

Kleine Alkali- und Erdalkalimetall-Cluster in kryogenen Matrices

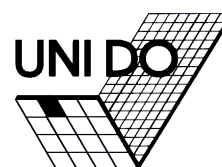
Dem Fachbereich Chemie der Universität Dortmund
zur Erlangung des akademischen Grades eines
Doktors der Naturwissenschaften
vorgelegte

Dissertation

von

Dipl.-Chem. Anja Zoermer

Referent: Dr. habil. A. Kornath
Korreferent: Dr. habil. R. Ludwig



Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Januar 1997 bis Oktober 1999 im Bereich Anorganische Chemie, Fachbereich Chemie, der Universität Dortmund angefertigt.

Besonderer Dank gebührt:

- Herrn Dr. habil. Andreas Kornath für die interessante Themenstellung und die gute Betreuung dieser Arbeit,
- Herrn Prof. Dr. Rolf Minkwitz für die Unterstützung dieser Arbeit,
- Herrn Dr. habil. Ralf Ludwig für die umfangreichen *Ab Initio*-Berechnungen und für die Übernahme des Korreferats,
- Wilga Buß für die Hilfestellung bei der Bedienung des Ramanspektrometers,
- meinem Wahlpraktikanten, Alexander Kaufmann, für seine wertvolle Mitarbeit bei der Untersuchung von Lithiumclustern und für sein Engagement bei der Verbesserung der Apparatur,
- den Mitarbeiterinnen und Mitarbeitern des Arbeitskreises für die gute Zusammenarbeit,
- den Mitarbeitern der Institutswerkstätten für die präzise Anfertigung zahlreicher Bauteile für die verschiedenen Apparaturen,
- meinem früheren Ehemann, Herrn Dipl. Chem. Manfred Zoermer, für die Unterstützung dieser Arbeit,
- meinen Eltern, Günter und Renate Kanwischer, für ihre Unterstützung,
- meinem Freund Bernd Jäger.

Hiermit erkläre ich, dass ich alle für die Anfertigung dieser Arbeit benutzten Hilfsmittel und Literaturstellen angegeben habe.

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung	1
2. Problemstellung	4
3. Ergebnisse	7
3.1. Wasserstoff und Deuterium	7
3.1.1. Ramanspektren	8
3.1.2. Einfluss von Aggregation und Matrixeffekten	13
3.2. Cäsiumcluster	16
3.2.1. Ramanspektren	16
3.2.2. Dichtefunktionalrechnungen	20
3.2.3. Geometrie der Cäsiumcluster	21
3.2.4. Ramanspektren eines angeregten Zustandes	22
3.3. Rubidiumcluster	26
3.3.1. Ramanspektren	26
3.3.2. Dichtefunktionalrechnungen	28
3.3.3. Geometrie der Rubidiumcluster	28
3.4. Kaliumcluster	30
3.4.1. Ramanspektren	30
3.4.2. Dichtefunktionalrechnungen	33
3.4.3. Geometrie der Kaliumcluster	33
3.5. Natriumcluster	36
3.5.1. <i>Magische Cluster</i>	37
3.5.2. Ramanspektren	39
3.5.3. Dichtefunktionalrechnungen	42
3.5.4. Die Bildung von Oktanatrium	45

3.6. Lithiumcluster	46
3.6.1. Ramanspektren	47
3.6.2. Isotomere der Lithiumcluster	50
3.6.3. <i>Ab Initio</i> -Berechnungen	53
3.7. Magnesiumcluster	58
3.7.1. Ramanspektren	59
3.7.2. Isotomere der Magnesiumcluster	61
3.7.3. Dichtefunktionalrechnungen	63
3.7.4. Der <i>Magische Cluster</i> Mg ₄	64
4. Zusammenfassung	67
5. Experimentelles	71
5.1. Apparaturen und Messmethoden	71
5.1.1. Die Matrixapparatur	71
5.1.2. Der Kryostat	73
5.1.3. Kondensation von Gasgemischen	75
5.1.4. Die Mikrowellen-Verdampfung	77
5.1.5. Verdampferzellen aus Glas	77
5.1.6. Verdampferzellen aus Metall	79
5.1.7. Der Rohrofen	80
5.2. Kondensation der Matrices	84
5.2.1. Wasserstoff und Deuterium	84
5.2.2. Alkalimetalle und Magnesium	84
5.3. Verwendete Chemikalien	85
5.3.1. Gase	85
5.3.2. Metalle	85
5.4. Verwendete Geräte	86
6. Literaturverzeichnis	87

1. Einleitung

Schon lange Zeit vor der Entdeckung der Metallcluster faszinierte ihre teilweise beeindruckende Farbigkeit den Menschen. Bereits im Mittelalter wurden Gläser und Glasuren durch Metallsalze gefärbt; eine erste Erklärung für diese Farben lieferte Rayleigh, der sie mit Lichtstreuung an kleinen Metallpartikeln deutete und damit bereits einen Hinweis auf Metallcluster lieferte. Eine berühmte Vorlesung von Faraday im Jahre 1857 beschäftigte sich mit kolloidalem Gold und seiner Wechselwirkung mit Licht.^[1] Eine ausgereifte Theorie zur Erklärung der Farbigkeit kleiner Partikel wurde dann von Mie im Jahre 1908 formuliert.^[2]

Die erste Definition des Begriffs Cluster in der Anorganischen Chemie stellte Cotton auf, der im Jahre 1966 von "Verbindungen, die eine abgegrenzte Gruppe von Metallatomen enthalten, welche vollständig, überwiegend oder zumindest zu einem bedeutenden Anteil durch Metall-Metall-Bindungen zusammengehalten werden" sprach.^[3] Dieser Begriff wurde später auf Gruppen von Metallatomen mit oder ohne Ligandenhülle sowie auf Aggregate von Molekülen, Ausschnitte aus Festkörpern, aktive Zentren von Katalysatoren sowie Metallatomgruppen auf Oberflächen angewandt. Die breite Verwendung dieses Begriffs macht eine genauere Einteilung notwendig. So werden Cluster ohne Ligandenhülle in der Gasphase als freie Cluster bezeichnet, und dieselben Cluster isoliert in praktisch wechselwirkungsfreien Umgebungen als nackte Cluster. Eine weitere Unterteilung erfolgt nach den Größen der Cluster.

Cluster sind Aggregate, die sich in ihrer Größe zwischen einem einzelnen Atom und dem Festkörper befinden. Dieses weite Gebiet wird typischerweise in drei Bereiche aufgeteilt: den der kleinen, der mittelgroßen und der großen Cluster bzw. Kolloide. Diese Aufteilung wird maßgeblich von den sinnvollsten Untersuchungsmethoden vorgegeben. Als kleine Cluster bezeichnet man dabei Aggregate mit bis zu etwa 10 Atomen. Große Cluster finden sich im Bereich oberhalb von etwa 100 Atomen, die mittelgroßen Cluster im Größenbereich dazwischen.

Auch heute werden mittelgroße und große Cluster noch eingehend untersucht. Es geht dabei meist um die Eigenschaften, die den Übergang zum massiven Metall betreffen. Dabei wurde festgestellt, dass dieser Übergang keineswegs eindeutig erkennbar ist,

sondern je nach betrachteter Eigenschaft bei mehr oder weniger großen Clustern eintritt.^[4,5]

In der modernen Chemie und Technik finden größere Cluster vielfältige Verwendung. Eines der ersten Einsatzgebiete, auch schon vor der Entdeckung der Cluster, war die Katalyse. Auf oder in Trägermaterialien wie Zeolithen immobilisierte Cluster der Übergangsmetalle zeigen häufig katalytische Eigenschaften, und die aktiven Zentren vieler industriell verwendeter Katalysatoren sind Cluster.^[6-8] Ein weiteres, immer wichtiger werdendes Einsatzgebiet für Cluster ist die Mikroelektronik. Dort sind Metallcluster als kleinste Baueinheit derzeit der aktuelle Stand der industriellen Forschung.

Während größere Cluster bereits eine lange Geschichte und eine gründliche Betrachtung vorweisen können, sind kleine Cluster noch nicht lange im Brennpunkt der Forschung. Einer der Gründe dafür ist die schlechte Zugänglichkeit dieser Aggregate. Erst seit den 60er Jahren können kleine Metallcluster in der Gasphase hergestellt werden.^[9,10]

Seit der Entdeckung von Knight im Jahre 1984, dass Alkalimetallcluster in der Gasphase keine gleichmäßige Größenverteilung aufweisen, sondern deutliche Maxima der Clusterpopulation bei bestimmten Clustergrößen zu beobachten sind,^[11,12] werden größenabhängige Eigenschaften von Clustern intensiv erforscht. Neben der unerwarteten Häufigkeitsverteilung der Cluster in der Gasphase erwiesen sich auch die Bindungsenergien in den Clustern sowie die Ionisationspotentiale als größenabhängig. Die Geometrien der kleinen Cluster, soweit sie bereits bestimmt wurden, zeigen keinerlei Übereinstimmung mit den Geometrien entsprechend großer Ausschnitte aus dem Kristallgitter des massiven Metalls, sondern sind für die jeweilige Clustergröße und das betreffende Element individuell unterschiedlich.

Um diese speziellen Eigenschaften der Cluster vorhersagen zu können, wurden eine Reihe von Berechnungsmethoden angewandt. Zum einen werden die *Hartree-Fock*-Methoden (HF) auf der Basis von Wellenfunktionen eingesetzt.^[13,14] Diese sogenannten *Ab Initio*-Methoden berechnen Ein-Elektronen-Orbitale, die sich im gemittelten Feld der restlichen Elektronen befinden. Durch Iteration nähert sich die Rechnung an die tatsächlichen Verhältnisse an. Diese Methode wird auch als *Self Consistent Field*-Methode (SCF) bezeichnet. Eine Weiterentwicklung ist die *Many Body Perturbation Theory* (MBPT), die zusätzlich dynamische Korrelationseffekte erfasst.^[13,15] Eine weite-

re Verbesserung stellt die *Configuration Interaction*-Rechnung (CI) dar, die verschiedene Konfigurationen von Elektronen des Clusters im gemittelten Spinfeld der restlichen Elektronen berechnet.^[13] Für alle diese Methoden gilt jedoch, dass sie nur für sehr kleine Cluster sinnvoll anwendbar sind, da der Rechenaufwand je nach Methode proportional zu N^4 oder N^5 ansteigt, wobei N die Anzahl der Wellenfunktionen ist. Für mittelgroße Cluster sind daher nur vereinfachte *Ab Initio*-Methoden einsetzbar. Eine solche Vereinfachung ist jedoch teilweise problematisch, da die so ermittelten Daten sehr ungenau werden können.

Einen völlig anderen Ansatz bieten die Dichtefunktionalrechnungen (DFT), die lokale Potentiale des Grundzustandes als Funktion der Elektronendichte berechnen.^[16-20] Eine Weiterentwicklung dieses Typs ist die *Local Density Approximation* (LDA), die zusätzlich Korrelationseffekte mittels eines ähnlichen Terms wie bei einem schwach inhomogenen Elektronengas berechnet. Eine Erweiterung dieser Rechnungen liefert die *Local Spin Density* (LSD), die die Elektronendichten der *spin-up*- und *spin-down*-Elektronen getrennt betrachtet und damit besonders für Übergangsmetalle mit magnetischem Grundzustand geeignet ist.^[16,17] Weitere Verbesserungen beziehen auch relativistische Effekte sowie Energiegradienten zur Geometrieoptimierung mit ein.^[20,21] Im Rahmen einer weiteren Variante, der *Molecular Dynamics*-Methode (MD), wird das Minimum der Gesamtenergie bei Variation der Kernpositionen im Cluster bestimmt.^[22] Alle diese Methoden zeichnen sich durch eine Größenskalierung des Rechenaufwandes proportional zu N^3 aus, wodurch sie breiter anwendbar sind als die *Ab Initio*-Methoden.

2. Problemstellung

Für die Untersuchung kleiner Cluster bieten sich die Alkalimetalle als ideales Ausgangsmaterial an. Diese Gruppe ist eine der am längsten und gründlichsten untersuchten und darüberhinaus liegen bereits zahlreiche Erkenntnisse aus theoretischen Studien vor. Dennoch fehlen zu einigen Größen verlässliche Ergebnisse. Dazu gehören vor allem die Geometrien der kleinsten Vertreter der Alkalimetallcluster. Dies ist auf die Schwierigkeiten zurückzuführen, aussagekräftige experimentelle Daten zu erhalten.

Zur Untersuchung von Clustern sind prinzipiell zwei verschiedene Vorgehensweisen möglich. Zum einen können Messungen an Clustern in der Gasphase erfolgen, zum anderen an Clustern, die isoliert und akkumuliert vorliegen. Die erste Methode wurde schon häufig angewandt. Sie hat jedoch den Nachteil, aufgrund der hohen Verdünnung nicht für alle Messmethoden zugänglich zu sein. Die überwiegend verwendete Methode, die Massenspektroskopie, liefert primär Häufigkeitsverteilungen von Clustern. In Verbindung mit anderen Techniken sind weitere Aussagen über die untersuchten Cluster möglich. Typische Messungen, wie Clusterstrahl-Depletion-Spektroskopie, Photoelektronen-Spektroskopie, Photo-Ionisationsspektroskopie, Electron Impact Ionization, Two Photon Ionization sowie Resonant Two Photon Ionization, erfassen die elektronische Struktur der Cluster, liefern jedoch nur indirekte Aussagen über die Geometrie. Viele andere spektroskopische Methoden, die direktere Ergebnisse ergeben könnten, sind aufgrund der Verdünnung der Gasphase jedoch nicht anwendbar.

Eine Abhilfe bietet hier die Matrixisolation, bei welcher die zu untersuchenden Spezies in einem inerten, möglichst wechselwirkungsfreien Material isoliert werden. Diese Methode wurde erstmals von Pimentel für die Untersuchung freier Radikale und anderer instabiler Spezies verwendet.^[23] Die Matrixisolation bietet den Vorteil, instabile Spezies voneinander und von reaktiven Molekülen zu isolieren und so zu stabilisieren. Weiterhin werden Spezies, die nur in geringen Konzentrationen gebildet werden, in der Matrix akkumuliert. Damit eröffnet die Matrixisolation die Möglichkeit, spektroskopische Methoden auf die isolierten Spezies anzuwenden, die in der verdünnten Gasphase nicht einsetzbar sind. Dazu gehören vor allem Infrarotspektroskopie, Ramanspektroskopie sowie Elektronenspin-Resonanz-Spektroskopie. Die aus diesen Methoden erhaltenen Daten sind bei kleinen Clustern unmittelbar zur Bestimmung der Geometrien nutz-

bar. Aber auch hier gibt es teilweise Schwierigkeiten. Bei der Resonanz-Ramanspektroskopie ist es, im Gegensatz zu den anderen Methoden, manchmal nicht sicher, ob das beobachtete Spektrum zum Grundzustand des Moleküls oder zu einem elektronisch angeregten Zustand gehört. Ein entscheidender Nachteil der Elektronenspin-Resonanz ist es dagegen, dass sie nur paramagnetische Cluster erfassen kann. Die Methoden der Extended X-Ray Absorption Fine Structure und der X-Ray Absorption Near Edges Structure liefern direkte Strukturparameter, sind jedoch in der Auswertung kompliziert. Weitere bei Matrices nutzbare Spektroskopiemethoden sind die UV/VIS-Spektroskopie und die Laserinduzierte Fluoreszenzspektroskopie, die Daten über die elektronische Struktur der Cluster liefern.

Zur Bestimmung der Geometrie kleiner, homonuklearer Cluster eignet sich die Ramanspektroskopie in Verbindung mit der Matrixisoliations-Technik in besonderem Maße, da hierbei auch die Schwingungen hochsymmetrischer Moleküle bis auf wenige Ausnahmen erfasst werden. Ein Nachteil der Ramanspektroskopie ist ihre verhältnismäßig geringe Empfindlichkeit. Die Möglichkeit, sehr lange Messungen an den matrixisolierten Clustern durchzuführen, gleicht diesen Nachteil bereits teilweise aus. Verbesserte Detektionsmöglichkeiten der modernen Ramanspektrometer und eine optimierte Geometrie des Strahlengangs, wie sie von Dr. Kornath untersucht und entwickelt wurde,^[24] ermöglichen die Aufnahme aussagekräftiger Spektren von matrixisolierten Spezies trotz der geringen Intensität der Ramanstreuung.

Ein wichtiger Aspekt, welcher bei der Untersuchung matrixisolierter Cluster nicht ausser Acht gelassen werden sollte, ist das Auftreten von Matrixeffekten. Dieser Begriff fasst verschiedene Beeinflussungen der Spektren isolierter Spezies durch Wechselwirkungen der Gastmoleküle mit der Matrixumgebung zusammen. Diese Effekte sind bei der Infrarotspektroskopie gut untersucht, während ihre Auswirkungen auf Ramanspektren nur wenig bekannt sind. Der Einfluss der Matrixumgebung auf die Ramanspektren isolierter Spezies soll für Wasserstoff, der als häufige Verunreinigung in den Matrices der Alkali- und Erdalkalimetalle zu erwarten ist, im Rahmen dieser Arbeit untersucht werden.

Neben der Messmethode sowie Matrixeffekten muss auch der Einfluss verschiedener Clusterquellen beachtet werden. Während die Überschallexpansion Cluster hervorbringt, die sich nicht im thermodynamischen Gleichgewicht befinden und somit keine

verlässlichen Aussagen über ihre relative Stabilität zulassen, erscheint die Knudsen-Verdampfung als geeignet, diese Fragen zu klären. Im Rahmen dieser Arbeit soll daher eine Verdampfungsapparatur zur Erzeugung kleiner Metallcluster entwickelt und die damit erzeugten Cluster raman-spektroskopisch untersucht werden. Ein besonderes Interesse liegt dabei auf der Bestimmung der Strukturen der Cluster, welche durch die Ramanspektroskopie verlässlich bestimmt werden können, sowie auf den auftretenden Clusterpopulationen der verschiedenen zu verwendenden Alkalimetalle. Desweiteren soll auch Magnesium als Vertreter der Erdalkalimetalle untersucht werden, um die Gemeinsamkeiten und Unterschiede zu den Clustern der Alkalimetalle aufzuzeigen.

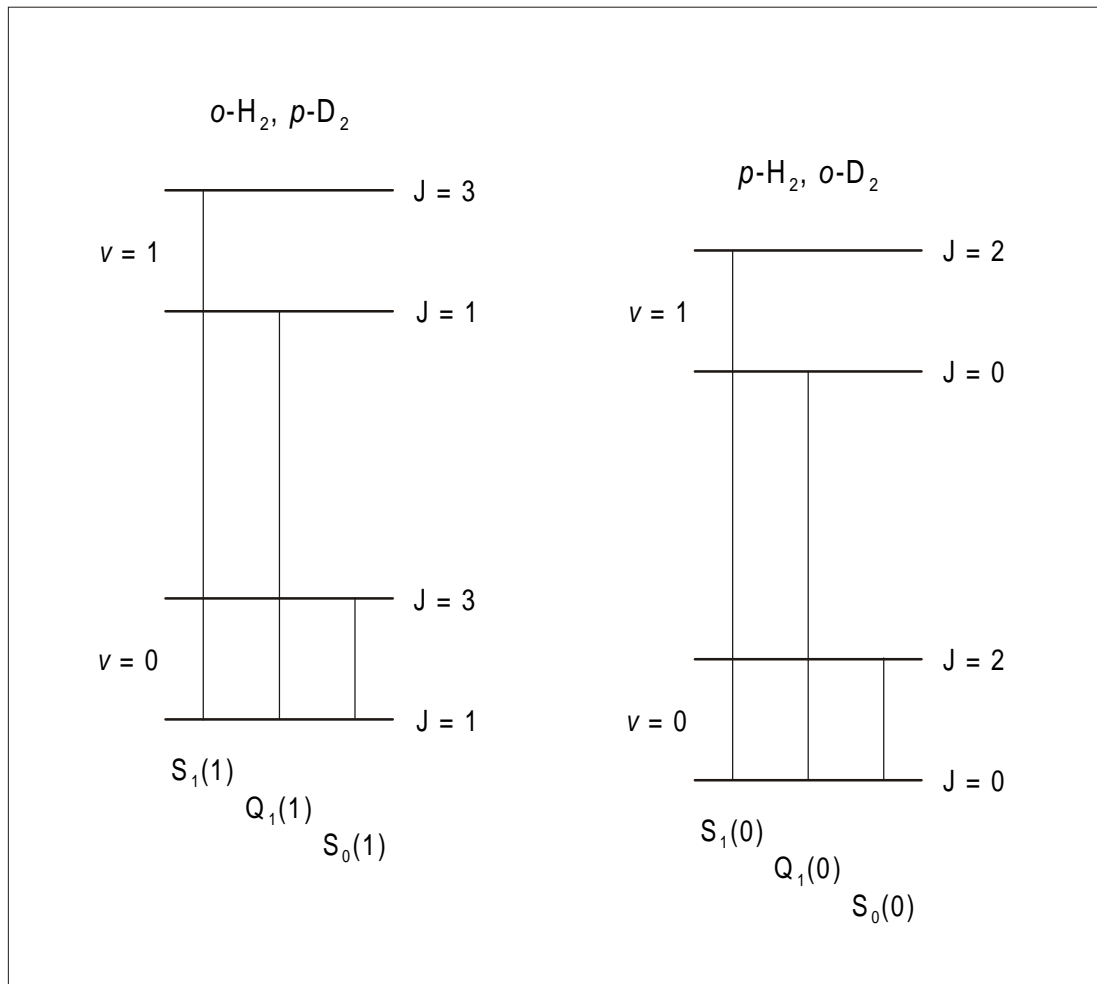
3. Ergebnisse

3.1. Wasserstoff und Deuterium

Seit das erste Ramanspektrum im Jahre 1929, kurz nach der Entdeckung des Ramaneffekts,^[25] durch McLennan und McLeod veröffentlicht wurde,^[26] sind Wasserstoff und sein Isotop Deuterium Gegenstand zahlreicher schwingungsspektroskopischer Untersuchungen. Die ersten Ramanspektren von matrixisoliertem Wasserstoff stammen von Prochaska und Andrews aus dem Jahre 1977.^[27] Es wurden danach noch eine ganze Reihe weiterer Raman-Matrix-spektroskopischer Untersuchungen veröffentlicht.^[28-34] Alle diese Messungen blieben jedoch durch ein schlechtes Signal/Rausch-Verhältnis auf geringe Verdünnungen des Wasserstoffs beschränkt, so dass Konzentrationseffekte nicht klar herausgestellt werden konnten. Dies hatte zur Folge, dass Matrixeffekte im Fall der Wasserstoffmatrices teilweise widersprüchlich diskutiert wurden. Zudem wurden nur wenige Studien an Wasserstoff in verschiedenen Matrixgasen unter gleichen Bedingungen durchgeführt.^[27,28]

Im Gegensatz zur Infrarotspektroskopie, bei der Matrixeffekte häufig auftreten und gründlich untersucht sind, ist wenig über Matrixeffekte in der Ramanspektroskopie bekannt. Im Hinblick auf die weiteren Raman-Matrix-Untersuchungen an Alkali- und Erdalkalimetallclustern, bei denen Verunreinigungen der Matrices mit Wasserstoff zu erwarten sind, wurden Messungen an matrixisoliertem Wasserstoff und zusätzlich Deuterium in verschiedenen Matrixmaterialien durchgeführt. Die optimierte Matrixapparatur sowie die Verwendung eines empfindlichen CCD-Detektors ermöglichten dabei die Aufnahme von Spektren über einen weiten Verdünnungsbereich bei gutem Signal/Rausch-Verhältnis.^[24] Obwohl Wasserstoff und Deuterium sehr einfache Moleküle sind, sind die Spektren nicht auf eine einzelne Streckschwingung limitiert. Durch die Fähigkeit der sehr kleinen Moleküle, auch bei Temperaturen von 15 K in den festen Matrices zu rotieren, treten zusätzlich Rotationslinien sowie Rotations-Schwingungs-Linien auf. Das Schema 1 zeigt die ramanerlaubten Übergänge von Wasserstoff und von Deuterium.

Schema 1: Schwingungs- und Rotationsübergänge von Wasserstoff und von Deuterium.



3.1.1. Ramanspektren

Die Ramanspektren von Wasserstoff und Deuterium, isoliert in Argon, Stickstoff, Sauerstoff und Kohlenmonoxid, sind in den Abbildungen 1 und 2 gezeigt, die zugehörigen Linienlagen sind in den Tabellen 1 und 2 aufgelistet. Die Zuordnung der Linien wurde entsprechend der Literatur getroffen.^[28,33] Die Verdünnung betrug jeweils 1 : 100 nach der Kondensation der Matrix.

Um eine gute Vergleichbarkeit der verschiedenen Matrices sicherzustellen, wurden alle Gasmische unter gleichen Bedingungen (Flussrate bei der Kondensation, Dicke der Matrixschicht) kondensiert und die resultierenden Matrices entsprechend unter gleichen Bedingungen (Laserleistung, Auflösung des Spektrums, Anzahl der Messdurchgänge) gemessen.

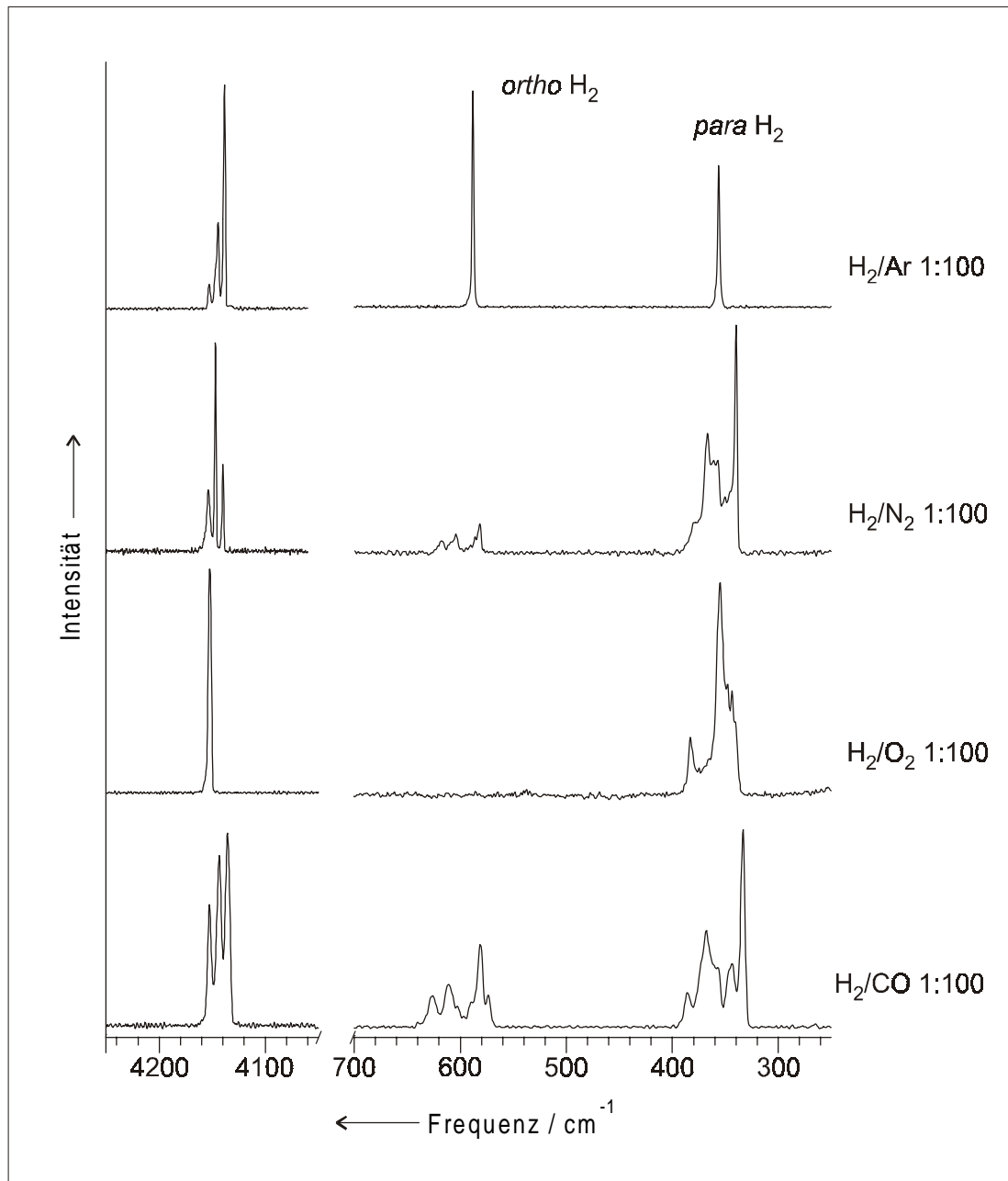


Abbildung 1: Wasserstoff in Argon-, Stickstoff-, Sauerstoff- und Kohlenmonoxidmatrix.

Wie deutlich zu erkennen ist, besteht das Spektrum von Wasserstoff in Argon aus zwei Rotationslinien ($S_0(0)$ und $S_0(1)$) sowie einer Gruppe von drei Linien im Bereich der Valenzschwingungen ($Q_1(0)$ und $Q_1(1)$). Der dritte zu erwartende Übergang, die Rotations-Schwingungs-Linien $S_1(0)$ und $S_1(1)$, traten nur selten erkennbar auf, da sie von sehr schwacher Intensität sind und somit oft durch das Rauschen verdeckt wurden.

Bei Wasserstoff-Stickstoff-Matrices ist eine ähnliche Liniengruppe im Bereich der Valenzschwingungen zu erkennen, jedoch sind die Rotationslinien deutlich verändert. Anstelle jeweils einer einzelnen Linie von *ortho*- und *para*-Wasserstoff ist eine komplexe Gruppe dicht nebeneinander liegender Linien zu erkennen. Ein vergleichbares Spektrum zeigen auch Matrices von Wasserstoff in Kohlenmonoxid.

Tabelle 1: Ramanlinien [cm^{-1}] von Wasserstoff in Argon-, Stickstoff-, Sauerstoff- und Kohlenmonoxidmatrices.

Matrixgas				Zuordnung
Ar	N ₂	O ₂	CO	
356.5	339.7	340.6	333.1	S ₀ (0)
	345.3	343.7	343.7	
	350.3	347.4	345.8	
	357.7	355.4	356.7	
	360.8	382.7	360.4	
	367.0		367.8	
	378.8		385.8	
587.9	581.5	--	573.7	S ₀ (1)
	603.8		580.5	
	616.9		602.2	
			610.9	
			625.8	
4138.5	4139.9	--	4136.1	Q ₁ (1)
4144.5	4147.1	--	4144.0	Q ₁ (0)
4153.1	4153.7	4152.6	4152.6	
4481.4	--	4487.6	--	S ₁ (0)
4694.6	--	--	--	S ₁ (1)

Bei Sauerstoff als Matrixgas ist nur eine der Gruppen von Rotationslinien zu sehen. Dies ist darauf zurückzuführen, dass Sauerstoff als paramagnetischer Stoff die Umwandlung des *ortho*-Wasserstoffs in *para*-Wasserstoff katalysiert. Zusätzlich zum Fehlen der Rotationslinien des *ortho*-Wasserstoffs fällt auf, dass zwei der drei Valenzschwingungen wegfallen.

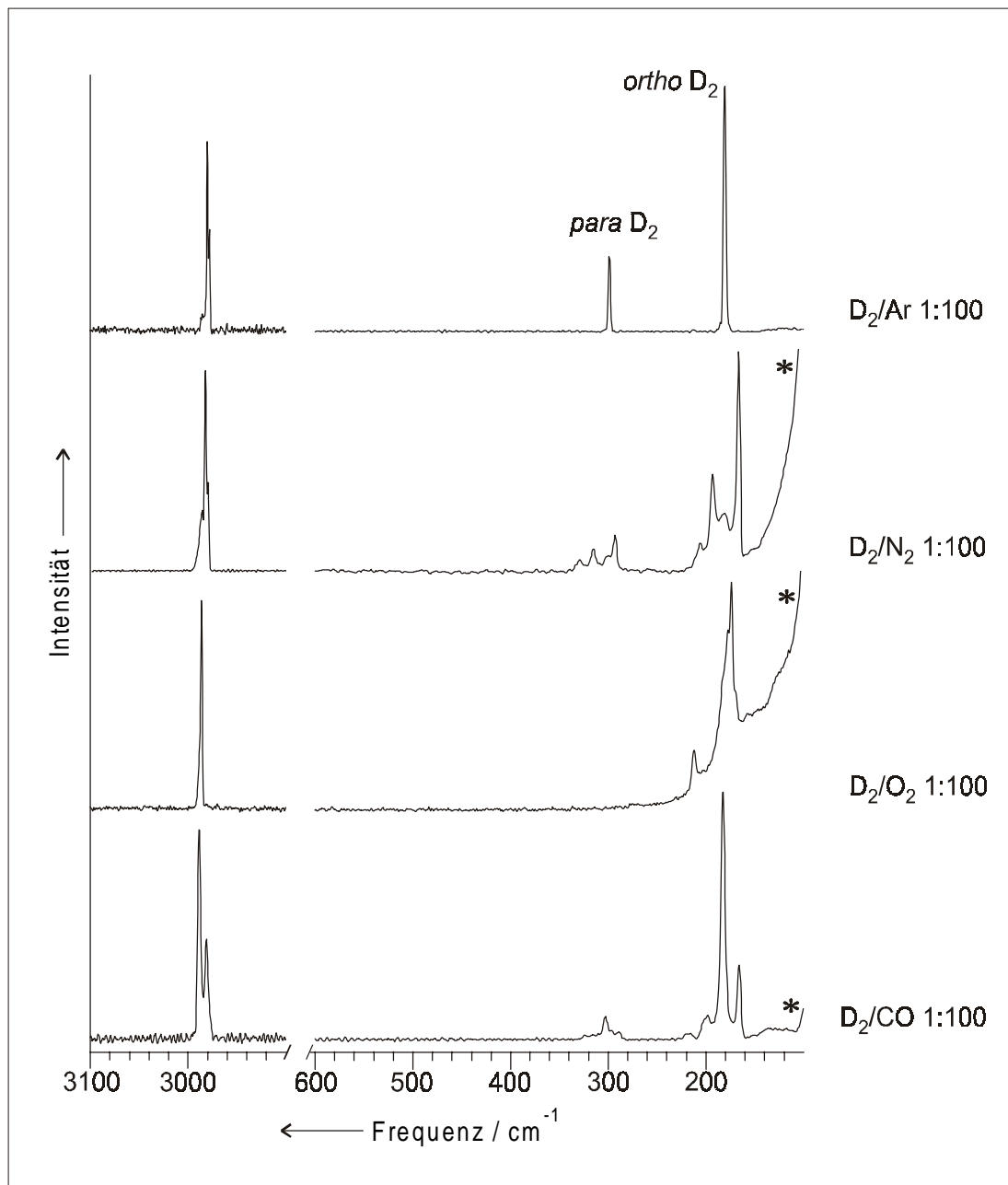


Abbildung 2: Deuterium in Argon-, Stickstoff-, Sauerstoff- und Kohlenmonoxidmatrix. Die Gitterschwingungen der Matrixmaterialien sind durch einen Stern (*) gekennzeichnet.

