

Anomale diamagnetische Suszeptibilität von 13-atomigen Platin-Nanocluster-Superatomen**

Emil Roduner,* Christopher Jensen, Joris van Slageren, Rainer A. Rakoczy, Oliver Larlus und Michael Hunger

Abstract: Wir sind es gewohnt, diamagnetische Suszeptibilitäten χ_D in guter Näherung durch atomare Inkremente vorherzusagen, da die Abhängigkeit von der chemischen Umgebung normalerweise gering ist. Erstaunlicherweise zeigen SQUID-Magnetisierungsmessungen, dass χ_D pro Pt-Atom von Pt_{13} -Nanoclustern auf Zeolithträger den Wert für Pt^{2+} -Ionen um einen Faktor 37–50 übersteigt. Diese Beobachtung bestätigt eine frühere theoretische Vorhersage. Das Phänomen lässt sich auf der Basis einer einfachen Beziehung für die diamagnetische Suszeptibilität sowie des Superatom-Charakters der näherungsweise kugelförmigen 13-atomigen Cluster nahezu quantitativ verstehen. Die beiden Hauptbeiträge werden auf Ringströme in der delokalisierten Hydridschale sowie in den aus den Pt-5d- und Pt-6s-Valenzorbitalen aufgebauten Molekülorbitalen der Cluster zurückgeführt.

Nanopartikel bestehend aus metallischen Elementen haben großes Interesse geweckt, weil ihre Eigenschaften oft deutlich vom Festkörper abweichen. Beispielsweise wurde berichtet, dass Pt-Partikel im Mikro- und Nanometerbereich supraleitend werden,^[1–3] was von makroskopischen Pt-Teilchen nicht bekannt ist. Gemäß Vorhersagen werden Metallcluster mit 10^2 – 10^3 freien Ladungsträgern supraleitend.^[4] Weiter zeigen Pt-Nanopartikel und Pt-Cluster bei tiefen Temperaturen einen ausgeprägten Superparamagnetismus,^[5–7] während makroskopische Mengen von Pt eine kleine positive magnetische Suszeptibilität aufweisen, welche auf den leicht temperatur-abhängigen Pauli-Paramagnetismus zurückgeführt wird.^[8] Andere Arbeiten sagen für Metallcluster einen stark erhöhten Diamagnetismus vorher,^[9,10] der bisher jedoch experimentell nicht nachgewiesen wurde. Diamagnetismus ist auch

ein wichtiger Indikator von Supraleitfähigkeit, was das Interesse an den Eigenschaften dieser kleinen Partikel weiter steigert. Da jedoch die Eindringtiefe von Feldern in Supraleitern gemäß London in der Größenordnung von 100 nm liegt, sollte für Partikel mit einem Durchmesser von weniger als 1 nm kein idealer Diamagnetismus mit vollem Ausschluss magnetischer Felder erwartet werden. Da aber die magnetischen Eigenschaften die Wellenfunktion repräsentieren, sind sie von allgemeinem Interesse sowohl für die Physik und Chemie.

Bereits früher haben wir gezeigt, dass in den Poren von NaY-Zeolithen kuboktaedrische oder ikosaedrische Pt-Nanocluster mit einer Größe von 13 ± 2 Atomen präpariert werden können.^[6] Trotz der einheitlichen Größe existieren sie in drei verschiedenen magnetischen Zuständen: 15–20% in einem Hochspinzustand mit einem magnetischen Moment von $\mu = 3.7 \pm 0.4$ und $3.0 \pm 0.4 \mu_B$ für $[Pt_{13}]$ und $[Pt_{13}H_m]$, ein sehr kleiner Bruchteil (< 1%) zeigt sich als Spin- $\frac{1}{2}$ -EPR-Signal, und der Rest ist diamagnetisch.^[7] Die Koexistenz verschiedener elektronischer Zustände strukturell näherungsweise identischer Cluster wird auf deren unterschiedliche Umgebung im Zeolithen zurückgeführt, beispielsweise die Gegenwart einer unterschiedlichen Anzahl von Al-Atomen im Wirtgitter oder von Na^+ - oder K^+ -Ionen in der unmittelbaren Umgebung; aber auch die unterschiedliche Bedeckung mit chemisorbiertem Wasserstoff spielt eine Rolle.

