfordern, z.B. in der Art wie sie von Klein<sup>[53,54,119]</sup> und Marx<sup>[55]</sup> durchgeführt wurde.

Die SOMOs des einfachsten  $e^-@(\text{NH}_3)_n$ -Clusters sind in Abbildung 18 dargestellt. Ein Vergleich des Konturdiagramms des  $3a_1$ -SOMO von  $(\text{NH}_3)^-$  in Abbildung 18a mit



**Abbildung 18.** Isoflächen ( $\pm 0.016$  au bis  $\pm 0.020$  au, je nach Spezies) und Konturdiagramme der SOMOs von  $e^-@(\text{NH}_3)_n$ -Spezies mit  $n = 1$ –4. Für die Fälle  $n = 1, 2$  und  $4$  halbiert die Ebene der Konturlinie eine N-H-Bindung. Für den Fall  $n = 3$  enthält die Ebene der Konturlinie die drei N-Atome. Die kleinsten intermolekularen H-H- und N-N-Abstände (im Vakuum) sind angegeben.

dem berechneten NH<sub>3</sub>-LUMO in Abbildung 6 offenbart, dass das  $3a_1$ -Orbital durch die Besetzung mit einem Elektron leicht verzerrt wird. Die insgesamte Struktur (d.h. der Bereich um N und der Knoten bei H) bleibt jedoch gleich. In Abbildung 18b–d ist die Situation illustriert, wenn mehrere Ammoniakmoleküle so orientiert sind, dass ihre Wasserstoffatome zueinander hin zeigen: Das resultierende SOMO wird dann durch eine phasengleiche Kombination der grau gezeichneten Orbitallappen zwischen den Wasserstoffatomen gebildet. Dies führt zu der schwachen H $\cdots$ H-Brücke, von der wir bereits gesprochen haben. Abbildung 18d entspricht der in Abbildung 16a gezeigten „H-in“-Konfiguration. Es ist klar ersichtlich, dass die Orientierung der NH<sub>3</sub>-Moleküle in diesen Spezies keine normale Wasserstoffbrücke erlaubt. Tatsächlich weisen experimentelle Ergebnisse darauf hin, dass mit steigender Konzentration solvatisierter Elektronen das Wasserstoffbrückennetzwerk signifikant aufgebrochen wird.<sup>[50,51]</sup> Aus all dem folgt, dass in Ammoniaklösungen, die solvatisierte Elektronen enthalten, die konventionelle Wasserstoffbrücke durch H $\cdots$ H-Brücken ersetzt wird.

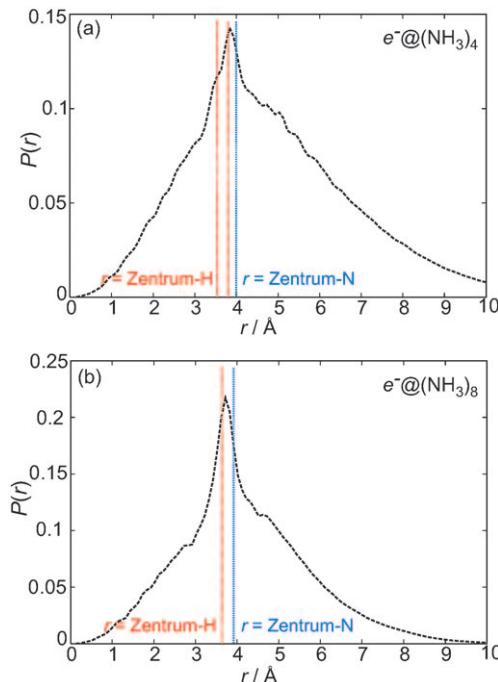
## 6.2. Hält sich das solvatisierte Elektron in Inneren des Ammoniak-Käfigs auf?

Das solvatisierte Elektron,  $e^-@(\text{NH}_3)_n$ , erscheint einem Molekülforscher doch als sehr ungewöhnliche Spezies, und wir wollen seine elektronische Struktur deshalb noch etwas genauer untersuchen. Die SOMOs der verschiedenen  $e^-@(\text{NH}_3)_n$ -Spezies zeigen ein Maximum in der Umgebung der N- und H-Atome. Dies ist in Übereinstimmung mit den experi-

mentellen Knight-Verschiebungen in den N- und H-NMR-Spektren<sup>[104]</sup> sowie einer kürzlich publizierten Wannier-Analyse, die besagt, dass die Überschusselektronen in der Nähe der H-Atome lokalisiert sind.<sup>[55]</sup> In der Literatur finden sich zahlreiche Berechnungen von Wasser- und Ammoniak-solvatisierten Elektronen, die einen etwas anderen Ansatz als den unsrigen verwenden (siehe Lit. [111]). In diesen Studien wird eine Basisfunktion (effektiv ein Pseudoatom) im Zentrum des Käfigs platziert, und das Elektron wird dort durch Verwendung kleiner Basissätze festgehalten.

Wir wollten die Elektronenverteilung jedoch von einer anderen Warte aus betrachten und haben dazu die Aufenthaltswahrscheinlichkeit des Elektrons,  $P(r)$ , im Abstand  $r$  vom Zentrum des Käfigs in  $e^-@(\text{NH}_3)_4$  und  $e^-@(\text{NH}_3)_8$  berechnet (siehe Abbildung 19). Bei beiden Spezies ist die Wahrscheinlichkeit, ein Elektron im Zentrum des Käfigs anzutreffen, gleich null, steigt dann rasch an und erreicht zwischen den H- und N-Atomen ein Maximum. Der Anstieg in  $P(r)$  kommt zustande durch die roten Orbitallappen in der Umgebung der N-Atome (siehe Abbildung 18) und mehr noch durch die grauen Orbitallappen an den H-Atomen, die die  $\text{H} \sim\sim \text{H}$ -Brücken zwischen den Ammoniakmolekülen erzeugen. In diesen Clustern zeigen die Wasserstoffatome zueinander hin, weshalb die maximale Überlappung zwischen den grauen Orbitallappen dann gegeben ist, wenn  $r$  ungefähr gleich dem Abstand zwischen den Wasserstoffatomen und dem Zentrum des Käfigs ist.  $P(r)$  klingt sehr langsam ab und geht bei ca. 10 Å gegen null.

Es sei darauf hingewiesen, dass die Aufenthaltswahrscheinlichkeit des Elektrons im Zentrum des Käfigs auch im



**Abbildung 19.** Die Aufenthaltswahrscheinlichkeit (Gasphase)  $P(r)$  für ein Elektron im Abstand  $r$  vom Zentrum der a)  $e^-@(\text{NH}_3)_4$ - und b)  $e^-@(\text{NH}_3)_8$ -Käfige, wie sie in Abbildung 18d bzw. 17 dargestellt sind ( $\int P(r) dr = 1$ ). Die Abstände vom Käfigzentrum zu den N- und H-Atomen sind durch die blaue bzw. rote vertikale Linie angegeben.

Jortner-Modell gleich null war (siehe Abbildung 15).<sup>[114]</sup>  $P(r)$  erreichte dort sein Maximum ungefähr beim Käfigradius von 3–3.2 Å und ging bei ca. 10 Å Abstand zum Zentrum des Käfigs gegen null.<sup>[114]</sup> Demnach zeigen unsere und Jortners Arbeit<sup>[114]</sup> sowie auch die Wannier-Studie von Chandra und Marx<sup>[55]</sup> dass das Elektron nicht im Zentrum lokalisiert ist, sondern nahe der Oberfläche des Käfigs, d.h. in der Umgebung der N- und H-Atome. Die Antwort auf die im Titel dieses Abschnitts gestellte Frage lautet deshalb „nein“.

### 6.3. Energetik der Ammoniakorientierung

Um die Energie zu messen, die aufgewendet werden muss, um die Ammoniakmoleküle in die „falsche“ Richtung zeigen zu lassen („H-out“), haben wir eine Energieberechnung an quadratisch-planarem  $e^-@(\text{NH}_3)_4$  mit voneinander weg zeigenden Wasserstoffatomen bei jedoch gleichen N-N-Abständen wie im vollständig optimierten System vorgenommen (Abbildung 16b). Die Umorientierung der Ammoniakmoleküle destabilisiert das System um 9.9 kcal mol<sup>-1</sup>. Man beachte, dass keine der beiden Geometrien für die Bildung normaler Wasserstoffbrücken besonders geeignet wäre. Bei den entsprechenden neutralen Molekülen ist die Differenz viel kleiner („H-out“ liegt 1.6 kcal mol<sup>-1</sup> unter „H-in“), das Elektron stabilisiert also definitiv die „H-in“-Geometrie.

Wir halten fest, dass der  $e^-@(\text{NH}_3)_4$ -Käfig, bei dem die Ammoniakmoleküle die gleiche Anordnung einnehmen wie im  $\text{Li}(\text{NH}_3)_4$  ( $P(r)$  für dieses System ist in Abbildung 13 gegeben), um 24.6 kcal mol<sup>-1</sup> weniger stabil ist als die quadratisch-planare „H-in“-Spezies. Dass diese Anordnung der Ammoniakmoleküle sogar energiereicher ist als die „H-out“-Spezies, lässt den Schluss zu, dass die  $\text{H} \sim\sim \text{H}$ -Brücken in der „H-out“-Geometrie zwar schwächer sind als in der „H-in“-Geometrie, durchaus aber zu einem gewissen Ausmaß gebildet werden. Tatsächlich zeigt eine genauere Betrachtung des „H-out“-SOMO, dass eine schwache  $\text{H} \sim\sim \text{H}$ -Brücke zwischen den direkt benachbarten Wasserstoffatomen vorhanden ist (angedeutet durch die gestrichelten Linien in Abbildung 16b).

Unsere Ergebnisse besagen, dass die  $\text{H} \sim\sim \text{H}$ -Brücke in diesen Überschusselektronenspezies eine ähnliche Stärke hat wie die Wasserstoffbrücke in einer normalen Ammoniaklösung. Zum Beispiel haben wir berechnet, dass ein wasserstoffverbrücktes Tetramer (das nach Lit. [94] das stabilste Isomer von  $(\text{NH}_3)_4$  ist) um 11.4 kcal mol<sup>-1</sup> stabiler ist als vier isolierte Ammoniakmoleküle (Gasphase). Dies ist vergleichbar mit den 9.9 kcal mol<sup>-1</sup>, die mit der Umorientierung der Ammoniak-Dipole in  $e^-@(\text{NH}_3)_4$  einhergehen („H-in“ in „H-out“).

### 6.4. Wieviele Ammoniakmoleküle bilden den Käfig?

In Tabelle 4 sind die Energien für die Bildung von  $e^-@(\text{NH}_3)_n$  und  $\text{Li}(\text{NH}_3)_4^+$  aus  $\text{Li}(\text{NH}_3)_4$  und Ammoniak in der Gasphase und in Lösung angegeben. Hierbei sind die Solvationsenergien mit Vorsicht zu betrachten, denn sie hängen von einer Reihe von Parametern ab, z.B. der dielektrischen

**Tabelle 4:** Energien (in kcal mol<sup>-1</sup>, Gas- und Lösungssphase) für die Bildung von e<sup>-</sup>·(NH<sub>3</sub>)<sub>n</sub> (1 ≤ n ≤ 14) und Li(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub><sup>+</sup> aus Li(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub> und NH<sub>3</sub>. Die jeweiligen e<sup>-</sup>·(NH<sub>3</sub>)<sub>n</sub>-Geometrien sind in den Abbildungen 17 und 18 dargestellt.

n	Li(NH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> + n(NH <sub>3</sub> ) →		Li(NH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> + n(NH <sub>3</sub> ) →	
	Li(NH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> <sup>+</sup> + e <sup>-</sup> ·(NH <sub>3</sub> ) <sub>n</sub>	ΔE <sub>gas</sub>	Li(NH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> <sup>+</sup> + e <sup>-</sup> ·(NH <sub>3</sub> ) <sub>n</sub>	ΔE <sub>solv</sub>
1	76.5	11.8	60.9	-1.5
2	72.6	3.1	55.0	-7.3
3	69.4	-0.3	53.2	-6.9
4	66.2	0.5	49.0	-7.2
5	64.0	-3.7	50.1	-7.0
6	61.3	-4.5	44.4	-6.5
7	60.6	-4.3	41.7	-5.8

Konstanten des Lösungsmittels und den zur Erzeugung der Käfigoberfläche verwendeten Atomradien. Die erhaltenen Trends sind dennoch aufschlussreich. Solvatationseffekte stabilisieren die geladenen Spezies und erniedrigen die Bildungsenergie (die in der Gaspause groß und positiv ist) um 50–70 kcal mol<sup>-1</sup>. Zum Vergleich wurden für die Ionenpaartrennung von Übergangsmetallkatalysatoren der Gruppe IV in nichtpolaren Lösungsmitteln wie Cyclohexan Solvatationseffekte von ca. 40 kcal mol<sup>-1</sup> berechnet.<sup>[120]</sup> Generell verringert sich der Zahlenwert der im Kontinuumssolvationsmodell gewonnenen Stabilisierung mit steigendem n, d.h. mit der Zahl an explizit berücksichtigten Lösungsmittelmolekülen. Kalkuliert man die Solvation mit ein, so besagen unsere Ergebnisse, dass e<sup>-</sup>·(NH<sub>3</sub>)<sub>n</sub> mit n ≥ 5 stabil sein müsste.

In früheren Modellen des solvatisierten Elektrons wurde ein einfacher Käfig mit ungefähr kugelförmiger Verteilung der Ammoniakmoleküle angenommen. An diesem Punkt finden wir etwas Überraschendes: Eine nähere Betrachtung der Systeme mit mehr als acht Ammoniakmolekülen in Abbildung 17 offenbart nämlich, dass sich in der optimierten Struktur mindestens eines der Ammoniakmoleküle vollständig oder teilweise im Innern des größeren Käfigs aufhält. Man kann diese Cluster daher auf zweierlei Weise betrachten: bestehend aus einem einzelnen Käfig mit einer expliziten Solvathülle oder bestehend aus zwei oder mehr kleineren Käfigen, die direkt nebeneinander angeordnet sind. Unsere Befunde legen nahe, dass der Käfig ein Optimum von fünf bis acht Molekülen aufweist, was in vernünftiger Übereinstimmung mit anderen Schätzungen von sieben bis acht Ammoniakmolekülen ist.<sup>[52, 121]</sup> Wegen der diffusen Eigenschaften der 3a<sub>1</sub>-Orbitale weisen alle hier betrachteten Käfige relativ große N-N- und H-H-Abstände auf. Die großen N-N-Abstände (siehe Abbildungen 17 und 18) sind auch im Einklang mit experimentellen Abschätzungen des Käfigradius (2.5–3.0 Å).<sup>[50, 51]</sup>

Um zusammenzufassen: Die H↔H-Brücke, die durch das Überlappen partiell besetzter NH<sub>3</sub>-LUMOs gebildet wird, hat uns zu der Schlussfolgerung geführt, dass die optimale Anordnung der Ammoniakmoleküle in e<sup>-</sup>·(NH<sub>3</sub>)<sub>n</sub> so aussieht, dass die Wasserstoffatome zueinander hin zeigen. Zur gleichen Schlussfolgerung gelangt man, wenn man, wie im Modell von Catterall und Mott, nach der günstigsten Wechselwirkung eines Elektrons mit einem Dipol sucht.

## Elektrostatische und quantenmechanische Modelle

An dieser Stelle scheint es notwendig, die offenkundig sehr unterschiedlichen Blickwinkel des elektrostatischen Modells einerseits und quantenmechanischer Rechnungen andererseits zu beleuchten. Quantenmechanische Rechnungen schließen elektrostatische Wechselwirkungen in den Hamilton-Operator mit ein – das ist soweit selbstverständlich. Elektrostatische Modelle sind inhärent nicht-quantenmechanisch und makroskopisch. Sie bieten einen alternativen (und vielfach bewährten) Ansatz zur Erklärung energetischer Zusammenhänge. Das isolierte Ammoniakmolekül hat ein Dipolmoment, und jede nicht-zentrosymmetrische Anordnung zweier wechselwirkender Ammoniakmoleküle deswegen auch. Man kann die Dipol-Dipol-Wechselwirkung von zwei Ammoniakmolekülen (oder eine Ladungs-Dipol-Wechselwirkung eines Elektrons mit den Dipolen) berechnen, allerdings liefert die quantenmechanische Berechnung des Dimers nichts von der Art einer Dipol-Dipol-Wechselwirkung zweier Ammoniakmoleküle. Letzteres lässt sich jedoch mit einem klassischen elektrostatischen und (auf der Skala eines individuellen Ammoniakmoleküls) makroskopischen Modells für die Wechselwirkung zweier Ammoniakmoleküle erhalten.

Nach üblicher philosophischer Lesart ist die Inkonsistenz der Modellen (der Begriff wird im Kuhn'schen Sinne verwendet)<sup>[122]</sup> ein Anzeichen für ein Problem, und sie gilt als Vorbote für die Veränderung eines wissenschaftlichen Konzepts. Wir stimmen dem nicht zu und denken vielmehr, dass solche doppelten Interpretationsansätze ein typischer Wesenzug „realer“ Wissenschaften sind und sich darüber hinaus für die Chemie als nützlich und hilfreich erweisen. Sie ermöglichen es uns, Erklärungen zu finden und Vorhersagen zu treffen und stellen so eine Brücke her zwischen der makroskopischen und mikroskopischen Welt. Die in unserem Fall (dem des solvatisierten Elektrons) verwendeten Modelle sind: a) ein elektrostatisches Modell, demzufolge ein Elektron durch die Dipolmomente von in einer bestimmten Weise orientierten Ammoniakmolekülen stabilisiert wird, und b) ein Molekülorbitalmodell, demzufolge sich das Elektron in einem mikroskopischen a<sub>1</sub>-SOMO aufhält, das schwache, aber in großer Zahl auftretende H↔H-Brücken zwischen Ammoniakmolekülen bildet. Wir stützen unsere Interpretationen auf das zweite Modell, ohne aber die durch das erste Modell gebotenen Einsichten in Abrede zu stellen.

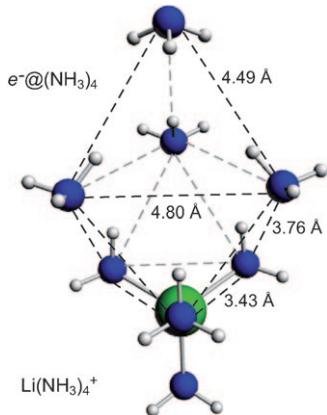
## 7. Weitere Solvatisierung von Li(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>: die [Li(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub><sup>+</sup> · e<sup>-</sup>·(NH<sub>3</sub>)<sub>n</sub>]-Ionenpaare

### 7.1. Geometrien und SOMOs

Die solvatisierten Elektronen können nicht von anderen Spezies isoliert werden. Durch elektrostatische Anziehung werden zumindest einige von ihnen in die Umgebung der kationischen Monomere Li(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub><sup>+</sup> gelangen und Ionenpaare der Zusammensetzung [Li(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub><sup>+</sup> · e<sup>-</sup>·(NH<sub>3</sub>)<sub>n</sub>]<sup>-</sup> bilden.

Man kann sich die Bildung solcher Ionenpaare auch auf eine andere Weise veranschaulichen, nämlich indem man die Zahl der expliziten Lösungsmittelmoleküle, die mit  $\text{Li}(\text{NH}_3)_4$  wechselwirken, erhöht. Dieser Prozess der fortschreitenden Solvatisierung von  $\text{Li}(\text{NH}_3)_4$  ist in Abbildung 4 als  $\text{Li}(\text{NH}_3)_4 \rightleftharpoons [\text{Li}(\text{NH}_3)_4^+ \cdot \text{e}^- @ (\text{NH}_3)_n]$  geschrieben. Die Schreibweise symbolisiert ein Ensemble von Spezies, die sich in ihrem Solvatationsgrad unterscheiden; ein Elektron ist partiell vom  $\text{Li}(\text{NH}_3)_4$  auf einen benachbarten Ammoniak-Käfig übertragen, sodass letztendlich ein Ionenpaar vorliegt.

Abbildung 20 zeigt als Beispiel die Geometrie eines solchen neutralen Aggregats,  $[\text{Li}(\text{NH}_3)_4^+ \cdot \text{e}^- @ (\text{NH}_3)_4]$ . Es sind viele Geometrien denkbar, wir wollen es aber bei dieser einen

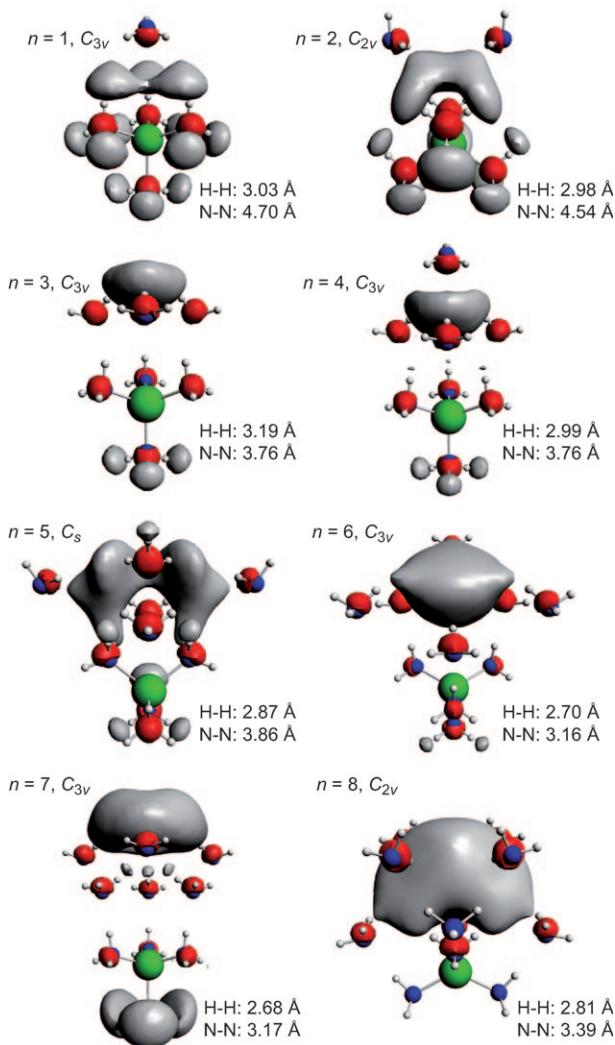


**Abbildung 20.** Die Geometrie eines  $[\text{Li}(\text{NH}_3)_4^+ \cdot \text{e}^- @ (\text{NH}_3)_4]$ -Ionenpaars mit  $C_{3v}$ -Symmetrie. Die optimierten N-N-Abstände (Gasphase) sind ebenfalls angegeben.

belassen. Die Spezies weist  $C_{3v}$ -Symmetrie auf und besteht aus einem pseudo-tetraedrischen  $\text{e}^- @ (\text{NH}_3)_4$ -Käfig, der auf einer der Dreiecksflächen platziert ist, die von den N-Atomen im pseudo-tetraedrischen  $\text{Li}(\text{NH}_3)_4^+$  gebildet werden. Die oberen und unteren Tetraeder sind um etwa  $60^\circ$  gegeneinander verdreht. Bei dieser Geometrie liegt der „intermolekulare“ Abstand zwischen zwei N-Atomen (3.76 Å) zwischen den N-N-Abständen im  $\text{Li}(\text{NH}_3)_4^+$  und im  $\text{e}^- @ (\text{NH}_3)_4$ .

