

Diatomiese Au–Au-gebonde spesies: veelsydig en multifunksioneel

Helgard G. Raubenheimer en Stephanie Cronje

Helgard G. Raubenheimer, Departement Chemie en Polimeerwetenskap, Universiteit Stellenbosch
Stephanie Cronje, Institut für Anorganische und Analytische Chemie,
Johann Wolfgang Goethe-Universität

Opsomming

Die ontdekking van die vier diatomiese digoudverbindings, Au_2 , Au_2^+ , Au_2^{2+} en Au_2^- , het 'n belangrike nuwe navorsingsgebied in gasfasestudies van swaarder oorgangselemente ingelui. Hoogtepunte uit die daaropvolgende ondersoeke wat in hierdie oorsigartikel krities onder die soeklig kom, sluit in die beskrywing van die elektroniese strukture en bindingseienskappe van die betrokke spesies in die grond- sowel as opgewekte toestand, die eenduidige toekenning van sekere elektroniese oorgange gedurende foto-aktivering en verskeie sienings oor die fisiese bindingsvormingsproses vir diatomiese sisteme. Regium- en waterstofbindingsvorming word ook op 'n fundamentele vlak vergelyk.

Baanbrekerstoepassings het reeds uit die gerapporteerde werk voortgevloei en sluit in aktuele, hoogs selektiewe katalitiese prosesse (o.a. CO-oksidasie en metaanaktivering) en die gepaardgaande kompleksvorming met eenvoudige monodentate toeskouer- of deelnemende ligande. Verskeie voorstelle wat belofte inhou vir verdere ondersoek in hierdie dinamiese navorsingsveld word gemaak.

Trefwoorde: metaal–metaalbindings; massaspektrometrie; *ab initio*-berekeninge; elektronkonfigurasies; Hund-koppelingsgevalle; spin–orbitaalkoppeling; relativistiese effekte; potensiaalkromme; valensbindingbenadering; fisiese bindingsvormingsproses; viriale teorema; energie-partisiekromme; katalise; koolmonoksiedoksidasie; metaanaktivering; watergasverskuiwingsreaksie; alkeenaktivering; regiumbinding; waterstofbinding; halogeenbinding

Abstract

Diatomic Au–Au-bonded species: multi-faceted and multifunctional

The discovery of four diatomic digold compounds, namely Au_2 , Au_2^+ , Au_2^{2+} and Au_2^- , has opened a compelling frontier in gas-phase studies of third-row transition elements. This review article critically examines key findings from subsequent investigations, which encompass the elucidation of electronic structures and bonding attributes in ground and excited states for these species. Additionally, it addresses the unequivocal assignment of specific electronic transitions upon photoactivation and explores contrasting viewpoints concerning the physical processes underpinning bond formation in diatomic systems.

A fundamental comparison between regium and hydrogen bonding mechanisms is presented. Notably, pioneering applications have emerged, including highly selective and relevant catalytic processes such as CO oxidation, methane activation, and dehydration, along with the formulation of appropriate catalytic cycles and complexation phenomena involving simple monodentate ligands, some of which exhibit “non-innocent” behaviour. This review also outlines several promising avenues for future research in this dynamic field.

Keywords: metal–metal bonds; mass spectrometry; *ab initio* calculations; electron configurations; Hund coupling cases; spin–orbit coupling; relativistic effects; potential energy curves; valence bond approach; physical chemical bond formation; virial theorem; energy-partition curves; catalysis; carbon monoxide oxidation; methane activation; water-gas shift reaction; alkene activation; regium bonding; hydrogen bonding; halogen bonding

Extended abstract

For many chemists, the simplest way to qualitatively interpret the Au–Au bond in diatomic systems is through a spin-free configurational description. Advances in computational resources have led to an increasing reliance on density functional theory (DFT), correlated quantum chemical methods, and wave function approximations for structural discussions, allowing for the consideration of intramolecular electron-electron interactions and relativistic effects, which are particularly crucial for gold atoms.

Future mass spectrometric investigations are likely to focus more on deciphering dynamic chemical interactions rather than solely identifying and characterizing compounds. Techniques such as infrared multiple-photon dissociation (IR-MPD) spectroscopy and rotational spectra analysis are expected to play a pivotal role in these endeavours.

Herein, we highlight key findings from both experimental and theoretical investigations in this domain, along with potential avenues for further exploration:

- The excitation of the lowest energy electron in neutral Au_2 results in an increase in bond length (r_e) and a decrease in the vibrational constant (ω_e). Conversely, when an electron in Au_2^+ is selectively photo-excited, a stronger covalent bond forms, exhibiting the opposite trend.
- Despite achieving acceptable accuracy in calculating ground state binding energies and spectroscopic constants for selected digold species (Au_2 , Au_2^+ , Au_2^{2+} , and Au_2^-), unambiguously assigning their electronic transitions remains challenging. Even for the seemingly straightforward ion Au_2^+ , further high-level calculations are necessary.

- The digold molecular dication exists exclusively in an excited state as a unique, metastable diatomic excimer, $[\text{Au}_2^{2+}]^*$. Its formation does not follow the conventional ground state aurophilic interaction, and its decay mechanism remains unknown. Facile preparative methods are required.
- The hypothesis of electron loss during the photo-oxidation of Au_2^- from an excited Feshbach state (Scheme 4) requires further theoretical confirmation.
- Valence bond calculations for diatomic systems provide a fresh perspective on gold atom bonding, emphasizing one-electron orbital overlaps and a charge-shift resonance energy (CSRE) index. As a result, Au_2 may be described as quasi-CS bonded.
- A novel viewpoint on digold interactions emerges when considering regium bonding and hydrogen or halogen bonding with Au_2 in terms of matching surface electron density humps and holes (Figures 11–13). Experimental investigation of these bond types in digold species remains pending, and a theoretical comparison of the relative contributions of charge transfer and relativistic effects would be enlightening.
- Diverse and sometimes conflicting views on the physical process of chemical bond formation between isolated atoms exist in the literature. Key points of contention include the utility of energy decomposition schemes, the decisive role of energy type (kinetic or potential), and whether energy changes are predominantly localized around or between two participating nuclei (Scheme 3). Resolving these issues represents a significant challenge for theoreticians. Such investigations have not yet been undertaken for heavier metallic elements (including gold).
- Au_2^- and Au_2^+ catalyse various gas-phase processes, including CO oxidation, the water-gas shift reaction (WGSR), and methane dehydration. Proposed catalytic cycles (Schemes 4–6) rely on both experimental results and theoretical calculations. Structure verification of metastable intermediates in the CO oxidation (Scheme 4) and experimental identification of intermediates in the WGSR (Scheme 5) are among the outstanding tasks. The energy source responsible for reported methane activation and consecutive endothermic dehydration to form ethene, needs to be identified.
- While 1:2 complexation of monodentate ligands with naked, active dimetal ions is known, further exploration of complex ligands with diverse properties and bonding modes is encouraged.

In conclusion, the study of dinuclear gold species presented in this review provides valuable insights that may be applied to interpret chemical changes induced by gold clusters and finely divided gold particles in the condensed phase, representing a broader challenge in the field.

1. Inleiding

Die chemie van goud is lank reeds nie meer afgeskeep of agtergeblewe soos dit jare lank die geval was nie [1]. Inteendeel, dit is dinamies en het ontwikkel [2, 3] – met 'n groep toegewyde sintetiese chemici as drywers van die proses – as die speelveld vir interdisiplinêre navorsing oor vakgrense heen. Verskillende chemici, fisici, biochemici, mikrobioloë, ingenieurs en ander werk mee om 'n permanente stroom publikasies te verseker. Deurbrake in goudchemie het stimuli verskaf vir die ontginning van merkwaardige nuwe fundamentele en toegepaste kennis in kwantumchemie, homogene en heterogene katalise, fotofisika, kristallografie, hidrometallurgie, nanochemie en

materiaalwetenskap, biologiese manipulerings- en organiese sintese insluitend totaalsintese. Talle oorsigartikels het verskyn.

Tematiese uitgawes van onder andere die invloedryke *Chemical Society Reviews* [4], *Chemical Reviews* [5] en *Accounts of Chemical Research* [6] asook verskeie boeke [7–9] verskaf ’n uitstekende oorsig van die belangrikste aktiwiteite waarin goudchemie ’n kernrol vervul.

Metaal–metaal-bindings (M–M-bindings) verwysend na ’n enkel- of meervoudige kovalente binding tussen twee metaalatome waarin die metaal in verskeie oksidasietoestande kan voorkom, is ’n gevestigde onderwerp in gevorderde handboeke oor anorganiese chemie. Van die bekendste voorbeelde word onder die metaalkarboniele gevind terwyl die $\text{Re}_2\text{Cl}_8^{2-}$ -anioon (viervoudige M–M-binding) een van die voorbeelde was wat onder die pionierskap van F. Albert Cotton ’n oplewing in hierdie area van ondersoek bewerkstellig het. Nuwe resultate in fundamentele sowel as toegepaste navorsing word steeds teen ’n hoë tempo geproduseer [10–12]. So, byvoorbeeld, skep katalities-aktiewe M–M-bindings die moontlikheid vir transformasies in organiese chemie wat selfs nie met toegespitste ligandmodifikasie moontlik sou wees nie [13]. Boeke oor die onderwerp het reeds verskyn [14–17].

Homokernige M–M-bindings kom voor in komplekse van die groep 11-metale [18]. Die bekendste goud–goud-interaksie, afgesien van dié in goudmetaal self, behels nie ’n kovalente binding nie maar berus op die veel swakker aurofiliese interaksie tussen twee Au^{I} -komplekse. Dié tipe binding is reeds geruime tyd nie meer ’n kuriositeit nie, maar is teoreties stewig gefundeer [19] en vind wye toepassing in verskeie dissiplines en subdissiplines [1, 2, 20–22]. Gedurende die afgelope 20 jaar is talle suksesvolle ondersoeke waarby ourofilies-gebonde dikernige goudverbindings of hul eksimere (na foto-aktivering) as prekatalisatore in organiese sinteses en totaalsinteses optree [23–26], geloads. Bindingsaspekte in beide die grond- en opgewekte toestand is bespreek [20].

Die meeste molekulêre variante waarin konvensionele kovalente Au–Au-bindings voorkom is vir Au^{II} -komplekse gerapporteer [3]. Die binding kan deur gebrugde ligandkoördinasie ondersteun word of daarsonder klaarkom [18, 20]. ’n Enkelvoudige Au–Au-binding is 10 jaar gelede vir ’n isoleerbare, lugsensitiewe, biskarbeenkompleks van Au_2 gepostuleer [27].

Die heel eenvoudigste vorm waarin die M–M-binding manifesteer is in homokernige diatomiese molekule en hul ione. ’n Bekende voorbeeld is die Hg_2^{2+} -ioon wat reeds in 1898 in oplossing waargeneem is [28]. Kwantummeganiese beskrywing en eksperimentele waarneming van dié dimeriese kation in die gasfase het later gevolg [29, 30].

Hierdie artikel fokus op verskillende kovalente bindingsinteraksies tussen twee goudatome in die gasfase. Die vier spesies wat onder die vergrootglas kom, is die digoudmolekuul, Au_2 , die digoudmolekuulkation, Au_2^+ , die digoudmolekuuldikation, Au_2^{2+} , en die digoudmolekuulanion, Au_2^- . Soos hier bo genoem is Au–Au-gebonde komplekse van Au^{II} bekend, maar weens hewige Coulomb-afstoting bestaan die vrye ioon Au_2^{4+} nie. Die gekose familie van digoudverbindings verteenwoordig, soos genoem, die eenvoudigste vorms waarin Au–Au-bindings voorkom, maar voorsien terselfdertyd modelsisteme vir ingewikkelder en meer komplekse samestellings.

Toenemende toegang tot verfynde massaspektrometrie en gekoppelde analitiese tegnieke het beter moontlikhede geskep vir ondersoeke in die gasfase. Nie net word akkurater molekulêre gegewens gepubliseer nie, maar meer chemiese omsettings word so ondersoek [31, 32]. Kompleksing en katalitiese aktiwiteit van dimeriese goudeenheede in die gasfase word gevolglik ook in hierdie oorsigartikel aan die orde gestel.

Ten einde die bindingseienskappe van dikernige goudkomplekse deeglik te kan verstaan, is dit nodig om ook aan die fisiese oorsprong van die bindingsvormingsproses aandag te skenk – minstens altans vir eenvoudige prototipe digoudeenhede of modelsisteme daarvoor. Die verskillende – soms teenstrydige – sieninge oor energieveranderinge gedurende bindingsvorming word ook in hierdie artikel oorsigtelik behandel.

Alle toepaslike bindingsaspekte en reaktiwiteitstudies wat tot en met Junie 2023 gepubliseer is, word hier krities, op 'n teoretiese vlak wat deur praktiserende chemici en senior studente begryp kan word, bespreek.

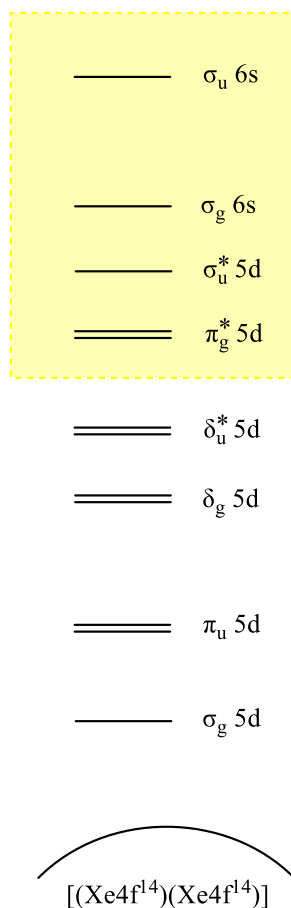
2. Agtergrond

2.1 Eenvoudige bindingsbeskrywing en spektroskopiese karakterisering

Die binding in en spektroskopiese eienskappe van ligte en eenvoudige homokernige diatomiese verbindings was die brandpunt van vele ondersoeke deur pioniere soos Hund [33], Mulliken [34], Leonard-Jones [35] en Herzberg [36] in die vroeë dae van spektroskopie, kwantumeganika en kwantumchemie. Van hul belangrikste resultate, in kwalitatiewe en kwantitatiewe weergawes, vorm nou wêreldwyd deel van voorgraadse en nagraadse chemiese leerplanne. Uitstekende weergawes sowel as verdere agtergrondinligting is in talle handboeke oor fisiese chemie, die bekende boek van King [37] en die tweede uitgawe van Herzberg [38] se meesterwerk beskikbaar.

Die kovalente interaksie tussen twee naakte goudatome word op die eenvoudigste vlak meestal met behulp van kwalitatiewe, Leonard-Jones-tipe molekuleorbitaal-diagramme vir diatomiese sisteme beskryf. Sulke energievlakdiagramme vir ligter elemente as goud kom algemeen in inleidende en anorganiese chemiehandleidings voor. Dit is ook beskikbaar vir oorgangselemente en is veral deur Cotton [15] gebruik om meervoudige metaal–metaalbindings te interpreteer. Die atoomorbitaal-oortuigings wat dan plaasvind en die gevolglike ruimtelike vorms van die molekuleorbitale (MO's) is ook bekend [39].

Die MO's in 'n energievlakdiagram word op verskeie maniere aangedui. Die sg. geskeide-atoom-uitgangspunt word hier gebruik en die uiteinde met die twee bindende atome op die ewewigsafstand, in Skema 1 geïllustreer. Die simmetriekenamings σ , π en δ is afkomstig van Hund [33]; *gerade* (g) σ - en δ -orbitale is bindend terwyl dié wat as *ungerade* (u) aangedui word, hoofsaaklik antibindend van aard is en met 'n * gemerk word. Vir die π - bindende en antibindende orbitale is die voettekens omgekeerd. In hierdie artikel word hoofsaaklik gekonsentreer op elektrone wat in die geelgemerkte blok in Skema 1 voorkom. Soms word 'n uiters verkorte skryfwyse gebruik deur slegs die buite-elektronkonfigurasie aan te dui, bv. σ^2 , $\sigma^1\pi^1$, ens. Die gehalveerde verskil tussen die aantal elektrone in bindende en antibindende orbitale, die sg. formele bindingsorde (FBO), dien steeds as kwalitatiewe maatstaf vir binding en bindingsterkte tussen twee identiese atome. Alhoewel ook vir goudverbindinge steeds na FBO-waardes verwys word, het dit min kwantitatiewe betekenis. Mulliken [40] se vroeë waarskuwing bly steeds geldig: “The concept of an electron configuration is in the final analysis incompatible with an exact correct description of the electronic structure of the atom or molecule”.



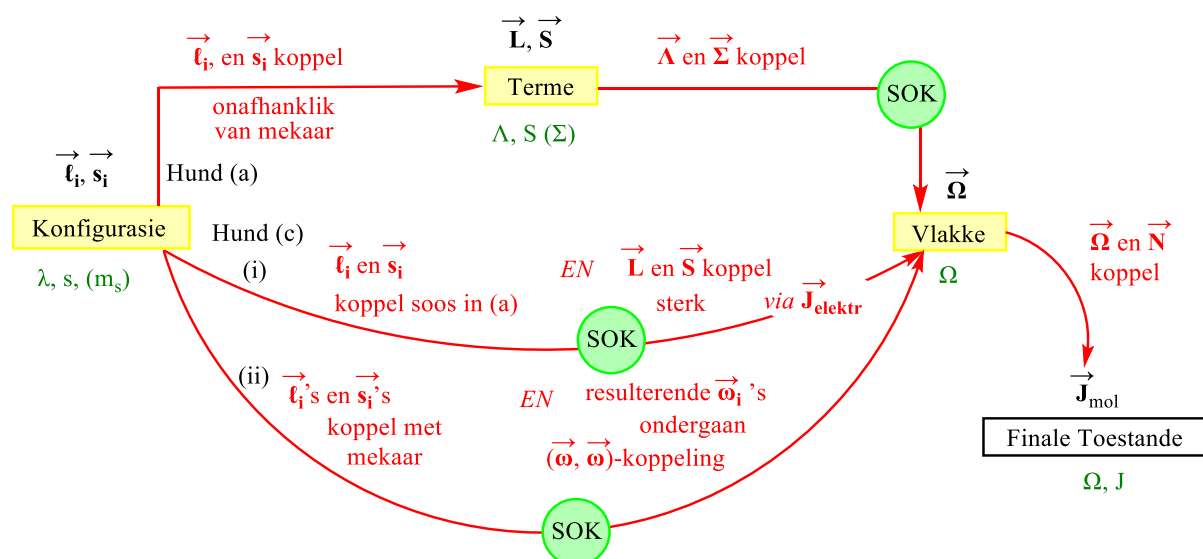
Skema 1. Kwalitatiewe MO-diagram vir diatomiese goudspesies

Molekulêre spektroskopie in die sigbare en ultravioletgebied is 'n uiters belangrike hulpmiddel om die chemiese binding in diatomiese molekules te interpreteer en te begryp [37, 38, 41–43]. Die spektroskopiese energietoestande in diatomiese molekule ontstaan deur veronderstelde koppelings tussen vektore van verskillende tipes orbitaal- en spinhoekmomenta van die betrokke elektrone asook molekulêre rotasie, en word deur simbole beskryf. Hoe presies die verskillende koppelings plaasvind is lank reeds bekend en word nie hier herhaal nie. Die sg. vektormodel asook die grondbeginsels van molekulêre spektroskopie word breedvoerig in die stel handboekverwysings hier bo uiteengesit en is vereiste voorkennis ten einde die toekenning van elektroniese oorgange in diatomiese goudverbindings te kan begryp. Die vektormodel is kwantumeganies geïnspireerd en verantwoordbaar [37]. Nietemin word dit hoofsaaklik kwalitatief, rigories en interpreterend aangewend.

Opmerkings wat volg is gemik op die leser wat reeds oor die nodige basiese kennis beskik met die doel om sekere aspekte wat nie altyd in handboeke duidelik na vore kom nie op te klaar, verder toe te lig of in perspektief te plaas.

- Vyf koppelingsmodusse word gebruik om uiteindelik 'n finale vektorkoppeling tussen elektronbeweging en molekulêre rotasie te bewerkstellig. Dis in die 1930's deur Hund (met belangrike insette van Mulliken) geïdentifiseer. Slegs twee daarvan is op diatomiese digoudverbindings van toepassing en word in Skema 2 ontwikkel. Die belangrike rol van die elektrostatiese veld rondom die tussenkernas kan nie genoeg beklemtoon word nie.

- In die twee genoemde “Hund-gevalle” bepaal die sterkte van die koppeling tussen orbitaal- en spinhoekmomentum (SO-koppeling) watter een toepaslik is. Indien swak: Hund (a); wanneer sterk: Hund (c). Hund se geval (c) kom in twee variasies voor: (c)(i) en (c)(ii).
- Volgens sowel Hund (a) as (c)(i) koppel die orbitaalhoekmomentum $\vec{\ell}$ van verskillende buite-elektrone binne die konfigurasie om 'n totale orbitaalhoekmomentum $\vec{L}$ te gee. Soortgelyk ontstaan 'n totale spinhoekmomentum $\vec{S}$. In Hund (a) presesseer $\vec{L}$ so vinnig om die tussenkernas dat slegs die komponent daarvan langs hierdie as, $\vec{\Lambda}$, van belang is. $\vec{S}$ koppel met die elektrostatische veld rondom die tussenkernas met 'n gekwantifiseerde projeksie $\vec{\Sigma}$. Ooreenstemmende kwantumgetalle (numeriese waardes van $\vec{\Lambda}$ en $\vec{\Sigma}$ in $h/2\pi$ -eenhede) is Λ en Σ . Σ en die totale spinquantumgetal S tesame met sekere simmetrie-eienskappe definieer 'n sg. termtoestand $^{2S+1}X_{u/g}^{\pm}$ (die simbool vir X word gebaseer op die numeriese waarde van Λ), maar *slegs volgens Hund (a)*. Koppeling van $\vec{\Lambda}$ en $\vec{\Sigma}$ langs die tussenkernas lewer die totale elektroniese hoekmomentum langs dieselfde as, $\vec{\Omega}$. Die kwantumgetal Ω vir hierdie hoekmomentum het verskillende waardes wat deur Λ en Σ bepaal word.
- In teenstelling met wat gereeld beweer word vir termtoestande met $S > 0$, is nie slegs een elektronrangskikking (mikrotoestand) binne die konfigurasie voldoende om die toestand te beskryf nie; $2S+1$ daarvan, almal met dieselfde energie, is nodig. Nuttige tabelle is saamgestel [38, 41] om o.a. konfigurasies en terme direk te korreleer.



Skema 2. Vereenvoudigde voorstelling van hoekmomentum-koppelings (volgens Hund) wat as benadering vir Au_2 -sisteme gebruik word. Soms word die koppelings aangedui deur na die betrokke kwantumgetalle (groen in die skets) te verwys, bv. (Λ , S) of (ω , ω). Die simbole het die volgende betekenis: $\vec{L}$ en $\vec{S}$, resulterende totale orbitaal- en spinhoekmomentum in 'n molekule; Λ , kwantumgetal van $\vec{L}$ se vektorkomponent langs die tussenkernas; S , kwantumgetal van die resulterende spinhoekmomentum, $\vec{S}$; Σ , kwantumgetal van $\vec{\Sigma}$ die komponent van $\vec{S}$ langs die tussenkernas; $\vec{J}_{\text{elektr}}$, totale elektroniese hoekmomentum vir die molekule; $\vec{\Omega}$, totale molekulêre elektroniese hoekmomentum langs die tussenkernas met kwantumgetal Ω ; $\vec{\omega}_i$, resultante van die vektore $\vec{\ell}_i$ en $\vec{s}_i$ se vektore langs die tussenkernas ($\vec{\lambda}_i$ en $\vec{m}_s$); ω_i , kwantumgetal van $\vec{\omega}_i$;

$\vec{N}$, hoekmomentum van molekulêre rotasie; $\vec{J}_{\text{mol}}$, totale hoekmomentum in die molekule. Die multipletstruktuur wat weens interaksie van die “vlakke” met die magneetveld tussen die twee kerne (weens elektronbeweging) ontstaan, is nie aangedui nie. SOK is spin-orbitaalkoppeling.

- As die magnetiese veld wat deur elektronbeweging geskep word relatief swak is, ontkoppel $\vec{S}$ van die tussenkernas. $\vec{L}$ en $\vec{S}$ koppel dan direk sterk en vorm volgens Hund (c)(i) ’n totale elektroniese hoekmomentum $\vec{J}_{\text{elektr}}$. $\vec{J}_{\text{elektr}}$ presesseer om die tussenkernas van diatomiese eenhede en het ’n komponent $\vec{\Omega}$ langs die tussenkernas met ’n numeriese waarde Ω , die totale elektroniese kwantumgetal. Laasgenoemde word gebruik om verskillende multiplet-oftewel komponentenergievlakke aan te dui (nie in Skema 2 getoon nie). Soos genoem ontstaan $\vec{\Omega}$ (en dus ook Ω en multipletvlakke) ook uit termtoestande volgens Hund (a).
- Volgens die (ω, ω) -koppelingsproses in Hund (c)(ii), is die kwantumgetalle Λ en S (wat by Hund (a) ontstaan), en dus ook termtoestande, ongedefinieerd (soos ook volgens Hund (c)(i)). Gevolglik koppel slegs die verskillende individuele resultante van $(\vec{L}, \vec{S})$ -koppeling langs die tussenkernas vir elke elektron, nl. $\vec{\omega}_i$, verder om $\vec{\Omega}$ (en dus kwantumgetal Ω) te gee. Omdat onafhanklike SO-koppeling vir elke buite-elektron (sg. j, j -koppeling) reeds in ongebonde goudatome voorkom, is (ω, ω) -koppeling aangewese vir molekulêre Au_2 -variante.
- (ω, ω) -koppeling word min in handboeke bespreek. Dit is egter noodsaaklik in gevorderde kwantumeganiese berekeninge vir die digoudmolekule of ione daarvan.
- Ten spyte van die sterk SO-koppeling in Au_2 -tipe verbindinge wat teoreties op Hund (c) dui, word spektra in die praktyk gereeld geëtiketteer met ’n term volgens die waarde wat Λ sou hê indien dit ’n geldige (“goeie”) kwantumgetal was. M.a.w., die toekenning word gebaseer op Hund se geval (a) en aangedui deur die resulterende termkode wat sodoende dui op ’n energiebeskrywing waarin SO-koppeling (verkeerdelik) geïgnoreer is.
- Multiplet-etikettering, slegs in terme van Ω -waardes, is nie presies genoeg nie. Simmetrie-eienskappe, gebaseer op dié van voorafgaande terme soos afgelei volgens die skema vir geval Hund (a), word benodig.
- Die woorde “toestande” en “vlakke” word vry algemeen en redelik willekeurig aangewend om na ’n wye verskeidenheid elektroniese situasies met behulp van verskillende simbole of kodes te verwys.