Für die vorliegende Studie der magnetischen Eigenschaften wurden diese Cluster in einem speziell eisenfrei hergestellten L-Zeolithen präpariert (Hintergrundinformationen), um jeden Einfluss von Eisenverunreinigungen und darauf beruhende mögliche Fehlinterpretationen der Daten auszuschließen. Die Kaliumform der Zeolithe wurde durch Röhren in einer 3 mm Lösung von $[Pt(NH_3)_4]Cl_2$ ausgetauscht. Das Produkt wurde gewaschen, getrocknet und unter fließendem Sauerstoff kalziniert, wobei mit 0.5 K min^{-1} aufgeheizt und die Probe bei der Endtemperatur von 623 K für 5 h belassen wurde. Die Reduktion erfolgte unter einem Fluss von H_2 bei einer Heizrate von 4 K min^{-1} , wobei die Endtemperatur von 503 K für 1 h beibehalten wurde. Die Struktur des Pt-ausgetauschten Zeolithen wurde mittels Röntgenbeugung (XRD) sowie Festkörper-NMR-Spektroskopie untersucht (siehe Hintergrundinformationen, Abbildungen S1 und S2), während die Pt-Cluster mittels EXAFS^[6,11] (extended X-ray absorption fine structure) und EPR-Spektroskopie charakterisiert wurden. Details zu den experimentellen Abläufen, welche für die Bildung der Cluster in definierter Größe entscheidend sind, finden sich in der Literatur.^[12,13] Das Ausmaß der Bedeckung mit H_2 oder D_2 wurde mittels se-

[*] Prof. E. Roduner, Dr. C. Jensen, Prof. J. van Slageren
Institut für Physikalische Chemie, Universität Stuttgart

70563 Stuttgart (Deutschland)
E-Mail: E.Roduner@ipc.uni-stuttgart.de

Dr. R. A. Rakoczy, Dr. O. Larlus
Clariant Produkte Deutschland GmbH
Lenbachplatz 6, 80333 München (Deutschland)

Prof. M. Hunger
Institut für Technische Chemie, Universität Stuttgart
70563 Stuttgart (Deutschland)

Prof. E. Roduner
University of Pretoria
0002 Pretoria (Republik Südafrika)

[**] Wir danken Hermann Stoll für fruchtbare Diskussionen und dem 1. Physikalischen Institut der Universität Stuttgart für den Zugang zum SQUID-Magnetometer.

 Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.201310637> zu finden.

quentieller Zugabe kalibrierter Aliquote von Wasserstoff unter kontrolliertem Druck sichergestellt.^[11]

Das EPR-Spektrum der $[\text{Pt}_{13}\text{D}_X]$ -Cluster zeigt ein einfaches Multiplett (Abbildung S3), das auf die Hyperfeinwechselwirkung des ungepaarten Elektrons mit 12 äquivalenten Pt-Kernen in natürlicher Isotopenhäufigkeit und auf einen Cluster schließen lässt, dessen elektronische Struktur einem Superatom entspricht (Hintergrundinformationen). Das aufgelöste Multiplett zeigt klar, dass der Cluster molekular und nicht metallisch ist.

Magnetisierungsmessungen wurden mit einer $[\text{Pt}_{13}\text{H}_{38}]$ -sowie einer $[\text{Pt}_{13}\text{H}_1]$ -Probe in einem SQUID-Magnetometer (quantum design MPMXL7) durchgeführt. Der Paramagnetismus wurde im Detail in Lit. [12] diskutiert. Kurz gesagt wurde in einem Temperaturbereich von 20–70 K Curie-Verhalten mit einer Curie-Weiss-Konstante von $\theta = 0$ beobachtet. Für beide Proben wurde ein magnetisches Moment von $0.236(2) \mu_B$ pro Pt-Atom erhalten,^[13] was für die 13-atomigen Cluster $J \approx 1.5$ oder drei ungepaarten Elektronen entspricht, sofern das Moment einzig auf den Elektronenspins beruht. Diese Werte oszillieren deutlich mit der Menge von chemisorbiertem Wasserstoff, und sie sind auf einer Zeitskala von einigen Tagen nicht vollständig stabil.^[12,13] Frühere XMCD-Messungen (magnetischer Röntgenzirkulardichroismus) zweier ähnlicher Proben mit nicht quantitativ bekannter Wasserstoffbedeckung ergaben ein Verhältnis der Momente von Bahn und Spin, m_L/m_S , von 0.30(2), und damit einen Beitrag des Bahnmoments zum Paramagnetismus von ca. 23 %, signifikant weniger als für massives Pt (28%).^[7]