Ähnlich wie beim Wasserstoff ist auch bei Deuterium die Argonmatrix diejenige mit der geringsten Anzahl an Ramanlinien. Die Matrices mit Stickstoff und Kohlenmonoxid als Matrixgas zeigen beide dichte und breite Gruppen an Rotationslinien sowie

Dreiergruppen an Valenzschwingungslinien. Sauerstoff bewirkt bei Deuterium eine Konversion des *para*-Deuteriums in *ortho*-Deuterium; entsprechend ist beim Spektrum der Deuterium-Sauerstoff-Matrix nur die Gruppe der Rotationslinien des *ortho*-Deuteriums und zusätzlich eine einzelne Valenzschwingung zu sehen.

Tabelle 2: Ramanlinien [cm^{-1}] von Deuterium in Argon-, Stickstoff-, Sauerstoff- und Kohlenmonoxidmatrices.

Matrixgas				Zuordnung
Ar	N ₂	O ₂	CO	
181.0	166.3 181.8 184.3 193.0 205.4	170.1 173.8 177.5 211.6	165.8 182.8 197.9 202.3 215.5	S ₀ (0)
298.8	292.8 299.6 302.1 315.1 328.8	--	303.1	S ₀ (1)
2978.1	2979.2 2982.1	--	2981.1	Q ₁ (1)
2980.3	2985.4	2986.1	2988.4	Q ₁ (0)
3151.9	3139.1	--	--	S ₁ (0)
--	--	--	--	S ₁ (1)

Ein Vergleich mit Gasphasenfrequenzen^[35] zeigt, dass Wasserstoff und Deuterium nahezu ungehindert in Argonmatrices rotieren, wohingegen die Streckschwingung durch die Matrixumgebung beeinflusst wird. Auch die Aufspaltung der Rotationslinien in den anderen Matrixmaterialien beruht auf einer Wechselwirkung mit der Matrixumgebung. Um diese Einflüsse aufklären zu können war es notwendig, weitere Untersuchungen anzustellen. Eine Verdünnungsreihe ist dazu geeignet, Wechselwirkungen zwischen Wasserstoff und Matrixumgebung von den ebenfalls zu erwartenden Wechselwirkungen zwischen den Wasserstoffmolekülen zu unterscheiden.

3.1.2. Einfluss von Aggregation und Matrixeffekten

Eine Verdünnungsreihe von Wasserstoff in Stickstoff mit Verdünnungen von 1 : 50 bis 1 : 500 ist in Abbildung 3 gezeigt. Die gemessenen Ramanlinien sowie die Zuordnung sind in Tabelle 3 aufgeführt.

Bei Verdünnungen von 1 : 50 fällt auf, dass die Gruppe der Rotationslinien von Wasserstoff sehr einfach strukturiert ist; sie besteht hauptsächlich aus jeweils einer intensiven Linie für *ortho*- und *para*-Wasserstoff sowie einer sehr schwachen weiteren Linie zu niedrigeren Wellenzahlen hin. Die Situation ändert sich deutlich bei Verdünnungen von 1 : 100. Es erscheint hier eine dichte Gruppe von Rotationslinien, deren intensivste Linie an der Position der sehr schwachen Linie im vorherigen Spektrum liegt. Eine weitere Verdünnung auf 1 : 250 ändert das Spektrum nochmals deutlich. Die Ramanlinien sind jetzt schmaler, besser aufgelöst und haben sich in ihrer Intensität aneinander angenähert. Eine Verdünnung auf 1 : 500 bringt keine wesentliche Änderung.

Die Valenzschwingungen des Wasserstoffs zeigen dagegen einen anderen Trend. Die am einfachsten strukturierte Gruppe findet sich bei hohen Verdünnungen von 1 : 500 und 1 : 250. Bei höherer Konzentration des Wasserstoffs verändern sich die Ramanlinien zunächst in ihrer relativen Intensität sowie ihrer Linienbreite, um dann bei Verdünnungen von 1 : 50 in eine dichte Liniengruppe aufzuspalten.

Eine Betrachtung dieser gegenläufigen Entwicklungen der Liniengruppen bei verschiedenen Konzentrationen sowie ein Vergleich mit den Linienlagen für festen, flüssigen und gasförmigen Wasserstoff^[35,36] zeigt, dass die stärksten Matrixeffekte bei hohen Konzentrationen von Wasserstoff in der Matrix zu sehen sind. Die Komplexität der Gruppe der Valenzschwingungen ist hierbei durch kleine Wasserstoffaggregate zu erklären, die sich in einer stark gestörten Stickstoff-Umgebung befinden. Die einfache Struktur der zugehörigen Rotationslinien stützt diese Annahme einer geringen Ordnung der Umgebung um die Wasserstoffaggregate. Eine höhere Verdünnung von 1 : 100 unterbindet die Bildung von Aggregaten; entsprechend verschwinden die zugehörigen Linien der Streckschwingungen. Die Rotationslinien zeigen dagegen eine komplexere Struktur, da sie aufgrund ihrer Abhängigkeit von der Geometrie der Matrixumgebung den höheren Grad an Ordnung widerspiegeln.

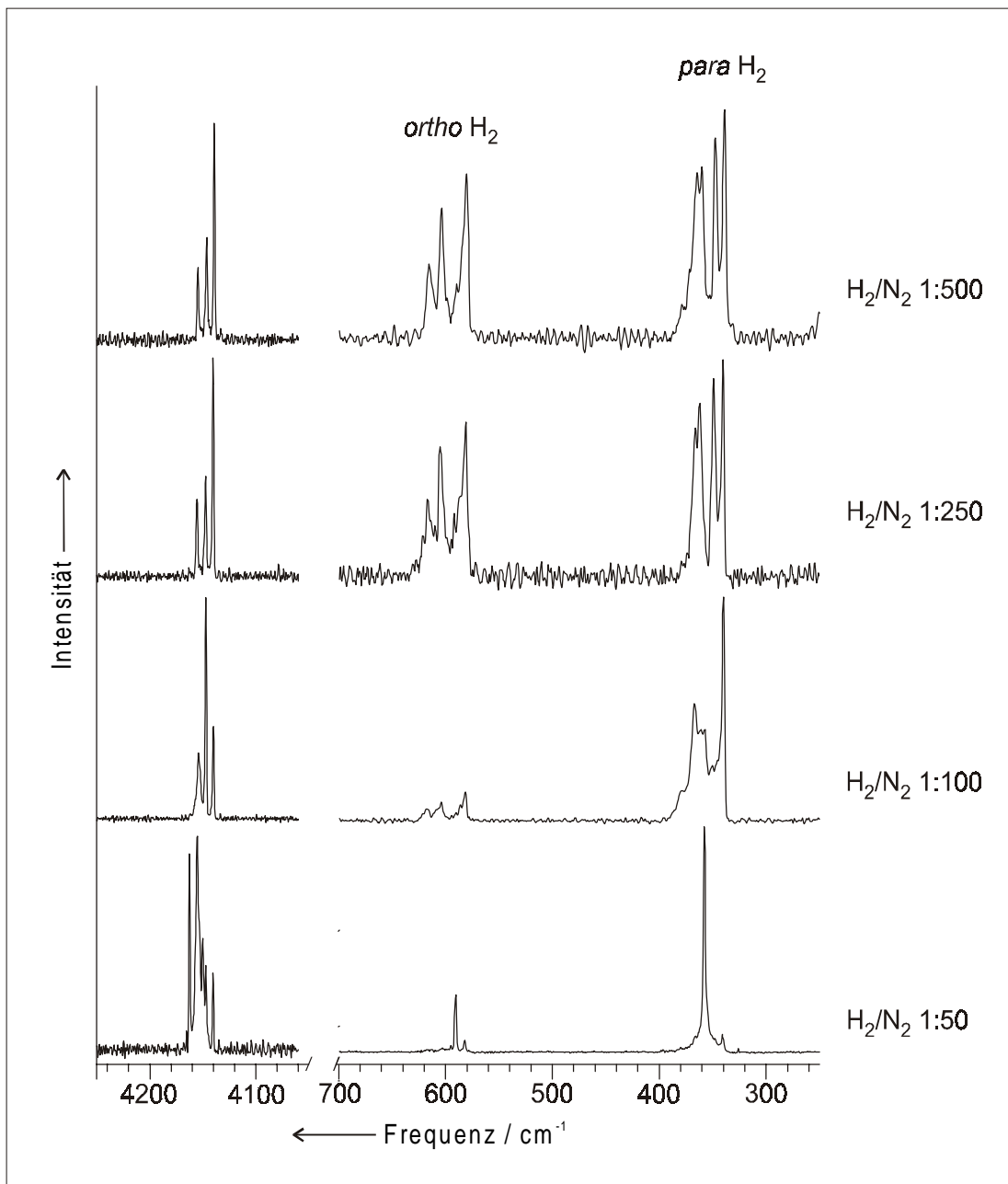


Abbildung 3: Wasserstoff in verschiedenen Verdünnungen in Stickstoffmatrices.

Größere Verdünnungen erhöhen die Ordnung des Stickstoff-Kristallgitters weiter und führen damit zu einer Aufspaltung der Rotationslinien-Gruppe. Die Valenzschwingungen werden in diesem Verdünnungsbereich kaum noch beeinflusst.

Tabelle 3: Ramanlinien [cm^{-1}] von Wasserstoff in Stickstoff bei verschiedenen Konzentrationen sowie Vergleich mit Literaturdaten.

fest [36]	flüssig [36]	gasförmig [35]	Verdünnung				Zuordnung
			1 : 50	1 : 100	1 : 250	1 : 500	
353.5	353.1	354.4	341.0 357.7	339.7 345.3 350.3 357.7 360.8 367.0 378.8	340.3 349.0 362.7 366.4	338.5 347.8 364.5	$S_0(0)$
588.8	586.1	587.1	582.1 590.2	581.5 603.8 616.9	582.1 616.9	580.3 603.8 615.0	$S_0(1)$
4143.4	4146.4	4155.2	4140.2	4139.9	4140.2	4139.1	$Q_1(1)$
4151.8	4153.8	4161.1	4147.1	4147.1	4147.1	4146.1	$Q_1(0)$
			4150.1 4153.4 4155.0 4162.3	4153.7	4155.4	4154.5	

Abschliessend kann hier gesagt werden, dass zwei gegenläufige Effekte zu beobachten sind: die Streckschwingungen werden durch Aggregation beeinflusst, die Rotationen durch den Grad an Ordnung in der Matrixumgebung. Darüberhinaus sind wenig Einflüsse auf die Ramanspektren zu erkennen. Ein Vergleich der verschiedenen Matrixgase bestätigt die Bedeutung von Edelgasen für die Matrixisolation, da hier die geringste Beeinflussung der Gastmoleküle zu sehen ist. Somit kann bei der Wahl eines Edelgases als Matrixmaterial davon ausgegangen werden, dass sowohl verhältnismäßig einfache und übersichtliche Spektren beobachtet werden, als auch bei der Auswertung der Spektren die Ramanlinien der eventuellen Wasserstoff-Verunreinigungen gut zu erkennen sind und somit nicht fälschlicherweise als Linien der Clusterspezies interpretiert werden.

3.2. Cäsiumcluster

Cäsium, das schwerste nicht-radioaktive Element der ersten Hauptgruppe, ist zugleich das am leichtesten verdampfbare und das reaktivste aus dieser Reihe. Seine hohe Reaktivität gegenüber Spuren von Elektronenakzeptoren macht es schwierig zu handhaben; dennoch sind bereits in den ersten Jahrzehnten dieses Jahrhunderts Untersuchungen an Cäsiumdimeren in der Gasphase unternommen worden.^[37] Es folgten viele weitere Studien, die sich vor allem mit den elektronischen Eigenschaften von Cäsiumdimeren beschäftigten. Zum Teil mag diese Forschung durch die Verwendung von Cäsium in Atomuhren angeregt worden sein. Neben einigen theoretischen Betrachtungen der Cäsiumcluster^[38-40] wurden auch zahlreiche experimentelle Untersuchungen angestellt. Bereits relativ früh wurden Bestimmungen des gyromagnetischen Verhältnisses und des rotationsmagnetischen Moments vorgenommen.^[41,42] Die Messmethoden, die neben Two-Photon- und Multi-Photon-Ionisations-Spektroskopie^[43,44] vor allem Laserinduzierte Fluoreszenz-Spektroskopie,^[45-50] Optische Absorptionsspektroskopie^[51-54] und Polarisationspektroskopie umfassten,^[55-59] lieferten Erkenntnisse über die Potentialkurven und Molekülkonstanten des Cäsiumdimers. Die meisten dieser Untersuchungen befassten sich dabei mit den angeregten Zuständen von Dicäsium.

Die Anzahl der Arbeiten über Cäsiumtrimere nehmen sich dagegen gering aus.^[54,60] Ramanspektroskopie wurde an Cäsiumclustern bisher nicht durchgeführt, da es für aussagekräftige Ramanspektren notwendig ist, eine höhere Konzentration von Clustern zu erzielen als in der Gasphase möglich ist. Die für kleine, homonukleare Cluster ideale Raman-Matrix-Spektroskopie konnte jedoch in letzter Zeit durch einen optimierten Aufbau und die Verwendung eines CCD-Detektors zugänglich gemacht werden.^[24]

3.2.1. Ramanspektren

Die Matrices der Cäsiumcluster wurden durch Verdampfung von Cäsiummetall in der in Abschnitt 5.1.5 vorgestellten Verdampferzelle, Vermischung mit dem Matrixgas und anschließender Kondensation des Gemischs auf der Kaltfläche erzeugt. Die Matri-

ces zeigen frisch kondensiert eine schwach violette Färbung, die nach dem Tempern intensiv türkisblau wird. Dies ist bereits ein Hinweis darauf, dass es sich bei diesem matrixisolierten Cäsium nicht um metallisch gebundene Cluster handelt.

Zwei Ramanspektren, eins von einer frisch kondensierten Matrix und eins von einer bei 40 K 5 min lang getemperten Matrix, sind in Abbildung 4 zu sehen. Die zugehörigen Frequenzen und Zuordnungen sind in Tabelle 4 angegeben. Das Spektrum einer frisch kondensierten Cäsium-Argon-Matrix zeigt, neben schwachen Gitterschwingungen des Argons, zwei Linien bei 45.8 cm^{-1} und 91.2 cm^{-1} . Nach dem Tempern werden drei neue Linien bei 24.4 cm^{-1} , 39.5 cm^{-1} und 53.4 cm^{-1} beobachtet.

Tabelle 4: Gemessene und berechnete (SVWN5, LANL2DZ) Schwingungsfrequenzen [cm^{-1}] von Cäsiumclustern.

gemessen		berechnet	Zuordnung	
45.8	(vs)	41.8	v	Cs ₂
91.2	(w)		2v	
24.4	(vw)	24.7	δ	Cs ₃
39.5	(m)	38.3	v	
53.4	(vw)		δ + v	

Ein Vergleich mit der Valenzschwingungsfrequenz von 42.022 cm^{-1} des Cäsiumdimers in der Gasphase^[61] bestätigt, dass es sich bei der gemessenen Ramanlinie bei 45.8 cm^{-1} um die Schwingung des Dimers handelt. Die zweite beobachtete Ramanlinie bei 91.2 cm^{-1} ist der erste Oberton der Valenzschwingung.

Für den nächstgrößeren Cluster, den Cäsiumtrimer, kämen drei Isomere in Frage: ein lineares Molekül, ein gewinkeltes Molekül und ein Ring, der wiederum verschiedene Möglichkeiten der Bindungslängen hätte. Eine graphische Darstellung dieser verschiedenen Geometrien zeigt die Abbildung 5. Die Geometrien mit sehr niedrigen Symmetrien sind energetisch ungünstiger und werden daher ausser Acht gelassen.

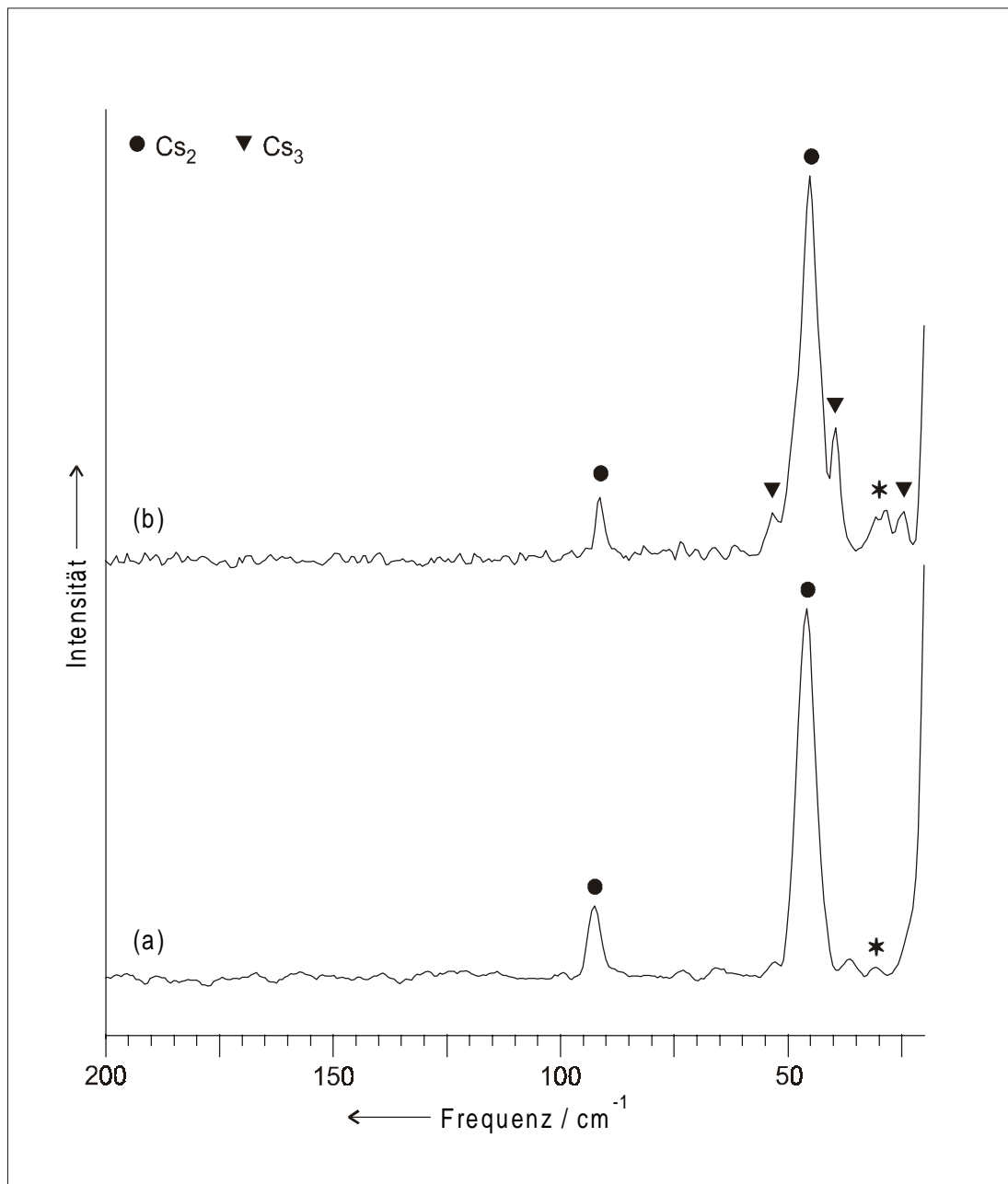


Abbildung 4: Ramanspektren von Cäsiumclustern in Argonmatrix. Frisch kondensierte Matrix (a) und bei 40 K 5 min getemperte Matrix (b). Die Gitterschwingung des festen Argons ist mit einem Stern (*) gekennzeichnet.

Eine schwingungsspektroskopische Betrachtung dieser verschiedenen Möglichkeiten zeigt, dass für einen linearen Cluster nur eine ramanaktive Schwingung zu erwarten wäre, wohingegen sowohl für eine gewinkelte als auch für eine ringförmige Anordnung drei Ramanlinien auftreten sollten.^[62] Die Tabelle 5 zeigt die Ramanaktivitäten der verschiedenen Isomere. Diese gewinkelten oder ringförmigen Geometrien sind also, entsprechend der Ramanspektren, für den Cäsiumtrimer zu erwarten. Welche der beiden Möglichkeiten tatsächlich vorliegt, lässt sich durch Ramanspektroskopie allein nicht bestimmen. Es sollte sich nach den Vorhersagen der Theorie jedoch nicht um ein gleichseitiges Dreieck handeln, da dieses gemäß dem Theorem von H. A. Jahn und E. Teller eine Symmetrierniedrigung zum gleichschenkligen Dreieck erfährt.^[63]

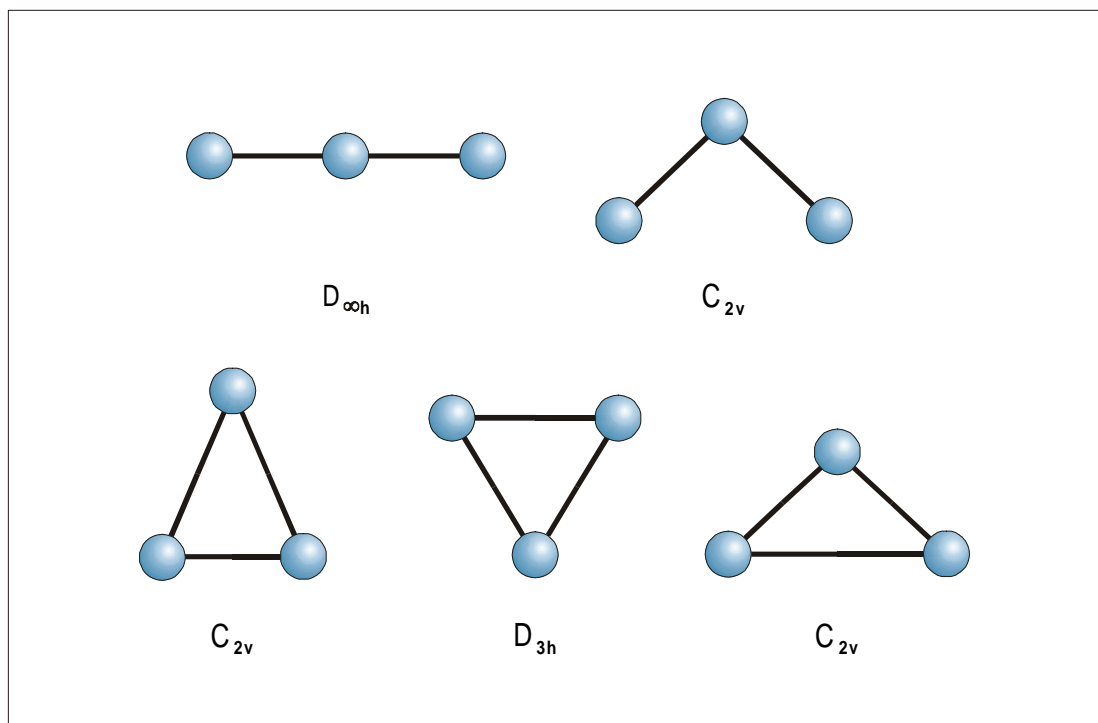


Abbildung 5: Verschiedene Isomere eines dreiatomigen Clusters.

Tabelle 5: Rassen und Aktivitäten der Schwingungen für die drei möglichen Punktgruppen eines Trimers.

Anordnung	Punktgruppe	Schwingung	Rasse	Aktivität	
linear	$D_{\infty h}$	ν	Σ	IR	$\Gamma = 2$ IR-aktiv, 1 Ra-aktiv
		ν_s	Σ_g	Ra	
		δ	Π_u	IR	
gewinkelt, gleichschenklig- dreieckig	C_{2v}	ν_{as}	B_2	IR, Ra	$\Gamma = 3$ IR-aktiv, 3 Ra-aktiv
		ν_s	A_1	IR, Ra	
		δ	A_1	IR, Ra	
gleichseitig- dreieckig	D_{3h}	ν_{as}	E'	IR, Ra	$\Gamma = 2$ IR-aktiv, 3 Ra-aktiv
		ν_s	A_1'	Ra	
		δ	E'	IR, Ra	

3.2.2. Dichtefunktionalrechnungen

Um die Zuordnung der Ramanlinien zu bestätigen und um eine zuverlässige Geometrie vorherzusagen, wurden Dichtefunktionalrechnungen für kleine Cäsiumcluster durchgeführt. Das Dichtefunktional nach Vosko, Wilk und Nusair (SVWN5)^[64] zusammen mit dem Basissatz LANL2DZ^[65] ist besonders geeignet für solche Berechnungen. Die Resultate dieser Rechnungen sind in Tabelle 4 aufgeführt.

Ein Vergleich der gemessenen mit den berechneten Frequenzen zeigt deutlich, dass es sich bei den beobachteten Clustern um Cäsiumdimere und –trimere handelt. Es werden bei der Kondensation der Matrix zunächst Cäsiumdimere zusammen mit einzelnen Atomen in der Matrix isoliert. Beim Tempern, wobei die Matrix auf etwa die Hälfte der Schmelztemperatur erwärmt wird, besitzen zuerst die eingeschlossenen Atome und anschließend die Dimere die Möglichkeit, durch das Wirtsmaterial zu diffundieren, und reagieren teilweise zu Trimeren ab.

3.2.3. Geometrie der Cäsiumcluster

Größere Cluster als Trimere konnten unter den Bedingungen dieser Experimente nicht erhalten werden. Verlängerte Zeiten beim Tempern und höhere Temperaturen bewirkten die Auftrennung der Matrices in Edelgas und Cäsiummetall. Die Bindungen der hier untersuchten Cäsiumcluster sind sehr schwach. Die Kraftkonstante der Dicäsium-Bindung beträgt 0.069 N/cm, was größenordnungsmässig einer Wasserstoffbrückenbindung entspricht. Der Bindungsabstand liegt beim Dicäsium bei 454.7 pm, beim Tri-cäsium beträgt er sogar 503.4 pm. Dieser Verlauf deckt sich mit der Beobachtung, dass in der Reihe vom Cluster bis hin zum Festkörper die Dimere immer die kürzesten Bindungslängen aufweisen.^[66]

Ein Vergleich der Schwingungsfrequenz (45.8 cm^{-1}) der matrixisolierten Dimere mit der aus Fluoreszenzmessungen bestimmten Schwingungsfrequenz der Dimere in der Gasphase von 42.022 cm^{-1} ^[61] sowie mit dem berechneten Wert (41.8 cm^{-1}) zeigt für die matrixisolierten Dimere eine Verschiebung zu höheren Wellenzahlen. Dies kann erklärt werden durch die zusätzlich notwendige Energie, die bei den relativ großen Cäsium-dimeren notwendig ist, um die Schwingung gegen den Widerstand des umgebenden Argongitters auszuführen.

Die Geometrie der Cäsiumtrimere erweist sich nach den Berechnungen als gleichseitiges Dreieck. Dies ist widersprüchlich zu den Erwartungen nach der Theorie, die eine Verzerrung dieser Dreiecke nach dem Jahn-Teller-Theorem vorhersagt.^[63,67-71] Dieses besagt, dass ein System mit einem entarteten elektronischen Zustand, wie es beim äquilateralen Cäsiumtrimer vorliegen würde, seine Energie durch Aufhebung der Entartung und Übergang zu einer niedrigeren Symmetrie absenken kann. Dabei wird für die Symmetrierniedrigung von D_{3h} nach C_{2v} die entartete Schwingung der Rasse E' in die Rassen A_1 und B_2 aufgespalten. Die Verzerrung des Cäsiumtrimers, die in Richtung einer nicht-totalsymmetrischen Normalkoordinate nur äusserst gering ausfällt, ist zu klein um in den Ramanspektren aufgelöst zu werden.^[72] Eine so geringe Auswirkung des Jahn-Teller-Effekts ist bei Molekülen mit schwachen Bindungen, wie es der Cäsiumtrimer darstellt, sogar noch verstärkt zu erwarten. Die Abbildung 6 zeigt die

Geometrie der Cluster, wie sie durch die Dichtefunktionalmethoden (SVWN5, LANL2DZ) bestimmt wurden.

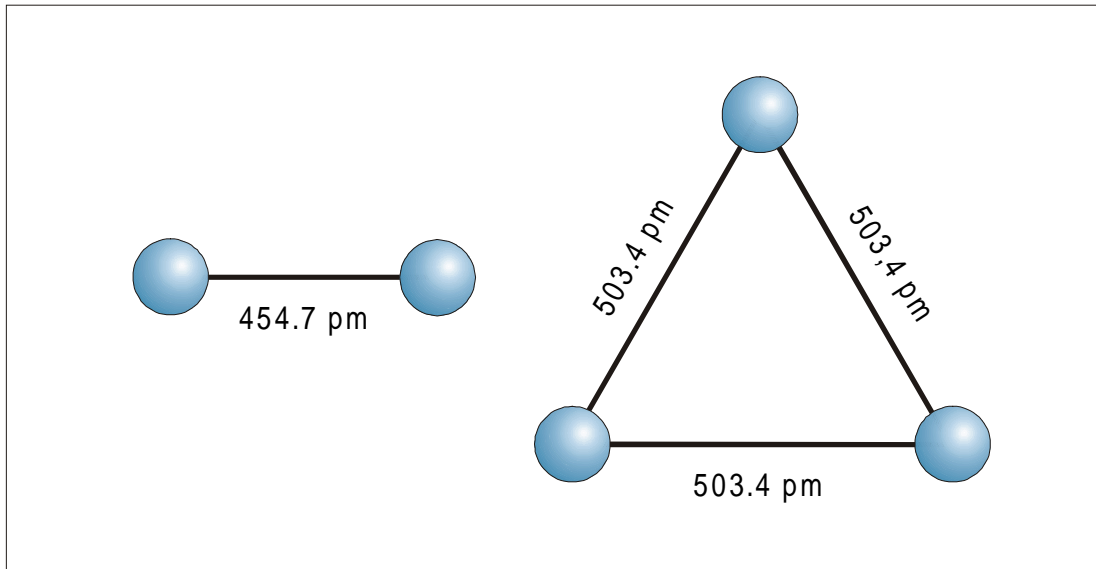


Abbildung 6: Berechnete Geometrien der Cäsiumdimere und -trimere.

3.2.4. Ramanspektrum eines angeregten Zustandes

Im sicherzustellen, dass die Bestimmung der Schwingungsfrequenzen und in Folge auch der Geometrien nicht durch bleibende Veränderungen der Cluster durch die Laserstrahlung in Frage gestellt wird, wurde eine Reihe von Ramanspektren bei verschiedenen Laserwellenlängen gemessen. Dabei wurde für alle Messungen ein und dieselbe Matrix aus Cäsiumdimeren in Argon verwendet. Eine der erhaltenen Spektrenserien ist in Abbildung 7 zu sehen; die Ramanfrequenzen sind in Tabelle 6 aufgeführt.

Während bei einer Anregung mit 514.5 nm und mit 501.7 nm nur die bereits bekannten Ramanlinie bei 45.1 cm^{-1} sowie der zugehörige erste Oberton bei 90.0 cm^{-1} zu finden sind, ist eine deutliche Änderung bei einer Bestrahlung mit einer Laserwellenlänge von 496.5 nm zu erkennen; im zugehörigen Ramanspektrum treten drei weitere Linien bei 28.4 cm^{-1} , 57.4 cm^{-1} sowie eine sehr schwache Linie bei 129.5 cm^{-1} auf. Die

Linie bei 129.5 cm^{-1} ist der zweite Oberton der Valenzschwingung. Bei einer Bestrahlung mit einer Laserwellenlänge von 488.0 nm ist zusätzlich zur Grundschwingung bei 45.1 cm^{-1} und deren erstem Oberton nur noch eine schwache Linie bei 28.4 cm^{-1} zu erkennen, während bei einer Laserwellenlänge von 476.5 nm nur noch die Grundschwingung bei 45.1 cm^{-1} zu sehen ist. Eine weitere Messung bei 514.5 nm ergibt, dass wiederum nur die Grundschwingung bei 45.1 cm^{-1} sowie ihr erster Oberton zu messen waren.

Die nur bei einer Laserwellenlänge von 496.5 nm deutlich hervortretenden Ramanlinien konnten nach Vergleich mit den Berechnungen keinem neuen Cluster zugeordnet werden. In der Reihe der Studien über Cäsiumdimere befinden sich jedoch zahlreiche, die sich mit angeregten Zuständen des Cäsiumdimers befassen.^[44-50,52-59,73-76] Dies gab den Anstoß dazu, eine Erklärung für die beobachteten Linien in angeregten Zuständen zu suchen.

Tabelle 6: Ramanlinien [cm^{-1}] von Dicäsium beim optischen Pumpen mit verschiedenen Wellenlängen [nm] eines Ar^+ -Lasers.

Anregungs- wellenlänge	Ramanfrequenzen		Zuordnung
	$^1\Sigma_g^+$	$^1\Pi_u$	
514.5	45.1		v
	90.0		2v
501.7	45.1		v
	90.0		2v
496.5	45.1	28.4	v
	90.0	57.4	2v
	129.5		3v
488.0	45.1	28.4	v
	90.0		2v
476.5	45.1		v

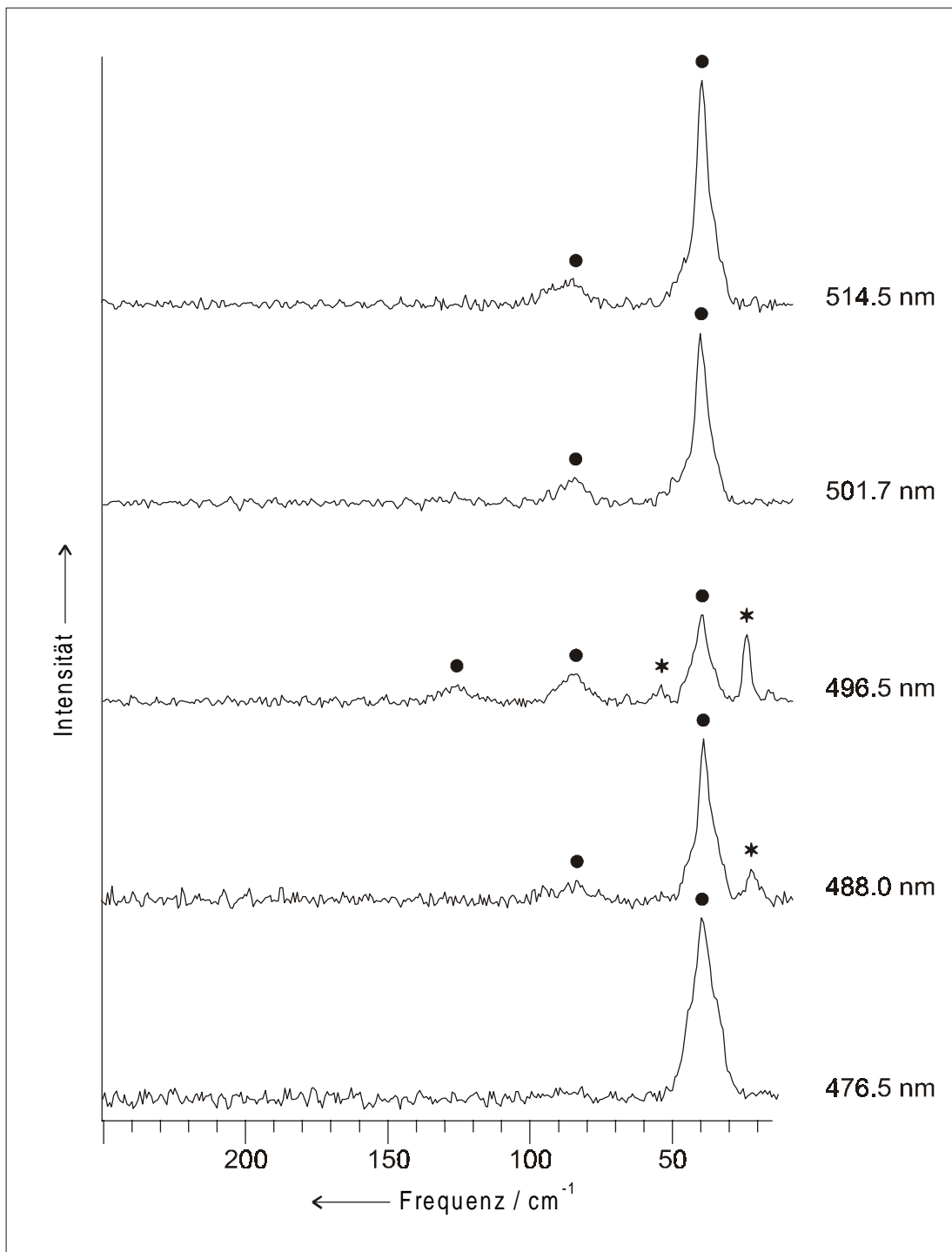


Abbildung 7: Ramanspektren von in Argonmatrix isolierten Cäsiumdimeren bei verschiedenen Anregungswellenlängen. Der angeregte Zustand ¹Π_u ist mit einem Stern (*) gekennzeichnet.