Wir haben die Geometrien einer Reihe von Ionenpaaren mit  $1 \leq n \leq 8$  optimiert, und ihre SOMOs sind in Abbildung 21 dargestellt. Aufgrund der delokalisierten Eigenschaften der SOMOs könnte man diese Spezies auch als  $(\text{Li}^+ \cdot \text{e}^-) @ (\text{NH}_3)_{4+n}$  beschreiben, d.h. als ein partiell ionisiertes Li-Atom in einem „Ammoniak-See“. Eine nähere Beobachtung der SOMOs offenbart, dass das  $3a_1$ -Orbital jedes Ammoniakmoleküls – ganz gleich ob direkt am Li gebunden oder nicht – partiell besetzt ist. (Das SOMO ist durch einen roten Orbitallappen an jedem N und einen grauen Orbitallappen an jedem H gekennzeichnet. In manchen Fällen ist es notwendig, den Konturwert geringfügig kleiner zu setzen als in der Abbildung, um diese Beiträge zum SOMO sehen zu können.)

Den Prozess, durch den das LUMO jedes Ammoniakmoleküls im Ionenpaar partiell besetzt wird, kann man sich auf zweierlei Art vorstellen. Im ersten Fall induziert die



**Abbildung 21.** Isoflächen ( $\pm 0.015 \text{ au}$  bis  $\pm 0.021 \text{ au}$ , je nach Spezies) der SOMOs der optimierten  $[\text{Li}(\text{NH}_3)_4^+ \cdot \text{e}^- @ (\text{NH}_3)_n]$ -Ionenpaare ( $1 \leq n \leq 8$ ). Die kleinsten intermolekularen H-H- und N-N-Abstände (im Vakuum) sind angegeben. Je nach Struktur können diese kleinsten Abstände entweder zwischen zwei Ammoniakmolekülen oder zwischen  $\text{Li}(\text{NH}_3)_4^+$  und einem Ammoniakmolekül auftreten.

weitere Solvatisierung des  $\text{Li}(\text{NH}_3)_4$  einen Transfer des Elektrons auf Ammoniakmoleküle in der zweiten, dritten usw. Solvathülle. Im zweiten Fall wird das solvatisierte Elektron vom  $\text{Li}(\text{NH}_3)_4^+$  elektrostatisch angezogen, und wenn sich beide Ionen genügend angenähert haben, wird es zu einer gewissen Umorganisation ihrer Ladungen und Spins kommen. Im nächsten Abschnitt werden wir untersuchen, wo genau sich das Elektron in solchen Ionenpaaren aufhält.

Bezüglich der Struktur von  $[\text{Li}(\text{NH}_3)_4^+ \cdot \text{e}^- @ (\text{NH}_3)_n]$  kann es gut sein, dass ein Ensemble von lokalen Minima mit sehr ähnlichen Energien vorliegt, denn es gibt zahlreiche Geometrien, die zur Bildung von schwachen H $\cdots$ H-Brücken zwischen den vielen diffusen, partiell besetzten  $\text{NH}_3$ -LUMOs führen. Unsere Geometrieeoptimierungen sind durch die vorgegebenen Startgeometrien und Symmetriearbetingungen limitiert. Um näheren Einblick in die energetischen Verhältnisse verschiedener Geometrien zu erhalten, haben

wir eine Reihe von Strukturalternativen für den Fall  $n=1$  betrachtet (z.B. Geometrien, in denen die Wasserstoffatome des  $e^-@(\text{NH}_3)$ -Teils zum  $\text{Li}(\text{NH}_3)_4^+$  hin- oder davon wegzeigen).

Um die relative Stabilität dieser Strukturen zu ermitteln, haben wir für zwei verschiedene Reaktionsswege die Bildungsenergien  $\Delta E$  berechnet (Tabelle 5). Für  $n=1$  beträgt

**Tabelle 5:** Bildungsenergien (in  $\text{kcal mol}^{-1}$ ) in der Gasphase und in Lösung für die Bildung des  $[\text{Li}(\text{NH}_3)_4^+ \cdot e^-@(\text{NH}_3)_n]$ -Ionenpaares mit  $1 \leq n \leq 8$ . Zwei unterschiedliche Reaktionswege werden betrachtet.

n	Reaktion 1:		Reaktion 2:	
	$\Delta E_{\text{gas}}$	$\Delta E_{\text{solv}}$	$\Delta E_{\text{gas}}$	$\Delta E_{\text{solv}}$
1 <sup>[a]</sup>	-2.5 - -0.3	-3.6 - 1.3	-79.0 - -76.8	-15.4 - -9.9
1 <sup>[b]</sup>	-3.4	-0.2	-79.9	-12.0
2	-0.6	-4.8	-73.2	-7.8
2 <sup>[b]</sup>	-6.2	-0.4	-78.8	-3.4
3	-6.1	-8.3	-75.6	-8.0
4	-6.6	-9.0	-72.8	-9.4
5	-8.5	-8.8	-72.6	-5.0
6	-14.3	-6.9	-75.6	-2.4
7	-17.4	-2.0	-78.0	2.3
8	-21.0	-11.1	-81.9	-9.6

[a] Mehrere mögliche Geometrien wurden betrachtet. [b] Diese Einträge gelten für „normale wasserstoffverbrückte Geometrien“ von  $[\text{Li}(\text{NH}_3)_4^+ \cdot e^-@(\text{NH}_3)_n]$ , wie sie in Abbildung 11 dargestellt sind.

die Differenz zwischen der energiereichsten und energieärmsten Struktur weniger als 5  $\text{kcal mol}^{-1}$ . Etwas größere Differenzen werden mit dem makroskopischen Solvationsmodell erhalten. Wir finden außerdem, dass die Konfiguration mit der niedrigsten Gasphasenenergie nicht die niedrigste Energie in Lösung aufweist. Wir sollten also nicht allzu starke Rückschlüsse aus diesen Zahlenwerten ziehen. Eine Moleküldynamikstudie würde ein vollständigeres Bild liefern.

Um zu ermitteln, ob diese Spezies „normale“ Wasserstoffbrücken enthalten könnten, haben wir außerdem Rechnungen an  $[\text{Li}(\text{NH}_3)_4^+ \cdot e^-@(\text{NH}_3)_n]$ -Spezies ( $n=1, 2$ ) mit den in Abbildung 11 gezeigten Geometrien vorgenommen. Bei diesen Geometrien ist das einsame Elektronenpaar eines Ammoniakmoleküls so angeordnet, dass es auf ein Wasserstoffatom im  $\text{Li}(\text{NH}_3)_4^+$  zeigt. Wie Tabelle 5 erkennen lässt, sind die Energien dieser wasserstoffverbrückten Ionenpaare vergleichbar mit den Energien der in Abbildung 21 dargestellten Spezies. Es handelt sich also um gleichermaßen beständige Spezies. Betrachtet man die SOMOs dieser „normalen“ wasserstoffverbrückten Spezies, so erkennt man, dass auch hier das  $3a_1$ -Orbital jedes Ammoniakmoleküls partiell gefüllt ist.

Bei aller gebotenen Vorsicht, die wir den Ergebnissen unserer Rechnungen entgegenbringen müssen, können wir dennoch einige Schlussfolgerungen treffen. Erstens hat die Solvatation einen geringeren Einfluss auf die Bildungsenergie der Ionenpaare (aus  $n$  Ammoniakmolekülen und  $\text{Li}(\text{NH}_3)_4^+$ , entsprechend dem Reaktionsweg 1 in Tabelle 5) als auf die Energetik von Reaktion 2 ( $e^-@(\text{NH}_3)_n$  plus  $\text{Li}(\text{NH}_3)_4^+$ ). Dies

liegt natürlich daran, dass an der ersten Reaktion neutrale Reaktanten und Produkte beteiligt sind. Nichtsdestotrotz ist die ungepaarte Elektronendichte in den Ionenpaaren polarisiert (ein wichtiger Punkt, auf den wir noch zurückkommen werden), sodass der Effekt der Solvatation nicht völlig zu vernachlässigen ist. Ein Vergleich der Energien von Reaktion 1 in Tabelle 5 mit den Werten aus Tabelle 4 offenbart, dass die Bildungsenergien der Ionenpaare für alle  $n$  exotherm sind, während dies für die isolierten Käfige nur bei  $n \geq 5$  und unter Einbeziehung der Solvatation der Fall ist. Generell ist bei  $n \geq 5$  der  $\Delta E_{\text{solv}}$ -Wert der Ionenpaare geringfügig negativer, was bedeutet, dass die Ionenpaare stabiler sind als die separierten  $e^-@(\text{NH}_3)_n$ - und  $\text{Li}(\text{NH}_3)_4^+$ -Spezies. Dies lässt sich auch an den  $\Delta E$ -Werten für die Reaktion 2 in Tabelle 5 ablesen. Wenn wir allerdings bedenken, dass es für das  $\text{Li}(\text{NH}_3)_4^+$ -Ion energetisch günstig ist, eine Wasserstoffbrücke zum Ammoniak zu bilden, so könnte es durchaus sein, dass die Reaktionen  $\text{Li}(\text{NH}_3)_4 + (n+m)(\text{NH}_3) \rightarrow [\text{Li}(\text{NH}_3)_4^+ \cdot e^-@(\text{NH}_3)_{n+m}]$  und  $\text{Li}(\text{NH}_3)_4 + (n+m)(\text{NH}_3) \rightarrow [\text{Li}(\text{NH}_3)_4^+ \cdot m(\text{NH}_3)] + e^-@(\text{NH}_3)_n$  miteinander konkurrieren.

## 7.2. Wo hält sich das Elektron im Ionenpaar auf?

Um herauszufinden, wo genau das ungepaarte Elektron lokalisiert ist, haben wir die Nettospinpolarisierung der in Abbildung 21 gezeigten  $[\text{Li}(\text{NH}_3)_4^+ \cdot e^-@(\text{NH}_3)_n]$ -Spezies ( $1 \leq n \leq 8$ ) untersucht. Die Spinpolarisierung ist definiert als die Zahl an Elektronen mit Spin  $\alpha$  minus der Zahl an Elektronen mit Spin  $\beta$  in einem gegebenen Bereich des Raums. Die berechneten Werte (Tabelle 6) wurden in Beiträge des  $\text{Li}(\text{NH}_3)_4^+$ -Ions und der verbleibenden Ammoniakmoleküle ( $e^-@(\text{NH}_3)_n$ ) aufgeteilt.

**Tabelle 6:** Durch Mulliken-Populationsanalyse der  $[\text{Li}(\text{NH}_3)_4^+ \cdot e^-@(\text{NH}_3)_n]$ -Ionenpaare ( $1 \leq n \leq 8$ ) (aus Abbildung 21) bestimmte Netto-Spinpolarisierungen (Spin- $\alpha$ -minus Spin- $\beta$ -Elektronen) in der Gasphase. Die Spinpolarisierungen wurden in Beiträge des  $\text{Li}(\text{NH}_3)_4^+$ -Ions und der verbleibenden Ammoniakmoleküle ( $e^-@(\text{NH}_3)_n$ ) aufgeteilt.

n	$\text{Li}(\text{NH}_3)_4^+$	$e^-@(\text{NH}_3)_n$
1	0.95	0.05
2	0.78	0.22
3	0.54	0.46
4	0.52	0.48
5	0.40	0.60
6	-0.03	1.03
7	0.19	0.81
8	0.17	0.83

$(\text{NH}_3)_4^+$ -Ions und der den Käfig bildenden  $\text{NH}_3$ -Moleküle aufgeteilt. Die Zahlenwerte sollten mit etwas Vorsicht besehen werden, da sie mithilfe einer Mulliken-Analyse bestimmt wurden und unsere Basis diffuse Funktionen am Li enthält, die sich auf die am Li gebundenen Ammoniakmoleküle ausdehnen (siehe Abbildung 13). Bei Mulliken-Populationsanalysen bereiten solche unausgeglichenen Basissätze Probleme. Allerdings befinden sich die Ammoniakmoleküle des Käfigs in weitem Abstand vom Li-Atom, sodass wir in der Lage sein sollten, die richtigen Trends der Spinpolarisierung in  $e^-@(\text{NH}_3)_n$  in Abhängigkeit von  $n$  anzugeben.

Mit zunehmendem  $n$  nimmt die Spinpolarisation im  $\text{Li}(\text{NH}_3)_4^+$ -Teil des Ionenpaares ab, während sie im  $\text{e}^- @ (\text{NH}_3)_n^-$ -Teil steigt. Das bedeutet, je mehr explizite Ammoniakmoleküle in der Umgebung des  $\text{Li}(\text{NH}_3)_4$  angeordnet werden, umso eher wird das Elektron übertragen und von den umgebenden Ammoniakmolekülen solvatisiert. Dies lässt sich auch an den in Abbildung 21 dargestellten SOMOs ablesen. Bei  $n=1, 2$  ist ein großer Teil der Wellenfunktion an den am Li koordinierten Ammoniakmolekülen lokalisiert. Dagegen ist bei  $n=6, 8$  der graue Orbitallappen wahrscheinlich zwischen den  $\text{NH}_3$ -Molekülen des Käfigs lokalisiert.

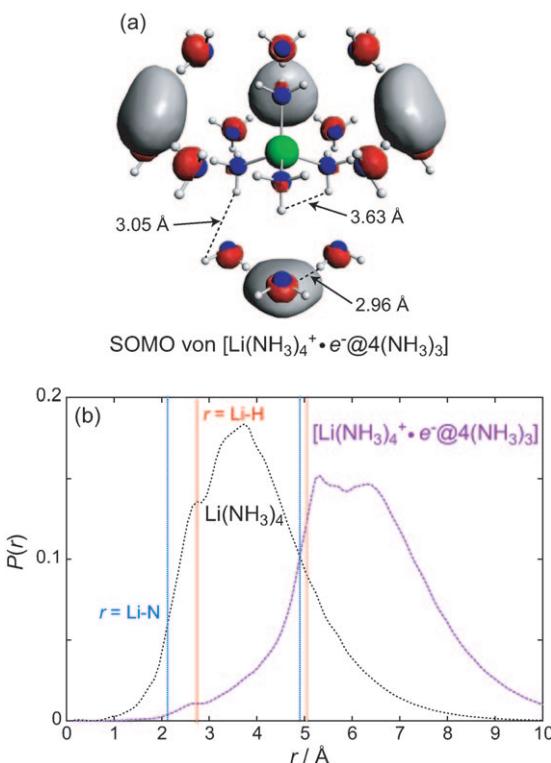
Unsere Analyse ergibt, dass zwischen den beiden Grenzsituationen, in denen sich das Überschusselektron überwiegend am  $\text{Li}(\text{NH}_3)_4$  oder überwiegend am Ammoniakcluster aufhält, ein allmählicher Übergang stattfindet. Genau diese Situation war es, die wir mit der in Abbildung 4 eingeführten Schreibweise  $\text{Li}(\text{NH}_3)_4^+ \cdot \text{e}^- @ (\text{NH}_3)_n^-$  im Sinn hatten.

### 7.3. Ein anderer Mechanismus für die Solvatation von $\text{Li}(\text{NH}_3)_4$

Für die Solvatation des  $\text{Li}(\text{NH}_3)_4$  haben wir auch einen anderen, „symmetrischeren“ Mechanismus in Betracht gezogen. Wir ordneten zwölf  $\text{NH}_3$ -Moleküle so an, dass jedes einzelne eine optimale Wasserstoffbrücke mit dem zentralen  $\text{Li}(\text{NH}_3)_4$  eingeht. Auf diese Weise fügen wir im Prinzip eine explizite zweite Solvathülle hinzu. Ein solches Aggregat weist  $T_d$ -Symmetrie auf. Eine Isofläche des SOMO ist in Abbildung 22a dargestellt. Das Überschusselektron finden wir nun hauptsächlich in vier Käfigen bestehend aus jeweils drei Ammoniakmolekülen, und vielleicht ist es sinnvoll, die Formel dieser Spezies als  $[\text{Li}(\text{NH}_3)_4^+ \cdot \text{e}^- @ 4(\text{NH}_3)_3]$  zu schreiben.

Bei bloßer Betrachtung des SOMO erkennt man, dass das  $3a_1$ -LUMO jedes Ammoniakmoleküls partiell besetzt ist. Die  $\text{H} \cdots \text{H}$ -Brücken werden zum größten Teil von den vier Käfige bildenden Ammoniakmolekülen in der zweiten Solvathülle erzeugt; dies lässt sich daran erkennen, dass der kleinste H-H-Abstand, 2.96 Å, zwischen den Wasserstoffatomen dieser Käfige auftritt. Zum Vergleich beträgt der kleinste H-H-Abstand im  $\text{Li}(\text{NH}_3)_4^+$  3.63 Å und der zwischen  $\text{Li}(\text{NH}_3)_4^+$  und  $\text{e}^- @ (\text{NH}_3)_3$  3.05 Å. Darüber hinaus sind die Ammoniakmoleküle im  $\text{e}^- @ (\text{NH}_3)_3$  nicht in einer Weise angeordnet, dass sie eine  $\text{H} \cdots \text{H}$ -Brücke mit  $\text{Li}(\text{NH}_3)_4^+$  begünstigen würden; vielmehr zeigen sie mit ihrem einsamen Elektronenpaar auf die Wasserstoffatome im  $\text{Li}(\text{NH}_3)_4^+$ .

In Abbildung 22b vergleichen wir die Aufenthaltswahrscheinlichkeiten des ungepaarten Elektrons im Abstand  $r$  vom Li-Kern in  $[\text{Li}(\text{NH}_3)_4^+ \cdot \text{e}^- @ 4(\text{NH}_3)_3]$  und in  $\text{Li}(\text{NH}_3)_4$ . Beim Ionenpaar beginnt  $P(r)$  in der Nähe der Stickstoffatome der ersten (koordinierenden) Solvathülle zu steigen, wobei die LUMOs dieser Ammoniakmoleküle partiell besetzt werden (wenn auch zu einem geringeren Ausmaß wie in der zweiten Solvathülle). In der Nähe der Stickstoffatome der zweiten Solvathülle beobachtet man dann einen starken Anstieg in  $P(r)$ . Der Ort mit der höchsten Aufenthaltswahrscheinlichkeit des Überschusselektrons befindet sich leicht jenseits der Wasserstoffatome in  $\text{e}^- @ (\text{NH}_3)_3$ , wie an den



**Abbildung 22.** a) Eine Isofläche ( $\pm 0.015$  au) des SOMO von  $[\text{Li}(\text{NH}_3)_4^+ \cdot \text{e}^- @ 4(\text{NH}_3)_3]$  (mit  $T_d$ -Symmetrie). b) Aufenthaltswahrscheinlichkeit ( $\int P(r) dr = 1$ ) des Valenzelektrons im Abstand  $r$  vom Lithium-Kern in  $\text{Li}(\text{NH}_3)_4$  und in  $[\text{Li}(\text{NH}_3)_4^+ \cdot \text{e}^- @ 4(\text{NH}_3)_3]$  (Gasphase). Die Li-N- und Li-H-Abstände in der ersten und zweiten Solvathülle in  $[\text{Li}(\text{NH}_3)_4^+ \cdot \text{e}^- @ 4(\text{NH}_3)_3]$  sind durch blaue bzw. rote Linien gekennzeichnet.

grauen Orbitallappen, die von den  $\text{H} \cdots \text{H}$ -Brücken stammen, zu erkennen ist. Es ist eindeutig zu sehen, dass die zweite Solvathülle das Elektron noch weiter vom Zentrum wegzieht als es im  $\text{Li}(\text{NH}_3)_4$  der Fall ist.

Wird das Elektron noch weiter herausgezogen, wenn wir eine dritte Solvathülle hinzufügen? Das hängt von der Geometrie der Spezies ab und wird dynamischen Veränderungen unterliegen. Das System wird stets versuchen, die  $\text{H} \cdots \text{H}$ -Wechselwirkungen zu maximieren, weshalb man das Elektron in solchen Bereichen finden wird, in denen die H-H-Abstände eine maximale Überlappung zwischen den diffusen Ammoniak-LUMOs zulassen.

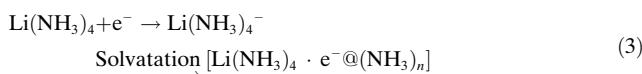
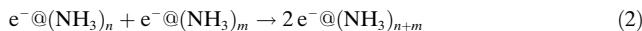
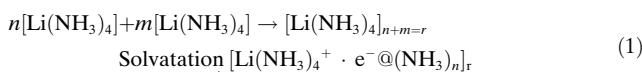
### 8. Mehr Elektronen: Bildung gekoppelter Radikale

Die oben beschriebenen  $S=1/2$ -Systeme (jedes mit einem einzelnen, ungepaarten Elektron) können miteinander wechselwirken und so eine Fülle von Spezies bilden. Wir bezeichnen diese als gekoppelte Radikale (CRs), da sie im Prinzip mehrere Spinzustände mit sehr ähnlichen Energien aufweisen können. Experimente ergeben, dass die  $S=1/2$ -Spezies schon bei sehr niedrigen Konzentrationen um  $10^{-3}$  MPM mit der Bildung von Spinpaaren beginnen.<sup>[19, 20, 33, 34, 37]</sup> Im speziellen Fall von Lithium-Ammoniak-

Lösungen offenbaren magnetische Suszeptibilitätsmessungen, dass zwischen 10<sup>-3</sup> und ca. 0.5 MPM das Maximum an Spinauflösung auftritt.<sup>[123]</sup> In diesem Abschnitt untersuchen wir, welche CRs gebildet werden könnten und wie ihre Spinzustände beschaffen sind. Wir werden zeigen, dass die S=0-Spinzustände stabiler sind als Zustände mit S=1, 2 usw. Allerdings sind die Energiedifferenzen zwischen den verschiedenen Spinzuständen nicht groß (siehe aber die Diskussion von Energieskalen weiter unten).