Die Sättigungskurven der Magnetisierung in Abbildung 1A zeigen bei tiefen Temperaturen den erwarteten Paramagnetismus derjenigen Cluster, die einen Hochspinzustand einnehmen. Alle Magnetisierungen wurden für den Beitrag des reinen Zeolithen korrigiert. Bei Raumtemperatur und Feldern > 0.2 T hingegen wechseln die Magnetisierungen das Vorzeichen und entwickeln sich linear zum angelegten Magnetfeld, ein Verhalten wie es für Diamagnetismus erwartet wird.

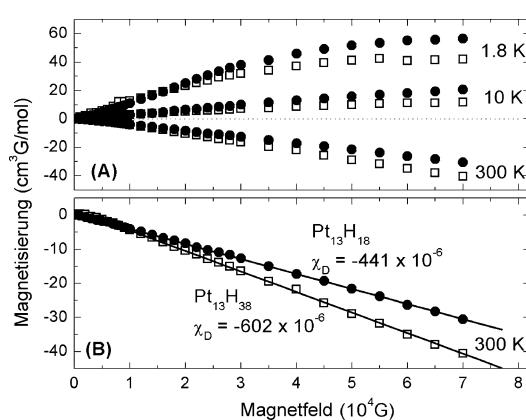


Abbildung 1. SQUID-Magnetisierungsmessungen an eisenfreiem, aber mit 5.5 Gew.-% Pt beladenem KL-Zeolithen A) bei den Wasserstoffbeladungen $[\text{Pt}_{13}\text{H}_{18}]$ (gefüllte Symbole) und $[\text{Pt}_{13}\text{H}_{38}]$ (offene Symbole) und B) bei 300 K auf expandierter Skala. Die Magnetisierung derselben Zeolithmenge ohne Pt wurde subtrahiert. Die Werte sind pro mol Pt-Atome angegeben.

Oberhalb von 40 K verschwindet die Intensität des EPR-Signals wesentlich schneller als durch das Curie-Gesetz vorhergesagt, was auf den Einfluss eines chemischen Gleichgewichts hinweist.^[14] Falls sich die Hochspinzustände gleich verhalten, ist es nicht erstaunlich, dass bei 300 K kein Paramagnetismus mehr beobachtet wird. Anderorts wurde berichtet, dass die Anregung von Jahn-Teller-aktiven Schwingungen im 13-atomigen Cluster $\text{Mn}@\text{Sn}_{12}$ die Spinstruktur beeinflusst und rasche Übergänge zwischen den Zuständen verursacht.^[15] Die quadratische Temperaturabhängigkeit der Relaxationsrate des $[\text{Pt}_{13}\text{D}_X]$ -EPR-Signals stimmt mit den Folgen der Anregung tiefer Frequenzen, wie sie für derartige Schweratomcluster erwartet werden, überein.^[14]