Dit moet steeds in gedagte gehou word dat die opsommende, logies-skematiese koppelingsprosesse, soos vereenvoudig voorgestel in Skema 2 insluitend hul kodifisering, hoofsaaklik van kwalitatiewe beskrywende betekenis is. Hund se verskillende gevalle verteenwoordig geïdealiseerde limietkonstrukte wat selde onafhanklik voorkom. Nogtans word eksperimenteel-waargenome elektroniese energievlakke volgens die koppelingsmodel toegeken en benoem. Die ooreenkomstige opwekkingsenergieë is volledig relativisties, maar maak nie voorsiening vir molekulêre rotasie nie. Die uitbreiding van die formele elektroniese koppelingsproses om molekulêre rotasie te akkommodeer en uiteindelik die molekulêre hoekmomentum, $\vec{J}$, te vorm (Skema 2), behels verskeie aannames en die definisie van twee assestelsels; die resultaat verskil vir die onderskeie Hund-groeperings. Die wedersydse beïnvloeding van elektronbeweging en

molekulêre vibrasie (en die energietoestande wat so ontstaan), word volledig deur die potensiaal-kurwes (Afdeling 2.2) beskryf.

Besonderhede oor vibrasie- en rotasie-analise figureer nie in hierdie artikel nie. Sulke hoofsaaklik empiriese analyses berus op die bevinding dat elke elektroniese oorgangsband saamgestel is uit verskeie vibrasiebande en dat elkeen van hulle weer uit 'n stapel rotasievlakke bestaan. Noukeurige analyses is wel uit 'n bindingsoogpunt uiters belangrik omdat strukturele data soos waardes vir ewewigsaafstande, r_e , en (tot 'n goeie benadering) die bindingsdissosiasie-energie, D_e , sodoende beskikbaar word. Die leser word verwys na die boeke van Herzberg [38], King [37] en Bernath [43] vir vollediger uiteensettings. Verskille tussen D_e en D_0 (en dus ook tussen r_e en r_0) word in Afdeling 3.1 verduidelik. Die hoogste gevulde en laagste ongevolle MO's (Engelse akronieme: HOMOs en LUMOs) in Skema 1 word gebruik om die binding in eenvoudige 1:1- en 1:2-digoudkomplekse (Afdeling 5) kwalitatief te beskryf. Toepaslik-gemodifiseerde energievlakdiagramme vir sulke komplekse is nog nie ontwikkel nie. Slegs enkele aspekte van hul elektroniese spektra is bekend.

2.2 Potensiaalkrommes

'n Belangrike doelstelling van spektroskopiese ondersoeke is die ontwikkeling van sg. potensiele energiefunksies vir verskillende energietoestande aan die hand van eksperimenteelbepaalde empiriese parameters. As direkte uitvloeisel kan ooreenkomstige kurwes van gedefinieerde potensiele energie (PE), wat in afhanklikheid van tussenkernafstand in diatomiese molekules varieer, gekonstrueer word. Die eenvoudige Morse-prosedure [44] word meestal gevolg om sulke benaderde modelkurwes te konstrueer. Die minimum in so 'n kurwe vir 'n diatomiese molekule korrespondeer met die interkernafstand, r_e , daarvan. Verskeie prosedures is ontwikkel om, indien nodig, die parameters vir potensiele energie te verfyn. Volgens die direkte potensiaalpasmetode (Eng. "direct-potential-fit (DPF) method") word Schrödinger se vergelyking (wat kernbeweging insluit), met die genoemde analitiese modelpotensiaalfunksie as PE van die kerne, opgelos en die eksperimentele rotasie- en vibrasie-energiegapings dan op die berekende eiewaardes gepas. Die kritiese parameters word iteratief verfyn [45, 46]. Akkurate potensiale, wat ook *ab initio* berekenbaar is, kan gebruik word om o.a. vibrasie- en rotasie-energievlakke, potensiele energieoppervlaktes, fisiese konstantes soos bv. kragkonstantes en oorgangsintensiteite te bepaal. Die ontwikkeling van metodes vir die samestelling van 50 verskillende analitiese potensiaalfunksies/kurwes is onlangs krities deur Araújo en Ballester [47] in 'n oorsigartikel bespreek. Hul gevolgtrekking: geen enkele universele potensiaalfunksie is geldig vir alle diatomiese sisteme nie. Die meeste spektroskopiste wat op Au_2 -sisteme spesialiseer, gebruik normaalweg benaderde, kwalitatiewe potensiaalfunksies in hul ondersoeke en raak gewoonlik nie in verdere verfyning betrokke nie.

Dis belangrik om daarop te let dat kwalitatiewe potensiale, soos bv. van die Morse-tipe, wat m.b.v. spektroskopiese gegewens geskep word, *nie veranderinge in die werklike molekulêre potensiaalenergieë weergee nie*. Die proeffunksies, ten spyte van hul benaming, bestaan in der waarheid uit elektroniese *energie*funksies (met KE ingesluit), wat vir interkernafstoting (hoofsaaklik 'n PE-effek) gekorrigeer is [38]. Derhalwe maak korrelasies daarvan met atomiese *energie*toestande op oneindige tussenkernafstande sin. Kwalitatiewe, analitiese potensiaalkrommes moet dus nie verwar word met die werklike tussenkern-afhanklike PE-veranderings wat plaasvind indien twee atome kombineer om 'n molekule te vorm nie. Kurwes vir laasgenoemde suiwer potensiele energieveranderinge word hier onder (Afdeling 4) met gepaardgaande kinetiese energieveranderinge soos uit die viriale teorema bereken, gekontrasteer.

Die belang van potensiaalkrommes word duidelik deur Herzberg onderstreep. In sy reeds genoemde boek word nie minder nie as 200 keer na sulke krommes verwys. Duidelike uiteensettings vir die konstruksie van “eksperimentele” potensiaalkrommes is beskikbaar [48, 49].

3. Eksperimentele en teoretiese resultate

3.1 Die neutrale digoudmolekuul, Au_2

Digoudmolekule is reeds in die 1950's in die gasfase geïdentifiseer [50–52]. Die eerste vibrasie-analises vir die twee mees intense bandsisteme in die sigbare en ultraviolette gebied, aangedui as $A \leftarrow X$ en $B \leftarrow X$, is toe reeds uitgevoer. Rotasie-analises volg mettertyd [53, 54]. Resultate vir Au_2 wat tot en met 1985 verkry is, is opgesom in 'n oorsigartikel deur Morse [55]. Sy eie latere bevindings saam met Bishea [56, 57] en ander [58] verteenwoordig die nuutste gerapporteerde eksperimentele resultate vir Au_2 .

Die toekenning van die elektroniese oorgange vir Au_2 uit eksperimentele data verg spektroskopiese vaardigheid en fundamentele kennis. Laasgenoemde sluit in die berekening van kwalitatiewe Morse-tipe potensiaalkurwes vir die gekose toestande en hul korrelasies met getabuleerde energieë van geïsoleerde atoomtoestande. Seleksiereëls en empiriese vergelykings word gebruik om chemiese en spektroskopiese konstantes deur middel van vibrasie- en rotasie-analise te bereken.

Die akkuraatste waarde vir die bindingslengte, r_e , in Au_2 is spektroskopies bepaal as 2,4719 Å (geen foutgrens aangedui) [53] terwyl Bishea en Morse [57] se spektroskopiese bindings-energiewaarde $D_0 = 2,290 \pm 0,008$ eV, baie goed met die massaspektrometrie-bepaalde energie daarvan ($2,292 \pm 0,019$ eV) [59] ooreenstem. James en andere (waaronder ook Morse) [58] het later op grond van 'n hoëvlakvibrasie-analise beweer dat die foutinskatting in [57] effens konserwatief was. Hul hersiene spektroskopiese waarde vir D_0 lê in die gebied 2,301 – 2,311 eV. Bindingsenergieë word algemeen in die literatuur beide as D_0 en D_e gerapporteer. $D_e > D_0$ en die verskil is die nulpuntenergie van die molekuul wat gewoonlik kleiner is as die verskil in die meting. D_e verwys na 'n energieverkil by die minimum in die potensiaalkurwe terwyl D_0 vanaf die laagste vibrasievlak gemeet word.

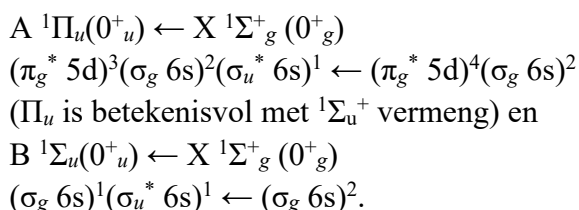
Die bindingsterkte in Au_2 is nagenoeg die helfte van dié in diewaterstof wat isolobaal daaraan verwant is [1, 2]. In 'n ongewone benadering het Ho en medewerkers [60] ook die grondtoestandeïenskappe van Au_2 met behulp van anioniese (Au_2^-) laser-foto-elektron-spektroskopie bestudeer. Hul waarde van ca. 191 cm^{-1} vir die vibrasiekonstante ω_e , stem goed ooreen met ander gerapporteerde waardes [53–57]. Hierdie konstantes is beduidend laer vir die twee opgewekte bandsisteme A en (veral) B en dui soos die ooreenstemmende laer r_e -waardes, op swakker Au–Au-binding ná elektronpromosie. Enkele kwalitatiewe Morse-tipe potensiaalkurwes vir die grond- en opgewekte toestande van Au_2 asook die parameters wat daarvoor gebruik is, is gerapporteer [55, 59, 60].

Die grondtoestand van Au_2 (soos ook vir H_2 of Na_2) is $^1\Sigma_g^+$. Spektroskopiste verwys hierna as 0_g^+ ('n Ω -vlak) om aan te dui dat SO-koppeling by die beskrywing van (veral die opgewekte toestande) ter sake is (Skema 2). Die spinvrye buite-elektronkonfigurasie (Skema 1) wat daarmee korreleer is: $(\sigma_g 5d)^2 (\pi_u 5d)^4 (\delta_g 5d)^4 (\delta_u^* 5d)^4 (\pi_g^* 5d)^4 (\sigma_g 6s)^2$.

Die gepostuleerde antibindende orbitale word nie konsekwent met 'n asterisk aangedui nie. Konsensus is bereik dat beide die hierbogenoemde oorgange (vanaf X) binne die konfigurasie-

raamwerk o.a. simbolies beskryf kan word as ${}^1\Sigma_u^+ \leftarrow {}^1\Sigma_g^+$ óf, aangesien spinorbitaalkoppeling (veral in die opgewekte toestande) ter sprake is, as $0_u^+ \leftarrow 0_g^+$. Dit is gebruikelik om sulke oorgange terug te herlei tot kwalitatiewe konfigurasieveranderinge binne die spinvrye energievlakdiagram. Tog verskil die voorstelle van verskillende navorsingsgroepe daarvoor.

Ames en Barrow [53] beskryf bv. die buite-elektronkonfigurasies van die A- en B-bandsisteem vir hul eksperimenteel-bepaalde 0_u^+ -toestande as onderskeidelik $(\pi_g^* 5d)^3(\sigma_g 6s)^2(\sigma_u^* 6s)^1$ en $(\pi_g^* 5d)^3(\sigma_g 6s)^2(\pi_u 6p)^1$. Dit ontstaan dus uit $6s \leftarrow 5d$ en $6p \leftarrow 5d$ nulte-orde (SO-koppeling nie in ag geneem) elektronspronge in die MO-diagram. Bishea en Morse [57], met die nuttige resultate van relatief hoëvlakberekeninge deur Das en Balasubramanian [61] (kyk Afdeling 3.2.1 hier onder) tot hul beskikking, kon oortuigend eksperimenteel aantoon dat sulke eenvoudige konfigurasie-gebaseerde beskrywings eerstens moeilik is om af te lei en tweedens, in die meeste gevalle foutief sal wees. Nogtans stel hulle voor dat die dominantste bydrae tot die betrokke elektronoorgange toegeskryf kan word aan die volgende term- en vlakveranderinge en buite-elektronherrangskikkings:



Die argumente wat gebruik is om hierdie konfigurasiekeuses bo die voorafgenoemdes te regverdig, is ingewikkeld maar oortuigend. Die tweede oorgang word op grond van potensiaalkurwes wat in die geskeide-atoomlimiet met *ioontoestande* van Au^+ en Au^- korreleer, aan die gepaardgaande gedeeltelike vorming van 'n digoudioonpaar toegeskryf. Die reeds genoemde afname in die vibrasiekonstante, ω_e , gedurende opwekking is hier direk gekoppel aan die groter beweeglikheid van die twee gevormde ione. Dit gaan gepaard met 'n uiters klein ooreenstemmende verlenging in r_e van 2,5669 Å in toestand A na 2,570 Å in B [53]. Volgens die konfigurasiebenadering word 'n elektron in 'n bindende 6s-orbitaal na 'n antibindende geaktiveer en 'n groter verandering sou dalk verwag kon word. Dit is selfs moeiliker om korrekte toekennings van elektroniese oorgange tussen terme van verskillende multiplisiteite te maak.

Soos reeds genoem is tabelle beskikbaar wat die geïdealiseerde korrelasie tussen buite-elektronkonfigurasies en terme aandui [38]. In ander tabelle [61] word 'n opsomming van die Ω -komponente (ω , ω -vlakke) vir verskillende terme van Au_2 verskaf.

Dit is gemeld dat elke termtoestand vir 'n gegewe konfigurasie gelyktydig deur een of meer spinrangskikkings verteenwoordig word. So bv. is vir 'n denkbeeldige π^2 -buitekonfigurasie en 'n toepaslike ${}^3\Sigma_g^+$ -termtoestand nie net – soos gereeld beweer word – die rangskikking $\uparrow \uparrow$ ($M_s = 1$) geldig nie, maar ook $\downarrow \downarrow$ en $\uparrow \downarrow$ met onderskeidelike M_s -waardes van -1 en 0 . Sulke orbitaliese rangskikkingsvoorstellings raak ingewikkelder wanneer nie-ekwivalente elektrone (die twee π -orbitale in 'n π^2 konfigurasie is dan van verskillende energieë) betrokke is. Bogenoemde tipe interpretasies verloor grootliks hul betekenis as 'n meer akkurate benadering gevolg word. Gegewe elektronkonfigurasies is dan nie meer uniek aan spesifieke terme nie. Inderdaad is gegewe Ω -vlakke ook nie noodwendig meer unieke komponente van spesifieke terme nie. Ω -toekennings vir oorgange word slegs geloofwaardig indien gerugsteun deur gevorderde kwantumchemiese berekeninge.

3.1.1 Kwantumchemiese berekeninge

MO-tipe berekeninge

Verskeie berekeninge is op 'n hoë teoretiese vlak volgens die gekoppelde klustermetode (CCSD(T)) met verskillende basisstelle vir Au_2 uitgevoer [62, 63]. Die studies was eerstens daarop gemik om akkurate spektroskopiese en chemiese konstantes te bepaal. Tweedens dien die berekening as maatstaf waarteen eenvoudiger benaderde berekeningsmetodes vergelyk en geyk kan word. Atoomorbitale en kwalitatiewe chemiese konsepte soos atoomoorvleueling en hibridisasie asook molekulêre elektronkonfigurasies en spinvrye toestande figureer nie algemeen op die hoogste vlak nie. Verduidelikings word eerder gebaseer op teoretiese konsepte soos elektronkorrelasies, relativistiese effekte en akkuraat-berekende potensiële energieoppervlaktes vir die grond- en opgewekte toestande. 'n Belangrike artikel oor die vlak van teorie wat vereis word by die berekening van fotofisiese parameters (soos D_0 en ω_e) in sisteme waarin dispersie en relativistiese effekte 'n belangrike rol speel, is deur Hess en Kaldor [64] gepubliseer. Skynbaar-korrekte numeriese resultate word soms weens interne energiekompensasies verkry [19].

'n Tweede groep berekeninge het veral ten doel om inligting oor chemiese konsepte te verskaf en sodoende meer duidelikheid oor bindingsaspekte in die grond- en opgewekte toestande te verkry terwyl terselfdertyd 'n aanvaarbare graad van akkuraatheid gehandhaaf word. Goeie voorbeelde van sulke studies is die artikels deur Miyamoto [65], Balasubramanian [61], Knecht [39] en Jamshidi [66] tesame met hul onderskeie medewerkers. Hierdie outeurs gebruik digtheids-funksionaalteorie (DFT) en die protokolle CASSCF/FOCI (sonder en met SO-interaksie) en CASSCF/CASPT in hul berekeninge. Die betekenis van hierdie en ander kwantumchemiese akronieme waarna in hierdie oorsig verwys word, word in die spesifieke artikels self, in 'n IUPAC-oorsig [67] en in die boek van Levine [41] gegee. Die keuse van basisfunksies kan kwantumchemiese resultate betekenisvol beïnvloed soos Hill en Peterson [63] aan die hand van CCSD(T)-berekeninge aangetoon het. Aangesien die invloed van basisfunksies nie as sodanig in hierdie oorsig bespreek word nie, en ook omdat gereeld van 'n verskeidenheid basisfunksies gebruik gemaak is, word hulle verder slegs selektief (waar numeriese resultate aangehaal word) aangedui. Verskeie belangrike insigte is uit die studies waarna in die vorige paragraaf verwys is, verkry.

- Binne die kwalitatiewe konfigurasiemodel vind betekenisvolle vermenging van veral die buite-s- en -d-orbitaal plaas, wat die relatiewe posisie en die simmetrie-eienskappe van HOMO's en LUMO's beïnvloed [65]. Die resultaat hiervan is dat die grondtoestand van Au_2 (met 'n geslote $(6s)^2$ -buitekonfigurasie) nie suiwer Σ is nie, dat 'n mate van SO-koppeling kan voorkom [68] en dat die seleksiereëls vir oorgange vanuit die grondtoestand verslap word.
- Ten einde berekeninge kwantitatief bruikbaar te maak vir spektra-interpretasies moet dit, soos reeds genoem, relativisties gefundeerd wees om vir orbitaliese beïnvloeding sowel as vir SO-koppeling voorsiening te maak. Beide manifestasies het 'n stabiliserende invloed [39].
- In 'n poging om die elektroniese struktuur van Au_2 redelik noukeurig teoreties te beskryf, is afstand gedoen van die idee van 'n enkelelektronkonfigurasie. Weens SO-koppeling is die molekulêre struktuur multikonfigurasioneel. Dit beteken alle moontlike realistiese konfigurasies behoort gelyktydig in ag geneem te word. Teoreties word dit bewerkstellig deur elektronkorrelasie in berekening te bring [41].
- Reeds op die teoretiese vlak waar Balasubramanian [61] en Knecht [39] onafhanklik gewerk het, maak verskillende konfigurasies 'n geweegde bydrae tot 'n spesifieke termtoestand. Die terme op hul beurt dra weer persentasiegewys by tot verskillende SO- of Ω -komponentvlakke.

Die resultaat is dat vir enige spektroskopiese term hoogstens 'n dominante (maar weens die ander konfigurasies wat ook in ag geneem word, gekontamineerde) konfigurasie bestaan. Oor die algemeen word hoërliggende opgewekte toestande en gepaardgaande konfigurasies minder deur SO-koppeling beïnvloed as laerliggendes of die grondtoestand.

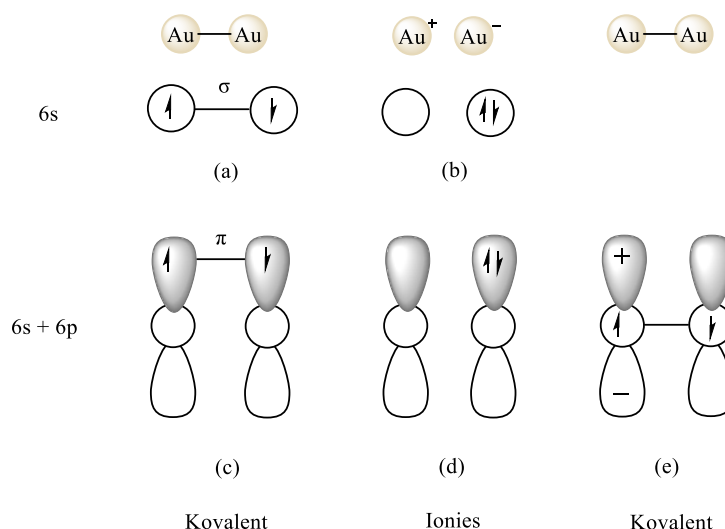
- In laasgenoemde outeurs se berekende potensiaalkurwes vir Au_2 korreleer molekulêre ω , ω -oftewel Ω -toestande met spesifieke M_J -atoomtoestande, bv. $A\ 0_u^+$ met $^2S_{1/2} + ^2D_{5/2}$. Beide is opgewekte toestande van Au-atome soos verwag kan word [61]. Hou in gedagte dat atome ook teoreties multikonfigurasioneel is. Eksperimentele atoomtoestande wat na geïdealiseerde (j, j) -gekoppelde sisteme verwys, is eksperimenteel bepaal en deur Moore getabuleer [69]. Berekende energieë pas gewoonlik nie presies op die eksperimentele resultate nie en dit veroorsaak 'n mate van onsekerheid by feitlik alle toekenning van elektroniese oorgange vir Au_2 .

Valensbindingbenadering

Resultate van 'n geheel ander aard asook nuwe insigte rakende die Au–Au-binding is uit gevorderde valensbindingberekeninge verkry. 'n Verskeidenheid VB-berekening waarin atome-in-molekule-analise (AIM-analise) soms komplementêr uitgevoer is, is gedurende die afgelope drie dekades gerapporteer en kan pertinent met die name van Hiberty en Shaik verbind word [70]. Eenvoudige twee-atoomsisteme soos H_2 , Li_2 en F_2 is byvoorbeeld ondersoek en die ongewone bevinding was dat spesifiek in laasgenoemde geval die bindingsvorming deur onderlinge afstoting tussen alleenpare op die twee atome bemiddel word. Die interaksie tussen die twee atome lei tot die vorming van 'n ladingverskuiwingsbinding (LVB; Eng. “charge-shift bond”, CSB).

Onlangs het Shaik, Hiberty en hul medewerkers [71] geredeneer dat dimere van die muntings-elemente, Cu_2 , Ag_2 en Au_2 , moontlik ook op 'n soortgelyke wyse kan bind. Dit kan met onderlinge elektron–elektron-afstoting tussen elektrone in die $(n - 1)d$ -energievlakke van die twee deelnemende atome verband hou. Die hipotese is m.b.v. BOVB-berekening (BOVB: “breathing-orbital valence bond”) [72] bevestig: Die genoemde gevulde vlak, veral by goud, is nie inert nie en die vorming van 'n Au–Au-binding met betekenisvolle ladingverskuiwingskarakter is onder andere aan die aanvanklike afstoting tussen d-elektrone toegeskryf. Binne die BOVB-benadering vir Au_2 word elektronkorrelasie gedeeltelik deur dubbele elektronopwekking van 6s- na 6p-atoomorbitale geakkommodeer. Die resultaat is dat nie slegs bydraende strukture gebaseer op s–s-orbitaal-interaksie teoreties van belang is nie, maar dat ook p-orbitale (van π -simmetrie) betrek word. Sodoende word elektron-elektronafstoting verminder.

Die hoofkomponent van LVB, naamlik resonansenergie, is teruggevoer na 'n verskeidenheid ioniese resonansstrukture. Hierdie strukture is derhalwe ook komponente van die bindingsenergie. Ander bydraes word gemaak deur geïdealiseerde kovalente interaksies oftewel hul modelvoorstellings. Gevolglik verdien altesaam nege bydraende elektronrangskikkings (resonansstrukture) oorweging. Enkeles verskyn ter demonstrasie in Figuur 1. Die bydraende voorstellings (a) en (e) verskil slegs daarin dat (ongevulde) p-orbitale by (e) ingesluit word. Die π -oorvleueling wat gepostuleer en in die Figuur gedemonstreer word, is uniek omdat geen gelyktydige kovalente σ -oorvleueling in (c) en (d) voorkom nie. Gedeeltelike σ - en π -interaksies vind nogtans gelyktydig in die Au_2 -molekuul plaas aangesien al die voorgestelde resonansoorvleuelings daarvoor gesupereer word.



Figuur 1. Voorbeelde van buite-elektron-rangskikkings wat as basis vir VB-berekeninge dien [72].

Op die hoogste BOVB- teoretiese vlak word dinamiese korrelasie o.a. geakkommodeer deur gepaarde elektrone in ioniese rangskikkings soos (b) na die ongevolde orbitaal op die tweede atoom te delokaliseer. Enige interpretasie sonder inagnome van elektronkorrelasie is inherent kwalitatief.

