

Methanaktivierung und katalytische Ethylenbildung an freiem Au_2^{+} **

Sandra M. Lang, Thorsten M. Bernhardt,* Robert N. Barnett und Uzi Landman*

Praktisches Interesse an der katalytischen Aktivierung und Umsetzung von Methan in höherwertige Produkte wie Methanol, Formaldehyd oder leichte Olefine – insbesondere in Ethylen – war der Grund für intensive Forschungsarbeiten mit dem Ziel, Heterogenkatalysatoren für derartige Prozesse zu identifizieren und weiterzuentwickeln.^[1] Eine selektive Synthese der gewünschten Produkte wird allerdings durch die Notwendigkeit hoher Reaktionstemperaturen und/oder sehr aktiver Reaktanten zur Aktivierung der stabilen C-H-Bindung des Methans (Bindungsenergie von 440 kJ mol^{-1} ^[2]) erschwert. Wie erst kürzlich in einem Übersichtsartikel betont wurde,^[3] ist die selektive katalytische Funktionalisierung von $\text{C}(\text{sp}^3)\text{-H}$ -Bindungen ein lange bekanntes, aber noch immer ungelöstes, zentrales Problem der metallorganischen Chemie. Wegen der Komplexität der beteiligten Prozesse muss wohl zuerst der Methan-Aktivierungsmechanismus auf molekularer Ebene aufgeklärt werden, bevor eine Ausarbeitung geeigneter, selektiver katalytischer Reaktionswege möglich sein wird. Um diesem Ziel näher zu kommen, untersuchten wir freie Metallcluster experimentell und theoretisch als katalytische Modellsysteme. Unsere Erwartung war, dass diese ausgewählten Systeme ein grundlegendes Verständnis der katalytischen Prozesse ermöglichen sollten, und das unter Vermeidung einiger der Schwierigkeiten, die mit anderen Modellsystemen (besonders mit Trägerkatalysatoren) einhergehen.^[4]

Im vergangenen Jahrzehnt war eine wachsende Zahl an experimentellen und theoretischen Arbeiten zur chemischen Reaktivität und katalytischen Aktivität nanoskaliger Goldpartikel zu verzeichnen, die die Lehrmeinung in Bezug auf die chemischen Eigenschaften von Gold, das noch bis vor kurzem als das edelste aller Metalle galt, grundlegend veränderten.^[5,6] So wurde gezeigt, dass grösenselektierte Goldnanocluster aus etwa zehn Atomen (ungefähr 1 nm im Durchmesser) eine erhöhte chemische Aktivität aufweisen (z.B. bei der katalytischen Oxidation von CO bei niedrigen Temperaturen), wenn sie auf Metalloxiden aufgebracht werden^[7] oder gel-

den als Gasphasencluster vorliegen.^[8] Allerdings beobachtete man bei Gasphasenuntersuchungen der Methanaktivierung an kationischen Übergangsmetallatomen,^[9] dass Au^+ zu den wenigen 5d-Metallen gehört, die unter thermischen Bedingungen unreaktiv sind.^[10]

Es gibt bisher nur wenige Untersuchungen der Methanaktivierung an freien Metallclustern. Während kleine Platincluster Pt_x^+ in der Lage sind, leicht sogar mehrere CH_4 -Moleküle zu aktivieren und zu dehydrieren,^[11] ist Au_x^+ unter Einzelstoß-Bedingungen in der Gasphase völlig unreaktiv gegen CH_4 .^[12] Unter Mehrfachstoß-Bedingungen konnten jedoch Reaktionsprodukte mit mehreren Methanmoleküle stabilisiert und nachgewiesen werden. Dabei gab es allerdings keinen direkten experimentellen Hinweis auf eine Dehydrierung von CH_4 .^[13]

Hier berichten wir über temperaturabhängige massenspektrometrische Messungen in einer Radiofrequenz(RF)-Ionenfalle sowie über Ab-initio-Rechnungen, die bei tiefen Temperaturen ablaufende Aktivierungs- und Dehydrierungsprozesse von Methan aufdecken, die zur selektiven Ethylenbildung auf freiem Au_2^+ in einem vollständigen thermischen Katalyzyklus führen. Des Weiteren geben wir einen Einblick auf molekularer Ebene in einen neuartigen, einstufigen Mechanismus der katalytischen C-C-Bindungsbildung in diesem Modellsystem.