Die Rohdaten der feldabhängigen Magnetisierungsmessungen sowie das Verfahren der Korrektur für den Diamagnetismus des reinen Zeolithen sind in der Abbildung S4 vorgestellt. Die resultierenden Geradensteigungen in Abbildung 1B sind die molaren magnetischen Suszeptibilitäten in cgs-Einheiten, $\chi_D = -441(1) \times 10^{-6} \text{ cm}^3$ und $\chi_D = -602(4) \times 10^{-6} \text{ cm}^3$ pro mol Pt-Atome von $[\text{Pt}_{13}\text{H}_{18}]$ und $[\text{Pt}_{13}\text{H}_{38}]$. Die zweite Probe wurde mit Wasserstoff bei einem Druck von 540 mbar gesättigt.^[11] Die Werte sind um den spektakulären Faktor 37–50 höher als von nicht-metallischem, diamagnetischem Pt $[\chi_D(\text{Pt}) \approx 2\chi_D(\text{PtCl}_2) - \chi_D(\text{PtCl}_4) = -11 \times 10^{-6} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}]$; oder $\chi_D(\text{Pt}) \approx \chi_D(\text{PtCl}_2) - \chi_D(\text{Cl}_2) = -13.5 \times 10^{-6} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}]$.^[16]

Alle Pt-Spezies tragen zur diamagnetischen Suszeptibilität bei. Als Ursache dieser Eigenschaft werden normalerweise Ringströme auf den Atomen angegeben. Diese führen zu einem magnetischen Moment antiparallel zum externen Magnetfeld (Abbildung 2). Der Mechanismus ist analog zu demjenigen, der für die große NMR-chemische Verschiebung der Protonen von Benzol verantwortlich ist. Für einen N -atomigen Cluster mit abgeschlossener Elektronenschale verschwindet sowohl der Paramagnetismus also auch der Orbital-Diamagnetismus, und die dimensionslose Volumensuszeptibilität χ ist in erster Ordnung in SI-Einheiten durch den folgenden Ausdruck gegeben:^[17]

$$\chi = -\frac{e^2 \mu_0 N}{6m_e V} \sum_i \langle r_i^2 \rangle, \quad (1)$$

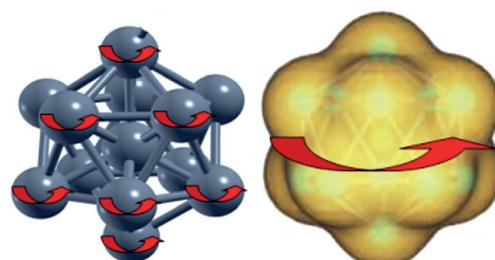


Abbildung 2. Der Diamagnetismus wird Ringströmen zugeschrieben, die auf Atomen lokalisiert sind und ein kleines magnetisches Moment antiparallel zum angelegten Magnetfeld erzeugen, welches mit dem Quadrat des Ringstrom-Radius skaliert (links). Wegen der Superatom-Natur der Cluster fließen die Ringströme aber in den delokalisierten Molekülorbitalen (rechts). Der stark überhöhte Diamagnetismus beruht auf dem großen Clusterradius und der großen Anzahl der beteiligten Elektronen.

μ_0 ist die Vakuum-Permeabilität, e die Elektronenladung, m_e die Masse des Elektrons, V das atomare Molvolumen (0.0152 nm³ basierend auf der Dichte von Pt) und $\langle r_i^2 \rangle$ der mittlere quadratische Abstand des i -ten Elektrons vom Zentrum. Um Gleichung (1) in molare Suszeptibilitäten χ_m zu konvertieren, muss χ mit dem Molvolumen, 9.09 cm³ mol⁻¹, multipliziert werden, und Division durch 4π führt zu den konventionellen cgs-Einheiten χ_D , in denen alle Werte hier angegeben werden. Für Atome ist $\langle r_i^2 \rangle$ von der Größenordnung a_0^2 , wobei a_0 der Bohr'sche Radius ist. Die Elektronenkonfiguration von Pt im Grundzustand ist [Xe]4f¹⁴5d⁶6s¹.

Gemäß dem Konzept der Superatome sind es die delokalisierten Cluster-Molekülorbitale, welche für den Diamagnetismus verantwortlich sind. Diese verfügen über größere Radien für die Ringströme (siehe Abbildung 2), aber es ist trotzdem eine Herausforderung, die experimentellen Überhöhungswerte von einem Faktor 37–50, die von der Wasserstoffbedeckung abhängen, zu erklären.