Die Wechselwirkung zwischen CRs könnte auch der erste Schritt hin zur Bildung eines Elektronenbandes in der Lösung sein – ein Thema von beträchtlichem Interesse im Zusammenhang mit Metall-Ammoniak-Lösungen.

Die Gleichungen (1)–(3) zeigen die Reaktionen zwischen zwei oder mehr S=1/2-Spezies, die zur Bildung des einfachsten CRs führen. Wir betrachten hier nur Systeme mit einer geraden Zahl von Elektronen, also keine Spezies wie [Li(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]<sub>3</sub>. Die Solvatation solcher „ungerader“ Systeme wird zu anderen Aggregaten führen, die ebenfalls eine Vielzahl von Spinzuständen, wie sie entsprechend in den Gleichungen (1) und (3) gezeigt sind, haben können. Natürlich kann auch 2 e<sup>-</sup> @ (NH<sub>3</sub>)<sub>n+m</sub> solvatisiert werden; diesen Fall zeigen wir aber nicht, weil er einfach zur Bildung eines größeren Käfigs oder einer expliziten Solvathülle um einen kleineren Käfig führen würde. Die Produkte einer bestimmten Reaktion können auch mit den Produkten einer anderen Reaktion wechselwirken, wodurch komplexere und noch größere Systeme entstehen.



In unserem Mikrokosmos der Metall-Ammoniak-Lösungen gibt es keine Einfachheit. Deshalb müssen all diese Möglichkeiten – und vielleicht noch andere, über die wir bislang noch nicht nachgedacht haben – in Betracht gezogen werden.

Die genaue Konzentration der verschiedenen CRs hängt ganz entscheidend von der MPM ab. Da z.B. Neutronenbeugungsstudien besagen, dass im Sättigungszustand sämtliche Ammoniakmoleküle in der ersten Solvathülle des Li eingebaut sind,<sup>[51, 50]</sup> würde man bei dieser Konzentration nur die Bildung der unsolvatisierten Oligomere in Gleichung (1), [Li(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]<sub>r</sub>, erwarten.

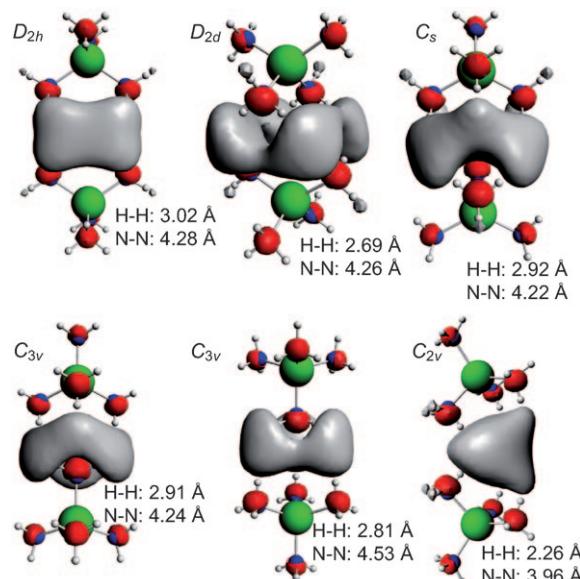
Wir haben die CRs aus den Gleichungen (1)–(3) untersucht und außerdem betrachtet, wie sich eine weitere Solvatation auswirken würde. Wir glauben, dass die Ergebnisse unserer Rechnungen verallgemeinert werden können und uns zu einem Verständnis der größeren und komplexeren Spezies verhelfen, die in Lithium-Ammoniak-Lösungen letztlich gebildet werden.

## 9. [Li(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]<sub>r</sub>

Wie in Gleichung (1) dargestellt ist, können sich zwei oder mehr Li(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>-Einheiten zu [Li(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]<sub>r</sub>-Oligomeren mit entweder gepaarten oder ungepaarten Spins zusammenlagern. Wir wollen hier nur die unsolvatisierten Oligomere betrachten; ihre Wechselwirkung mit Ammoniak diskutieren wir in den Hintergrundinformationen.

### 9.1. Das Dimer, [Li(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]<sub>2</sub>

Für das Dimer, [Li(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]<sub>2</sub>, haben wir eine Reihe von möglichen Struktur- und Spinsomeren (S=0, 1) untersucht. Die optimierten Geometrien und HOMOs der spingepaarten Systeme sind in Abbildung 23 dargestellt. Die HOMOs



**Abbildung 23.** Isoflächen ( $\pm 0.02$  au) der HOMOs gekoppelter  $[\text{Li}(\text{NH}_3)_4]_2$ -Radikale mit S=0 in verschiedenen Geometrien. Die kleinsten intermolekularen H-H- und N-N-Abstände (im Vakuum) sind angegeben.

werden von den 4a<sub>1</sub>-SOMOs des  $\text{Li}(\text{NH}_3)_4$  gebildet. Die höchste Valenzelektronendichte befindet sich in der Umgebung der Stickstoffatome sowie zwischen den direkt benachbarten Wasserstoffatomen der beiden Einheiten. Diese bindende Region zwischen den  $\text{Li}(\text{NH}_3)_4$ -Clustern (zu erkennen an den grauen Orbitallappen der HOMOs) ist auf schwache H $\cdots$ H-Brücken zwischen den SOMOs des Monomers zurückzuführen. Die kleinsten intermolekularen H-H- und N-N-Abstände sind aufgrund der diffusen Eigenschaften des  $\text{Li}(\text{NH}_3)_4$ -SOMO relativ groß. Die S=1-Spinzustände haben ein Elektron im gezeigten Molekülorbital und eines im zugehörigen antibindenden Orbital. Die Besetzung des antibindenden Orbitals führt zur Vergrößerung der H-H- und N-N-Abstände.

In Tabelle 7 sind die Bildungsenergien pro  $\text{Li}(\text{NH}_3)_4$ -Einheit für beide Spinzustände in der Gasphase und in Lösung angegeben. Der Effekt der Solvatation auf die Bin-

**Tabelle 7:** Bildungsenergien (in  $\text{kcal mol}^{-1}$ ; Gas- und Lösungssphase) pro  $\text{Li}(\text{NH}_3)_4$ -Einheit für die Bildung von  $[\text{Li}(\text{NH}_3)_4]_2$  und  $[\text{Li}(\text{NH}_3)_4]_4$  aus  $\text{Li}(\text{NH}_3)_4$ . Die optimierten Geometrien des Dimers und Tetramers sind in Abbildung 23 bzw. 24 dargestellt.

Symmetrie	$2 \text{Li}(\text{NH}_3)_4 \rightarrow [\text{Li}(\text{NH}_3)_4]_2$			
	$S=0$	$S=1$		
	$\Delta E_{\text{gas}}$	$\Delta E_{\text{solv}}$	$\Delta E_{\text{gas}}$	$\Delta E_{\text{solv}}$
$D_{2h}$	-3.9	-4.6	0.4	0.0
$D_{2d}$	-3.7	-4.0	1.1	1.3
$C_s$	-4.1	-4.9	0.6	0.5
$C_{3v}(1)$	-3.6	-4.2	0.6	0.5
$C_{3v}(2)$	-3.7	-4.3	0.0	0.3
$C_{2v}$	-3.6	-6.6	0.5	-1.0

Symmetrie	$4 \text{Li}(\text{NH}_3)_4 \rightarrow [\text{Li}(\text{NH}_3)_4]_4$			
	$S=0$	$S=1$		
	$\Delta E_{\text{gas}/r}$	$\Delta E_{\text{solv}/r}$	$\Delta E_{\text{gas}/r}$	$\Delta E_{\text{solv}/r}$
$C_{2v}$	-3.6	-5.2	-0.5	-1.8

dungsenergie ist vernachlässigbar, weil sowohl die Produkte als auch die Reaktanten ungeladen sind. Ein Vergleich der Bildungsenergien pro  $r$  der  $S=0$ - und  $S=1$ -Systeme zeigt, dass erstere ca. 4  $\text{kcal mol}^{-1}$  energiereicher sind. Tatsächlich weisen die  $S=1$ -Systeme in etwa die gleiche Energie auf wie zwei separierte  $\text{Li}(\text{NH}_3)_4$ -Cluster. Das bedeutet, dass bei der Bildung der Isomere mit ungepaartem Spin nichts verloren geht oder hinzugewonnen wird.

Wie wir sehen, ist die Elektronenspinpaarung leicht begünstigt (um 4  $\text{kcal mol}^{-1}$  pro Monomereinheit), und es handelt sich um klassische diradikale Systeme (andere Beispiele hierfür sind Carbene, Kohlenstoffketten, zahlreiche  $\pi$ -Diradikale und spinbalancierte Übergangsmetallkomplexe). Jede dieser Spezies hat ihre Besonderheit – und das ist es auch, was die Chemie so spannend macht! Wir wollen nun einige der allgemeinen Aspekte der gekoppelt-radikalischen Metall-Ammoniak-Systeme betrachten, mit besonderem Augenmerk auf dem Dimer.

Interessanterweise finden wir, dass die Energien der  $[\text{Li}(\text{NH}_3)_4]_2$ -CRs mit  $S=0$  trotz der unterschiedlichen Geometrien und intermolekularen Abstände fast alle gleich sind. Diese Oligomere bilden intermolekulare  $\text{H} \leftrightarrow \text{H}$ -Brücken, die durch eine Überlappung der SOMOs der beiden Monomereinheiten entstehen. Aufgrund der diffusen Eigenschaften des  $\text{Li}(\text{NH}_3)_4\text{-}4a_1$ -SOMO und seinem annähernd kugelförmigen Charakter bildet sich keine einzelne optimale bindende Wechselwirkung aus. Anders ausgedrückt sind die HOMOs der  $S=0$ -Spezies verformbar: Ganz gleich, welche relative Orientierung die beiden Monomere einnehmen, gibt es immer eine geringe bindende Wechselwirkung. Immerhin handelt es sich bei Li-Ammoniak-Mischungen um Flüssigkeiten, d. h. dynamische Systeme mit vielen lokalen Minima sehr ähnlicher Energien.

Wie bereits angemerkt, ähnelt das annähernd kugelförmige SOMO des  $\text{Li}(\text{NH}_3)_4$  einem großen H- oder Alkalimetall-SOMO. Wenn wir diese Superatom-Analogie weiterführen, könnte man sich  $[\text{Li}(\text{NH}_3)_4]_2$  als ein Pseudo- $\text{H}_2$  vorstellen. Andere Superatomcluster sind z. B.  $\text{AlPb}_{10}^+$  und  $\text{AlPb}_{12}^+$ , deren Stabilität ihren dicht gepackten Strukturen und optimal gefüllten Elektronenschalen zugeschrieben wurde.<sup>[124]</sup>

Die relative Orientierung des einen bezüglich des zweiten Monomers hat somit keinen großen Einfluss auf die Energie des Dimers (beim  $\text{H}_2$  gäbe es überhaupt keinen Effekt). Darüber hinaus weisen die bindenden und antibindenden Molekülorbitale des  $[\text{Li}(\text{NH}_3)_4]_2$  die gleiche Knotenstruktur wie die von  $\text{H}_2$  auf. Bei Systemen mit  $S=0$  liegen zwei Elektronen im bindenden HOMO vor, während bei  $S=1$  ein Elektron in das bindende und eines in das antibindende Molekülorbital geht. Die solvatisierten  $[\text{Li}(\text{NH}_3)_4]_r$ -Systeme,  $[\text{Li}(\text{NH}_3)_4^+ \cdot \text{e}^- @ (\text{NH}_3)_n]$ , werden in den Hintergrundinformationen diskutiert.

## Energieskalen: eine Funktion der Messung – und der Herkunft des Experimentators

Beim Abfassen dieses Manuskripts, und insbesondere der folgenden Abschnitte, ist es zwischen den drei beteiligten Autoren zu einer interessanten Meinungsverschiedenheit gekommen. Ein typisches Problem bei gekoppelten Radikalen ist, dass Singulett- und Triplettzustände auftreten, deren Energieunterschied um eine Größenordnung kleiner ist als der Stärke einer N-H-, O-H- oder C-N-Bindung entspricht. Der charakteristische Zahlenwert der Singulett-Triplett-Aufspaltung von  $4.0 \text{ kcal mol}^{-1} = 0.17 \text{ eV Molekül}^{-1}$  erschien einem von uns als klein, den beiden anderen als groß.

Wie konnte es zu diesen unterschiedlichen Auffassungen kommen? Die Person, der die 4  $\text{kcal mol}^{-1}$  klein vorkamen, hatte die kinetische Beständigkeit eines Moleküls im Sinn. Eine bimolekulare Reaktion mit einer Anfangskonzentration von 0.001 M, einem präexponentiellen Faktor von  $10^5$  und einer Halbwertszeit von einem Tag bei Raumtemperatur erfordert eine Aktivierungsenergie von  $16.7 \text{ kcal mol}^{-1}$ . Die Person, der 4  $\text{kcal mol}^{-1}$  groß vorkamen, dachte an Magnetismus und Magnetresonanz: Typische Zeeman-Energien liegen bei  $10^{-4} \text{ eV}$ , und unsere Spinpaarungsenergie ist rund  $10^3$ -mal größer (etwa  $10kT$ ).

Bei verdünnten Li-Ammoniak-Lösungen sind optische Anregungen (die die blaue Farbe verursachen) und thermische Anregungen der Elektronen in eine halbleitende Energielücke (die die elektrische Leitfähigkeit verursachen) mit Energien zwischen 0.5 und 5 eV verbunden. Allerdings wandeln sich unsere blauen, elektrolytischen (halbleitenden) Lösungen mit steigender Li-Konzentration allmählich in bronzefarbene, metallische Flüssigkeiten (Abbildung 1) von enormer elektrischer Leitfähigkeit. Die entscheidende Frage lautet: Wie kann man die Veränderungen in der elektronischen Wellenfunktion unseres isolierten oder solvatisierten Elektrons bei seiner Verwandlung zum delokalisierten Elektron messen – und damit verstehen? In diesem Zusammenhang hat man vor einiger Zeit erkannt, dass magnetische und Magnetresonanzmessungen (insbesondere ESR) das Einsetzen solcher Delokalisierungseffekte bei sehr viel niedrigeren Metallkonzentrationen detektieren als Transportmessungen oder Messungen der optischen Eigenschaften.

Insbesondere durch Magnetresonanzmessungen kann nicht nur die vollständige Delokalisation von Ladungsträgern (offenkundig ein Kennzeichen der Metallisierung) erfasst

werden, sondern auch die partielle Delokalisation der elektronischen Wellenfunktion über z.B. mehrere Atome in embryonischen Clustern beim Übergang in den metallischen Zustand.<sup>[47]</sup> Zu beachten ist, dass letzterer Prozess ohne die Bildung freier Ladungsträger und deshalb auch ohne große Veränderungen der Transport- und optischen Eigenschaften abläuft. Schwankungen in der Platzwechselenergie des solvatisierten Elektrons oder in der effektiven Hopping-Energie, die von Änderungen in der Wellenfunktion des solvatisierten Elektrons durch Bildung oder Spaltung mikroskopischer Clusteraggregate herrühren, müssen lediglich in der Größenordnung der magnetischen Zeeman- oder Hyperfeinenergie liegen (typisch sind rund 10<sup>-4</sup> eV), um z.B. anhand der Elektronenspinrelaxationsgeschwindigkeiten wahrnehmbar zu sein.

Demgegenüber erfordert die Messung der Ladungsträgerdelokalisation anhand von Transport- oder optischen Eigenschaften die Bildung thermisch induzierter Träger, ein Prozess, der – zumindest in verdünnten und mäßig konzentrierten Lösungen – mit Energieänderungen von 0.1–5 eV einhergeht. Am eigentlichen Metallisierungspunkt treten solche Energiedifferenzen offensichtlich nicht zu Tage, da die Wellenfunktion des solvatisierten Elektrons in die eines delokalisierten Zustands übergeht. Bei Na-NH<sub>3</sub>-Lösungen suggerieren deshalb Magnetresonanz-, Transport-, optische und thermodynamische Eigenschaften ein rasches Einsetzen der vollständigen Delokalisation (Metallisierung) bei Konzentrationen über ca. 5 MPM. Demgegenüber kündigen die magnetischen Eigenschaften schon bei Konzentrationen zwischen 0.5 und 1 MPM (wo die elektrische Leitfähigkeit nur ca. 0.1 Ohm<sup>-1</sup> cm<sup>-1</sup> beträgt) eine deutliche Änderung in der Elektronenstruktur des solvatisierten Elektrons an.

Solche grundlegenden Unterschiede in den Energieskalen sollten im Zusammenhang mit der Untersuchung der elektronischen Strukturen von metallhaltigen Lösungen (oder generell allen Systemen, die einen TMS eingehen) stets bedacht werden. Tatsächlich könnten diese Differenzen teilweise dafür verantwortlich sein, dass mit verschiedenen physikalischen Techniken oft abweichende kritische Bedingungen für den TMS gefunden werden.

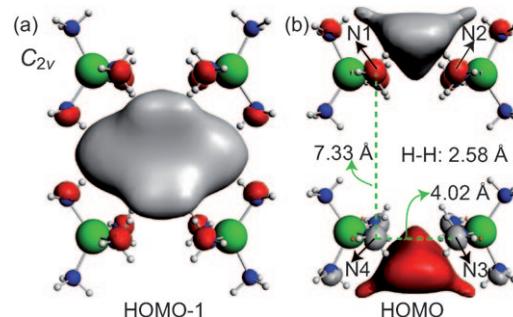
Manch ein Leser mag unsere uneinheitliche Verwendung von Einheiten ärgerlich finden. Die Energien sollten in kJ mol<sup>-1</sup> oder eV Molekül<sup>-1</sup> angegeben werden. Die meisten Chemiker sind die Verwendung von kcal mol<sup>-1</sup> für Stabilitäts- und thermochemische Betrachtungen und von eV oder Wellenzahlen für spektroskopische Größen gewöhnt, während viele Physiker für alles die Einheit eV Molekül<sup>-1</sup> bevorzugen. Wir richten uns hier nach der chemischen Konvention und merken uns die Beziehungen: 1 eV Molekül<sup>-1</sup> = 23.06 kcal mol<sup>-1</sup> = 96.5 kJ mol<sup>-1</sup> = 8066 cm<sup>-1</sup> gilt.

## 9.2. Größere Cluster als Li(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>

Für den Fall  $r=4$  bieten sich zwei hochsymmetrische Geometrien an: quadratisch-planar und tetraedrisch. Die Reihenfolge der Energieniveaus für vier wechselwirkende s-Orbitale (mit  $D_{4h}$ - und  $T_d$ -Pseudosymmetrie) ist  $a_{1g} < e_u < b_{2g}$

für den quadratisch-planaren und  $a_1 < t_2$  für den tetraedrischen Fall. Beide Systeme sind Low-Spin-Vierelektronensysteme und somit Jahn-Teller-aktiv.

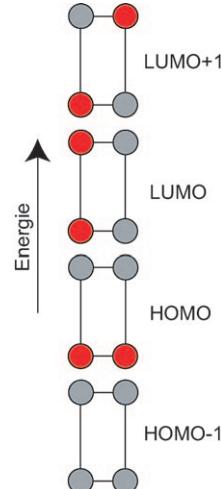
Wir haben die Geometrie eines rechteckförmig verzerrten quadratisch-planaren Tetramers mit  $S=0$ - und  $S=2$ -Spinzuständen optimiert. Isoflächen des (HOMO-1) und des HOMO des spingepaarten gekoppelten Radikals sind in Abbildung 24 gezeigt. Das HOMO-1 weist s-Pseudosym-



**Abbildung 24.** Isoflächen ( $\pm 0.016$  au) des a) (HOMO-1) und b) des HOMO eines gekoppelten  $[\text{Li}(\text{NH}_3)_4]_4$ -Radikals mit  $S=0$ . Die kleinsten intermolekularen H-H- sowie ausgewählte N-N-Abstände (im Vakuum) sind angegeben. Es gilt: N1–N2 = N4–N3 und N1–N4 = N2–N3.

metrie auf und generiert eine gemeinsame bindende Wechselwirkung im Zentrum des von den  $\text{Li}(\text{NH}_3)_4$ -Spezies gebildeten Clusters. Das HOMO hat p-Pseudosymmetrie und enthält somit einen Knoten, der die lange Rechteckseite durchschneidet. Das LUMO (nicht gezeigt) hat ebenfalls einen Knoten, senkrecht zum Knoten des HOMO. Das (LUMO+1) hat erwartungsgemäß zwei Knoten. Bei den  $S=2$ -Systemen wird jedes einzelne dieser vier Orbitale von einem einzelnen Elektron besetzt. Dies ist die gleiche Orbitalbesetzung, wie man sie für ein Jahn-Teller-verzerrtes  $\text{H}_4$  oder die  $\pi$ -Orbitale von Cyclobutadien erwarten würde. Abbildung 25 zeigt eine schematische Darstellung dieser vier Orbitale für einen rechteckförmigen  $\text{H}_4$ -Cluster.

Die aus dem HOMO und (HOMO-1) folgende Elektronendichte zeigt ein Maximum zwischen den Wasserstoffatomen der am nächsten benachbarten Monomere. Tatsächlich wird man bei Clustern jeder Größe – und selbst bei Festkörpern – die höchste Valenzelektronendichte immer zwischen den Wasserstoffatomen finden. Dies stimmt mit den Ergebnissen von Plane-Wave-Rechnungen am Molekülkristall von  $\text{Li}(\text{NH}_3)_4$  überein, die besagen, dass die mit den Leitzuständen zusammenhängende Elektronendichte die H-Atome „besetzt“ und die Lücken nur teilweise füllt.<sup>[107]</sup> Die kleinsten intermolekularen H-H- und N-N-Abstände im Tetramer ähneln denen im Dimer.



**Abbildung 25.** Schematische Darstellung der Orbitale eines rechteckförmigen  $\text{H}_4$  mit  $S=0$ .

Ein Vergleich der Bildungenergien der  $S=0$ -Spinisomere pro  $\text{Li}(\text{NH}_3)_4$ -Einheit (letzte Zeile in Tabelle 7) mit den übrigen Fällen in Tabelle 7 (Zeilen 1–6) offenbart einen fast konstanten Wert von rund  $4 \text{ kcal mol}^{-1}$ . Dies verdeutlicht erneut, dass es effektiv keine optimale Konfiguration der  $\text{Li}(\text{NH}_3)_4$ -Einheiten gibt. Die Gas- und Lösungsphasenenergien des gekoppelten  $S=2$ -Radikals sind nur geringfügig niedriger als die der vier isolierten Monomere. Das bedeutet, dass in diesen Systemen praktisch keine Bindung zwischen den  $\text{Li}(\text{NH}_3)_4$ -Einheiten vorliegt. Die N1-N2/N4-N3- und N1-N4-/N2-N3-Abstände betragen  $6.56 \text{ \AA}$  bzw.  $7.67 \text{ \AA}$ . Das CR mit vollständig ungepaartem Spin ist somit „quadratischer“ als das stabilere, spingepaarte Isomer. Wegen der zugrundeliegenden Quasi- $T_d$ -Symmetrie der  $\text{Li}(\text{NH}_3)_4$ -Einheiten ist das System nicht in der Lage, die vollständige  $D_{4h}$ -Symmetrie einzunehmen.