Ein Vergleich mit den in der Literatur bekannten, aus Fluoreszenzmessungen ermittelten Daten von Cs_2 in der Gasphase ergab,^[61] dass es sich um den angeregten Zustand $^1\Pi_u$ handelt, der durch optisches Pumpen des Grundzustandes $^1\Sigma_g$ erreicht wurde.^[45,46,48,57] Von diesem angeregten Zustand wurden die Grundschwingung sowie deren erster Oberton beobachtet. Es handelt sich bei diesen Messungen um die ersten Raman-Matrix-Spektren eines angeregten Cäsiumdimers. Die Schwingungsfrequenz der in der Argonmatrix isolierten Dimere erweist sich dabei als etwas kleiner als in der Gasphase beobachtet (30.398 cm^{-1}).

3.3. Rubidiumcluster

Während kleine Cäsiumcluster einiges Interesse in der Forschung erfuhren, wurden Rubidiumcluster kaum untersucht. Bei den vergleichsweise wenigen Studien wurden, neben zwei Arbeiten über das rotationsmagnetische Moment und das gyromagnetische Verhältnis,^[41,42] Absorptionsspektroskopie und Laserinduzierte Fluoreszenz angewandt, wobei das Hauptinteresse auf der Bestimmung der Potentialkurven, Molekülkonstanten und elektronischen Zustände der Rubidiumdimere lag.^[53,77-81] Die bisherige Arbeit über Rubidiumtrimere beschränkte sich auf theoretische Betrachtungen.^[60]

3.3.1. Ramanspektren

Rubidiumcluster in Edelgasmatrices, durch Verdampfung analog zu den Cäsiumclustern erzeugt, zeigen eine intensive azurblaue Farbe, die sich durch Temperaturzyklen bei 40 K über 10 min nicht ändert. Verlängerte Zeiten und höhere Temperaturen beim Tempern führen zu einer Trennung der Matrix in Edelgas und Metall. Messungen frisch kondensierter Matrices und bei 40 K bis zu 10 min getemperter Matrices zeigen die gleichen Ramanlinien; durch Tempern werden diese Matrices in ihrer Zusammensetzung nicht messbar verändert. Die Abbildung 8 zeigt das Ramanspektrum einer getemperten Rubidium-Argon-Matrix, die Tabelle 7 führt die gemessenen Ramanlinien auf.

Im Spektrum sind, neben einer sehr starken Linie bei 59.1 cm^{-1} sowie der Gitterschwingung des festen Argons bei 29.8 cm^{-1} , eine schwache Linie bei 38.3 cm^{-1} und eine mittelstarke Linie bei 53.9 cm^{-1} zu sehen. Zu höheren Wellenzahlen hin liegen eine schwache Linie bei 116.8 cm^{-1} und eine sehr schwache bei 177.5 cm^{-1} . Die nahezu äquidistante Abfolge der Linien bei 59.1 cm^{-1} , 116.8 cm^{-1} und 177.5 cm^{-1} lässt den Schluss zu, dass es sich hierbei um einen Grundton sowie den ersten und zweiten Oberton einer Schwingung handelt. Die restlichen Linien stammen, analog zum Cäsium, von einem Trimer. Es gelten die gleichen schwingungsspektroskopischen Überlegungen wie beim Cäsium.

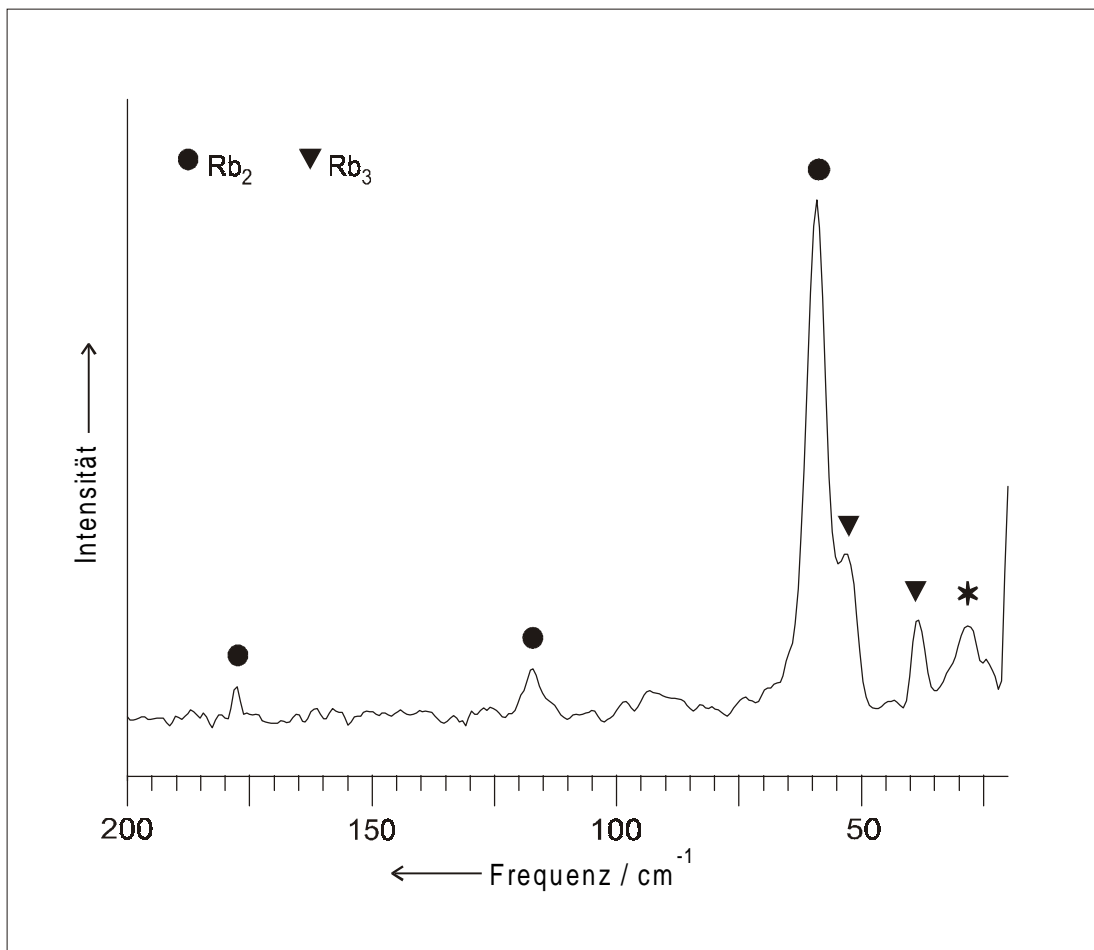


Abbildung 8: Ramanspektrum von Rubidiumclustern in Argonmatrix nach 8 min Tempern bei 40 K. Die Gitterschwingung des festen Argons ist mit einem Stern (*) gekennzeichnet.

Tabelle 7: Gemessene und berechnete (SVWN5, LANL2DZ) Schwingungsfrequenzen [cm^{-1}] von Rubidiumclustern.

gemessen		berechnet	Zuordnung	
59.1	(vs)	59.1	v	Rb ₂
116.8	(w)		2v	
177.5	(vw)		3v	
38.3	(w)	35.2	δ	Rb ₃
53.9	(m)	54.0	v	

3.3.2. Dichtefunktionalrechnungen

Die Dichtefunktionalrechnungen zu den Rubidiumclustern wurden mit Hilfe des Dichtefunktionals nach Vosko, Wilk und Nusair (SVWN5)^[64] und dem Basissatz LANL2DZ^[65] gemacht. Die Resultate dieser Rechnung sind, zusammen mit den gemessenen Ramanlinien und den Zuordnungen, in Tabelle 7 aufgeführt. Die Zuordnung der Linien zu Dimeren und Trimeren von Rubidium wird durch die Resultate der Berechnungen gestützt. Es fällt auf, dass die Trimere direkt nach der Kondensation der Matrix bereits vorhanden waren. Es ist somit eine Tendenz zu erkennen, dass bei Rubidium grössere Cluster als bei Cäsium gebildet werden.

3.3.3. Geometrie der Rubidiumcluster

Eine Betrachtung der Kraftkonstanten des Rubidiumdimers (0.083 N/cm) zeigt, dass diese Bindung immer noch im Bereich von Wasserstoffbrückenbindungen liegt, jedoch bereits stärker ist als die Bindung des Cäsiumdimers (0.069 N/cm). Für die Rubidiumtrimere wurde, wie beim Cäsium, aus den Ramanspektren die Geometrie eines gleichseitigen Dreiecks abgeleitet. Rubidiumtrimere mit ihren schwachen Bindungen zeigen eine so geringe Verzerrung des Trimers entsprechend dem Jahn-Teller-Theorem,^[63] dass diese nicht in den Rechnungen erfasst wird. Die Abbildung 9 zeigt die durch die Dichtefunktionalrechnungen (SVWN5, LANL2DZ) vorhergesagte Geometrie der Rubidiumcluster.

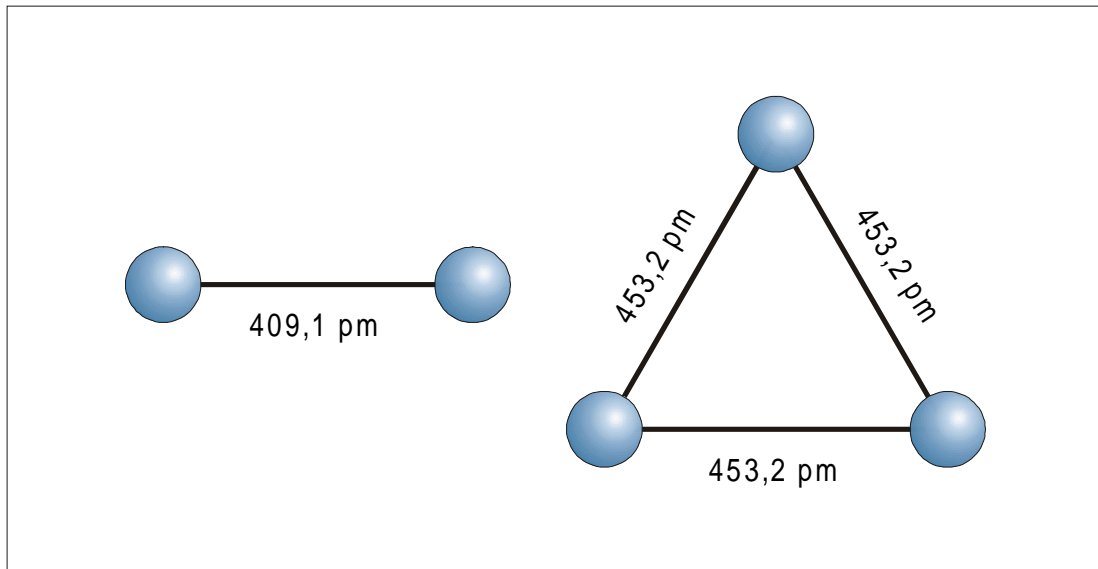


Abbildung 9: Berechnete Geometrien der Rubidiumdimere und -trimere.

3.4. Kaliumcluster

Ähnlich wie Cäsium ist auch Kalium schon Gegenstand zahlreicher Untersuchungen gewesen. Schon früh wurde die Bildung von Clustern in Experimenten zur Lichtstreuung in Kaliumdämpfen beobachtet.^[82] Die Untersuchungsmethoden umfassten, neben der Bestimmung rotationsmagnetischer Momente und gyromagnetischer Verhältnisse,^[41,42] Laserinduzierte Fluoreszenzspektroskopie,^[83] Ionisations- und Massenspektroskopie.^[84-91] Auch wurden Experimente zur Elektronenstreuung an Kaliumclustern durchgeführt.^[92] Die Untersuchung der Geometrien der kleinen Kaliumcluster war das Thema weniger Studien, die die Elektronenspin-Resonanzspektroskopie^[93,94] und die Ramanspektroskopie^[95] als Methoden nutzen. Der Schwerpunkt der Untersuchungen lag damit auf der Bestimmung von elektronischen Übergängen und Zuständen. Anders als beim Cäsium und Rubidium beschäftigen sich einige dieser Untersuchungen mit matrixisolierten Clustern.^[93-96] Theoretische Untersuchungen beschäftigen sich ausser mit Natriumclustern besonders häufig mit Kaliumclustern.^[60,71,83,93,97-102] Dies ist möglicherweise auf das Vorliegen einer grossen Menge an Referenzdaten zurückzuführen. Während sich die meisten Studien mit der elektronischen Struktur des Kaliums befassen, ist die Anzahl der Arbeiten mit schwingungsspektroskopischer Thematik sehr gering.^[95,96]

3.4.1. Ramanspektren

Kaliumdotierte Matrices wurden auf zwei unterschiedliche Arten hergestellt. Zum einen wurde das Metall mittels eines Kryptonplasmas gesputtert, zum anderen, ähnlich wie bei Cäsium und Rubidium, in der in Abschnitt 5.1.5 vorgestellten Zelle verdampft. Im ersten Fall resultiert eine leuchtend königsblaue Matrix, im zweiten Fall zunächst eine blassrote Matrix, die sich bei längerem Kondensieren sowie bei leichter Erwärmung in eine königsblaue Matrix umwandelt. Ramanspektren der blassroten Matrices zeigten keine messbaren Mengen an molekularen Spezies.

Beim Tempern verändert sich die Farbe der Matrices von blau nach hell-türkisblau. Es konnten deutliche Änderungen der Spektren durch das Tempern festgestellt werden. Die Ramanspektren von Kaliumclustern sind in Abbildung 10 zu sehen, die zugehörigen Frequenzen sind in Tabelle 8 aufgeführt.

Die Verwendung der Mikrowellen-Sputtering-Technik sowie längere Deposition durch Knudsen-Verdampfung erzeugter Kaliumdämpfe resultiert in Matrices, deren Spektren eine Linie bei 91.0 cm^{-1} sowie eine schwache Linie bei 181.5 cm^{-1} zeigen. Es handelt sich bei diesen Ramanlinien um den Grundton und den ersten Oberton der Valenzschwingung des Kaliumdimers. Nach 3 min Tempern bei 40 K werden drei weitere Linien bei 61.0 cm^{-1} , 81.5 cm^{-1} und 120.0 cm^{-1} sichtbar. Diese wurden einem Kaliumtrimer der Symmetrie C_{2v} zugeordnet, wobei die Ramanlinie bei 120.0 cm^{-1} der erste Oberton der Schwingung bei 61.0 cm^{-1} ist. Ein etwas längeres Tempern (5 min bei 40 K) resultierte in einer deutlichen Veränderung des Spektrums, das nun aus fünf Linien bei 30.0 cm^{-1} , 61.5 cm^{-1} , 93.0 cm^{-1} , 185.0 cm^{-1} und 276.0 cm^{-1} besteht. Diese Ramanlinien wurden als drei Grundschwingungen sowie zwei Obertöne eines Kaliumtetramers der Symmetrie D_{2h} interpretiert. Um diese Zuordnung abzusichern, wurden Dichtefunktionalrechnungen sowie gruppentheoretische Betrachtungen durchgeführt. Die Ergebnisse der Dichtefunktionalrechnungen sind in Tabelle 8 aufgeführt.

Tabelle 8: Gemessene und berechnete (SVWN5, LANL2DZ) Schwingungsfrequenzen [cm^{-1}] von Kaliumclustern.

gemessen		berechnet	Zuordnung		
91.0	(vs)	90.0	ν	Σ_g	K_2
181.5	(w)		2ν	Σ_g	
61.0	(vs)	57.2	δ	A_1	K_3
61.0	(vs)		δ	B_2	
81.5	(m)		ν	A_1	
120.0	(w)		2δ	A_1	
30.0	(m)	31.2	δ	A_g	K_4
61.5	(w)		δ	B_{1g}	
93.0	(s)		ν	A_g	
185.0	(w)		2ν	A_g	
276.0	(vw)		3ν	A_g	

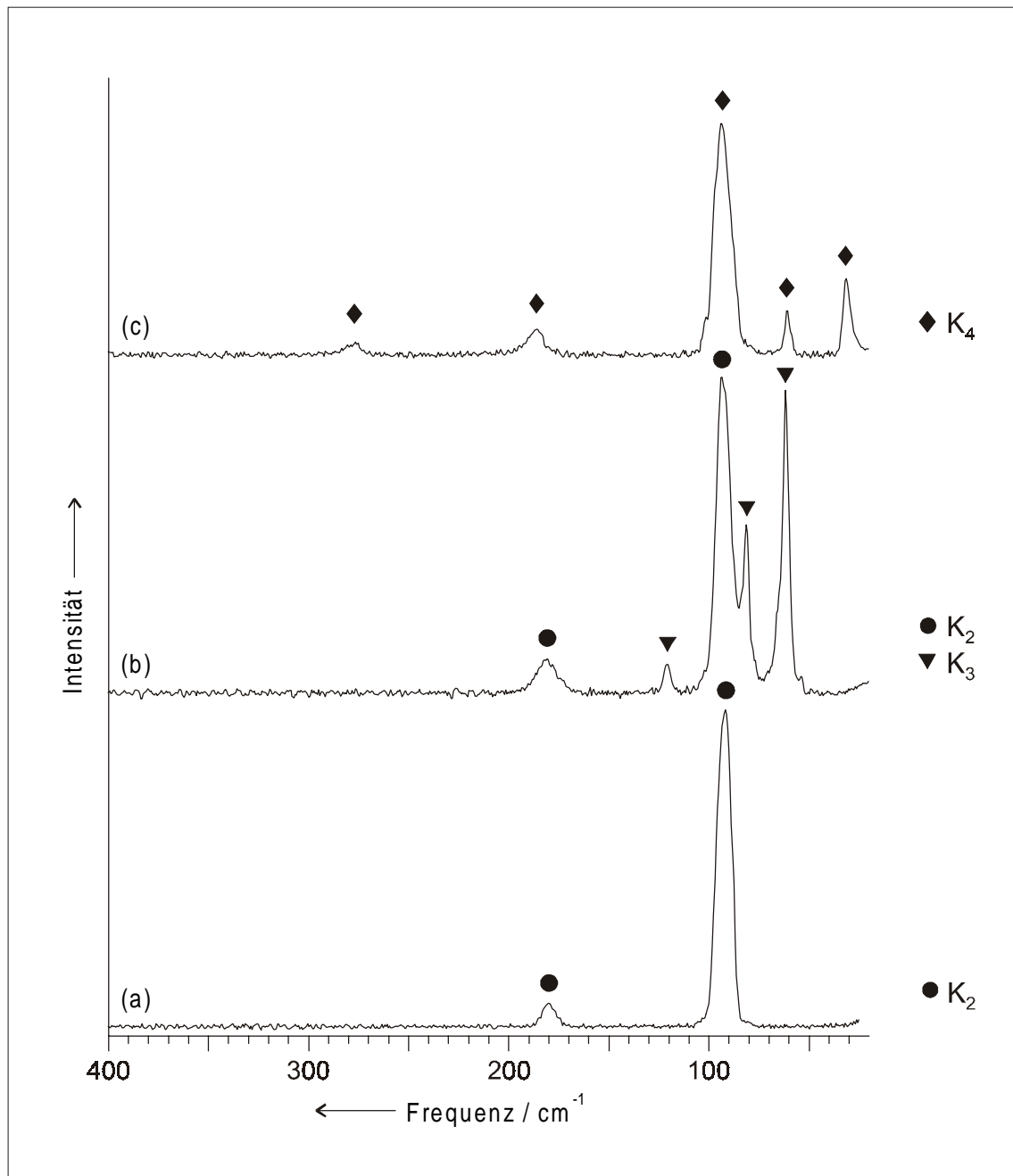


Abbildung 10: Ramanspektren von Kaliumclustern in Krypton unmittelbar nach der Deposition (a), nach 3 min Tempern bei 40 K (b) und nach 5 min Tempern bei 40 K (c).

3.4.2. Dichtefunktionalrechnungen

Die Dichtefunktionalrechnungen für die Kaliumcluster wurden mit dem Dichtefunktional nach Vosko, Wilk und Nusair (SVWN5)^[64] und dem Basissatz LANL2DZ^[65] durchgeführt. Die berechneten Schwingungsfrequenzen sind, zusammen mit den gemessenen Ramanlinien und deren Zuordnungen, in Tabelle 8 aufgeführt. Die zuvor getroffene Zuordnung der Ramanlinien zu Dimeren, Trimeren und Tetrameren des Kaliums wird durch die Ergebnisse der Berechnungen gestützt. Die Differenz zwischen den berechneten und gemessenen Schwingungsfrequenzen liegt im Bereich von 1 – 2 %. Im Fall des Trikaliums liegen die beiden Deformationsschwingungen zu dicht beieinander, um noch getrennt beobachtbar zu sein; hier ist die Abweichung etwas größer, wobei die genaue Lage der beiden Schwingungen schwer bestimmbar ist.

Die Kraftkonstante des Dikaliums beträgt 0.093 N/cm. Dieser Wert liegt im gleichen Bereich wie die Kraftkonstanten von Dirubidium (0.083 N/cm) und Dicäsium (0.069 N/cm). Es handelt sich also auch beim Dikalium um ein sehr schwach gebundenes Molekül. Der Bindungsabstand der Dimere weist eine merkliche Verkürzung in der Reihe Cs₂ (454.7 pm) – Rb₂ (409.1 pm) – K₂ (386.9 pm) auf. Die Gruppe der schweren Alkalimetalle stellt sich jedoch insgesamt als untereinander sehr ähnlich dar.

3.4.3. Geometrie der Kaliumcluster

Für die Geometrie der Kaliumtrimere gelten prinzipiell die gleichen Überlegungen wie für Cäsiumtrimere und Rubidiumtrimere. Es zeigt sich jedoch für Trikalium, dass der erwartete Jahn-Teller-Effekt^[63] beobachtet werden kann. Die Symmetrie des Kaliumtrimers ist C_{2v}, wie nach dem Jahn-Teller-Theorem zu erwarten ist. Es handelt sich dabei, wie bereits ESR-Untersuchungen an Trikalium gezeigt haben, um ein statisches Jahn-Teller-System.^[103] In Abbildung 11 ist die Geometrie des zu einem spitzwinklig-gleichschenkligen Dreieck verzerrten Kaliumtrimers dargestellt. Die Abweichung von der gleichseitig-dreieckigen Geometrie ist nur gering.

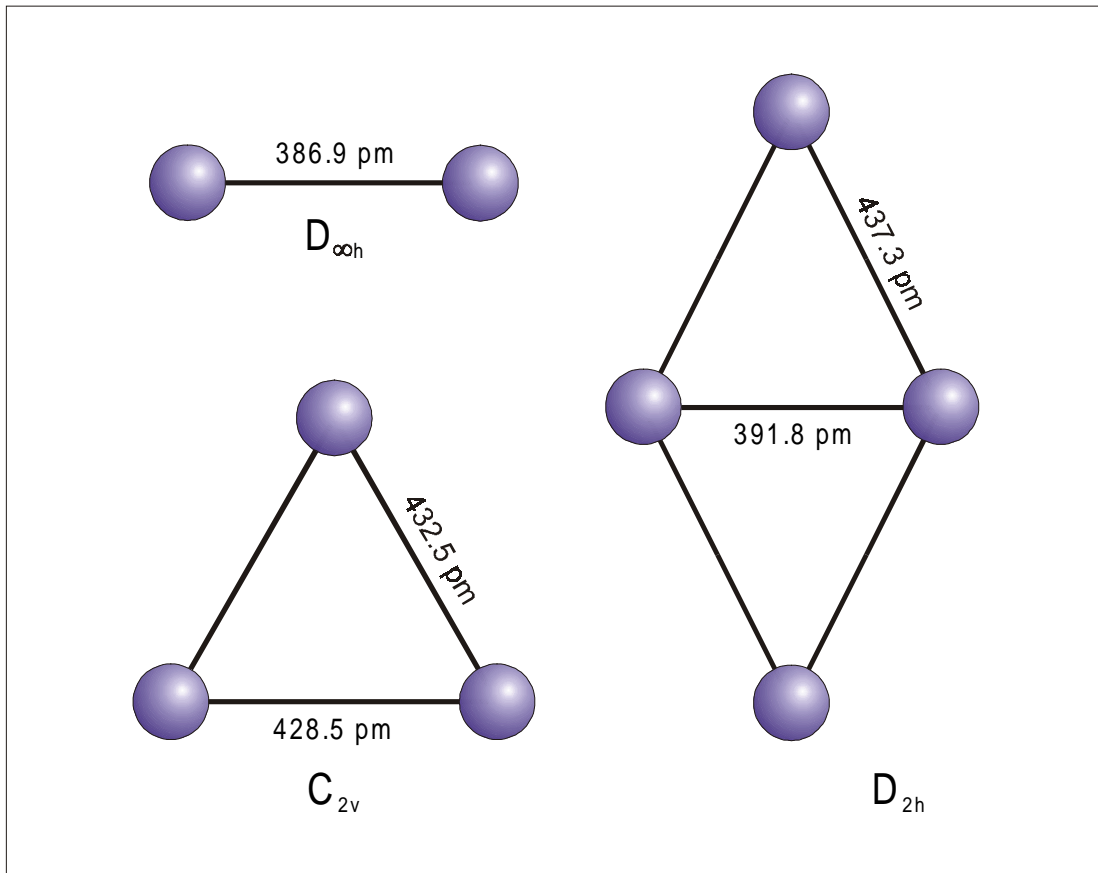


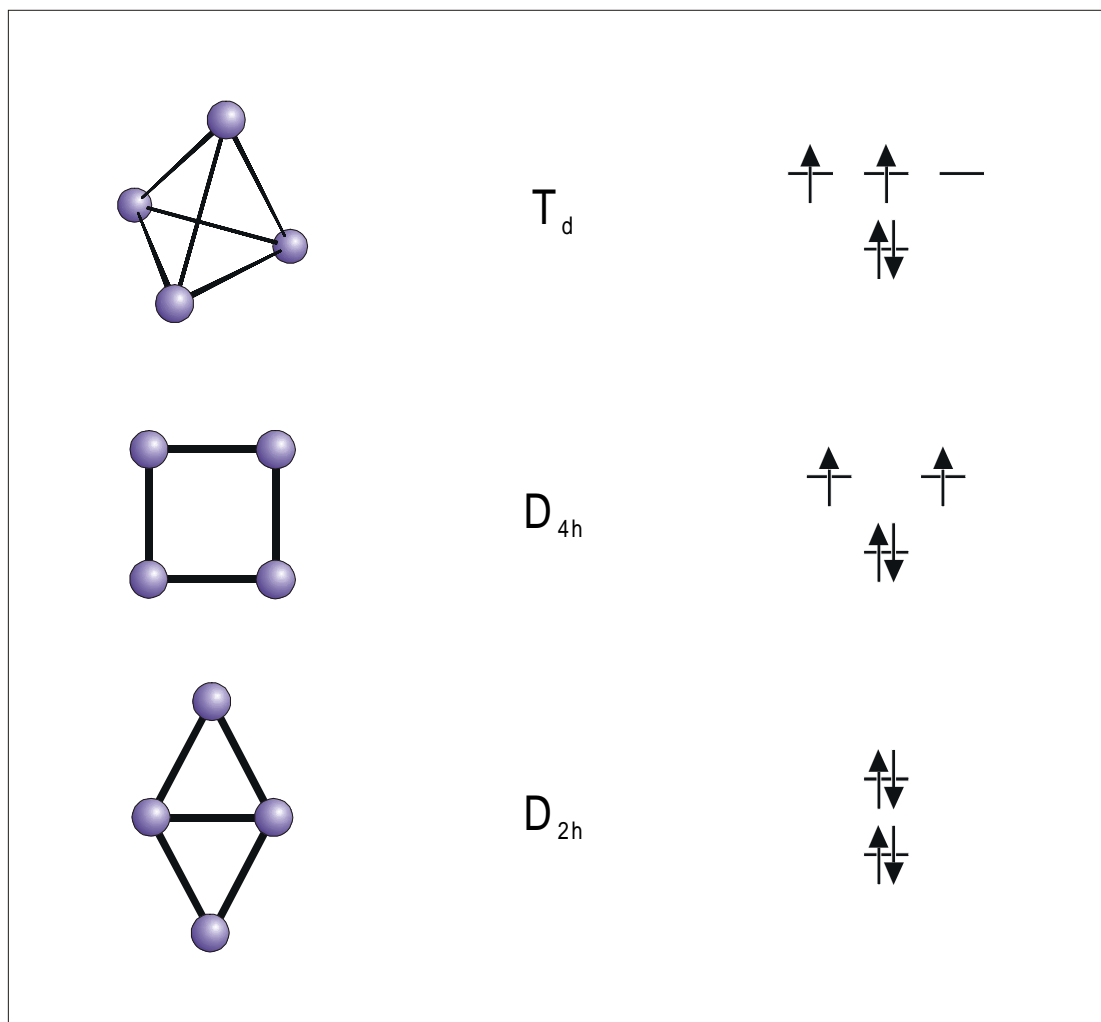
Abbildung 11: Aus Dichtefunktionalrechnungen (SVWN5, LANL2DZ) bestimmte Geometrien der Kaliumdimere, -trimere und -tetramere.

Die für Tetrakalium gefundene Rautegeometrie erscheint zunächst unerwartet, da die höchstsymmetrische Anordnung für vier Atome der Tetraeder ist. Um dieses unerwartete Ergebnis zu erklären ist es notwendig, die Molekül-Orbitale der in Frage kommenden hochsymmetrischen Tetramere zu betrachten. Diese Vorgehensweise ist zulässig, da eine ausreichende Delokalisierung der Elektronen in den kleinen Alkalimetallclustern angenommen werden kann. Wie im Schema 2 dargestellt, ist ein Tetraeder im Falle der Alkalimetalle keine energetisch günstige Anordnung. Ebenso scheidet eine quadratisch-planare Anordnung aus. Die günstigste hochsymmetrische Anordnung ist damit die Raute, bei der alle Elektronenspins gepaart sind.

Kalium ist das schwerste Element aus der Reihe der Alkalimetalle, bei dem unter den gegebenen Versuchsbedingungen ein Tetramer beobachtet wurde, jedoch konnten

keine größeren Cluster in Matrices erzeugt werden. Verlängertes Tempern, in der Absicht, weitere Reaktionen von Clustern und einzelnen Atomen untereinander zu ermöglichen, resultierten in einer Segregation der Matrix. Da sich ein Trend zu größeren Clustern für die kleineren und damit in der Matrix besser beweglichen leichten Alkali-metalle abzeichnet, waren die weiteren Untersuchungen an Natrium und Lithium von besonderem Interesse.

Schema 2: Verschiedene mögliche Tetrakaliumcluster und deren höchste besetzte Energieniveaus im Grundzustand.



3.5. Natriumcluster

Natriumcluster waren eine insbesondere in den ersten Jahren der Untersuchungen an Clustern besonders häufig betrachtete Spezies. Neben der Bestimmung gyromagnetischer Verhältnisse und kernmagnetischer Momente an den Natriumdimeren^[41,42] wurden viele Ionisationsexperimente zur Bestimmung der Ionisationspotentiale an kleinen Natriumclustern durchgeführt.^[10,84,104-111] Laserinduzierte Fluoreszenz^[112,113] und optische Absorptionsspektroskopie in verschiedenen Wellenlängenbereichen^[114-119] führten zu weiteren Erkenntnissen über kleine Natriumcluster, die die elektronischen Übergänge und Geometrien betrafen. Für Natriumcluster mit ungepaarten Elektronen wurde auch Elektronenspin-Resonanzspektroskopie eingesetzt.^[94,120,121] Es wurden hier jedoch fast nur Natriumtrimere untersucht. Die Ramanspektroskopie,^[95] welche insbesondere geeignet ist, die Geometrien zuverlässig zu bestimmen, gehört zu den seltener verwendeten Methoden. Die Isolation von Natriumclustern in Matrices wurde bereits häufiger versucht, jedoch waren die meisten Studien auf Dimere beschränkt oder es wurden nur die ungeradzahlig Cluster mittels ESR-Spektroskopie untersucht.^[94,96,114-117,120,122,123] Natriumcluster sind über die experimentellen Untersuchungen hinaus seit langer Zeit ein bevorzugtes Thema theoretischer Betrachtungen, wobei im Laufe der Jahre verschiedene Methoden zur Berechnung der Eigenschaften dieser Cluster herangezogen wurden.^[60,67,68,70,71,98,101,102,124-146]

Diese große Menge an Arbeiten, auch aus neuester Zeit, zeigt das ungebrochene Interesse an Natriumclustern, jedoch bestehen auch hier noch, wie bei den Clustern der anderen Alkalimetalle, Defizite im experimentellen Bereich. Ein Hindernis bei der Untersuchung kleiner Cluster und ihrer spezifischen Eigenschaften kann bereits in der Darstellung der Cluster liegen. Die zur Erzeugung der Cluster verwendete Technik beeinflusst die Zusammensetzung der Clusterpopulation erheblich.^[147] Während die Verdampfung aus einer Knudsenzelle eine Dampfphase im Gleichgewicht erzeugt,^[148] die vor allem sehr kleine Cluster bis hin zum Tetramer enthält,^[149] können die größeren Cluster effizienter durch Überschall-Expansion der Metaldämpfe gebildet werden. Die Clusterpopulation befindet sich dabei nicht im thermodynamischen Gleichgewicht, sondern hängt entscheidend von solchen Parametern wie der Form und Größe der

Überschalldüse, dem Stagnationsdruck und dem eventuell verwendeten Edelgas ab. Aus der Häufigkeit bestimmter Cluster auf ihre Stabilität zu schliessen ist daher gewagt. Dennoch existieren Hinweise darauf dass die beobachteten Populationen Momentaufnahmen eines Prozesses darstellen, der bevorzugt Cluster höherer Stabilität zurücklässt.^[147] Durch die Nutzung der Möglichkeiten, die sich durch die Knudsen-effusion im Zusammenhang mit der Matrixisolation und der Auswirkung von Temperaturzyklen auf die Matrices ergeben, können jedoch Cluster auch ohne diese Einschränkungen untersucht werden.