Alhoewel die ioniese orbitaalstrukture en alle π -orbitaalinteraksies belangrik is om die korrekte BDE vir Au_2 te kan bereken, is hul relatiewe bydrae tot die finale VB-golffunksie en dus tot die struktuur van die dimeer, relatief klein en die binding is hoofsaaklik kovalent van aard. Eenvoudige struktuurinterpretasie berus derhalwe meestal op s-orbitaaloorvleueling. Die ioniese strukture en π -tipe interaksies maak teoreties 'n bydrae tot elektronkorrelasie (en stabilisering) aangesien addisionele elektronkonfigurasies daardeur in berekening gebring word.

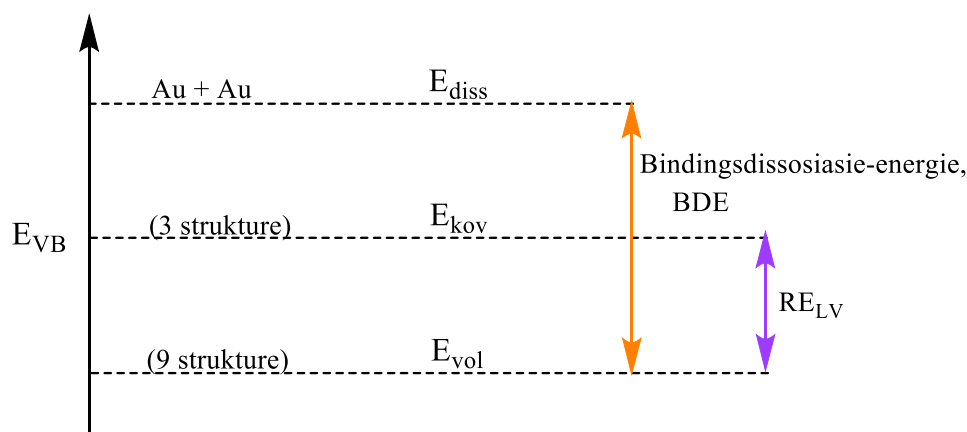
Indien die bindingsklassifikasie hoofsaaklik op resonansenergieë gegrond word, word 'n ander beeld verkry. Die resonansenergie weens ladingsverskuiwing, RE_{LV} , kan volgens vergelyking (1) bereken word:

$$\text{RE}_{\text{LV}} = E_{\text{kov}} - E_{\text{vol}} \quad (1)$$

waar E_{vol} die energie van 'n VB-golffunksie is wanneer alle bydraende strukture asook orbitaal-splitsing in ag geneem word. E_{kov} dien as verwysing en berus op 'n golffunksie saamgestel uit alle "kovalente strukture". Vergelykings (2) en (3) toon verdere energieverbande om 'n indeks, $\%\text{RE}_{\text{LV}}$, te bereken. Figuur 2 gee 'n skematiese voorstelling van al die energieë wat vir Au_2 ter sprake is.

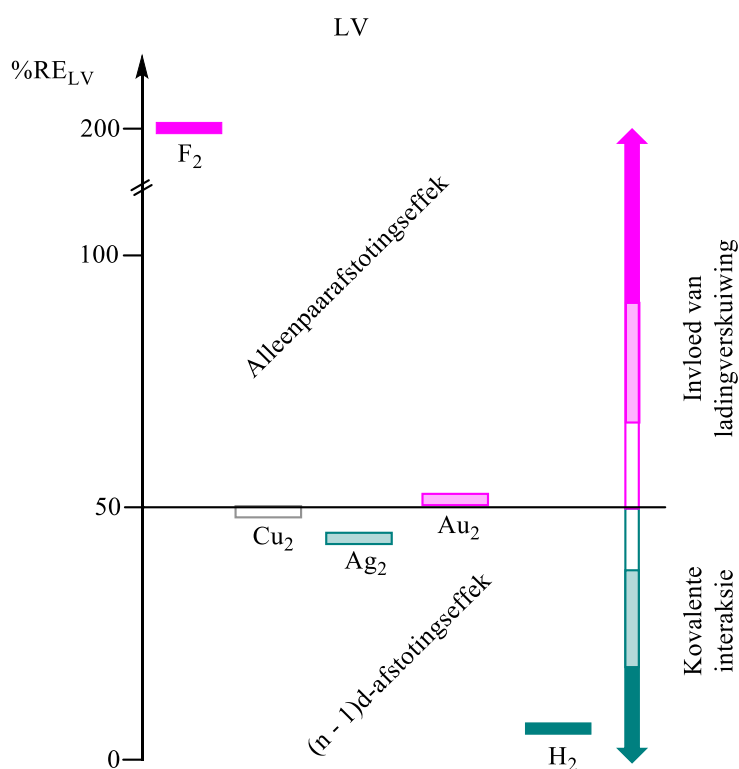
$$\text{BDE} = E_{\text{diss}} - E_{\text{vol}} \quad (2)$$

$$\%\text{RE}_{\text{LV}} = (\text{RE}_{\text{LV}}/\text{BDE}) \times 100 \quad (3)$$



Figuur 2. Energieë wat nodig is om $\% \text{RE}_{\text{LV}}$ vir Au_2 te bereken en die aantal resonansstrukture wat in elke geval gebruik word [71].

Die rol van die ioniese resonansenergie vir dimere van die muntingselemente in vergelyking met twee ander bekende uiterste gevalle, F_2 (RE hoog) en H_2 (RE afwesig), is in Figuur 3 geskets.



Figuur 3. 'n Vergelyking tussen die ladingverskuiwingsbydraes tot die binding in diatomiese sisteme [73].

Die binding in Au_2 kwalifiseer net-net as 'n LVB ($\% \text{RE}_{\text{LV}} \geq 50\%$, [73]). F_2 , daarenteen, is geheel en al volgens 'n ladingverskuiwingsmeganisme gebind. Au_2 en Cu_2 is op grond van hul $\% \text{RE}$ -waardes formeel as kwasi-LV-gebonde beskryf terwyl Ag_2 'n grensgeval is en meer na kovalente bindingsvorming neig. Binne die protokol van “atome in molekule” (AIM) en dus volgens totaal ander maatstawwe, kwalifiseer die bindings in al drie dimere van die muntingselemente as LVB-tipes.

Dieselfde r_e -waarde (2,518 Å) is in sowel BOVB- as CCSD(T)-berekeninge vir Au_2 gebruik. Die berekende bindingsenergieë verskil met minder as 0,05 eV wat dui op die aanvaarbare akkuraatheid wat m.b.v. hoëvlak-VB-berekeninge haalbaar is.

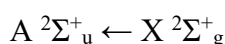
3.2 Die digoudmolekulkatïoon, Au_2^+

Eksperimentele gegewens vir Au_2^+ is veral in vier publikasies wat sedert 1989 verskyn het [74–77] vervat. Mikrogolfsublimesies van goudfoelie en gelyktydige foto-ionisasie in 'n neonmatriks, het 'n elektronspinresonansspektrum vir Au_2^+ opgelewer [74]. Op grond van spektroskopiese konstantes ($g_{\perp}$ en A_{iso}) is kwalitatief gehipotetiseer dat die gedeeltelik-gekontamineerde grondtoestand van gevormde Au_2^+ , $^2\Sigma_g^+$, en die eenvoudige $(\sigma_g 6s)^1$ -buitekonfigurasie daarvoor, onsuiver voorstellings weens sd-hibridisasie weerspieël. In sekere gevalle, soos hier onder sal blyk, is sekondêre invloede grotendeels ignoreerbaar en die konfigurasieraamwerk as 'n eerste benadering bruikbaar.

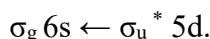
Met Au_2^+ -ione in 'n gloeiende ontladingsbuis gevorm, kon Armentrout en medewerkers [75] geleide ioonstraal-tandemmassaspektrometrie (Engelse akroniem: GIBMS) gebruik om die BDE (D_0) van die katïoon direk te bepaal. Die waarde van $2,20 \pm 0,21$ eV dui, soos te wagte, op 'n swakker binding as in neutrale Au_2 ($D_0 = 2,92 \pm 0,079$ eV). Dit is interessant dat 'n termochemiese siklus 'n waarde aan die bopunt van die eksperimenteel-bepaalde variasiegebied oplewer terwyl CCSD(T)-besyfering (met 'n volledige basisstel) op 'n waarde aan die onderpunt daarvan dui.

Dit was nie net eksperimenteel uitdagend om die fotodissosiasiespektrum van Au_2^+ by hoë resolusie in die ultraviolet (UV)- en nabye-infrarooigebied (NIR-gebied) te meet soos Förstel, Mitric, Dopfer en medewerkers [76] aangetoon het nie, die interpretasie van die verskillende bandsisteme is boonop allesbehalwe triviaal ten spyte van die skynbaar-eenvoudige buite-elektronstruktuur.

Tans is nog slegs die twee reëlmatige vibroniese progressies in die nabye-infrarooigebied (NIR: 5500–8000 cm^{-1} ; 1818–1259 nm) geïdentifiseer en met vertroue toegeken [77]. Die betrokke geïsoleerde lae-energie-oorgang is beskryf as



en die dominante konfigurasieverandering terugherlei na



Sodoende ontstaan die buite-elektronkonfigurasie $(\sigma_u^* 5d)^1(\sigma_g 6s)^2$. Die toename in die Au–Au-bindingsterkte is kwalitatief aan elektronopwekking vanaf 'n hoofsaaklik antibindende na 'n bindende orbitaal toegeskryf. Dit word gemanifesteer deur 'n toename in die eksperimentele harmoniese vibrasiefrekwensie van 169 cm^{-1} in die grondtoestand na 199 cm^{-1} in die opgewekte, 'n lang progressie in die waargenome ν_3 -vibrasieoorgange en 'n afname van meer as 0,1 Å in r_0 . 'n Akkurate eksperimentele D_0 -waarde vir die betrokke opgewekte toestand is nog onbekend.

Bostaande eksperimentele ondersoek was slegs uitvoerbaar omdat die swakgebonde Au_2^+ -eenheid deur addukvorming met argonatome in beide die grond- en opgewekte toestande intact gehou is. Sodanige “etikettering” beïnvloed nie die NIR-elektronoorgange noemenswaardig nie (DFT-berekening). Die kompleks $[\text{Au}_2\text{Ar}]^+$ en die opgewekte eweknie daarvan, $[\text{Au}_2\text{Ar}]^{+*}$, het

in hierdie ondersoek gevorm. Ander geïdentifiseerde en berekende komplekse van die monokatioon van goud word hier onder (Afdeling 5) bespreek.

Berekende bindingslengtes (r_e) van 2,59 Å (CCSD(T)-F12/cc-pVTZ-pp) [75] en 2,64 Å (CASSCF-MRCI-SO) [76] vir Au_2^+ is beduidend langer as die Au–Au-afstand (2,47 Å) in neutrale Au_2 . Die suksesvolle reproduksie van bogenoemde eksperimentele gegewens ook met behulp van standaard-DFT-berekeninge, is deur Förstel e.a. [77] aan 'n uiters klein bydrae van SO-koppeling tot die *betrokke energietoestande* wat ondersoek is, toegeskryf. Lee [78] en Schwerdtfeger [79] en hul medewerkers het vroeër ook so 'n mening gehuldig. Van Zee en Weltner [74] het daarvan verskil. Tog moet sulke uitsprake omsigtig hanteer word omdat DFT-berekeninge vir sekere goudsisteme soms weens interne kompensasie korrekte antwoorde verskaf sonder dat grondige redes daarvoor bestaan. DFT-studies is volgens Pyykkö ook glad nie geskik om dispersiekrigte gedurende swak Au–Au-interaksies te beskryf nie [19].

Kwantumchemiese berekeninge wat tot en met die jaar 2000 vir Au_2^+ uitgevoer is, was meestal gemik op die verdere ontwikkeling en toetsing vir akkuraatheid van *ab initio*-metodes. Beskikbare eksperimentele gegewens vir neutrale Au_2 is meestal as verwysing gebruik [74, 79–81]. Talle aannames is gemaak en die resultate word gekenmerk deur 'n groot variasie in die numeriese waardes van berekende spektroskopiese konstantes. Konsensus is bereik dat by die teoretiese interpretasie van die meeste elektroniese oorgange van Au_2^+ normaalweg sowel relativistiese effekte (insluitend SO-koppeling) as elektronkorrelasie by berekeninge in ag geneem behoort te word.

Tog, soos reeds hier bo vermeld, bestaan sterk aanduidings dat die genoemde twee eenvoudige Σ -toestande, sowel as gepaardgaande een-elektronkonfigurasieveranderinge, spesifiek die twee laagste energietoestande en elektronspronge wat daartussen plaasvind, bevredigend beskryf. By wyse van uitsondering het Lee en medewerkers [78] molekulêre spinore in hul benaderde modellering volgens Hund (c) gebruik. Spinore is wiskundige konstruksies wat o.a. gebruik word om elektronspin te beskryf. Dié outeurs verwys akkuraat na die grondtoestand van Au_2^+ as die Ω -vlak ($1/2$)_g.

Förstel en Dopfer, tesame met Metric en drie medewerkers [76], het ook twee bandsisteme van Au_2^+ in die UV/sigbare-gebied (290–450 nm) met behulp van fotodissosiasiespektroskopie ondersoek. In teenstelling met die bevindings vir Au_2 , kon duidelike progressies nie geïdentifiseer word nie en die twee ingewikkelde, opeengehoopte bandsisteme vertoon onreëlmatig. Bruikbare inligting oor die hoër *opgewekte toestande*, insluitend hul onderskeie potensiaalkurwes, raak eers op minstens (CASSCF + MRC)-vlak met inagnames van SO-koppeling beskikbaar. Armentrout en ander [75] het tevore tot dieselfde gevolgtrekking gekom. Dit impliseer dat eenvoudige toekennings van oorgange as bloot tussen terme 'n growwe benadering behels. Volledige en eenduidige bandinterpretasies vir Au_2^+ sal waarskynlik slegs aan die hand van relativistiese kwantummeganiese berekeninge op 'n baie hoë teoretiese vlak moontlik wees.

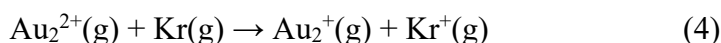
3.3 Die digoudmolekuul-dikatioon, Au_2^{2+}

Uit 'n bindingsoogpunt beskou is Au_2^{2+} waarskynlik die interessantste van alle diatomiese digoudverbindinge in die gasfase, soos hier onder sal blyk. Die digoudmolekuuldikatioon bestaan slegs in die geaktiveerde toestand as die unieke diatomiese eksimeer, $[\text{Au}_2^{2+}]^*$. 'n Eksimeer is 'n opgewekte (geëksiteerde) dimeer waarvan die komponente nie in die grondtoestand kovalent gebind is nie. Swak elektrostatiese assosiasie kom wel gereeld in die grondtoestand voor (veral by goudkomplekse). Die betrokke opwekking sowel as 'n kwalitatiewe orbitaliese bindingsbeskrywing word gebaseer op MO-energievlakdiagramme vir die denkbeeldige dimeriese sisteme in die grondtoestand. In die konteks van hierdie bespreking, kan interaksies van $[\text{Au}_2^{2+}]^*$ met ligande in hul

grondtoestande, heel waarskynlik aanleiding gee tot die vorming van eksiplekse. Eksiplekse is geëksiteerde komplekse wat nie in die grondtoestand termodinamies stabiel is nie. Fundamentele studies uitgaande van $[\text{Au}_2^{2+}]^*$ as saamgestelde metaalsentrum is nog nie onderneem nie.

Die dimeriese, kovalentgebonde ioon, $[\text{Au}_2^{2+}]^*$, is 'n skaars voorbeeld van 'n goud(I)-eksimeer wat nie in die grondtoestand d.m.v. interatomiese interaksie in geassosieerde vorm voorkom nie. Die meeste *komplekse* van Au_2^{2+} wat na elektronopwekking eksimere of eksiplekse vorm, word wel deur middel van baie swak, anti-elektrostatiese, aurofiliese interaksie in die grondtoestand vir die kovalente bindingsvorming voorberei [20]. Sulke interaksies is eenduidig teoreties in die gasfase, eksperimenteel in oplossing (by relatief hoë konsentrasie), en in die vaste toestand, aangetoon. CCSD(T)-berekeninge met verskillende basisstelle [82] het daarop gedui dat die Au^1 -katioon, $[\text{Au}_2\text{H}]^+$, die kleinste moontlike molekulêre spesie is wat deur aurofiliese interaksie in die grondtoestand gestabiliseer kan word. Die H-atoom hierin vorm 'n brug tussen die twee goudatome wat 2,60 Å van mekaar voorkom. Die opgewekte toestand daarvan is nog nie bestudeer nie.

Die bestaan van die digoudmolekuuldikatioon is slegs in een reeks eksperimente indirek bevestig. Gesofistikeerde metings en analise is in 'n drievoudige kwadрупool-massaspektrometer deur Saunders [83] uitgevoer. Gesmelte goud by 1064 °C het as goudbron gedien. Gevormde Au_2^{2+} -ione is met Kr of 'n ander “onaktiewe” gas gereduseer en die ladingsoordragproduk, Au_2^+ (vergelyking (4)), het daarna in die massaspektrum verskyn.



Deur gasse met verskillende ionisasie-energieë as elektrondonors vir die digouddikatioon soos in vgl. (4) te gebruik, is uit die laagste grens vir die waargenome elektronaffiniteit van Au_2^{2+} vasgestel dat die ioon metastabiel is. Die metaal–metaalbinding wat voorkom, kon nie verklaar word nie. Ten spyte van Delley [84] se wenk dat sulke ione waarskynlik in die opgewekte toestand sal voorkom weens die ionisasieproses wat gevolg word om dit te genereer, is die vorming van die opgewekte toestand van Au_2^{2+} , $[\text{Au}_2^{2+}]^*$, en die binding wat daarin kan voorkom, nie deur Saunders oorweeg nie. Kwalitatiewe berekeningsmetodes is aanvanklik aangewend in 'n poging om die binding in 'n metastabiele *grondtoestand* te probeer interpreteer [85].

Ander homo-dikernige dikatione van oorgangselemente is reeds eksperimenteel in die gasfase geïdentifiseer, bv. Mo_2^{2+} [86] en Hg_2^{2+} [30]. Laasgenoemde ioon word reeds vir meer as 120 jaar bestudeer [87, 29]. Op grond van eenvoudige, semi-empiriese berekeninge is gou [88] bevestig dat die opgewekte toestande van Au_2^{2+} , $^3\Sigma_u^+$ en $^1\Sigma_g^+$ metastabiel en die $^1\Sigma_g^+$ -grondtoestand onstabiel is. Pyykkö en medewerkers [89, 90] het dieselfde gevolgtrekkings op grond van kwasi-relativistiese Douglas-Kroll- en CASPT2-berekeninge gemaak. Hulle stel ook voor dat beide bogenoemde opgewekte energietoestande uit dieselfde buite-elektronkonfigurasie, $(\sigma_u^* 5d)^1(\sigma_g 6s)^1$, ontstaan. Die tripletterm korrespondeer met drie elektronrangskikkings en die singulet met slegs een. Die berekende bindingslengtes vir die twee opgewekte toestande is 2,51 Å vir die triplet en 2,59 Å vir die singulet.

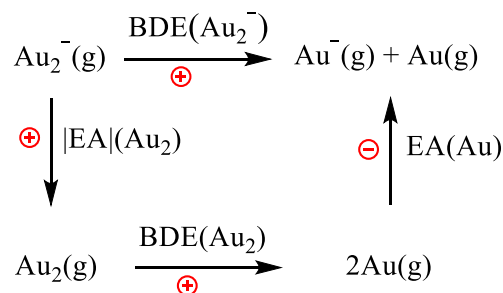
Eersgenoemde waarde stem redelik ooreen met die reeds genoemde r_e -waardes vir neutrale Au_2 (2,57 Å, eksp. [53]) en die monokatioon, Au_2^+ (2,46 Å, bereken [75]), beide in hul laagste opgewekte toestande. In laasgenoemde twee gevalle is eksimere nie ter sprake nie. Vanweë inherente tekortkominge in die berekeningsmetodes, is die BDE-waardes vir alle opgewekte toestande van Au_2^{2+} onseker. Vervalmeganismes vanuit die metastabiele opgewekte toestand behoort verder ondersoek te word. Beduidende verskille in die invloed van relativistiese effekte en elektronkorrelasies op die M–M-binding, is hoogs waarskynlik verantwoordelik daarvoor dat Cu^+ en Ag^+ nie as dimere in die opgewekte toestand voorkom nie.

3.4 Die digoudmolekuul-anioon, Au_2^-

Die vorming en foto-elektronspektroskopie van die Au_2^- -anioon is veral deur drie navorsings-groepe eksperimenteel bestudeer. Dié van Lineberger [60] genereer die anione met behulp van 'n goudontladingsbuis en konsentreer hoofsaaklik op die grondtoestand daarvan. In sowel die Exxon-navorsingslaboratorium (Gantefor en andere [91]) as in die groep van Wang [92, 93] is pertinent op die opgewekte Feshbachtoestand [94]) gefokus. Die betrokke anioon is met behulp van fyn instelbare laserbestuiging gevorm en massaspektrometrie geselekteer. Die foto-elektronspektrum (1,85 – 2,02 eV) moet verkieslik onder supersoniese afkoeling opgeneem word. 'n Aantal karakteristieke eienskappe van Au_2^- is bepaal. Die nuutste beraamde (o.a. met behulp van Morse-kurwes [93]) waardes vir spektroskopiese konstantes word hier gerapporteer. Hulle wyk nie ver af van voriges nie:

$$D_0 = 1,937 \pm 0,005 \text{ eV [92]}, r_e(^2\Sigma_u^+) = 2,587 \text{ \AA [92]}, r_e(\text{FB}) = 2,53 \pm 0,02 \text{ \AA [93]}, \\ \omega_e(^2\Sigma_u^+) = 153 \pm 8 \text{ cm}^{-1} [92] \text{ en } \omega_e(\text{FB}) = 129,1 \pm 1,5 \text{ cm}^{-1} [93].$$

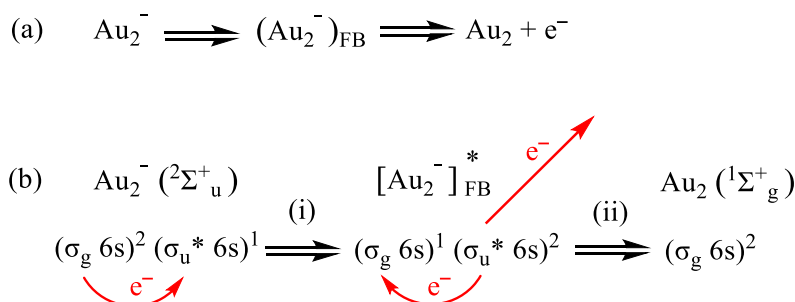
Die BDE (D_0) van Au_2^- in die grondtoestand is uit 'n termochemiese siklus (Skema 3) afgelei [31] nadat die elektronaffiniteit (EA) van neutrale Au_2 akkuraat as $1,9393 \pm 0,0003 \text{ eV}$ bepaal is.



Skema 3. Termochemiese siklus vir die bepaling van die BDE vir Au_2^- (+: endotermies; -: eksotermies)

Die digoudmolekuulanioon se elektronkonfigurasie berus op gevulde molekuulorbitale gevorm uit 5d-atoomorbitale en die buite-elektrone $(\sigma_g 6s)^2(\sigma_u^* 6s)^1$. Die spinvrye grondterm is $^2\Sigma_u^+$ en die FBO = 1/2. Daar is voorgestel [93] dat resonante foto-elektronabsorpsie van die foton wat 'n elektron van die digoudanioon kan uitskop, die ioon eers omskep in 'n Feshbachtoestand (FB-toestand), d.w.s. 'n tydelike, kwansuisgebonde, metastabiele opgewekte toestand met 'n redelike lang leeftyd.

Hierdie stap vind gelyktydig met die foto-oksidasie $Au_2^- \xrightarrow{h\nu} Au_2 + e^-$ plaas, maar die fisiese elektron-verlies gebeur vanuit die FB-toestand (Skema 4 (a)). Die algehele proses behels twee interne elektron-migrasies (Skema 4 (b)).



Skema 4. Aktiveringsproses (a) en konfigurasieveranderinge (b) vir foto-elektronoksidasie van Au_2^- .

Dit is ook moontlik dat die (σ 6s)-MO minder betrokke is by die aktivering en dat dit hoofsaaklik vanuit 'n (σ_u^* 5d)-MO plaasvind. So 'n aktiveringsoksidasieroete lei tot dieselfde finale geslote-skilelektronkonfigurasie as tevore.

Die eerste opwekking (stap (i) in Skema 4) vind na verskillende vibrasievlakke van die FB-toestand plaas en net so is verskillende vibrasievlakke van sowel die tydelike opgewekte toestand as die gevormde Au_2 by die finale elektronverlies (stap (ii)) betrokke.

Voordat die outo-elektronverlies plaasvind, ontstaan 'n skynbare paradoks. Die vibrasiefrekwensie in die FB-toestand is beduidend laer as in die grondtoestand van Au_2^- (kyk hier bo). Dit klop met die kwalitatiewe konfigurasieveranderinge in stap (i), waarvolgens die formele bindingsorde verlaag. Daarenteen, is die ewewigsbindingslengte in die tydelike opgewekte toestand korter as in die grondtoestand; 'n bevinding wat nie met bogenoemde strook nie. Selfs met SO-koppeling by die eenelektronorbitaal diagram ingesluit, bly verduidelikings wat aangebied is [93, 91] hoogs spekulatief. By 'n vergelyking van die spektroskopiese konstantes vir Au_2 en Au_2^- (beide in die grondtoestand), kom geen sodanige ongerymdheid na vore nie. Dit is moontlik dat hoëvlak- *ab initio*-kwantumchemiese berekeninge die onduidelikheid kan opklaar. Die meeste berekeninge tot dusver [80, 81] het hoofsaaklik op die grondtoestand gekonsentreer.

