

Physikalische Chemie 1999

Die Spektroskopie von isolierten Clustern hilft beim Verständnis komplexer Vorgänge in kondensierten Phasen. Diese Zustandsform der Materie wird auch immer mehr Untersuchungsgegenstand der Ultrakurzzeitspektroskopie. Die biochemische Mikrostrukturierung von Oberflächen hat stark an Bedeutung gewonnen. Mit Rastersondentechniken werden einzelne Atome und Moleküle gezielt manipuliert.

Spektroskopie von isolierten Molekülaggregaten

Derzeit ist in der Physikalischen Chemie ein gewisser Trend weg von der Gasphase und hin zu kondensierten Phasen auszumachen. Triebfedern hierfür sind einerseits das wachsende Interesse an materialwissenschaftlichen und biophysikalischen Problemstellungen, andererseits aber vielleicht auch der Eindruck, dass bei den kleinen, isolierten Molekülen nicht mehr so viel Neues zu entdecken sein könnte. Dieser Eindruck wird auch in Zukunft auf vielfältigste Weise widerlegt werden, aber selbst in klassischen Gasphasendisziplinen wie der Atmosphärenchemie und der Verbrennung rückt kondensierte Materie in Form von kleinen Partikeln (Aerosole, Wolken, Ruß) immer mehr ins Blickfeld und erweist sich häufig als limitierender Faktor bei der Modellierung. Man denke hier nur an die Beeinflussung der Strahlungsbilanz oder an die Aktivierung und Passivierung von Halogenverbindungen durch atmosphärische Aerosole.

Nun bietet die Untersuchung kleiner isolierter Spezies unschätzbare Vorteile, die man ungern aufgibt, insbesondere auf Grund der immer besseren Berechenbarkeit ihrer Eigenschaften mit quantenchemischen Methoden. Dies legt die Untersuchung „kondensierter“ Materie in Form von Molekülaggregaten nahe. Hierbei lassen sich die Eigenschaften als Funktion der Aggregatgröße systematisch variieren und die Annäherung an den makroskopischen Grenzwert, also an die eigentliche kondensierte Phase, untersuchen. Solche Größeneinflüsse sind in den Materialwissenschaften ein willkommenes Designelement, in der Atmosphärenchemie ist zudem die große spezifische Oberfläche solcher Partikel von entscheidender Bedeutung und in den Biowissenschaften strebt man sogar die Untersuchung einzelner, solvatisierter Biomolekülkomplexe an.

Erzeugung und Spektroskopie

Zunächst stellt sich natürlich die Frage, wie man Molekülaggregate in die Gasphase bringt. Ein gängiges Verfahren ist nach wie vor die Aggregation flüchtiger Komponenten in einem Trägergas mittels adiabatischer Düsenstrahl expansion. Diesem Verfahren sind durch die begrenzte Flüchtigkeit vieler Verbindungen Grenzen gesetzt, aber eine Elektronenbeugungsstudie von Metallphtalocyaninen mit 41 Schweratomen, einem Molekulargewicht bis 575u und einem Dampfdruck von lediglich 1 Pa bei 700 K¹⁾ illustriert eindrucksvoll, dass diese Grenzen weit gesteckt sind. Das umgekehrte Verfahren, durch Verdunstung des Lösungsmittels aus mikroskopisch kleinen Tröpfchen nichtflüchtige Nanopartikel herzustellen, erhält derzeit insbesondere durch Elektrospraytechniken neuen Auftrieb. Während diese Techniken in der Massenspektrometrie schon länger eingesetzt werden, lassen sie sich nach Ladungsneutralisation neuerdings auch mit moderner Nanopartikelmesstechnologie kombinieren,²⁾ und dies bis herab zu einzelnen Biomolekülen – ein wichtiger methodischer Brückenschlag.