3.5.1. *Magische Cluster*

Das seit vielen Jahren anhaltende Interesse an Clustern verschiedenster Größen kann zumindest teilweise auf ihre ungewöhnlichen größenabhängigen Eigenschaften zurückgeführt werden. Die Beobachtung solcher Variationen in den Clustereigenschaften regte die Formulierung von Modellen an, die in der Lage sind, diese Eigenart zu beschreiben. Ein erstes *Jellium-Modell* für Cluster wurde von Cini schon im Jahre 1975 vorgestellt.^[150] Erst viele Jahre später wurde, gleichzeitig von Ekardt und Beck im Jahre 1984,^[151-154] ein parameterfreies *sphärisches Jellium-Modell* beschrieben.

Das *Jellium-Modell* beschreibt einen Cluster als Kugel von gleichmäßiger positiver Ladung, die eine entsprechende Anzahl Elektronen zum Ladungsausgleich enthält. Die damit getroffene Vereinfachung ist enorm, jedoch zeigt sich, dass die Summe der effektiven Kernpotentiale in einem Cluster eine relativ glatte Funktion ergibt,^[155] wie die Abbildung 12 zeigt. Die Annahme ausreichend delokalisierten Elektronen beschränkt das *Jellium-Modell* jedoch auf die erste und zweite Hauptgruppe des Periodensystems sowie in gewissem Ausmaß auf die erste Nebengruppe. Die Verwendung des *Jellium-Modells* zur Beschreibung von Clustern ist trotz dieser Einschränkungen berechtigt, da mit seiner Hilfe viele experimentelle Beobachtungen mindestens qualitativ, teilweise auch quantitativ, erklärt werden können. Insbesondere lieferte es auch eine Deutung für die in Clusterstrahlen beobachteten Cluster mit sogenannten *Magischen Zahlen*.^[156]

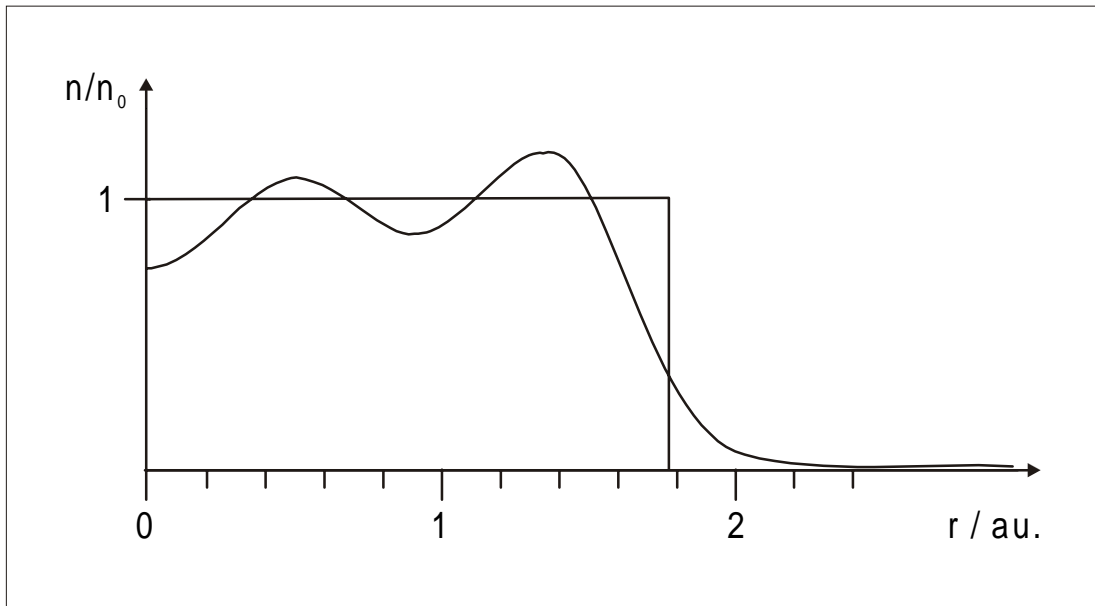


Abbildung 12: Positive Ladungsdichte eines Clusters unter Verwendung des *Jellium-Modells*, bzw. durch Summation der effektiven Kernpotentiale.

Der Begriff *Magische Zahl* existiert schon länger als das *sphärische Jellium-Modell*. Er entwickelte sich aus der Vorstellung, Clustergeometrien durch Zerteilen von Kristallgittern in kleine Stücke zu erhalten. Durch diese Vorgehensweise treten bei bestimmten Anzahlen von Atomen annähernd sphärische Polyeder mit glatten, dicht besetzten Flächen auf.^[156-158] Für diese Cluster, die bei Atomanzahlen von 13, 19, 43, 55.... auftreten, wurde eine höhere Stabilität angenommen. Sie wurden daher, in Analogie zu dem entsprechenden Phänomen der erhöhten Stabilität bestimmter Atomkerne, *Magische Cluster* genannt. Die erste Beobachtung solcher *Magischer Cluster* gelang Knight im Jahre 1984.^[11,12] Das von der Vorstellung zerteilter Kristalle abweichende Auftreten der *Magischen Zahlen* 2, 8, 20, 40.... bei Natrium- und Kaliumclustern konnte im Rahmen des *Jellium-Modells* durch geschlossene Schalen erklärt werden. Das Auftreten dieser *Magischen Zahlen* war bereits ein Hinweis darauf, dass die Geometrie kleiner Cluster nicht durch die Geometrie des Kristallverbandes erklärt werden kann.

3.5.2. Ramanspektren

Die durch Knudsen-Verdampfung von Natrium und Kondensation des Dampfes zusammen mit Argon erzeugten Matrices sind bei hoher Verdünnung des Natriumdampfes purpurrot. Abbildung 13 (a) zeigt ein Ramanspektrum einer solchen Probe. Es kann nur eine einzige Linie bei 160.0 cm^{-1} beobachtet werden, die dem Natriumdimer zugeordnet wird. Durch Tempern der purpurroten Matrix für 5 min bei 40 K verändert sich die Farbe nach dunkelblau; das zugehörige Ramanspektrum ist in Abbildung 13 (b) zu sehen. In diesem Spektrum sind drei neue Linien bei 54.2 cm^{-1} , 105.4 cm^{-1} und 164.0 cm^{-1} zu erkennen. Der Vergleich mit dem entsprechenden Kaliumspektrum und die Betrachtung der relativen Linienintensitäten zeigen, dass es sich hier um den Natriumtetramer handelt. Ein verlängertes Tempern der dunkelblauen Matrix, für etwa 8 min, erzeugt eine olivgrüne Matrix, die auch durch schnellere Kondensation des Natrium/Argon-Gemisches oder durch einen höheren Anteil an Natriumdampf erzielt werden kann. Die Abbildung 13 (c) zeigt das entsprechende Ramanspektrum. Dieses Spektrum besteht aus zahlreichen Linien und zeigt eine komplexe Struktur. Der Vergleich mit den Ergebnissen der weiter unten angeführten DFT-Rechnungen ergibt, dass es sich hier um den Natriumoktamer handelt. Ein weiteres Tempern der olivgrünen Matrices ergab keine weitere Änderung, sondern resultierte letztendlich in der Segregation der Probe bei höheren Temperaturen. Das konstante Vorhandensein des Spektrums (c) bis zum Schmelzen der gesamten Matrix zeigt bereits das Vorliegen eines Clusters ungewöhnlich hoher Stabilität. Die Schwingungsfrequenzen aller Ramanspektren von Natriumclustern sind in Tabelle 9 aufgeführt.

Die einzelne Ramanlinie der purpurroten Matrix, die dem Natriumdimer zugeordnet wurde, befindet sich in sehr guter Übereinstimmung mit dem Gasphasenwert von 159.1 cm^{-1} [159] und dem durch Dichtefunktionalrechnungen vorhergesagten Frequenzwert von 159.7 cm^{-1} . [64,160] Der durch den Temperaturzyklus angeregte Clusterungsprozess bewirkt einen Rückgang der Intensität der Ramanlinie des Dimers und das Auftreten von Linien des Natriumtetramers. Ein Hinweis auf messbare Mengen an Natriumtrimeren konnte selbst bei sehr vorsichtiger Durchführung kurzer Temperaturzyklen nicht gefunden werden. Im Fall von Kalium war der Trimer eine relativ instabile intermediäre Spezies, die mit einzelnen Atomen in der Matrix zu Tetrameren reagierte. Die

Existenz von Trinatrium in Matrices ist durch Elektronenspin-Resonanzspektroskopie bewiesen worden,^[120] jedoch ist eine Abschätzung der Menge der Trimere relativ zum Rest der Clusterpopulation aufgrund von ESR-Messungen nicht möglich, da diese Methode nur Cluster mit ungepaarten Elektronen erfasst. Es ist daher möglich, dass Trinatrium nur einen geringen Anteil an der Clusterpopulation hat, was auf eine geringe Stabilität im Vergleich zu Di- und Tetranatrium hindeutet.

Tabelle 9: Gemessene und berechnete (SVWN5, 6-31G*) Schwingungsfrequenzen [cm^{-1}] von Natriumclustern.

gemessen	berechnet	Zuordnung		
160.0	159.7	ν	Σ_g	Na_2
54.2	49.2	ν_2	A_g	Na_4
105.4	103.4	ν_3	B_{1g}	
164.0	163.1	ν_1	A_g	
--	17.9	ν_4	E	Na_8
34.0		$2 \nu_4$	E	
66.0	66.8	ν_8	F_2	
81.3	84.5	ν_7	F_2	
86.2	89.2	ν_2	A_1	
121.4	120.0	ν_3	E	
134.7	133.6	ν_1	A_1	
--	143.8	ν_6	F_2	
152.9		$\nu_2 + \nu_8$	F_2	
159.0		$2 \nu_7$	F_2	
168.1		$2 \nu_2$	A_1	
212.8		$\nu_1 + \nu_7$	A_1	
240.5		$2 \nu_3$	A_1	
255.0		$\nu_1 + \nu_3$	E	
264.4		$2 \nu_1$	A_1	

Der ungewöhnlich stabile *Magische Cluster* Oktanatrium zeigt eine T_d -Symmetrie, für die acht Schwingungen zu erwarten sind, von denen sieben ramanaktiv sind. Sechs dieser Schwingungen wurden beobachtet, während die nicht sichtbare Schwingung ν_6 möglicherweise durch die intensivste Schwingung, ν_1 , überlagert wird. Im Bereich oberhalb von 150 cm^{-1} sind Obertöne und Kombinationstöne zu sehen, die die Zuordnung der Linien zu einem Cluster der Symmetrie T_d unterstützen.

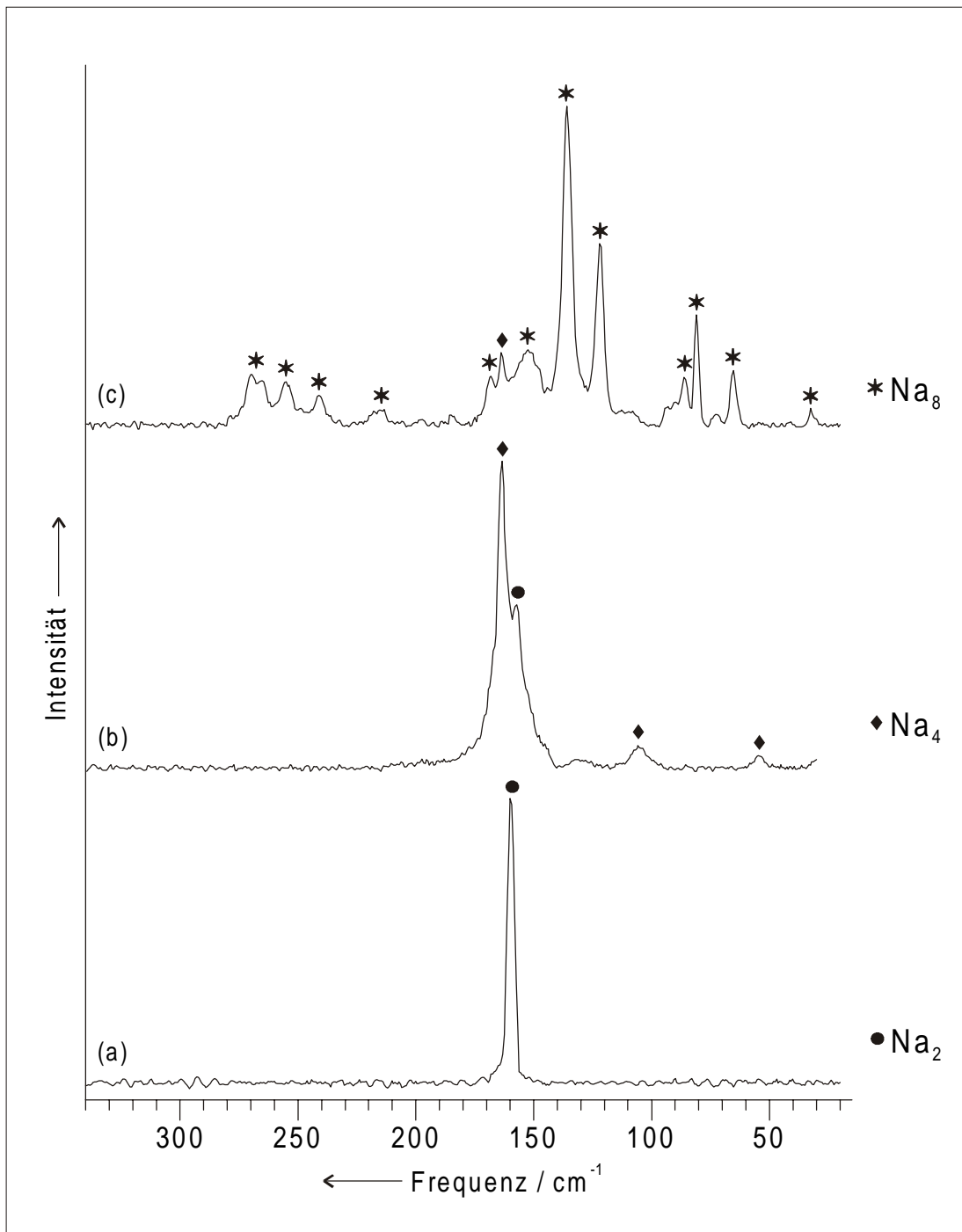


Abbildung 13: Spektren von Natriumclustern in Argonmatrix unmittelbar nach der Deposition (a), nach 5 min bei 40 K (b) und nach 8 min bei 40 K (c).

3.5.3. Dichtefunktionalrechnungen

Die Dichtefunktionalrechnungen für die Natriumcluster wurden mit der Methode SVWN5 unter Verwendung des Basissatzes 6-31G* gemacht.^[64,160] Die berechneten Frequenzen für Natriumdimer, -tetramere und -oktamere sind in Tabelle 9 aufgeführt. Die Übereinstimmung zwischen gemessenen und berechneten Werten ist sehr gut.

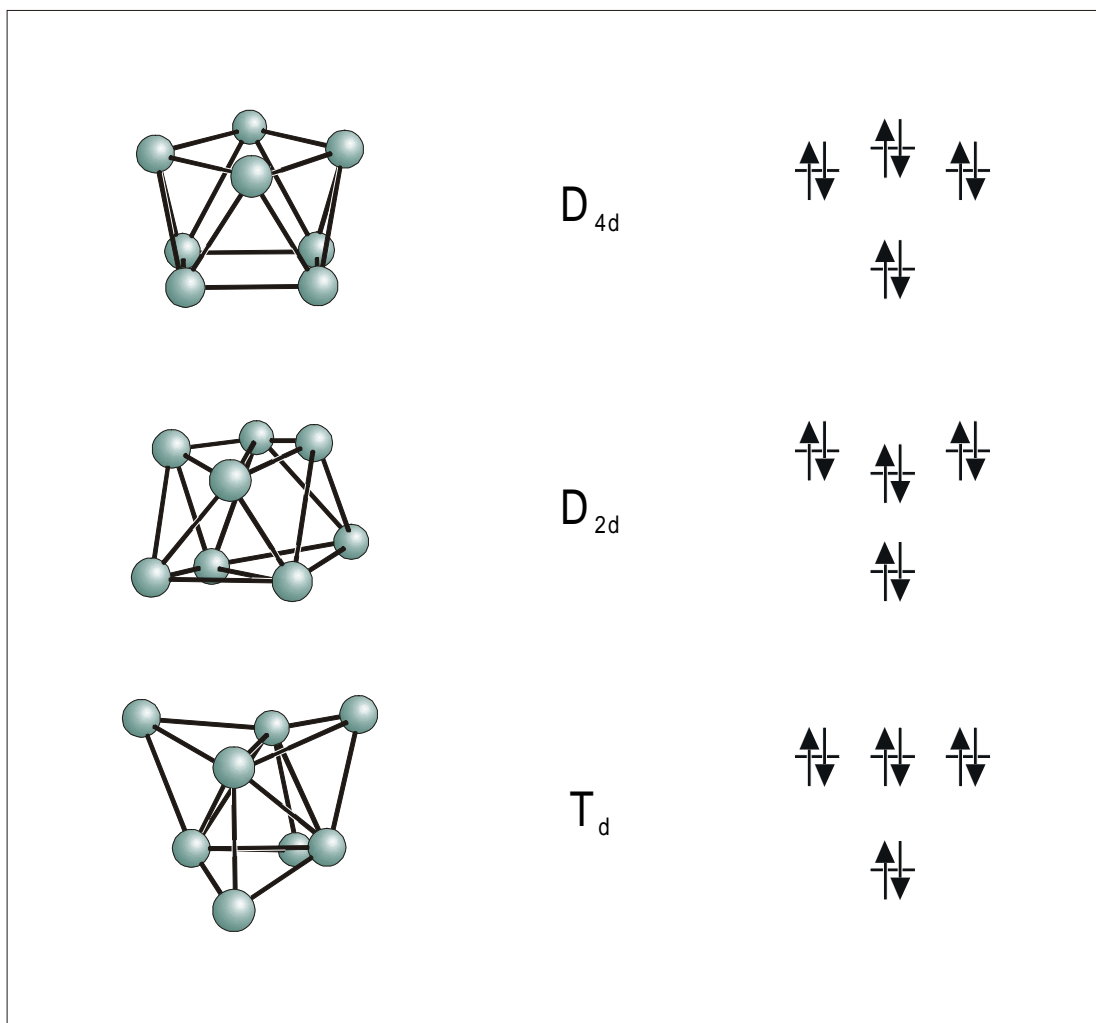
Die DFT-Rechnungen ergeben für den Natriumdimer eine Bindungslänge von 306.9 pm, was im Einklang mit der Bindungslänge von 307.88 pm ist, welche indirekt durch Laserinduzierte Fluoreszenz bestimmt wurde.^[159] Die Kraftkonstante von Dinatrium beträgt 0.173 N/cm, was eine deutliche Verstärkung der Bindung im Vergleich zu den schwereren Alkalimetall-Dimeren ($f(\text{Cs}_2) = 0.067$ N/cm, $f(\text{Rb}_2) = 0.083$ N/cm, $f(\text{K}_2) = 0.093$ N/cm) darstellt. Für den Natriumtetramer ergaben die Rechnungen eine planare rautenförmige Geometrie mit 307.2 pm für die kurze zentrale Bindung und 347.4 pm für die äusseren Bindungen. Die zentrale Bindung des Tetramers ist damit nur 0.1 % länger als die des Dimers.

Für das Oktanatrium wurden seit seiner Entdeckung durch massenspektroskopische Untersuchungen an Clusterstrahlen im Jahre 1984^[11,12] mehrere verschiedene Anordnungen angenommen. Als mögliche Symmetrien wurden ein quadratisches Antprisma (Punktgruppe D_{4d}), ein verzerrter Hypertetraeder (D_{2d}) und ein regulärer Hypertetraeder (T_d) in Betracht gezogen. Das Schema 3 zeigt diese drei Anordnungen. Durch eine Analyse des Absorptionsspektrums von Oktanatrium unter Berücksichtigung theoretischer Berechnungen^[127] konnte die quadratisch-antiprismatische Struktur für das Oktanatrium ausgeschlossen werden. Die Entscheidung über eine reguläre oder verzerrte hypertetraedrale Struktur konnte auf der Basis der zur Verfügung stehenden Daten jedoch nicht getroffen werden.

Die oben aufgeführten DFT-Rechnungen ergaben als stabilste Struktur einen regulären Hypertetraeder mit einer Bindungslänge von 348.7 pm für den inneren Tetraeder und 331.5 pm für die überkappenden Natriumatome. Die reguläre hypertetraedrische Struktur ist in Übereinstimmung mit dem beobachteten Ramanspektrum. Die weniger symmetrische verzerrte hypertetraedrische Struktur würde eine Aufhebung der Entartungen der Schwingungsrassen E, F_1 und F_2 bewirken, wodurch 13 statt sieben

Schwingungen ramanaktiv wären, wie das Schema 4 zeigt. Die Abbildung 14 zeigt die berechnete Struktur der Natriumdimere, -tetramere und -oktamere.

Schema 3: Drei hochsymmetrische Oktanatriumcluster und zugehörige Energieniveaus der Valenzelektronen im Grundzustand.



Schema 4: Symmetrierniedrigung des Oktamers durch Verzerrung von T_d nach D_{2d} .

T_d			\longrightarrow	D_{2d}		
Rasse	Aktivität			Rasse	Aktivität	
2	A_1	Ra	\longrightarrow	4	A_1	Ra
2	E	Ra	\longrightarrow	1	A_2	--
1	F_1	--	\longrightarrow	2	B_1	Ra
3	F_2	IR, Ra	\longrightarrow	3	B_2	IR, Ra
			\longrightarrow	4	E	IR, Ra
$\Gamma_{T_d} = 2 A_1 + 2 E + F_1 + 3 F_2$			\longrightarrow	$\Gamma_{D_{2d}} = 4 A_1 + A_2 + 2 B_1 + 3 B_2 + 4 E$		

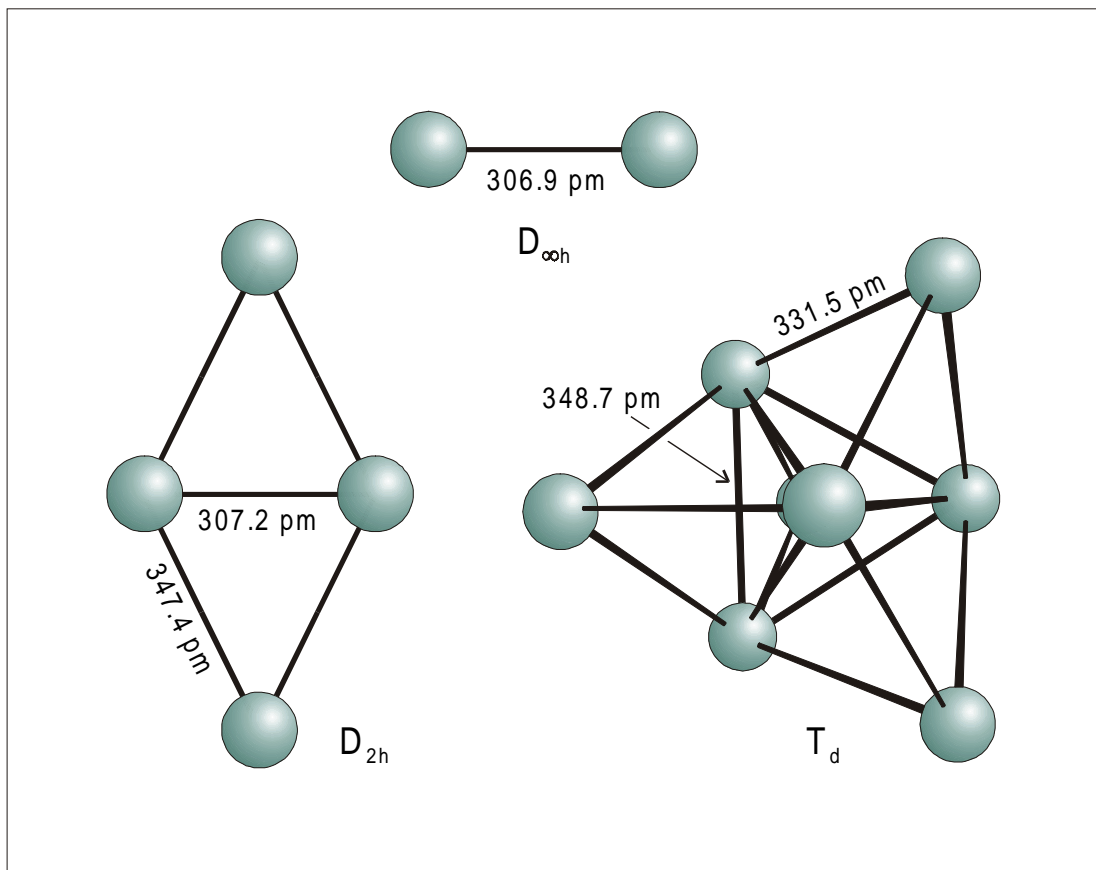


Abbildung 14: Aus Dichtefunktionalrechnungen (SVWN5, 6-31G*) bestimmte Geometrien der Natriumdimere, -tetramere und -oktamere.

3.5.4. Die Bildung von Oktanatrium

Wie die aufgenommene Sequenz von Ramanspektren zeigt, bildet sich unter den gegebenen experimentellen Bedingungen nicht eine breite Clusterpopulation mit Häufigkeitsmaxima bei Dimeren und Oktameren, sondern es werden nur bestimmte Cluster überhaupt in messbarer Menge gebildet. Die Dimere, die sich bei hoher Verdünnung des Natriumdampfes zuerst bilden, reagieren weiter zu Tetrameren. Anders als beim Kalium kann bei Natrium kein Trimer nachgewiesen werden. Die Stabilität des Tetramers ist somit im Vergleich zum Trimer deutlich höher, so dass es bevorzugt gebildet wird und der Natriumtrimer möglicherweise nur als intermediäre Spezies auftritt.

Die Tetramere bilden, sobald sie eine ausreichend große Beweglichkeit in der schwach erwärmten Matrix haben, den *Magischen Cluster* Oktanatrium, der unter den gegebenen Bedingungen den stabilsten Cluster darstellt. Eine Bildung noch grösserer Cluster, etwa Dodekanatrium, welches der nächstgrössere *Magische Cluster* wäre, konnte nicht beobachtet werden. Die Geometrie des Oktanatriums, welche zunächst eine komplexe Bildungssequenz vermuten lässt, legt bei genauer Betrachtung eine verblüffend einfache Bildung durch die Annäherung zweier Tetramere nahe. Wie die Abbildung 15 zeigt, genügt dann eine geringfügige Änderung der Geometrie der Tetramere von D_{2h} nach C_{2v} um den *Magischen Cluster* Oktanatrium entstehen zu lassen.

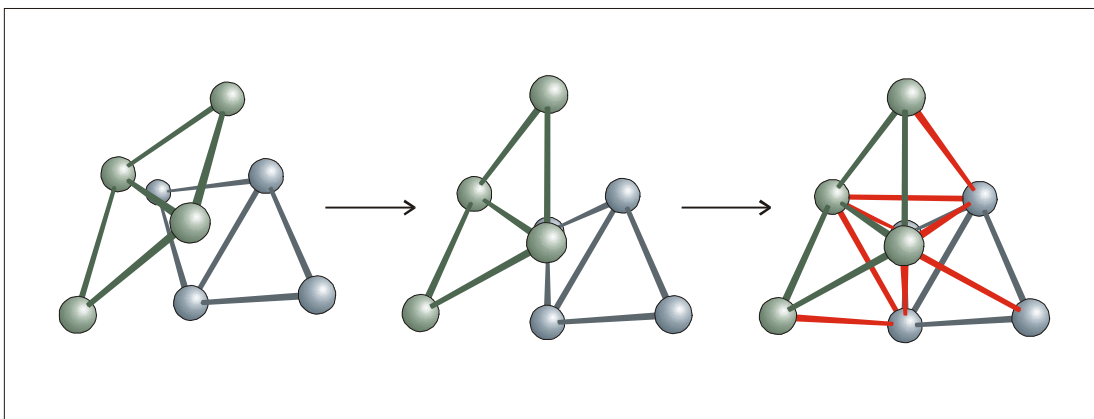


Abbildung 15: Bildung des *Magischen Clusters* Oktanatrium aus zwei Tetrameren.

3.6. Lithiumcluster

Cluster des Lithiums, des leichtesten Vertreters der Reihe der Alkalimetalle, wurden bereits früh in Gasphasenexperimenten untersucht. Dazu zählen die Bestimmungen von rotationsmagnetischem Moment und gyromagnetischem Verhältnis^[41,42] wie auch Untersuchungen zur Elektronenstreuung an Lithiumclustern.^[82] Weitere Untersuchungen machten sich die Laserinduzierte Fluoreszenz zur Messung elektronischer Übergänge,^[83] sowie Photoabsorption zur Beobachtung der Fragmentierung von Lithiumclustern^[161] zunutze. Untersuchungen der Potentialkurven angeregter Zustände von Lithiumdimeren wurden mit optischer Doppelresonanz-Spektroskopie gemacht.^[162,163] Die Photoionisationsspektroskopie^[161,164-167] wurde vor allem zur Untersuchung der Ionisationspotentiale verwendet, aber auch, um Rückschlüsse auf die Geometrien der Cluster ziehen zu können. Die hierzu besonders geeignete Ramanspektroskopie wurde nur wenig eingesetzt,^[95] und selbst Resonanzramanspektroskopie^[168] fand kaum Verwendung.

Die am besten untersuchten Lithiumcluster sind die Trimere. Ein Grund dafür ist die interessante Eigenschaft der Trimere, ein auch bei tiefen Temperaturen noch dynamisches, pseudorotierendes Jahn-Teller-System zu sein.^[169] Da für Trilithium Elektronenspin-Resonanzspektroskopie möglich ist, wurde diese Methode für die Untersuchung des Trimers eingesetzt.^[170] Zusätzlich wurde dieses Jahn-Teller-System theoretisch gründlich betrachtet.^[69,71,171] Auch für die restlichen kleinen Lithiumcluster, insbesondere für die Dimere, wurden theoretische Betrachtungen angestellt.^[100,101,125,128,144,145,172-176]

Obwohl bereits einige Studien an matrixisolierten Lithiumclustern durchgeführt wurden,^[95,168,170] ist diese Thematik noch längst nicht ausreichend bearbeitet, da nur die Dimere und Trimere eingehend untersucht wurden. Der *Magische Cluster* Oktalithium ist bisher experimentell noch nicht näher untersucht worden, obwohl in massenspektroskopischen Untersuchungen die typischen Maxima bei den *Magischen Zahlen* 8 und 20 gefunden wurden.^[164] Dies legt nahe, dass auch für Lithium ein Oktamer beobachtet werden kann. Es stellte sich die Frage, ob bei matrixisolierten Lithiumclustern

möglicherweise größere Cluster als der Oktamer beobachtbar wären, und wie die Clusterpopulation aussieht.

3.6.1. Ramanspektren

Matrices wurden von zwei Lithiumproben, einer in der natürlichen Isotopenverteilung von 92.5 % ^7Li und 7.5 % ^6Li , die andere mit 98.2 % ^6Li und 1.8 % ^7Li , durch Knudsenverdampfung und Kondensation zusammen mit Argon hergestellt. Es wurden zwei strukturell sehr ähnliche, komplexe Ramanspektren erhalten, welche in Abbildung 16 und Abbildung 17 dargestellt sind. Die Ramanfrequenzen sind in Tabelle 10 und 11 aufgeführt. Die hier getroffene Zuordnung wird in den folgenden Abschnitten diskutiert.

Tabelle 10: Gemessene und berechnete (QCISD, 6-311G*) Schwingungsfrequenzen [cm^{-1}] von 7-Lithiumclustern (sh = Schulter, br = breit).

gemessen	berechnet	Zuordnung		
354.0	347.7	ν	Σ_g	$^7\text{Li}_2$
368.0	361.9	ν	Σ	$^7\text{Li}^6\text{Li}$
200.5 sh	200.8	ν_2	A_g	$^7\text{Li}_4$
234.8	230.8	ν_3	B_{1g}	
326.8	324.9	ν_1	A_g	
83.0	88.2	ν_4	E	$^7\text{Li}_8$
132.8	129.1	ν_8	F_2	
201.4	201.5	ν_7	F_2	
221.0	222.2	ν_2	A_1	
241.7	248.0	ν_3	E	
295.3	303.3	ν_1	A_1	
298.5	306.1	ν_6	F_2	
419.2		$\nu_2 + \nu_7$	F_2	
464.7		$\nu_2 + \nu_3$	E	
497.3		$\nu_1 + \nu_7$	F_2	
529.7 br		$\nu_1 + \nu_2$	A_1	
587.0 br		$2 \nu_1$	A_1	
210,8			A_2	$^6\text{Li}^7\text{Li}_7$
213,6 sh			E	

Tabelle 11: Gemessene und berechnete (QCISD, 6-311G*) Schwingungsfrequenzen [cm^{-1}] von 6-Lithiumclustern (sh = Schulter, br = breit).

gemessen	berechnet	Zuordnung		
381.2	375.5	ν	Σ_g	${}^6\text{Li}_2$
368.0	361.9	ν	Σ	${}^6\text{Li}^7\text{Li}$
217.2	216.8	ν_2	A_g	${}^6\text{Li}_4$
252.5	249.2	ν_3	B_{1g}	
355.2	350.9	ν_1	A_g	
91.6	95.1	ν_4	E	${}^6\text{Li}_8$
--	139.8	ν_8	F_2	
216.6 sh	218.3	ν_7	F_2	
236.7	239.9	ν_2	A_1	
262.8 sh	268.7	ν_3	E	
318.0	327.1	ν_1	A_1	
320.4 sh	327.4	ν_6	F_2	
448.9		$\nu_2 + \nu_7$	F_2	
498.5		$\nu_2 + \nu_3$	E	
532.9		$\nu_1 + \nu_7$	F_2	
567.5 br		$\nu_1 + \nu_2$	A_1	
631.7 br		$2 \nu_1$	A_1	
228,7			A_2/E	

Anders als beim Natrium gelang es beim Lithium nicht, durch verschiedene Verdampfungsbedingungen oder durch Temperaturzyklen deutlich unterschiedliche Spektren zu erhalten. Es war nur möglich, geringe Variationen in den Linienintensitäten zu erzielen, die bei der Zuordnung der Linien hilfreich waren. Zusätzlich waren noch zahlreiche Ober- und Kombinationstöne zu beobachten, die bei dem Spektrum von 6-Lithium die Bestimmung einiger sehr schwacher oder von stärkeren Linien überdeckter Grundschwingungen vereinfachte. Der Vergleich mit den Ergebnissen für Natriumcluster untermauerte die Zuordnung der Schwingungen für die Lithiumcluster.