Dit is opmerklik dat niemand die Ω -nomenklatuur vir Au_2^- as aanduiding van beduidende SO-koppeling gebruik het nie.

4. Onderlinge interaksies tussen kerne en elektrone gedurende bindingsvorming

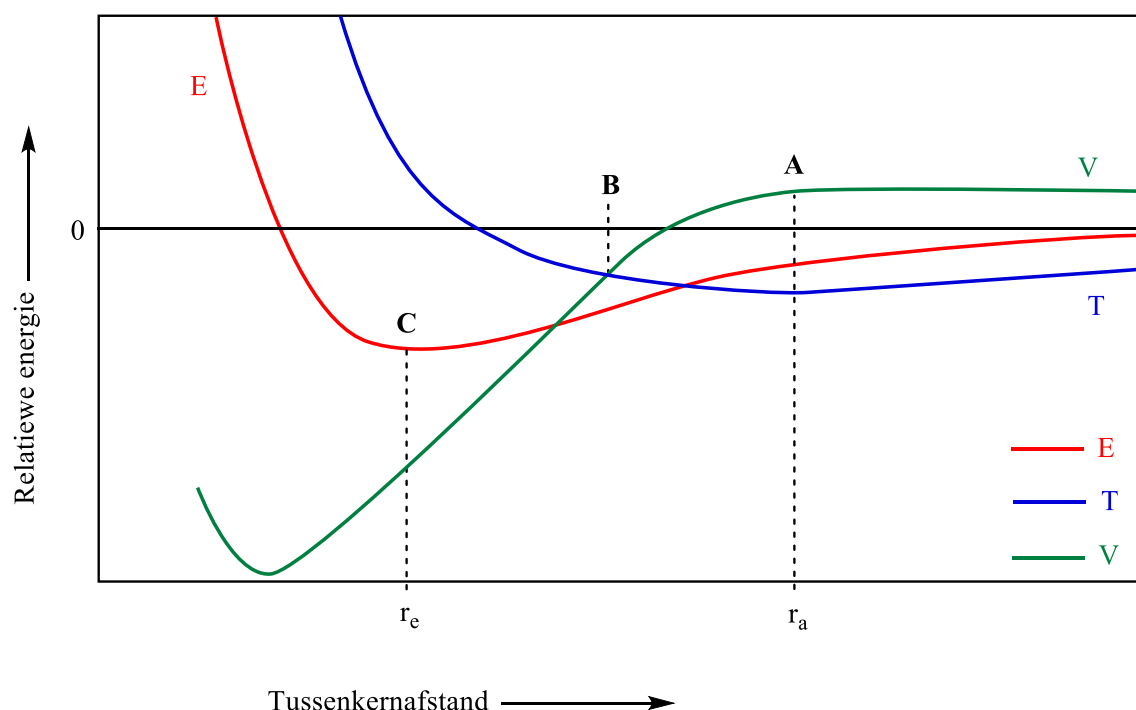
Tans is geen eenduidige besonderhede oor die bindingsvormingsproses tussen goudatome bekend nie. Hierdie afdeling het hoofsaaklik tweeërlei mikpunte. Die eerste is om die belangrikste huidige sienings t.o.v. eenvoudige fisiese bindingsvorming in chemie vir die eerste keer vanuit 'n neutrale hoek te evalueer en te kontrasteer. Tweedens het dit ten doel om chemici te inspireer om die bevindings wat reeds vir H_2^+ en H_2 gemaak is noukeurig teoreties uit te brei en aan te pas sodat geloofwaardige uitsprake oor die bindingsvormingsproses tussen swaarder elemente soos goud, bv. vir Au_2^+ en Au_2 , gemaak kan word. Laasgenoemde twee eenhede is onderskeidelik isolobaal aan H_2^+ en H_2 [1, 2].

Die belangrikste huidige sienings rondom die fisiese oorsprong en aard van die chemiese binding in diatomiese sisteme (waarvan Au_2 een is), kan teruggevoer word tot twee artikels wat in 1933 verskyn het en word sodoende verbind met die name van Slater en Hellmann. Laasgenoemde [95] se idees het die inspirasie vir een van die belangrikste huidige interpretasiemodelle verskaf, naamlik dié wat sedert 1962 deur Klaus Ruedenberg ontwikkel is. Die belangrikste opponent van die Ruedenberg-interpretasie is sekerlik Richard Bader. Sy argumente berus hoofsaaklik op John Slater [96, 97] se bevindings en is merendeels op 'n klassieke lees geskoei.

Nie een van die twee belangrikste beskrywings van kovalente bindingsvorming deur Slater en Ruedenberg, onderskeidelik, word hier in besonderhede behandel nie. Vir duidelike en volledige uiteensettings word die leser aangemoedig om die oorspronklike artikels van dié twee outeurs [96–100] te bestudeer. Veral Ruedenberg se beskrywings is redelik ingewikkeld en verskeie ineengevlegte argumente word gebruik. Vele artikels ter ondersteuning van veral Ruedenberg se siening het reeds verskyn [101–103]. Ongelukkig is die skrywers nie altyd objektief nie en oordrewe stellings word soms by die opweeg van verskillende argumente gemaak. In ander gevalle [104–105] word die modelle van Slater en Ruedenberg, wat in sekere opsigte onversoenbaar is, ietwat onsuksesvol vermeng, veral betreffende interaksies naby die ewewigstoestand.

Oorkoepelende en algemeen-geldige energievaryasies wat by die bespreking van dinamiese bindingsvorming in homokernige diatomiese sisteme ter sprake kom, is met behulp van die viriale teorema as rigsgoer deur Slater vir die eenvoudigste voorbeelde H_2^+ en H_2 bereken. Binne die Born-Oppenheimer beperking het sg. “eksperimentele” Morse-tipe potensiaalkurwes (Afdeling 3.2) of die akkurate teoretiese weergawes daarvan gedien om die verandering in bindingsenergie, E , tydens bindingsvorming te beskryf. Daaruit kon direk en sonder verdere betrokkenheid van die viriale teorema, korrekte veranderinge in potensiele en kinetiese energie (PE en KE, onderskeidelik aangedui as V en T) as ’n funksie van tussenkernafstand bereken word.

Tipiese, maar kwalitatiewe, energiekurwes vir homokernige diatomiese spesies verskyn ter illustrasie in Figuur 4.



Figuur 4. Kwalitatiewe energiekurwes vir homokernige diatomiese dimere. A, B en C dui onderskeidelik relatiewe posisies (i.t.v. tussenkernafstande tydens bindingsvorming) aan waar onderskeidelik V en T vir die eerste keer uiteenloop, waar V en T kruis en waar die E-kromme ’n minimum bereik.

Indien die kurwes van meerelektronsisteme met dié vir H_2^+ vergelyk word, kom verskille in vorm en posisie van minima en maksima voor. So is byvoorbeeld gevind dat die verskil tussen V en T soos wat die twee atome mekaar vanaf ’n oneindige tussenkernafstand benader ongeveer by posisie A, d.w.s. in die omgewing van tussenkernafstand r_a (Figuur 4), meer geaksentueerd is vir meerelektronsisteme as vir H_2^+ . Nogtans verander sulke verskille min aan die algemene strekking van beide interpretasies en die argumente wat Slater sowel as Ruedenberg vir ligter elemente gebruik. Die interpretasies is derhalwe ook kwalitatief op swaarder Au_2 -sisteme toepasbaar.

Hellmann [95] het ook reeds in 1933 soos Slater ’n algemene verband tussen E , V en T vir diatomiese sisteme met behulp van die viriale teorema afgelei. Terselfdertyd het hy op grond van meer kwalitatiewe oorwegings beklemtoon dat bindingsvorming deur KE-verandering gedryf word – ’n weerspreking van die viriale teorema. Tekortkominge in Hellmann se benadering

asook mistastings in die literatuur by die interpretasie van sy werk, word met vers en kapittel uitgewys in die “Additional Material” van ’n Bader-publikasie [106]. Sekere van Bader se fundamentele argumente oor Hellmann se werk is selektief deur sy opponente in latere publikasies geïgnoreer.

Een groot verskil tussen die twee benaderings wat deur Slater en Ruedenberg gevolg is, lê reeds in hul keuses van energiekurwes, waarop in besonderhede gekonsentreer is om die totstandkoming van ’n chemiese binding te beskryf.

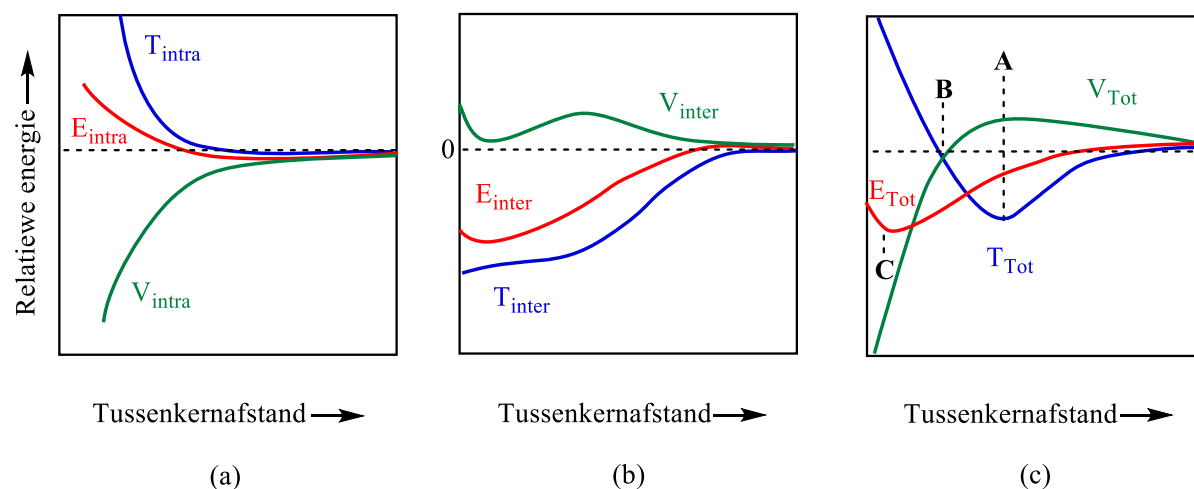
Slater interpreteer berekende algehele kinetiese en potensiële energieveranderinge (Figuur 4) globaal en direk. Sy argumente berus eerstens op die kwantummekanika (golffunksie-interpretasie) en tweedens op die elektrostatika (Feynman oftewel Hellmann-Feynman teorema [107, 108]) met verwysing na elektrostatiese kragte wat optree. Veral eersgenoemde verduideliking kan met Ruedenberg se waarnemings gekontrasteer word. Alle potensiële energieveranderinge is altyd deur beide protagoniste na Coulomb-interaksies herlei.

Die aanvanklike styging in PE (ongeveer by posisie A, Figuur 4) soos die atoomkerne mekaar benader is deur Slater aan die aard van die molekulêre golffunksie toegeskryf. Dit dui op ’n verskuiwing van elektrondigtheid vanuit die onmiddellike omgewing van die kerne (by H_2) of een kern (by H_2^+) na die tussenkerngebied waar die aantrekking op hierdie toepaslike afstand (r_a) swakker is. Die gepaardgaande KE-verlaging word volgens hom veroorsaak deur ’n verlangsamings in die elektronbewegingsnelheid weens die afstotingspotensiaal tussen die twee kerne en die totstandkoming van ’n groter bewegingsgebied vir die elektrone. Die totale energieverandering bly hier klein en nagenoeg konstant en bogenoemde twee energiekomponente (V en T) is derhalwe van dieselfde grootte-orde. Soos wat die tussenkernafstand verder afneem, word die golffunksie in ’n kleiner ruimte forseer terwyl die ladingsdigtheid toeneem. Dit bring ’n skerp styging in KE mee. Aangesien die golffunksie nou hoofsaaklik nader aan twee kerne voorkom, neem die PE terselfdertyd af. Die proses word voortgesit selfs tot verby die minimum in die bindingsenergiekurwe (by r_e waarna dit drasties styg soos wat kern-kern-afstoting beheer oorneem).

Volgens Slater se tweede uiteensetting wat nie *per se* na die viriale teorema verwys nie, word hoofsaaklik *kragte* wat op die kerne inwerk in berekening gebring en die rol van KE word grotendeels buite rekening gelaat. Uitsluitlik die aantrekking tussen die oorvleuelingslading en die twee kerne word vir die bindingsvorming aanspreeklik gehou. Dit is veral hierdie interpretasie wat hewig deur die Ruedenberg-kamp gekritiseer word. Op grond van ’n eensentrubenadering, kon Hurley [107] aantoon dat 80% van die bindingsenergie sowel as die potensiaalkurve vir H_2^+ uit ’n suiwer elektrostatiese model herwin kan word.

Ruedenberg, in teenstelling met Slater, gaan uit van die veronderstelling dat kovalente bindingsvorming nie fisies aan die hand van statisties-berekende Slater-energiekurwes verstaan kan word nie. Enige interpretasie moet volgens hom op onderliggende dinamiese en sinergies-verwante energieveranderinge gebaseer wees. Sulke prosesse in homokernige diatomiese sisteme, almal kwantummekanies gedefinieerd (maar nie eksperimenteel verifieerbaar nie), is onderling gekombineer om ’n partisie van *ab initio*-berekende bindingsenergie en elektrondigtheid in terme van verskillende *inter*- en *intra*-atomiese kinetiese en potensiële energieë te verkry. Spesifiek die *interatomiese* energieë hou direk verband met bindingsvorming.

Die veranderinge in die twee tipes (*inter* en *intra*) saamgestelde energieë, is in afhanklikheid van die tussenkernafstand vir verskeie homokernige diatomiese molekules bereken en grafies voorgestel. Kwalitatiewe weergawes van die resultate verskyn ter illustrasie in Figuur 5.



Figuur 5. Kwalitatiewe weergawe van berekende energieveranderinge as 'n funksie van tussenkernafstand in homokernige diatomiese molekule volgens Ruedenberg [100]: (a) *intra*-atomies; (b) *inter*atomies; (c) totaal (sommasing van kurwes in (a) en (b)).

Die verskille wat tussen H_2^+ en H_2 (of ander neutrale, meerelektron- dikernige molekules) gevind is, asook die rol van elektronkorrelasie en relativistiese effekte (veral spin-orbitaalkoppeling wat by digoudspesies belangrik is), word nie hier bespreek nie. Soos reeds genoem, beïnvloed dit nie die essensiële aard en algemene strekking van Ruedenberg se argumente ernstig nie.

Ruedenberg se eerste belangrike bevinding was dat die dramatiese en uiteenlopende veranderinge in *totale* energieë, E_{Tot} , sowel as *totale* potensiële en kinetiese energieë, V_{Tot} en T_{Tot} (Figuur 4 en Figuur 5(c)), links van die kruispunt by **B** grotendeels aan *intra*-atomiese interaksies eng om die kern(e) (Figuur 5(a)) toegeskryf kan word. Die afname in V_{intra} en gepaardgaande toename in lokale T_{intra} word meegebring deur inkrimping van die betrokke atoomorbitale soos wat negatiewe lading vanaf die nabye kernomgewings na die oorvleuelingsgebied verskuif. Die twee energieë hef mekaar grotendeels op. Hul netto effek is 'n stygende E_{intra} en *intra*-atomiese interaksies kan dus nie vir binding of die minimum in die E_{Tot} -kurwe verantwoordelik wees nie.

Tweedens toon Ruedenberg se uiteensetting dat die minimum in die E_{Tot} -kurwe by die ewewigstoestand (posisie **C** in Figuur 5(c)) hoofsaaklik veroorsaak word deur 'n betekenisvolle daling in *inter*atomiese KE, T_{inter} (Figuur 5(b)). Binne sy gekose partisieskema, is hierdie afname teoreties eenduidig aan die delokalisering van elektrondigtheid in die tussenkerngebied, oftewel “konstruktiewe interferensie” van die betrokke atoomgolffunksies, toegeskryf. Die PE in die oorvleuelingsgebied, V_{inter} , bly steeds destabiliserend in direkte teenstelling met Slater se siening. Die golffunksie-inkrimping rondom die kerne wat saam met delokalisering plaasvind en in die vorige paragraaf bespreek is, bly 'n belangrike faktor. Dit stuur wel nie die totale energieverandering nie, maar die gevolglike, dalende V_{intra} (sterk elektrostatische aantrekking) en stygende T_{intra} (inperking en versnelling van elektronbeweging by kerne), sorg dat by die ewewigstoestand aan die viriale teorema voldoen word: $V_{\text{Tot}} = -2T_{\text{Tot}} = 2E_{\text{Tot}}$.

By langer tussenkernafstande, bv. by posisie A in Figuur 4 of 5(c) waar 'n chemiese binding begin vorm, geld volgens Ruedenberg dieselfde argumente as hier bo maar die reeds genoemde *interkernveranderinge* is deurslaggewend omdat V_{intra} en T_{intra} nog minderwaardige rolle speel. 'n Kruising tussen PE- en KE-veranderinge by B in Figuur 5(c) vind eers plaas wanneer hierdie energieë reeds 'n groter invloed uitoefen.

Alhoewel Ruedenberg op grond van 'n energieverdeling redeneer, is sy rasionalisering vir die verandering rondom posisie A grotendeels vergelykbaar met Slater se bogenoemde interpretasie. Dié ooreenstemming tussen die twee denkwyses is deurgaans in die literatuur geïgnoreer. Vir beide hoofspelers verwys die kernkonsepte vir chemiese binding, naamlik opeenhoping van lading (Slater) en elektrondelokalisasie (Ruedenberg) na dieselfde fisiese proses, maar die energie-implikasies daarvan gedurende bindingsvorming naby die ewewigsafstand, is totaal teenstrydig geïnterpreteer: Slater beroep hom op 'n deurslaggewende PE-verlaging weens die elektrostatische aantrekking tussen die kerne en die gedeelde lading daartussen; Ruedenberg, daarenteen, skryf die bindingsvorming toe aan 'n geïdealiseerde *interatomiese* KE-verlaging terwyl die lokale PE in die bindingsgebied min verander.

Soos reeds genoem, het die hewigste kritiek teen Ruedenberg se ontsyfering van chemiese bindingsvorming hoofsaaklik van Bader [109, 106, 110] gekom. Hy verwerp sonder meer 'n energiepartisie-skema as geldige basis vir interpretasie. Verder word Ruedenberg se “skema” op fundamentele gronde bevraagteken en word aangedring op 'n benadering wat op fisiese waarneming en die wette en teoremas van die fisika geskoei is. Kortom, in die Popper-idioom: valsifiseerbaar maar ook bruikbaar om voorspellings te maak. Bader se teoreties-gebaseerde redenasie word gevoer in terme van Coulomb-kragte wat inwerk op die sisteem en hy beroep hom op sowel die viriale as Hellmann-Feynman teorema wat beide deur die genoemde kragte beheer word. Hy toon aan hoe die viriale teorema veranderinge in E_{Tot} , T_{Tot} en V_{Tot} in direkte verband bring met die elektrostatische kragte wat in afhanklikheid van die tussenkernafstand op die kerne werksaam is.

Bader se finale gevolgtrekking is dat veranderinge in KE en PE (T en V) nie *per se* as gevolg van delokalisering ontstaan nie, behalwe waar $\Delta T_{\text{Tot}} < 0$ en $\Delta V_{\text{Tot}} > 0$, wat nie links van die kruispunt B (Figuur 4) en dus by die ewewigsafstand geld nie. Volgens hom groei die Feynman-tussenkernkragte wat by punt A (Figuur 4) ontstaan by verdere afname in die tussenkernafstand, en dikteer sodoende veranderinge in E_{Tot} , V_{Tot} en T_{Tot} (en selfs die kruising in laasgenoemde twee energieë). Dit geld tot by die ewewigsafstand waarna tussenkernafstoting veranderinge bepaal. Bader hou vol dat die chemiese binding ontstaan weens die opbou van negatiewe lading tussen die kerne terwyl die volume waarin die valenselektrone beweeg kleiner word. Die ladingsverskuiwing en gepaardgaande veranderinge in Coulomb-kragte bring 'n deurslaggewende verlaging in PE mee. Dis in lynregte teenspraak met Ruedenberg se interpretasie en steun Slater s'n.

Twee navorsingsgroepe wat verskillende verdelingskemas gebruik om chemiese bindingsvorming te interpreteer, het onlangs oorsigtelike artikels gepubliseer. Van hul bevindings is ook toepaslik op Au_2 -eenhede alhoewel nog nie in besonderhede daarvoor uitgewerk nie.

Head-Gordon en Levine [111, 112] het hul berekeninge op CAS(2.2)-vlak (met aug-cc-pCVTZ basisstel) uitgevoer en hul ALMO-EDA-partisieskema vir golffunksies gebruik. Die energie is in vier komponente, elk met sy eie PE- en KE-veranderinge, onderverdeel. Twee hiervan, naamlik ΔE_{cov} en ΔE_{con} (voettekens dui op “kovalent” en “kontraksie”) hou verband met Ruedenberg se E_{inter} en E_{intra} , onderskeidelik. Uitgaande van absoluut gelokalisiese atoomorbitale is Ruedenberg en andere se hipotese dat konstruktiewe, *interatomiese* golffunksie-interferensie aanleiding gee

tot die vorming van kovalente bindings in H_2^+ en H_2 , binne die nuwe raamwerk bevestig. Kinetiese en potensiele energieverandering was óók in ooreenstemming met die “standaardmodel”.

Die prentjie verander heeltemal en vroeëre veralgemenings word omvergewerp sodra bindingsvorming tussen neutrale swaarder elemente (bv. tussen twee C-atome in radikale – en dus waarskynlik ook tussen twee Au-atome) ondersoek word. Vir die gekose golffunksies *styg* die *inter*-atomiese KE gedurende bindingsvorming na ’n aanvanklike klein daling (by posisie A (Figuur 4)) weens kwantuminterferensie. Die KE weens kontrakisie (*intra*-atomies volgens Ruedenberg) bly prakties konstant in afhanklikheid van die tussenkernafstand en maak nie ’n noemenswaardige bydrae tot die totale energieverandering nie.

Gevolgtrek, in ooreenstemming met die Ruedenberg-siening, bestem golffunksie-interferensie steeds die bindingsvorming, maar korreleer nie noodwendig met ’n vasgelegde, negatiewe KE-verandering of met elektrondelokalisering nie. Konkreet: die kovalente (Head-Gordon) of *inter*atomiese (Ruedenberg) KE kan óf afneem óf toeneem, afhangend van die afwesigheid of aanwesigheid van binne-elektrone op die betrokke atome. In laasgenoemde geval is die PE bepalend vir bindingsvorming. Die aanwending van verskillende verwysingsisteme op ’n oneindige tussenkernafstand, is as moontlike oorsaak vir die kontrasterende bevindings van die twee groepe voorgehou.

Pendás en Francisco [113] het direk die probleme wat aan die ruimtelike beperkinge van verwysingsisteme gekoppel is, aangespreek. Sulke probleme is uitgeskakel deur slegs een golffunksie vir die gekose sisteem in hul berekeninge te gebruik (soos Hurley [107] vroeër). *Intra*- en *inter*atomiese energiekomponente (E_{self} en E_{int}) is in hul partisieskema gedefinieer. Die twee atome in sowel H_2^+ as H_2 is met behulp van die “kwantumteorie van atome in molekule” (QTAIM; ’n alternatiewe Engelse akroniem vir reeds genoemde AIM) gelokaliseer en energieë (berekend met FCI- en CAS-metodes onderskeidelik; verskeidenheid basisfunksies) volgens die IQA-algoritme (IQA: “interacting quantum atoms”) [114, 115] in sg. komponente (Eng. “basin components”) onderverdeel.

Sodoende is die betrokkenheid van atoomorbitale uitgeskakel en oorvleuelingsintegrale sowel as interferensie (as artefakte van twee ruimtelik-geskeide golffunksies) afwesig. Elektrondelokalisering bly die mees algemene drywer van chemiese binding aangesien dit die veranderinge in al die energiebydraes orkestreer. Die afname in die bindingsenergiekurwe (dus in E_{Tot}) vir H_2^+ volgens hierdie interpretasie, word bestem deur E_{self} , d.w.s. ’n *intra*-atomiese komponent in Ruedenberg-taal.