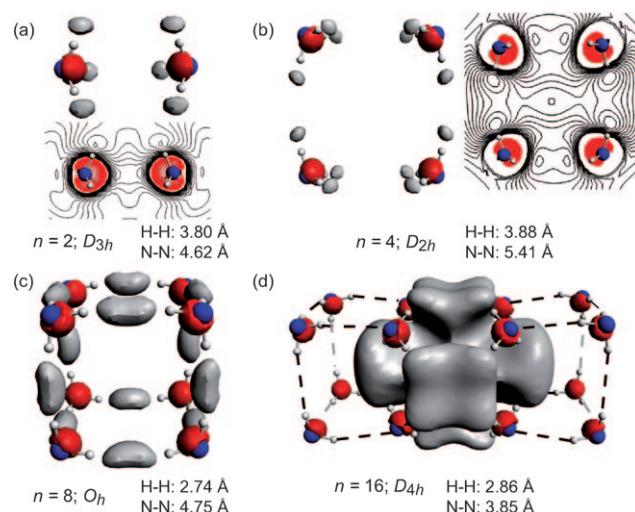
Führt die Wechselwirkung der  $\text{Li}(\text{NH}_3)_4$ -Einheiten zur Bildung eines Elektronenbandes? Bei den von uns betrachteten Dimeren beträgt die Aufspaltung zwischen den bindenden und antibindenden Niveaus zwischen  $0.37$  und  $0.53 \text{ eV}$ . Im Tetramer hingegen beträgt der Abstand zwischen dem höchsten und niedrigsten Niveau des aus vier Niveaus bestehenden „Minibandes“ nur  $0.036 \text{ eV}$ , ist also um eine Größenordnung kleiner. Dies deutet darauf hin, dass die Aggregation von  $\text{Li}(\text{NH}_3)_4$ -Einheiten tatsächlich zur Metallisierung und Bildung eines Elektronenbandes führen könnte. In einer zukünftigen Studie werden wir den Aufbau dieses Bandes untersuchen.

## 10. Zwei Elektronen in einem Käfig: $2\text{e}^- @ (\text{NH}_3)_n$

Eine andere Art von CRs kann durch die Wechselwirkung zweier Käfige  $\text{e}^- @ (\text{NH}_3)_n$  entstehen, die jeweils ein einzelnes Elektron enthalten. Zwei Produkte sind denkbar: ein einzelner großer Käfig mit einer Nettoladung von  $-2$  ( $2\text{e}^- @ (\text{NH}_3)_{n+m}$ ) oder zwei einfach geladene Käfige, die sich in nächster Nähe zueinander befinden ( $[\text{e}^- @ (\text{NH}_3)_n] \cdot \text{e}^- @ (\text{NH}_3)_m$ ). Nach der alten Nomenklatur würde man diese Spezies als  $(2\text{e}^-)_s$  bzw.  $\text{e}_s^- \cdot \text{e}_s^-$  bezeichnen. In der Literatur sind beide zur Erklärung der beobachteten Spinpaarung herangezogen worden.<sup>[125–129]</sup> In beiden Fällen können die Elektronen entweder spingepaart ( $S=0$ ) oder spinungepaart ( $S=1$ ) vorliegen. Der gleiche CR-Typ könnte auch durch den Transfer von zwei Elektronen zweier  $\text{Li}(\text{NH}_3)_4$ -Spezies auf einen Cluster von Ammoniakmolekülen erzeugt werden. Wir werden beide Reaktionswege betrachten.

In Abbildung 26 sind die HOMOs und optimierten Geometrien von  $2\text{e}^- @ (\text{NH}_3)_n$ -Spezies ( $n=2, 4, 8, 16$ ) mit  $S=0$  dargestellt. Bei den Clustern mit  $4$  und  $16$  Ammoniakmolekülen wurden als Startgeometrien zwei jeweils benachbarte  $\text{e}^- @ (\text{NH}_3)_2$ - bzw.  $\text{e}^- @ (\text{NH}_3)_8$ -Käfige angenommen. In beiden Fällen führte die Geometrieeoptimierung zu einem einzelnen großen Käfig, was darauf hindeutet, dass die Entstehung der  $[\text{e}^- @ (\text{NH}_3)_n] \cdot \text{e}^- @ (\text{NH}_3)_m$ -Assoziate unwahrscheinlich ist.

Ein Vergleich der Molekülorbitale in Abbildung 26 und 18 verdeutlicht, dass sich die SOMOs der  $\text{e}^- @ (\text{NH}_3)_n$ -Spezies geringfügig von den HOMOs der  $2\text{e}^- @ (\text{NH}_3)_n$ -Spezies unterscheiden. Nichtsdestotrotz sind die HOMOs dieser CRs



**Abbildung 26.** Isoflächen ( $\pm 0.0125 \text{ au}$  bis  $\pm 0.015 \text{ au}$ , je nach Spezies) und Konturdiagramme ( $n=2, 4, 8, 16$  und  $S=0$ ) der HOMOs von  $2\text{e}^- @ (\text{NH}_3)_n$ -Spezies mit  $n=2, 4, 8, 16$  und  $S=0$ . Die Ebene der Konturlinie durchschneidet einen Satz von N-H-Bindungen. Die kleinsten intermolekularen H-H- und N-N-Abstände (im Vakuum) sind angegeben.

ebenfalls durch schwache  $\text{H} \cdots \text{H}$ -Wechselwirkungen (durch die Überlappung der partiell gefüllten  $\text{NH}_3$ -LUMOs) charakterisiert. Dies ist völlig analog zu den  $S=\frac{1}{2}$ -Systemen mit einem einzelnen Elektron im Käfig. Bei den Isomeren mit ungepaartem Spin besetzt ein Elektron die bindenden Orbitale (siehe Abbildung 26), während das andere Elektron sich in einem p-artigen Molekülorbital mit einfacher Knoten aufhält.

Auch bei den hier besprochenen Systemen bewirkt der diffuse Charakter der  $\text{NH}_3\text{-}3a_1$ -Orbitale, dass die kleinsten intermolekularen H-H- und N-N-Abstände, wie sie in Abbildung 26 angegeben sind, relativ groß ausfallen. Es scheint, dass bei kleinen  $n$  die Gleichgewichtsabstände der  $\text{e}^- @ (\text{NH}_3)_n$ -Spezies größer sind als die der  $2\text{e}^- @ (\text{NH}_3)_n$ -Spezies (gleiche Geometrien vorausgesetzt), wohingegen bei großen  $n$  die umgekehrte Situation eintritt (man vergleiche die Abstände für  $n=2, 4, 8$  aus den Abbildungen 17 und 18 mit denen aus Abbildung 26). Die begrenzte Datenmenge erlaubt jedoch keine Verallgemeinerung dieses Befundes auf beliebige Geometrien.

Bei allen betrachteten Systemen liegen die  $S=1$ -CRs energetisch höher als die entsprechenden  $S=0$ -Spezies (Gasphase und Lösung), was die Spinpaarung als einen günstigen Prozess ausweist. Die erste Reaktion in Tabelle 8 macht deutlich, dass die Bildung eines großen, zwei spingepaarte Elektronen enthaltenden Käfigs aus zwei einfach geladenen, kleineren Käfigen in der Gasphase energetisch ungünstig ist. Der Grund dürfte die elektrostatische Abstoßung zwischen den negativen Ladungen sein. Da eine makroskopische Solvatation die doppelt geladene Spezies stärker stabilisiert als die einfach geladenen Spezies, ist  $\Delta E_{\text{solv}}$  exotherm. Wir dürfen aber nicht vergessen, dass nur  $\text{e}^- @ (\text{NH}_3)_n$ -Cluster mit  $n=5–8$  als stabil vorausgesagt wurden. Selbst wenn daher die Bildung von  $2\text{e}^- @ (\text{NH}_3)_4$  aus zwei  $\text{e}^- @ (\text{NH}_3)_2$  exotherm ist, wird eine solche Reaktion nicht stattfinden, weil  $\text{e}^- @ (\text{NH}_3)_2$  nicht stabil ist.

**Tabelle 8:** Bildungsenergien (in kcal mol<sup>-1</sup>) für die Bildung der in Abbildung 26 gezeigten 2e<sup>-</sup>@[NH<sub>3</sub>]<sub>n</sub>-Spezies mit n=2, 4, 8, 16. Zwei unterschiedliche Reaktionswege werden betrachtet.

n	Reaktion 1:				Reaktion 2:			
	2[e <sup>-</sup> @[NH <sub>3</sub> ] <sub>n/2</sub> ] $\rightarrow$		2Li(NH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> + n(NH <sub>3</sub> ) $\rightarrow$		2[e <sup>-</sup> @[NH <sub>3</sub> ] <sub>n</sub> ] $\rightarrow$		2Li(NH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> <sup>+</sup> + 2e <sup>-</sup> @[NH <sub>3</sub> ] <sub>n</sub> $\rightarrow$	
	S=0	S=1	S=0	S=1	S=0	S=1	S=0	S=1
2	38.1	-9.2	28.2	5.0	191.1	14.4	190.7	29.7
4	32.7	-6.5	30.1	5.1	177.9	-0.4	184.8	12.3
8	34.4	-5.0	39.8	9.4	166.9	-4.1	181.8	11.4
16	11.1	-8.4	18.6	-5.2	133.0	-11.5	150.0	-7.2

Vielleicht verrät uns Reaktion (2) – die Bildung von 2e<sup>-</sup>@[NH<sub>3</sub>]<sub>n</sub> und 2Li(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub><sup>+</sup> aus Li(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub> und Ammoniak – mehr über die Wahrscheinlichkeit für die Bildung der 2e<sup>-</sup>@[NH<sub>3</sub>]<sub>n</sub>-Aggregate. Eine makroskopische Solvatation stabilisiert die doppelt geladenen Spezies und senkt  $\Delta E$  um 73–90 kcal mol<sup>-1</sup> pro e<sup>-</sup>. Der Einfluss der Solvatation auf die Bildungsenergien von 2e<sup>-</sup>@[NH<sub>3</sub>]<sub>n</sub> ist sogar größer als bei den e<sup>-</sup>@[NH<sub>3</sub>]<sub>n</sub>-Spezies (siehe Tabelle 4), da wir es nun mit doppelt anstatt einfach geladenen Systemen zu tun haben. Unter Einbeziehung der Solvatation sagen unsere Ergebnisse voraus, dass die Spezies 2e<sup>-</sup>@[NH<sub>3</sub>]<sub>n</sub> bei  $n \geq 4$  und S=0 stabil sein könnten.

## 11. Solvatation von Li(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub><sup>-</sup> durch NH<sub>3</sub>: die [Li(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub><sup>-</sup>·e<sup>-</sup>@[NH<sub>3</sub>]<sub>n</sub>]-CRs

Das Li(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub><sup>-</sup>-Ion, dessen Entstehung man sich durch die Anlagerung eines unsolvatisierten Elektrons an Li(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub> vorstellen kann, ist mithin selbst ein CR und kann entweder einen S=0- oder S=1-Spinzustand einnehmen. Das spingepaarte Isomer ist in der Gasphase 8.4 kcal mol<sup>-1</sup> und in Lösung 3.7 kcal mol<sup>-1</sup> stabiler. Wie die rechte Seite von Gleichung (3) in Abschnitt 8 zeigt, führt die Solvatation dieses Clusters durch Ammoniakmoleküle zu Spezies des Typs [Li(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub><sup>-</sup>·e<sup>-</sup>@[NH<sub>3</sub>]<sub>n</sub>], die ebenfalls CRs sind.

Zur gleichen Art von CR gelangt man durch die Anlagerung eines Elektrons an die in Abbildung 21 gezeigten [Li(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub><sup>+</sup>·e<sup>-</sup>@[NH<sub>3</sub>]<sub>n</sub>]-Ionenpaare mit S=1/2. Wir können diese Spezies auch als [e<sup>-</sup>@[NH<sub>3</sub>]<sub>n/2</sub>·Li(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub><sup>+</sup>·e<sup>-</sup>@[NH<sub>3</sub>]<sub>n/2</sub>] schreiben und dann als „Ionentripel“ (e<sub>s</sub><sup>-</sup>·M<sub>s</sub><sup>+</sup>·e<sub>s</sub><sup>-</sup>) betrachten, wie sie in der Literatur vorgeschlagen wurden.<sup>[45, 46, 48, 130]</sup> Die ebenfalls mögliche Schreibweise Li(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub><sup>-</sup>·Σ[Li(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub><sup>-</sup>·e<sup>-</sup>@[NH<sub>3</sub>]<sub>n</sub>] deutet abermals an, dass es sich um ein kontinuierliches System mit internem Elektronentransfer handelt. Spezies dieser Art werden in den Hintergrundinformationen diskutiert. Wichtig ist, dass unter allen Strukturen, die wir betrachtet haben, jene mit S=0 die niedrigsten Energien aufwiesen.

## 12. Welche Systeme bei welcher Konzentration?

Wir wollen nun versuchen, die Ergebnisse unserer Rechnungen zu einem anschaulichen Bild der Lithium-Ammoniak-

Lösungen zusammenzufügen. Bevor wir dies tun, müssen wir ausdrücklich die Beschränkungen nennen, denen wir unterliegen:

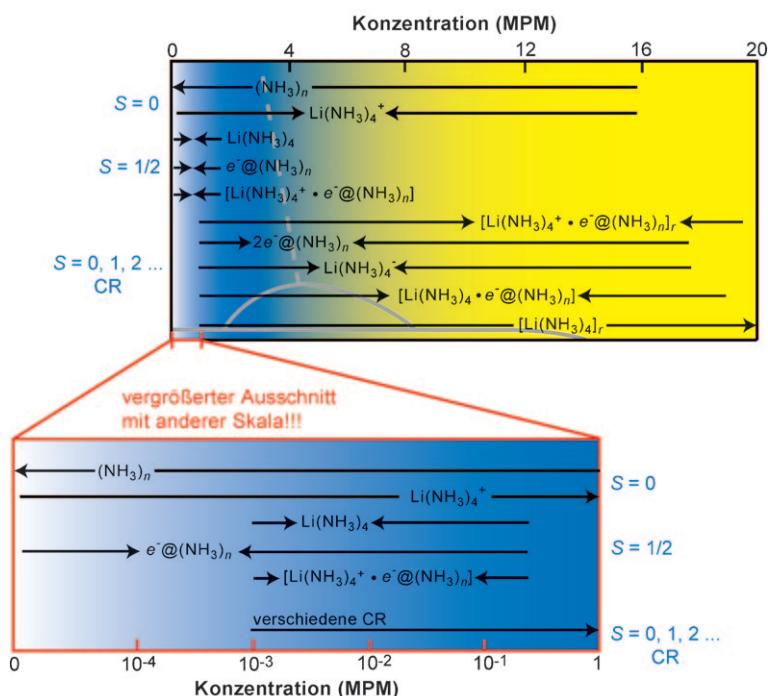
1. Indem wir die wahrscheinlichsten Moleküle erforschen und vor allem auf Übereinstimmungen mit den in der Literatur vorgeschlagenen Spezies achten, übersehen wir vielleicht einige wichtige Verbindungen. Metall-Ammoniak-Lösungen sind komplexe kinetische Systeme. Nicht so komplex wie die Atmosphäre oder eine eukaryotische Zelle, aber doch kompliziert genug.<sup>[131]</sup>
2. Welchen Sinn hat es, in Lösung von einer diskreten molekularen Spezies zu sprechen – noch dazu mit expliziter oder impliziter Einbeziehung der Solvatation? Da eine kurzreichweite Ordnung in Lithium-Ammoniak-Lösungen direkt zu beobachten ist (z.B. in Neutronenbeugungsstudien<sup>[50, 51]</sup>), glauben wir, dass es Grund genug gibt, diesen Ansatz weiterzuverfolgen.
3. Viele der betrachteten Strukturen befinden sich auf einer Potentialfläche mit vielen Minima ähnlicher Energie. Und die Barrieren zwischen den lokalen Minima sind nicht hoch (ganz anders als etwa in der organischen Chemie). Das bedeutet, dass z.B. die Entropieänderung ein wichtiger Faktor sein könnte, den wir hier aber nicht berechnen. Es bedeutet auch, dass Moleküldynamikstudien (die wir nicht ausführen können) als Ergänzung zu unseren derzeitigen Erkenntnissen angebracht wären.

Trotz dieser Einschränkungen glauben wir, eine ungefähre Vorstellung davon zu haben, was sich über einen breiten Konzentrationsbereich in Metall-Ammoniak-Lösungen abspielt. In Abbildung 27 zeigen wir schematisch, welche Spezies bei welchen Metallkonzentrationen vorliegen könnten. Es wird auch eine Temperaturabhängigkeit geben, die wir hier aber nicht diskutieren wollen.

## 12.1. Verdünnte Lösungen

Bei extrem niedrigen MPM (<10<sup>-3</sup>) tritt noch keine Elektronenspinpaarung auf, da die Konzentration des solvatisierten Elektrons zu niedrig ist. Das heißt, dass die Wahrscheinlichkeit, dass sich zwei Elektronen nahe genug kommen, um ein CR zu bilden, verschwindend gering ist. Wir brauchen deshalb nur die „ungekoppelten“ S=0- und S=1/2-Systeme zu berücksichtigen, die in Abbildung 4 aufgeführt sind. Dies sind die fünf obersten Spezies in Abbildung 27.

Eine Sorte von Spezies, die sicher sehr häufig vorkommen wird, sind dynamische Cluster aus zwei und mehr wasserstoffverbrückten Ammoniakmolekülen, (NH<sub>3</sub>)<sub>n</sub>. Bei Metallzugabe werden einige der Ammoniakmoleküle mit Li reagieren und die Li(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>-Spezies bilden; auch LiNH<sub>3</sub>, Li(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> und Li(NH<sub>3</sub>)<sub>3</sub> könnten gefunden werden, werden aber niedrigere Konzentrationen aufweisen. Wie wir in Abschnitt 5 gesehen haben, ist diese Reaktion ziemlich exotherm. Die Bildung von (unendlich separierten) Li(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub><sup>+</sup>- und Li(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub><sup>-</sup>-Ionen aus zwei Li(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>-Einheiten wurde als ein endothermer Prozess ermittelt (63.0 kcal mol<sup>-1</sup> in der Gasphase, 15.1 kcal mol<sup>-1</sup> in Lösung), was bedeutet, dass das neutrale Monomer stabiler ist als die Ionen.



**Abbildung 27.** Überblick über in Lithium-Ammoniak-Lösungen vorkommende Spezies, ermittelt durch theoretische Studien (hier beschrieben) in Kombination mit experimentellen Informationen (siehe Abbildungen 2 und 3). Die schwarzen horizontalen Linien markieren den ungefähren MPM-Bereich, in dem die angegebenen Spezies auftreten. Die Pfeilspitzen markieren den MPM-Bereich, in dem die betreffende Spezies ihre höchste Konzentration erreicht. Der Elektronenspin  $S$  von Gruppen oder Spezies ist angegeben. Der vergrößerte Ausschnitt zeigt nochmals den wichtigen Bereich zwischen 0 und 1 MPM in logarithmischer Skala. Es muss betont werden, dass es sich um ein sehr schematisches Bild handelt; einigermaßen genau kennen wir nur die Lage der einfachsten Spezies,  $(\text{NH}_3)_n$  und  $[\text{Li}(\text{NH}_3)_4]_r$ .

Wie in Abschnitt 6 gezeigt wurde, ist die Bildung von  $\text{Li}(\text{NH}_3)_4^+$  und  $e^-@(\text{NH}_3)_n$  aus  $\text{Li}(\text{NH}_3)_4$  und  $n \text{ NH}_3$ -Molekülen für den Fall möglich, dass der Käfig zwischen fünf und acht Ammoniakmoleküle enthält. Generell waren die Ionenpaare  $[\text{Li}(\text{NH}_3)_4^+ \cdot e^-@(\text{NH}_3)_n]$  stabiler als separiertes  $\text{Li}(\text{NH}_3)_4^+$  und  $e^-@(\text{NH}_3)_n$  (siehe Tabelle 5). Da nun aber  $\text{Li}(\text{NH}_3)_4^+$  Wasserstoffbrücken zum Ammoniak bilden kann, könnten die Reaktionen  $\text{Li}(\text{NH}_3)_4 + (n+m)(\text{NH}_3) \rightarrow [\text{Li}(\text{NH}_3)_4^+ \cdot e^-@(\text{NH}_3)_{n+m}]$  und  $\text{Li}(\text{NH}_3)_4 + (n+m)(\text{NH}_3) \rightarrow [\text{Li}(\text{NH}_3)_4^+ \cdot m(\text{NH}_3)] + e^-@(\text{NH}_3)_n$  durchaus miteinander konkurrieren.

Zusammengefasst lassen sich selbst bei niedrigen Lithiumkonzentrationen zahlreiche Spezies finden, z. B. wasserstoffverbrückte Ammoniakmoleküle,  $\text{Li}(\text{NH}_3)_4$  und  $[\text{Li}(\text{NH}_3)_4^+ \cdot e^-@(\text{NH}_3)_n]$ -Ionenpaare. Wahrscheinlich werden die meisten der freien  $\text{Li}(\text{NH}_3)_4^+$ -Ionen Wasserstoffbrücken mit Ammoniakmolekülen eingehen. Auch das isolierte „Elektron im Käfig“,  $e^-@(\text{NH}_3)_n$  ( $n = 5-8$ ), wird wohl zu finden sein. Unsere Ergebnisse lassen den Schluss zu, dass 1)  $\text{Li}(\text{NH}_3)_4$  in höheren Konzentrationen vorliegt als  $\text{Li}(\text{NH}_3)_4^-$  und  $\text{Li}(\text{NH}_3)_4^+$ , 2) Ionenpaare eher entstehen als  $\text{Li}(\text{NH}_3)_4^+$  und  $e^-@(\text{NH}_3)_n$  und 3) der Aufenthaltsort des Elektrons am besten durch ein Kontinuum der Form  $\text{Li}(\text{NH}_3)_4 \rightleftharpoons [\text{Li}(\text{NH}_3)_4^+ \cdot e^-@(\text{NH}_3)_n]$  beschrieben wird.