Zusätzlich zu den konventionellen atomaren Termen i) (siehe Tabelle 1) werden hier drei weitere mögliche Beiträge diskutiert: ii) Erstaunlicherweise war es nötig, die Hydridschale mit einzubeziehen. Die 1s-Atomorbitale von H liegen energetisch signifikant tiefer als die 5d-Orbitale von Pt, an die H gebunden ist. Das bindende Pt-H-Orbital liegt deshalb ebenfalls bei tiefer Energie, etwa 5 eV unter dem Fermi-Niveau, womit H einen hydridähnlichen Charakter erhält (das antibindende Orbital liegt leicht über dem Fermi-Niveau).^[18] In quantenchemischen DFT-Rechnungen wurde der entlang der Clusterkanten verbrückt gebundene Wasserstoff als stabilster Zustand identifiziert, dies aber ohne jegliche Korrekturen für Schwingungs-Nullpunktenergie. Zudem sind die Unterschiede zu den „on-top“ und den dreifach verbrückt gebundenen H-Atomen nicht sehr groß.^[14,19]

Der H-H-Abstand auf gesättigten Pt-Clustern entspricht etwa 0.22 nm oder $4.7 a_0$.^[19] Bei diesem Abstand kommt es zu beträchtlicher Überlappung der H-1s-Elektronen, besonders im hydridischen Zustand, was die Betrachtung der Pt-gebundenen Hydridwasserstoffe als Satz von doppelt besetzten delokalisierten Cluster-Molekülorbitalen genügend rechtfertigt.^[19] Wird der radiale Abstand dieser Schale vom Clusterzentrum durch die Summe der Pt-Pt- und der Pt-H-Bindungslängen (0.277 nm + 0.158 nm = 0.435 nm) angenähert, erhalten wir einen Beitrag zu χ_D von -53.5×10^{-6} cm³ pro mol Hydridelektronen. Pro Pt-Atom ergibt dies $\chi_D = -148 \times 10^{-6}$ cm³ für [Pt₁₃H₁₈], und -313×10^{-6} cm³ für [Pt₁₃H₃₈].

iii) Der nächste Beitrag beruht auf den Pt-Valenzelektronen.

Dabei ist r_i der Radius des positiven Cluster-Rumpfs, der hier als die Pt-Pt-Bindungslänge angenommen wird ($d = 0.277$ nm).^[20] Auf dieser Basis erhalten wir $\chi_D = -21.6 \times 10^{-6}$ cm³ pro mol Valenzelektronen. iv) Induzierte Ringströme können sich nicht nur über den ganzen Cluster erstrecken, sondern auch über kleinere Bausteine. Ein 13-atomiges Kuboktaeder besteht aus einem Zentralatom, das von 6 Atomen in einer Ebene umgeben ist. Drei zusätzliche Atome liegen über, drei weitere unter dieser Ebene. Diese Struktur entspricht 6 kantenverbundenen Pt₄-Tetraedern, wovon drei nach oben und drei nach unten zeigen. Die vier Atome sitzen auf einer Kugelfläche mit einem Radius $R = 0.25 \times 6^{1/2} d$, was ein weiteres Inkrement von $\chi_D = -8.1 \times 10^{-6}$ cm³ pro mol Valenzelektronen beisteuert.

Zu betrachten sind noch die 14 4f-Elektronen pro Atom. Wären sie über den Cluster delokalisiert, so würden sie einen Beitrag in der erforderlichen Größenordnung liefern. Sie liegen aber energetisch um 73 eV tiefer als die 5d- und die 6s-Elektronen und haben einen Erwartungswert für den Abstand vom Kern von lediglich $\langle r^2 \rangle \approx 0.3 a_0^2$, eine Größenordnung weniger als die 4d-Elektronen.^[21] Dies lässt kaum eine Möglichkeit zur Überlappung und Delokalisation zu. Sie werden deshalb nur als Rumpfelektronen beitragen. In der Tat werden sie in der Regel nicht zu den Valenzorbitalen gerechnet.