Für die Spektroskopie der so hergestellten isolierten Molekülaggregate bietet sich eine Reihe von Methoden an. Wenn das Interesse der Bindung und Relativbewegung der molekularen Einheiten gilt, liegt es natürlich nahe, Schwingungsspektroskopie im fernereren Infrarot³⁾ zu betreiben. Aus Gründen der Nachweisempfindlichkeit wird aber häufig der Umweg über elektronisch angeregte Zustände^{4,5)} oder über Schwingungsmoden der Monomere selbst^{6,7)} beschritten. Zu den variabelsten Erscheinungen im Infrarotspektrum gehört die OH-Streckschwingung, die von der Gasphase zur kondensierten Phase auf Grund von Wasserstoffbrücken eine große Frequenzverschiebung, eine enorme Intensitätsverstärkung und eine starke Verbreiterung erfährt. Dies macht sie zum beliebten Untersuchungsobjekt in der IR-Clusterspektroskopie. Die Intensitätsverstärkung gegenüber dem Monomer kann mehrere Größenordnungen betragen und ist nach einer erst 1999 in der westlichen Literatur erschienenen, schon seit 3 Jahrzehnten bekannten empirischen Beziehung von Iogansen⁸⁾ erstaunlich universell und streng mit der Wasserstoffbrückenbindungsstärke korreliert. Diese Korrelation wurde vorwiegend in kondensierter Phase gefunden und wird in Zukunft an gekühlten wasserstoffbrückengebundenen Aggregaten kritisch überprüft werden können. Hierfür sind hoch empfindliche, direkte

absorptionsspektroskopische Methoden erforderlich und auf diesem Gebiet gab es im vergangenen Jahr erfreuliche Fortschritte. Die „Cavity-ring-down“-Spektroskopie⁹⁾ ermöglicht auch im Infrarotbereich die Detektion von Absorptionen im ppm-Bereich, sofern hochreflektierende dielektrische Spiegel eine große Zahl von Durchgängen ermöglichen. Die neue „Ragout-jet“-FT-IR-Technik¹⁰⁾ erreicht ähnliche Nachweisempfindlichkeiten für Cluster sogar in einem einfachen Durchgang. Beiden Methoden gemeinsam ist die Verwendung einer einfachen Schlitzdüse an Stelle einer aufwendigen Molekularstrahlapparatur.

Topologie und Isomerie

Zu den ersten molekularen Systemen, die mit diesen direkten Absorptionstechniken untersucht wurden, zählen Alkoholaggregate.^{9,10)} Das topologische Leitmotiv dieser bevorzugt eindimensional aggregierenden Substanzklasse sind Ringe und Ketten. Die alte Frage, ob in kondensierter Phase vorwiegend ringförmige, kettenförmige oder gar verzweigte Strukturen vorliegen, ist bis auf den einfach zu untersuchenden kristallinen Zustand erstaunlicherweise immer noch offen. Dies mag daran liegen, dass auch die neusten Untersuchungen der flüssigen Phase^{11,12)} in erheblichem Umfang Gebrauch von Modellannahmen machen. Zwar sprechen einfache Entropieargumente für eine Dominanz von Kettenstrukturen in der Flüssigkeit und in Gläsern, aber diese Vermutung ist experimentell nicht leicht zu überprüfen. Vielversprechend ist hier ein Ansatz, bei dem durch systematische Vergrößerung des Alkylrestes eine Ringaggregation zunehmend erschwert wird und letztlich nur noch Dimere gebildet werden können. Dieser 50 Jahre alte Ansatz wurde kürzlich mittels zeitaufgelöster IR-Spektroskopie wieder aufgegriffen.¹³⁾ Gestützt durch ein interessantes statistisch-thermodynamisches Modell auf der Basis quantenchemischer Rechnungen^{12,13)} werden in Lösung und in der reinen Flüssigkeit Hinweise auf ein ausschließliches Monomer/Dimer-Gleichgewicht gefunden. Hingegen zeigen die Clusterspektren dieser sperrigen Alkohole in kalten Überschallexpansionen neben dem Dimer eindeutig höher assoziierte Spezies,¹⁰⁾ möglicherweise Ketten aus aneinander gereihten Alkoholpaaren.