Die volgende onderverdelings in energie is vir H_2^+ gemaak en word benodig om Figuur 6 te verstaan (simbole dié van die outeurs):

$$E_{\text{self}}^a = T_a + V_{\text{en}}^{aa} \quad (5)$$

$$E_{\text{self}}^b = T_b + V_{\text{en}}^{bb} \quad (6)$$

$$T = (T_a + T_b)_{\text{self}} \quad (7)$$

$$V_{\text{en}}' = V_{\text{en}}^{aa} + V_{\text{en}}^{bb} \quad (8)$$

$$\begin{aligned} E_{\text{self}} &= E_{\text{self}}^a + E_{\text{self}}^b \\ (4) + (5) \quad &= T + V_{\text{en}}' \end{aligned} \quad (9)$$

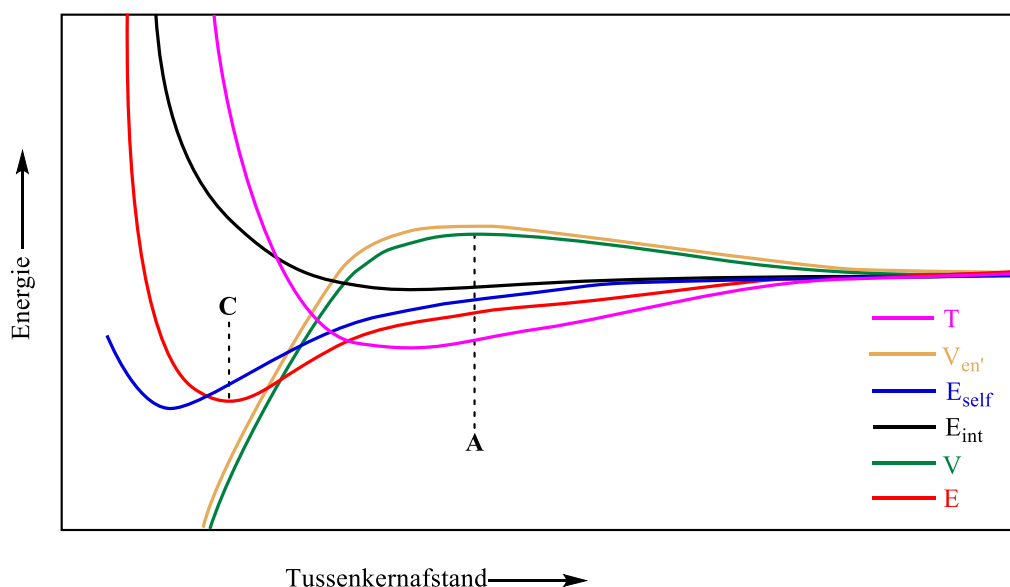
$$\begin{aligned} E_{\text{int}} &= E_{\text{int}}^{ab} \\ &= V_{\text{en}}^{ab} + V_{\text{en}}^{ba} + V_{\text{nn}}^{ab} \end{aligned} \quad (10)$$

$$V = V_{\text{en}}' + V_{\text{en}}^{ab} + V_{\text{en}}^{ba} + V_{\text{nn}}^{ab} \quad (11)$$

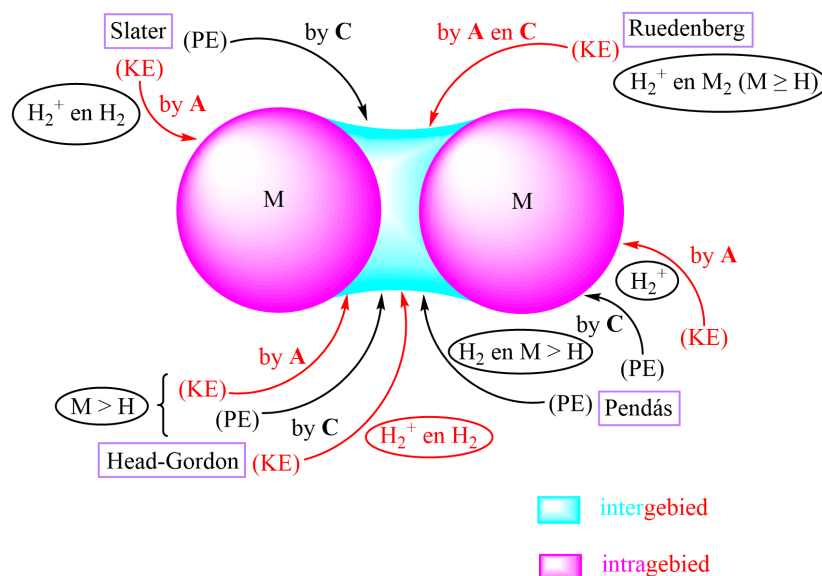
$$E = E_{\text{self}} + E_{\text{int}} \quad (12)$$

Simbole a en b verwys na die gebiede rondom die twee kerne, “en” verwys na elektron–digtheid–kerninteraksie op die aangeduide atome, “nn” is kern–kerninteraksie; E, T en V is onderskeidelik die totale energie, KE en PE van die volle sisteem terwyl V_{en} na die som van twee *intra*-atomiese elektron–kernaantrekkings verwys.

Volgens die IQA-energieverdeling, word geen KE-bydrag vanuit die tussenkernegebied gemaak nie. ’n Belangrike verskil met Ruedenberg se benadering is gedefinieer en KE is ten volle ’n *intra*-atomiese verskynsel. Verskillende berekende energieveranderings in afhanklikheid van die tussenkernafstand word in Figuur 6 getoon. Dit volg duidelik daaruit dat die minimum in die totale energiekurwe hoofsaaklik aan E_{self} in die interaktiewe kwantumgebiede a en b toeskryfbaar is; meer spesifiek aan die PE (V_{en}) wat daarin vervat is, omdat die ooreenkomstige KE (T) in dié bindingsgebied ’n stygende profiel toon. Hierdie resultaat verskil derhalwe van die interpretasies wat onafhanklik deur Slater, Ruedenberg en Head-Gordon gegee is (kyk Skema 5).



Figuur 6. Energieveranderinge vir H_2^+ in afhanklikheid van die tussenkernafstand volgens Pendás en Francisco [113]; V_{en} toon nagenoeg dieselfde profiel as V.



Skema 5. Deurslaggewende energiebydraes (kineties of potensiaal) tot die bindingsvorming tussen twee identiese atome volgens vier verskillende groepe outeurs. Die tipe molekule (H_2^+ of meerelektronsisteme) waarna verwys word, is omkring. A en C verwys na die benaderde posisies op die energiekurwes in Figuur 4–6 waarop gekonsentreer is; pyle dui aan waar die meeste elektrondigtheid vir die deurslaggewende tipe energie gelokaliseer is: *intra*-atomies of *inter*atomies.

Aangesien E_{int} volgens Pendás en Francisco nagenoeg konstant bly met afnemende tussenkernafstand oor die totale bindingsgebied (dit styg skerp ná die minimum in die E-kurwe weens kern–kern-afstoting), toon die kurwes van V_{en} en T aanvanklik dieselfde vorm as Slater se ooreenkomstige variasie in PE en KE en is T ook deurslaggewend by posisie A, oftewel by tussenkernafstand r_a .

Binne die orbitaalinvariante siening word vir H_2 en ander meerelektronsisteme waarby addisionele Coulomb-kragte optree, addisionele elektron–elektronafstotingsterme benodig: $V_{\text{ee}}^{\text{ab}}$ vir die tussenkernegebied en $V_{\text{ee}}^{\text{aa}}$ asook $V_{\text{ee}}^{\text{bb}}$ in die twee kernomgewings. Die resultaat is dat in sulke gevalle $E_{\text{int}}^{\text{ab}}$ dan vir bindingsvorming verantwoordelik gehou kan word soos Ruedenberg veralgemenend gepostuleer het, maar met die verskil dat dit hier 'n PE-verskynsel is. Die anti-bindingseffek van elektron–elektronafstoting is veel groter eng rondom die twee atoomkerne as in die gebied daartussen en die verskuiwing van elektrondigtheid na die interkernegebied veroorsaak 'n PE-afname. Inderwaarheid onderskryf dié resultaat tot 'n groot mate Slater se gevolgtrekkings. Pendás en Francisco het nie die interaksies tussen meerelektronatome by posisie A oorweeg nie.

Alhoewel, ten spyte van verskeie alternatiewe interpretasies, die Ruedenberg-siening heel waarskynlik tans die heersende paradigma onder kwantumchemici is, is konsensus oor die korrekte rasionalisering van chemiese bindingsvorming tussen twee vrye atome nog nie in die breër chemiese gemeenskap bereik nie. Die tyd sal leer of en hoe uitsluitel oor die huidige dooiepunt wat sodoende bereik is, hoegenaamd gegee kan word. Dit wil voorkom asof geselekteerde energieverdelingskemas nie noodwendig die korrekte instrumente is om chemiese verskynsels (soos bindingsvorming) uniek te kwantifiseer nie [115, 116]. Die bindingsvorming tussen swaarder atome waar relativistiese effekte belangrik is, behoort in die toekoms meer aandag van teoretici te geniet.

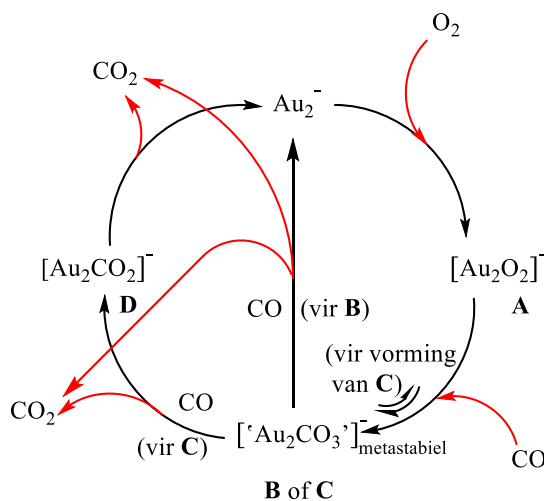
5. Homogene katalise deur diatomiese goud; kompleksvorming

Die gasfase is die aangewese toestand om bindingsbreking en bindingsvorming op molekulêre vlak te bestudeer. Snelle ontwikkeling in massaspektrometrie en gekoppelde analitiese tegnieke het veral sedert die laaste eeuwending [117, 118] daartoe bygedra dat reaktiwiteitsondersoeke ook met digoudeenheede uitgevoer is. Sodoende is nie net die aktivering van eenvoudige molekule en selfs enkele katalitiese sisteme eksperimenteel blootgelê nie, maar ook nuwe bindingsmodes tussen die gouddimere en ligande ontdek.

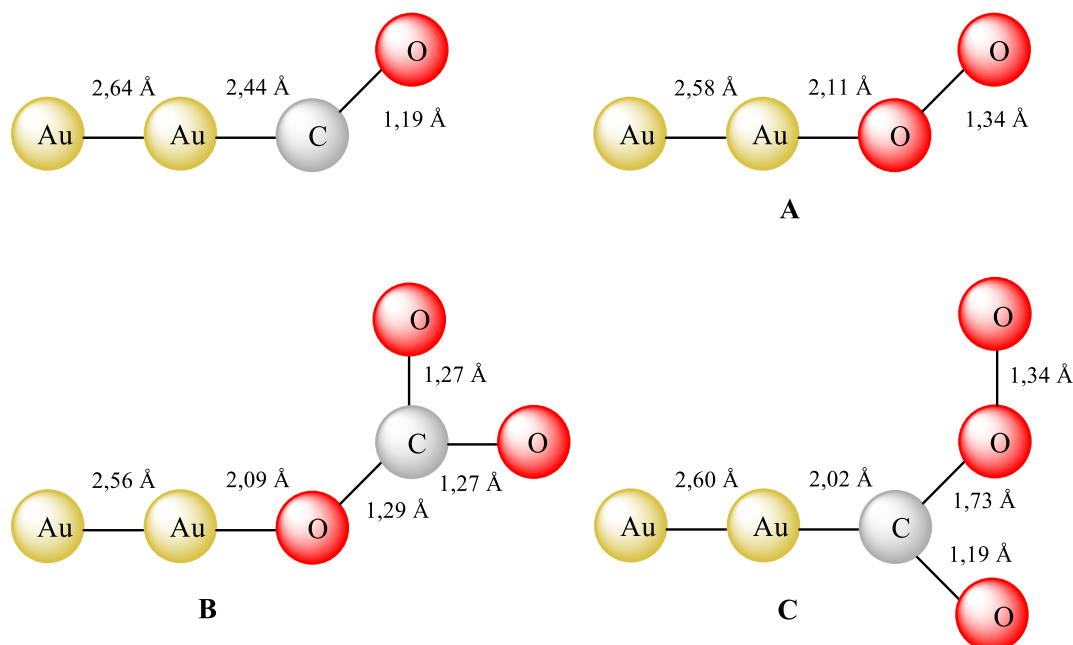
Die besondere aktiwiteit van neutrale nanogoudklusters Au_n ($n = 2 - 20$) indien dit op metaal-oksiede geadsorbeer is, veral ten opsigte van CO-oksidasie [119–121], het as aansporing gedien om ook dié omsetting met behulp van die kleinste geskikte Au–Au-gebonde eenheid in besonderhede te ondersoek. Aanduidings was dat die aktiewe gesuspenseerde nanopartikels weens elektron-oordrag vanaf die oksieddraermateriaal 'n gedeeltelike negatiewe lading dra en gevolglik was Au_2^- die aangewese modelspesie. Aanvoerwerk deur die onderskeie navorsingsgroepe van Ervin [122] en Whetten [123, 124] het op O_2 -adsorpsie gekonsentreer. Hulle kom tot die gevolgtrekking dat in die gevormde produk, $[Au_2O_2]^-$, disuurstof as 'n superoksiedanioon koördineer, m.a.w. dat netto elektronoordrag vanaf die dimetaalanioon na die suurstofmolekuul plaasgevind het [124].

5.1 Gekataliseerde CO-oksidasie

Die eksperimentele bevinding [125] dat die digoudanioon, Au_2^- , die oksidasie van CO in die gasfase onder redelik milde toestande (ca. 200 K) teen 'n relatief hoë omsettingsfrekwensie kataliseer, was 'n groot deurbraak. Soveel te meer omdat dié katalitiese aktiwiteit van Au_2^- asook die belangrikste intermediêre in 'n toepaslike katalitiese siklus, reeds twee jaar tevore op grond van DFT-berekeninge korrek voorspel is [126]. Met behulp van kinetiese studies en kwantumchemiese modellering is enkele belangrike verfynings in die oorspronklike teoretiese siklus aangebring. 'n Eenvoudige voorstelling van die finale katalitiese verloop verskyn in Skema 6 en illustrasies van geoptimeerde, berekende strukture vir geïdentifiseerde intermediêre asook van $[Au_2CO]^-$ in Figuur 7 [125].



Skema 6. Voorgestelde gasfase- katalitiese siklus vir oksidasie van CO met die dimeriese goud-anioon as katalisator; die gepostuleerde tussenproduk, $[Au_2CO_2]^-$, is nie eksperimenteel geïdentifiseer nie.



Figuur 7. Berekende skeletstrukture van $[\text{Au}_2\text{CO}]^-$ en drie ander voorgestelde intermediêre vir die gekataliseerde oksidasie van CO; ladings is nie aangedui nie [125].

Die metaal–ligandbinding in die 1:1-karbonielkompleks van Au_2^- is volgens die Chatt-Dewar-Duncanson-model geïnterpreteer. Die CO-molekuul bind soos gebruiklik sinergies, maar hier hoofsaaklik as π -suur omdat die σ -basiseienskappe daarvan weens die negatiewe lading op die metaal-atoom onderdruk word. 'n Netto ladingsoordrag vind vanaf 'n goudatoom na die ligand plaas.

Dit was uit die kinetiese studies duidelik dat O_2 gedurende die katalise eerste koördineer om tussenproduk **A** te vorm. Die superokso-tipe ligand daarin is eindgebonde en vorm 'n nie-lineêre ketting met die twee goudatome [126]. Die daaropvolgende formele invoegingsreaksie van CO kan omkeerbaar wees, afhangend van die tipe produk wat ontstaan. 'n Metastabiele ioon met elementsamestelling Au_2CO_3 kon slegs by temperature van 100 K of laer waargeneem word [125, 127]. Dié kompleksioon ontstaan of deur formele CO-invoeging tussen twee suurstofatome van **A** om 'n karbonaatstruktuur **B** te gee, of die CO-molekuul voeg omkeerbaar in die Au–O-binding in en 'n C-gekoördineerde tipe peroksiformaatkompleks **C** [128] word verkry. In beide gevalle benader 'n CO-molekuul die reeds gevormde $[\text{Au}_2\text{O}_2]^-$ -kompleks volgens 'n Eley-Rideal-meganisme [129]. Die π -donasie vanaf die katalisator na O_2 in $[\text{Au}_2\text{O}_2]^-$ (i) verleng die O–O-binding en (ii) maak O_2 meer nukleofilies. Sodoende word die aktiveringsenergie vir die vorming van komplekse **B** en **C** onderskeidelik, staties verlaag. Die lang C(O)– O_2 -binding in **C** (1,73 Å), dui op nie-kovalente interaksie en dus ko-geadsorbeerde O_2 . Die alternatiewe struktuur vir dié tussenproduk, $[(\text{OC})\text{Au}–\text{Au}(\text{O}_2)]^-$, is nie ernstig oorweeg nie.

Beide moontlike struktuurvariante vir $[\text{Au}_2\text{CO}_3]^-$ kan verder in 'n 1:1-verhouding met CO reageer om CO_2 en naakte Au_2^- te vorm en sodoende die siklus te voltooi. $[\text{Au}_2\text{CO}_3]^-$ met die struktuur **B** verloor twee CO_2 -molekule direk na CO-opname. Vir die kompleks van die peroksiformaat-tipe, daarenteen, is die vorming van 'n verdere formaatintermediêr, $[\text{Au}_2\text{COO}]^-$ (**D**), na die verlies van die eerste CO_2 -molekuul, gepostuleer. Die vorming daarvan is nie eksperimenteel bevestig nie.

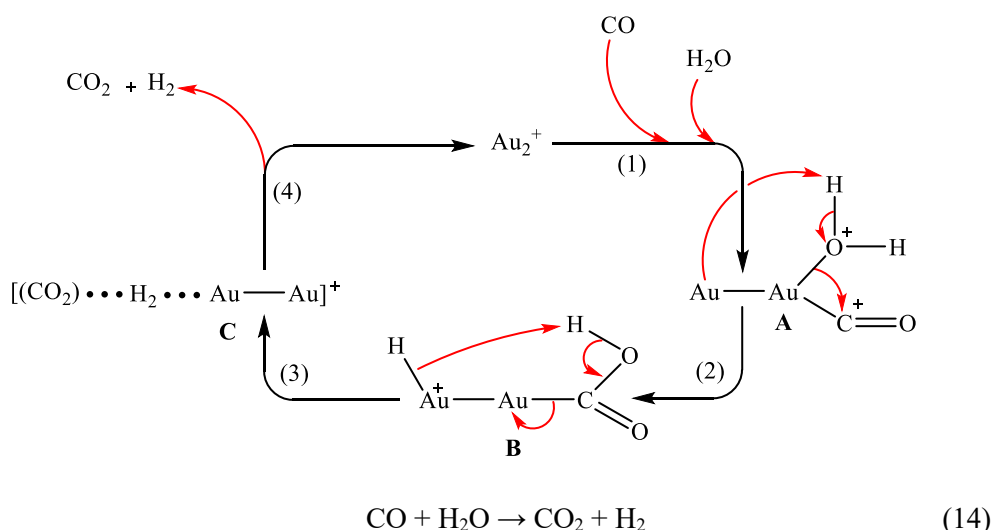
5.2 Die watargasverskuiwingsreaksie

Die eksotermiese watargasverskuiwingsreaksie (WGVR), $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CO}_2 + \text{H}_2$, is belangrik in verskeie nywerheidsektore om die verhouding $\text{CO}:\text{H}_2$ (“watargas”) in ’n sintesegasmengsel te reguleer (bv. vir Fischer–Tropsch-sintese) of om suiwer waterstofgas (bv. vir gebruik in brandstofselle of die Haber–Bosch-ammoniaksintese) te verkry. In die praktyk word die heterogeen-gekataliseerde reaksie, afhanklik van omstandighede, by hoë (HT; 320–450 °C) of lae temperatuur (LT; 150–280 °C) uitgevoer. Geen enkele meganisme is algemeen bruikbaar nie maar dit word bepaal deur die katalisator en toestande waaronder gewerk word.

Veral sedert ongeveer die jaar 2000 is goudnanopartikels op reduseerbare CeO_2 geadsorbeer om as katalisator te dien. Uitstekende onlangse oorsigtelike besprekings wat tegnologiese ontwikkelinge vir die WGVR in besonderhede behandel, is beskikbaar [130–132]. Soos wat die sg. waterstofekonomie toeneem, sal dit steeds belangriker word om veral LT-prosesse omsettingseffektief te bedryf. ’n DFT-modelleringsstudie waarin die molekulêre interaksies in die WGVR vereenvoudig is, het op diatomiese goudeenheede as katalisatore gefokus [133]. Hierdie eenvoudigste prototipes van nanogoudklusters het meer inligting verskaf oor die tipe komplekse wat moontlik in die LT-proses vorm, asook oor die rol wat gelokaliseerde elektriese lading op die gekose potensiele katalisatore speel [134, 135]. Die sg. formaatmeganisme wat teoreties ondersoek is, is reeds sedert die 1920’s in omloop [136] en is vir sowel heterogene as homogene omstandighede gebruik [137–139].

Die DFT-berekeninge (CB3LYP-funksionaal met verskeie basisfunksies) het sekere vroeëre bevindings [125, 140] gestaaf: terwyl kationiese en neutrale karbonielkomplekse van Au_2 -eenhede lineêre geometrieë vertoon, is die suurstofatoom in die anioniese kompleks skuins uitgerig soos tevore genoem (Figuur 7); die stabiliteitsorde $[\text{Au}_2\text{CO}]^+ > [\text{Au}_2\text{CO}] > [\text{Au}_2\text{CO}]^-$ is ook weereens bevestig met BDE’s wat afneem in die reeks van 156,4 tot 40,6 kJ/mol. In die adduk $[\text{Au}_2(\text{H}_2\text{O})]^+$, is die watermolekuul O-gebonde aan ’n goudatoom terwyl beide goudatome in $[\text{Au}_2(\text{H}_2\text{O})]^-$ verkies om H-bindings in ’n gebrugde struktuur daarmee te vorm. Die stabiliteite volg dieselfde orde as die karbonielkomplekse met bindingsdissosiasie-energieë wat afneem van 122,6 kJ/mol vir Au_2^+ na 40,4 kJ/mol vir Au_2^- as akwofiel. Vir die monogoudaddukkomplekse, $[\text{Au}(\text{H}_2\text{O})]^-$, is tevore dissosiasie-energieë van tussen 48,5 en 63,2 kJ/mol bereken [141]. Berekeninge het verder getoon dat Au_2^+ ’n veel beter katalisator is as Au_2 of Au_2^- . Die voorgestelde bimetalliese meganisme vir die gasfase by LT (Skema 7) is in sekere opsigte uniek in vergelyking met bestaande meganistiese hipoteses vir homogene omsetting in waterige medium [142, 143, 139]:

1. ’n Driekomponentkompleks **A** vorm direk in stap (1) en die daaropvolgende nukleofiele aanval (stap (2) in die vereenvoudigde katalitiese siklus) vind intramolekulêr plaas om ’n sg. formaat- of metallamieresuurkompleks, **B**, te vorm.
2. Geen eksterne hidriedprotonering of reduktiewe eliminisie soos tevore vir prosesse in oplossing gepostuleer is, vind plaas nie. In die gasfase lewer intramolekulêre protonmigrasie en dekarboksilering ’n finale driekomponent-tussenproduk **C** (stap (3)), voordat die katalitiese siklus sluit (stap (4)). Die veranderinge aangedui in stap (3) is snelheidsbepalend. Al die gepostuleerde tussenprodukte behoort eksperimenteel waargeneem te kan word.



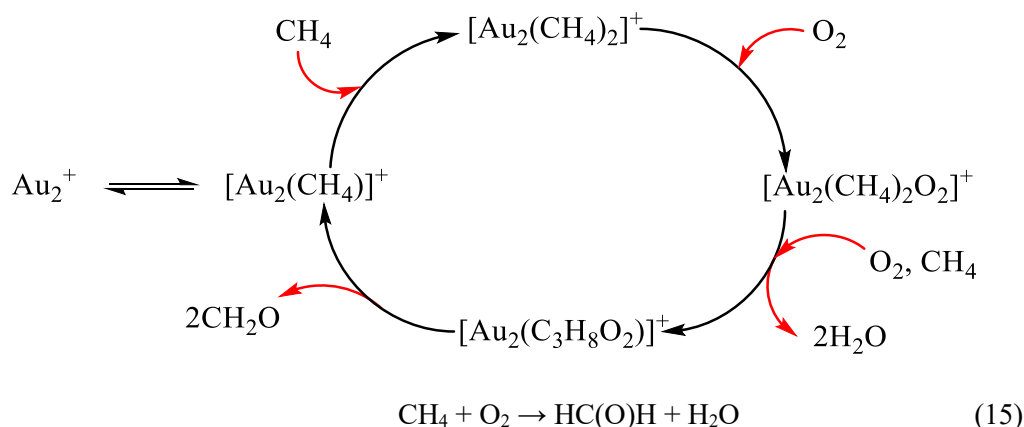
Skema 7. Vereenvoudigde voorstelling van potensiele LT-WGVR-katalise deur Au_2^+ in die gasfase. Die strukture is geskets sodat die pylkonvensie gebruik kan word. Formele ladings bly nie op een goudatoom gelokaliseer nie maar versprei oor beide. In die finale tussenproduk is slegs die diwaterstofmolekuul goudgebonde.

5.3 Metaanaktivering en -dehidrogenering

Metaan is 'n volop en relatief goedkoop bron van koolstof. Tog is die belangrikste industriële gebruik daarvan nog hoofsaaklik beperk tot indirekte (dus, bv. via Fischer-Tropsch) verbrandingsprosesse by hoë temperatuur wat onselektief hoër koolwaterstowwe en metanol oplewer [144, 145]. Ten einde metaan selektief en onder milde reaksietoestande in waarde-toegevoegde chemikalieë te omskep, moet van die sterk C–H-bindings daarin effektief geaktiveer word. Die soektog na bruikbare katalisatore om dit te vermag is in volle swang [146]. Klusteroksiede en -karbiede (gereeld met metale gedoteerd) is al as modelsisteme in die gasfase ondersoek [147]. Tot onlangs is aanvaar dat goudione en ook goudklusters nie noemenswaardig met metaan reageer nie [148]. Die atomiese ioon, Au^+ , verlaag egter wel die C–H-bindingsenergie van metaan om agtereenvolgens, met toevoeging van kinetiese energie, eers $[\text{Au}(\text{CH}_4)]^+$ en dan met uitdrijving van H_2 die karbeenkompleks $[\text{Au}(\text{CH}_2)]^+$ onder enkelbotsingstoestande te gee [149]. Die bevindings van Bernhardt, Landman en ander [150, 151] dat die kleinste geïoniseerde goudkluster, Au_2^+ , wel besondere metaanreaktiwiteit bewerkstellig, het baie belangstelling gaande gemaak en is wyd gerapporteer [152, 118].