Die vier Beiträge zu χ_D sind in Tabelle 1 zusammenge stellt. Der Beitrag (iv) der Pt₄-Tetraeder ist klein, aber nicht vernachlässigbar. Geht man zudem von Ikosaedern statt Kuboktaedern aus, so müssten die Bausteine anders konstruiert werden. Die berechneten Beiträge ergeben in der Summe 87 % des experimentellen Wertes von χ_D für [Pt₁₃H₃₈] und sogar 90 % für [Pt₁₃H₁₈]. Die vorhergesagten Werte sind leicht zu tief, aber im Blick auf die weitgehenden und durchaus diskutablen Näherungen sind die Resultate der Modellrechnungen in erstaunlich guter Übereinstimmung mit den Messungen. Das Modell erlaubt eine Einsicht in mögliche Ursachen des Diamagnetismus in Nanopartikeln. Detaillierte quantenchemische Vorhersagen sind höchst erwünscht, aber Rechnungen an Schweratomen wie Pt, wo relativistische Effekte wesentlich sind, scheinen derzeit noch außer Reichweite zu sein.

Die SQUID-Resultate entsprechen einem Ensemble-Mittelwert über alle Pt-Spezies, aber potentielle Inhomogenitäten in Form und Größe dürften bezüglich Diamagnetismus nur eine begrenzte Rolle spielen. Die Übereinstimmung zwischen dem theoretischen Modell und den experimentellen

Tabelle 1: Diamagnetische Suszeptibilität χ_D von [Pt₁₃H_x]-Clustern in Einheiten von 10^{-6} cm³ pro mol Pt-Atome.

Probe	Berechnete Beiträge (Anzahl der Elektronen)				Experimentelle Werte	
	(i) [Xe]4f ¹⁴ -Rumpf ^[a]	(ii) Hydridschale ^[b]	(iii) 5d6s-Schale ^[c] des gesamten Pt ₁₃ -Clusters	(iv) 5d6s-Schale ^[c] der Pt ₄ -Tetraeder	Summe	
[Pt ₁₃ H ₃₈]	-12	-313 (76/13)	-135 ((120-38)/13)	-62 ((40-38.3/12)/4)	-522	-602(4)
[Pt ₁₃ H ₁₈]	-12	-148 (36/13)	-167 ((120-18)/13)	-72 ((40-18.3/12)/4)	-399	-441(1)
[Pt ₁₃]	-12	0	-200 (120/13)	-81 (40/4)	-293	n.g. ^[d]

[a] Geschätzter experimenteller Wert für Pt²⁺, siehe Text. Diese Angabe sollte noch leicht reduziert werden wegen den atomaren Beiträge der verbleibenden 8 d-Elektronen, welche Teil der 5d6s-Schale des Superatoms sind. [b] Zwei Elektronen pro Pt-H-Bindung. [c] 10 5d- und 6s-Elektronen für jedes der 12 Oberflächen-Pt-Atome, vermindert um die Anzahl der Elektronen, welche an den Pt-H-Bindungen beteiligt sind. χ_D wird pro Atom der 13-atomigen Cluster angegeben. [d] Nicht gemessen.

Resultaten kann dahingehend interpretiert werden, dass der beobachtete Effekt nichts mit einem supraleitenden Übergang zu tun hat, obwohl die Anzahl der delokalisierten Elektronen im Cluster im vorhergesagten Bereich von 10^2 – 10^3 liegt.^[4] Da das EPR-Multiplett den nicht-metallischen Charakter der Cluster bestätigt, schließt dies auch andere Ursachen wie einen negativen Knight-Shift aus. Stattdessen glauben wir, dass wir hier die erste experimentelle Beobachtung der vorhergesagten anomal erhöhten diamagnetischen Suszeptibilität in wohldefinierten kleinen delokalisierten Systemen gefunden haben.

Eine schalenartige Superatomstruktur wurde für wasserstofffreie $[Pt_{13}]$ -Cluster auch in DFT-Rechnungen vorhergesagt.^[22] Die vorliegende annähernd quantitative Übereinstimmung zeigt, dass das Superatomkonzept eine nützliche Beschreibung ist und ein Verständnis der kleinen sphärischen Cluster liefert. Sowohl dieses Konzept als auch der anomale Diamagnetismus sind charakteristisch und einmalig für Nanomaterialien mit delokalisierten Elektronensystemen.