Die Ramanspektren wurden einem Gemisch aus Lithiumdimeren, -tetrameren und -oktameren zugeordnet. Auch hier fehlen, wie beim Natrium, die ungeradzahlig Cluster. Durch die hohe Mobilität der Lithiumcluster und freien Atome in den Matrices gelingt jedoch nicht die stufenweise Untersuchung der einzelnen gebildeten Cluster; die Nachbildung kleinerer Cluster aus den isolierten Atomen findet vermutlich zu schnell

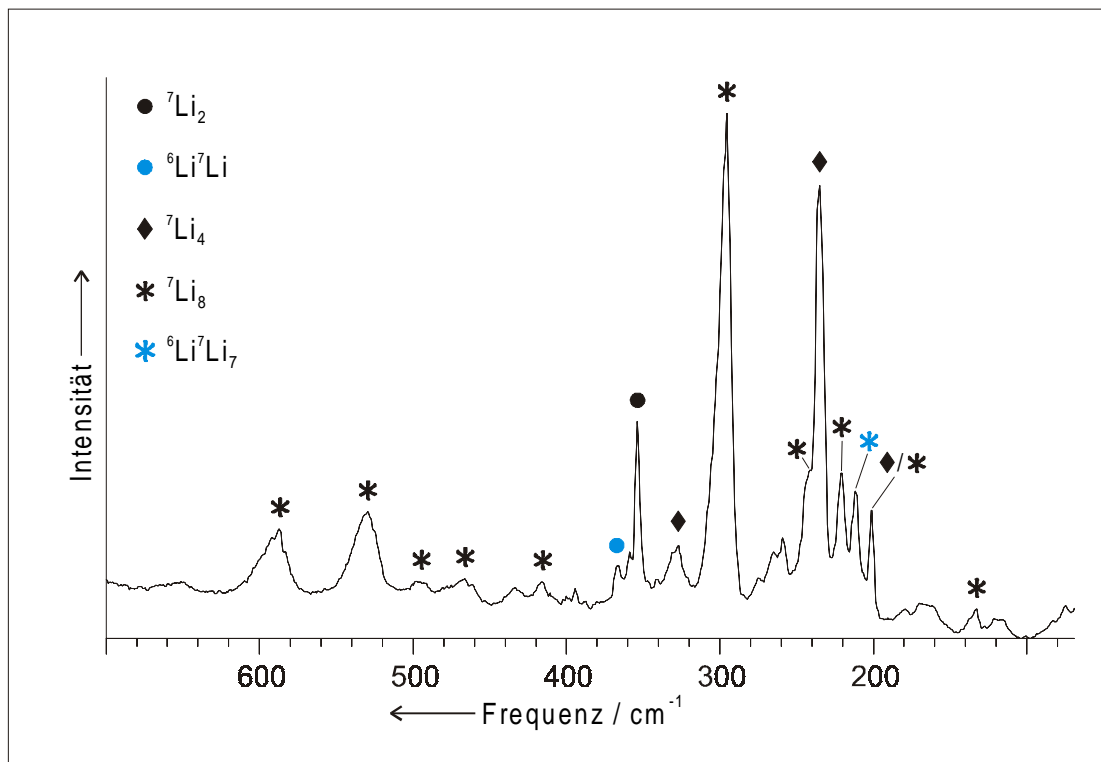


Abbildung 16: Ramanspektrum von 7-Lithiumclustern.

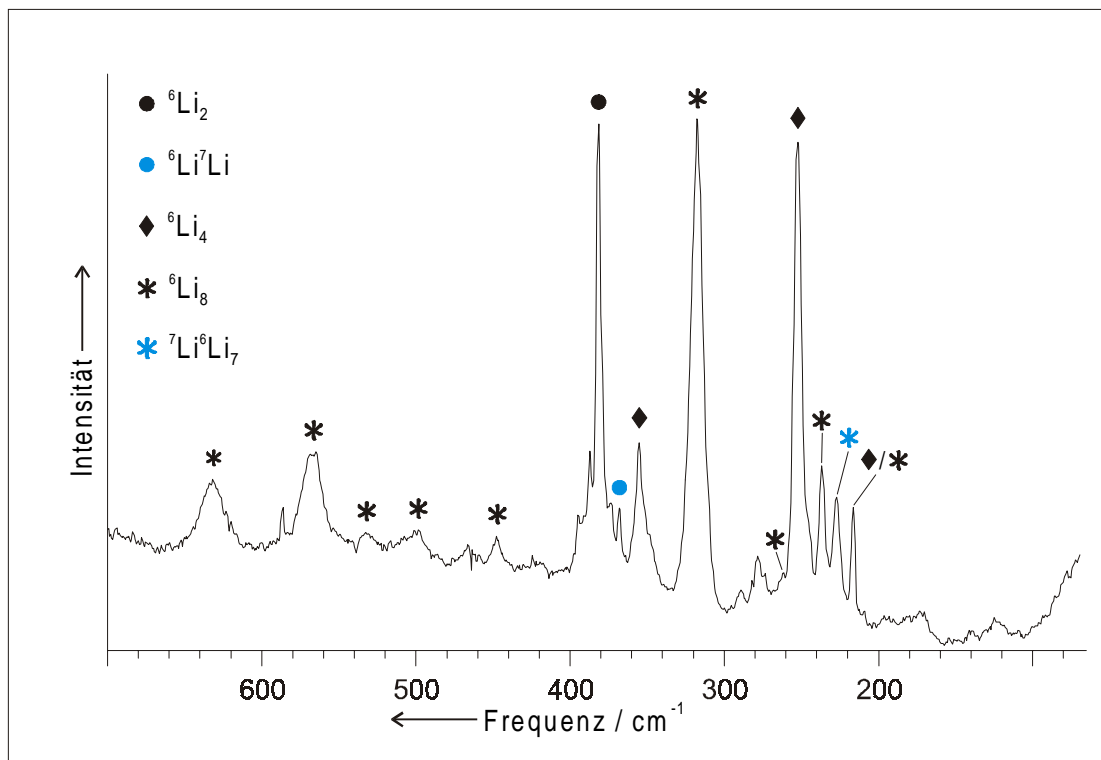


Abbildung 17: Ramanspektrum von 6-Lithiumclustern.

statt, so dass die beobachtete Zusammensetzung sich insgesamt nur wenig ändert. Bei zu hoher Temperatur findet dann eine rasche Segregation in Metall und Matrixmaterial statt. Bei Messungen während des Auftauens der Matrix sind jedoch bis zum Schluss noch schwache Linien zu beobachten, die dem Oktalithium zugeordnet werden können, so dass auch hier der *Magische Cluster* eine besonders hohe Stabilität zeigt.

3.6.2. Isotopomere der Lithiumcluster

Anders als beim Natrium treten beim Lithium zwei natürliche Isotope auf, welche normalerweise in einem Mengenverhältnis von 92.5 % 7-Lithium zu 7.5 % 6-Lithium stehen. Darüberhinaus sind jedoch auch verschiedene Anreicherungsgrade von 6-Lithium kommerziell erhältlich. Diese günstige Situation legte nahe, die beiden Isotope getrennt voneinander zu untersuchen. Prinzipiell führt das Auftreten von Isotopomengemischen zu Komplikationen bei der Interpretation der Schwingungsspektren, da die Spektren erheblich komplexer werden. Im Falle von Lithium treten jedoch nur vergleichsweise wenige Isotopomere in höheren Konzentrationen auf, wie die Tabellen 12 und 13 zeigen. Die tatsächlichen Konzentrationen weichen von den berechneten ab, da durch unterschiedliche Dampfdrücke der beiden Isotope ein verändertes Isotopenverhältnis in der Dampfphase auftritt. Bis auf das Isotopomer ${}^6\text{Li}{}^7\text{Li}$ waren keine Isotopomere deutlich beobachtbar.

Prinzipiell bedeutet eine Isotopensubstitution in den homonuklearen Clustern eine Symmetrierniedrigung. Die hochsymmetrischen Oktamere erfahren bei ein bis zwei substituierten Atomen, je nach Position des Isotops im Cluster, einen Symmetrieabbau von T_d nach C_{3v} , C_{2v} oder sogar C_s . Bei den Tetrameren erniedrigt sich die Symmetrie bei einem substituierten Atom in jedem Fall von D_{2h} nach C_{2v} . Die Schemata 5 und 6 zeigen die Veränderungen der Schwingungsrassen von einfach substituierten Tetrameren und Oktameren.

Tabelle 12: Theoretische Häufigkeiten [%] der Isotopomere von Lithiumclustern unter Verwendung von 7-Lithium (Gehalt: 92.5 % 7-Lithium, 7.5 % 6-Lithium).

Li₂		Li₃		Li₄		Li₈	
⁷ Li ₂	85.6	⁷ Li ₃	79.2	⁷ Li ₄	73.2	⁷ Li ₈	53.6
⁷ Li ⁶ Li	13.9	⁷ Li ₂ ⁶ Li	19.3	⁷ Li ₃ ⁶ Li	23.7	⁷ Li ₇ ⁶ Li	34.8
⁶ Li ₂	0.6	⁷ Li ⁶ Li ₂	1.6	⁷ Li ₂ ⁶ Li ₂	2.9	⁷ Li ₆ ⁶ Li ₂	9.9
		⁶ Li ₃	4 * 10 ⁻²	⁷ Li ⁶ Li ₃	0.2	⁷ Li ₅ ⁶ Li ₃	1.6
				⁶ Li ₄	3 * 10 ⁻³	⁷ Li ₄ ⁶ Li ₄	0.2
						⁷ Li ₃ ⁶ Li ₅	1 * 10 ⁻²
						⁷ Li ₂ ⁶ Li ₆	4 * 10 ⁻⁴
						⁷ Li ⁶ Li ₇	1 * 10 ⁻⁵
						⁶ Li ₈	1 * 10 ⁻⁷

Tabelle 13: Theoretische Häufigkeiten [%] der Isotopomere von Lithiumclustern unter Verwendung von 6-Lithium (Gehalt: 98.2 % 6-Lithium, 1.8 % 7-Lithium).

Li₂		Li₃		Li₄		Li₈	
⁶ Li ₂	96.4	⁶ Li ₃	94.7	⁶ Li ₄	93.0	⁶ Li ₈	86.5
⁶ Li ⁷ Li	1.8	⁶ Li ₂ ⁷ Li	5.2	⁶ Li ₃ ⁷ Li	6.8	⁶ Li ₇ ⁷ Li	12.7
⁷ Li ₂	3 * 10 ⁻²	⁶ Li ⁷ Li ₂	0.1	⁶ Li ₂ ⁷ Li ₂	0.2	⁶ Li ₆ ⁷ Li ₂	0.8
		⁷ Li ₃	6 * 10 ⁻⁴	⁶ Li ⁷ Li ₃	2 * 10 ⁻³	⁶ Li ₅ ⁷ Li ₃	3 * 10 ⁻²
				⁷ Li ₄	1 * 10 ⁻⁵	⁶ Li ₄ ⁷ Li ₄	7 * 10 ⁻⁴
						⁶ Li ₃ ⁷ Li ₅	1 * 10 ⁻⁵
						⁶ Li ₂ ⁷ Li ₆	9 * 10 ⁻⁸
						⁶ Li ⁷ Li ₇	5 * 10 ⁻¹⁰
						⁷ Li ₈	1 * 10 ⁻¹²

Noch stärker substituierte Cluster haben eine so geringe Wahrscheinlichkeit des Auftretens, dass sie ramanspektroskopisch in der gegebenen Clusterpopulation nicht beobachtbar sind. Die Abbildung 18 gibt einen Überblick über die am stärksten vertretenen Isotopomere.

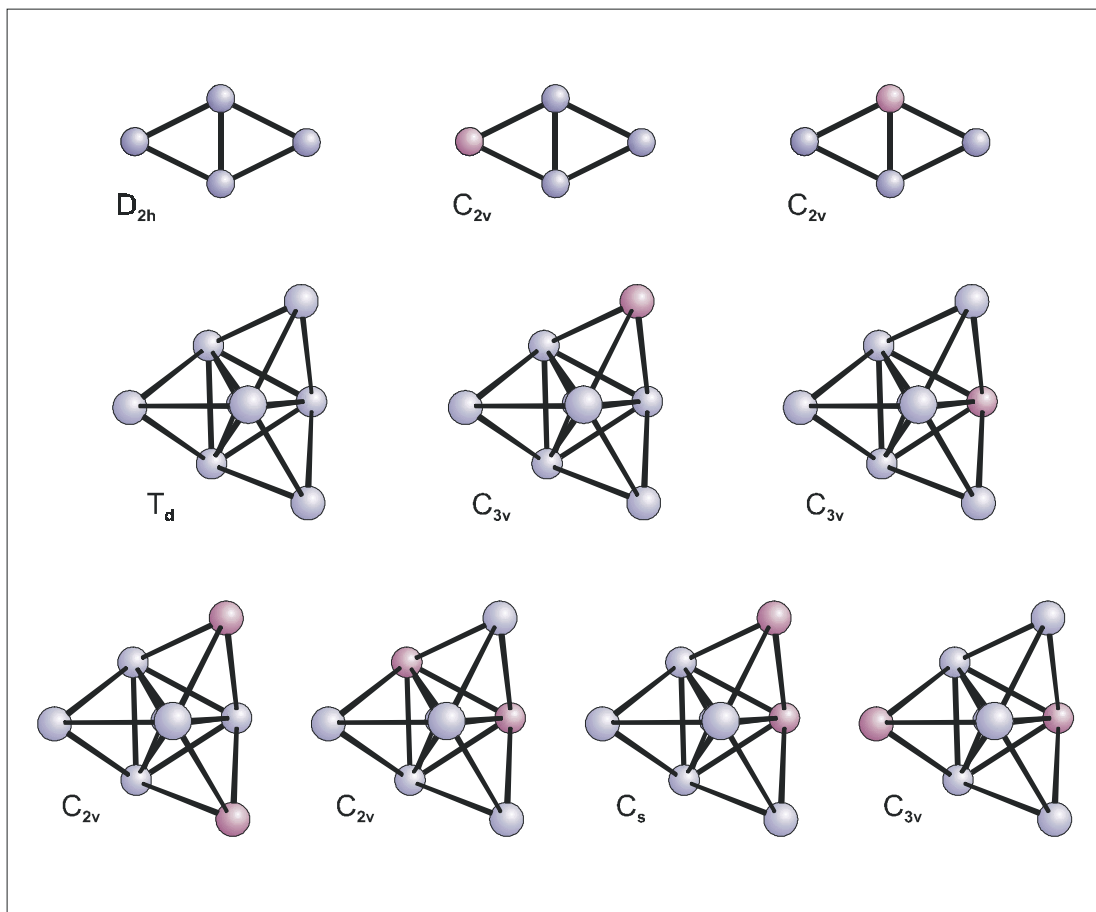


Abbildung 18: Häufig auftretende Isotomere von Lithiumtetrameren und -oktamern.

Schema 5: Symmetrierniedrigung von Tetralithium durch Isotopierung einer Position im Molekül.

D_{2h}			\longrightarrow	C_{2v}		
Rasse	Aktivität			Rasse	Aktivität	
2	A_g	Ra	\longrightarrow	3	A_1	IR, Ra
1	B_{1u}	IR	\longrightarrow	1	B_1	IR, Ra
1	B_{2u}	IR	\longrightarrow	2	B_2	IR, Ra
1	B_{3g}	Ra	\longrightarrow			
1	B_{3u}	IR	\longrightarrow			
$\Gamma_{D_{2h}} = 2 A_g + B_{1u} + B_{2u} + B_{3g} + B_{3u}$			\longrightarrow	$\Gamma_{C_{2v}} = 3 A_1 + B_1 + 2 B_2$		

Schema 6: Symmetrierniedrigung von Oktalithium durch Isotopierung einer Position im Molekül.

T_d			\longrightarrow	C_{3v}		
Rasse	Aktivität			Rasse	Aktivität	
2	A_1	Ra	\longrightarrow	5	A_1	IR, Ra
2	E	Ra	\longrightarrow	1	A_2	--
1	F_1	--	\longrightarrow	6	E	IR, Ra
3	F_2	IR, Ra	\longrightarrow			
$\Gamma_{T_d} = 2 A_1 + 2 E + F_1 + 3 F_2$			\longrightarrow	$\Gamma_{C_{3v}} = 5 A_1 + A_2 + 6 E$		

3.6.3. *Ab Initio*-Berechnungen

Anders als bei den bisherigen Berechnungen war es bei Lithium nicht sinnvoll, Dichtefunktionalrechnungen zu verwenden. Diese ergaben bei Verwendung der SVWN5-Methode und dem Basissatz 6-31G* bereits für den Lithiumdimer, dessen Schwingungsfrequenz und Bindungslänge aus Gasphasenuntersuchungen bekannt sind, Abweichungen von 7 % bei der Schwingungsfrequenz. Es wurden daher testweise Berechnungen für den Lithiumdimer mit verschiedenen Methoden und Basissätzen durchgeführt, wobei sich die *Configuration-Interaction*-Methode QCISD zusammen mit dem Basissatz 6-311G* als die Beste erwies. Die Abbildung 19 gibt einen Überblick über die Genauigkeit der Übereinstimmung von berechneten und gemessenen Schwingungsfrequenzen für die Alkalimetall-Dimere bei den jeweils verwendeten Methoden und Basissätzen.

Die unter Verwendung der QCISD-Methode mit dem Basissatz 6-311G* berechneten Schwingungsfrequenzen sind in den Tabellen 10 und 11 aufgeführt. Lithium bildet unter den gegebenen experimentellen Bedingungen Dimere, Tetramere und Oktamere. Die Bindungslänge der Lithiumdimere beträgt 269.3 pm, was nur 0.7 % vom Gasphasenwert von 267.3 pm^[61] abweicht. Die Kraftkonstante der Lithiumdimere beträgt 0.257 N/cm. Dieses stellt eine deutliche Verstärkung der Einfachbindung im Vergleich

zum Natrium (0.173 N/cm) dar. Ein Vergleich der Schwingungsfrequenzen der Lithiumdimere in Gasphase und Matrix mit den berechneten Werten zeigt eine gute Übereinstimmung. Die Berechnung der Isotopenverschiebung für ${}^6\text{Li}{}^7\text{Li}$ und ${}^6\text{Li}_2$ bestätigt zusätzlich die Richtigkeit der getroffenen Zuordnung der Ramanlinien. Die Tabelle 14 gibt eine Übersicht über die Schwingungsfrequenzen der Lithiumdimere und die zugehörigen Isotopenverschiebungen. Die richtige Zuordnung der Dilithium-Schwingungen ist besonders wichtig, da die Rotationslinie des *para*-Wasserstoffs bei 356.5 cm^{-1} auftritt. Die Anwesenheit von Wasserstoff wurde in einigen Matrices von Lithiumclustern beobachtet. Er stammt vermutlich aus der Reaktion von Lithiumdämpfen mit Wassermolekülen, die auf den Oberflächen der Verdampfungskammer adsorbiert waren.

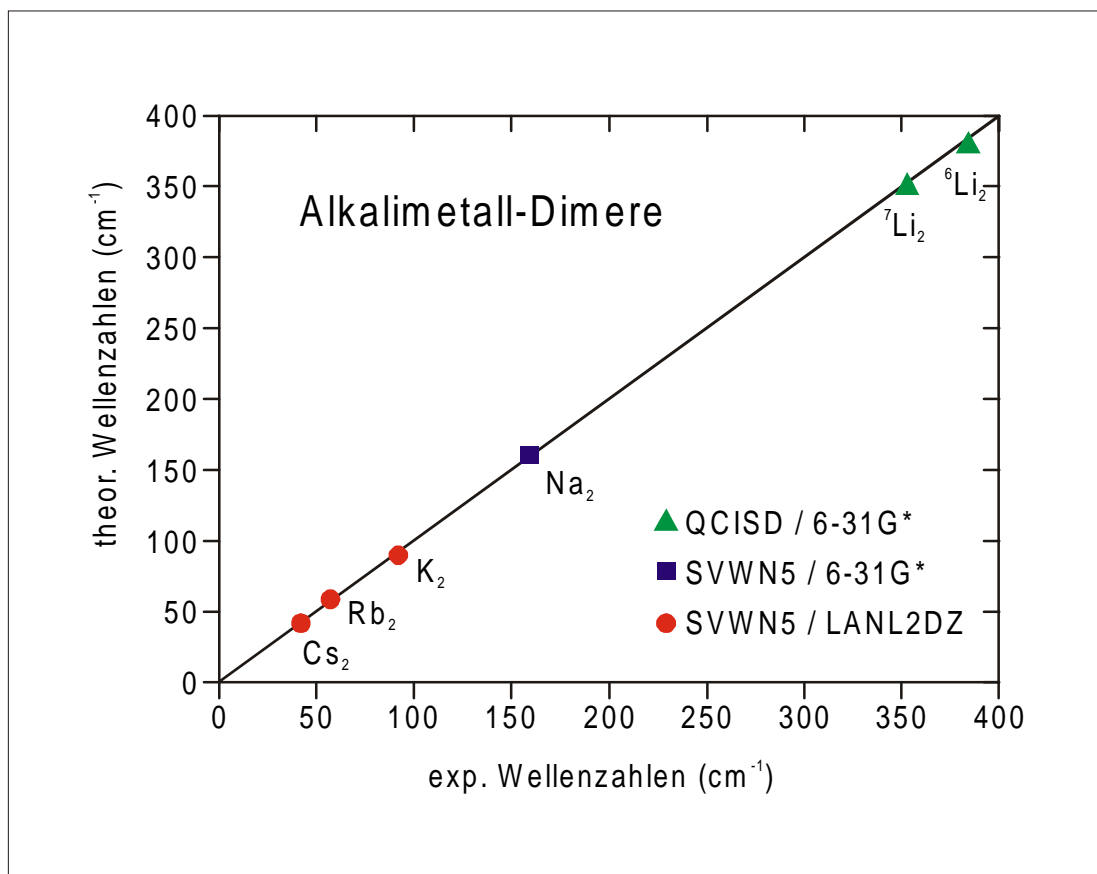


Abbildung 19: Übereinstimmung der gemessenen und berechneten Schwingungsfrequenzen der Alkalimetall-Dimere.

Tabelle 14: Experimentell bestimmte und berechnete (QCISD, 6-311G*) Schwingungsfrequenzen [cm^{-1}] und Isotopenverschiebungen [cm^{-1}] für Lithium-Dimere.

Spezies	Schwingungsfrequenz			$\Delta(6\text{Li}/7\text{Li})$	
	Matrix	Gasphase	berechnet	Matrix	Gasphase
${}^7\text{Li}{}^7\text{Li}$	354.0	351.4 ^a	347.7	--	--
${}^6\text{Li}{}^7\text{Li}$	368.0	365.5 ^b	361.9	14.0	14.1
${}^6\text{Li}{}^6\text{Li}$	381.2	379.5 ^b	375.5	27.2	28.1

a) Referenz: Lit. [61]

b) aus der ${}^7\text{Li}_2$ -Frequenz in harmonischer Näherung berechnet

Die Lithiumtetramere besitzen, wie die Tetramere der anderen Alkalimetalle, eine rautenförmige Geometrie der Symmetrie D_{2h} . Die Bindungslänge für die zentrale, kurze Bindung beträgt 272.6 pm, die vier äusseren Bindungen haben eine Bindungslänge von 306.4 pm.

Die Lithiumoktamere haben in ihrem inneren Tetraeder Bindungslängen von 292.5 pm und für die überkappenden Atome Bindungslängen von 304.2 pm. Sie sind damit deutlich kompakter als die Natriumoktamere. Auffällig ist die enge Bindung der inneren Atome. Das Oktalithium könnte somit am besten als vierfach überkappedes Tetraeder beschrieben werden, wohingegen das Oktanatrium eher ein Tetraeder aus vier verzerrten Tetraedern ist, die jeweils drei Kanten gemeinsam haben. Die Abbildung 20 stellt die berechneten Geometrien der Lithiumcluster dar.

Neben den Berechnungen für die isotopenreinen Lithiumoktamere wurden auch Rechnungen für die isotopensubstituierten Oktamere vorgenommen. Mit Hilfe dieser Rechnungen kann die quantitative Auswirkung der Substitution auf die Schwingungsfrequenzen abgeschätzt werden. Wie ein Vergleich zwischen QCISD/6-311G* und CID/6-311G*-Rechnungen für ${}^7\text{Li}_8$ und ${}^6\text{Li}_8$ zeigt, ist dafür ein niedrigeres Niveau der Theorie ausreichend. Da die ermittelten Isotopenverschiebungen im Bereich weniger Wellenzahlen liegen und die erreichbare spektrale Auflösung nicht ausreichend hoch ist, zeigt sich die Isotopensubstitution bei Lithiumoktameren im Auftreten breiter Linien.

Der mit der Isotopensubstitution einhergehende Symmetrieabbau von T_d nach C_{3v} führt zu einer Aufhebung der Entartung der F-Rassen. Die im isotopenreinen Oktamer inaktive F_1 -Rasse wird dadurch in eine ebenfalls inaktive A_2 -Rasse sowie in eine raman- und IR-aktive E-Rasse aufgespalten, deren Frequenzlage dadurch bestimmt wird,

ob eine Position im inneren oder im äusseren Tetraeder substituiert wurde. Die Aufhebung der Entartung der F_1 -Schwingung äussert sich in den Spektren der 7-Lithium-Cluster durch das Auftreten einer zusätzlichen Ramanlinie bei 210.8 cm^{-1} sowie einer Schulter bei 213.6 cm^{-1} ; in den Spektren der 6-Lithium-Cluster ist nur eine einzelne Ramanlinie bei 228.7 cm^{-1} zu sehen. Diese Linien sind ein deutlicher Hinweis auf das Vorhandensein isotop substituierter Oktamere, wie sie aufgrund der Isotopenhäufigkeiten in den verwendeten Proben zu erwarten sind. Eine Übersicht über die berechneten Schwingungsfrequenzen der rein- und gemischtisotopigen Lithiumoktamere auf verschiedenen Niveaus der Theorie zeigt die Tabelle 15.

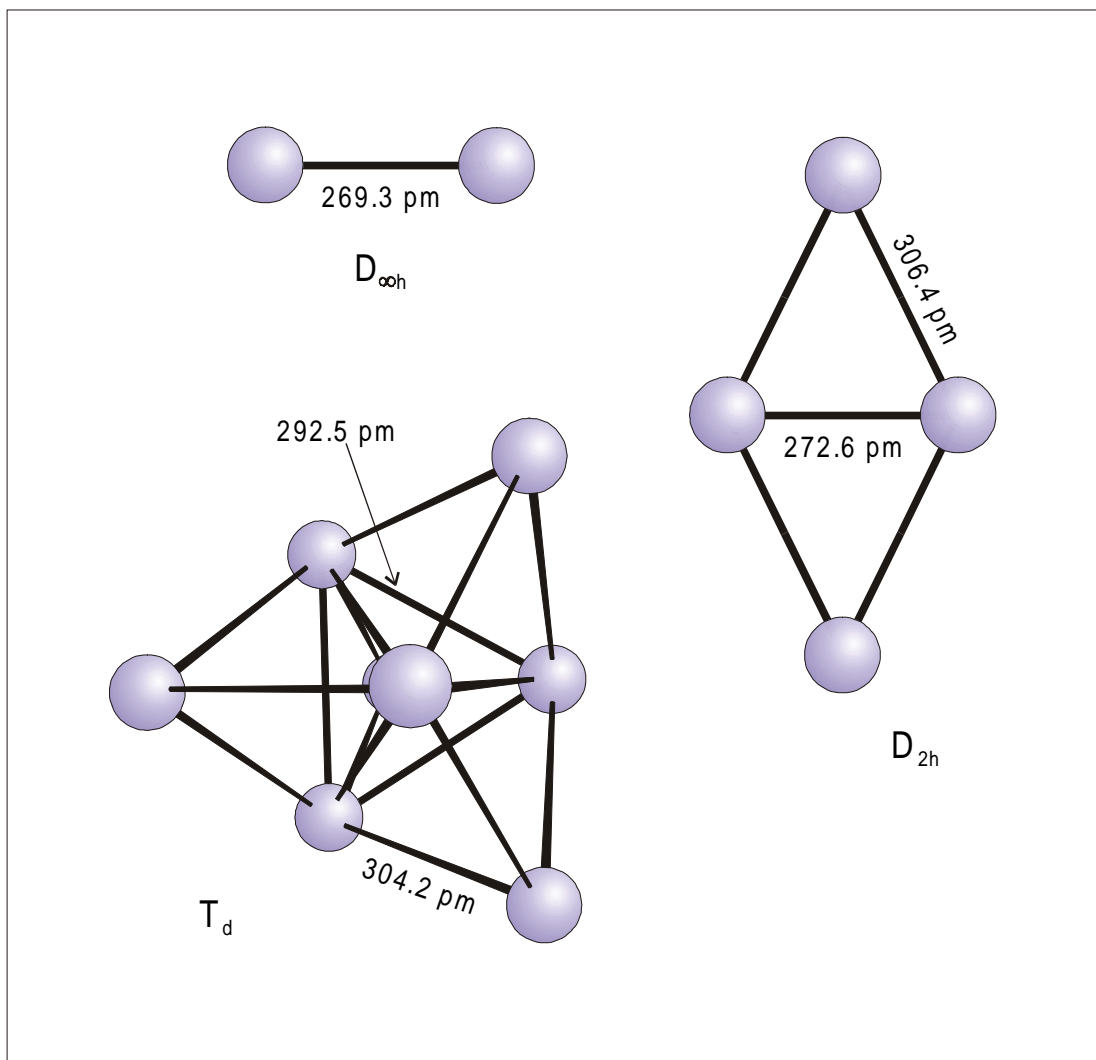


Abbildung 20: Aus *Configuration-Interaction*-Rechnungen (QCISD, 6-311G*) bestimmte Geometrien der Lithiumdimere, -trimere, -tetramere und -oktamere.

Tabelle 15: Berechnete (QCISD/6-311G* bzw. CID/6-311G*) Schwingungsfrequenzen [cm⁻¹] für Oktalithium-Isotopomere (A: Substitution eines äusseren Atoms; I: Substitution eines inneren Atoms im Hypertetraeder)

QCISD ⁷ Li ₈	CID			QCISD ⁶ Li ₈	CID			Zuordnung	
	⁷ Li ₈	⁷ Li ₇ ⁶ Li _A	⁷ Li ₇ ⁶ Li _I		⁶ Li ₈	⁶ Li ₇ ⁷ Li _A	⁶ Li ₇ ⁷ Li _I	T _d	C _{3v}
88.2	89.6	91.0	89.9	95.1	96.7	95.2	96.5	E	E
129.1	127.3	{ 28.1 129.8	{ 128.2 127.6	139.8	137.5	{ 136.5 135.1	{ 136.4 137.1	F ₂	{ A ₁ E
201.5	203.5	{ 206.4 203.5	{ 210.8 203.6	218.3	219.7	{ 214.7 219.8	{ 211.6 219.0	F ₂	{ A ₁ E
-	211.7	{ 211.7 213.3	{ 211.7 215.9	-	228.7	{ 228.7 227.2	{ 228.7 223.6	F ₁	{ A ₂ E
222.2	222.0	226.9	222.0	239.9	239.8	236.0	239.8	A ₁	A ₁
248.0	250.6	251.5	254.9	268.7	270.7	269.9	266.7	E	E
303.3	302.9	302.9	304.0	327.1	327.1	322.1	320.7	A ₁	A ₁
306.1	304.2	{ 312.3 304.3	{ 311.1 309.8	327.4	328.6	{ 327.2 328.5	{ 328.4 324.4	F ₂	{ A ₁ E

3.7. Magnesiumcluster

Untersuchungen an Clustern der Elemente der zweiten Hauptgruppe sind bisher sehr selten. Dabei ist insbesondere das Magnesium nur sehr wenig betrachtet worden, obwohl bei diesem Element neben Gasphasenuntersuchungen^[177,178] bereits sehr früh matrixspektroskopische Studien durchgeführt wurde. Zu den wenigen experimentellen Arbeiten gehören die Untersuchung der Absorptionsspektren von matrixisolierten Magnesiumclustern^[179-182] sowie die Ermittlung der Übergänge zwischen den elektronischen Zuständen $^1\Sigma_u^+$ und $^1\Sigma_g^+$ des Magnesiumdimers durch Laserinduzierte Fluoreszenz.^[183]

Die Betrachtung des Grundzustandes von Dimagnesium ergibt eine formale Bindungsordnung von Null, da bindende und antibindende Elektronen in gleicher Anzahl vorhanden sind. Daher besteht nur eine sehr schwache Bindung, die auf Van-der-Waals-Kräften beruht. Die angeregten Zustände des Magnesiumdimers sind stärker gebunden als der Grundzustand, da ein Elektron aus einem antibindenden in ein bindendes Orbital angeregt ist.^[179] Trotz seiner schwachen Bindung tritt Dimagnesium in Edelgasmatrices in großen Mengen neben Magnesiumatomen auf.^[181] Auch größere Cluster wurden beobachtet, jedoch gelang die Identifikation der Spezies nicht.^[180]

Im Gegensatz zu den Alkalimetallen war Magnesium kaum Gegenstand theoretischer Untersuchungen.^[132,174,184] Dabei war vor allem die Bestimmung der Clustergeometrien von Interesse, aber auch eine Berechnung der zu erwartenden Schwingungsfrequenzen wurde für Magnesiumtrimere und -tetramere durchgeführt. Die Potentialhyperfläche von Magnesiumdimeren und -trimeren ist sehr flach, was eine starke Anharmonizität zur Folge hat und die Berechnung der Schwingungsfrequenzen erschwerte.^[184] Dagegen ist Tetramagnesium nach den Berechnungen ein etwas stärker gebundenes Molekül; eine direkte Messung der Schwingungsfrequenzen der Magnesiumcluster wurde, ausser beim Dimer,^[177] jedoch noch nicht vorgenommen.

3.7.1. Ramanspektren

Die nahezu farblosen Matrices von Magnesiumclustern in Argon und Krypton wurden unter Verwendung von Magnesiummetall mit dem natürlichen Isotopengemisch von 78.99 % 24-Magnesium, 10.00 % 25-Magnesium und 11.01 % 26-Magnesium hergestellt. Ein typisches Ramanspektrum einer Magnesium/Argon-Matrix ist in Abbildung 21 dargestellt, die zugehörigen Ramanfrequenzen sind in Tabelle 16 aufgeführt. Es handelt sich bei den Spektren der Magnesium/Argon-Matrices, wie im Fall von Natrium- und Lithiumclustern, meist um komplexe Liniengruppen. In Krypton dagegen sind nur wenige Linien zu beobachten, was auf die Bildung einer kleineren Clusterpopulation hindeutet.