Abbildung 1 a–d zeigt temperaturabhängige Produktmassenspektren des Golddimers Au_2^+ in der Gegenwart von Methan; Experimente mit deuteriertem Methan führen zu

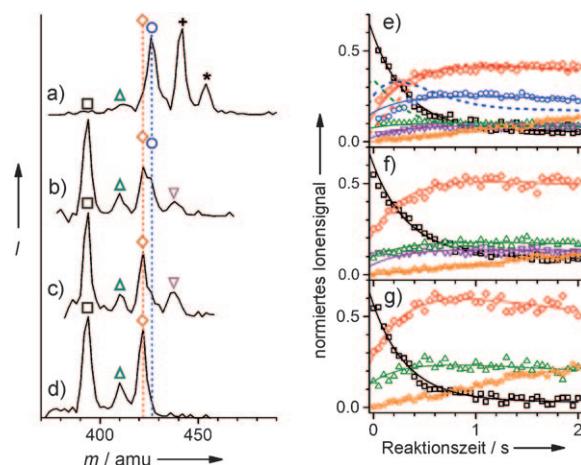


Abbildung 1. Temperaturabhängige Produktverteilungen und Kinetiken der Reaktion von Au_2^+ mit CH_4 . Die Massenspektren wurden nach einer Reaktionszeit von 0.1 s bei a) 200, b) 250, c) 270 und d) 300 K detektiert. Die zugehörigen Reaktionskinetiken wurden bei e) 250 K (0.04 Pa CH_4 , 1.02 Pa He), f) 270 K (0.04 Pa CH_4 , 1.0 Pa He) und g) 300 K (0.08 Pa CH_4 , 0.96 Pa He) bestimmt. □: Au_2^+ , ▲: $\text{Au}_2(\text{CH}_4)^+$, ◇: $\text{Au}_2(\text{C}_2\text{H}_4)^+$, ○: $\text{Au}_2(\text{CH}_4)_2^+$, ▽: $\text{Au}_2(\text{C}_2\text{H}_4)(\text{CH}_4)^+$, *: $\text{Au}(\text{C}_2\text{H}_4)(\text{CH}_4)^+$, +: $\text{Au}_2(\text{CH}_4)_3^+$, *: $\text{Au}_2(\text{C}_4\text{H}_{12})^+$.

[*] Dr. S. M. Lang, Prof. Dr. T. M. Bernhardt

Institut für Oberflächenchemie und Katalyse, Universität Ulm
Albert-Einstein-Allee 47, 89069 Ulm (Deutschland)

Fax: (+49) 731-50-25452

E-Mail: thorsten.bernhardt@uni-ulm.de

Dr. R. N. Barnett, Prof. Dr. U. Landman

School of Physics, Georgia Institute of Technology
Atlanta, Georgia 30332-0430 (USA)

Fax: (+1) 404-894-7747

E-Mail: uzi.landman@physics.gatech.edu

[**] SML und TMB danken für die finanzielle Unterstützung durch die DFG und den FCI. SML wurde durch ein Kekulé-Stipendium des FCI gefördert. RNB und UL bedanken sich für die Unterstützung durch das Air Force Office for Scientific Research (AFOSR) und das Department of Energy (DOE).

den erwarteten Massenverschiebungen in den Spektren, bestätigen somit die Peak-Zuordnung und schließen den Einfluss von Hintergrundgasen aus. Bei 200 K (Abbildung 1a) läuft die Reaktion zu $\text{Au}_2(\text{CH}_4)_2^+$ und $\text{Au}_2(\text{CH}_4)_3^+$ – mit zwei bzw. drei adsorbierten Methanmolekülen – schnell ab. Zusätzlich findet man ein schwaches Signal eines Produktes der Masse 454 amu, das einem Komplex der Form $\text{Au}_2(\text{C}_4\text{H}_{12})^+$ entspricht. Dessen Stöchiometrie lässt auf die Aktivierung der adsorbierten Methanmoleküle sowie die Bildung größerer Kohlenwasserstoffe unter Freisetzung von H_2 schließen; die Fähigkeit von Au_2^+ zur Aktivierung von Methan ist bei höheren Temperaturen noch stärker ausgeprägt (siehe unten).