Laasgenoemde outeurs [151] het vasgestel dat gasvormige Au_2^+ -ione in 'n ioonval onder multi-botsingstoestande en varieerbare druk en in teenwoordigheid van O_2 , die dehidrogenasie en oksidasie van CH_4 na asetaldehyd by relatief lae temperature (210–250 K) kataliseer. By hoër temperature adsorbeer O_2 nie op goud nie en 'n alternatiewe gekataliseerde proses vind plaas (kyk hier onder).

Uit die eg. omskakeling is vier produkte waargeneem: $[\text{Au}_2(\text{CH}_4)]^+$, $[\text{Au}_2(\text{CH}_4)_2]^+$, die koöperatief-gevormde kompleks $[\text{Au}_2(\text{CH}_4)(\text{O}_2)]^+$, en 'n produk $[\text{Au}_2(\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_2)]^+$ wat waarskynlik deur interne dehidrering en C–O-koppeling ontstaan het. Isotoopmerking, kinetiese studies en molekulêre simulaties met verskillende DFT-funksionale, het op 'n katalitiese siklus (Skema 8) waarin Au_2^+ as prekatalisator en $[\text{Au}_2(\text{CH}_4)]^+$ as effektiewe katalisator optree, gedui.

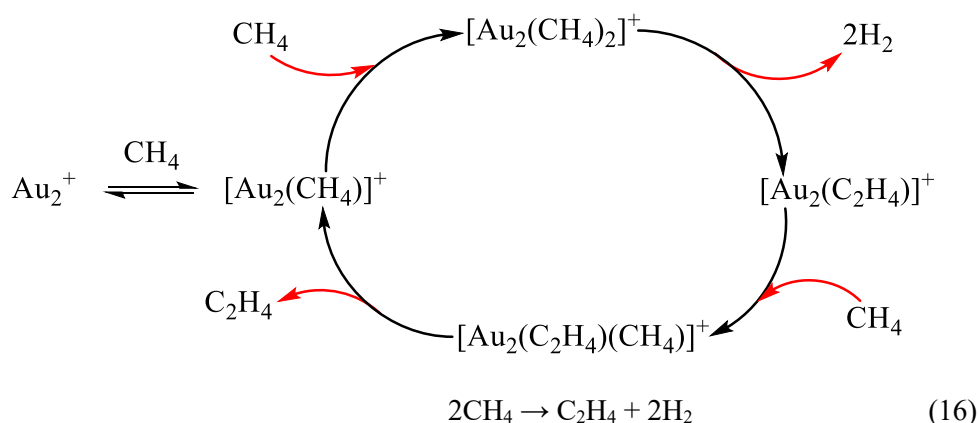


Skema 8. Katalitiese siklus vir die vorming van asetaldehyd uit CH_4 en O_2 in teenwoordigheid van Au_2^+ -ione

Die $[\text{Au}_2(\text{CH}_4)]^+$ -kompleks is reeds by 210 K waargeneem, maar $[\text{Au}_2(\text{CH}_4)_2]^+$, in ewewig daarmee, eers by 240 K. In twee berekende agtereenvolgende multistapprosesse, word twee watermolekule geëlimineer. Die finale waargenome kompleks is hoogs waarskynlik $[\text{Au}_2(\text{CH}_2\text{O})_2(\text{CH}_4)]^+$ waarin beide formaldehydemolekule aan een goudatoom gekoördineer is.

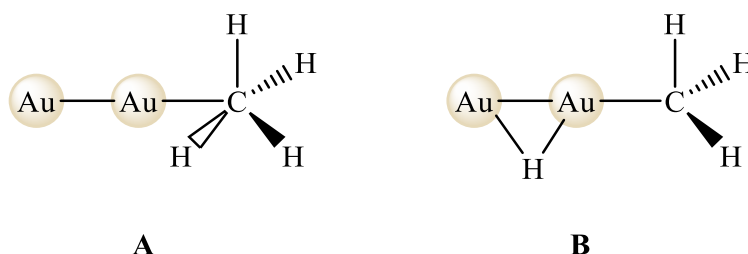
Meer opspraakwekkend en onvoorspelbaar was die einste Ulm-navorsingsgroep se eksperimentele bevindings [150, 151] dat Au_2^+ -gekoördineerde metaan by hoër temperature (250 – 300 K; later aangepas na 230 – 300 K [153]) en lae druk (He: ca. 1 Pa; CH_4 : < ca. 1 Pa), in aan- of afwesigheid van O_2 , katalities dehidrogeneer om etileen te vorm. $[\text{Au}_2(\text{CH}_4)_2]^+$ is ook hier die effektiewe katalisator.

Weereens is 'n perfekte kinetiese passing met 'n voorgestelde kinetiese siklus (Skema 9) verkry. Die gevormde kondensasieproduk, etileen, wat na twee agtereenvolgende dehidrogenasies ontstaan, kan teoreties slegs desorbeer indien dit deur die opname van 'n verdere CH_4 -molekuul gelabiliseer word. Die reaksietoestande bepaal watter tussenprodukte gestabiliseer en waargeneem kan word. Die resultate wat verkry is, is grootliks beaam deur die omsetting met CD_4 onder vergelykbare toestande uit te voer [153].



Skema 9. Vereenvoudigde katalitiese siklus vir die vorming van etileen uit CH_4 by 230 – 300 K in aan- of afwesigheid van O_2 .

Reeds in 1991 het Cox en andere [154] voorgestel dat metaan in formele $[\text{Au}_2(\text{CH}_4)]^+$ in werklikheid as 'n metielgroep en 'n hidriedligand aan die digoudeenheid gebind is. Met behulp van infrarooi-meervoudige-fotodissosiasiespektroskopie (hierin afgekort as IR-MPD-spektroskopie, soos in Engels) is in 'n vloeibuis-tipe reaksie aangetoon dat sowel intakte (**A** in Figuur 8) as Au-ingevoegde (**B** in Figuur 8) isomere van die metaankompleks, in die gasfase voorkom [155]. Die energie van die “Cox-produk” is effens hoër as dié van die botsingsproduk (**A**).



Figuur 8. Berekende skeletstrukture van $[\text{Au}_2(\text{metaan})]^+$ -isomere; ladings nie aangedui nie.

Die CH_4 -molekuul is (moeilik voorspelbaar) of η^3 of η^2 in die verskillende geïdentifiseerde tussenprodukte aan goud gebind [150]. Kohn-Sham-MO's is vir die 1:1-adduk bereken, maar die interaksie is later steeds as “diffuus” beskryf [156]. Die BDE vir die ioon (waarskynlik **A**) is met behulp van gestuurde-ioonstraalmassaspektrometrie (Engelse akroniem: GIBMS) as $0,71 \pm 0,05$ eV by 0 K bepaal [156].

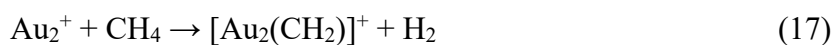
Vorige eksperimentele waardes was nagenoeg dieselfde of hoër afhangend van die tipe oorgangstoestand wat gekies is [157]. Die tweede CH_4 -molekuul assosieer swakker (BDE = $0,57 \pm 0,07$ eV). Verdere besonderhede oor die moontlike verloop van die katalitiese proses is deur DFT-berekeninge aangedui [150, 151]. So is bv. voorspel dat $[(\text{CH}_3)\text{Au}-\text{Au}(\text{CH}_3)]^+$ na die eerste H_2 -eliminatie ontstaan. Die tweede stel dehidreringstappe behels die vorming van 'n gekoördineerde karbeenligand gevolg deur die migrasie en koördinasie daarvan, wat ook snelheidsbepalend is. Alkeenligande is π -gebonde in beide komplekse waarin dit voorkom. Dié koördinasiemodus is eksperimenteel vir $[\text{Au}_2(\text{C}_2\text{H}_4)]^+$ met behulp van IR-MPD-spektroskopie bevestig [158].

5.3.1 Verdere ondersoek na metaandehidrogenering

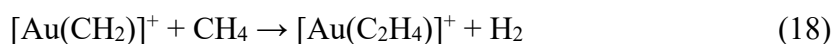
Die totale energieverandering of vrye energieverandering vir reaksie (16) word nie deur 'n katalisator (synde Au_2^+ of $[\text{Au}_2(\text{CH}_4)]^+$) beïnvloed nie. Die outeurs [150, 151] van die oorspronklike artikels wat hier bo bespreek is, was deeglik bewus daarvan dat die reaksie sowel endotermies ($\Delta H^\circ_{298} = 2,088$ eV) as endo-ergies ($\Delta G^\circ_{298} = 1,754$ eV) verloop. Hulle het gespekuleer dat die energieverperrings gedurende die gekataliseerde reaksie deur botsings met die aanwesige He-buffergas oorkom word. Die rol van entropieveranderinge is nie oorweeg nie.

Aangespoor deur die nadelige termodinamika van etileenvorming uit metaan, het Armentrout en 'n groot groep medewerkers [159] weer dieselfde omskakeling in aanwesigheid van Au_2^+ in diepte ondersoek. Enkelbotsingstoestande is in GIBMS-eksperimente en multibotsingstoestande in 'n geselekteerde-ioonvloeibuis (Engelse akroniem: SIFT) gehandhaaf. Totale drukke was ongeveer 100 keer hoër as tevore. By termiese energieë (d.w.s. waar die kinetiese energie genoegsaam is om die aktiveringsenergieversperrings te kan oorkom) is geen produkte wat uit CH_4 ontstaan het gedurende die GIBMS-ondersoek waargeneem nie.

Die dominante produkte onder SIFT-toestande was $[\text{Au}_2(\text{CH}_4)]^+$ en $[\text{Au}_2(\text{CH}_4)_2]^+$. Soms is ione met m/z 408 en 422 gekorreleerd in variërende lae konsentrasies waargeneem. Dit is geïnterpreteer in terme van die agtereenvolgende reaksies:



en



Die outeurs het bespiegel dat beduidende, DFT-berekende energieverperrings vir die eksotermiese veranderinge in hul eksperiment, oorkom is deurdat opgewekte $[\text{Au}_2^+]$ * gedurende bombardering van goudfoelie met Ar^+ in die katodebuis gevorm het om die nodige energie te kon verskaf (kyk ook [84]).

Soos reeds genoem, is soortgelyke dehidrering van CH_4 en gevolglike karbeenkompleksvorming met oorgangselemente tevore gerapporteer [148, 149] (kyk ook [160]). Bogenoemde bevindings van Armentrout en medewerkers [159] is grotendeels deur He en ander [161] bevestig. Hulle het die reaksie tussen massa-geselekteerde Au_2^+ -ione en CH_4 in 'n ionvalreaktor by 298 K en 3 Pa bestudeer. Slegs adsorpsieprodukte met die samestelling $[\text{Au}_2(\text{CH}_4)]^+$ en $[\text{Au}_2(\text{CH}_4)_2]^+$ is onder meervoudige botsingstoestande waargeneem. In ooreenstemming met vroeëre werk, het hulle ook teoreties bevestig dat die enigste C–H-aktivering wat onder die gekose toestande moontlik is, die vorming van die ion $[\text{HAu}_2(\text{CH}_3)]^+$ behels. Dit is interessant dat onder enkelbotsingstoestande, die verwante diatomiese kation AuRh^+ eksotermies met CH_4 reageer. Een dehidrering vind plaas en die karbeenkompleksioon $[\text{AuRh}(\text{CH}_2)]^+$ asook H_2 ontstaan. Min energieverperrings hoef oorkom te word (DFT-berekening).

Die vereiste bron van energie in die hidreringseksperimente van Lang e.a. [150, 151] wat hierbo beskryf is, is steeds nie bekend nie.

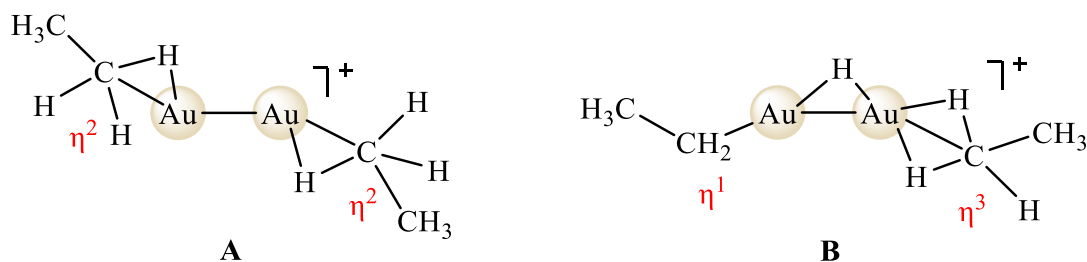
5.4 Ander bindingsaktiverings

5.4.1 Etaan

Deur CH_4 met C_2H_6 (of C_2D_6) in die reeds genoemde vloeibuseksperiment vir infrarooi-onderzoek te vervang, kon massageselekteerde $[\text{Au}_2(\text{C}_2\text{H}_6)]^+$ en $[\text{Au}_2(\text{C}_2\text{H}_6)_2]^+$ ook (soos hul CH_4 -analoë) met behulp van IR-MPD-spektroskopie gekarakteriseer word [162]. DFT-berekening het moontlike geometriese strukture asook hul teoretiese vibrasiespektra opgelewer. Energieprofile vir die dissosiasie van tot twee C–H-bindings in $[\text{Au}_2(\text{C}_2\text{H}_6)_2]^+$ is bereken. Vroeëre studies oor etaanaktivering het hoofsaaklik van atomiese metaalkatione gebruik gemaak [163, 164]. Enkel- sowel as dubbele dehidrogenasie is gerapporteer.

Eksperimentele bevindings in die vloeibuseksperiment met C_2H_6 dat die botsingskompleks (**A** in Figuur 9) in die gasmengsel voorkom, was nie oortuigend nie. Daarenteen is die H-gebrugde isomeer (**B** in Figuur 9) hoogs waarskynlik gevorm. Dit dui daarop dat betekenisvolle C–H-aktivering in gekoördineerde etaan reeds by kamertemperatuur plaasvind.

Die berekende aktiveringsenergieë vir beide C–H-bindingsbrekings in C_2H_6 is laer as vir CH_4 .



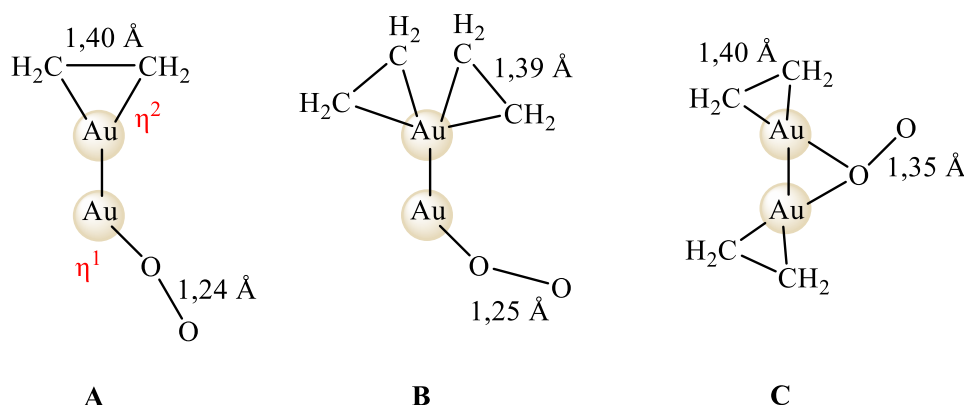
Figuur 9. Berekende isomeriese komplekse van $[\text{Au}_2(\text{etaan})_2]^+$; **A** is die botsingskompleks en **B** ontstaan deur Au-invoeging in 'n C–H-binding.

5.4.2 Etileen

Om te verhoed dat duur etileen gedurende oksidasie na etileenoksied by hoë temperatuur na CO_2 verbrand soos in huidige industriële prosesse gebeur, word gekataliseerde omsettings wat selektief onder milder toestande plaasvind, benodig. In 'n onlangse ondersoek het geblyk dat Au_2^+ nie 'n geskikte katalisator vir so 'n proses is nie [165].

Met behulp van IR-MPD-spektroskopie en kwantumchemiese berekeninge op DFT-teoretiese vlak, kon getoon word dat die ko-adsorpsiekomplekse $[\text{Au}_2(\text{C}_2\text{H}_4)(\text{O}_2)]^+$ en $[\text{Au}_2(\text{C}_2\text{H}_4)_2(\text{O}_2)]^+$ wel in 'n vloeibuisreaktor by kamertemperatuur vorm. Vergelykbare teoretiese studies wat op groter goudklusters gekonsentreer het, is vroeër uitgevoer [166, 167].

Skeletstrukture is vir die waargenome, O_2 -bevattende mono(etileen)digoudioon (**A** in Figuur 10) en vir twee di(etileen)kompleksisomere van nagenoeg dieselfde energie (**B** en **C**) bereken (DFT; [165]). Elektrondonasie vanuit π -tipe etileenorbitale na d-tipe metaalorbitale verlaag die C–C-bindingsafstand van 1,33 Å in die vrye ligand na ca. 1,39 Å in die komplekse. Sulke bindings-aktivering, saam met die gepaardgaande verlenging in die O–O-bindingslengte gedurende koördinasie (veral in **C** waar een suurstofatoom bruggebonde is), is steeds onvoldoende om spontane oksidasie by kamertemperatuur te verwesenlik.

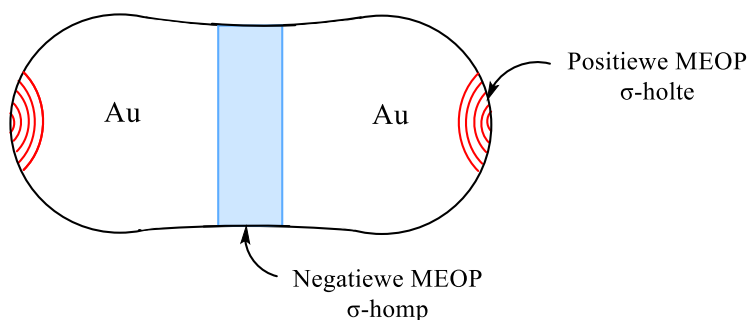


Figuur 10. Berekende strukture vir $[\text{Au}_2(\text{C}_2\text{H}_4)(\text{O}_2)]^+$ (**A**) en isomere van $[\text{Au}_2(\text{C}_2\text{H}_4)_2(\text{O}_2)]^+$ (**B** en **C**); ladings nie aangetoon nie.

6. Regiumbindings deur en waterstofbindings met Au₂

Teen 1860 interpreteer die Fransman Nicolas L  mery [168] suur–basisreaksies in terme van ’n robuuste korpuskul  re slot–sleutelmodel: skerp punte van sterk sure pas in holtes van basisse om te verenig. Meer as 160 jaar later herleef die “teorie” in omgekeerde beeldende vorm. Brinck en medewerkers [169, 170] het op grond van DFT-gebaseerde berekeninge die nie-kovalente molekulêre interaksies tussen die neutrale swak suur Au₂ en konvensionele basisse beskryf in terme van σ -holtes op die dimeer en σ -hompe op die basisse, wat mekaar elektrostaties aantrek en in ’n intermolekulêre kompleks kombineer.

Die twee goudatome is σ -kovalent gebind en gevolglik is die elektrondigtheid om die kerne nie gelykmatig versprei nie. ’n Ruimtelike gebied van hoë elektrondigtheid (homp) ontstaan tussen die kerne en gelyktydig, elektrontekorte (holtes) op die twee verlengings van die tussenkernas. Die twee verskillende gebiede word teoreties weerspieël en fisies beskryf deur berekende hoë en lae molekulêre elektrostatische oppervlakte-potensiale (MEOP’s of MEP’s) onderskeidelik (Figuur 11). Hompe kom ook op alleenpaarbevattende basisse voor terwyl die holtes op Au₂ suureienskappe vertoon en elektrofilies reageer.



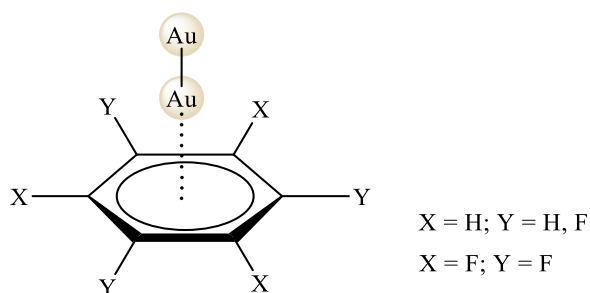
Figuur 11. MEOP-diagram vir Au₂.

Na analogie van die bekende en veelsydige X₂    B-haloge  nbinding (X = Cl, Br, I; B = basis) [171] wat as prototipe vir ’n verskeidenheid σ -holte-interaksies dien [172–174], bestaan ’n sg. regio-binding (of edelbinding, n.a.v. die betrokke edelmetale Cu, Ag en Au) tussen dimere van die muntingselemente en ’n basis B: M₂    B. Sulke interaksies is met behulp van kwantumchemiese DFT-berekeninge bestudeer. Die ondersoek is veral geïnspireer deur die hoë reaktiwiteit wat nanogoudverbindings, Au_n, vertoon [170, 174–175]. In wese is dieselfde sterk Van der Waals-assosiasie as wat vir die stewig-gegrondveste waterstofbinding geld, by haloge  n- en regiumbindings ter sprake [176].

Dieselfde positiewe en negatiewe MEOP’s vir Au₂ is reeds in 2014 op M05-2X-vlak deur Zhao [177] bereken. As teenpole vir Au₂ het hy CF₃X-molekule (X = Cl, Br) gebruik wat ook negatiewe sowel as positiewe MEOP’s op elke X-atoom vertoon en derhalwe op twee maniere met Au₂ kan reageer. Die interaksie wat hy as tipe I aangedui het en waarby ’n σ -holte op Au₂ (Figuur 11) betrokke is, stem ooreen met die latere regiumbinding van Brinck en medewerkers [170]. Die gevormde C–X    Au-fragment is nie-lineêr met bindingshoeke tussen 96,5   en 100,8  . Berekenende tipe I-interaksies tussen Au₂ en CF₃X-molekule is veel sterker as die ooreenkomstige tipe II-interaksies waarvolgens ’n haloge  nbinding (Afdeling 7) ontstaan. Zhao se insiggewende publikasie is deur sommige outeurs, in latere publikasies oor dieselfde onderwerp, geïgnoreer.

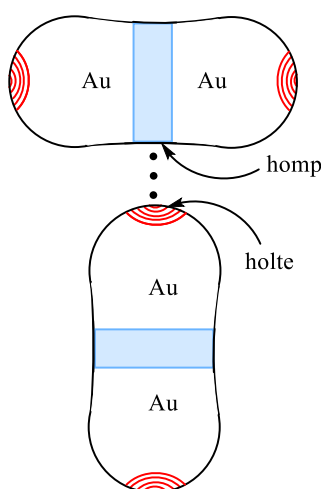
Vanweë die aard van die gerigte, lineêre interaksie $\text{Au}_2 \cdots \text{B}$, neem die bindingsterkte toe soos wat die elektronpaar-donoratoom meer polariseerbaar word. Sodoende (CCSD(T)-berekeninge met volledige basisstelle) bind :FH (24,3 kJ/mol) veel swakker as :ClH (56,6 kJ/mol), en :SH₂ baie sterker as :OH₂ (120,0 vs. 67,3 kJ/mol) in die gasvormige 1:1-komplekse [178, 179]. Die Au–donoratoomafstand is deurgaans korter as die som van die Van der Waals-radii van die twee betrokke atome.

Aan die hand van RI-MP2/def2-TZVP-berekeninge is gevind dat aromatiese ringe soos wat in benseen en gesubstitueerde benseenderivate voorkom, ook nukleofilies met die holtes in Au₂ (en ook met dié in Ag₂ en Cu₂) reageer om nie-kovalente, intermolekulêre regiobindings te vorm [180]. Slegs een van die twee goudatome assosieer met die π -sisteem en word ewe ver van al ses koolstofatome aangetref (Figuur 12). Die bindings is matig sterk [181] met bindings-energieë wat tussen 21,8 en 53,1 kJ/mol varieer en afneem in die reeks $\text{Au}_2 > \text{Cu}_2 > \text{Ag}_2$. Indien een goudatoom deur 'n halogeenatoom (bv. Cl) vervang word, neem intramolekulêre polarisasie toe en die interaksie word sterker soos die bindingskarakter meer neig na konvensionele π -kompleksvorming met metaalsisteme.



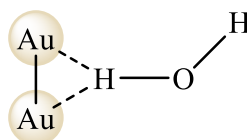
Figuur 12. Regiumbindings met aromatiese ringe.

Holtes en hompe beheer die interaksie tussen twee Au₂-molekule. Soos tevore vir Cl₂ en Br₂ vas-gestel is, assosieer ook die Au₂-molekule logies om 'n T-vormige dimeriese struktuur te vorm (Figuur 13; [169]).



Figuur 13. Dimere van Au₂ soos op DFT-vlak bereken.

Die amfolitiese karakter van Au_2 is verder m.b.v. kwantumchemiese berekeninge (MP2 met verskillende basisfunksies en volledige basisstel CCSD(T)) beklemtoon deur virtuele interaksies met protondonor-molekule [178, 179]. In 'n 1:1-interaksie tree Au_2 as protonakseptor o.a. teenoor HX ($\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}$)- en H_2Y ($\text{Y} = \text{O}, \text{S}$)-molekule op. Die nukleofiele gebied met negatiewe MEOP tussen die twee goudatome, dien as aanvalsposisie vir die elektrofile protondonors. In terme van atoomposisies, word 'n simmetries-gevurkte H-binding gevorm (Figuur 14).