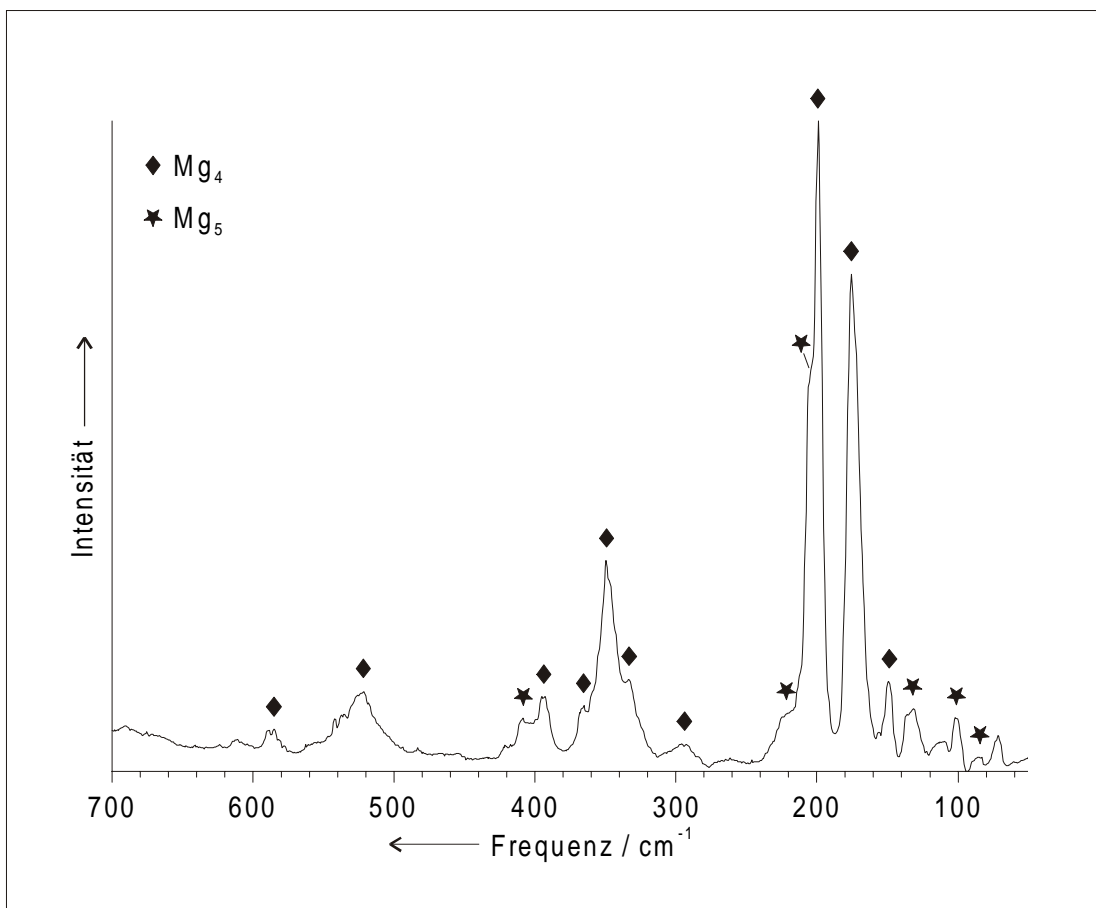


Abbildung 21: Ramanspektrum von Magnesiumclustern in Argonmatrix nach 4 min Tempern bei 40 K.

Tabelle 16: Gemessene und berechnete (SVWN5, 6-31G*, Skalierungsfaktor 0.95) Schwingungsfrequenzen [cm^{-1}] von Magnesiumclustern.

gemessen		berechnet (^{24}Mg)	Zuordnung		
Mg/Ar	Mg/Kr				
	97.5 185.7	107.5	ν 2ν	Σ_g Σ_g	$^{24}\text{Mg}_2$ ($D_{\infty h}$)
149.8 175.6 198.9 298.5 336.9 sh 349.5 367.8 393.6 589.5	149.2 173.7 200.2 296.6 344.5	147.4 175.3 204.5	ν_2 ν_3 ν_1 $2 \nu_2$ $\nu_1 + \nu_2$ $2 \nu_3$ $\nu_1 + \nu_3$ $2 \nu_1$ $3 \nu_1$	E F_2 A_1 E E F_2 F_2 A_1 A_1	$^{24}\text{Mg}_4$ (T_d)
84.3 102.5 133.5 176.9 sh 205.9 sh 212.2 sh 408.7		84.6 104.9 137.7 180.0 212.3	ν_5 ν_6 ν_2 ν_4 ν_1 $\nu_2 + \nu_5$ $2 \nu_1$	E' E'' A_1' E' A_1' E' A_1'	$^{24}\text{Mg}_5$ (D_{3h})
100.6 109.5 132.8 148.9 sh 150.4 sh 226.6 sh		104.2 111.3 133.8 150.3 153.2 232.7	ν_8 ν_7 ν_6 ν_2 ν_9 ν_1	E_1'' E_1'' E_1'' A_1' E_2' A_1'	$^{24}\text{Mg}_7$ (D_{5h})

Die Ramanspektren wurden Gemischen aus Magnesiumdimeren, -tetrameren, und -pentameren zugeordnet. In einigen Matrices sind auch geringe Mengen an Magnesiumheptameren vorhanden, deren Ramanlinien jedoch teilweise denen anderer Cluster überdeckt sind. Die Erwärmung von Magnesium/Argon-Matrices auf höhere Temperaturen resultiert in einem Verschwinden der Ramanlinien der Dimere und Heptamere und einem teilweisen Verschwinden der Ramanlinien des Pentamagnesiums. Ebenso konnten Matrices von Pentamagnesium und vor allem Tetramagnesium durch Deposition unter rauheren Bedingungen erhalten werden. Diese Beobachtungen weisen auf eine besondere Stabilität der Tetramere hin. Weiteres Tempern der Matrices führte vor allem

zu einem weiteren Abbau der Magnesiumpentamere, bis schließlich eine Abscheidung von metallischen Magnesium erfolgte.

3.7.2. Isotopomere der Magnesiumcluster

Auch bei Magnesium treten, wie bei Lithium, Isotopomere der Cluster auf. Im Gegensatz zu Lithium besitzt Magnesium jedoch drei häufige natürliche Isotope. Es handelt sich dabei um ^{24}Mg mit einer Häufigkeit von 78.99 %, ^{25}Mg mit 10.00 % und ^{26}Mg mit 11.01 %.

Tabelle 17: Theoretische Häufigkeiten [%] der Magnesiumisotopomeren unter Verwendung von Magnesium mit einem Gehalt von 78.99 % ^{24}Mg , 10.00 % ^{25}Mg und 11.01 % ^{26}Mg .

Mg_2		Mg_4		Mg_5	
$^{24}\text{Mg}_2$	62,4	$^{24}\text{Mg}_4$	38,9	$^{24}\text{Mg}_5$	30,8
$^{25}\text{Mg}_2$	1,0	$^{25}\text{Mg}_4$	$1 * 10^{-2}$	$^{25}\text{Mg}_5$	$1 * 10^{-3}$
$^{26}\text{Mg}_2$	1,2	$^{26}\text{Mg}_4$	$1 * 10^{-2}$	$^{26}\text{Mg}_5$	$2 * 10^{-3}$
$^{24}\text{Mg}^{25}\text{Mg}$	15,8	$^{24}\text{Mg}_3^{25}\text{Mg}$	19,7	$^{24}\text{Mg}_4^{25}\text{Mg}$	19,5
$^{25}\text{Mg}^{26}\text{Mg}$	2,2	$^{24}\text{Mg}_3^{26}\text{Mg}$	21,7	$^{24}\text{Mg}_4^{26}\text{Mg}$	21,4
$^{24}\text{Mg}^{26}\text{Mg}$	17,4	$^{25}\text{Mg}_3^{24}\text{Mg}$	0,3	$^{24}\text{Mg}^{25}\text{Mg}_4$	$4 * 10^{-2}$
		$^{25}\text{Mg}_3^{26}\text{Mg}$	$4 * 10^{-2}$	$^{25}\text{Mg}_4^{26}\text{Mg}$	$6 * 10^{-3}$
		$^{26}\text{Mg}_3^{24}\text{Mg}$	0,4	$^{24}\text{Mg}^{26}\text{Mg}_4$	$6 * 10^{-2}$
		$^{26}\text{Mg}_3^{25}\text{Mg}$	$5 * 10^{-2}$	$^{25}\text{Mg}^{26}\text{Mg}_4$	$7 * 10^{-3}$
		$^{24}\text{Mg}_2^{25}\text{Mg}_2$	3,7	$^{24}\text{Mg}_3^{25}\text{Mg}_2$	4,9
		$^{25}\text{Mg}_2^{26}\text{Mg}_2$	$7 * 10^{-2}$	$^{24}\text{Mg}_3^{26}\text{Mg}_2$	6,0
		$^{24}\text{Mg}_2^{26}\text{Mg}_2$	4,5	$^{24}\text{Mg}_2^{25}\text{Mg}_3$	0,6
		$^{24}\text{Mg}_2^{25}\text{Mg}^{26}\text{Mg}$	8,2	$^{25}\text{Mg}_3^{26}\text{Mg}_2$	$1 * 10^{-2}$
		$^{24}\text{Mg}^{25}\text{Mg}_2^{26}\text{Mg}$	1,0	$^{24}\text{Mg}_2^{26}\text{Mg}_3$	0,8
		$^{24}\text{Mg}^{25}\text{Mg}^{26}\text{Mg}_2$	1,2	$^{25}\text{Mg}_2^{26}\text{Mg}_3$	$1 * 10^{-2}$
				$^{24}\text{Mg}_3^{25}\text{Mg}^{26}\text{Mg}$	10,9
				$^{24}\text{Mg}^{25}\text{Mg}_3^{26}\text{Mg}$	0,2
				$^{24}\text{Mg}^{25}\text{Mg}^{26}\text{Mg}_3$	0,2
				$^{24}\text{Mg}_2^{25}\text{Mg}_2^{26}\text{Mg}$	2,1
				$^{24}\text{Mg}_2^{25}\text{Mg}^{26}\text{Mg}_2$	2,3
				$^{24}\text{Mg}^{25}\text{Mg}_2^{26}\text{Mg}_2$	0,3

Die Untersuchungen wurden hier auf das natürliche Gemisch der Magnesiumisotope beschränkt. Die Population der Isotopomere, die sich durch die Verwendung von Magnesium mit den natürlichen Isotopenkonzentrationen ergibt, wird in Tabelle 17 aufgelistet. Es sind zahlreiche Isotopomere in Konzentrationsbereichen erkennbar, welche durch die Ramanspektroskopie erfasst werden. Daher sind für eine zweifelsfreie Zuordnung der beobachteten Ramanlinien zuverlässige Berechnungen notwendig.

Ähnlich wie bei den Lithiumclustern bedeutet eine Isotopensubstitution in den Clustern eine Symmetrierniedrigung im Vergleich zu den isotopenreinen Clustern, welche sich im Auftreten zusätzlicher Linien äussert. Dimere des Magnesiums aus unterschiedlichen Isotopen weisen eine $C_{\infty v}$ -Symmetrie auf, Tetramere erfahren eine Symmetrierniedrigung von T_d nach C_{3v} bei einfacher Isotopensubstitution. Der Magnesiumpentamer, für den eine D_{3h} -Symmetrie angenommen wird, weist bei einfacher Isotopensubstitution in apikaler Position eine C_{3v} -Symmetrie auf, bei äquatorialer Substitution dagegen eine C_{2v} -Symmetrie. Der Symmetrieabbau und die daraus folgenden Änderungen in den Aktivitäten der Molekülschwingungen von Magnesiumtetrameren und -pentameren sind in den Schemata 7, 8 und 9 aufgeführt. Darüberhinaus können bei den Magnesiumclustern auch Substitutionen mit zwei verschiedenen Isotopen auftreten.

Schema 7: Symmetrieabbau bei Magnesiumtetrameren durch einfache Isotopensubstitution.

T_d			→	C_{3v}		
Rasse	Aktivität			Rasse	Aktivität	
1	A_1	Ra	→	2	A_1	IR, Ra
1	E	Ra	→			
1	F_2	IR, Ra	→	2	E	IR, Ra
$\Gamma_{T_d} = 1 A_1 + 1 E + 1 F_2$			→	$\Gamma_{C_{3v}} = 2 A_1 + 2 E$		

Schema 8: Symmetrieabbau bei Magnesiumpentameren durch einfache Isotopensubstitution in apikaler Position.

D_{3h}			\longrightarrow	C_{3v}		
Rasse	Aktivität			Rasse	Aktivität	
2	A_1'	Ra	\longrightarrow	3	A_1	IR, Ra
1	A_2''	IR	\longrightarrow			
2	E'	IR, Ra	\longrightarrow	3	E	IR, Ra
1	E''	Ra	\longrightarrow			
$\Gamma_{D_{3h}} = 2 A_1' + 1 A_2'' + 2 E' + 1 E''$			\longrightarrow	$\Gamma_{C_{3v}} = 3 A_1 + 3 E$		

Schema 9: Symmetrieabbau bei Magnesiumpentameren durch einfache Isotopensubstitution in äquatorialer Position.

D_{3h}			\longrightarrow	C_{2v}		
Rasse	Aktivität			Rasse	Aktivität	
2	A_1'	Ra	\longrightarrow	4	A_1	IR, Ra
1	A_2''	IR	\longrightarrow	1	A_2	Ra
2	E'	IR, Ra	\longrightarrow	2	B_1	IR, Ra
1	E''	Ra	\longrightarrow	2	B_2	IR, Ra
$\Gamma_{D_{3h}} = 2 A_1' + 1 A_2'' + 2 E' + 1 E''$			\longrightarrow	$\Gamma_{C_{2v}} = 4 A_1 + 1 A_2 + 2 B_1 + 2 B_2$		

3.7.3. Dichtefunktionalrechnungen

Wie beim Lithium wurde auch bei Magnesium zunächst ein Reihe von Methoden und Basissätzen auf ihre Eignung überprüft. Dafür war jedoch nicht, wie beim Lithium, der Dimer geeignet, da dieser nur eine sehr flache Potentialmulde aufweist. Stattdessen wurde die Überprüfung an den Tetrameren vorgenommen. Dabei stellte sich heraus, dass bei Magnesium nur die SVWN5-Methode zusammen mit dem 6-31G*-Basissatz in der Lage war, die Verhältnisse beim Magnesiumtetramer $^{24}\text{Mg}_4$ mit guter Genauigkeit wiederzugeben. Eine noch bessere Übereinstimmung wurde durch eine Skalierung der

Schwingungsfrequenzen mit dem Faktor 0.95 erzielt. Die so berechneten Schwingungsfrequenzen der Magnesiumcluster sind in Tabelle 16 aufgeführt. Beim Dimagnesium tritt hier eine deutliche Abweichung zwischen gemessenem und berechnetem Wert auf, was jedoch angesichts der sehr flachen Potentialmulde noch als zufriedenstellend betrachtet werden kann.

Wie bereits aus Tabelle 17 ersichtlich, liegen für die Magnesiumcluster zahlreiche Isotopomere in ramanpektroskopisch erfassbaren Konzentrationen vor. Da jedoch bereits für das Dimagnesium ein Isotopenshift von nur maximal 3 cm^{-1} erwartet wird und dieser sich für die größeren Magnesiumcluster noch weiter verringert, können die Linien der verschiedenen Isotopomere nicht mehr aufgelöst werden. Das Auftreten von Isotopomeren in der Clusterpopulation äussert sich daher nur in einer Verbreiterung der Ramanlinien. Daher wurde auf eine Berechnung der Isotopomere der Magnesiumcluster hier verzichtet. Die durch Dichtefunktionalrechnungen und ramanpektroskopische Untersuchungen bestimmten Geometrien der isotopreinen Magnesiumcluster sind in Abbildung 22 dargestellt.

3.7.4. Der *Magische Cluster* Mg_4

Wie bei den Alkalimetallen wurde auch für Magnesium ein Cluster mit besonderer Stabilität gefunden. Anders als bei Natrium und Lithium handelt es sich hierbei allerdings nicht um den Oktamer, sondern um den Tetramer. Dies wird verständlich, wenn man, entsprechend dem *Jellium-Modell*, als Bedingung für die höhere Stabilität im Vergleich zu den übrigen kleinen Clustern desselben Elements eine Besetzung der Molekülorbitale mit acht Valenzelektronen voraussetzt. Diese Bedingung ist für die Alkalimetalle bei acht Atomen, für die Erdalkalimetalle jedoch bereits bei vier Atomen erfüllt. Eine Betrachtung der Energieniveaus verschiedener möglicher Geometrien der Erdalkalimetall-Tetramere, wie in Schema 10 dargestellt, legt dann die durch die Dichtefunktionalrechnungen bestimmte Tetraedergeometrie nahe.

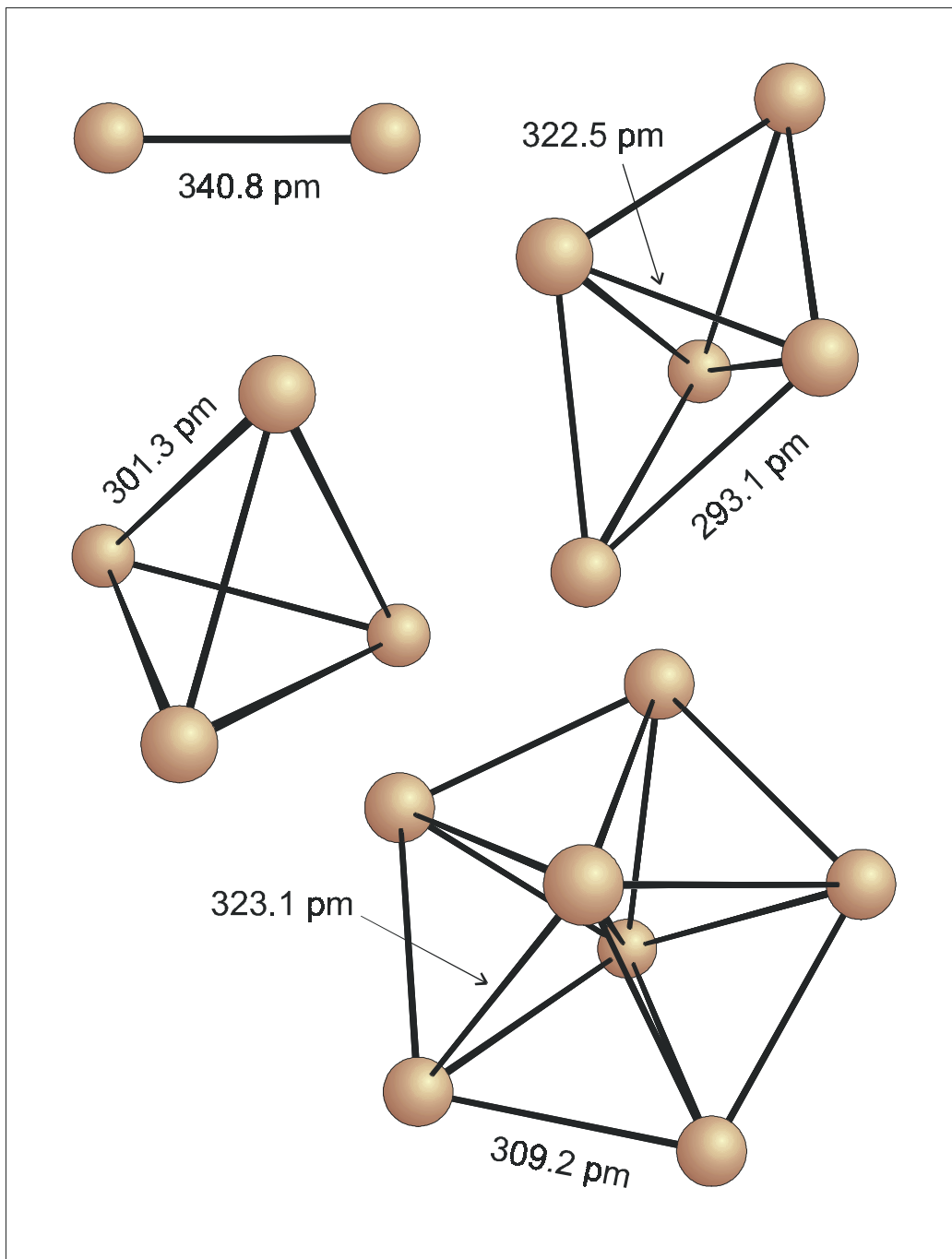
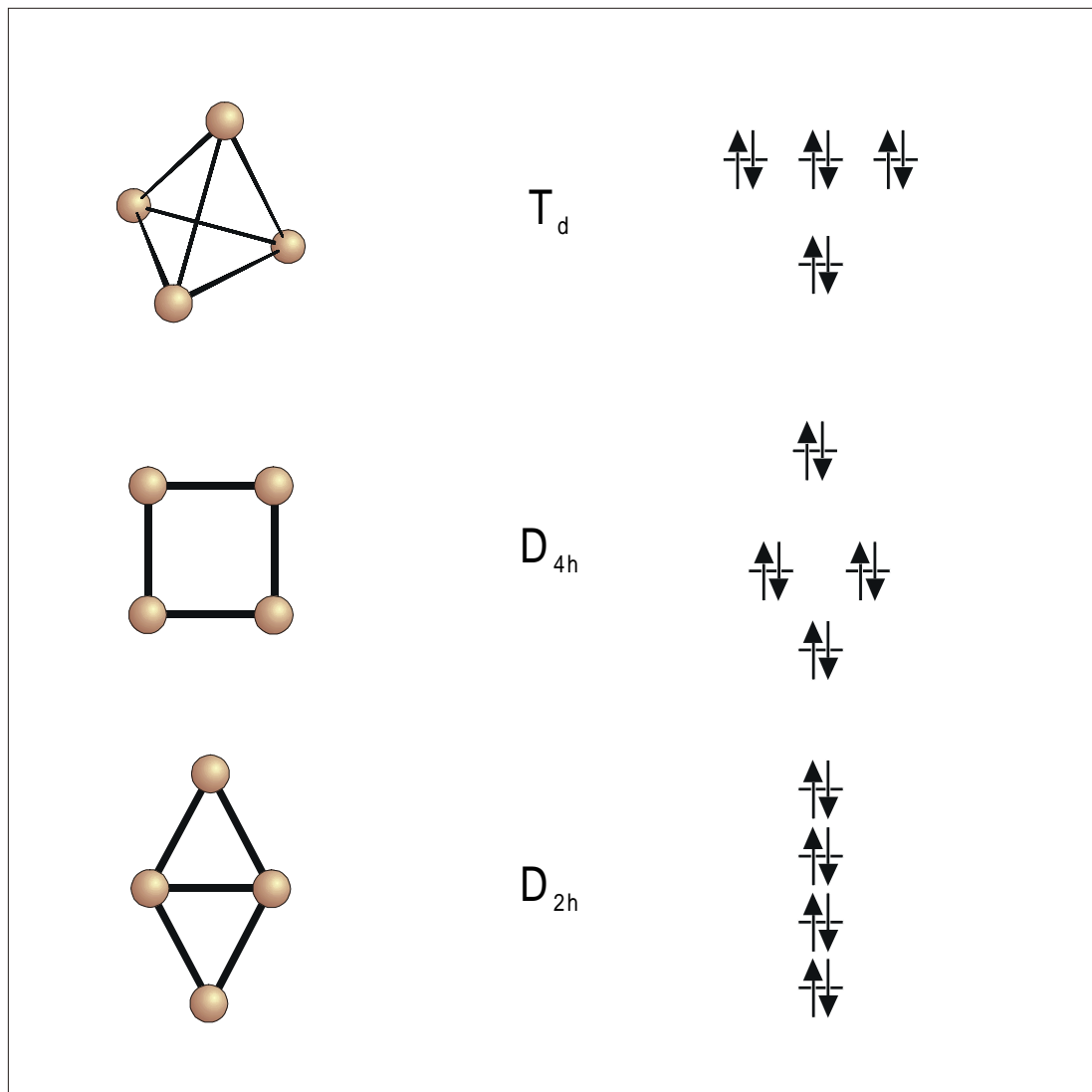


Abbildung 22: Aus Dichtefunktionalrechnungen (SVWN5, 6-31G*) bestimmte Geometrien der Magnesiumdimere, -tetramere, -pentamere und -heptamere.

Die Ergebnisse der ramanspektroskopischen Untersuchungen weisen auf eine hohe Stabilität der Magnesiumtetramere innerhalb der Reihe der kleinen Magnesiumcluster hin. Auch die Dichtefunktionalrechnungen zeigen für Magnesiumtetramere eine beson-

ders kurze Bindung (301.3 pm) mit einer Kraftkonstante von 0.109 N/cm, was angesichts der Ausbildung von σ -Bindungen mit voll besetzten Valenzorbitalen verständlich wird. Dagegen weist der Magnesiumdimer eine Bindungslänge von 340.8 pm und eine Kraftkonstante von 0.093 N/cm auf und widerspricht damit der gängigen Auffassung, dass die Dimere in der Reihe der kleinen Metallcluster am stabilsten sind.

Schema 10: Verschiedene mögliche Tetramagnesiumcluster und deren höchste besetzte Energieniveaus im Grundzustand.



4. Zusammenfassung

Im Rahmen dieser Arbeit wurden die Elemente der ersten Hauptgruppe mittels Raman-Matrix-Spektroskopie untersucht. Bei Wasserstoff und Deuterium galt das Hauptinteresse dabei dem Einfluss der Matrixumgebung auf die darin eingebetteten Moleküle. Es zeigte sich, dass die Rotationsschwingungen des Wasserstoffs anders beeinflusst werden als die Streckschwingungen. Während die Streckschwingungen des Wasserstoffmoleküls insbesondere durch die Bildung von Wasserstoffaggregaten gestört werden und daher bei höheren Wasserstoffkonzentrationen komplexe Liniengruppen beobachtet werden, zeigen die Rotationsschwingungen deutlich die Einflüsse der Matrixumgebung, insbesondere deren Ordnungsgrad. Eine geringe Ordnung, wie es bei stark dotierten Matrices der Fall ist, resultiert dabei in einfachen Rotationslinien, wohingegen ein wenig gestörtes Kristallgitter des Matrixgases durch seine Anisotropie die Rotationslinien aufspaltet.

Das Hauptthema dieser Arbeit waren kleine, matrixisolierte Cluster der Alkalimetalle. Diese wurden, mit Ausnahme von reinen Kaliumdimeren, durch Knudsenverdampfung erzeugt. Es zeigte sich, dass es hinsichtlich der Clustergrößen einen deutlich erkennbaren Trend gibt, der die Stabilität der Cluster widerspiegelt. Während Cäsium initial nur Dimere bildet und mit einzelnen Cäsiumatomen in der Matrix erst im Verlauf von Temperaturzyklen zu Trimeren reagiert, bildet Rubidium bereits während der Kondensation der Matrix neben Dimeren auch Trimere. Kalium bildet Dimere nur bei längerer Deposition von sehr verdünnten Dämpfen, oder bei der Verwendung von Mikrowellen-Sputtering. Bereits kurze Temperzeiten resultierten in der Bildung von Trimeren, und geringfügig längeres Tempern ließ Matrices entstehen, in denen nur noch Tetramere zu finden waren.

Dieser sich abzeichnende Trend, dass die leichteren Alkalimetalle größere Cluster bilden als die schwereren, setzt sich beim Natrium eindrucksvoll fort. Natriumdimere konnten in reiner Form in einer Matrix nur bei hoher Verdünnung erhalten werden. Selbst bei vorsichtigem Tempern reagierten diese Dimere direkt zu Tetrameren weiter. Natriumtrimere konnten nicht beobachtet werden. Ein weiteres Tempern der Tetranatrium-Matrices resultierte in der Bildung des *Magischen Clusters* Oktanatrium. Somit konnte für das Oktanatrium eine Bildungssequenz aufgestellt werden, die der Vorstel-

lung einer zufälligen Reaktion der Atome und kleinsten Cluster zu einer breiten Clusterpopulation widerspricht. Der Oktamer war relativ stabil; eine Umwandlung in noch größere Cluster konnte unter keinen einstellbaren Versuchsbedingungen beobachtet werden.


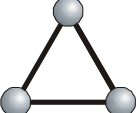
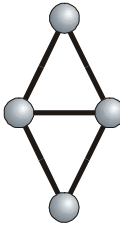
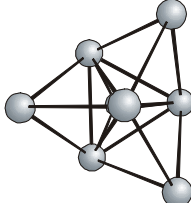
			
Li₂		Li₄	Li₈
Na₂		Na₄	Na₈
K₂	K₃	K₄	
Rb₂	Rb₃		
Cs₂	Cs₃		

Abbildung 23: Clusterpopulationen der Alkalimetalle.

Lithium setzt den Trend zu größeren Cluster nicht fort. Stattdessen wurde eine Clusterpopulation in den Matrices gefunden, welche sich durch verschiedene Kondensationsbedingungen oder Temperaturzyklen kaum beeinflussen ließ. Der größte gefundene Cluster ist auch beim Lithium der Oktamer, ein *Magischer Cluster*, welcher auch die höchste Stabilität der beobachteten Lithiumcluster zeigt. Die hohe Mobilität des Lithiums im Matrixmaterial bei ca. 40 K verhindert eine Untersuchung der Bildungssequenz des Oktamers. Die Schwierigkeiten bei der Zuordnung der komplexen Spek-

tren, die sich durch das Vorhandensein verschiedener Cluster ergeben, wurden durch die Messung beider Lithiumisotope in relativ reiner Form und anschließendem Vergleich der Spektren gelöst. Alle kleinen Cluster der Alkalimetalle, die im Rahmen dieser Arbeit gefunden wurden, sind in Abbildung 23 aufgeführt.

Als einziger Vertreter der Erdalkalimetalle wurde in dieser Arbeit das Magnesium untersucht. Jedoch zeigen sich bereits hier deutliche Unterschiede zu den Alkalimetallen, die durch die andere elektronische Struktur der Magnesiumcluster erklärt werden können. Bei den betrachteten Clusterpopulationen zeigte sich dies bereits in der Geometrie der Tetramere, welche bei den Alkalimetallen durchweg rhomboedrisch waren, bei Magnesium jedoch regulär tetraedrisch.

Weitere Unterschiede zwischen den beiden Gruppen traten bei der Stabilität und Häufigkeit der verschiedenen Clustergrößen auf. Während der *Magische Cluster* der Alkalimetalle der Oktamer ist, bei dem vereinfacht gesprochen eine abgeschlossene Schale der Elektronenbesetzung erreicht wird, tritt der gleiche energetisch günstige Fall für die Erdalkalimetalle bereits beim Tetramer ein. Dementsprechend wurde bei den Magnesiumclustern vor allem Tetramagnesium gefunden, welches die Clusterpopulation dominierte und eine besondere Stabilität aufwies. Dieser Befund zeigt in deutlicher Weise, dass der Begriff *Magischer Cluster* keineswegs verallgemeinert werden darf, sondern nur jeweils im Zusammenhang mit der betrachteten Gruppe des Periodensystems sinnvoll sein kann.

Alle erhaltenen Daten werden durch *Ab Initio*- bzw. Dichtefunktionalrechnungen untermauert. Es zeigte sich dass die Methode und der Basissatz für jedes Element sorgfältig ausgewählt werden muss. Dies geschah mit Hilfe von Rechnungen für die Dimere bzw. Tetramere, bei denen Vergleichswerte aus Gasphasenuntersuchungen bereits bekannt waren.

Ein weiteres Ziel dieser Arbeit war es, die Matrixapparatur weiterzuentwickeln. Dabei galt es, die Methode der Raman-Matrix-Spektroskopie auf möglichst viele Elemente anwenden zu können. Dazu wurden verschiedene Möglichkeiten der Verdampfung entwickelt, was schließlich in der Konstruktion einer Verdampferzelle mit angeschlossener Schwingquarz-Waage resultierte. Damit ist die Verdampfung auch hochschmelzender Metalle mit gleichzeitiger Bestimmung der verdampften Masse

5. Experimentelles

5.1. Apparaturen und Messmethoden

5.1.1. Die Matrixapparatur

Die im Rahmen dieser Arbeit verwendete Matrix-Apparatur und das Raman-spektrometer sind auf der folgenden Abbildung 25 gezeigt.

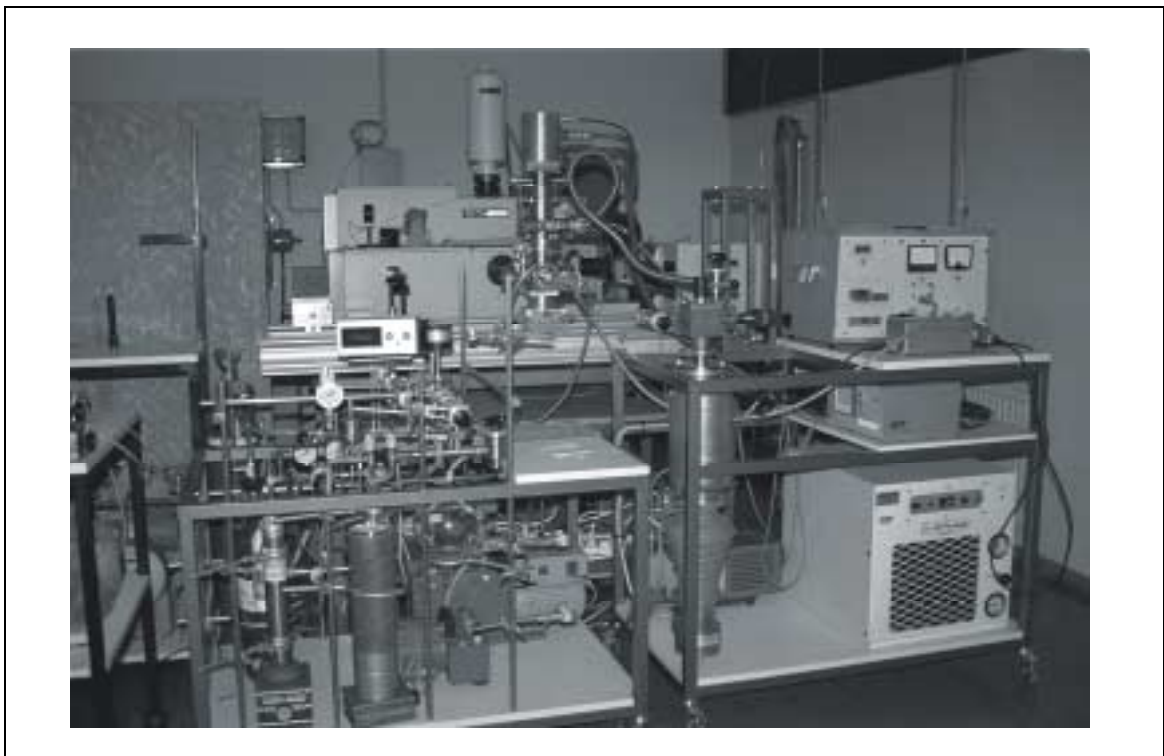


Abbildung 25: Photo der gesamten Matrixapparatur.

Vorne links ist die Gasversorgung mit dem zugehörigen Vakuumpumpstand zu sehen. Rechts unten befindet sich der Helium-Kompressor der *closed-cycle*-Gaskältemaschine. Daneben ist der Hochvakuum-Pumpstand mit der Öldiffusionspumpe zu erkennen. Das Herzstück der Apparatur, der Kryostat, befindet sich oben in der Mitte des Bildes. Dahinter ist das Ramanspektrometer zu sehen. Die folgende Abbildung 26 illustriert schematisch den Aufbau. Der in der Abbildung gezeigte Mikrowellengenerator ist optional.