Das Heizen der Ionenfalle auf 250 K verlangsamt nicht nur die Reaktion, sondern verändert auch vollständig das Massenspektrum (Abbildung 1b). Die 200-K-Produkte $\text{Au}_2(\text{CH}_4)_3^+$ und $\text{Au}_2(\text{C}_4\text{H}_{12})^+$ werden nicht mehr detektiert, und stattdessen werden $\text{Au}_2(\text{CH}_4)^+$ und $\text{Au}_2(\text{CH}_4)_2^+$ gebildet. Allerdings findet sich das Massensignal von $\text{Au}_2(\text{CH}_4)_2^+$ (426 amu, ○) nur als Schulter eines intensiveren Signals bei 422 amu, das $\text{Au}_2(\text{C}_2\text{H}_4)^+$ (◇) entspricht. Dies lässt darauf schließen, dass durch die Reaktion mit einem zweiten CH_4 -Molekül die Dehydrierung unter Abspaltung von zwei H_2 -Molekülen ermöglicht wird. Dies könnte zur Bildung von Ethylen auf dem Golddimer führen (siehe Simulationen weiter unten). Zusätzlich wird ein neues Produkt, $\text{Au}_2(\text{C}_2\text{H}_4)(\text{CH}_4)^+$ (▽), beobachtet. Ebenso erscheint bei 250 K ein Fragmentsignal, das $\text{Au}(\text{C}_2\text{H}_4)(\text{CH}_4)^+$ entspricht (*; Massensignal ist in Abbildung 1b nicht gezeigt).

Eine weitere Erhöhung der Temperatur auf 270 K führt zum Massenspektrum in Abbildung 1c. Hierbei ist bemerkenswert, dass $\text{Au}_2(\text{C}_2\text{H}_4)^+$ (◇) weiterhin detektiert wird, wogegen das Signal von $\text{Au}_2(\text{CH}_4)_2^+$ (○) beinahe komplett verschwunden ist. Bei Raumtemperatur (Abbildung 1d) bleiben schließlich nur die Produkte $\text{Au}_2(\text{CH}_4)^+$, $\text{Au}_2(\text{C}_2\text{H}_4)^+$ und das Fragment $\text{Au}(\text{C}_2\text{H}_4)(\text{CH}_4)^+$ (nicht gezeigt) übrig.

Um aus diesen Messungen einen Reaktionsmechanismus ableiten zu können, bezogen wir auch die temperaturabhängigen kinetischen Daten mit ein, die in Abbildung 1e–g gezeigt sind. Ein Reaktionsmechanismus, der diesen Kinetiken am besten entspricht und der unter Berücksichtigung unserer Ab-initio-Modellierungen aufgestellt wurde, ist in Schema 1 gezeigt. Durch Anpassung der integrierten Reaktionsgeschwindigkeitsgleichungen dieses Mechanismus an die experimentellen Daten wurden die durchgezogenen Linien in Abbildung 1e–g erhalten.^[14] Der erste Reaktionsschritt – die

Adsorption eines Methanmoleküls auf Au_2^+ – ist nicht Teil des Zyklus; vielmehr wird $\text{Au}_2(\text{CH}_4)^+$ durch die Abspaltung von C_2H_4 aus $\text{Au}_2(\text{C}_2\text{H}_4)(\text{CH}_4)^+$ zurückgebildet. Diese Reaktion konkurriert mit der Fragmentierung des Golddimers.^[15] Zur Formulierung der einzelnen Reaktionsschritte des Zyklus werden keine Gleichgewichtsreaktionen benötigt – im Gegenteil: Jede derartige Veränderung des Reaktionsmechanismus führt zu einer schlechteren Anpassung an die gemessenen Kinetikdaten.

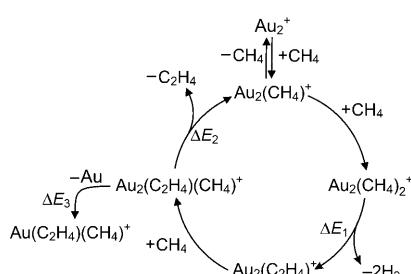
Das Ergebnis der Anpassung für den Fall einer Einbeziehung von Au_2^+ in den Reaktionszyklus ist in Form gestrichelter Linien in Abbildung 1e für $\text{Au}_2(\text{CH}_4)^+$, $\text{Au}_2(\text{C}_2\text{H}_4)^+$ und $\text{Au}_2(\text{C}_2\text{H}_4)(\text{CH}_4)^+$ gezeigt. Es ist offensichtlich, dass unter dieser Annahme nicht einmal eine qualitative Übereinstimmung erreicht werden kann. Außerdem wäre zu erwarten, dass die Au_2^+ -Konzentration für lange Reaktionszeiten nicht gegen null geht, wenn Au_2^+ Teil des Reaktionszyklus ist – dies wird im Experiment jedoch nicht beobachtet.