Figuur 14. Berekende skeletstruktuur vir H-gebonde $\text{Au}_2 \cdots \text{HOH}$.

Die sterkste H-binding (berekende bindingsenergie: 19,0 kJ/mol) sowel as die swakste regium-binding (bindingsenergie: 24,3 kJ/mol) in die gekose reeks substrate, word met HF gevorm. Soos reeds genoem manifesteer sterker regiumbindings by voorkeur met ligande wat sagte donoratome gebruik, soos H_2S (bindingsenergie: 120,0 kJ/mol) en PH_3 (bindingsenergie: 174,9 kJ/mol).

'n Ander tak van die goudfamilie waarin 'n goudatoom as elektrofile sentrum funksioneer en nie-kovalentgebonde produkte oplewer, behels verbindings van die tipe X-Au ($\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}$). In navolging van talle halogeenbindingsondersoeke vir bindings soos $\text{Y-X} \cdots \text{B}$ ($\text{X} = \text{Y} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}$) is wydlopende berekeninge vir die interaksie tussen diamagnetiese X-Au -molekule en Lewis-basisse, B, uitgevoer. In hierdie geval word die interaksie gereeld ook 'n muntingsmetaalbinding (Eng. “coinage-metal bond”) genoem. Rotasiespektra-analise is gebruik om die gevormde produkte in die gasfase te identifiseer en te karakteriseer [8, 182, 183]. Die interaksie van monokernige ClAu met aromatiese ringe, is reeds hier bo genoem.

Waterstofbindingsvorming met monokernige ione van die muntingselemente asook met 'n verskeidenheid komplekse daarvan, is wyd gerapporteer en geanaliseer [141, 184–190]. Die interaksie-energieë tussen *atommiese* muntingselemente en PH_3 is vroeër (2010) noukeurig teoreties op CCSD(T)-vlak bestudeer [191]. Weens die deurslaggewende rol wat relativiteits-effekte speel om diskriminasie tussen die sterkte van die bindings wat deur atome (M) van Au, Ag en Cu gevorm word te bewerkstellig, is die $\text{M} \cdots \text{PH}_3$ -interaksie as 'n “relativistiese binding” getipeer. Die rol van relativistiese effekte vir interaksies van die tipe $\text{M}_2 \cdots \text{B}$ ($\text{M} = \text{Au}, \text{Ag}, \text{Cu}$; $\text{B} = \text{Lewis-basis}$), is tot dusver nog nie met dieselfde noukeurigheid ondersoek nie.

7. Halogeenbindings met Au_2

Soos in Afdeling 6 genoem, het Zhao [177] ook die swak nukleofiele interaksie tussen die negatiewe MEOP-band op Au_2 (Figuur 11) en σ -holtes op atoom X in CF_3X -molekule ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$) bestudeer. M05-2X-berekeninge en analyses in die konteks van “atome in molekule” (AIM) het op die totstandkoming van T-vormige, halogeengebonde, tipe II-produkte gedui. In elke geval ontstaan 'n ringkritiese punt tussen twee goudatome en een halogeenatoom.

'n Vergelykbare studie wat verdere voorbeelde van nukleofiele Au_2 -interaksie met positief-gepolariseerde halogeenatome behels, is deur Meng, Zeng en medewerkers [192] onderneem. In hul berekening op DFT (M06-L)- en MP2- teoretiese vlakke, is XCN -molekule ($\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}$)

as halogeendonors gebruik. Soos hier bo, kombineer die positiewe σ -holtes op die halogeenatome van lineêre XCN-molekule weer konsekwent met die σ -hompe van maksimum MEOP wat simmetries rondom die tussenkernas van die neutrale gouddimere gelokaliseer is. Die interaksie-energieë vir die gevormde T-vormige $\text{Au}_2\cdots\text{XCN}$ -eenhede neem, effens teen-intuïtief, stadig toe met afnemende elektronegatiwiteit van die halogeenatome. Verder bind Au_2 sterker as Ag_2 en Cu_2 . Alhoewel die interaksie hoofsaaklik elektrostaties van aard is, vind effektiewe ladings-oordrag vanaf die belangrikste bindende Au–Au-orbitaal na 'n antibindende X–C-molekuul-orbitaal op die σ -suur plaas. Die waterstofbinding wat Au_2 met HCN vorm, is nagenoeg net so sterk as die vergelykbare halogeenbinding met ClCN (interaksie-energieë onderskeidelik 12.1 en 14.1 kJ/mol).

8. Gevolgtrekkings en vooruitsigte

Vir die meeste chemici bly die eenvoudige spinvrye-konfigurasiebeskrywing vir diatomiese sisteme waarskynlik die toeganklikste, beeldendste manier om die Au–Au-binding kwalitatief te verstaan en te interpreteer. Die geredelike beskikbaarheid van kwantumchemiese sagteware en rekenaartyd bring mee dat beskrywings gebaseer op gevorderde DFT-berekeninge, gekorreleerde kwantumchemiese metodes en golffunksieteorieë, toenemend die basis van struktuurbesprekings vorm. Krities-belangrike elektron–elektroninteraksies en relativistiese effekte word sodoende in berekening gebring. Die strewe is om uiteindelik dieselfde vlak van sofistikasie te bereik as wat reeds spektroskopie en massaspektrometrie die geval is.

Massaspektrometriese ondersoeke sal waarskynlik in die toekoms meer gerig wees op die opklaring van dinamiese chemiese prosesse eerder as op die identifikasie en fisiese karakterisering van verbindings. Tegnieke soos IR-MPD-spektroskopie en rotasiespektra-analise sal na verwagting 'n sleutelrol in hierdie pogings speel.

Hier onder word sentrale hoogtepunte uit sowel eksperimentele as struktuurteoretiese ondersoeke opgesom, tesame met moontlikhede vir verdere studie.

- Terwyl die laagste-energie-elektronpromosie by neutrale Au_2 aanleiding gee tot 'n toename in r_e en 'n afname in die vibrasiekonstante, ω_e , gebeur presies die teenoorgestelde vir selektief-opgewekte Au_2^+ . Dit dui op sterker bindingsvorming in die geëksiteerde toestand by laag-energie. Selfs al kan bindingsenergieë en spektroskopiese konstantes vir al die gekose digoudspesies meestal tot 'n bevredigende vlak van akkuraatheid bereken word, is dit steeds moeilik om selfs vir die skynbaar-eenvoudige Au_2^+ -ioon, alle elektroniese oorgange ondubbel-sinnig toe te ken. Verdere hoëvlakberekeninge is nodig.
- Die digoudmolekuuldikatioon, Au_2^{2+} , bestaan slegs in die geëksiteerde toestand as 'n unieke, metastabiele diatomiese eksimeer. $[\text{Au}_2^{2+}]^*$ vorm sonder die gewone voorbereidende ourofiliese interaksie in die grondtoestand. Vervalmechanismes daarvoor is nog onbekend. Die ontwikkeling van bruikbare bereidingsmetodes bly 'n uitdaging.
- Die voorstel dat elektronverlies gedurende die foto-oksidasie van Au_2^- vanuit 'n opgewekte Feshbach-toestand plaasvind, benodig verdere teoretiese bevestiging.
- Valensbindingberekeninge vir diatomiese sisteme gee 'n alternatiewe perspektief op die chemiese binding tussen twee goudatome. Die binding word beskryf in terme van bydraende eenelektronorbitaaloortuelling en 'n bypassende indeks vir ladingverskuiwingsresonans-

energie (LVRE). Gevolglik is Au_2 as kwasi-LV-gebonde beskryf. Hierdie interpretasie is nog nie fundamenteel met behulp van elektronkorrelasie- en relativistiese metodes ondersoek nie.

- Volgens 'n geheel ander siening word die regiumbinding *van* asook waterstof- en halogeenbindings *met* Au_2 beskryf in terme van die kombinasie van hompe en holtes met onderskeidelik hoë en lae elektrondigtheid. Hierdie drie bindingstipes is nog nie eksperimenteel vir digoudspesies ondersoek nie. Dit sal insiggewend wees om teoreties vas te stel hoe die onderskeie stabiliseringsbydraes van ladingsoordrag en relativistiese effekte by sulke homp-holte-interaksies met mekaar vergelyk.
- Verskeie, soms teenstrydige, sienings oor die fisiese proses van chemiese bindingsvorming tussen twee geïsoleerde atome kom in die literatuur voor. Dit sluit kwessies in soos die geskiktheid van energieverdelingskemas vir interpretasie, die relatiewe belang van kinetiese teenoor potensiële energieveranderinge en of energieveranderinge eng rondom of tussen die twee atoomkerne gelokaliseer is. Hierdie debat bied groot uitdagings aan kwantumteoretici. Sulke ondersoeke is nog glad nie vir swaarder metaalelemente (waaronder goud) onderneem nie.
- Verskillende prosesse word deur Au_2^- en Au_2^+ in die gasfase gekataliseer. Katalitiese siklusse is op grond van eksperimente en teoretiese berekeninge vir CO-oksidasie, die watergasverskuiwingsreaksie en metaanaktivering en -dehidrering voorgestel. Gepostuleerde metastabiele intermediêre in eersgenoemde omsetting benodig verdere bevestiging en die energiebron vir die twee agtereenvolgende dehidrerings van metaan om endotermies eteen te vorm, moet nog vasgestel word.
- Eenvoudige 1:2-kompleksvorming van monodentate ligande met spesifieke kaal, aktiewe digoudione is gedurende die ondersoek na die genoemde gekataliseerde reaksies waargeneem. 'n Grondige eksperimenteel-teoretiese studie van ander ligande met variërende eienskappe en bindingsmodusse wat die verskillende digoudspesies in afhanklikheid van koördinasiegetal kan stabiliseer, sal nuttige inligting verskaf. Veral die stabilisering van metastabiele eenhede in opgewekte energietoestande is van groot belang.

'n Finale uitdaging van wyer omvang is om die belangrike resultate vir dikernige goudspesies wat in hierdie artikel bespreek is uit te brei ten einde chemiese reaksies wat in die gekondenseerde fase deur goudklusters en fynverdeelde goudpartikels gekataliseer word, te interpreteer.

Verwysings

- [1] H.G. Raubenheimer, H. Schmidbaur. The late start and amazing upswing in gold chemistry. *J. Chem. Ed.*, 2014, *91*, 2024–35.
- [2] H.G. Raubenheimer, H. Schmidbaur. Gold chemistry guided by the isolobality concept. *Organometallics*, 2012, *31*, 2507–22.
- [3] H.G. Raubenheimer. Au^{II} : Skaars of afgeskeep? 'n Kritiese literatuuroorsig. *LitNet Akademies* 2016, *13*, 39–68.
- [4] G.J. Hutchings, M. Brust, H. Schmidbaur. Gold—an introductory perspective. *Chem. Soc. Rev.* 2008, *37*, 1759–65.

- [5] A.S.K. Hashmi. Introduction: Gold chemistry. *Chem. Rev.* 2021, *121*, 8309–10.
- [6] C.M. Friend, A.S.K. Hashmi. Gold catalysis. *Acc. Chem. Res.* 2014, *47*, 729–30.
- [7] Schmidbaur, H. (red.). *Gold: Progress in Chemistry, Biochemistry and Technology*. John Wiley & Sons, New York, 1999.
- [8] F. Mohr (red.). *Gold chemistry: Applications and future directions in the Life Sciences*. Wiley-VCH, Weinheim, Duitsland, 2009, p. 424.
- [9] Antoine, R. Supramolecular gold chemistry: From atomically precise thiolate-protected gold nanoclusters to gold-thiolate nanostructures. *Nanomaterials* 2020, *10*, 377.
- [10] J.F. Berry, C.C. Lu. Metal–metal bonds: From fundamentals to applications. *Inorg. Chem.* 2017, *56*, 7577–81.
- [11] R.H.D. Lyngdoh, H.F. Shaefer, III, R.B. King. Metal–metal bond distances and bond orders in binuclear metal complexes of the first row transition metals titanium through zinc. *Chem. Rev.* 2018, *118*, 11626–706.
- [12] L. Gagliardi. Modeling metal–metal multiple bonds with multireference quantum chemical methods in *The Chemical Bond: Chemical Bonding Across the Periodic Table*. 1ste uitgawe. G. Frenking, S. Shaik (reds.). Wiley-VCH, Weinheim, 2014, p. 253.
- [13] C.M. Farley, C. Uyeda. Organic reactions enabled by catalytically active metal–metal bonds. *Trends in Chemistry* 2019, *1*, 497–509.
- [14] M.J. Taylor. *Metal-to-metal bonded states of the main group elements*. Academic Press, Londen, 1975.
- [15] F.A. Cotton, C.A. Murillo, R.A. Walton (reds.). *Multiple bonds between metal atoms*. Springer-Verlag, New York, 2005.
- [16] G. Parkin (red.). Metal-metal bonding. *Struct. Bonding* 2010, *136*.
- [17] S.T. Liddle (red.). *Molecular metal–metal bonds: Compounds, synthesis, properties*. Wiley-VCH, Weinheim, 2015.
- [18] T.G. Gray, J.P. Sadighi. Group 11 metal–metal bonds in *Molecular metal–metal bonds: Compounds, synthesis, properties*. S.T. Liddle (red.). Wiley-VCH, Weinheim, 2015, 397–427.
- [19] P. Pyykkö. Theoretical chemistry of gold. III. *Chem. Soc. Rev.* 2008, *37*, 1967–97.
- [20] H. Schmidbaur, H.G. Raubenheimer. Excimer and exciplex formation in gold(I) complexes preconditioned by aurophilic interactions. *Angew. Chem. Int. Ed.* 2020, *59*, 14748–71.
- [21] N. Mirzadeh, S.H. Privér, A.J. Blake, H. Schmidbaur, S.K. Bhargava. Innovative molecular design strategies in materials science following the aurophilicity concept. *Chem. Rev.* 2020, *120*, 7551–91.

- [22] Q. Wu, W.W. Xu, L. Ma, J. Wang, X.C. Zeng. Two-dimensional AuMX₂(M = Al, Ga, In; X = S, Se) monolayers featuring intracrystalline aurophilic interactions with novel electronic and optical properties. *ACS Appl. Mater. Interfaces* 2018, 10, 16739–46.
- [23] A. Gómez-Suárez, S.P. Nolan. Dinuclear gold catalysis: Are two gold centers better than one? *Angew. Chem. Int. Ed.* 2012, 51, 8156–9.
- [24] A.M. Echavarren. Special issue: Total synthesis with gold. *Isr. J. Chem.* 2018, 58, 510.
- [25] W. Wang, C. Ji, K. Liu, C. Zhao, W. Li, J. Xie. Dinuclear gold catalysis. *Chem. Soc. Rev.* 2021, 50, 1874–1912.
- [26] S. Witzel, A.S.K. Hashmi, J. Xie. Light in gold catalysis. *Chem. Rev.* 2021, 121, 8868–925.
- [27] D.S. Weinberger, M. Melaimi, C.E. Moore, A.L. Rheingold, G. Frenking, P. Jerabek, G. Bertrand. Isolation of neutral mono- and dinuclear gold complexes of cyclic(alkyl)(amino)carbenes. *Angew. Chem. Int. Ed.* 2013, 52, 8964–7.
- [28] A. Ogg. Ueber das chemische Gleichgewicht zwischen Amalgamen und Lösungen. *Z. Phys. Chem.* 1898, 27U, 285–311.
- [29] R.P. Neisler, K.S. Pitzer. The dipositive dimeric mercury ion (Hg₂²⁺): A theoretical study. *J. Phys. Chem.* 1987, 91, 1084–7.
- [30] H. Ito, T. Sakurai, T. Matsuo, T. Ichihara, I. Katakuse. Observation of doubly charged mercury cluster ions Hg_n²⁺, *n* = 1 – 10 using secondary ion mass spectrometry. *Z Phys D – Atoms, Molecules and Clusters* 1997, 40, 102–4.
- [31] H.G. Raubenheimer, S.F. Mapolie. Acid and base strength variations: Rationalization for cyclic amine bases and acidic aqua cations. *Dalton Trans.* 2021, 50, 17864–78.
- [32] A. Cirri, H. Morales Hernández, C.J. Johnson. High precision electronic spectroscopy of ligand-protected gold nanoclusters: Effects of composition, environment, and ligand chemistry. *J. Phys. Chem. A* 2020, 124, 1467–79.
- [33] F. Hund. Zur Deutung der Molekelspektren. IV. *Z Phys.* 1928, 51, 759–95.
- [34] R.S. Mulliken. The assignment of quantum numbers for electrons in molecules. I. *Phys. Rev.* 1928, 32, 186–222.
- [35] J.E. Lennard-Jones. The electronic structure of some diatomic molecules. *Trans. Faraday Soc.* 1929, XXV(II), 668–86.
- [36] G. Herzberg. Zum Aufbau der Zweiatomigen Moleküle. *Z Phys.* 1929, 57, 601–30.
- [37] G.W. King. *Spectroscopy and molecular structure*. Holt, Rinehart and Winston, New York, 1964, hfst. 2, 4 en 6.
- [38] G. Herzberg. *Molecular spectra and molecular structure I. Spectra of diatomic molecules*. D. van Nostrand, New York. 2de uitgawe. 1950, hfst. IV–VI.

- [39] K.R. Geethalakshmi, F. Ruipérez, S. Knecht, J.M. Ugalde, M.D. Morse, I. Infante. An interpretation of the absorption and emission spectra of the gold dimer using modern theoretical tools. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2012, 14, 8732–41.
- [40] R.S. Mulliken. Electronic structures of polyatomic molecules and valence VI. On the method of, molecular orbitals. *J. Chem. Phys.* 1933, 3, 375–8.
- [41] I.N. Levine. *Quantum Chemistry*. 7de uitgawe. Pearson, New York, 2014, hfst. 13, 14 en 16.
- [42] A.M. Ellis, M. Feher, T.S. Wright. *Electronic and Photoelectronic Spectroscopy: Fundamentals and Case Studies*. Cambridge University Press, Cambridge, 2005.
- [43] P.F. Bernath. *Spectra of Atoms and Molecules*. 4de uitgawe. Oxford University Press, Oxford, 2020, hfst. 9.
- [44] P.M. Morse. Diatomic molecules according to the wave mechanics. II. Vibrational levels. *Phys. Rev.* 1929, 34, 57–64.
- [45] R.J. Le Roy, R.D.E. Henderson. A new potential function form incorporating extended long-range behaviour: Application to ground-state Ca_2 . *Mol. Phys.* 2007, 105, 663–77.
- [46] J.A. Coxon, P.G. Hajigeorgiou. The ground $X^1\Sigma_g^+$ electronic state of the cesium dimer: Application of a direct potential fitting procedure. *J. Chem. Phys.* 2010, 132, 094105: pp. 1–16.
- [47] J.P. Araújo, M.Y. Ballester. A comparative review of 50 analytical representations of potential energy interaction for diatomic systems: 100 years of history. *Int. J. Quantum Chem.* 2021, 121, e26808: pp. 1–102.
- [48] F. Rioux. The covalent bond examined using the virial theorem. *Chem. Educator* 2003, 8, 1–3.
- [49] H. Eyring, J. Walter, G.E. Kimball. *Quantum Chemistry*. John Wiley & Sons, New York, 1944, hfst. XIV en XVIII.
- [50] B. Kleman, S. Lindkvist, I.E. Selin. The band spectrum of the Au_2 -molecule. *Arkiv Fysik* 1954, 8, 505–10.
- [51] J. Drowart, R.E. Honig. Mass spectrometric study of copper, silver, and gold. *J. Chem. Phys.* 1956, 25, 581–2.
- [52] J. Ruamps. Production et étude du spectre optique de molécules diatomiques de métaux et contribution au calcul théorique des intensités. *Ann. Physique (Paris)* 1959, 4, 1147–57, en verwysings daarin.
- [53] L.L. Ames, R.F. Barrow. Rotational analysis of bonds of the gaseous Au_2 molecule. *Trans. Faraday Soc.* 1967, 63, 39–44.
- [54] B. Simard, P.A. Hackett. High resolution study of the (0, 0) and (1, 1) bands of the $\text{Au}_2^+-\text{XO}_g^+$ system of Au_2 . *J. Mol. Spectr.* 1990, 142, 310–8.
- [55] M.D. Morse. Clusters of transition-metal atoms. *Chem. Rev.* 1986, 86, 1049–1109.

- [56] G.A. Bishea, M.D. Morse. The $a^3\Sigma^+_{1(u)} \leftarrow X^1\Sigma^+_{(g)}$ band systems of CuAu and Au₂. *Chem. Phys. Lett.* 1990, 171, 430–2.
- [57] G.A. Bishea, M.D. Morse. Spectroscopic studies of jet-cooled AgAu and Au₂. *J. Chem. Phys.* 1991, 95, 5646–59.
- [58] A.M. James, P. Kowalczyk, B. Simard, J.C. Pinegar, M.D. Morse. The $A^1\sigma_u \leftarrow X^0^+_g$ system of gold dimer. *J. Mol. Spectr.* 1994, 168, 248–57.
- [59] K. Hilpert, K.A. Gingerich. Atomization enthalpies of the molecules Cu₃, Ag₃, and Au₃. *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* 1980, 84, 739–45.
- [60] J. Ho, K.M. Ervin, W.C. Lineberger. Photoelectron spectroscopy of metal cluster anions: Cu_n[−], Ag_n[−], and Au_n[−]. *J. Chem. Phys.* 1990, 93, 6987–7002.
- [61] K.K. Das, K. Balasubramanian. Spectroscopic properties of low-lying electronic states of Au₂. *J. Mol. Spectr.* 1990, 140, 280–94.
- [62] R. Wesendrup, J.K. Laerdahl, P. Schwerdtfeger. Relativistic effects in gold chemistry. VI. Coupled cluster calculations for the isoelectronic series AuPt[−], Au₂, and AuHg⁺. *J. Chem. Phys.* 1999, 110, 9457–62.
- [63] J.G. Hill, K.A. Peterson. Explicitly correlated coupled cluster calculations for molecules containing group 11 (Cu, Ag, Au) and 12 (Zn, Cd, Hg) elements: Optimized complementary auxiliary basis sets for valence and core–valence basis sets. *J. Chem. Theory Comput.* 2012, 8, 518–26.
- [64] B.A. Hess, U. Kaldor. Relativistic all-electron coupled-cluster calculations on Au₂ in the framework of the Douglas–Kroll transformation. *J. Chem. Phys.* 2000, 112, 1809–13.
- [65] X. Wang, X. Wan, H. Zhou, S. Takami, M. Kubo, A. Miyamoto. Electronic structures and spectroscopic properties of dimers Cu₂, Ag₂, and Au₂ calculated by density functional theory. *J. of Mol. Struct.: THEOCHEM*, 2000, 579, 221–7.
- [66] D. Alizadeh, Z. Jamshidi, A. Shayesteh. Spin–orbit and relativistic all-electron potential energy curves for the ground and low-lying excited states of AgAu. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2013, 15, 18678–87.
- [67] R.D. Brown, J.E. Boggs, R. Hilderbrandt, K. Lim, I.M. Mills, E. Nikitin and M.H. Palmer. Acronyms used in theoretical chemistry. *Pure Appl. Chem.* 1996, 68, 387–456.
- [68] E. van Lenthe, J.G. Snijders, E.J. Baerends. The zero-order regular approximation for relativistic effects: The effect of spin–orbit coupling in closed shell molecules. *J. Chem. Phys.* 1996, 105, 6505–16.
- [69] C.E. Moore. *Atomic Energy Levels*, Vol. III, National Bureau of Standards, Washington, 1958.
- [70] S. Shaik, D. Danovich, W. Wu, P.C. Hiberty. The valence bond perspective of the chemical bond in *The Chemical Bond: Fundamental Aspects of Chemical Bonding*. G. Frenking, S. Shaik (reds.). Wiley-VCH, Weinheim, 2014, hfst. 5, pp. 159–98.

- [71] S. Radenković, D. Danovich, S. Shaik, P.C. Hiberty, B. Braïda. The nature of bonding in metal–metal singly bonded coinage metal dimers: Cu₂, Ag₂ and Au₂. *Comp. Theor. Chem.* 2017, *1116*, 195–201.
- [72] P.C. Hiberty, S. Shaik. Breathing-orbital valence bond method – a modern valence bond method that includes dynamic correlation. *Theor. Chem. Acc.* 2002, *108*, 255–72.
- [73] P. Anderson, A. Petit, J. Ho, M.P. Mitoraj, M.L. Coote, D. Danovich, S. Shaik, B. Braïda, D.H. Ess. Protonated alcohols are examples of complete charge-shift bonds. *J. Org. Chem.* 2014, *79*, 9998–10001.
- [74] R.J. Van Zee, W. Weltner Jr. ESR spectra of the Cu₂⁺, Ag₂⁺, and Au₂⁺ ions. *Chem. Phys. Lett.* 1989, *162*, 437–43.
- [75] C.J. Owen, N.R. Keyes, C. Xie, H. Guo, P.B. Armentrout. Bond dissociation energy of Au₂⁺: A guided ion beam and theoretical investigation. *J. Chem. Phys.* 2019, *150*, 174305: pp. 1–8.
- [76] M. Förstel, K.M. Pollow, K. Saroukh, E.A. Najib, R. Mitric, O. Dopfer. The optical spectrum of Au₂⁺. *Angew. Chem. Int. Ed.* 2020, *59*, 21403–8.
- [77] M. Förstel, K.M. Pollow, T. Studemund, O. Dopfer. Near-infrared spectrum of the first excited state of Au₂⁺. *Chem. Eur. J.* 2021, *27*, 15075–80.
- [78] Y.S. Lee, W.C. Ermler, K.S. Pitzer. *Ab initio* effective core potentials including relativistic effects. V. SCF calculations with ω – ω coupling including results for Au₂⁺, TiH, PbS, and PbSe. *J. Chem. Phys.* 1980, *73*, 360–6.
- [79] P. Schwerdtfeger, M. Dolg, W.H.E. Schwarz, G.A. Bowmaker, P.D.W. Boyd. Relativistic effects in gold chemistry. I. Diatomic gold compounds. *J. Chem. Phys.* 1989, *91*, 1762–74.
- [80] H. Partridge, C.W. Bauschlicher Jr., S.R. Langhoff. Theoretical study of the positive ions of the dimers and trimers of the group IB metals (Cu, Ag, and Au). *Chem. Phys. Lett.* 1990, *175*, 531–5.
- [81] D. Andrae, U. Häußermann, M. Dolg, H. Stoll, H. Preuß. Energy-adjusted *ab initio* pseudopotentials for the second and third row transition elements: Molecular test for M₂ (M=Ag, Au) and MH (M=Ru, Os). *Theor. Chim. Acta* 1991, *78*, 247–66.
- [82] R.J.F. Berger. The smallest “aurophilic species”. *Z. Naturforsch.* 2009, *64b*, 388–94.
- [83] W.A. Saunders. Charge exchange and metastability of small multiply charged gold clusters. *Phys. Rev. Lett.* 1989, *62*, 1037–40.
- [84] B. Delley. The observability of multiply charged (metal) clusters. *J. Phys. C: Solid State Phys.* 1984, *17*, L551–4.
- [85] Y. Li, S.N. Khanna, P. Jena. Comment on ‘Charge exchange and metastability of small multiply charged gold clusters’. *Phys. Rev. Lett.* 1990, *64*, 1188.