## 12.2. Mittlerer Konzentrationsbereich

Dieser Konzentrationsbereich ist vielleicht am schwierigsten zu beschreiben, da hier bereits Spinauflösung einsetzt und erste Anzeichen für den späteren TMS auftreten. Im Prinzip sollte man alle der in Abbildung 27 gezeigten Spezies finden können, wobei die Konzentrationen natürlich von der Metallkonzentration abhängen (und auch von der Temperatur, die wir in unseren statischen Rechnungen außer Acht lassen).

Betrachten wir zunächst, was passiert, wenn wir die Konzentration der solvatisierten Elektronen soweit erhöhen, dass die Wahrscheinlichkeit einer gegenseitigen Annäherung hoch wird. Zwei oder mehr der oben erwähnten  $S = 1/2$ -Spezies können nun wechselwirken und CRs bilden, von denen einige in Abbildung 4 aufgeführt sind. Mögliche Reaktionen haben wir oben in den Gleichungen (1)–(3) angegeben. Wie schon beschrieben, führt die Solvatation des einfachsten CR durch Ammoniak zur Bildung weiterer CRs. Unsere Berechnungen haben ergeben, dass die spinpaararten Isomere stets eine niedrigere Energie aufweisen als die Isomere mit  $S = 1, 2$ . Mit zunehmendem Li-Gehalt wird die Konzentration des  $S = 0$ -Radikals steigen und die des  $S = 1/2$ -Systems sinken, bis bei einem bestimmten Punkt nur noch das CR (und andere  $S = 0$ -Systeme wie Ammoniak) vorliegt.

Einige der Spezies, die in diesem Konzentrationsbereich auftreten könnten, sind  $(\text{NH}_3)_n$ ,  $\text{Li}(\text{NH}_3)_4^-$ ,  $\text{Li}(\text{NH}_3)_4^+$ ,  $[\text{Li}(\text{NH}_3)_4]_r$ ,  $2e^-@(\text{NH}_3)_n$ ,  $[\text{Li}(\text{NH}_3)_4^+ \cdot n(\text{NH}_3)]$  sowie die  $[\text{Li}(\text{NH}_3)_4^+ \cdot e^-@(\text{NH}_3)_n]_r$ -Ionenpaare und  $[\text{Li}(\text{NH}_3)_4^+ \cdot e^-@(\text{NH}_3)_n]$ . Überdies können sämtliche CRs untereinander wechselwirken und größere Radikale bilden. Der Aufenthaltsort des Elektrons könnte sich ebenfalls mit der Solvatation ändern, wie es die  $\rightleftharpoons$ -Schreibweise impliziert.

Zwei benachbarte Käfige, von denen jeder ein einzelnes Elektron enthält,  $[e^-@(\text{NH}_3)_n \cdot e^-@(\text{NH}_3)_m]$ , sind unwahrscheinlich, da unsere Rechnungen die bevorzugte Bildung eines einzelnen Käfigs mit zwei Elektronen,  $2e^-@(\text{NH}_3)_n + m$ , ergeben haben. Die Bildung von  $2e^-@(\text{NH}_3)_n$  und  $2\text{Li}(\text{NH}_3)_4^+$  aus  $2\text{Li}(\text{NH}_3)_4$  und Ammoniak ist nur für  $n \geq 4$  exotherm (siehe Abschnitt 10). Die  $[2\text{Li}(\text{NH}_3)_4^+ \cdot 2e^-@(\text{NH}_3)_n]$ -Solvate des  $[\text{Li}(\text{NH}_3)_4]_2$  wiesen im Allgemeinen niedrigere Energien auf (siehe Hintergrundinformationen), da aber  $\text{Li}(\text{NH}_3)_4^+$  Wasserstoffbrücken zum Ammoniak bilden kann, könnten die Reaktionen  $2\text{Li}(\text{NH}_3)_4 + (n+m)(\text{NH}_3) \rightarrow [2\text{Li}(\text{NH}_3)_4 \cdot 2e^-@(\text{NH}_3)_{n+m}]$  und  $2\text{Li}(\text{NH}_3)_4 + (n+m)(\text{NH}_3) \rightarrow [2\text{Li}(\text{NH}_3)_4^+ \cdot m(\text{NH}_3)] + 2e^-@(\text{NH}_3)_n$  bei großen  $n$  konkurrieren. Wie wir in den Hintergrundinformationen zeigen, ist die Bildung von  $[\text{Li}(\text{NH}_3)_4 \cdot e^-@(\text{NH}_3)_n]$  und  $\text{Li}(\text{NH}_3)_4^+$  aus  $\text{Li}(\text{NH}_3)_4$  und  $[\text{Li}(\text{NH}_3)_4^+ \cdot e^-@(\text{NH}_3)_n]$  selbst bei kleinen  $n$  exotherm (in Lösung).

Welche gekoppelten Radikale in der Lösung vorhanden sind, wird ganz entscheidend von der Metallkonzentration abhängen. Bei noch relativ niedrigen MPM wird z. B. nicht

genug Li(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub> vorhanden sein, um nennenswerte Mengen an [Li(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]<sub>r</sub>-Clustern und anderen Spezies wie 2e<sup>-</sup>@[NH<sub>3</sub>]<sub>n</sub> zu erhalten. Bei hohen Li-Konzentrationen sieht die Situation natürlich anders aus. Da außerdem die 2e<sup>-</sup>@[NH<sub>3</sub>]<sub>n</sub>-Spezies bei großen *n* nicht stabil sind, wird ihre Konzentration mit steigenden MPM sinken, während sich [2Li(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]<sup>+</sup>·2e<sup>-</sup>@[NH<sub>3</sub>]<sub>n</sub> und [Li(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>·e<sup>-</sup>@[NH<sub>3</sub>]<sub>n</sub>] anreichern. In Abbildung 27 sind diese Trends illustriert.

Es ist klar, dass in diesem Konzentrationsbereich eine große Vielzahl von Spezies existieren könnte, einschließlich CRs und die in Abbildung 4 aufgeführten *S*=0-Systeme. Wichtig ist, dass die spingepaarten CRs als energetisch niedriger berechnet wurden und deshalb mit höherer Wahrscheinlichkeit anzutreffen sind. (Wir erinnern uns an die Diskussion von Energieskalen und dass unterschiedliche Messtechniken unterschiedliche Sichtweisen bedingen können.) Zum Beispiel sind die [Li(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]<sub>r</sub>-Spezies mit *S*=0 ungefähr 4 kcal mol<sup>-1</sup> pro *r* stabiler als jene mit *S*=1. Die höheren Spinzustände sind potenziell besetzt, da sie energetisch nicht allzu hoch liegen. Aus den Experimenten geht klar hervor, dass die Annäherung an den TMS (von der verdünnten, elektrolytischen Seite her) durch hohe Konzentrationen bipolaren S=0-Zustände charakterisiert ist.<sup>[32,3]</sup> Es wäre interessant, den Aufbau metallischer Bindungen von diesem Standpunkt aus zu untersuchen.

Die SOMOs der CRs ließen in allen Fällen die Entstehung von inter- und intramolekularen H $\cdots$ H-Brücken erkennen, hervorgerufen durch die Überlappung der partiell gefüllten 3a<sub>1</sub>-LUMOs des Ammoniaks. Wenn wir ein Metall als ein System mit vollständig delokalisierten Elektronen betrachten, so könnte man vielleicht sagen, dass der TMS in dem Moment stattfindet, in dem sämtliche 3a<sub>1</sub>-Orbitale des Ammoniaks partiell besetzt sind.

### 12.3. Gesättigte Lösungen

In gesättigten Lithium-Ammoniak-Lösungen (20–21 MPM) stehen jedem Li-Atom ungefähr vier NH<sub>3</sub>-Moleküle zur Verfügung. Neutronenbeugungsexperimente haben gezeigt, dass bei diesen Konzentrationen sämtliche Ammoniakmoleküle in die erste (tetraedrische) Solvathülle des Lithiums eingebaut und die Wasserstoffbrücken des Ammoniaks vollständig aufgebrochen werden.<sup>[51]</sup> Diese Befunde legen nahe, dass die vorherrschenden Spezies in gesättigten Lösungen gekoppelte, aus dem Li(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>-Monomer gebildete Radikale sind. In Abbildung 27 ist entsprechend markiert, dass die [Li(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]<sub>r</sub>-Spezies ihre höchsten Konzentrationen bei 20 MPM erreichen.

Wie wir in Abschnitt 9 gezeigt haben, können diese Monomereinheiten untereinander wechselwirken und eine Bandbreite von CRs des Typs [Li(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]<sub>r</sub> bilden. In allen von uns untersuchten Fällen (bisher: Dimere und Tetramere) waren die *S*=0-Spezies stabiler als höhere Spinzustände, was bedeutet, dass die Spinpaarung begünstigt ist. Bezuglich der Geometrien waren keine besonderen Präferenzen festzustellen. Die höheren Spinzustände liegen energetisch nicht sehr viel höher. Bei gegebenen *r* hatten alle betrachteten

Geometrien die ungefähr gleiche Energie, sodass keine langreichweitige Ordnung zu erwarten ist.

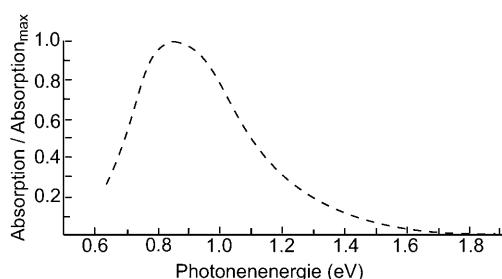
Unsere Ergebnisse besagen, das gesättigte Lithium-Ammoniak-Lösungen hauptsächlich aus [Li(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]<sub>r</sub> mit gepaarten Elektronenspins bestehen. Ein interessanter Befund ergibt sich aus den <sup>23</sup>Na- und <sup>14</sup>N-Knight-Verschiebungen konzentrierter Natrium-Ammoniak-Lösungen: Ihre Temperaturabhängigkeit lässt nämlich auf eine thermische Anregung der Elektronen von einem diamagnetischen Zustand in das Leitungsband schließen – und dies sogar nahe der Sättigung.<sup>[132]</sup> Was wir hier vor uns haben, ist ein dynamisches System mit verschiedenen Dimeren, Tetrameren usw., die sich rasch und sehr einfach ineinander umwandeln können. Festzuhalten ist auch, dass all unsere Spezies relativ große intermolekulare N-N- und H-H-Abstände aufweisen. Die HOMOs erzeugen H $\cdots$ H-Brücken zwischen den benachbarten Wasserstoffatomen, und sie enthalten merkliche Beiträge der 3a<sub>1</sub>-LUMOs des Ammoniaks. Was wir sehen, ist die beginnende Entstehung eines metallartigen Elektronenbandes.

### 13. Das Absorptionsspektrum von Metall-Ammoniak-Lösungen

Metall-Ammoniak-Lösungen erhalten ihre Faszination nicht zuletzt aus der verblüffend blauen Farbe verdünnter Lösungen. In der Tat bemerkte schon Davy vor über 200 Jahren die überraschende visuelle Erscheinung dieser Lösungen – ihre „schöne blaue Farbe“ (siehe Abbildung 1).

Die Absorptionskurven verdünnter Metall-Ammoniak-Lösungen sind qualitativ nicht voneinander zu unterscheiden. Sie bestehen jeweils aus einer einzelnen Absorptionsbande bei 0.8–0.88 eV.<sup>[130]</sup> Form und Lage des elektronischen Übergangs ändern sich nicht sehr, wenn man innerhalb der Alkalimetalle vom Li zum Cs geht, ebenso wenig beim Gang vom Li zum Ca und Sr. Die Metalle Eu und Yb ergeben ebenfalls sehr ähnliche Absorptionsspektren.<sup>[33]</sup> Ammoniak selbst weist Kombinationsbanden im gleichen Spektralbereich auf – die Absorption, von der wir sprechen, ist aber eine breite, gut charakterisierte Bande, die sich von den IR-Banden des Ammoniaks leicht unterscheiden lässt. Ursächlich für die bemerkenswerte blaue Farbe von Metall-Ammoniak-Lösungen ist eine lange Absorptionsflanke dieser Bande, die bis etwa 1.8 eV ausläuft. Aufgrund der Unabhängigkeit von der Metallsorte – und der Tatsache, dass man in Pulsradiolyseexperimenten mit reinem flüssigem Ammoniak ähnliche Banden fand<sup>[133]</sup> –, wurde die Absorptionsbande dem Ammoniak-solvatisierten Elektron zugeschrieben.

Die erste quantitative Untersuchung der Absorptionspektren von Natrium- und Kalium-Ammoniak-Lösungen wurde durch Douthit und Dye durchgeführt.<sup>[134]</sup> Spätere Arbeiten mit anderen Alkali-, Erdalkali- und Lanthanoidmetallen bestätigten ebenfalls, dass die blaue Farbe mit einer „elektronenhaltigen“ Spezies zusammenhängt: dem solvatisierten Elektron.<sup>[135]</sup> Ein typisches Beispiel für ein experimentelles optisches Absorptionsspektrum ist in Abbildung 28 gezeigt. Praktisch das gleiche Spektrum wurde kürzlich in Anregungs-Abtast-Experimenten erhalten.<sup>[136]</sup>



**Abbildung 28.** Das experimentell erhaltene Absorptionsspektrum des solvatisierten Elektrons.<sup>[137]</sup> Wiedergabe nach Lit. [33].

Ein besonders anschauliches und zugleich quantitatives Modell für die optische Absorption unendlich verdünnter Metall-Ammoniak-Lösungen wurde 1959 durch Jortner vorgeschlagen.<sup>[114]</sup> Danach ist das Elektron in einem Käfig von Ammoniakmolekülen eingeschlossen, wie in Abbildung 14 d illustriert. Das Lösungsmittel wird als ein kontinuierliches, homogenes Medium mit einer nieder- und einer hochfrequenten relativen Permittivität angenommen. Die Wechselwirkung des Elektron mit dem Medium führt nun zu einem konstanten Potential innerhalb des Käfigs und einem veränderlichen Potential außerhalb des Käfigs (Abbildung 15, Abschnitt 6). Jortner berechnete das 1s-Grundniveau und die ersten angeregten 2p-Niveaus mit einem Variationsansatz, und er ordnete das Absorptionsmaximum einem Übergang zwischen diesen beiden elektronischen Zuständen zu. Unter Annahme eines Käfigradius von 3–3.2 Å wurde eine Energie des 1s→2p-Übergangs von ca. 0.8 eV erhalten, in hervorragender Übereinstimmung mit dem Experiment.

Das Jortner-Modell war sehr erfolgreich – auch dann noch, als man längst seine Einschränkungen aufgezeigt hatte. In seiner einfachsten Form ist das Modell z. B. nicht in der Lage, den asymmetrischen Ausläufer, die Linienform oder die Abhängigkeit des Absorptionsmaximums von der Temperatur und der Konzentration zu beschreiben.<sup>[33]</sup> Die leichte Rotverschiebung der Bande mit steigender Konzentration geht eindeutig mit einer Abnahme der paramagnetischen Suszeptibilität der Lösungen einher und könnte deshalb gut mit der Bildung diamagnetischer Spezies erklärt werden.<sup>[130, 138, 139]</sup>

Ein später von Copeland, Kestner und Jortner aufgestelltes Strukturmodell für lokalisierte Überschusselektronenzustände in polaren Lösungen, das insbesondere auf verdünnte Metall-Ammoniak-Lösungen Bezug nimmt, berücksichtigt sowohl die starken, kurzreichweitigen Wechselwirkungen des Elektrons als auch die erste Koordinationshülle aus Lösungsmittelmolekülen<sup>[140]</sup> sowie außerdem die langreichweitigen Wechselwirkungen mit dem Ammoniakmedium. Obgleich das Modell Vorhersagen über die Lage höherer elektronisch angeregter Zustände des solvatisierten Elektrons im Ammoniak erlaubt, waren die Linienformen und andere Eigenschaften des optischen Übergangs nicht im Einklang mit dem Experiment. Dennoch gibt es keinen Zweifel daran, dass das Jortner-Modell die grundlegende Physik des elektronischen Übergangs richtig erfasst.

Vor diesem Hintergrund wollen wir im Folgenden die vertikalen Anregungsenergien einiger Spezies berechnen, die

in Metall-Ammoniak-Lösungen durchaus vorkommen können. Wir beschränken uns weitgehend auf sehr verdünnte Lösungen, in denen noch keine Spinpaarung stattgefunden hat. Ca-, Sr-, Yb- und Eu-Lösungen haben wir bislang nicht betrachtet, und wir wollen auch nicht versuchen, die Temperatur- und Konzentrationsabhängigkeit zu modellieren. Für künftige Studien dieser Art bieten sich Moleküldynamik-simulationen an.

### 13.1. Erste Ansätze zur Berechnung der Spektren des solvatisierten Elektrons: technische Probleme

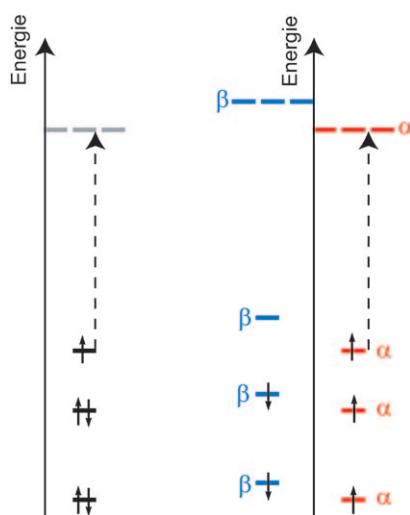
Eine geeignete Methode, um die Anregungsenergien und Oszillatorstärken großer Molekülen ab initio zu berechnen, bietet die zeitabhängige Dichtefunktionaltheorie (TD-DFT). Lösungsmittleffekte können mithilfe von Kontinuumsmodellen einbezogen werden. Allerdings lassen sich elektronische Übergänge nicht so einfach mit DFT berechnen wie Energien oder Geometrien, und Fehler bis etwa 0.5 eV sind in TD-DFT-Rechnungen von Anregungsenergien nicht untypisch. In ungünstigen Fällen kann TD-DFT zu eklatanten Fehlern führen, z. B. wenn Ladungstransferanregungen auftreten.<sup>[141]</sup> In den Hintergrundinformationen diskutieren wir die Δ-SCF-Methode als einen anderen Weg zur Berechnung von Anregungsenergien,<sup>[142]</sup> die wir zur Überprüfung unserer Ergebnisse eingesetzt haben.

Unsere erste Überlegung galt natürlich den „Elektron-im-Käfig“-Spezies  $e^- @ (NH_3)_n$ , die wir im Abschnitt 6 vorgestellt haben. Leider zeigte sich bei beiden Methoden, TD-DFT als auch Δ-SCF, dass die Anregungsenergien äußerst empfindlich vom Wasserstoff-Basisatz abhingen (Gasphase und Lösung). Shkrob führte TD-DFT-Rechnungen an einigen wenigen  $e^- @ (NH_3)_n$ -Spezies aus.<sup>[110]</sup> Nur eine davon, ein Octamer, ergab einen gebundenen angeregten Zustand, und die Energie des Übergangs betrug 1.2 eV.

Auch das asymptotisch korrigierte SAOP-Funktional, das sich bei der Berechnung von vertikalen Anregungsenergien und insbesondere von Rydberg-ähnlichen Zuständen<sup>[143]</sup> sehr gut bewährt hat, konnte unser Problem nicht lösen. Wir sind zu dem Schluss gekommen, dass die für diese isolierten anionischen Aggregate berechneten Anregungen, die Übergänge zwischen sehr diffusen Orbitalen einbeziehen, viel zu unzuverlässig sind, um sinnvolle Rückschlüsse ziehen zu können.

### 13.2. Mehr Glück mit Ionenpaaren

Nach diesen technischen Problemen mit dem solvatisierten Elektron versuchten wir es als nächstes mit den Ionenpaaren  $[Li(NH_3)_4]^+ \cdot e^- @ (NH_3)_n$ . Wie wir sehen werden, ist es uns dabei gelungen, die Linienform der Absorption zu erklären.



**Abbildung 29.** Diagramm der energetisch tiefsten Anregung in einem Molekül mit einem einzelnen ungepaarten Elektron.

### Wie unsere Übergangsdiagramme zu lesen sind

Die Übergangsdiagramme, die wir in diesem Abschnitt zeigen werden, weisen einige Merkmale auf, mit denen mancher Leser nicht vertraut sein könnte. Das normale Bild, das Chemiker bei einer elektronischen Anregung vor Augen haben, ist in Abbildung 29 links dargestellt. Die TD-DFT-Rechnungen, die wir durchführen, gehen von der Dublett-Konfiguration aus, für die  $N_\alpha = N_\beta + 1$  gilt (es gibt ein „Spin-up“-Elektron mehr als „Spin-down“-Elektronen). Als Folge davon, dass die Rechnungen einen Spin-uneingeschränkten Grundzustand erlauben, haben die  $\alpha$ - und  $\beta$ -Orbitale unterschiedliche Energien. Bei doppelt besetzten Niveaus ist der Unterschied klein, bei einem SOMO kann er beträchtlich werden.

Unser Niveauschema (rechts in Abbildung 29) scheint komplizierter, da es doppelt so viele Niveaus aufweist wie das konventionelle Diagramm. Beide Betrachtungsweisen sind jedoch eng miteinander verknüpft. Da der Spin bei elektronischen Singulett-Übergängen konserviert bleibt, können wir niemals eine Anregung von einem „ $\alpha$ “- in ein „ $\beta$ “-Niveau beobachten. Aus Gründen der Übersicht zeichnen wir deshalb die blauen  $\beta$ -Niveaus auf die eine und die roten  $\alpha$ -Niveaus auf die andere Seite.