Auf Grundlage der temperaturabhängigen Experimente können wir den einzelnen Prozessen des Reaktionsmechanismus Energiebarrieren zuordnen. Die erste Barriere (ΔE_1 in Schema 1) ist mit der Dehydrierung/ H_2 -Abspaltung verknüpft und kann nur bei $T \geq 250$ K überwunden werden. Eine zweite Barriere (ΔE_2) muss mit der Abspaltung von C_2H_4 aus $\text{Au}_2(\text{C}_2\text{H}_4)(\text{CH}_4)^+$ verbunden sein, da dieses Zwischenprodukt nur bei 250 und 270 K, nicht aber bei 300 K beobachtet wird. Dies impliziert, dass bei dieser erhöhten Temperatur die Barriere leicht überwunden werden kann und die Geschwindigkeit des entsprechenden Reaktionsschritts höher als die Zeitauflösung unseres Experiments ist. Schließlich ist eine dritte Barriere (ΔE_3) mit der Fragmentierung des Golddimers verbunden.

Wie erwähnt, wurde die Formulierung des oben beschriebenen Reaktionsmechanismus (Schema 1) von Ab-initio-Dichtefunktionalrechnungen geleitet (siehe *Theoretische Methoden*). Diese geben darüber hinaus tiefe Einblicke in die Natur der Bindungen der Reaktanten und Zwischenprodukte an den Goldcluster und deckten Details (Reaktionspfad und Aktivierungsbarrieren) des Reaktionsmechanismus auf. Das Reaktionsprofil (RP) der katalytischen Ethylenbildung sowie die berechneten Strukturen der Zwischenprodukte, Übergangszustände und Produkte sind in Abbildung 2 gezeigt.

Ein Methanmolekül adsorbiert auf Au_2^+ (Adsorptionsenergie $E_{\text{ad}} = 0.88$ eV) durch Überlagerung der $\text{C}(\text{sp}^3)\text{H}_4$ -Orbitale mit dem Goldcluster-d-Orbital; in der energetisch niedrigsten Konfiguration ist das Methanmolekül direkt an eines der Goldatome gebunden, wobei zwei der H-Atome sich näher am Goldatom befinden (A in Abbildung 2). Die Adsorption eines weiteren CH_4 -Moleküls führt zu einem zusätzlichen Gewinn von 0.57 eV (B in Abbildung 2, wo jeweils ein H-Atom die adsorbierten Moleküle mit dem am nächsten befindlichen Goldatom verbrückt).

Die Folge der Reaktionsschritte, die mit $\text{Au}_2(\text{CH}_4)_2^+$ (B) beginnen und zu einem auf dem Goldcluster adsorbierten Ethylenmolekül führen ($\text{Au}_2(\text{C}_2\text{H}_4)^+$, S), ist in Abbildung 2 mit B–S bezeichnet. Die entsprechenden Strukturen der Energieminima und Übergangszustände (TS) sind in der oberen bzw. unteren Zeile von Abbildung 2 dargestellt. Der



Schema 1. Postulierter Reaktionsmechanismus, der den kinetischen Daten am besten entspricht.