Auch die Konformation der Alkylketten in solchen Alkoholaggregaten ist von Interesse, prägen doch beispielsweise Rotamere langkettiger Lipide ganz entscheidend die dynamischen Eigenschaften von biologischen Membranen. Diese subtile Isomerie lässt sich neuerdings direkt im Spektrum der entsprechenden Cluster nachweisen.^{5,10)} Die verschiedenen Alkoholdimere weisen zum Teil deutlich getrennte OH-Streckschwingungsfrequenzen auf,¹⁰⁾ wobei als Zurdnungshilfe quantenchemische Rechnungen sehr wertvoll sein können. Direkter als im OH-Streckschwingungsbereich äußert sich die Alkylkettenkonformation natürlich im CH-Schwingungsspektrum. Umgekehrt erweist sich dieses überraschenderweise auch als recht empfindliche Sonde für Wasserstoffbrücken.⁴⁾ Und schließlich können CH-Bindungen selbst in Wechselwirkung mit anderen Molekülen, insbesondere mit aromatischen π -Systemen treten.¹⁴⁾ Diese teilweise auf Dispersionskräften beruhende Bindung wird gelegentlich als „anti-Wasserstoffbrücke“ bezeichnet, weil sie im Gegensatz zu einer regulären Wasserstoffbrücke zur Verkürzung der C-H Bindung mit entsprechender Verschiebung der Schwingung zu höheren Frequenzen führt.¹⁴⁾

Cluster in Clustern

Allgemein stellt sich bei der Existenz mehrerer Cluster-Isomere stets die Frage, welche Spezies in der Überschallexpansion gebildet werden. Trotz der sehr hohen Abkühlgeschwindigkeiten in der adiabatischen Expansion scheinen kleine Wasserstoffbrückenkomplexe recht gut in die stabilsten Konformationen zu relaxieren. Dagegen beobachtet man bei großen Aggregaten eine Tendenz zur Ausbildung amorpher, glasartig erstarrter Phasen.^{9,10)}

Eine neue, faszinierende Möglichkeit, auch kleine Aggregate in lokalen Potentialmulden zu stabilisieren, bietet die „Pick-up“-Technik in kalten He-Tröpfchen.¹⁵⁾ Hier werden Molekülcluster ausgehend von einem in ein He-Tröpfchen eingebetteten Monomer durch Herandiffusion weiterer adsorbierter Monomere gebildet, wobei die frei werdende Bindungsenergie sofort durch abdampfende He-Atome abgeführt wird. So neigen Methanolcluster ab dem Trimer zur Ringaggregation. Dies führt zu Abweichungen von der einfachen Ringtopologie. Ein viertes, herandiffundierendes Methanolmolekül kann den bereits gebildeten Dreiring nicht mehr öffnen, sondern dockt bevorzugt als zweiter H-Brücken-Donor an ein bereits komplexiertes Methanolmolekül an. Es kommt zur Ausbildung von Ringen mit Seitenketten, wie sie in Molekularstrahlexperimenten auf Grund der niedrigen Isomerisierungsbarrieren bisher nicht nachgewiesen werden konnten. Die Spektroskopie von Einlagerungen in He-Tröpfchen gibt aber immer noch Rätsel auf. So ist die genaue Natur der Rotationsbewegung der Cluster im superfluiden Medium, die sich in stark veränderten Rotationskonstanten äußert, noch immer nicht sicher verstanden. Sicher ist dagegen, dass diese Technik auch in den nächsten Jahren auf großes Interesse stoßen wird.

Während die Fluidität von kalten He-Clustern auch bei der Pick-up-Technik ein Eindringen der adsorbierten Moleküle und Cluster ins Innere der Clustermatrix erlaubt, ist dies bei den schwereren Edelgasen in der Regel nicht gewährleistet. Hier bietet sich als Alternative die Koexpansion der zu aggregierenden Moleküle mit dem Matrixgas an. Je nach Hierarchie der Wechselwirkungen und Expansionsbedingungen kann sich dabei eine endliche Edelgasmatrix um einzelne

Molekülaggregate aufbauen. Auf diese Weise lässt sich „Matrixspektroskopie von Clustern in der Gasphase“ betreiben,¹⁰⁾ mit entscheidenden Vorteilen gegenüber der klassischen Matrixspektroskopie auf einem Substrat oder der Spektroskopie von Clustern in inerten Lösungsmitteln (Abbildung 1). Der rasche Aufbau einer endlichen Matrixhülle um das Molekülaggregat in der Expansion begünstigt amorphe Phasen und reduziert damit unerwünschte einlagerungsbedingte Bandenaufspaltungen. Gegenüber der Spektroskopie in Lösungen lassen sich wesentlich tiefere Temperaturen und damit schmalere Absorptionen erzeugen.