Wie wir in Abschnitt 7 demonstriert haben, ist die Bildung von  $[\text{Li}(\text{NH}_3)_4^+ \cdot \text{e}^- @ (\text{NH}_3)_n]$ -Ionenpaaren, entweder aus  $\text{Li}(\text{NH}_3)_4^+$  und  $\text{e}^- @ (\text{NH}_3)_n$  oder aus  $\text{Li}(\text{NH}_3)_4$  und  $n$  Ammoniakmolekülen, exotherm. Bei sehr niedrigen Metallkonzentrationen – bevor die Spinpaarung eingesetzt hat –, ist es wahrscheinlich, dass solche Ionenpaare zur vorherrschenden Spezies in Lösung werden (abgesehen natürlich von den wasserstoffverbrückten Ammoniakmolekülen). Wir haben demzufolge die Anregungsspektren von  $[\text{Li}(\text{NH}_3)_4^+ \cdot \text{e}^- @ (\text{NH}_3)_n]$  ( $n = 2-4, 8$ ) in der Gasphase und in Lösung berechnet. Die Daten für  $n = 3, 4$  sind in den Hintergrundinformati-

tionen angegeben. Wir haben geprüft, wie die Anregungsenergien mit dem Wasserstoff-Basissatz und der verwendeten Methode ( $\Delta$ -SCF oder TD-DFT) variieren. Die Ergebnisse dieser Tests (angegeben in den Hintergrundinformationen) zeigen, dass die Rechenmethodik verlässliche Resultate ergibt. Auf diese Weise waren wir in der Lage, unsere anfänglichen Probleme mit dem isolierten solvatisierten Elektron zu überwinden.

Die simulierten Spektren von  $[\text{Li}(\text{NH}_3)_4^+ \cdot \text{e}^- @ (\text{NH}_3)_n]$  ( $n = 2,8$ ) sind in Abbildung 30 gezeigt. Für beide Ionenpaare ergaben die TD-DFT-Rechnungen drei markante Übergänge im Bereich zwischen 0.6 und 1.1 eV in der Gasphase und bei etwas höheren Energien in Lösung. Die Rechnungen zeigen eindeutig, dass die Anregungen durch einen Dublett-Dublett-Übergang einer einzelnen Konfiguration beschrieben werden können.

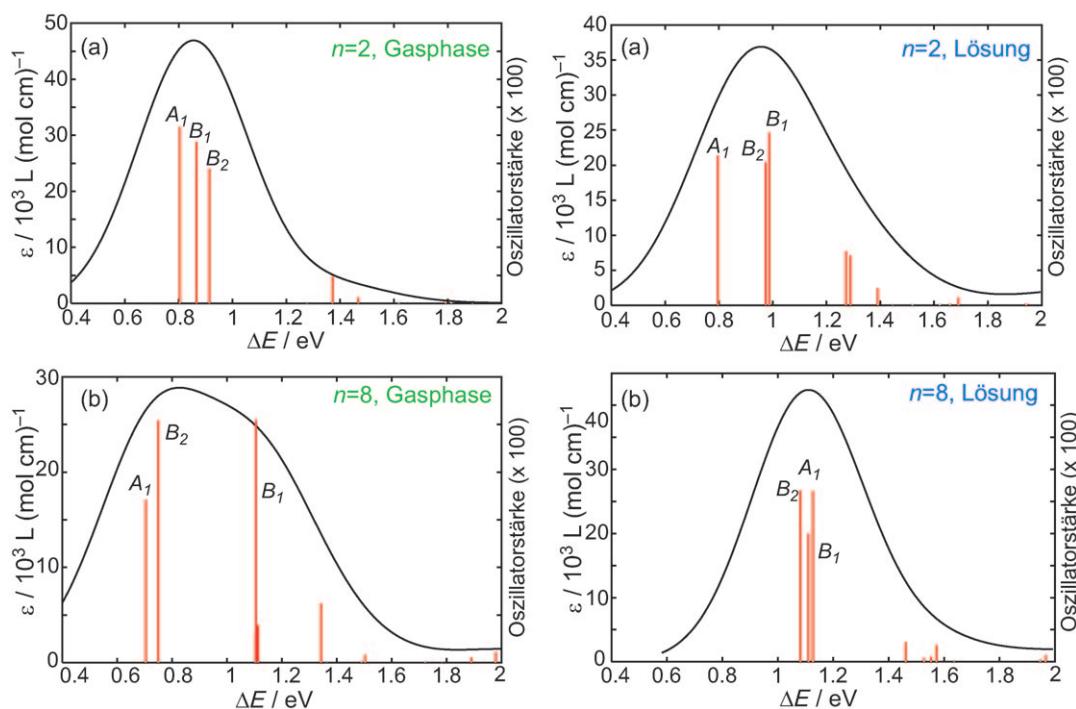
In Abbildung 31 sind die an den intensivsten Übergängen beteiligten Niveaus gezeigt. Die  $\text{e}^- @ (\text{NH}_3)_n$ -Käfige, die sich in der unmittelbaren Umgebung des  $\text{Li}(\text{NH}_3)_4^+$ -Ions befinden, brechen die Tetraedersymmetrie des Aggregats. Die SOMOs dieser Spezies sind vom s-Typ, ähnlich wie das  $\text{Li}(\text{NH}_3)_4^+$ -SOMO, allerdings bewirken die in der Nähe befindlichen Ammoniakmoleküle eine mehr oder weniger ausgeprägte Abweichung von der Kugelform. Die drei tiefsten angeregten Zustände (mit  $A_{1g}$ ,  $B_{1g}$  und  $B_{2g}$ -Symmetrie) resultieren aus Anregungen in p-artige Niveaus und bestehen hauptsächlich aus den  $3a_1$ -LUMOs des Ammoniaks.

Beim Ionenpaar mit  $n = 2$  findet die erste Anregung vom s-artigen SOMO in ein p-artiges Orbital statt, dessen „Orbitalappen“ überwiegend am  $\text{e}^- @ (\text{NH}_3)_2$  und an den zwei entfernt stehenden Ammoniakmolekülen am Li lokalisiert sind (siehe Abbildung 31 a). Die Orbitale der beiden höheren angeregten Zustände sind hauptsächlich an den am Li gebundenen Ammoniakmolekülen lokalisiert.

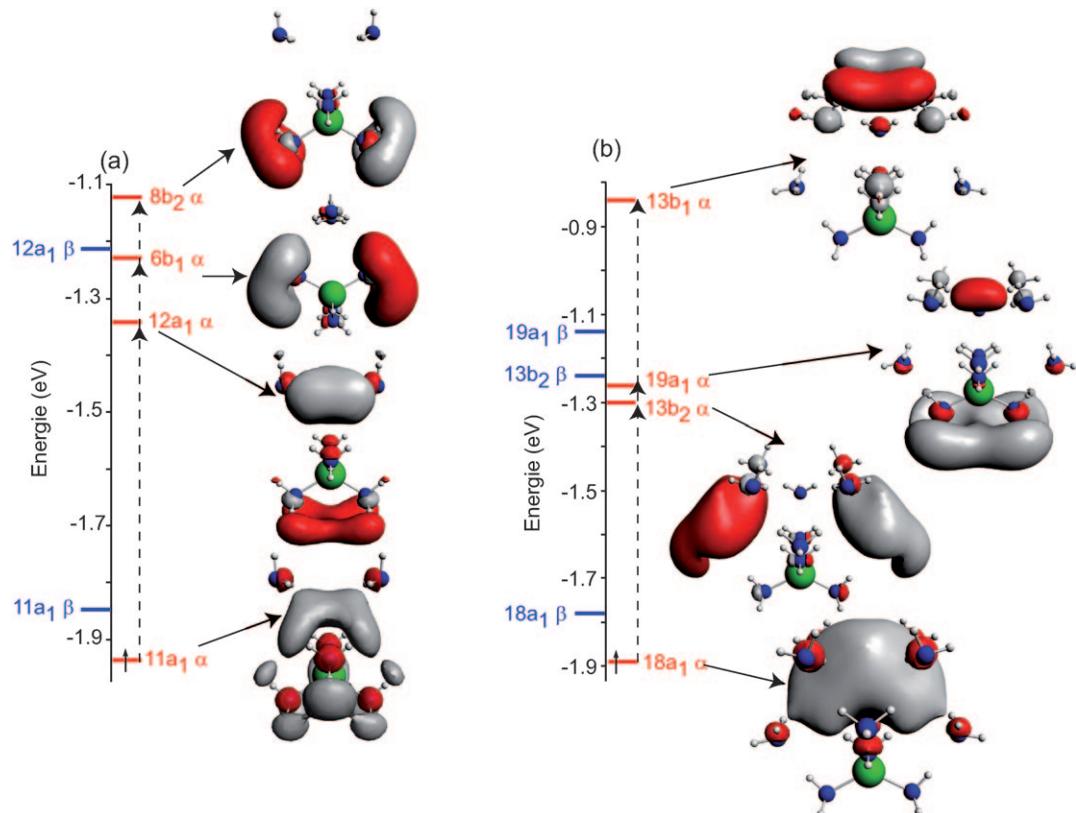
Da die Ionenpaare mit  $n = 8$  und  $n = 2$  beide  $C_{2v}$ -Symmetrie haben, nehmen die Knotenebenen ihrer tieferen ungefüllten Niveaus die gleichen Positionen ein. Während aber bei der  $n = 2$ -Spezies die an den beiden höchsten Anregungen beteiligten Orbitale überwiegend am  $\text{Li}(\text{NH}_3)_4^+$ -Ion lokalisiert sind, befinden sich diese Orbitale bei der  $n = 8$ -Spezies überwiegend an den Ammoniakmolekülen. Wenn wir also mehr und mehr explizite Lösungsmittelmoleküle um das  $\text{Li}(\text{NH}_3)_4^+$ -Ion anordnen, werden die SOMOs und die Orbitale, in die hinein Anregungen erfolgen, immer weniger Beiträge von den im  $\text{Li}(\text{NH}_3)_4^+$  kovalent gebundenen Ammoniakmolekülen erhalten. Das heißt, dass wir bei großen  $n$  tatsächlich das vom solvatisierten Elektron erzeugte Absorptionspektrum berechnen.

### 13.3. Die Linienform

Eine Reihe von Modellen wurde aufgestellt, um die Linienform des Absorptionsspektrums von Metall-Ammoniak-Lösungen zu beschreiben. Jortner schlug vor, dass die Linienform aus Anregungen resultiert, die über das 2p-Niveau hinausgehen (3p usw.).<sup>[114]</sup> Als andere Ursachen wurden die Gegenwart von Käfigen unterschiedlicher Radien<sup>[144]</sup> oder Verzerrungen der Käfigform<sup>[126]</sup> vermutet.



**Abbildung 30.** Berechnete Absorptionsspektren von  $[\text{Li}(\text{NH}_3)_4^+ \cdot \text{e}^- @ (\text{NH}_3)_n]$  mit a)  $n=2$  und b)  $n=8$  in der Gasphase (links) und in Lösung (rechts). Die Simulation wurde mithilfe einer Gauß-Funktion mit der Varianz  $\sigma^2 = (0.2)^2 \text{ eV}$  (entsprechend einer Verbreiterung von 0.2 eV sowie einer Halbwertsbreite von 0.47 eV) vorgenommen. Die vertikalen Linien kennzeichnen die Anregungen. Die Geometrien der beiden Ionenpaare sind in Abbildung 31 dargestellt.  $\varepsilon = A/[J]l$ ;  $\varepsilon$  ist der Extinktionskoeffizient,  $A$  die Absorbanz,  $[J]$  die Konzentration und  $l$  die Länge der Probe.



**Abbildung 31.** Orbitalenergiendiagramm (Gasphase) für  $[\text{Li}(\text{NH}_3)_4^+ \cdot \text{e}^- @ (\text{NH}_3)_n]$  mit a)  $n=2$  und b)  $n=8$  ( $C_{2v}$ -Symmetrie). Die am Dublett-Dublett-Übergang beteiligten Anregungen sind gezeigt.

Die drei intensivsten Anregungen sind nicht die einzigen Bestandteile der Absorptionsspektren. Wie Abbildung 30 zeigt, gibt es in jedem Spektrum zahlreiche Anregungen mit höheren Energien und relativ niedrigen Oszillatorkräften. Diese weniger intensiven Anregungen verursachen die lange Flanke, die bei etwa 2 eV ausläuft. Jede einzelne Anregung hat zwar nur eine geringe Intensität, in der Summe machen sie sich aber bemerkbar.

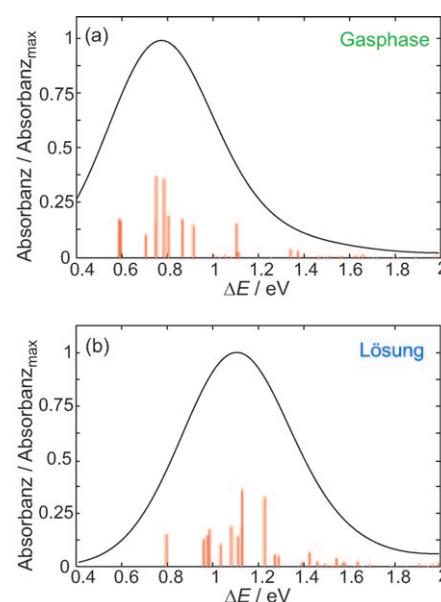
Die hochenergetischen Anregungen stammen von Übergängen aus den SOMOs der Ionenpaare in Orbitale oberhalb der in Abbildung 31 gezeichneten Niveaus. Der lange hochenergetische Ausläufer in den Absorptionsspektren von Lithium-Ammoniak-Lösungen resultiert also hauptsächlich aus Anregungen in Orbitale, die energetisch höher liegen als die niedrigsten unbesetzten p-ähnlichen Zustände.

Ein Vergleich der experimentellen und berechneten Absorptionsspektren in den Abbildungen 28 und 30 zeigt, dass die Gasphasen-Daten recht gut mit dem Experiment übereinstimmen. Alle betrachteten Ionenpaare weisen das Absorptionsmaximum bei rund 0.8 eV auf, und die Linienform sieht dem experimentellen Spektrum recht ähnlich. Die für die Lösung berechneten Ergebnisse stimmen weniger gut: Die Absorptionsmaxima liegen mit 1.0–1.2 eV etwas zu hoch. Tatsächlich haben alle Anregungen geringfügig höhere Energien als in der Gasphase, und die Flanke geht bis etwa 2.5 eV.

Li-Ammoniak-Lösungen sind dynamische Systeme, die zu einem gegebenen Zeitpunkt aus einer Vielzahl verschiedenartiger Spezies bestehen. Viele dieser Gebilde könnten zum Gesamtabsorptionsspektrum der Lösung beitragen. Wir wollten wissen, wie ein „gemitteltes“ Spektrum aussehen könnte und haben (in Ermangelung von Dynamikmethoden) ein solches unter der Annahme konstruiert, dass die Metall-Ammoniak-Lösung gleiche Konzentrationen der Ionenpaare mit  $n = 2, 3, 4, 8$  enthält (eine Näherung nullter Ordnung) und dass diese nicht miteinander oder mit irgendeiner anderen Spezies wechselwirken. Konkret haben wir die Anregungsenergien und Oszillatorkräfte dieser Ionenpaare eingesetzt und daraus – mithilfe einer Gauß-Linienform mit einer Verbreiterung von 0.2 eV – ein einzelnes Spektrum simuliert. Die gemittelten Spektren in der Gasphase und in Lösung, die wir auf diese Weise erhalten haben, sind in Abbildung 32 gezeigt.

Wenn man bedenkt, dass Fehler von bis zu 0.5 eV auftreten können, stimmen sowohl die Gasphasen- als auch die Lösungsspektren vernünftig mit dem Experiment (Abbildung 28) überein. Das Ergebnis für die Gasphase sieht etwas besser aus: Das Absorptionsmaximum liegt bei 0.8 eV, und wir können die ungefähre Linienform reproduzieren. Beim Lösungsspektrum tritt das Maximum bei 1.1 eV auf, und generell liegen die Anregungen bei etwas zu hohen Energien.

Es dürfte Gründe geben, dass Rechnungen, die die Solvatation durch ein Kontinuumsmodells beschreiben, keine guten Ergebnisse liefern. Das SOMO und die angeregten Zustände sind sehr diffus, sodass sich ein beträchtlicher Teil der Elektronendichte über den für die Rekonstruktion der COSMO-Fläche verwendeten Radius erstreckt. Das COSMO-Verfahren ist nicht zur Beschreibung der elektronischen Struktur solcher Systeme entwickelt worden; deshalb



**Abbildung 32.** Gemittelte Spektren einer äquimolaren Li-NH<sub>3</sub>-Lösung mit äquimolaren Konzentrationen nicht miteinander wechselwirkender Ionenpaare  $[\text{Li}(\text{NH}_3)_4^+ \cdot \text{e}^- @ (\text{NH}_3)_n]$  mit  $n = 2, 3, 4, 8$  (Gas- und Lösungsphase). Eine Gauß-Verbreiterung von 0.2 eV wurde verwendet.

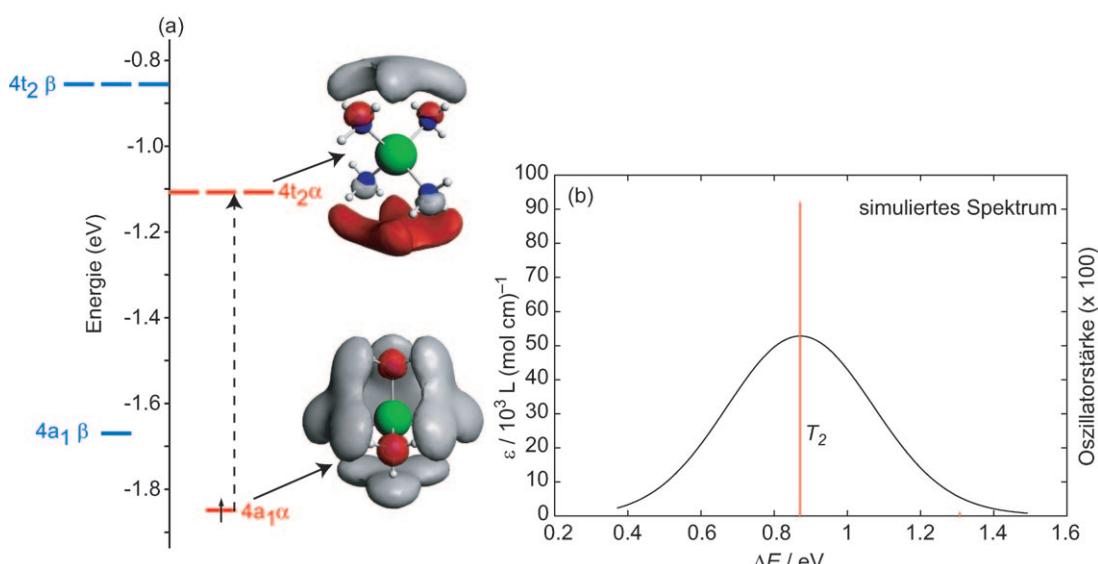
halten wir die für die Gasphase berechneten Spektren für verlässlicher.

Die Energieminima dieser Ionenpaare sind sehr flach. Zum Beispiel erhöhte sich die Energie der vollständig optimierten  $[\text{Li}(\text{NH}_3)_4^+ \cdot \text{e}^- @ (\text{NH}_3)_2]$ -Spezies um 0.5 kcal mol<sup>-1</sup> (Gasphase) oder 0.8 kcal mol<sup>-1</sup> (in Lösung), wenn der Kation-Anion-Abstand um 2 Å vergrößert wurde. Darüber hinaus ist die Flüssigkeit ein dynamisches System, in dem sich zu einem gegebenen Zeitpunkt einige Ionenpaare bilden werden, während andere gerade auseinanderfallen. Die Kation-Anion-Abstände ändern sich also ständig. Hat das einen Einfluss auf die berechneten Absorptionsspektren? Wie in den Hintergrundinformationen gezeigt ist, lautet die Antwort auf diese Frage – zumindest für ein einzelnes Ionenpaar – „nein“. Dies führt uns zu dem Schluss, dass die gemittelten Spektren in Abbildung 32 eine vernünftige Annäherung an Ergebnisse darstellen, die man in einer Moleküldynamik-Simulation durch Mittelung über unterschiedliche Konfigurationen erhalten würde.

Wie aber der nächste Abschnitt zeigt, könnte die Absorption noch weitere Geheimnisse bergen.

#### 13.4. Das Li(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>-Monomer: ein alternativer Chromophor

Unser ursprüngliches Problem, das Absorptionsspektrum des solvatisierten Elektrons zu berechnen, haben wir wie oben beschrieben durch die näherungsweise Betrachtung als Ionenpaar gelöst. Zuvor allerdings hatten wir noch einen anderen Ansatz verfolgt. Von den anderen  $S = 1/2$ -Spezies, die in Abbildung 4 aufgeführt sind, ist das Monomer, Li(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>, das einfachste Molekül, und wir haben uns gefragt, wie seine angeregten Zustände wohl aussehen mögen. Die Rechnungen zeigten, dass dieses System nur eine Anregung mit fast ver-



**Abbildung 33.** a) Orbitalenergiediagramm (Gasphase) für  $\text{Li}(\text{NH}_3)_4$ . Die an den Dublett-Dublett-Übergängen beteiligten Niveaus sind ebenfalls gezeigt. b) Absorptionsspektrum (Gasphase) von  $\text{Li}(\text{NH}_3)_4$ , simuliert unter Verwendung einer Gauß-Verbreiterung von 0.2 eV. Das Absorptionsmaximum liegt bei 0.86 eV. Das berechnete Lösungsspektrum hat die gleiche Form, das Absorptionsmaximum liegt aber bei 0.75 eV.

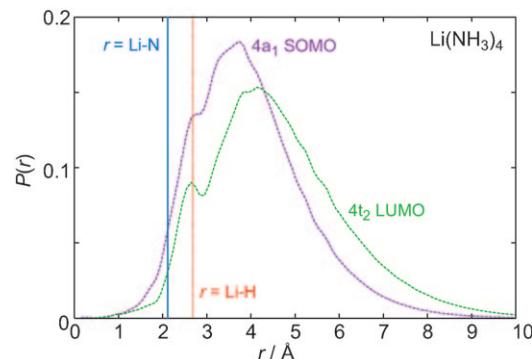
schwindender Oszillatiorstärke hat. Die Energie dieser Anregung ist recht robust und hängt nicht vom Wasserstoff-Basisatz ab – vielleicht weil in sämtlichen Fällen ein sehr flexibler, diffuser Basisatz für Li verwendet wurde (Einzelheiten dieser Rechnungen sind in den Hintergrundinformationen zu finden).

Beim  $\text{Li}(\text{NH}_3)_4$  findet die Anregung vom s-artigen SOMO mit  $a_1$ -Symmetrie in die dreifach entarteten  $4t_2$ -Niveaus statt, wie in Abbildung 33a dargestellt ist (siehe auch das Wechselwirkungsdiagramm in Abbildung 9). Die  $4t_2$ -Orbitale sind hauptsächlich aus den  $3a_1$ -LUMOs des Ammoniaks aufgebaut und weisen jeweils eine einzelne Knotenebene auf, ähnlich einem großen p-Orbital. Verglichen damit liegt die niedrigste Anregung des  $\text{Li}(\text{NH}_3)_4^+$ -Ions bei 6.3 eV (TD-DFT-Rechnung), und seine Oszillatiorstärke ist um eine Größenordnung kleiner als die des neutralen  $\text{Li}(\text{NH}_3)_4$ . Das kationische Monomer trägt deshalb eindeutig nicht zum beobachteten Spektrum bei.