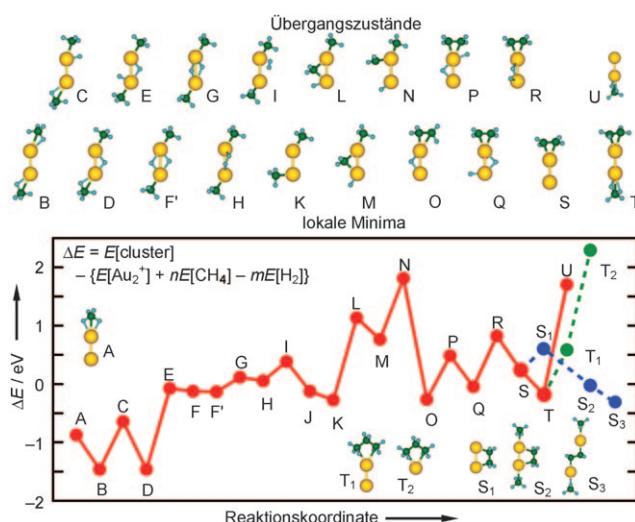


Abbildung 2. Berechnete Reaktionspfade. Die Strukturen der Übergangszustände und lokalen Energeminima sind in den oberen beiden Zeilen gezeigt (gelb Au, grün C, blau H). Der Reaktionspfad, der zur Bildung und Desorption von Ethylen führt (und mit $\text{Au}_2(\text{CH}_4)^+$ endet, Struktur U), ist durch eine durchgezogene Linie gekennzeichnet. Alternative Pfade sind als gestrichelte Linien dargestellt: $\text{T} \rightarrow \text{T}_2$ (gestrichelte grüne Linie) beschreibt die Dissoziation des Goldclusters, $\text{S} \rightarrow \text{S}_3$ (gestrichelte blaue Linie) die Bildung von $\text{Au}_2(\text{C}_4\text{H}_{12})^+$. Alle in den Massenspektren (Abbildung 1) und im Reaktionszyklus (Schema 1) auftretenden Produkte befinden sich auch auf dem berechneten Reaktionspfad. In der geschweiften Klammer muss für U $\{ \dots - E[\text{C}_2\text{H}_4] \}$ und für $\text{T}_2 \{ \dots - E[\text{Au}] \}$ hinzugefügt werden.

TS, der die Abspaltung des ersten H_2 -Moleküls nach sich zieht, ist in I dargestellt und das nachfolgende lokale Energeminimum $\text{Au}_2(\text{CH}_3)_2^+$ in K. Der TS der zweiten H_2 -Eliminierung ist als R bezeichnet. Die größten Barrieren im Reaktionspfad treten bei der Bildung einer „insertierten Goldstruktur“, in der ein Goldatom zwischen einer CH_3 -Gruppe und einem H-Atom insertiert ist (d.h., das H-Atom ist nicht direkt an die CH_3 -Gruppe gebunden; siehe D, F' und L), sowie dem Übergang einer CH_2 -Gruppe von einem Goldatom zum anderen auf (siehe den Übergang K→L→M→N).

Die Rechnungen zeigten, dass wegen der hohen Aktivierungsenergie keine direkte Desorption des Ethylen von $\text{Au}_2(\text{C}_2\text{H}_4)^+$ möglich ist. Vielmehr verläuft dieser Prozess über ein Zwischenprodukt, in dem ein CH_4 -Molekül zunächst auf dem „unbesetzten“ Goldatom adsorbiert ($\text{Au}_2(\text{C}_2\text{H}_4)(\text{CH}_4)^+$, T) gefolgt von der Desorption des C_2H_4 -Moleküls, was zum Ausgangspunkt des Zyklus zurückführt (U; siehe auch Schema 1). Die stark exotherme Wasserstoffabspaltung (R→S) und Methanaddition (S→T) könnten den Prozess der Clusterdissoziation auslösen. (Dies umfasst die Umlagerungen, die als $\text{T} \rightarrow \text{T}_1 \rightarrow \text{T}_2$ in Abbildung 2 gezeigt sind. Die berechnete Energie der Clusterdissoziation, $\text{T}_1 \rightarrow \text{T}_2$, beträgt 1.71 eV gegenüber 2.46 eV für reines Au_2^+). Alternativ berücksichtigen wir in Abbildung 2 einen Reaktionspfad, der eine niedrige Barriere enthält ($\text{S} \rightarrow \text{S}_1 \rightarrow \text{S}_2 \rightarrow \text{S}_3$) und zur Bildung von $\text{Au}_2(\text{C}_4\text{H}_{12})^+$ mit einem adsorbierten längeren Kohlenwasserstoff führt. ($\text{Au}_2(\text{C}_4\text{H}_{12})^+$ tritt, wie bereits erwähnt, als Produkt mit geringer Signalintensität auf). Aller-

dings wird dieser Reaktionspfad den Katalyzyklus unterbrechen, da hier die Gold-Gold-Bindung gespalten wird.