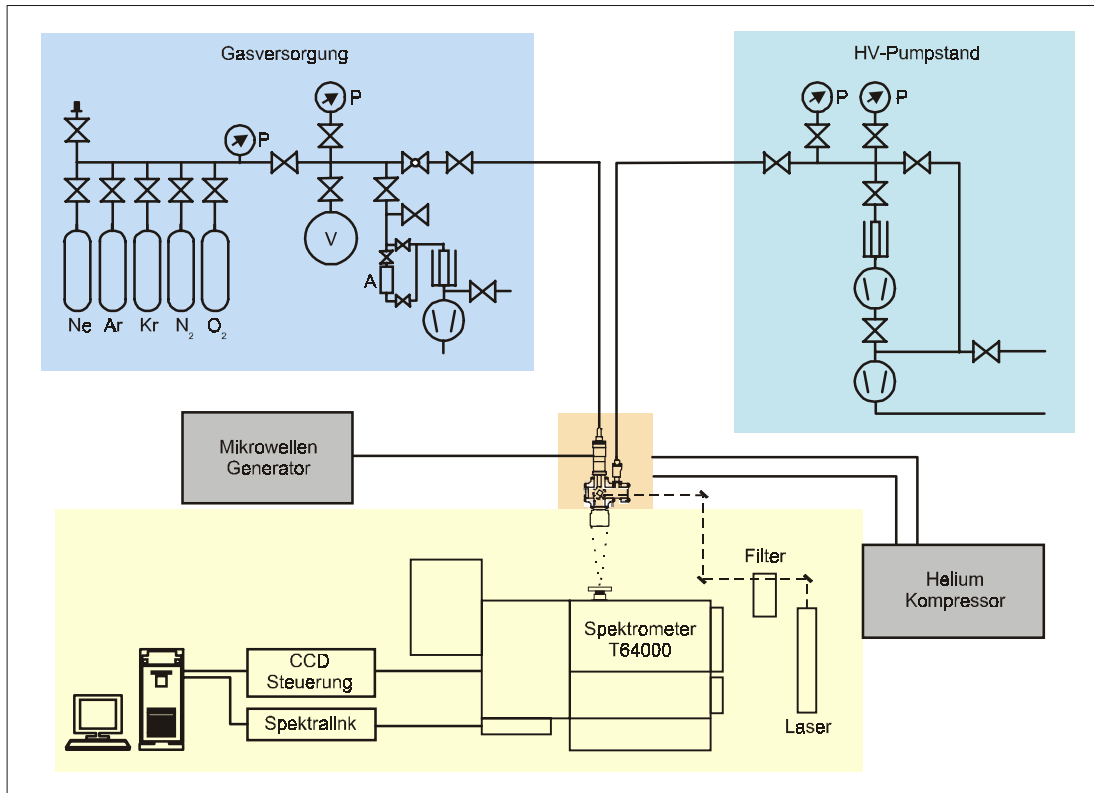


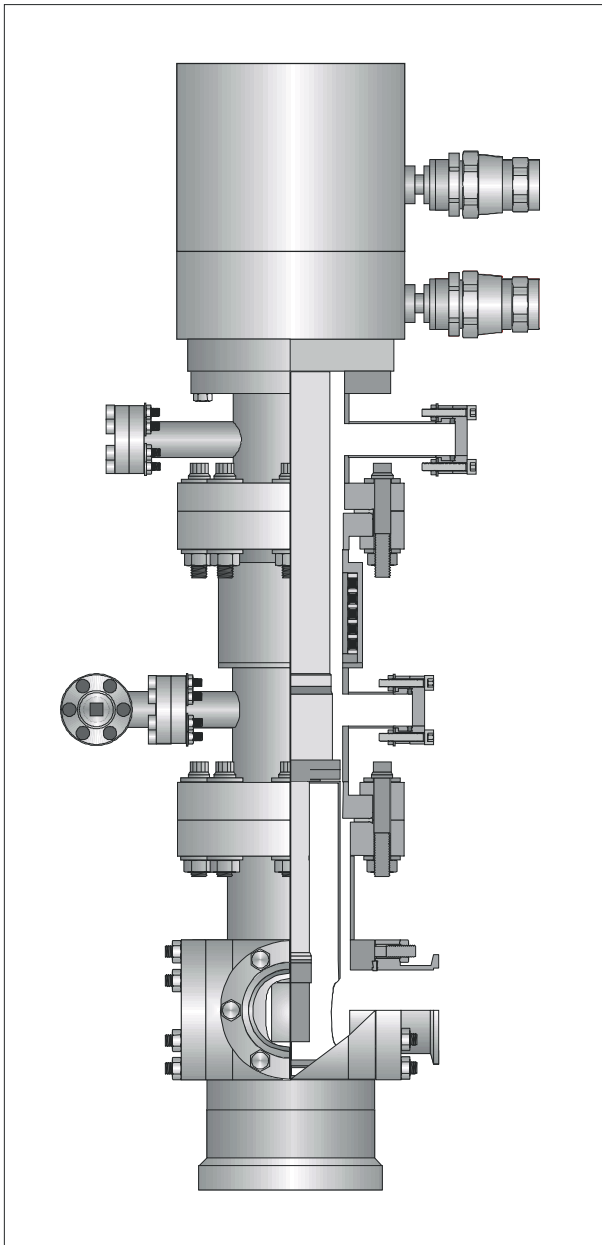
Abbildung 26: Schema der Apparatur.

Es ist für Raman-Matrix-Untersuchungen unbedingt notwendig, dass kein Öl aus der Öldiffusionspumpe bzw. den Drehschieberpumpen in die Gasversorgung oder direkt in den Kryostaten zurückdiffundiert. Selbst geringe Spuren an Öl würden störende Linien in den Spektren verursachen, welche unter Umständen sogar mit Ramanlinien der untersuchten Moleküle und Cluster verwechselt werden könnten. Es hat sich im Laufe der Untersuchungen herausgestellt, dass die Verwendung einer mit flüssigem Stickstoff gekühlten Kühlfalle zwischen der Drehschieberpumpe und der Gasverteiler-Apparatur ausreicht, eine Rückdiffusion an dieser Stelle zu verhindern. Eine Rückdiffusion von Öl aus der Öldiffusionspumpe wurde bisher bei dem verwendeten Aufbau nicht beobachtet.

Von noch größerer Wichtigkeit ist die extreme Dichtigkeit aller Teile der Apparatur. Dadurch wird das Eindringen störender Gase und damit eine Verunreinigung der Matrices sowie das Herabsetzen der Kühlleistung der Gaskältemaschine durch die resultierende Verschlechterung des Isolationsvakuums vermieden.

5.1.2. Der Kryostat

Die Abbildung 27 zeigt das Schema des verwendeten Kryostaten. Im oberen Teil der Abbildung ist der Ventilkopf der Gaskältemaschine mit den Zu- und Ableitungen für das Helium zu erkennen. Daran schliessen sich die Kühlstufen an, an deren unterem Ende sich der quaderförmige Kupferblock befindet. Die untere Kühlstufe und der Kupferblock werden vom Strahlenschirm umgeben, in dem sich für den Ein- und Austritt



des Laserstrahls vier Ausschnitte befinden. Dieser Strahlenschirm vermindert den Einfluss von Wärmestrahlung auf die Kühlstufe und den Kupferblock. Ein zusätzlicher Nutzen ist die Reflektion des Laserstrahls auf die Kaltfläche und somit eine Verbesserung des Signal/Rausch-Verhältnisses.

Der bisher beschriebene Teil des Kryostaten ist gegen den unteren, auf einer optischen Bank fixierten Teil drehbar, so dass jeweils der für die Kondensation der Matrix und die Messung optimale Winkel eingestellt werden kann. Die seitlichen Flansche können Vakuum-Messröhren sowie Schutzgaszuleitungen aufnehmen.

Abbildung 27: Der Kryostat.

Im unteren Teil des Kryostaten befinden sich Magnesiumfluorid-Fenster für den Strahleintritt und -austritt sowie ein Flansch für die Befestigung einer Gasdüse oder einer Verdampferzelle.

Wie bereits im vorherigen Abschnitt angesprochen, ist ein gutes Isolationsvakuum entscheidend für die Durchführung von Matrixspektroskopie-Experimenten. Beim Vorhandensein geringer Undichtigkeiten, die die Leckrate von einem guten Wert (ca. $1 \cdot 10^{-7}$ mbar/l*s) auf einen gerade noch akzeptablen Wert ($1 \cdot 10^{-5}$ mbar/l*s) heraufsetzen, verdoppelt sich die benötigte Zeit zum Einkühlen der Apparatur. Auch die erreichte Endtemperatur wird dadurch heraufgesetzt.

Einen weiteren Faktor im Wechselspiel zwischen Wärmeeintrag und Wärmeableitung stellt die Erwärmung durch den Laserstrahl bei der Messung dar. Untersuchungen von Herrn Dr. Kornath haben gezeigt, dass bei einem Einstrahlwinkel von 54° sowohl die Erwärmung der Probe am geringsten ist als auch das resultierende Spektrum am intensivsten. Daher wurde für die in dieser Arbeit vorgestellten Messungen immer dieser Einstrahlwinkel eingestellt. Die Abbildung 28 zeigt den Verlauf der einfallenden und austretenden Strahlung.

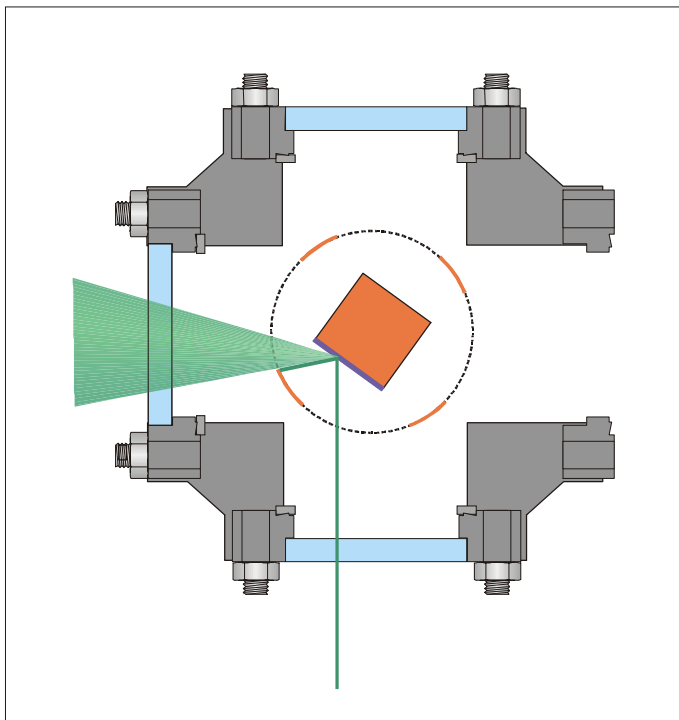


Abbildung 28: Schema des Strahlengangs im Kryostaten.

Um an den Kryostaten auch Verdampferzellen ohne eigenen Gasstutzen anschließen zu können, wurde die in Abbildung 29 gezeigte Mischdüse entwickelt. Durch diese Mischdüse wurde das Matrixgas gleichmässig über einen Ringspalt zugemischt. Zusätzlich verfügt diese Mischdüse über die Möglichkeit, eine Blende einzusetzen um die Wärmestrahlung auf die Kaltfläche zu vermindern.

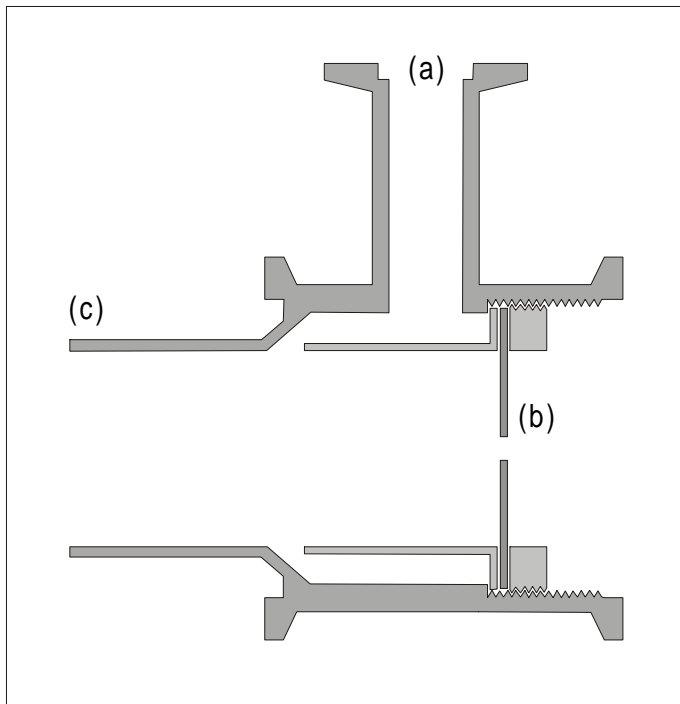


Abbildung 29: Mischdüse für die Verdampferzellen ohne eigenen Gasstutzen; (a) Einlass für das Matrixgas, (b) Blende, (c) Düsenverlängerung zum Einleiten des Cluster/Matrixgas-Gemisches bis kurz vor die Kaltfläche

5.1.3. Kondensation von Gasgemischen

Für die Kondensation von Gasgemischen wurde der im folgenden abgebildete Aufbau mit einer Gasdüse verwendet. Da es sich bei den im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Gasen um Gemische mit Wasserstoff bzw. Deuterium handelte, ist es notwendig, während der Kondensation einen möglichst geringen Abstand zur Kaltfläche einzuhalten, um Verluste der schlecht kondensierbaren Gase H_2 und D_2 zu verringern. Dennoch war eine Verarmung des Gasgemisches an H_2 bzw. D_2 auf etwa 50 % des Ursprungswertes nicht zu vermeiden, wie Messungen der Linienintensitäten der Gastmoleküle und der Wirtsmoleküle bei zweiatomigen Matrixgasen zeigten.^[30]

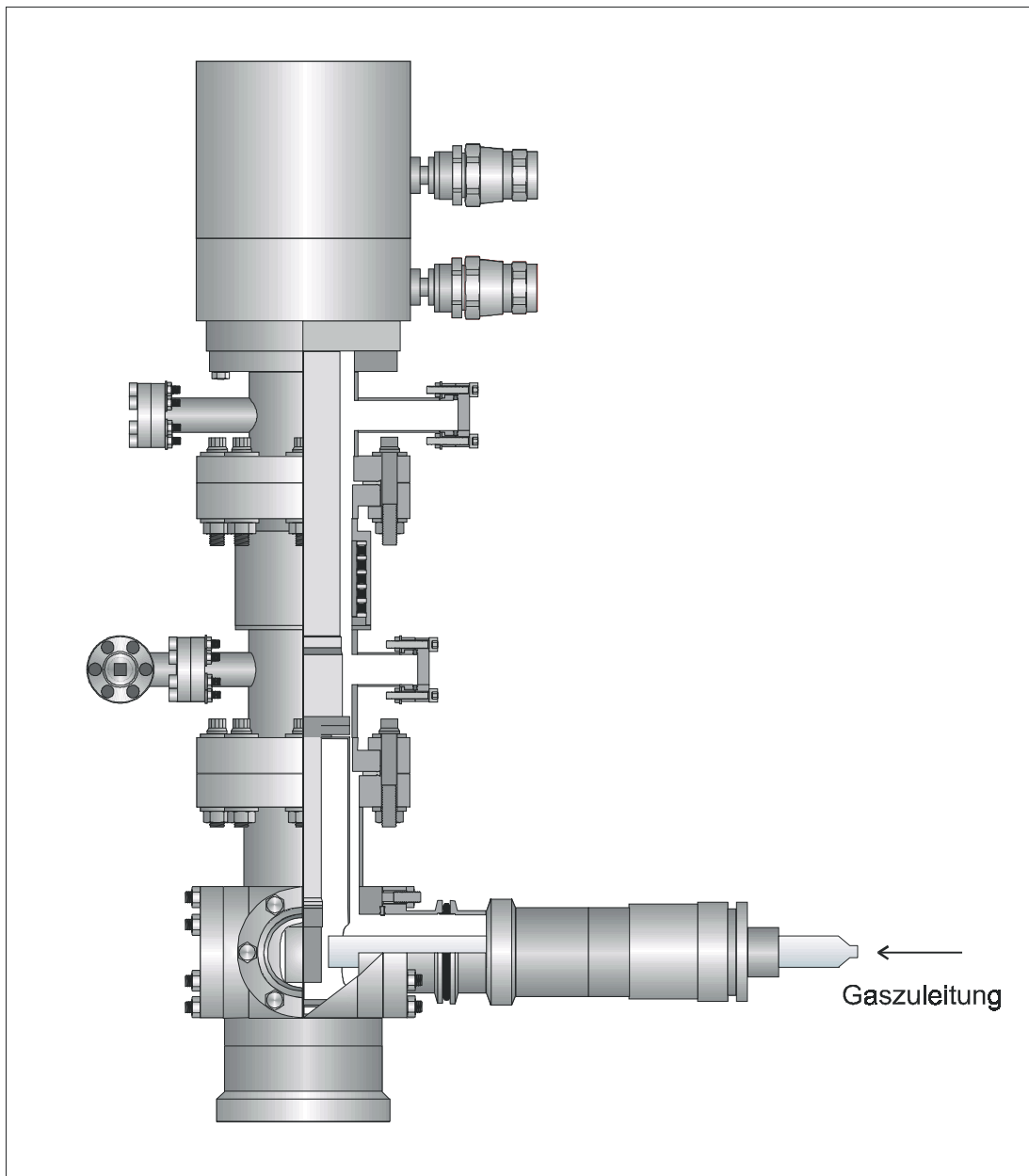


Abbildung 30: Kryostat mit eingesetzter Gasdüse.

Um eine möglichst effiziente Kondensation zu ermöglichen, ist die Gasdüse verstellbar aufgebaut. Während der Kondensation wird der Ausgang der Düse bis unmittelbar vor die Kaltfläche verschoben, um dann nach Beendigung der Kondensation und vor Beginn der Messungen aus dem Bereich des Strahlenschirms bewegt zu werden. Die Abbildung 30 zeigt den zur Kondensation von Gasgemischen verwendeten Aufbau.

5.1.4. Die Mikrowellen-Verdampfung

Zur Erzeugung von Kaliumclustern wurde anstelle der bereits vorgestellten Gasdüse ein Quarzrohr mit einem Mikrowellen-Resonator an den Kryostaten angeflanscht. Eine Mikrowellenentladung ionisiert das durchströmende Matrixgas. Die hinter der Mikrowellen-Entladungszone angebrachte Kaliumprobe wird durch das darüberströmende ionisierte Gas verdampft (gesputtert) und das resultierende Gemisch auf der Kaltfläche ausgefren. Die folgende Abbildung 31 zeigt die schematische Zeichnung des Aufbaus.

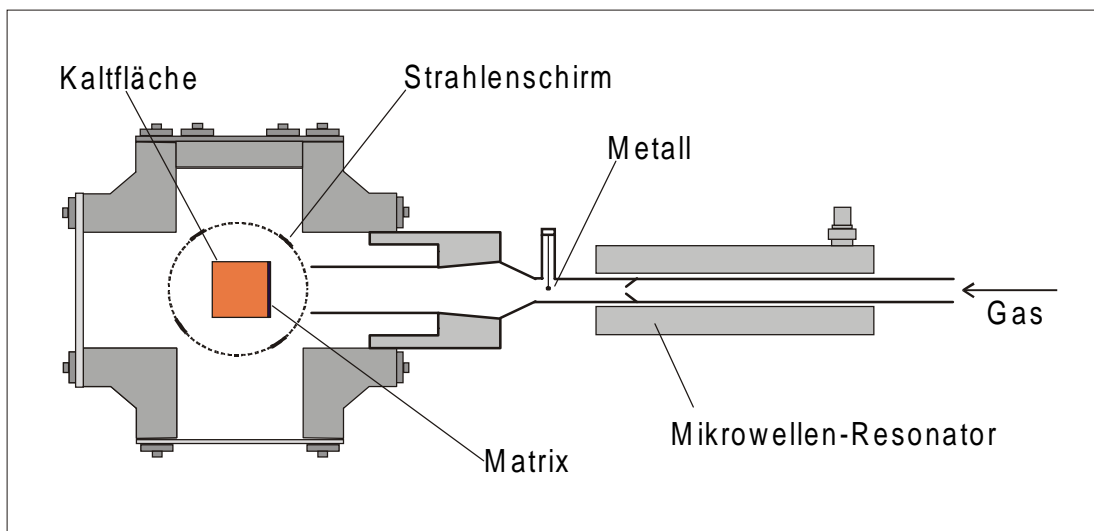


Abbildung 31: Querschnitt durch den Kryostaten mit Mikrowellensputter-Einheit.

5.1.5. Verdampferzellen aus Glas

Die Abbildung 32 zeigt eine einfache Verdampferzelle aus Glas, wie sie für Kalium, Cäsium und Rubidium verwendet wurde. Die Heizung besteht aus einem Heizmantel, der von aussen über das mit kleinen Metallstücken gefüllte Verdampfungsrohr geschoben wird. Da die genannten Metalle das Glas bei den jeweiligen Verdampfungstemperaturen von ca. 55 °C (Cs), 85 °C (Rb) und 140 °C (K) nicht angreifen und

gleichzeitig diese geringen Temperaturen die Kühlung der Kaltfläche nur unmerklich beeinflussen, ist diese einfache Konstruktion ausreichend. Die Verbindung zum Kryostat wird durch einen KF-Flansch erzielt, in den die Zelle mit Fluorocarbon-Wachs eingesetzt ist. Das Matrixgas wird über ein T-Stück zugemischt.

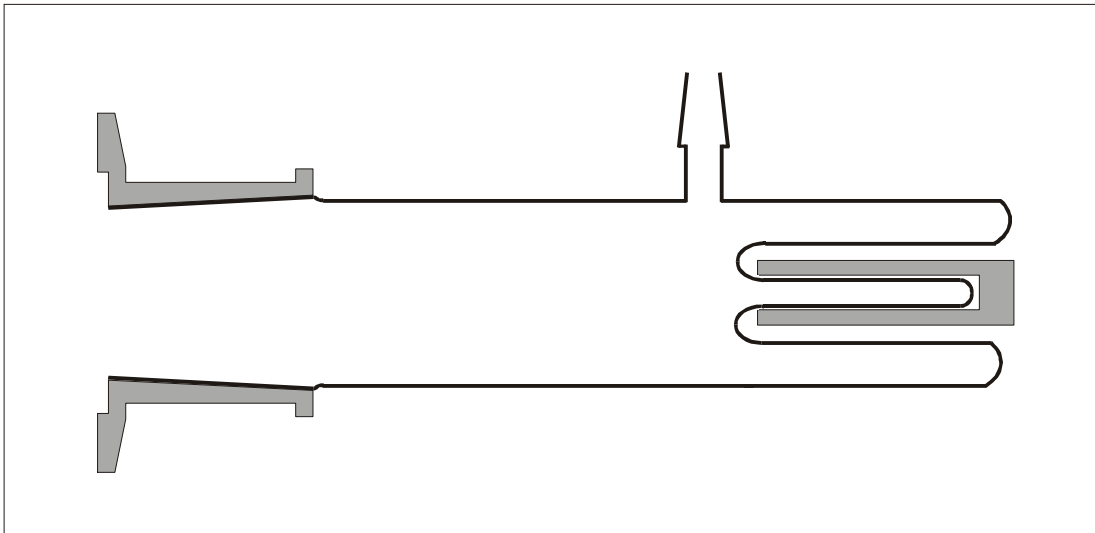


Abbildung 32: Einfache Verdampferzelle aus Glas.

Da bei der Temperatur von 200 °C, die zur Verdampfung von Natrium notwendig ist, bereits ein merklicher Wärmeeinfluss auf die mit Fluorocarbon-Wachs gedichtete Übergangsstelle zwischen Metall und Glas festzustellen war, wurde die in Abbildung 33 dargestellte Zelle mit gekühltem KF-Flansch konstruiert. Die Zumischung des Matrixgases erfolgt hier über die vorgeschaltete Mischdüse (s. Abb. 29).

Beim Betrieb dieser Zelle war zu erkennen, dass das verdampfte Natrium sich nicht, wie man erwarten könnte, im Bereich der Kühlung niederschlug, sondern sich wie ein leichtflüchtiges Nichtmetall verhielt. Sobald sich jedoch nach längerer Betriebszeit der Zelle einige Kondensationskeime gebildet hatten, schlug sich innerhalb kurzer Zeit ein Metallspiegel nieder.

Die hier vorgestellten Verdampferzellen werden, je nach Reaktivität des einzufüllenden Alkalimetalls, entweder in eine Glove Box eingeschleust und dort befüllt, oder mit Hilfe eines angeflanschten T-Stücks mit Schutzgas gespült und mit dem gereinigten Alkalimetall befüllt.

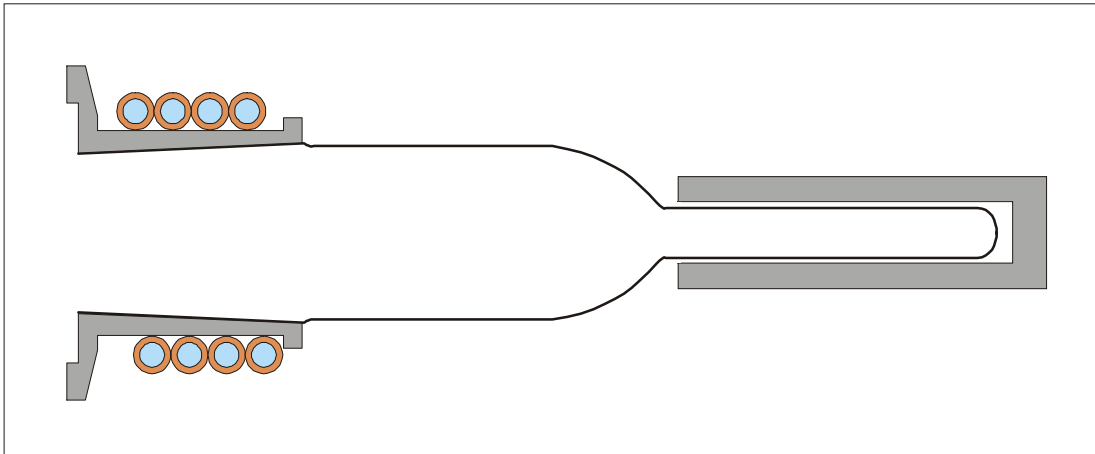


Abbildung 33: Verdampferzelle aus Glas mit gekühltem KF-Flansch.

5.1.6. Verdampferzellen aus Metall

Die Verwendung von gläsernen Verdampferzellen für die Verdampfung von Lithium verbot sich von Anfang an wegen der Temperaturen von etwa 500 °C, die notwendig sind um ausreichend Lithium zu verdampfen. Eine Ausführung der letztgenannten Verdampferzelle in Quarzglas statt Duranglas brachte keine Abhilfe, da zwar die Stabilität unter Wärmeeinfluss gewährleistet war, das Lithium bei diesen Temperaturen jedoch die Struktur des Quarzglases zerstört. Daher wurde eine Verdampferzelle aus Metall entwickelt, die in Abbildung 34 gezeigt ist.

Das Edelstahl-Verdampferrohr dieser Zelle wird mittels einer *Swagelok*-Verschraubung mit dem gekühlten Vorderteil verschraubt. Die Heizung erfolgt, wie bei den Zellen aus Glas, von aussen über einen Heizmantel. Auch diese Zelle wird zum Befüllen über ein angeflanshtes T-Stück mit Schutzgas gespült.

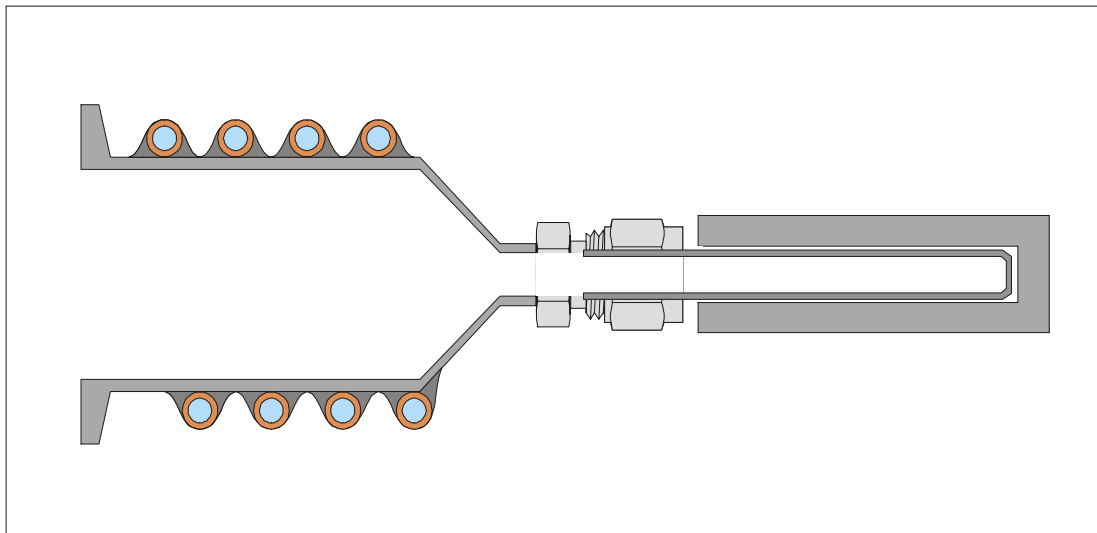


Abbildung 34: Verdampferzelle aus Edelstahl.

5.1.7. Der Rohrofen

Da bei höheren Temperaturen die vorstehend beschriebene Metall-Verdampferzelle den Nachteil hat, keine ausreichende Wärmeübertragung zu gewährleisten, wurde eine vollkommen neue Verdampferzelle entwickelt. Diese wurde auch bereits im Hinblick darauf konstruiert, dass es möglich sein soll, mittels einer Schwingquarz-Waage die genaue Menge an verdampftem Metall zu messen. Daher sollte in Richtung auf die Kaltfläche genausoviel Metall verdampft werden wie in Richtung auf die Schwingquarz-Waage. Der dazu entwickelte Aufbau ist in Abbildung 35 gezeigt.

Da nur ein geringes Volumen an Metall notwendig ist, um eine Matrix ausreichend zu dotieren, konnte die neue Verdampferzelle so klein konstruiert werden, dass sie in einem Kreuzstück mit CF-40-Flanschen Platz findet. Die unmittelbar in den Rohrofen eingearbeitete Heizwicklung aus elektrisch isoliertem Tantaldraht bietet die Möglichkeit, Temperaturen bis zu 2200 °C zu erreichen, und somit auch schwer flüchtige Metalle zu untersuchen.

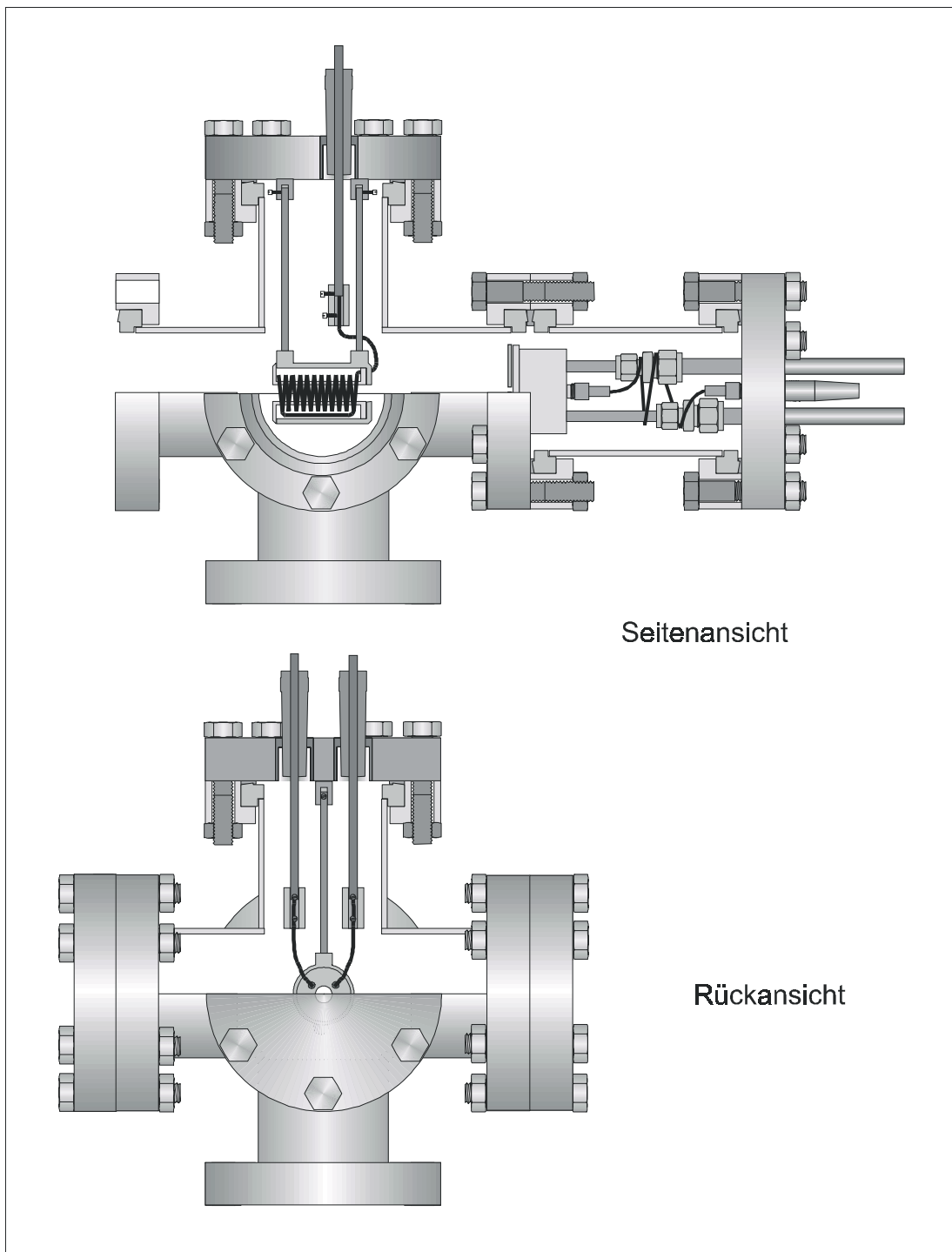


Abbildung 35: Rohrfornen mit angesetzter Schwingquarz-Waage.

Der vorstehend beschriebene Rohrfornen ist in Abbildung 36 in der letzten Entwicklungsstufe gezeigt. Ein analoger Aufbau, jedoch mit einem Vierfach-Kreuzstück an-

stelle des Doppel-Kreuzstücks, wurde für die Untersuchungen an Magnesium verwendet. Links ist der Kryostat zu sehen. Das Schieberventil trennt bei Bedarf die Verdampfeinheit vom Kryostaten ab und ermöglicht so ein separates Abpumpen von Gasen aus der Verdampferzelle oder das Befüllen der Verdampferzelle, ohne dass der Kryostat dabei beeinflusst wird. Weiter rechts schliesst sich das Doppel-Kreuzstück mit dem Rohrofen an. Neben der Schwingquarz-Waage, ganz rechts zu sehen, werden darin ein seitliches Sichtfenster sowie ein Faltenbalg zum separaten Evakuieren der Verdampfeinheit eingebaut. Dieser Aufbau bietet die Möglichkeit, genaue Informationen über die Menge des verdampften Metalls und, mittels eines Thermoelements, die genaue Temperatur des Ofens zu erhalten.