- [86] T.T. Tsong. Evidence of post field ionization and observation of novel features in the energy distribution of field evaporated ions. *J. Phys. Colloques* 1986, 47, C7: pp. 11–6.
- [87] E. Abel. Über das Gleichgewicht zwischen den verschiedenen Oxydationsstufen desselben Metalles. *Z. Anorg. Chem.* 1901, 26, 361–437.
- [88] S. Mukherjee, G.M. Pastor, K.H. Bennemann. Stability of Au_2^{2+} : Metastability through an excited state? *Z. Phys. D – Atoms, Molecules and Clusters* 1991, 20, 131–2.
- [89] J. Li, P. Pyykkö. Relativistic pseudo-potential analysis of the weak $\text{Au(I)}\dots\text{Au(I)}$ attraction, *Chem. Phys. Lett.* 1992, 197, 586–90. M. Barysz, P. Pyykkö. Au_2^{2+} has bound excited states. *Chem. Phys. Lett.* 2000, 325, 225–31.
- [90] M. Barysz, P. Pyykkö. Au_2^{2+} has bound excited states. *Chem. Phys. Lett.* 2000, 325, 225–31.
- [91] G.F. Gantefor, D.M. Cox, A. Kaldor. Resonances in the photodetachment cross section of Au_2^- . *J. Chem. Phys.* 1991, 94, 854–8.
- [92] I. León, Z. Yang, L. Wang. High resolution photoelectron imaging of Au_2^- . *J. Chem. Phys.* 2013, 138, 184304 – pp. 1–5; Erratum. *J. Chem. Phys.* 2013, 139, 089903.
- [93] I. León, Z. Yang, L. Wang. Resonant photoelectron spectroscopy of Au_2^- via a Feshbach state using high-resolution photoelectron imaging. *J. Chem. Phys.* 2013, 139, 194306: pp. 1–8.
- [94] D. Kleppner. Professor Feshbach and his resonance. *Physics Today* 2004, 57, 12–3.
- [95] H. Hellmann. Zur Rolle der kinetischen Elektronenenergie für die zwischenatomaren Kräfte. *Z. Phys.* 1933, 85, 180–90.
- [96] J.C. Slater. The virial and molecular structure. *J. Chem. Phys.* 1933, 1, 687–91.
- [97] J.C. Slater. *Quantum theory of molecules and solids, Vol. 1*. McGraw-Hill, New York, 1963, pp. 37–40.
- [98] K. Ruedenberg. The physical nature of the chemical bond. *Rev. Mod. Phys.* 1962, 1, 326–76.
- [99] K. Ruedenberg, M.W. Schmidt. Physical understanding through variational reasoning: Electron sharing and covalent bonding. *J. Phys. Chem. A* 2009, 113, 1954–68.
- [100] M.W. Schmidt, J. Ivanic, K. Ruedenberg. The physical origin of covalent bonding in *The chemical bond: Fundamental aspects of chemical bonding*. G. Frenking, S. Shaik (reds.). Wiley-VCH, Weinheim, 2014, hfst.1.
- [101] M.S. Gordon, J.H. Jensen. Perspective on “The physical nature of the chemical bond”. *Theor. Chem. Acc.* 2000, 103, 248–51.
- [102] S. Nordholm, G.B. Bacskay. The basics of covalent bonding in terms of energy and dynamics. *Molecules*. 2020, 25, 2667: pp. 1–35.
- [103] Talle verwysings in [100]; kyk veral hul 12.

- [104] J.S. Winn. Implications of the viral theorem on the description of weak bonds. *J. Chem. Phys.* 1981, *74*, 608–11.
- [105] F. Rioux. The covalent bond examined using the virial theorem. *Chem. Educator* 2003, *8*, 1–3.
- [106] R.F.W. Bader. On the non-existence of parallel universes in chemistry. *Found. Chem.* 2011, *13*, 11–7.
- [107] A.C. Hurley. Analysis of the covalent bond: One center floating functions for the hydrogen molecule ion. *Int. J. Quant. Chem.* 1982, *XXII*, 241–51.
- [108] J.I. Musher. Comment on some theorems of quantum chemistry. *Am. J. Phys.* 1966, *34*, 267–8.
- [109] R.F.W. Bader. Definition of molecular structure: By choice or by appeal to observation? *J. Phys. Chem. A* 2010, *114*, 7431–44.
- [110] R.F.W. Bader. Worlds apart in chemistry: A personal tribute to J.C. Slater. *J. Phys. Chem. A* 2011, *115*, 12667–76.
- [111] D.S. Levine, M. Head-Gordon. Clarifying the quantum mechanical origin of the covalent chemical bond. *Nat. Commun.* 2020, *11*, 4893: pp. 1–8.
- [112] D.S. Levine, M. Head-Gordon. Energy decomposition analysis of single bonds within Kohn-Sham density functional theory. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* 2017, *114*, 12649–56.
- [113] Á.M. Pendás, E. Francisco. The role of references and the elusive nature of the chemical bond. *Nat. Commun.* 2022, *11*, 3327: pp. 1–10.
- [114] J.L. McDonagh, M.A. Vincent, P.L.A. Popelier. Partitioning dynamic electron correlation energy: Viewing Møller-Plesset correlation energies through Interacting Quantum Atom (IQA) energy partitioning. *Chem. Phys. Lett.* 2016, *662*, 228–34.
- [115] J. Andrés, P.W. Ayers, R.A. Boto, R. Carbó-Dorca, H. Chermette, J. Cioslowski, J. Contreras-García, D.L. Cooper, G. Frenking, C. Gatti, F. Heidar-Zadeh, L. Joubert, Á.M. Pendás, E. Matito, I. Mayer, A.J. Misquitta, Y. Mo, J. Pilmé, P.L.A. Popelier, M. Rahm, E. Ramos-Cordoba, P. Salvador, W.H.E. Schwarz, S. Shahbazian, B. Silvi, M. Solà, K. Szalewicz, V. Tognetti, F. Weinhold, É. Zins. Nine questions on energy decomposition analysis. *J. Comput. Chem.* 2019, *40*, 2248–83.
- [116] J. Grunenberg. Ill-defined chemical concepts: The problem of quantification. *Int. J. Quant. Chem.* 2017, *117*, 25359: pp. 1–11.
- [117] D.K. Böhme, H. Schwarz. Gas-phase catalysis by atomic and cluster metal ions: The ultimate single-site catalysts. *Angew. Chem. Int. Ed.* 2005, *44*, 2336–54.
- [118] H. Schwarz. Chemistry with methane: Concepts rather than recipes. *Angew. Chem. Int. Ed.* 2011, *50*, 10096–115.

- [119] A. Sanchez, S. Abbet, U. Heiz, W.-D. Schneider, H. Häkkinen, R.N. Barnett, U. Landman. When gold is not noble: Nanoscale gold catalysts. *J. Phys. Chem. A* 1999, 103, 9573–8.
- [120] T.V. Choudhary, D.W. Goodman. Oxidation catalysis by supported gold nano-clusters. *Top. Cat.* 2002, 21, 25–34.
- [121] S. Tosoni, G. Pacchioni. Oxide-supported gold clusters and nanoparticles in catalysis: A computational chemistry perspective. *ChemCatChem* 2019, 11, 73–89.
- [122] Y. Shi, K.M. Ervin. Catalytic oxidation of carbon monoxide by platinum cluster anions. *J. Chem. Phys.* 1998, 108, 1757–60.
- [123] B.E. Salisbury, W.T. Wallace, R.L. Whetten. Low-temperature activation of molecular oxygen by gold clusters: A stoichiometric process correlated to electron affinity. *Chem. Phys.* 2000, 262, 131–41.
- [124] W.T. Wallace, R.L. Whetten. Coadsorption of CO and O₂ on selected gold clusters: Evidence for efficient room-temperature CO₂ generation. *J. Am. Chem. Soc.* 2002, 124, 7499–505.
- [125] L.D. Socaciu, J. Hagen, T.M. Bernhardt, L. Wöste, U. Heiz, H. Häkkinen, U. Landman. Catalytic CO oxidation by free Au₂[−]: Experiment and theory. *J. Am. Chem. Soc.* 2003, 125, 10437–45.
- [126] H. Häkkinen, U. Landman. Gas-phase catalytic oxidation of CO by Au₂[−]. *J. Am. Chem. Soc.* 2001, 123, 9704–5.
- [127] J. Hagen, L.D. Socaciu, M. Elijazyfer, U. Heiz, T.M. Bernhardt, L. Wöste. Coadsorption of CO and O₂ on small free gold cluster anions at cryogenic temperatures: Model complexes for catalytic CO oxidation. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2002, 4, 1707–9.
- [128] H. Huber, D. McIntosh, G.A. Ozin. A metal atom model for the oxidation of carbon monoxide to carbon dioxide. The gold atom-carbon monoxide-dioxygen reaction and the gold atom-carbon dioxide reaction. *Inorg. Chem.* 1977, 16, 975–9.
- [129] J. Quan, F. Muttaqien, T. Kondo, T. Kozarashi, T. Mogi, T. Imabayashi, Y. Hamamoto, K. Inagaki, I. Hamada, Y. Morikawa, J. Nakamura. Vibration-driven reaction of CO₂ on Cu surfaces via Eley–Rideal-type mechanism. *Nature Chemistry*, 2019, 11, 722–9.
- [130] D.B. Pal, R. Chand, S.N. Upadhyay, P.K. Mishra. Performance of water gas shift reaction catalysts: A review. *Renew. Sust. Energ. Rev.* 2018, 93, 549–65.
- [131] P. Ebrahimi, A. Kumar, M. Khraisheh. A review of recent advances in water-gas shift catalysis for hydrogen production. *Emergent Mater.* 2020, 3, 881–917.
- [132] E. Baraj, K. Ciałhotný, T. Hlinčík. The water gas shift reaction: Catalysts and reaction mechanism. *Fuel* 2021, 288, 119817.
- [133] Y. Wang, D. Zhang, R. Zhu, C. Zhang, C. Liu. A density functional theory study of the water–gas shift reaction promoted by neutral, anionic, and cationic gold dimers. *J. Phys. Chem. C* 2009, 113, 6215–20.

- [134] Q. Fu, W. Deng, H. Saltsburg, M. Flytzani-Stephanopoulos. Activity and stability of low-content gold–cerium oxide catalysts for the water–gas shift reaction. *Appl. Catal. B: Environmental* 2005, 56, 57–68.
- [135] C.H. Kim, L.T. Thompson. On the importance of nanocrystalline gold for Au/CeO₂ water–gas shift catalysts. *J. Catal.* 2006, 244, 248–50.
- [136] E.F. Armstrong, T.P. Hilditch. A study of catalytic actions at solid surfaces. IV. The interaction of carbon monoxide and steam as conditioned by iron oxide and by copper. *Proc. R. Soc. Lond. Ser. A* 1920, 97, 265–73.
- [137] J.A. Rodriguez, S. Ma, P. Liu, J. Hrbek, J. Evans, M. Pérez. Activity of CeO_x and TiO_x nanoparticles grown on Au(111) in the water-gas shift reaction. *Science* 2007, 318, 1757–60.
- [138] G.O. Spessard, G.L. Miessler. *Organometallic Chemistry*, Prentice Hall, New Jersey, 1996, pp. 290–2.
- [139] L-A. Schaper, W.A. Herrmann, F.E. Kühn. *Applied Homogeneous Catalysis with Organometallic Compounds: A Comprehensive Handbook in Four Volumes*. 3de uitgawe. B. Cornils, W.A. Herrmann, M. Beller, R. Paciello (reds.). Wiley-VCH, Weinheim, 2018, hfst. 38.
- [140] P. Schwerdtfeger, M. Lein, R.P. Krawczyk, C.R. Jacob. The adsorption of CO on charged and neutral Au and Au₂: A comparison between wave-function based and density functional theory. *J. Chem. Phys.* 2008, 128, 124302: pp. 1–10.
- [141] F. Groenewald, J. Dillen, H.G. Raubenheimer, C. Esterhuysen. Preparing gold(I) for interactions with proton donors: The elusive [Au]···HO hydrogen bond. *Angew. Chem. Int. Ed.* 2016, 55, 1694–8.
- [142] T. Yoshida, Y. Ueda, S. Otsuka. Activation of water molecule. 1. Intermediates bearing on the water gas shift reaction catalyzed by platinum (0) complexes. *J. Am. Chem. Soc.* 1978, 100, 3941–2.
- [143] R. Ziessel. Photocatalysis of the homogeneous water-gas shift reaction under ambient conditions by cationic iridium(III) complexes. *Angew. Chem. Int. Ed.* 1991, 30, 844–7.
- [144] L. Sun, Y. Wang, N. Guan, L. Li. Methane activation and utilization: Current status and future challenges. *Energy Technol.* 2020, 8, 1900826: pp. 1–13.
- [145] G.A. Olah. Beyond oil and gas: The methanol economy. *Angew. Chem. Int. Ed.* 2005, 44, 2636–9.
- [146] Y. Tang, Y. Ki, F. Tao. Activation and catalytic transformation of methane under mild conditions. *Chem. Soc. Rev.* 2022, 51, 376–423.
- [147] Y.X. Zhao, Z.Y. Li, Y. Yang, S.G. He. Methane activation by gas phase atomic clusters. *Acc. Chem. Res.* 2018, 51, 2603–10.
- [148] K.K. Irikura, J.L. Beauchamp. Methane oligomerization in the gas phase by third-row transition-metal ions. *J. Am. Chem. Soc.* 1991, 113, 2769–70.

- [149] F.X. Li, P.B. Armentrout. Activation of methane by gold cations: Guided ion beam and theoretical studies. *J. Chem. Phys.* 2006, *125*, 133114: pp. 1–13.
- [150] S.M. Lang, T.M. Bernhardt, R.N. Barnett, U. Landman. Methane activation and catalytic ethylene formation on free Au_2^+ . *Angew. Chem. Int. Ed.* 2010, *49*, 980–3.
- [151] S.M. Lang, T.M. Bernhardt, R.N. Barnett, U. Landman. Temperature-tunable selective methane catalysis on Au_2^+ : From cryogenic partial oxidation yielding formaldehyde to cold ethylene production. *J. Phys. Chem. C* 2011, *115*, 6788–95.
- [152] D. Schröder. Activation of methane by gaseous metal ions. *Angew. Chem. Int. Ed.* 2010, *49*, 850–1.
- [153] S.M. Lang, A. Frank, T.M. Bernhardt. Comparison of methane activation and catalytic ethylene formation on free gold and palladium dimer cations: product binding determines the catalytic turnover. *Catal. Sci. Technol.* 2013, *3*, 2926–33.
- [154] D.M. Cox, R. Brickman, K. Creegan, A. Kaldor. Gold clusters: Reactions and deuterium uptake. *Z. Phys. D – Atoms, Molecules and Clusters.* 1991, *19*, 353–5.
- [155] S.M. Lang, T.M. Bernhardt, V. Chernyy, J.M. Bakker, R.N. Barnett, U. Landman. Selective C–H bond cleavage in methane by small gold clusters. *Angew. Chem. Int. Ed.* 2017, *56*, 13405–10.
- [156] N.S. Shuman, S.G. Ard, B.C. Sweeny, A.A. Viggiano, C.J. Owen, P.B. Armentrout. Methane adducts of gold dimer cations: Thermochemistry and structure from collision-induced dissociation and association kinetics. *J. Phys. Chem. A* 2020, *124*, 3335–46.
- [157] S.M. Lang, T.M. Bernhardt, R.N. Barnett, U. Landman. Size-dependent binding energies of methane to small gold clusters. *ChemPhysChem* 2010, *11*, 1570–7.
- [158] S.M. Lang, T.M. Bernhardt, J.M. Bakker, B. Yoon, U. Landman. The interaction of ethylene with free gold cluster cations: infrared photodissociation spectroscopy combined with electronic and vibrational structure calculations. *J. Phys.: Condens. Matter* 2018, *30*, 504001: pp. 1–11.
- [159] N.S. Shuman, S.G. Ard, B.C. Sweeny, H. Pan, A.A. Viggiano, N.R. Keyes, H. Guo, C.J. Owen, P.B. Armentrout. Au_2^+ cannot catalyze conversion of methane to ethene at low temperature. *Catal. Sci. Technol.* 2019, *9*, 2767–80.
- [160] C.J. Owen, G.C. Boles, V. Chernyy, J.M. Bakker, P.B. Armentrout. Structures of the dehydrogenation products of methane activation by 5d transition metal cations revisited: Deuterium labeling and rotational contours. *J. Chem. Phys.* 2018, *148*, 044307: pp. 1–10.
- [161] M.M. Wang, Y.X. Zhao, X.L. Ding, W. Liac, S.G. He. Methane activation by heteronuclear diatomic AuRh^+ cation: comparison with homonuclear Au_2^+ and Rh_2^+ . *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2020, *22*, 6231–8.
- [162] S.M. Lang, T.M. Bernhardt, J.M. Bakker, B. Yoon, U. Landman. Selective C–H bond activation of ethane by free gold clusters. *Int. J. Mass Spectr.* 2019, *435*, 241–50.

- [163] P.B. Armentrout, J.L. Beauchamp. The chemistry of atomic transition-metal ions: insight into fundamental aspects of organometallic chemistry. *Acc. Chem. Res.* 1989, 22, 315–21.
- [164] K. Eller, H. Schwarz. Organometallic chemistry in the gas phase. *Chem. Rev.* 1991, 91, 1121–77.
- [165] S.M. Lang, T.M. Bernhardt, J.M. Bakker, B. Yoon, U. Landman. Co-adsorption of O₂ and C₂H₄ on a free gold dimer probed via infrared photodissociation spectroscopy. *J. Am. Mass Spectrom.* 2019, 30, 1895–1905.
- [166] A.T. Tsipis. Unveiling the nature of binding interactions of acetylene and ethylene with triangular coinage metal clusters: A DFT computational study. *Organometallics*, 2010, 29, 354–63.
- [167] D.A. Pichugina, S.A. Nikolaev, D.F. Mukhamedzyanova, N.E. Kuz'menko. Quantum-chemical modeling of ethylene and acetylene adsorption on gold clusters. *Russ. J. Phys. Chem. A* 2014, 88, 959–64.
- [168] J. Wisniak. Nicolas Lémery. *Rev. CENIC, Cienc. quim.* 2005, 36, 123–30.
- [169] J.H. Stenlid, T. Brinck. Extending the σ -hole concept to metals: An electrostatic interpretation of the effects of nanostructure in gold and platinum catalysis. *J. Am. Chem. Soc.* 2017, 139, 11012–5.
- [170] J.H. Stenlid, A.J. Johansson, T. Brinck. σ -Holes and σ -lumps direct the Lewis basic and acidic interactions of noble metal nanoparticles: introducing regium bonds. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2018, 20, 2676–92.
- [171] G. Cavallo, P. Metrangolo, R. Milani, T. Pilati, A. Priimagi, G. Resnati, G. Terraneo. The halogen bond. *Chem. Rev.* 2016, 116, 2478–601.
- [172] A.C. Legon. Tetrel, pnictogen and chalcogen bonds identified in the gas phase before they had names: a systematic look at non-covalent interactions. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2017, 19, 14884–96.
- [173] A. Bauzá, A. Frontera. Supramolecular assemblies based on σ -hole interactions in *Supramolecular assemblies based on electrostatic interactions*. M.A. Aboudzadeh, A. Frontera (reds.). Springer, Cham, Switzerland, 2022, hfst. 7.
- [174] A. Frontera, A. Bauzá. Regium bonds: A bridge between coordinations and supramolecular chemistry in *Supramolecular assemblies based on electrostatic interactions*. M.A. Aboudzadeh, A. Frontera (reds.). Springer, Cham, Switzerland, 2022, hfst. 8.
- [175] W. Zierkiewicz, M. Michalczyka, S. Scheiner. Regium bonds between M_n clusters (M = Cu, Ag, Au and n = 2–6) and nucleophiles NH₃ and HCN. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2018, 20, 22498–509.
- [176] I. Alkorta, J. Elguero, A. Frontera. Not only hydrogen bonds: Other noncovalent interactions. *Crystals* 2020, 10, 180: pp. 1–29.
- [177] Q. Zhao. The X $\cdots$ Au interactions in the CF₃X (X = Cl, Br) $\cdots$ Au_n (n = 2, 3, and 4) complexes. *J. Mol. Model.* 2014, 20, 2133: pp. 1–5.

- [178] G. Sánchez-Sanz, C. Trujillo, I. Alkorta, J. Elguero. Understanding regium bonds and their competition with hydrogen bonds in $\text{Au}_2\text{:HX}$ complexes. *ChemPhysChem* 2019, 20, 1572–80.
- [179] G. Sánchez-Sanz, C. Trujillo, I. Alkorta, J. Elguero. Rivalry between regium and hydrogen bonds established within diatomic coinage molecules and Lewis acids/bases. *ChemPhysChem* 2020, 21, 2557–63.
- [180] A. Bauzá, A. Frontera. Regium- π vs cation- π interactions in M_2 and MCl ($\text{M} = \text{Cu}, \text{Ag}$ and Au) complexes with small aromatic systems: An *ab initio* study. *Inorganics* 2018, 6, 64: pp. 1–11.
- [181] T. Steiner. The hydrogen bond in the solid state. *Angew. Chem. Int. Ed.* 2002, 41, 48–76.
- [182] A.C. Legon, N.R. Walker. What's in a name? "Coinage-metal" non-covalent bonds and their definition. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2018, 20, 19332–8.
- [183] B. Zheng, Y. Liu, Z. Wang, F. Zhou, Y. Liu, X.L. Ding, T. Lu. Regium bonds formed by MX ($\text{M} = \text{Cu}, \text{Ag}, \text{Au}$; $\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}$) with phosphine-oxide/phosphinous acid: comparisons between oxygen-shared and phosphine-shared complexes. *Mol. Phys.*, 2019, 117, 2443–55.
- [184] H. Schmidbaur, H.G. Raubenheimer, L. Dobrzańska. The gold–hydrogen bond, Au-H , and the hydrogen bond to gold, $\text{Au}\cdots\text{H-X}$. *Chem. Soc. Rev.*, 2014, 43, 345–80.
- [185] I. Cukrowski, J.H. de Lange, F. Groenewald, H.G. Raubenheimer. Gold(I) hydrides as proton acceptors in dihydrogen bond formation. *ChemPhysChem*, 2017, 18, 2288–94.
- [186] F. Groenewald, H.G. Raubenheimer, J. Dillen, C. Esterhuysen. Gold setting the "gold standard" among transition metals as a hydrogen bond acceptor – a theoretical investigation. *Dalton Trans.*, 2017, 46, 4960–7.
- [187] M. Rigoulet, S. Massou, E.D. Sosa Carrizo, S. Mallet-Ladeira, A. Amgoune, K. Miqueu, D. Bourissou. Evidence for genuine hydrogen bonding in gold(I) complexes. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, 2019, 116, 46–51.
- [188] H. Schmidbaur. Proof of concept for hydrogen bonding to gold, $\text{Au}\cdots\text{H-X}$. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2019, 58, 5806–9.
- [189] H.G. Raubenheimer, L. Dobrzańska. Interaction between Cu and Ag free ions and central metals in complexes with XH_n units ($\text{X} = \text{B}, \text{Si}, \text{N}, \text{O}, \text{C}, \text{Al}, \text{Zn}, \text{Mg}$; $n = 1, 2$). *Coord. Chem. Rev.*, 2020, 402, 213052: pp.1–37.
- [190] E. Andris, M. Straka, J. Vrána, A. Růžicka, J. Roithová, L. Rulíšek. Can copper(I) and silver(I) be hydrogen bond acceptors? *Chem. Eur. J.* 2023, 29, e202203769: pp. 1–9.
- [191] J. Granatier, M. Urban, A.J. Sadlej. 'Relativistic bond' in complexes of Cu, Ag, and Au elements with phosphine. *Chem. Phys. Lett.*, 2010, 484, 154–9.
- [192] J. Cui, X. Zhang, L. Meng, Q. Li, Y. Zeng. Coinage metal dimers as the noncovalent interaction acceptors: study of the σ -lump interactions. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2019, 21, 21152–61.