Zusammenfassend offenbarte die Kombination von Simulationen mit Messungen der Reaktionskinetik in einer Ionenfalle neuartige Mechanismen der katalytischen Methanaktivierung und C-C-Kupplung durch ein isoliertes kationisches Golddimer. Dabei ist bemerkenswert, dass sowohl für die C-H-Aktivierung als auch für die anschließende Ethylenabspaltung das kooperative Zusammenwirken mehrerer auf dem Cluster adsorbiert Moleküle notwendig ist. Unser Forschungsansatz verdeutlicht, wie eine Kombination von hochentwickelten Experimenten mit Ab-initio-Methoden sowie die Verwendung eines geeigneten katalytischen Modellsystems tiefen Einblicke in komplexe kooperative Reaktionsprozesse liefern können. Unsere Methode ermöglichte die detaillierte Aufklärung der beteiligten Reaktionsmechanismen (Abbildung 2) sowie die Formulierung eines selektiven Katalyzyklus (siehe Schema 1), die sowohl von grundlegendem als auch von möglichem praktischem Interesse sind.

Experimentelles

Experimentelle Methoden: Die Experimente wurden in einer bereits zuvor beschriebenen^[16] temperaturvariablen RF-Ionenfalle durchgeführt, die in einem Tandem-Quadrupol-Massenspektrometer integriert ist. Die Goldclusterionen werden in einer Sputter-Quelle erzeugt^[17] und in einem ersten Quadrupol massenselektiert, bevor sie in die Octopole-Ionenfalle gelangen. Die Ionenfalle ist mit einem Heliumkryostaten verbunden, der eine Temperatureinstellung im Bereich von 20 bis 300 K ermöglicht. Die Falle ist stets mit etwa 1 Pa Gesamtdruck gefüllt, der sich aus Helium als Stoßgas und einem kleinen, definierten Anteil an CH_4 zusammensetzt. Unter den gewählten experimentellen Bedingungen erfolgt die Einstellung des thermischen Gleichgewichts der Cluster innerhalb weniger Millisekunden (ungefähr 10^3 Stoße), während die Cluster für wesentlich längere Zeit (typischerweise zwischen 0.1 s und einigen Sekunden) gespeichert werden.^[16] Nach einer festgelegten Reaktionszeit werden alle geladenen Reaktanten, Zwischenprodukte und Produkte aus der Ionenfalle extrahiert, und die Produktverteilung der Ionen wird mithilfe eines zweiten Quadrupol-Massenfilters analysiert. Werden stattdessen alle Ionenintensitäten in Abhängigkeit von der Reaktionszeit, d.h. der Speicherzeit, gemessen, kann die Reaktionskinetik bei einer bestimmten Reaktionstemperatur erhalten werden.

Theoretische Methoden: Für die theoretischen Untersuchungen der Molekül- und elektronischen Strukturen von Au_2^+ und seinen Methankomplexen wurden Ab-initio-Dichtefunktionalrechnungen durchgeführt. Dabei verwendeten wir die Born-Oppenheimer-Spin-Dichtefunktional-Moleküldynamik-Methode (BO-SDF-MD-Methode^[18]) mit normerhaltenden weichen Pseudopotentialen (einschließlich einem skalaren relativistischen Pseudopotential für Au)^[19] und der generalisierten Gradientennäherung (GGA)^[20] für elektronische Austausch- und Überlappungskorrelationen. Für diese Rechnungen verwenden wir eine Basis ebener Wellen mit einem kinetischen Energieabfall von 62 Ry. Die BO-SDF-MD-Methode eignet sich besonders für die Untersuchung geladener Systeme, da keine Superzelle verwendet wird (d.h., es werden keine periodischen Wiederholungen des ionischen Systems verwendet). Strukturoptimierungen erfolgten mit einer Methode, die dem Verfahren der konjugierten Gradienten verwandt ist.

Für die Berechnung der Reaktionsprofile (Reaktionswege) wurde eine geeignete Reaktionskoordinate gewählt; diese Reaktionskoordinate kann aus verschiedenen geometrischen Parametern bestehen, die für den untersuchten Mechanismus relevant sind. Zum

Beispiel kann eine Reaktionskoordinate an einem bestimmten Punkt des Reaktionsweges den Abstand zwischen zwei reagierenden Atomen beschreiben, während sie am nächsten Punkt den Drehwinkel einer Moleküllgruppe darstellt. Für jeden Wert der Reaktionskoordinate wurde die Gesamtenergie des Systems minimiert, indem alle anderen Freiheitsgrade (Atome der Reaktanten und des Goldclusters) uneingeschränkt relaxieren konnten. Die Reaktionsprofile wurden schließlich durch die Wiederholung solcher Rechnungen für verschiedene Werte der gewählten Reaktionskoordinate erhalten.