Schwache und starke Bindungen

Beeindruckende Fortschritte gibt es auch bei den schon länger untersuchten schwach gebundenen Edelgas-Molekülclustern, bei denen die Solvation einzelner Moleküle oder Ionen im Blickfeld steht.^{16,17)} Hier werden vor allem Mehrkörperwechselwirkungen untersucht, die in gemischt polar-unpolaren Systemen um einiges subtiler sind als bei polaren Aggregaten. Durch intensiven Dialog zwischen Spektroskopie und Theorie gelingt es immer besser, über die traditionelle Paarpotentialnäherung hinauszugehen und so die zwischenmolekulare Wechselwirkung vom Dimer bis zur kondensierten Phase einheitlich zu beschreiben.¹⁷⁾

Wie kovalent gebundene Cluster weiter aggregieren können, hat im vergangenen Jahr besonders schön die Charakterisierung des ungeradzahligen Fullerenes C_{119} gezeigt (Abbildung 2), die von mehreren Gruppen in einem gemeinsamen spektroskopisch-theoretischen Projekt in Angriff genommen wurde.¹⁸⁾ Interessanterweise ist diesem überraschend stabilen „Dimer“ auch bei der thermischen Zersetzung kein C_{60} mehr zu entlocken.

Heiße und kalte Cluster

Im Überschallstrahl generierte Molekülcluster sind auf Grund der tiefen Temperatur in ihrer Ausdehnung meist klar umrissen. Anders sieht es bei Molekülanhäufungen aus, die in überkritischen Phasen, insbesondere im Bereich des kritischen Punktes auftreten. Diese heißen, dynamischen „Cluster“ haben völlig andere Eigenschaften als die bisher diskutierten. Sie lassen sich anhand der Schwingungsrelaxation des Gastmoleküls über weite Zustandsbereiche gut charakterisieren und modellieren¹⁹⁾ und tragen zum Brückenschlag zwischen der Gasphasenkinetik und der Kinetik in Flüssigkeiten bei. Das alte Problem der eindeutigen Definition von Clustern, das hier und auch bei der homogenen Keimbildungskinetik auftritt, wird derzeit wieder kontrovers diskutiert.²⁰⁾ Eine ganz neue Klasse von Molekülclustern kommt in Reichweite, wenn sich Methoden zur Abbremsung von polaren Molekülen²¹⁾ weiter verfeinern lassen. Durch sukzessiven Einfang solcher abgebremsten Moleküle in einer Falle sollten sich relativ dichte Wolken aus miteinander wechselwirkenden, polaren Molekülen erzeugen und untersuchen lassen. Die Analogie zu den jüngst erzielten Bose-Einstein-Kondensaten von Atomen liegt auf der Hand, aber es ist noch unklar, wie sich die Polarität auf die Stabilität solcher kalten Partikelwolken auswirkt.

Wassercluster und Hochauflösungsspektroskopie

Kein Überblick über Molekülcluster ist komplett, bevor nicht die jüngsten Fortschritte bei der Charakterisierung von Wasserclustern dokumentiert sind. Energetik und Tunneldynamik der Aggregate dieses einfachen, allgegenwärtigen Moleküls stellen eine große Herausforderung dar. Dabei ist der Vergleich mit den verwandten, bereits im Detail charakterisierten kleinen Aggregaten des Fluorwasserstoffs gerade für die Entwicklung leistungsfähiger quantenchemischer Ansätze von großem Nutzen.²²⁾ Das Wasserdimer ist inzwischen zumindest im intermolekularen Teil spektroskopisch ebenfalls schon recht gut charakterisiert²³⁾ und auch das Trimer ist auf gutem Wege, wobei wiederum das Wechselspiel zwischen Experiment und Theorie eine herausragende Rolle spielt.²⁴⁾ Dagegen erweist sich das symmetrischere Wassertetramer als besonders störrisch. Auch die Entdeckung einer neuen Tetramerbande nach Erweiterung des Frequenzbereichs der höchstauflösenden Ferninfrarot-Spektroskopie³⁾ wirft derzeit mehr neue Rätsel auf, als sie zu lösen vermag.