Vor kurzem beobachteten Ellis und Mitarbeiter das Elektronenspektrum von  $\text{Li}(\text{NH}_3)_4$  in der Gasphase. Lage und Breite der Absorption stimmen gut mit unserer Vorhersage überein; wie erwartet, ist der angeregte Zustand Jahn-Teller-verzerrt.<sup>[145]</sup>

Somit – und das ist die Überraschung – stimmen die mit TD-DFT berechneten Anregungsenergien des  $\text{Li}(\text{NH}_3)_4$ -Monomers sowohl in der Gasphase als auch in Lösung sehr gut mit dem experimentellen Absorptionsmaximum (0.8–0.88 eV) in verdünnten Metall-Ammoniak-Lösungen überein. Mit  $\Delta$ -SCF werden etwas kleinere Werte berechnet (rund 0.1 eV unter den TD-DFT-Werten), die aber noch in vernünftiger Übereinstimmung mit dem Experiment sind. Allerdings breitet sich das simulierte Absorptionsspektrum (Abbildung 33b) symmetrisch um die Einzelanregung aus und reproduziert weder die experimentelle Linienform noch die lange Flanke (siehe Abbildung 28). Wir werden darauf gleich zurückkommen.

Wie könnte es dem  $\text{Li}(\text{NH}_3)_4$ -Monomer möglich sein, ein Spektrum wie das des solvatisierten Elektrons,  $e^- @ (\text{NH}_3)_n$  (von uns als Ionenpaar angenähert), zu erzeugen? Die beiden Spezies sind recht unterschiedlich, es gibt aber einige bemerkenswerte Ähnlichkeiten. In Jortners Modell ist das Elektron in einem kugelförmigen Käfig von 3.0–3.2 Å Durchmesser gebunden, wobei die Wellenfunktion über den Käfigradius hinausreicht und bei etwa 10 Å Entfernung zur Käfigmitte gegen null geht. Im  $\text{Li}(\text{NH}_3)_4$  befindet sich das Elektron in einem quasi-sphärischen Bereich des Raumes mit dem Li-Atom im Zentrum. Der Li-H-Abstand in  $\text{Li}(\text{NH}_3)_4$  beträgt 2.69 Å, und die Wellenfunktion geht bei etwa 9 Å gegen null, reicht also weit über die Wasserstoffatome hinaus (Abbildung 34). Es ist interessant, dass beide Ansätze praktisch die gleiche Wahrscheinlichkeit ergeben, ein Elektron im Abstand  $r$  zur Käfigmitte im s-artigen Orbital zu finden (vgl. mit Abbildung 15). Ebenfalls sehr ähnlich sind die Aufenthaltswahrscheinlichkeiten des Elektrons in den  $4t_2$ -LUMOs



**Abbildung 34.** a) Die Aufenthaltswahrscheinlichkeit  $P(r)$  des Überschusselektrons im Abstand  $r$  zum Li-Atom im  $4a_1$ -SOMO und in den  $4t_2$ -LUMOs des  $\text{Li}(\text{NH}_3)_4$ -Monomers (Gasphase) ( $\int P(r) dr = 1$ ). Die Li-N- und Li-H-Abstände sind durch die blaue bzw. rote Linie gekennzeichnet.

von Li(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub> und in den 2p-Niveaus des Jortner-Käfigs. Sie sind natürlich nicht äquivalent; so ist unter anderem die Wahrscheinlichkeitsverteilung im Li(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>-Monomer stärker strukturiert.

### 13.5. Was verursacht nun die blaue Farbe?

Wie im vorigen Abschnitt erwähnt, absorbiert das Li(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>-Monomer auch im nahen Infrarottbereich. Trägt Li(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub> aber wirklich zum Absorptionsspektrum von Lithium-Ammoniak-Lösungen bei? Es kann nicht die einzige Spezies sein, die das Spektrum erzeugt, da es eine einzelne Anregung mit einer von null verschiedenen Oszillatortröße eingeht und damit nicht die passende Linienform ergibt. Und wir erinnern uns, dass die blaue Farbe zwar für Metall-Ammoniak-Lösungen charakteristisch ist, aber auch in metallfreien Systemen beobachtet wurde, z. B. bei der Pulsradiolyse von reinem Ammoniak.<sup>[133,146]</sup>

Wenn wir das Spektrum des Li(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>-Monomers mit gleicher Gewichtung zum gemittelten Spektrum der Ionenpaare addieren (Abbildung 32), bleibt das Ergebnis in der Gasphase fast identisch. In Lösung wird das gemittelte Spektrum etwas breiter (nach der Berechnung beträgt die Li(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>-Anregung 0.75 eV), das Maximum bleibt aber bei etwa 1.1 eV. Li-Ammoniak-Lösungen sind dynamische Systeme: Ammoniakmoleküle solvatisieren den Li(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>-Komplex und bilden Ionenpaare, die in Li(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub><sup>+</sup> und e<sup>-</sup>-(NH<sub>3</sub>)<sub>n</sub> zerfallen können, nur um wieder zu rekombinieren. Wir postulieren, dass sowohl Li(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub> als auch [Li(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub><sup>+</sup>·e<sup>-</sup>-(NH<sub>3</sub>)<sub>n</sub>] (ein Modell für das solvatisierte Elektron) zum Absorptionsspektrum von Li-Ammoniak-Lösungen beitragen.

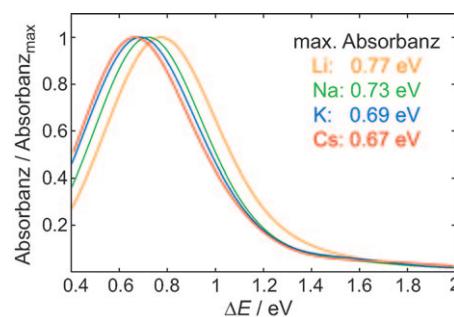
### 13.6. Zur Unabhängigkeit von der Metallsorte

Ermutigt durch die gute Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment wollten wir sehen, ob wir für unterschiedliche Metallsorten ähnliche Absorptionsspektren der M(NH<sub>3</sub>)<sub>n</sub>- und [M(NH<sub>3</sub>)<sub>n</sub><sup>+</sup>·e<sup>-</sup>-(NH<sub>3</sub>)<sub>m</sub>]-Systeme berechnen würden. Schließlich hatten Experimente gezeigt, dass das Absorptionsspektrum weitgehend unabhängig vom Metall ist.<sup>[130]</sup>

Wir beschränken hier unsere Diskussion auf Spezies mit M=Na, K und Cs. Zunächst haben wir die Annahme getroffen, dass das Metall durch vier Ammoniakmoleküle tetraedrisch koordiniert wird. Wir merken aber an, dass diese Annahme umso weniger zutrifft, je größer das Metall ist. So ergaben z. B. Neutronenbeugungsexperimente, dass Natrium von ca. 5.5 Ammoniakmolekülen koordiniert wird,<sup>[147]</sup> und Kalium wird sogar oktaedrisch koordiniert.<sup>[148]</sup> Andererseits besagen Messungen des vertikalen Ionisationspotentials, dass beim Na die erste Solvenshülle mit vier Ammoniakmolekülen (n=4) gefüllt ist.<sup>[149]</sup> Ellis und Mitarbeiter konnten zeigen, dass Li vier Ammoniakmoleküle in der ersten Solvathülle aufweist,<sup>[150,151]</sup> während ein Natriumatom bis zu sechs Ammoniakmoleküle koordiniert.<sup>[152]</sup> Zu bestimmen, welches die wahrscheinlichsten Geometrien und Koordinationen dieser Metalle sind, geht über den Rahmen dieses Aufsatzes hinaus.

Andere Metalle haben wir nicht betrachtet, weil über ihre Geometrien und elektronischen Strukturen noch vieles im Unklaren ist. Zum Beispiel wurde für *festes* Ca(NH<sub>3</sub>)<sub>x</sub> (x≈6) postuliert, dass die NH<sub>3</sub>-Moleküle eine ungewöhnliche, fast planare Struktur einnehmen.<sup>[153,154]</sup> Spätere experimentelle Arbeiten kamen zu dem Schluss, dass die Ammoniakmoleküle ihre übliche pyramidale Geometrie beibehalten und der Feststoff sowohl oktaedrisch als auch tetraedrisch koordinierte Ca-Atome enthält.<sup>[155]</sup> Andererseits wiesen Neutronenbeugungsexperimente an Ca-Ammoniak-Lösungen darauf hin, dass jedes Ca durch sechs bis sieben Ammoniakmoleküle solvatisiert wird.<sup>[156]</sup> Die Multiplizität dieser Systeme (Singulett oder Triplet) sollte untersucht werden.

Beim monomeren Modell, M(NH<sub>3</sub>)<sub>n</sub>, nimmt die Anregungsenergie mit steigender Größe des Metalls leicht ab. Die mit TD-DFT ermittelten Gasphasenwerte sind 0.86 (Li), 0.82 (Na), 0.74 (K) und 0.69 eV (Cs). Analog zum Li (siehe Abschnitt 13.3) haben wir die Absorptionsspektren der [M(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub><sup>+</sup>·e<sup>-</sup>-(NH<sub>3</sub>)<sub>n</sub>]-Ionenpaare (n=2, 3, 4, 8) berechnet (Abbildung 35). Wie auch beim Li findet man eine vernünf-



**Abbildung 35.** Das gemittelte Spektrum einer Lösung von äquivalenten Mengen nichtwechselwirkender [M(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub><sup>+</sup>·e<sup>-</sup>-(NH<sub>3</sub>)<sub>n</sub>]-Ionenpaare (n=2, 3, 4, 8; M=Li, Na, K, Cs) in der Gasphase. Eine Gauß-Verteilung von 0.2 eV wurde verwendet.

tige Übereinstimmung der Gasphasenspektren mit den experimentellen Ergebnissen. Die Absorptionsmaxima der schwereren Metalle liegen bei 0.7 eV und sind etwas versetzt. Die Linienformen sind in allen Fällen sehr ähnlich. Die Absorption ist stärker unabhängig vom Metall als beim monomeren Modell, aber wir erkennen auch hier eine gewisse Rotverschiebung, wenn wir im Periodensystem von oben nach unten gehen. In Lösung werden die Absorptionsmaxima auch diesmal etwas zu hoch berechnet (ca. 1.1 eV, siehe Hintergrundinformationen). Eine Einbeziehung der M(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>-Anregungen wirkt sich nur wenig auf die Gasphasenspektren aus, und auch die Spektren in Lösung werden nur leicht verbreitert.

Die berechneten TD-DFT-Absorptionsspektren von M(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub> und [M(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub><sup>+</sup>·e<sup>-</sup>-(NH<sub>3</sub>)<sub>n</sub>] mit M=Li, Na, K und Cs sind recht unabhängig von der Metallsorte. Die geringe Rotverschiebung mit größer werdendem Metall ist interessant. Aufgrund der Tatsache, dass die an den Anregungen beteiligten Orbitale hauptsächlich aus Beiträgen der Ammoniak-Orbitale und insbesondere des 3a<sub>1</sub>-LUMO gebildet werden, erwarten wir nicht, dass die Anregungen von

$M(NH_3)_n$ -Spezies mit höheren Koordinationszahlen ( $n > 4$ ) oder von anderen Ionenpaaren substanzial anders sind als die von uns berechneten. Natürlich kann es gewisse Abweichungen geben, da aber die beobachteten Spektren über viele verschiedene Spezies und Geometrien gemittelt sind, werden kleine Änderungen keine großen Auswirkungen haben.

## 14. Zusammenfassung und Ausblick

200 Jahre nach ihrer Entdeckung durch Humphry Davy sind Metall-Ammoniak-Lösungen so faszinierend wie eh und je. Zur reinen Begeisterung an der schönen Farbe kommt heute hinzu, dass man fundierte Kenntnisse der beteiligten mikroskopischen Spezies (solvatisierte Elektronen und Ionenpaare) sowie der Eigenschaften der Lösung (Übergang in den metallischen Zustand, Flüssigphasengleichgewichte) besitzt.

Die Geschichte, die wir hier präsentieren – im Wesentlichen eine „Orbital-basierte“ quantenchemische Untersuchung der wichtigsten Spezies in Lithium-Ammoniak-Lösungen – ist unvollständig. Was fehlt, sind die dynamischen Aspekte eines Systems komplexer, konkurrierender Gleichgewichte. Dennoch glauben wir, dass wir viel gelernt haben. Wir hoffen außerdem, dass unser Ausblick weitere experimentelle und theoretische Studien dieser spektakulären Systeme anstoßen wird.

Als erstes haben wir eine neue Nomenklatur eingeführt, die den Solvationsgrad der Spezies in Metall-Ammoniak-Lösungen explizit berücksichtigt. Wir unterscheiden zwischen Ladungs- und Spin-Einflüssen; bei vielen der Spezies, die auf dem Weg hin zum metallischen Zustand auftreten, handelt es sich um schwach gekoppelte Diradikale, die eine Vielzahl von energetisch sehr ähnlichen Spinzuständen einnehmen.

Als einen wichtigen Nebenaspekt erörtern wir die unvereinbaren, aber dennoch nutzbringenden Lessarten der Elektrostatik und Quantenmechanik zur Beschreibung der Bindungsverhältnisse in diesen und anderen Systemen. Und wir suchen nach Analogien zwischen unserer Sichtweise der Metall-Ammoniak-Lösungen und den Modellen von Catteall, Mott und Jortner.

Bei sehr niedrigen Metallkonzentrationen sind in den Lösungen vermutlich folgende Spezies vorhanden (neben wasserstoffverbrückten Ammoniakaggregaten):  $Li(NH_3)_4^+$  (eventuell auch mit Wasserstoffbrücken zum Ammoniak),  $Li(NH_3)_4$ ,  $e^- @ (NH_3)_n$  (das solvatisierte Elektron) und die  $[Li(NH_3)_4^+ \cdot e^- @ (NH_3)_n]$ -Ionenpaare. Das Monomer,  $Li(NH_3)_4$ , und die Ionenpaare,  $[Li(NH_3)_4^+ \cdot e^- @ (NH_3)_n]$ , könnten man auch als ein Kontinuum von Strukturen betrachten, die durch den Grad der mikroskopischen Solvation abgestuft sind; diese Situation wird mit dem  $\vartriangle$ -Symbol ausgedrückt. Im Allgemeinen sind die Ionenpaare stabiler als die separierten  $e^- @ (NH_3)_n$ - und  $Li(NH_3)_4^+$ -Spezies. Allerdings besagen unsere Ergebnisse, dass  $e^- @ (NH_3)_n$ -Käfige, die fünf bis acht Ammoniakmoleküle enthalten, stabil sein könnten (in Übereinstimmung mit früheren Schätzungen). Größere Käfige lagern sich so um, dass einige Ammoniakmoleküle in die Mitte platziert werden, wodurch die Käfigkonfiguration effektiv verändert wird.

Unsere Analyse des  $Li(NH_3)_4$ -Monomers zeigt, dass sich das ungepaarte Elektron in einem  $a_1$ -Orbital aufhält, dessen höchste Elektronendichte relativ weit vom Clusterzentrum entfernt liegt (jenseits der Wasserstoffatome). Dieses Molekülorbital besteht aus  $3a_1$ - und  $1a_1$ -Orbitalen des  $NH_3$  sowie Rydberg-Zuständen des  $Li$ . Auf ähnliche Weise bindet das Elektron der  $e^- @ (NH_3)_n$ -Cluster, die wir für  $n = 2-14$  untersucht haben, mehrere Ammoniakmoleküle in einer Weise, die nicht annähernd deren optimaler Orientierung für die Bildung von Wasserstoffbrücken entspricht. Das ungepaarte Elektron hält sich nur wenig im Zentrum des Clusters auf und ist hauptsächlich an den Wasserstoffatomen der Ammoniakmoleküle lokalisiert (im Einklang mit einer aktuellen theoretischen Studie von Chandra und Marx).<sup>[55]</sup>

In beiden Fällen – dem des Monomers und des solvatisierten Elektrons – hält sich das ungepaarte Elektron in einem diffusen Orbital auf, das eine Bindung zwischen den Wasserstoffatomen benachbarter Ammoniakmoleküle bewirkt. Wir beschreiben die resultierende schwache Bindung als  $H \sim\sim H$ -Brücke (die Bindung ist schwach, tritt aber in großer Zahl auf). Die  $H \sim\sim H$ -Brücke ist optimal ausgerichtet, wenn die Wasserstoffatome aufeinander zeigen. Dies erklärt den experimentellen Befund, dass bei Zusammensetzungen unterhalb der Sättigungsgrenze das Aufbrechen des  $H$ -Brücken-Netzwerks stärker vorstatten geht als man bei Berücksichtigung ionischer Solvationseffekte erwarten würde. Es könnte sein, dass  $H \sim\sim H$ -Brücken auch beim Wasser-solvatisierten Elektron,<sup>[157]</sup> in organischen Elektrinen<sup>[158, 159]</sup> und bei in anderen Aminen solvatisierten Elektronen<sup>[46, 160, 161]</sup> vorliegen. Es gibt noch andere verwandte Systeme, bei denen keine  $H \sim\sim H$ -Brücken auftreten können, z.B.  $F$ - und  $F'$ -Zentren (ein einzelnes Elektron oder ein Elektronenpaar in einer anionischen Vakanzstelle in ioni-schen Kristallen) und anorganische Elektride.<sup>[162]</sup>

Eine Reihe von Spezies wurde betrachtet, die zwei oder mehr solvatisierte Elektronen enthalten. Wir bezeichnen diese Gebilde als gekoppelte Radikale (CRs). Sie können eine Vielzahl von Spinzuständen aufweisen, wobei wir in allen Fällen gefunden haben, dass die spingepaarten Isomere ( $S = 0$ ) energetisch tiefer liegen als jene mit ungepaarten Spins. Die von uns untersuchten CRs waren:  $2e^- @ (NH_3)_n$  (zwei Elektronen in einem Käfig),  $[Li(NH_3)_4^+ \cdot e^- @ (NH_3)_n]_r$ -Ionenpaare,  $[Li(NH_3)_4^+ \cdot e^- @ (NH_3)_n]$ -Ionentriple und  $[Li(NH_3)_4]_r$ . Darüber hinaus sehen wir die beginnende Entstehung einer Bandstruktur bei der Aggregation von  $[Li(NH_3)_4]_r$ -Clustern, wenn wir die Wechselwirkung von bis zu vier solcher Monomere betrachten.

Unsere Berechnungen der Spektren von Metall-Ammoniak-Lösungen halten eine Überraschung bereit: Die charakteristische Bande im nahen Infrarot könnte sowohl durch das solvatisierte Elektron (in unseren Rechnungen durch das Ionenpaar  $[Li(NH_3)_4^+ \cdot e^- @ (NH_3)_n]$  modelliert) als auch das  $Li(NH_3)_4$ -Monomer verursacht werden. Allerdings stammt die Flanke dieses Übergangs, die für die charakteristische blaue Farbe verantwortlich ist, nur vom Ionenpaar (bzw. dem solvatisierten Elektron). Die Beziehung zum Jortner-Modell, das im Wesentlichen einen  $s \rightarrow p$ -Übergang beschreibt, wird aufgezeigt: Die lange Flanke resultiert hier aus Übergängen in Niveaus oberhalb der niedrigsten unbesetzten p-Niveaus.

Vieles bleibt zu tun. Dennoch denken wir, dass wir, im Rahmen einer Orbitalbetrachtung, ein grundlegendes Verständnis dieser altehrwürdigen und bemerkenswerten Lösungen erbracht haben.

## Abkürzungen

COSMO	Leiter-artiges Abschirmungsmodell (conductor-like screening model)
CR	gekoppeltes Radikal
HOMO	höchstes besetztes Molekülorbital
LUMO	niedrigstes unbesetztes Molekülorbital
MNMT	Metall-Nichtmetall-Übergang
MPM	Mol-% Metall
SOMO	einfach besetztes HOMO
TD-DFT	zeitabhängige Dichtefunktionaltheorie
TMS	Übergang in den metallischen Zustand

Erste Rechnungen zu dem hier geschilderten Problem wurden von Ji Feng in Cornell ausgeführt. Wir danken Joshua Jortner für aufschlussreiche Kommentare zum Manuskript sowie Neil Ashcroft für anregenden Diskussionen, Matthew Lodge für Hilfe mit dem Bildmaterial und Neal Skipper für die Photographien der Li-NH<sub>3</sub>-Lösungen in Abbildung 1. Den Mitarbeitern bei SCM (Scientific Computing and Modelling, <http://www.scm.com/>) und Entwicklern des ADF-Programms danken wir für wertvolle technische Hilfe. Besonderer Dank gilt Stan van Gisbergen, Alexei Yakovlev, Jochen Autschbach, Matthias Bickelhaupt und Tom Ziegler. Für die finanzielle Unterstützung danken wir der National Science Foundation, Grant CHE-0613306 (für die Arbeiten in Cornell) und dem Engineering and Physical Sciences Research Council (für die Arbeiten in Oxford).