Eingegangen am 8. Oktober 2009,
veränderte Fassung am 2. November 2009
Online veröffentlicht am 5. Januar 2010

Stichwörter: Ab-initio-Rechnungen · Clusterverbindungen · Gasphasenreaktionen · Gold · Katalyse

-
- [1] G. A. Olah, A. Goepper, G. K. S. Prakash, *Beyond Oil and Gas: The Methanol Economy*, Wiley-VCH, Weinheim, **2006**.
 - [2] S. J. Blanksby, G. B. Ellison, *Acc. Chem. Res.* **2003**, *36*, 255.
 - [3] R. H. Crabtree, *J. Organomet. Chem.* **2004**, *689*, 4083.
 - [4] D. K. Böhme, H. Schwarz, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 2388; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 2336.
 - [5] *Nanocatalysis* (Hrsg.: U. Heiz, U. Landman), Springer, Berlin, **2007**.
 - [6] G. C. Bond, C. Louis, D. T. Thomson, *Catalysis by Gold*, Imperial College Press, London, **2006**; U. Landman, B. Yoon, C. Zhang, U. Heiz, M. Arenz, *Top. Catal.* **2007**, *44*, 145.
 - [7] A. Sanchez, S. Abbet, U. Heiz, W.-D. Schneider, H. Häkkinen, R. N. Barnett, U. Landman, *J. Phys. Chem. A* **1999**, *103*, 9573.
 - [8] H. Häkkinen, U. Landman, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 9704; T. M. Bernhardt, U. Heiz, U. Landman in *Nanocatalysis* (Hrsg.: U. Heiz, U. Landman), Springer, Berlin, **2007**, zit. Lit.
 - [9] D. Schröder, H. Schwarz, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2008**, *105*, 18114; D. Schröder, J. Hrušák, R. H. Hertwig, W. Koch, P. Schwerdtfeger, H. Schwarz, *Organometallics* **1995**, *14*, 312.
 - [10] K. K. Irikura, J. L. Beauchamp, *J. Phys. Chem.* **1991**, *95*, 8344; F.-X. Li, P. B. Armentrout, *J. Chem. Phys.* **2006**, *125*, 133114.
 - [11] K. Koszinowski, D. Schröder, H. Schwarz, *J. Chem. Phys. A* **2003**, *107*, 4999.
 - [12] K. Koszinowski, D. Schröder, H. Schwarz, *ChemPhysChem* **2003**, *4*, 1233.
 - [13] D. M. Cox, R. Brickman, K. Creegan, A. Kaldor, *Z. Phys. D* **1991**, *19*, 353; D. M. Cox, R. Brickman, K. Creegan, A. Kaldor, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* **1991**, *206*, 43.
 - [14] Für die Auswertung der integrierten Geschwindigkeitsgleichungen eines vorgeschlagenen Reaktionsmechanismus wurde die Methode der kleinsten Quadrate angewendet. Diese ist Teil der Kinetik-Auswertesoftware DETMECH; E. Schumacher, Universität Bern, **2003**.
 - [15] Die Fragmentierung des Golddimers kann auch von $\text{Au}_2(\text{C}_2\text{H}_4)^+$ zu $\text{Au}(\text{C}_2\text{H}_4)^+$ erfolgen. Dieses Fragment könnte dann sehr schnell (schneller, als bei der Zeitauflösung unseres Experiments erfassbar) mit einem Methanmolekül zu $\text{Au}(\text{C}_2\text{H}_4)(\text{CH}_4)^+$ weiterreagieren. Diese Alternative wäre anhand der Reaktionskinetik nicht unterscheidbar.
 - [16] T. M. Bernhardt, *Int. J. Mass Spectrom.* **2005**, *243*, 1.
 - [17] R. Keller, F. Nöhmeier, P. Spädtke, M. H. Schönenberg, *Vacuum* **1984**, *34*, 31.
 - [18] R. N. Barnett, U. Landman, *Phys. Rev. B* **1993**, *48*, 2081.
 - [19] N. Troullier, J. L. Martins, *Phys. Rev. B* **1991**, *43*, 1993.
 - [20] J. P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* **1996**, *77*, 3865.