Es wäre interessant, den Übergang zu normalem Verhalten von massivem Platin, der für Nanopartikel mit einem Radius von etwa 10 μm vorhergesagt wurde,^[10] zu beobachten.

Eingegangen am 8. Dezember 2013,
veränderte Fassung am 27. Januar 2014
Online veröffentlicht am 18. März 2014

Stichwörter: Diamagnetismus · EPR-Spektroskopie ·
Platin-Cluster · Superatome

-
- [1] R. König, A. Schindler, T. Herrmannsdörfer, *Phys. Rev. Lett.* **1999**, *82*, 4528–4530.
 - [2] A. Schindler, R. König, T. Herrmannsdörfer, H. F. Braun, *Phys. Rev. B* **2000**, *62*, 14350–14358.
 - [3] A. Schindler, R. König, T. Herrmannsdörfer, H. F. Braun, G. Eiska, D. Günther, M. Meissner, M. Mertig, R. Wahl, W. Pompe, *Physica B* **2003**, *329*–*333*, 1427–1428.
 - [4] V. Z. Kresin, Yu. N. Ovchinnikov, *Physics Uspekhi* **2008**, *51*, 427–435.
 - [5] Y. Yamamoto, T. Miura, Y. Nakä, T. Teranishi, M. Miyake, H. Hori, *Physica (Amsterdam)* **2003**, *329B*–*333B*, 1183–1184.
 - [6] X. Liu, M. Bauer, H. Bertagnolli, E. Roduner, J. van Slageren, F. Philipp, *Phys. Rev. Lett.* **2006**, *97*, 253401; X. Liu, M. Bauer, H. Bertagnolli, E. Roduner, J. van Slageren, F. Philipp, *Phys. Rev. Lett.* **2009**, *102*, 049902.
 - [7] J. Bartolomé, F. Bartolomé, L. M. Garcia, E. Roduner, Y. Akdogan, F. Wilhelm, A. Rogalev, *Phys. Rev. B* **2009**, *80*, 014404.
 - [8] J. E. Dam, P. C. M. Gubbens, G. J. van den Berg, *Physica* **1973**, *70*, 520–546.
 - [9] A. I. Buzdin, O. V. Dolgov, Yu. E. Lozovik, *Phys. Lett. A* **1984**, *100*, 261–263.
 - [10] V. Kresin, *Phys. Rev. B* **1988**, *38*, 3741–3746.
 - [11] C. Jensen, D. Buck, H. Dilger, M. Bauer, F. Philipp, E. Roduner, *Chem. Commun.* **2013**, *49*, 588–590, siehe auch Hintergrundinformationen.
 - [12] C. Jensen, J. van Slageren, P. Jakes, R.-A. Eichel, E. Roduner, *J. Phys. Chem. B* **2013**, *117*, 22732–22745.
 - [13] C. Jensen, Dissertation, Universität Stuttgart, 2013. http://elib.uni-stuttgart.de/opus/volltexte/2013/8361/pdf/Diss_Jensen.pdf.
 - [14] X. Liu, H. Dilger, R. A. Eichel, J. Kunstmann, E. Roduner, *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*, 2013–2023.
 - [15] U. Rohrmann, R. Schäfer, *Phys. Rev. Lett.* **2013**, *111*, 133401.
 - [16] CRC Handbook of Chemistry and Physics, 55th ed., CRC, Cleveland, **1974–1975**.
 - [17] S. Blundell, *Magnetism in Condensed Matter, Oxford Masters Series in Condensed Matter Physics*, Oxford University Press, Oxford, **2001**.
 - [18] B. Hammer, J. K. Nørskov, *Nature* **1995**, *376*, 238–240.
 - [19] L. Chen, C. Zhou, J. Wu, H. Cheng, *Front. Phys. China* **2009**, *4*, 356–366.
 - [20] N. Watari, S. Ohnishi, *Phys. Rev. B* **1998**, *58*, 1655–1677.
 - [21] J. P. Desclaux, *At. Data Nucl. Data Tables* **1973**, *12*, 311–406.
 - [22] N. Watari, S. Ohnishi, *J. Chem. Phys.* **1997**, *106*, 7531–7540.
-