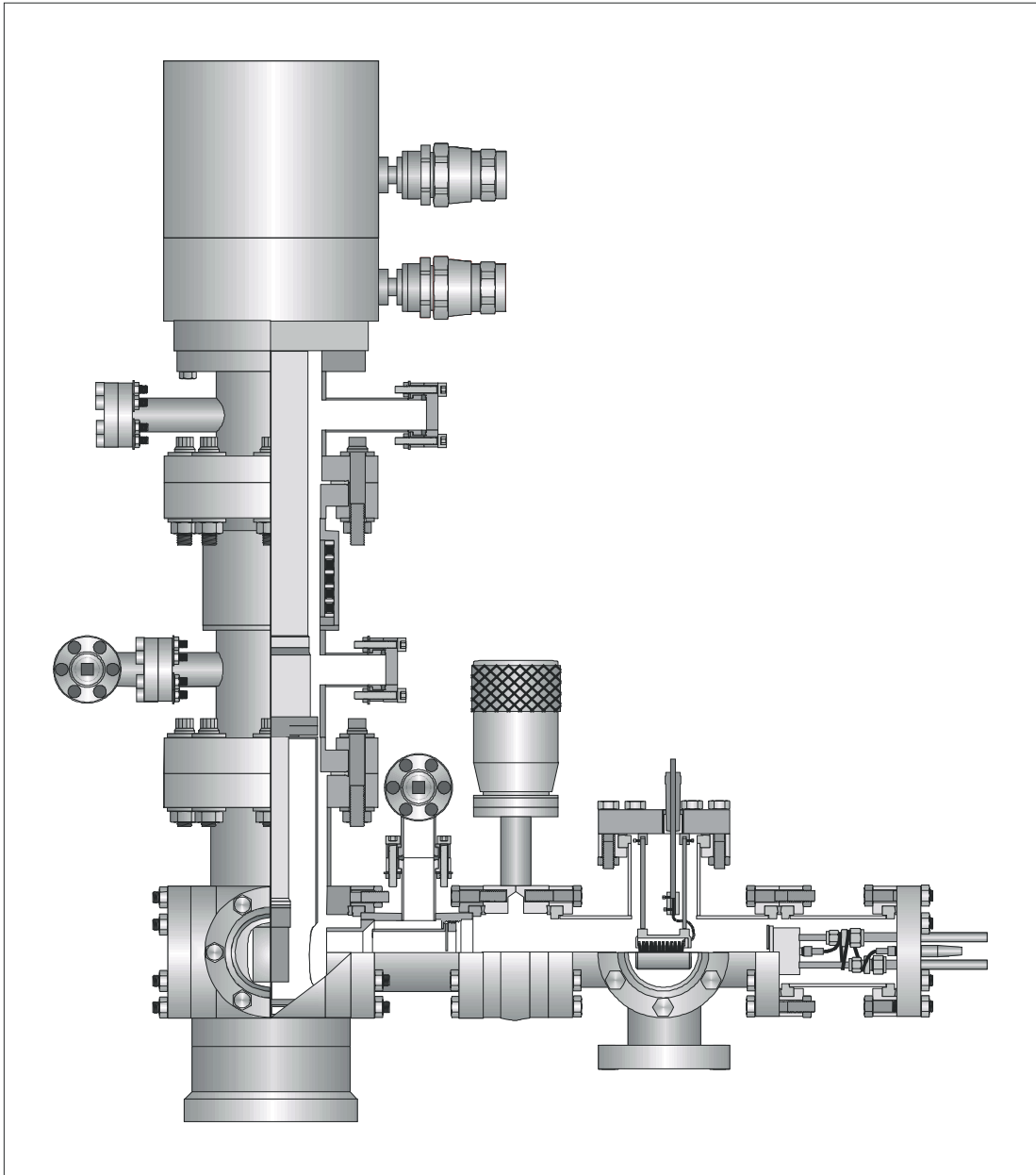


Abbildung 36: Kryostat mit Schieberventil, Rohrofen und Schwingquarz-Waage.

5.2. Kondensation der Matrices

5.2.1. Wasserstoff und Deuterium

Die Matrices von Wasserstoff und Deuterium in verschiedenen Matrixgasen wurden bei Verdünnungen von 1 : 50 bis 1 : 500 mit einer Flussrate der Mischung von 2 – 4 mmol/h durch die Gasdüse auf der Kaltfläche kondensiert. Die Dicke der Matrixschichten lag im Bereich von 80 – 130 μm . Während der Kondensation dieser Matrices trat eine Verarmung an Wasserstoff bzw. Deuterium um ca. 50 % ein, was bei den zweiatomigen Matrixgasen durch Messungen der Valenzschwingungen der Gast- und Wirtsmoleküle überprüft wurde.^[30] Eine bessere Auflösung der Spektren konnte durch kurzzeitiges Tempern der Matrices auf ca. 30 K erreicht werden.

5.2.2. Alkalimetalle und Magnesium

Die Metalle wurden, unter Verwendung der verschiedenen Verdampferzellen, mit einer Flussrate des Matrixgases von 0.5 - 4 mmol/h innerhalb von 2 - 10 Stunden auf der Kaltfläche kondensiert. Durch Variation der Kondensationsbedingungen konnte, mit Ausnahme von Lithium und Cäsium, die Zusammensetzung der Matrices teilweise beträchtlich verändert werden. Eine weitere Möglichkeit der Beeinflussung der Spektren war durch Tempern gegeben. Dabei wurden die Matrices auf 40 K erwärmt und anschließend wieder eingekühlt. Durch mehrfaches Wiederholen dieses Vorgangs konnte im Fall von Natrium eine weitreichende Veränderung der Spektren beobachtet werden.

5.3. Verwendete Chemikalien

5.3.1. Gase

Argon 6.0	Messer Griesheim
Krypton 4.0	Messer Griesheim
Wasserstoff 5.0	Messer Griesheim
Deuterium 2.7	Messer Griesheim
Stickstoff 4.6	Messer Griesheim
Sauerstoff 4.8	Messer Griesheim
Kohlenmonoxid 3.7	Messer Griesheim

5.3.2. Metalle

6-Lithium	(98.2 %)	Sigma-Aldrich
7-Lithium	(92.5 %)	Sigma-Aldrich
Natrium	(99.9 %)	Fluka, durch Destillation gereinigt
Kalium	(99.9 %)	Fluka, durch Destillation gereinigt
Rubidium	(99.6 %)	Sigma-Aldrich, durch Destillation gereinigt
Cäsium	(99.95 %)	Sigma-Aldrich
Magnesium		Sigma-Aldrich

5.4. Verwendete Geräte

Ramanspektrometer	ISA Jobin-Yvon T64000 mit CCD-Detektor EEV CCD115-11
Laser	Spectra Physics Ar ⁺ -Laser ($\lambda = 454.5 \text{ nm}, 457.9 \text{ nm}, 465.8 \text{ nm}, 472.7 \text{ nm}, 476.5 \text{ nm}, 488.0 \text{ nm}, 496.5 \text{ nm}, 501.7 \text{ nm}, 514.5 \text{ nm}$) Spectra Physics Kr ⁺ -Laser ($\lambda = 647.1 \text{ nm}$)
Gaskältemaschine	Air Liquide Displex DSW 202
Schwingquarzwaage	Leybold Heraeus Inficon

6. Literatur

- [1] J. M. Thomas, *Michael Faraday and The Royal Institution*, Adam Hilger, Bristol, **1991**.
- [2] G. Mie, *Ann. Phys. (Leipzig)* **1908**, 25, 377.
- [3] F. A. Cotton, *Q. Rev. Chem. Soc.* **1966**, 416.
- [4] J. Koutecky, P. Fantucci *Chem. Rev.* **1986**, 86, 539.
- [5] J. L. Gole, *Metal Clusters* (Ed. M. Moskovits) John Wiley & Sons, New York **1986**, 131.
- [6] P. Gallezot, *Metal Clusters* (Ed. M. Moskovits) John Wiley & Sons, New York **1986**, 219.
- [7] A. Brenner, *Metal Clusters* (Ed. M. Moskovits) John Wiley & Sons, New York **1986**, 249.
- [8] B. C. Gates, *Metal Clusters* (Ed. M. Moskovits) John Wiley & Sons, New York **1986**, 283.
- [9] R. E. Leckenby, E. J. Robbins, P. A. Trevalion, *Proc. R. Soc. A* **1964**, 280, 409.
- [10] E. J. Robbins, R. E. Leckenby, P. Willis, *Adv. Phys.* **1967**, 16, 739.
- [11] W. D. Knight, K. Clemenger, W. A. de Heer, W. A. Saunders, M. Y. Chou, M. L. Cohen, *Phys. Rev. Lett.* **1984**, 52, 2141.
- [12] W. D. Knight, W. A. de Heer, K. Clemenger, *Solid State Commun.* **1985**, 53, 445.
- [13] A. Szabo, N. S. Ostlund, *Modern Quantum Chemistry: Introduction to Advanced Electronic Structure Theory*, McGraw-Hill, New York, **1989**.
- [14] I. N. Levine, *Quantum Chemistry* Pentice Hall, Englewood Cliffs, **1991**.
- [15] J. A. Pople, R. Krishnan, H. B. Schlegel, J. S. Binley, *Int. J. Quantum Chem.* **1978**, 14, 545.
- [16] R. G. Parr, W. Yang, *Density Functional Theory of Atom and Molecules*, Oxford University Press, New York, **1988**.
- [17] R. O. Jones, O. Gunnarsson, *Rev. Mod. Phys.* **1989**, 61, 689.
- [18] S. B. Trickey (Ed.), *Adv. Quantum Chem. Vol. 21: Density Functional Theory of Many-Fermion Systems* **1990**.

-
- [19] J. Labanowski, J. Andzelm (Ed.), *Density Functional Methods in Chemistry* Springer Verlag, New York, **1991**.
- [20] T. Ziegler, *Chem. Rev.* **1991**, *91*, 651.
- [21] B. I. Dunlap, J. Andzelm, J. W. Mintmire, *Phys. Rev. A* **1990**, *42*, 6354.
- [22] R. Car, M. Parrinello, *Phys. Rev. Lett.* **1985**, *55*, 2471.
- [23] E. Whittle, D. A. Dows, G. C. Pimentel, *J. Chem. Phys.* **1954**, *22*, 1943.
- [24] A. Kornath, *J. Raman Spectrosc.* **1997**, *28*, 9.
- [25] C. V. Raman, K. S. Krishnan, *Nature* **1928**, *121*, 501.
- [26] J. C. McLennan, J. H. McLeod, *Nature* **1929**, *123*, 160.
- [27] F. T. Prochaska, L. Andrews, *J. Chem. Phys.* **1977**, *67*, 1139.
- [29] K. D. Bier, H. J. Jodl, H. Däuffer, *Can. J. Phys.* **1988**, *66*, 716.
- [28] K. D. Bier, H. J. Jodl, H. Däuffer, *Can. J. Phys.* **1988**, *66*, 708.
- [30] M. E. Alikhani, B. Silvi, J. P. Perchard, V. Chandrasekharan, *J. Chem. Phys.* **1989**, *90*, 5221.
- [31] M. E. Alikhani, L. Manceron, J. P. Perchard, *J. Chem. Phys.* **1990**, *92*, 22.
- [32] M. E. Alikhani, L. Manceron, J. P. Perchard, *Chem. Phys.* **1990**, *140*, 51.
- [33] M. E. Alikhani, J. P. Perchard, *J. Phys. Chem.* **1990**, *94*, 6603.
- [34] M. E. Alikhani, L. Manceron, J. P. Perchard, B. Silvi, *J. Mol. Struct.* **1990**, *222*, 185.
- [35] B. P. Stoicheff, *Can. J. Phys.* **1957**, *35*, 730.
- [36] S. S. Bhatnagar, E. J. Allin, H. L. Welsh, *Can. J. Phys.* **1962**, *40*, 9.
- [37] J. M. Walter, S. Barrat, *Proc. R. Soc. London Ser. A* **1928**, *119*, 257.
- [38] B. C. Laskowski, S. R. Langhoff, *Chem. Phys. Lett.* **1982**, *92*, 49.
- [39] S. P. Walch, C. W. Bauschlicher Jr., P. E. M. Siegbahn, H. Partridge, *Chem. Phys. Lett.* **1982**, *92*, 54.
- [40] W. Weickenmeier, U. Diemer, M. Wahl, M. Raab, W. Demtröder, W. Müller, *J. Chem. Phys.* **1985**, *82*, 5354.
- [41] R. A. Brooks, C. H. Anderson, N. F. Ramsey, *Phys. Rev. Lett.* **1963**, *10*, 441.
- [42] R. A. Brooks, C. H. Anderson, N. F. Ramsey, *Phys. Rev. A* **1964**, *136*, 62.
- [43] B. Kim, K. Yoshihara, *Chem. Phys. Lett.* **1993**, *204*, 407.
- [44] B. Kim, *J. Chem. Phys.* **1993**, *99*, 5677.

-
- [45] A. I. Kobylansky, A. N. Kulikov, L. V. Gurvich, *Chem. Phys. Lett.* **1979**, *62*, 198.
- [46] H. Kato, K. Yoshihara, *J. Chem. Phys.* **1979**, *71*, 1585.
- [47] G. Höning, M. Czajkowski, M. Stock, W. Demtröder, *J. Chem. Phys.* **1979**, *71*, 2138.
- [48] C. Amiot, *J. Chem. Phys.* **1988**, *89*, 3993.
- [49] M. Baba, T. Nakahori, T. Iida, H. Kato, *J. Chem. Phys.* **1990**, *93*, 4637.
- [50] R. Polly, D. Gruber, L. Windholz, H. Jäger, *Chem. Phys. Lett.* **1996**, *249*, 174.
- [51] P. Kusch, M. M. Hessel, *J. Mol. Spectrosc.* **1968**, *25*, 205.
- [52] P. Kusch, M. M. Hessel, *J. Mol. Spectrosc.* **1969**, *32*, 181.
- [53] R. Gupta, W. Happer, J. Wagner, E. Wennmyr, *J. Chem. Phys.* **1978**, *68*, 799.
- [54] E. Zouboulis, N. D. Bhaskar, A. Vasilakis, W. Happer, *J. Chem. Phys.* **1980**, *72*, 2356.
- [55] M. Raab, G. Höning, R. Castell, W. Demtröder, *Chem. Phys. Lett.* **1979**, *66*, 307.
- [56] M. Raab, G. Höning, W. Demtröder, *J. Chem. Phys.* **1982**, *76*, 4370.
- [57] C. Amiot, W. Demtröder, C. R. Vidal, *J. Chem. Phys.* **1988**, *88*, 5265.
- [58] H. Kato, T. Kobayashi, M. Chosa, T. Nakahori, T. Iida, S. Kasahara, M. Baba, *J. Chem. Phys.* **1991**, *94*, 2600.
- [59] S. Kasahara, Y. Hasui, K. Otsuka, M. Baba, W. Demtröder, H. Kato, *J. Chem. Phys.* **1997**, *106*, 4869.
- [60] A. J. C. Varandas, V. M. F. Morais, *Mol. Phys.* **1982**, *47*, 1241.
- [61] K. P. Huber, G. Herzberg, *Molecular Spectra and Molecular Structure: IV. Constants of Diatomic Molecules*, Van Nostrand Reinhold Comp., New York, **1979**.
- [62] J. Weidlein, U. Müller, K. Dehnicke, *Schwingungsspektroskopie – Eine Einführung*, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, **1988**.
- [63] H. A. Jahn, E. Teller, *Proc. R. Soc. London Ser. A* **1937**, *161*, 220.
- [64] S. H. Vosko, L. Wilk, M. Nusair, *Can. J. Phys.* **1980**, *58*, 1200.
- [65] P. J. Hay, W. R. Wadt, *J. Chem. Phys.* **1985**, *82*, 284.
- [66] G. Schmid (Ed.) *Clusters and Colloids. From Theory to Applications*, VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim, **1984**.
- [67] R. Meiswinkel, H. Koepfel, *Chem. Phys.* **1989**, *129*, 463.

-
- [68] F. Cocchini, T. H. Upton, W. Andreoni, *J. Chem. Phys.* **1988**, 88, 6068.
- [69] M. Mayer, L. S. Cederbaum, *J. Chem. Phys.* **1996**, 105, 4938.
- [70] J. Friedel, *Springer Ser. Mater. Sci. "Microclusters"* (Ed. S. Sugano, Y. Nishina, S. Ohnishi), Springer-Verlag, Berlin, **1987**, 4, 27.
- [71] J. L. Martins, R. Car, J. Buttet, *J. Chem. Phys.* **1983**, 78, 5646.
- [72] M. Hargittai, B. Reffy, M. Kolonits, C. J. Marsden, J.-L. Heully, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 9042.
- [73] E. K. Kraulinya, S. M. Papernov, M. L. Janson, *Chem. Phys. Lett.* **1979**, 63, 531.
- [74] J. Tellinghuisen, M. B. Moeller, *Chem. Phys.* **1980**, 50, 301.
- [75] C. Amiot, J. Verges, *Chem. Phys. Lett.* **1985**, 116, 273.
- [76] G. Rodriguez, P. C. John, J. G. Eden, *J. Chem. Phys.* **1995**, 103, 10473.
- [77] D. Kotnik-Karuza, C. R. Vidal, *Chem. Phys.* **1979**, 40, 25.
- [78] C. D. Caldwell, F. Engelke, H. Hage, *Chem. Phys.* **1980**, 54, 21.
- [79] C. Amiot, P. Crozet, J. Verges, *Chem. Phys. Lett.* **1985**, 121, 390.
- [80] C. Amiot, J. Verges, *Mol. Phys.* **1987**, 61, 51.
- [81] C. Amiot, *J. Chem. Phys.* **1990**, 93, 8591.
- [82] D. M. Mann, H. P. Broida, *J. Appl. Phys.* **1973**, 44, 4950.
- [83] E. J. Breford, F. Engelke, G. Ennen, K. H. Meiwes, *Faraday Discuss.* **1981**, 70, 233.
- [84] M. Broyer, J. Chevalere, G. Delacretaz, P. Fayet, L. Wöste, *Chem. Phys. Lett.* **1985**, 114, 477.
- [85] C. Brechignac, P. Cahuzac, *Chem. Phys. Lett.* **1985**, 117, 365.
- [86] C. Brechignac, P. Cahuzac, J. P. Roux *Chem. Phys. Lett.* **1986**, 127, 445.
- [87] C. Brechignac, Ph. Cahuzac, *Z. Phys. D* **1986**, 3, 121.
- [88] C. Brechignac, Ph. Cahuzac, J. Ph. Roux, *J. Chem. Phys.* **1987**, 87, 229.
- [89] R. de Vivie-Riedle, B. Reischl, S. Rutz, E. Schreiber, *J. Phys. Chem.* **1995**, 99, 16829.
- [90] R. de Vivie-Riedle, K. Kobe, J. Manz, W. Meyer, B. Reischl, S. Rutz, E. Schreiber, L. Wöste, *J. Phys. Chem.* **1996**, 100, 7789.
- [91] A. Ruff, S. Rutz, E. Schreiber, L. Wöste, *Z. Phys. D* **1996**, 37, 175.

-
- [92] V. V. Kresin, *Lect. Notes Phys., Proc. 88th. WE-Heraeus-Seminar* (Ed. R. Schmidt, H. O. Lutz, R. Dreizler), Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, **1992**, 404, 214.
- [93] G. A. Thompson, F. Tischler, D. Garland, D. M. Lindsay, *Surf. Sci.* **1981**, 106, 408.
- [94] J. A. Howard, B. Mile, *Acc. Chem. Res.* **1987**, 20, 173.
- [95] F. W. Froben, W. Schulze, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **1984**, 88, 312.
- [96] W. Schulze, B. Breithaupt, K.-P. Charle, U. Kloss, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **1984**, 88, 308.
- [97] H. Stoll, J. Flad, E. Golka, T. Krüger, *Surf. Sci.* **1981**, 106, 251.
- [98] W. D. Knight, W. A. de Heer, W. A. Saunders, K. Clemenger, M. Y. Chou, M. L. Cohen, *Chem. Phys. Lett.* **1987**, 134, 1.
- [99] H. Kato, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1993**, 66, 3203.
- [100] M. Urban, A. J. Sadlej, *J. Chem. Phys.* **1995**, 103, 9692.
- [101] F. Himo, L. A. Eriksson, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **1995**, 91, 4343.
- [102] H. Grönbeck, A. Rosen, *Z. Phys. D* **1996**, 36, 153.
- [103] G. A. Thompson, D. M. Lindsay, *J. Chem. Phys.* **1981**, 74, 959.
- [104] K. Bergmann, E. Gottwald, *Chem. Phys. Lett.* **1981**, 78, 515.
- [105] D. L. Cooper, R. F. Barrow, J. Verges, C. Effantin, J. D'Incan, *Chem. Phys. Lett.* **1985**, 114, 483.
- [106] E. C. Honea, M. L. Homer, J. L. Persson, R. L. Whetten, *Chem. Phys. Lett.* **1990**, 171, 147.
- [107] H. Kühling, K. Kobe, S. Rutz, E. Schreiber, L. Wöste, *Z. Phys. D* **1993**, 26, 33.
- [108] T. Baumert, R. Thalweiser, V. Weiß, G. Gerber, *Z. Phys. D* **1993**, 26, 131.
- [109] K. Hansen, J. T. Khoury, M. L. Homer, F. E. Livingston, R. L. Whetten, *Z. Phys. D* **1993**, 26, 187.
- [110] T. Baumert, G. Gerber, *Adva. Atom., Mol., Opt. Phys.* **1995**, 35, 163.
- [111] Th. Stoll, E. Tiemann, D. Wendlandt, *J. Mol. Spectrosc.* **1995**, 174, 557.
- [112] W. Demtröder, M. McClintock, R. N. Zare, *J. Chem. Phys.* **1969**, 51, 5495.
- [113] J. L. Gole, G. J. Green, S. A. Pace, D. R. Preuss, *J. Chem. Phys.* **1982**, 76, 2247.
- [114] M. Hofmann, S. Leutwyler, *Chem. Phys.* **1979**, 40, 145.
- [115] G. A. Ozin, H. Huber, *Inorg. Chem.* **1979**, 18, 1402.

-
- [116] T. Welker, T. P. Martin, *J. Chem. Phys.* **1979**, *70*, 5683.
- [117] J. Hormes, B. Karrasch, *Chem. Phys.* **1982**, *70*, 29.
- [118] C. R. C. Wang, S. Pollack, M. M. Kappes, *Chem. Phys. Lett.* **1990**, *166*, 26.
- [119] K. Selby, V. Kresin, J. Masui, M. Vollmer, A. Scheidemann, W. D. Knight, *Z. Phys. D* **1991**, *19*, 43.
- [120] D. M. Lindsay, D. R. Herschbach, A. L. Kwiram, *Mol. Phys.* **1976**, *5*, 1199.
- [121] D. M. Lindsay, G. A. Thompson, *J. Chem. Phys.* **1982**, *77*, 1114.
- [122] G. A. Ozin, S. A. Mitchell, *Angew. Chem.* **1983**, *95*, 706.
- [123] B. Mile, P. D. Sillman, A. R. Yacob, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **1995**, *91*, 3799.
- [124] Y. Ishii, S. Sugano, *Springer Ser. Mater. Sci. "Microclusters"* (Ed. S. Sugano, Y. Nishina, S. Ohnishi), Springer-Verlag, Berlin, **1987**, *4*, 17.
- [125] V. Bonacic-Koutecky, P. Fantucci, J. Koutecky, *J. Mol. Struct. (THEOCHEM)* **1988**, *43*, 221.
- [126] V. Bonacic-Koutecky, P. Fantucci, J. Koutecky, *Phys. Rev. B* **1988**, *37*, 4369.
- [127] V. Bonacic-Koutecky, M. M. Kappes, P. Fantucci, J. Koutecky, *Chem. Phys. Lett.* **1990**, *170*, 26.
- [128] V. Bonacic-Koutecky, P. Fantucci, J. Gaus, J. Koutecky, *Z. Phys. D* **1991**, *19*, 37.
- [129] V. Bonacic-Koutecky, P. Fantucci, J. Koutecky, *Lect. Notes Phys.* (Ed. R. Schmidt, H. O. Lutz, R. Dreizler) Springer-Verlag, Berlin **1992**, *404*, 277.
- [130] C. Guet, W. R. Johnson, *Lect. Notes Phys.* (Ed. R. Schmidt, H. O. Lutz, R. Dreizler) Springer-Verlag, Berlin **1992**, *404*, 344.
- [131] G. Borstel, U. Lammers, A. Mananes, J. A. Alonso, *Lect. Notes Phys.* (Ed. R. Schmidt, H. O. Lutz, R. Dreizler) Springer-Verlag, Berlin **1992**, *404*, 327.
- [132] W. Andreoni, U. Röthlisberger, *Lect. Notes Phys.* (Ed. R. Schmidt, H. O. Lutz, R. Dreizler) Springer-Verlag, Berlin **1992**, *404*, 352.
- [133] J. M. Pacheco, W. Ekardt, *Z. Phys. D* **1992**, *24*, 65.
- [134] R. Poteau, F. Spiegelmann, P. Labastie, *Z. Phys. D* **1994**, *30*, 57.
- [135] M. Koskinen, M. Manninen, P. O. Lipas, *Z. Phys. D* **1994**, *31*, 125.
- [136] B. Montag, P.-G. Reinhard, J. Meyer, *Z. Phys. D* **1994**, *32*, 125.
- [137] M. Fosmire, A. Bulgac, *Phys. Rev. B* **1995**, *52*, 17509.

-
- [138] M. Bernath, O. Dragun, M. R. Spinella, H. Massmann, *Z. Phys. D* **1995**, *33*, 71.
- [139] B. Montag, P.-G. Reinhard, *Z. Phys. D* **1995**, *33*, 265.
- [140] V. O. Nesterenko, W. Kleinig, V. V. Gudkov, *Z. Phys. D* **1995**, *34*, 271.
- [141] C. Kohl, B. Montag, P.-G. Reinhard, *Z. Phys. D* **1995**, *35*, 57.
- [142] J. M. Pacheco, W. Ekardt, W.-D. Schöne, *Europhys. Lett.* **1996**, *34*, 13.
- [143] T. Ikeshoji, B. Hafskjold, Y. Hashi, Y. Kawazoe, *J. Chem. Phys.* **1996**, *105*, 5126.
- [144] A. Rubio, J. A. Alonso, X. Blase, L. C. Balbas, S. G. Louie, *Phys. Rev. Lett.* **1996**, *77*, 247.
- [145] L. I. Kurkina, O. V. Farberovich, *Z. Phys. D* **1996**, *37*, 359.
- [146] L. I. Kurkina, O. V. Farberovich, *Phys. Rev. B* **1996**, *54*, 1479.
- [147] E. Schumacher, M. Kappes, K. Marti, P. Radi, M. Schär, B. Schmidhalter, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **1984**, *88*, 220.
- [148] K. A. Gingerich, *Faraday Symp. Chem. Soc.* **1980**, *14*, 109.
- [149] K. Hilpert, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **1984**, *88*, 260.
- [150] M. Cini, *J. Catalysis* **1975**, *37*, 187.
- [151] W. Ekardt, *Phys. Rev. B* **1984**, *29*, 1558.
- [152] W. Ekardt, *Phys. Rev. Lett.* **1984**, *52*, 1925.
- [153] D. E. Beck, *Solid State Commun.* **1984**, *49*, 381.
- [154] D. E. Beck, *Phys. Rev. B* **1984**, *30*, 6935.
- [155] M. Brack, *Rev. Mod. Phys.* **1993**, *65*, 677.
- [156] J. F. Nicholas, *Aust. J. Phys.* **1968**, *21*, 21.
- [157] R. van Hardeveld, F. Hartog, *Surf. Sci.* **1969**, *15*, 189.
- [158] W. Romanowski, *Surf. Sci.* **1969**, *18*, 373.
- [159] W. Demtröder, M. Stock, *J. Mol. Spectrosc.* **1975**, *55*, 476.
- [160] GAUSSIAN 94 (Revision A.1) J. M. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, P. M. W. Gill, B. G. Johnson, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, T. Keith, G. A. Petersson, J. A. Montgomery, K. Raghavachari, M. A. Al-Laham, V. G. Zakrzewsky, J. V. Ortiz, J. B. Foresman, J. Cioslowski, B. B. Stefanov, A. Nanayakkara, M. Challacombe, C. Y. Peng, P. Y. Ayala, W. Chen, M. W. Wong, J. L. Andres, E. S. Replogle, R. Gomperts, R. L. Martin, D. J. Fox, J. S. Binkley, D. J. De-

- frees, J. Baker, J. P. Stewart, M. Head-Gordon, C. Gonzalez, J. A. Pople, Gaussian, Inc., Pittsburgh PA **1995**.
- [161] J. Blanc, M. Broyer, J. Chevaleyre, Ph. Dugourd, H. Kühling, P. Labastie, M. Ulbricht, J. P. Wolf, L. Wöste, *Z. Phys. D* **1991**, *19*, 7.
- [162] R. A. Bernheim, L. P. Gold, P. B. Kelly, T. Tipton, D. K. Veirs, *J. Chem. Phys.* **1982**, *76*, 57.
- [163] R. A. Bernheim, L. P. Gold, C. A. Tomczyk, C. R. Vidal, *J. Chem. Phys.* **1987**, *87*, 861.
- [164] P. Dugourd, D. Rayane, P. Labastie, B. Vezin, J. Chevaleyre, M. Broyer, *Chem. Phys. Lett.* **1992**, *197*, 433.
- [165] B. Vezin, Ph. Dugourd, D. Rayane, P. Labastie, J. Chevaleyre, M. Broyer, *Z. Phys. D* **1993**, *26*, 128.
- [166] A. Herrmann, S. Leutwyler, E. Schumacher, L. Wöste, *Chem. Phys. Lett.* **1977**, *52*, 418.
- [167] A. Herrmann, S. Leutwyler, E. Schumacher, L. Wöste, *Helv. Chim. Acta* **1978**, *61*, 453.
- [168] M. Moskovits, T. Mejean, *Surf. Sci.* **1985**, *156*, 756.
- [169] D. A. Garland, D. M. Lindsay, *J. Chem. Phys.* **1983**, *78*, 2813.
- [170] J. A. Howard, R. Sutcliffe, B. Mile, *Chem. Phys. Lett.* **1984**, *112*, 84.
- [171] W. H. Gerber, E. Schumacher, *J. Chem. Phys.* **1978**, *69*, 1692.
- [172] D. D. Konowalow, J. L. Fish, *Chem. Phys.* **1984**, *84*, 463.
- [173] I. Schmidt-Mink, W. Müller, W. Meyer, *Chem. Phys.* **1985**, *92*, 263.
- [174] B. K. Rao, S. N. Khanna, P. Jena, *Phys. Rev. B* **1987**, *36*, 953.
- [175] I. Boustani, W. Pewestorf, P. Fantucci, V. Bonacic-Koutecky, J. Koutecky, *Phys. Rev. B* **1987**, *35*, 9437.
- [176] P. Fantucci, V. Bonacic-Koutecký, J. Jellinek, M. Wiechert, R. J. Harrison, M. F. Guest, *Chem. Phys. Lett.* **1996**, *250*, 47.
- [177] W. J. Balfour, A. E. Douglas, *Can. J. Phys.* **1970**, *48*, 901.
- [178] W. J. Balfour, R. F. Whitlock, *Can. J. Phys.* **1972**, *50*, 1648.
- [179] L. Brewer, J. L.-F. Wang, *J. Mol. Spectrosc.* **1971**, *40*, 95.
- [180] L. B. Knight, M. A. Ebener, *J. Mol. Spectrosc.* **1976**, *61*, 412.
- [181] J. C. Miller, B. S. Ault, L. Andrews, *J. Chem. Phys.* **1977**, *67*, 2478.

- [182] J. C. Miller, L. Andrews, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 2966.
- [183] H. Scheingraber, C. R. Vidal, *J. Chem. Phys.* **1977**, *66*, 3694.
- [184] T. J. Lee, A. P. Rendell, P. R Taylor, *J. Chem. Phys.* **1990**, *93*, 6636.

Lebenslauf

Zur Person

Name: Anja Zoermer, geb. Kanwischer
Geburtsdatum: 21. Mai 1965
Geburtsort: Dortmund
Staatsangehörigkeit: deutsch

Ausbildung

1971 - 1976: Besuch der Martin-Bartels-Grundschule in Dortmund
1976 - 1985: Besuch des Immanuel-Kant-Gymnasiums in Dortmund
10. Mai 1985: Erlangung der Allgemeinen Hochschulreife am Immanuel-Kant-Gymnasium, Dortmund
Okt. 1985 – Feb. 1990: Studium der Chemie an der Universität Dortmund
1. März 1990 - 12. Feb. 1991: Anfertigung der Diplomarbeit im Fachbereich "Anorganische Chemie" der Universität Dortmund
Februar 1991: Diplom im Fach Chemie
1. Jan. 1997: Beginn der Anfertigung der Doktorarbeit an der Universität Dortmund, Fachbereich "Anorganische Chemie"

Berufserfahrung

1. Feb. 1989 - 31. Okt. 1990: Beschäftigung als studentische Hilfskraft an der FernUniversität Hagen - ZFE
1. März 1990 - 28. Feb. 1991: Beschäftigung als studentische Hilfskraft an der Universität Dortmund
1. Okt. 1991 - 30. April 1992: Tätigkeit als Klinikreferentin bei der Schürholz Arzneimittel GmbH
1. Juli 1992 - 15. Nov. 1992: Tätigkeit als Außendienstmitarbeiterin bei Merz + Co. GmbH & Co., Bereich Dental und Hygiene
1. Nov. 1993- 31. Mai 1996: Tätigkeit als freie Handelsvertreterin für Raman- und FTIR-Spektrometer
1. Feb. 1997 - 31. Okt. 1999: Beschäftigung als wissenschaftliche Hilfskraft an der Universität Dortmund
1. Nov. 1999: Beginn der Arbeit als Universitätsassistentin am der TU Wien

Publikationen

- A. Kornath, R. Ludwig, A. Zoerner, "Kleine Kaliumcluster", *Angew. Chem.* 110 (1998) 1620; "Small potassium clusters", *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* 37 (1998) 1575.
- Kornath, A. Zoerner, I. Köper, "Raman spectroscopic studies on matrix-isolated hydrogen and deuterium. 3. Molecular dynamics in matrices", *Spectrochim. Acta A*, 55 (1999) 2593.
- A. Kornath, R. Ludwig, A. Zoerner, "Raman spectroscopic investigation of matrix isolated rubidium and cesium molecules: Rb_2 , Rb_3 , Cs_2 , and Cs_3 .", *Inorg. Chem.* 38 (1999) 4696.
- A. Kornath, A. Kaufmann, A. Zoerner, R. Ludwig, "Growth of metal clusters in matrices", *High Temperature Materials Chemistry*, Vol. 15, Part 1 (2000) 345.
- A. Kornath, R. Ludwig, A. Zoerner, "The growth of the magic cluster Na_8 in matrices", *Inorg. Chem.*, zur Publikation eingereicht.
- A. Kornath, R. Ludwig, A. Zoerner, A. Kaufmann, "Small lithium clusters in matrices", Publikation in Vorbereitung.
- A. Kornath, R. Ludwig, A. Zoerner, A. Kaufmann, "Small matrix isolated magnesium clusters", Publikation in Vorbereitung.