Dass höchstauflösende Clusterspektroskopie auch im mittleren Infrarot fruchtbar ist, illustriert ein neues optothermisches Seitenbanden-Spektrometer aus der Gruppe von Urban⁶⁾ auf der Basis eines CO-Lasers, mit dem derzeit das stark gebundene Ameisensäuredimer näher untersucht wird. Hier gibt es Hinweise auf Bewegungen großer Amplitude und ausgeprägte Kopplungen, die noch einer eingehenden Analyse bedürfen. Bei Anregung oberhalb des niedrigsten Dissoziationskanals eines Clusters können Prädissoziationsverbreiterungen den Vorteil der Hochauflösung rasch zunichte machen. Da mit der Rotationsauflösung auch die eindeutige Clustergrößenordnung verloren geht, sind größenselektive Techniken von entscheidender Bedeutung. Hier ist an erster Stelle die Streuselektionsmethode von Buck und Meyer zu nennen, die sich auf die IR-Spektroskopie beliebiger Molekülaggregate anwenden lässt, sofern ausreichende Dissoziation der Cluster durch die eingestrahelten Photonen gewährleistet ist. Im Berichtsjahr hat die Anwendung dieser eleganten

Technik unter anderem zur Charakterisierung des Wasserheptamers geführt.⁷⁾ (H₂O)₇ fällt deutlich aus der Reihe seiner Nachbarn. Es hat ein ungewöhnlich komplexes Spektrum (Abbildung 3), das als Überlagerung zweier Isomere gedeutet wird, die beide auf Grund erheblicher innerer Spannungen noch nicht die regulären, festkörperartigen Strukturen ausbilden können. Mit einem zusätzlichen Wassermolekül lassen sich dann würfelförmige Clusterstrukturen aufbauen, die schon besser charakterisiert sind.

Ionische Cluster

Dass die gröÙenselektive Spektroskopie von Wasserclustern einer so trickreichen Methode bedarf, hängt mit der extensiven Fragmentierung zusammen, die mit der vertikalen Ionisation wasserstoffbrückengebundener Aggregate einhergeht. Das liegt daran, dass die Ionencluster meist völlig andere Gleichgewichtsstrukturen haben als die neutralen Spezies. Indem man Aromaten an die Wasserstoffbrückencluster anlagert, gelingt eine sanftere resonante Zweiphotonenionisation des aromatischen Anhängsels, die derzeit von mehreren Gruppen ausgenutzt^{4,5,14)} und zu einem breiten methodischen Spektrum ausgebaut wird. Einen anderen Weg beschreiten Jongma et al.²⁵⁾ Bei der Ionisation von Wasserclustern, an die Edelgasatome angelagert sind, lässt sich offenbar die überschüssige Energie durch Abdampfung der schwach gebundenen Atome rasch genug abführen, sodass das primäre Radikalkation stabilisiert werden kann. Unter den im letzten Jahr spektroskopierten kationischen Clustern ist das über ein Proton verbundene Dimer des molekularen Stickstoffs²⁶⁾ besonders reizvoll. Das Proton sorgt für einen starken Zusammenhalt der beiden Stickstoffmoleküle und für eine ungewöhnlich intensive Streckschwingungsbande mit einem inversen Isotopeneffekt. Energetik und Dynamik dieses Clusters lassen sich mit anspruchsvollen quantenchemischen Rechnungen sehr gut beschreiben.²⁶⁾