Eingegangen am 21. Januar 2009  
Übersetzt von Dr. Frank Maaß, Weinheim

- [1] P. P. Edwards, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.* **1982**, 25, 135–185.
- [2] D. Holton, P. Edwards, *Chem. Br.* **1985**, 21, 1007–1013.
- [3] J. M. Thomas, P. P. Edwards, V. L. Kuznetsov, *ChemPhysChem* **2008**, 9, 59–66.
- [4] S. Naiditch, *Solutions Métal-Ammoniac: Propriétés Physico-Chimiques*, Colloque Weyl I, Lille, Frankreich, **1963**; Benjamin, New York, **1964**, S. 113–136.
- [5] J. B. Hannay, J. Hogarth, *Proc. R. Soc. London* **1879**, 29, 324–326.
- [6] J. B. Hannay, J. Hogarth, *Proc. R. Soc. London* **1880**, 30, 178–188.
- [7] W. Weyl, *Ann. Phys.* **1864**, 121, 606–612.
- [8] C. A. Seely, *J. Franklin Inst.* **1871**, 61, 110–114.
- [9] W. L. Jolly, *Metal-Ammonia Solutions, Benchmark Papers in Inorganic Chemistry*, Dowden, Hutchinson and Ross, Stroudsbury, **1972**. Dieser Band enthält Schlüsselbeiträge (von 1864–1972), die für das Verständnis von Metall-Ammoniak-Lösungen wichtig waren.
- [10] H. P. Cady, *J. Phys. Chem.* **1897**, 1, 707–713.
- [11] Eine persönliche Rückbetrachtung dieser bahnbrechenden Studien findet sich bei C. A. Kraus, *J. Chem. Educ.* **1953**, 30, 83–87.
- [12] C. A. Kraus, *Solutions Métal-Ammoniac: Propriétés Physico-Chimiques*, Colloque Weyl I, Lille, Frankreich, 1963; Benjamin, New York, **1964**, S. 7–10.
- [13] C. A. Kraus, *J. Am. Chem. Soc.* **1907**, 29, 1557–1571.
- [14] C. A. Kraus, *J. Am. Chem. Soc.* **1921**, 43, 749–770.
- [15] G. E. Gibson, W. L. Argo, *Phys. Rev.* **1916**, 7, 33–48.
- [16] G. E. Gibson, W. L. Argo, *J. Am. Chem. Soc.* **1918**, 40, 1327–1361.
- [17] MPM = [mol Metall/(mol Metall + mol Solvens)] × 100. Für Kalibrierungszwecke: 1 MPM ~ 2 × 10<sup>20</sup> Elektronen cm<sup>−3</sup>.
- [18] N. W. Taylor, G. N. Lewis, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **1925**, 11, 456–457.
- [19] E. Huster, *Ann. Phys.* **1938**, 33, 477–482.
- [20] S. D. Freed, N. Sugarman, *J. Chem. Phys.* **1943**, 11, 354–360.
- [21] U. Schindewolf, M. Werner, *J. Phys. Chem.* **1980**, 84, 1123–1129.
- [22] Das Konzept von Bipolaronen in ionischen Kristallen lässt sich zurückverfolgen auf: V. L. Vinetskii, M. Sh. Giterman, *Zh. Eksp. Teor. Fiz.* **1957**, 33, 730; *Sov. Phys. JETP* **1958**, 6, 560–564. Argumente für die Existenz von Bipolaronen in Metall-Ammoniak-Lösungen finden sich bei: N. F. Mott, *J. Phys. Chem.* **1980**, 84, 1199–1203; Mott erkannte diese Spezies als ein Assoziat aus zwei Elektronen (von denen sich jedes in einem Käfig befindet) und einem solvatisierten Kation.
- [23] M. J. Sienko, *Solutions Métal-Ammoniac: Propriétés Physico-Chimiques*, Colloque Weyl I, Lille, Frankreich, **1963**; Benjamin, New York, **1964**, S. 23–40.
- [24] M. Hirasawa, Y. Nakamura, M. Shimoji, *Ber. Bunsen-Ges.* **1978**, 82, 815–818.
- [25] N. F. Mott, *Philos. Mag.* **1961**, 62, 287–309.
- [26] *The Metallic Non-Metallic States of Matter* (Hrsg.: P. P. Edwards, C. N. R. Rao), Taylor and Francis, London, **1985**.
- [27] *Metal-Insulator Transitions Revisited* (Hrsg.: P. P. Edwards, C. N. R. Rao), Taylor and Francis, London, **1995**.
- [28] P. P. Edwards, T. V. Ramakrishnan, C. N. R. Rao, *J. Phys. Chem.* **1995**, 99, 5228–5239.
- [29] J. Jortner, M. H. Cohen, *Phys. Rev. B* **1976**, 13, 1548–1568.
- [30] N. F. Mott, *Metal-Insulator Transitions*, Taylor and Francis, London, **1990**.
- [31] K. F. Herzfeld, *Phys. Rev.* **1927**, 29, 701–705.
- [32] P. P. Edwards, *J. Supercond. Novel Magn.* **2000**, 13, 933–946.
- [33] J. C. Thompson, *Electrons in Liquid Ammonia*, Oxford University Press, Oxford, **1976**.
- [34] J. C. Thompson, *Rev. Mod. Phys.* **1968**, 40, 704–710.
- [35] „Electrons in Fluids“: *Can. J. Chem.* **1977**, 55, 1081–2277.
- [36] J. C. Thompson, *The Chemistry of Non-Aqueous Solvents*, Academic Press, New York, **1967**, S. 265–317.
- [37] M. H. Cohen, J. C. Thompson, *Adv. Phys.* **1968**, 17, 857–907.
- [38] *Solutions Métal-Ammoniac: Propriétés Physico-Chimiques* (Hrsg.: G. Lepoutre, M. J. Sienko), Colloque Weyl I, Lille, Frankreich, **1963**; Benjamin, New York, **1964**.
- [39] *Metal-Ammonia Solutions* (Hrsg.: J. J. Lagowski, M. J. Sienko), Colloque Weyl II, Ithaca, New York, **1969**; Butterworths, London, **1970**.
- [40] *Electrons in Fluids*, (Hrsg.: J. Jortner, N. R. Kestner), Colloque Weyl III, Kibbutz Hanita, Israel, **1972**; Springer, Heidelberg, **1973**.
- [41] *Electrons in Fluids—The Nature of Metal-Ammonia Solutions*, Colloque Weyl IV; *J. Phys. Chem.* **1975**, 79, 2789–3079.
- [42] *Excess Electrons and Metal-Ammonia Solutions*, Colloque Weyl V; *J. Phys. Chem.* **1980**, 84, 1065–1298.
- [43] *Excess Electrons and Metal-Ammonia Solutions*, Colloque Weyl VI; *J. Phys. Chem.* **1984**, 88, 3699–3914.
- [44] *Metals in Solution*, Colloque Weyl VII, Colloque C5, Aussois, France; Supplement au *J. Phys. IV* **1991**, 1(12).
- [45] J. L. Dye, *Sci. Am.* **1977**, 237(1), 92–105.

- [46] J. L. Dye, *Electrons in Fluids*, Colloque Weyl III, Kibbutz Hanita, Israel, **1972**; Springer, Heidelberg, **1973**, S. 77–95.
- [47] P. P. Edwards, *J. Phys. Chem.* **1980**, *84*, 1215–1230.
- [48] P. P. Edwards, *J. Phys. Chem.* **1984**, *88*, 3772–3780.
- [49] J. J. Lagowski, *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Nano-Met. Chem.* **2007**, *37*, 115–153.
- [50] H. Thompson, J. C. Wasse, N. T. Skipper, C. A. Howard, D. T. Bowron, A. K. Soper, *J. Phys. Condens. Matter* **2004**, *16*, 5639–5652.
- [51] H. Thompson, J. C. Wasse, N. T. Skipper, S. Hayama, D. T. Bowron, A. K. Soper, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 2572–2581.
- [52] S. Hayama, N. T. Skipper, J. C. Wasse, H. Thompson, *J. Chem. Phys.* **2002**, *116*, 2991–2996.
- [53] Z. Deng, G. J. Martyna, M. L. Klein, *Phys. Rev. Lett.* **1992**, *68*, 2496–2499.
- [54] Z. Deng, G. J. Martyna, M. L. Klein, *Phys. Rev. Lett.* **1993**, *71*, 267–270.
- [55] A. Chandra, D. Marx, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 3750–3753; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 3676–3679.
- [56] N. F. Mott, *J. Phys. Chem.* **1980**, *84*, 1199–1203.
- [57] G. N. Chuev, P. Quémérais, *J. Chem. Phys.* **2008**, *128*, 144503.
- [58] G. N. Chuev, P. Quémérais, *J. Chem. Phys.* **2008**, *128*, 027101.
- [59] M. H. Miles, W. S. Harris, *J. Electrochem. Soc.* **1974**, *121*, 459–463.
- [60] R. Catterall, P. P. Edwards, *J. Phys. Chem.* **1980**, *84*, 1196–1199.
- [61] E. J. Baerends, J. Autschbach, A. Bérçés, F. M. Bickelhaupt, C. Bo, P. M. Boerrigter, L. Cavallo, D. P. Chong, L. Deng, R. M. Dickson, D. E. Ellis, M. van Faassen, L. Fan, T. H. Fischer, C. Fonseca Guerra, S. J. A. van Gisbergen, J. A. Groeneweld, O. V. Gritsenko, M. Grüning, F. E. Harris, P. van den Hoek, C. R. Jacob, H. Jacobsen, L. Jensen, G. van Kessel, F. Kootstra, E. van Lenthe, D. A. McCormack, A. Michalak, J. Neugebauer, V. P. Osinga, S. Patchkovskii, P. H. T. Philipsen, D. Post, C. C. Pye, W. Ravenek, P. Ros, P. R. T. Schipper, G. Schreckenbach, J. G. Snijders, M. Solà, M. Swart, D. Swerhone, G. te Velde, P. Vernooyjs, L. Versluis, L. Visscher, O. Visser, F. Wang, T. A. Wesolowski, E. van Wezenbeek, G. Wiesenekker, ADF2007.01, SCM, Theoretical Chemistry, Vrije Universiteit, Amsterdam, The Netherlands. URL <http://www.scm.com>.
- [62] G. te Velde, F. M. Bickelhaupt, E. J. Baerends, C. Fonseca Guerra, S. J. A. van Gisbergen, J. G. Snijders, T. Ziegler, *Comput. Chem.* **2001**, *22*, 931–967.
- [63] J. P. Perdew, K. Burke, Y. Wang, *Phys. Rev. B* **1996**, *54*, 16533–16539.
- [64] Y. Zhang, W. Yang, *Phys. Rev. Lett.* **1998**, *80*, 890.
- [65] J. P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* **1998**, *80*, 891.
- [66] B. Hammer, L. B. Hansen, J. K. Norskov, *Phys. Rev. B* **1999**, *59*, 7413–7421.
- [67] S. H. Vosko, L. Wilk, M. Nusair, *Can. J. Phys.* **1980**, *58*, 1200–1211.
- [68] E. van Lenthe, E. J. Baerends, J. G. Snijders, *J. Chem. Phys.* **1993**, *99*, 4597–4610.
- [69] E. van Lenthe, E. J. Baerends, J. G. Snijders, *J. Chem. Phys.* **1994**, *101*, 9783–9792.
- [70] E. van Lenthe. *The ZORA Equation*. Dissertation, Vrije Universiteit Amsterdam, Niederlande, **1996**.
- [71] A. Klamt, G. Schüürmann, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1993**, 799–805.
- [72] A. Klamt, *J. Phys. Chem.* **1995**, *99*, 2224–2235.
- [73] A. Klamt, V. Jonas, *J. Chem. Phys.* **1996**, *105*, 9972–9981.
- [74] C. C. Pye, T. Ziegler, *Theor. Chem. Acc.* **1999**, *101*, 396–408.
- [75] R. Bauernschmitt, R. Ahlrichs, *Chem. Phys. Lett.* **1996**, *256*, 454–464.
- [76] C. Jamorski, M. E. Casida, D. R. Salahub, *J. Chem. Phys.* **1996**, *104*, 5134–5147.
- [77] S. J. A. van Gisbergen, J. G. Snijders, E. J. Baerends, *Comput. Phys. Commun.* **1999**, *118*, 119–138.
- [78] S. J. A. van Gisbergen, F. Kootstra, P. R. T. Schipper, O. V. Gritsenko, J. G. Snijders, E. J. Baerends, *Phys. Rev. A* **1998**, *57*, 2556–2571.
- [79] T. Ziegler, A. Rauk, E. J. Baerends, *Theor. Chim. Acta* **1977**, *43*, 261–271.
- [80] K. S. Pitzer, *J. Chem. Phys.* **1958**, *29*, 453–454.
- [81] D. E. O'Reilly, *J. Chem. Phys.* **1964**, *41*, 3736–3742.
- [82] R. Rianda, R. P. Frueholz, W. A. Goddard III, *Chem. Phys.* **1977**, *19*, 131–136.
- [83] S. R. Langford, A. J. Orr-Ewing, R. A. Morgan, C. M. Western, M. N. R. Ashfold, A. Rijkenberg, C. R. Scheper, W. J. Buma, C. A. de Lange, *J. Chem. Phys.* **1998**, *108*, 6667–6680.
- [84] M. S. Banna, D. A. Shirley, *J. Chem. Phys.* **1975**, *63*, 4759–4766.
- [85] G. Burton, W. F. Chan, G. Cooper, C. E. Brion, *Chem. Phys.* **1993**, *177*, 217–231.
- [86] P. Stampfli, K. H. Bennemann, *Phys. Rev. Lett.* **1987**, *58*, 2635–2638.
- [87] G. H. Lee, S. T. Arnold, J. G. Eaton, H. W. Sarkas, K. H. Bowen, C. Ludewigt, H. Haberland, *Z. Phys. D* **1991**, *20*, 9–12.
- [88] I. R. Lee, W. Lee, A. H. Zewail, *ChemPhysChem* **2008**, *9*, 83–88.
- [89] J. Jortner, *Z. Phys. D* **1992**, *24*, 247–275.
- [90] D. K. Coles, W. E. Good, J. K. Bragg, A. H. Sharbaugh, *Phys. Rev.* **1951**, *82*, 877–878.
- [91] I. S. Lim, P. Botschwinia, R. Oswald, V. Barone, H. Stoll, P. Schwerdtfeger, *J. Chem. Phys.* **2007**, *127*, 104313.
- [92] A. D. Boese, A. Chandra, J. M. L. Martin, D. Marx, *J. Chem. Phys.* **2003**, *119*, 5965–5980.
- [93] E. H. T. Olthof, A. van der Avoird, P. E. S. Wormer, *J. Chem. Phys.* **1994**, *101*, 8430–8442.
- [94] P. E. Janeiro-Barral, M. Mella, *J. Phys. Chem. A* **2006**, *110*, 11244–11251.
- [95] L. Rao, H. Ke, G. Fu, X. Xu, Y. Yan, *J. Chem. Theory Comput.* **2009**, *5*, 86–96.
- [96] J. Ireta, J. Neugebauer, M. Scheffler, *J. Phys. Chem. A* **2004**, *108*, 5692–5698.
- [97] C. A. Burns, G. Vanko, H. Sinn, A. Alatas, E. E. Alp, A. Said, *J. Chem. Phys.* **2006**, *124*, 024720.
- [98] U. Pinsook, R. H. Scheicher, R. Ahuja, S. Hannongbua, *J. Phys. Chem. A* **2008**, *112*, 5323–5326.
- [99] K. Mierzwicki, Z. Latajka, *Chem. Phys.* **2001**, *265*, 301–311.
- [100] G. J. Martyna, M. L. Klein, *J. Phys. Chem.* **1991**, *95*, 515–518.
- [101] K. Hashimoto, K. Morokuma, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 4151–4159.
- [102] T. R. Hughes, *J. Chem. Phys.* **1963**, *38*, 202–209.
- [103] R. Catterall, *Metal-Ammonia Solutions*, Colloque Weyl II, Ithaca, New York, **1969**; Butterworths, London, **1970**, S. 105–131.
- [104] D. E. O'Reilly, *J. Chem. Phys.* **1964**, *41*, 3729–3735.
- [105] A. J. Lough, S. Park, R. Ramachandran, R. H. Morris, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 8356–8357.
- [106] E. Peris, J. C. Lee, R. H. Crabtree, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1994**, 2573.
- [107] J. Kohanoff, F. Buda, M. Parrinello, M. L. Klein, *Phys. Rev. Lett.* **1994**, *73*, 3133–3136.
- [108] T. A. Kaplan, J. F. Harrison, J. L. Dye, R. Rencsok, *Phys. Rev. Lett.* **1995**, *75*, 978.
- [109] T. Sommerfeld, *J. Phys. Chem. A* **2008**, *112*, 11817–11823.
- [110] I. A. Shkrob, *J. Phys. Chem. A* **2006**, *110*, 3967–3976.
- [111] T. Clark, G. Illing, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 1013–1020.
- [112] M. D. Newton, *J. Phys. Chem.* **1975**, *79*, 2795–2808.
- [113] R. Catterall, N. F. Mott, *Adv. Phys.* **1969**, *18*, 665–680.
- [114] J. Jortner, *J. Chem. Phys.* **1959**, *30*, 839–846.
- [115] R. A. Ogg, *J. Am. Chem. Soc.* **1946**, *68*, 155.
- [116] R. A. Ogg, *J. Chem. Phys.* **1946**, *14*, 114–115.

- [117] R. A. Ogg, *Phys. Rev.* **1946**, *69*, 243–244.
- [118] K. K. Irikura, *J. Phys. Chem. A* **2008**, *112*, 983–988.
- [119] M. Marchi, M. Sprik, M. L. Klein, *Faraday Discuss. Chem. Soc.* **1988**, *85*, 373–389.
- [120] Z. Xu, K. Vanka, T. K. Firman, A. Michalak, E. Zurek, C. Zhu, T. Ziegler, *Organometallics* **2002**, *21*, 2444–2453.
- [121] G. N. Chuev, P. Quémérais, J. Crain, *J. Chem. Phys.* **2007**, *127*, 244501.
- [122] T. Kuhn, *The Structure of Scientific Revolutions*, University of Chicago Press, Chicago, **1962**.
- [123] A. Depriester, J. Fackeure, J. P. Lelleur, *J. Phys. Chem.* **1981**, *85*, 272–275.
- [124] S. Neukermans, E. Janssens, Z. F. Chen, R. E. Silverans, P. von R. Schleyer, P. Lievens, *Phys. Rev. Lett.* **2004**, *92*, 163401.
- [125] D. E. O'Reilly, *J. Chem. Phys.* **1971**, *55*, 474–475.
- [126] N. R. Kestner, *Electrons in Fluids*, Colloque Weyl III, Kibbutz Hanita, Israel, **1972**; Springer, Heidelberg, **1973**, S. 1–28.
- [127] N. R. Kestner, B. K. Rao, C. W. Finley, *J. Phys. Chem.* **1983**, *87*, 1464–1466.
- [128] J. Kaplan, C. Kittel, *J. Chem. Phys.* **1953**, *21*, 1429–1433.
- [129] R. Catterall, M. C. R. Symons, *J. Chem. Soc. A* **1966**, 13–16.
- [130] R. L. Harris, J. J. Lagowski, *J. Phys. Chem.* **1980**, *84*, 1091–1096.
- [131] J. L. Dye, *Metal-Ammonia Solutions*, Colloque Weyl II, Ithaca, New York, **1969**; Butterworths, London, **1970**, S. 1–17.
- [132] E. Duval, P. Rigny, G. Lepoutre, *Chem. Phys. Lett.* **1968**, *2*, 237–240.
- [133] J. L. Dye, M. G. DeBacker, L. M. Dorfman, *J. Chem. Phys.* **1970**, *52*, 6251–6258.
- [134] R. C. Douthit, J. L. Dye, *J. Am. Chem. Soc.* **1960**, *82*, 4472–4478.
- [135] H. Blades, J. W. Hodgins, *Can. J. Chem.* **1955**, *33*, 411–425.
- [136] J. Lindner, A. N. Unterreiner, P. Vöhringer, *ChemPhysChem* **2006**, *7*, 363–369.
- [137] D. F. Burow, J. J. Lagowski, *Adv. Chem. Ser.* **1965**, *50*, 125.
- [138] C. M. Stupak, T. R. Tuttle, S. Golden, *J. Phys. Chem.* **1984**, *88*, 3804–3810.
- [139] F.-Y. Jou, G. R. Freeman, *J. Phys. Chem.* **1981**, *85*, 629–635.
- [140] D. A. Copeland, N. R. Kestner, J. Jortner, *J. Chem. Phys.* **1970**, *53*, 1189–1216.
- [141] A. Dreuw, J. L. Weisman, M. Head-Gordon, *J. Chem. Phys.* **2003**, *119*, 2943–2946.
- [142] T. Ziegler, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **2002**, 642–652.
- [143] P. R. T. Schipper, O. V. Gritsenko, S. J. A. van Gisbergen, E. J. Baerends, *J. Chem. Phys.* **2000**, *112*, 1344–1352.
- [144] P. F. Rusch, W. H. Koehler, J. J. Lagowski, *Metal-Ammonia Solutions*, Colloque Weyl II, Ithaca, New York, **1969**; Butterworths, London, **1970**, S. 41.
- [145] L. Variali, N. M. Tonge, N. Bhalla, A. M. Ellis, persönliche Mitteilung.
- [146] D. M. Compton, J. A. Brant, R. A. Cesna, B. L. Gehman, *Pulse Radiolysis*, Academic Press, New York, **1965**, S. 43.
- [147] J. C. Wasse, S. Hayama, S. Masmanidis, S. L. Stebbings, N. T. Skipper, *J. Chem. Phys.* **2003**, *118*, 7486–7494.
- [148] J. C. Wasse, S. Hayama, N. T. Skipper, C. J. Benmore, A. K. Soper, *J. Chem. Phys.* **2000**, *112*, 7147–7151.
- [149] I. V. Hertel, C. Hüglin, C. Nitsch, C. P. Schulz, *Phys. Rev. Lett.* **1991**, *67*, 1767–1770.
- [150] T. E. Salter, A. M. Ellis, *J. Phys. Chem. A* **2007**, *111*, 4922–4926.
- [151] T. E. Salter, V. A. Mikhailov, C. J. Evans, A. M. Ellis, *J. Chem. Phys.* **2006**, *125*, 034302.
- [152] T. E. Salter, V. Mikhailov, A. M. Ellis, *J. Phys. Chem. A* **2007**, *111*, 8344–8351.
- [153] W. S. Glaunsinger, T. R. White, R. B. Von Dreele, D. A. Gordon, R. F. Marzke, A. L. Bowman, J. L. Yarnell, *Nature* **1978**, *271*, 414–417.
- [154] W. S. Glaunsinger, R. B. Von Dreele, R. F. Marzke, R. C. Hanson, P. Chieux, P. Damay, R. Catterall, *J. Phys. Chem.* **1984**, *88*, 3860–3877.
- [155] W. Press, P. Damay, F. Leclercq, P. Chieux, *J. Chem. Phys.* **1989**, *91*, 1167–1172.
- [156] J. C. Wasse, C. A. Howard, H. Thompson, N. T. Skipper, *J. Chem. Phys.* **2004**, *121*, 996–1004.
- [157] A. L. Sobolewski, W. Domcke, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2002**, *4*, 4–10.
- [158] J. L. Dye, *Science* **2003**, *301*, 607–608.
- [159] J. L. Dye, *Inorg. Chem.* **1997**, *36*, 3816–3826.
- [160] J. L. Dye, *J. Phys. IV* **1991**, *1*, 259–282.
- [161] D. M. Holton, P. P. Edwards, W. McFarlane, B. Wood, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 2104–2108.
- [162] S. Matsuishi, Y. Toda, M. Miyakawa, K. Hayashi, T. Kamiya, M. Hirano, I. Tanaka, H. Hosono, *Science* **2003**, *301*, 626–629.