Ein aufregendes neues Gebiet der Clusterphysik sind dipolgebundene Anionen, also molekulare Aggregate, die auf Grund ihres Dipolmoments ein zusätzliches Elektron in einem diffusen Orbital binden können.²⁷⁾ Auch hier sind Wassercluster Gegenstand besonders umfangreicher Studien.^{27,28)} Die Ankopplung des zusätzlichen Elektrons an das elektrostatische Feld des Clusters stellt die oftmals subtile Stabilitätsreihenfolge der verschiedenen Clusterisomere auf den Kopf. Während neutrale Aggregate häufig eine wenig polare Ring- oder Käfigtopologie anstreben, stabilisiert das ungepaarte Elektron stärker polare Strukturen. Da die umfangreichen spektroskopischen Daten bisher nur sehr indirekte Rückschlüsse auf die Struktur solcher Clusteranionen zulassen, ist man auf theoretische Unterstützung angewiesen. Bei der Wahl einer geeigneten Einteilchenbasis ist hierbei große Sorgfalt angebracht,²⁸⁾ entsprechend heterogen sind derzeit noch die strukturellen Vorhersagen. Beim Hexameranion des Wassers reichen sie von taschen- und pinzettenartigen Anordnungen der Wassermoleküle um das Elektron herum über sandwichartige Ringanordnungen bis hin zu Kettenstrukturen.

Eine eher ungewöhnliche Methode, um zu polaren Clusteranionen zu kommen, ist der Stoß eines neutralen Clusters mit einer Oberfläche.²⁹⁾ Offenbar wird dabei ein Atom „angepumpt“, dessen schwach gebundenes Valenzelektron im Cluster stabilisiert werden kann – ein Beispiel für die vielfältigen Effekte, die auftreten können, wenn freie Cluster mit Oberflächen in Wechselwirkung treten.

Cluster über Cluster...

Dies ist notwendigerweise eine subjektive und sehr unvollständige Auswahl aus den interessanten Entwicklungen des letzten Jahres. Mehr als 1/5 aller im Jahre 1999 veröffentlichten Arbeiten im repräsentativen *Journal of Chemical Physics* behandeln das Thema „Cluster“. Dabei sind zwar nicht ausschließlich, aber doch mehrheitlich Cluster im Sinne dieses Trendberichts, also Atom- und Molekülaggregate gemeint. Die Vielfalt der Möglichkeiten und Ergebnisse belegt, dass molekulare Aggregate ein leistungsfähiges Vehikel darstellen, mit dem die eingangs erwähnte partielle Schwerpunktverschiebung von der Gasphase zur kondensierten Phase begleitet werden kann.

Martin Suhm, Institut für Physikalische Chemie der Universität Göttingen; E-Mail: msuhm@gwdg.de

- 1) C. Ruan, V. Mastryukov, M. Fink, *J. Chem. Phys.* 1999, 111, 3035.
- 2) S. L. Kaufman, *J. Aerosol Sci.* 1998, 29, 537.
- 3) M. G. Brown, F. N. Keutsch, L. B. Braly, R. J. Saykally, *J. Chem. Phys.* 1999, 111, 7801.
- 4) C. J. Gruenloh, G. M. Florio, J. R. Carney, F. C. Hagemeister, T. Zwier, *J. Phys. Chem. A* 1999, 103, 496.
- 5) D. Spangenberg, P. Imhof, W. Roth, C. Janzen, K. Kleineremanns, *J. Phys. Chem. A* 1999, 103, 5918.
- 6) U. Merker, P. Engels, F. Madeja, M. Havenith, W. Urban, *Rev. Sci. Instr.* 1999, 70, 1933.
- 7) J. Bruderemann, M. Melzer, U. Buck, J. Kazimirski, J. Sadlej, V. Bush (eigentlich V. Buch), *J. Chem. Phys.* 1999, 110, 10649.
- 8) A. V. Iogansen, *Spectrochim. Acta A* 1999, 55, 1585.
- 9) R. A. Provencal, J. B. Paul, K. Roth, C. Chapo, R. N. Casaes, R. J. Saykally, G. S. Tschumper, H. F. Schaefer III, *J. Chem. Phys.* 1999, 110, 4258.
- 10) T. Häber, U. Schmitt, M. A. Suhm, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 1999, 1, 5573.
- 11) R. Ludwig, F. Weinhold, T. C. Farrar, *Mol. Phys.* 1999, 97, 465, 479.

- 12) T. Yamaguchi, K. Hidaka, A. K. Soper, *Mol. Phys.* **1999**, *97*, 1159.
- 13) R. Laenen, K. Simeonidis, R. Ludwig, *J. Chem. Phys.* **1999**, *111*, 5897
- 14) P. Hobza, V. Spirko, Z. Havlas, K. Buchhold, B. Reimann, H.-D. Barth, B. Brutschy, *Chem. Phys. Lett.* **1999**, *299*, 180
- 15) M. Behrens, R. Fröchtenicht, M. Hartmann, J.-G. Siebers, U. Buck, F. C. Hagemeister, *J. Chem. Phys.* **1999**, *111*, 2436.
- 16) T. Lenzer, M. R. Furlanetto, N. L. Pivonka, D. Neumark, *J. Chem. Phys.* **1999**, *110*, 6714.
- 17) J. Hutson, S. Liu, J. W. Moskowitz, Z. Bacic, *J. Chem. Phys.* **1999**, *111*, 8378
- 18) S. Lebedkin, H. Rietschel, G. B. Adams, J. B. Page, W. E. Hull, F. H. Hennrich, H.-J. Eisler, M. M. Kappes, W. Krätschmer, *J. Chem. Phys.* **1999**, *110*, 11768.
- 19) D. Schwarzer, J. Troe, M. Zerezke, *J. Phys. Chem. A* **1998**, *102*, 4207.
- 20) I. Kusaka, D. W. Oxtoby, *J. Chem. Phys.* **1999**, *110*, 5249; H. Reiss, *J. Mol. Struct.* **1999**, 485-486, 465.
- 21) H. L. Bethlem, G. Berden, G. Meijer, *Phys. Rev. Lett.* **1999**, *83*, 1558.
- 22) W. Klopper, H. P. Lüthi, *Mol. Phys.* **1999**, *96*, 559.
- 23) R. S. Fellers, C. Leforestier, L. B. Braly, M. G. Brown, R. J. Saykally, *Science* **1999**, *284*, 945.
- 24) D. Sabo, Z. Bacic, S. Graf, S. Leutwyler, *J. Chem. Phys.* **1999**, *111*, 5331, 10727.
- 25) R. T. Jongma, Y. Huang, S. Shi, A. M. Wodtke, *J. Phys. Chem. A* **1998**, *102*, 8847.
- 26) D. Verdes, H. Linnartz, J. P. Maier, P. Botschwina, R. Oswald, P. J. Knowles, *J. Chem. Phys.* **1999**, *111*, 8400.
- 27) P. Ayotte, G. H. Weddle, C. G. Bailey, M. Johnson, F. Vila, K. D. Jordan, *J. Chem. Phys.* **1999**, *110*, 6268.
- 28) F. Weigend, R. Ahlrichs, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **1999**, *1*, 4537.
- 29) C. R. Gebhardt, H. Schröder, K.-L. Kompa, *Nature* **1999**, *400*, 544.

- Abb. 1. **H-Cl-Streckschwingungsspektren von HCl-Dimeren (D), -Trimeren (Tr), -Tetrameren (Te) und vielleicht -Pentameren (P?) neben Monomerübergängen (scharfe Dubletts), oben im Vakuum und unten eingebettet in einen Argoncluster. Die Argonhülle bewirkt eine Verschiebung zu niedrigeren Frequenzen (nach Lit. ¹⁰).**
- Abb. 2. **Stabilstes Isomer des Fullerens C₁₁₉ (nach Lit. ¹⁸).**
- Abb. 3. **O-H-Streckschwingungsspektren von gröÙenselektiertem (H₂O)₈ (oben) und (H₂O)₇ (Mitte), letzteres im Vergleich mit einer Simulation (unten), die auf die Existenz zweier nahezu isoenergetischer Käfigstrukturen hinweist (nach Lit. ⁷).**