

Quantisierte Aufladung von „ligandenfreien“ Clustern in einer ionischen Flüssigkeit**

Stijn F. L. Mertens,* Christian Vollmer, Alexander Held, Myriam H. Aguirre, Michael Walter,* Christoph Janiak* und Thomas Wandlowski*

Die diskrete Aufladung von nanometergroßen Metallpartikeln war im letzten Jahrzehnt Gegenstand intensiver Forschungen, da ihr eine Schlüsselrolle in künftigen Bauteilen der Nanoelektronik zukommen soll^[1a] und immer mehr effiziente Syntheserouten zu solchen Nanopartikeln zur Verfügung stehen.^[1b,c] Am weitesten verbreitet sind monoschichtenstabilisierte Cluster. Sie sind chemisch stabil und robust genug, um aus ihnen Dispersionen mit enger Größenverteilung herstellen zu können, was wiederum für die gute Adressierung einzelner Ladungszustände erforderlich ist.^[2] Bisher gibt es nur wenige Berichte über die quantisierte Aufladung von Metallclustern in ionischen Flüssigkeiten,^[3] und in diesen geht es ausschließlich um monoschichtenstabilisierte Systeme. Für klassischen Kolloide wurden nach unseren Kenntnissen nur elektrochemische Studien mit erheblich größeren Partikeln durchgeführt.^[2b] Da die Kapazität dieser Teilchen groß ist, ist die elektrostatische Energie $e^2/2C$ (mit der Elementarladung e und der Kapazität C) für die

Aufladung mit einem Elektron bei Raumtemperatur deutlich unter $k_B T = 25.7$ meV (Boltzmann-Konstante k_B und thermodynamische Temperatur T). Als Folge davon zeigt das entsprechende elektrochemische Stromsignal keine diskreten Ladungszustände, sondern ein Volumenkontinuumssignal.

In dieser Arbeit wird zum ersten Mal nachgewiesen, dass auch „ligandenfreie“ Metallcluster quantisiert aufgeladen werden können. Zugleich ist dies der erste Bericht zur quantisierten Aufladung von Metallclustern, die in einer ionischen Flüssigkeit dispergiert sind. Vorgängerarbeiten^[3] haben sich ausschließlich mit Partikelfilmen befasst.

Wir haben Au-Cluster mit einem Durchmesser von ca. 1.1 nm direkt in der ionischen Flüssigkeit 1-Butyl-3-methylimidazolium-tetrafluorborat ([C₄mim][BF₄]) durch thermische Zersetzung von K[AuCl₄] synthetisiert.^[4a] Dabei hat die ionische Flüssigkeit mehrere Aufgaben: 1) Ihr Anion dient als Templat bei der Nanopartikelbildung und kontrolliert durch seine Größe die Größe des entstehenden Clusters,^[4b] und 2) ihre supramolekulare Struktur gibt den Clustern genügend Stabilität, sodass keine zusätzlichen Liganden notwendig sind.^[4c-h]

Abbildung 1 zeigt das Differentialpulsvoltammogramm für die frisch hergestellten ligandenfreien Au-Cluster in [C₄mim][BF₄]. Das Stromsignal kann als Summe von sechs Gauß-Verteilungen beschrieben werden. In Anlehnung an das Konzept der quantisierten Aufladung^[2] werden die Maxima elektrochemischen Einzelelektronenübergängen zwischen Clustern mit unterschiedlichen Kernladungszuständen z zugeordnet, wobei z das Vorzeichen und die Zahl

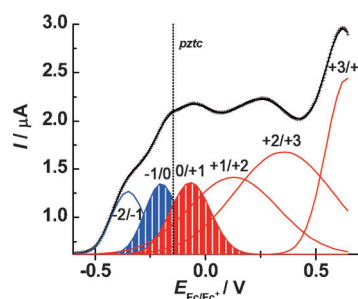


Abbildung 1. Differentialpulsvoltammogramm von ligandenfreien Au-Clustern in [C₄mim][BF₄]. Schwarze „+“: Messwerte; blaue und rote Kurven: Gauß-Verteilungen für elektrochemische Übergänge zwischen den angegebenen Clusterladungszuständen $z \leq 0$ bzw. $z \geq 0$; durchgezogene schwarze Kurve: Summe der Gauß-Verteilungen. Clusterkonzentration 1.5 mM, Pulsbreite 60 ms, Pulshöhe 50 mV, Periode 200 ms, Vorschubgeschwindigkeit 20 mV s⁻¹, Vorschubrichtung von negativ zu positiv. Die gepunktete senkrechte Linie zeigt das Potential für die Gesamtladung null einer polykristallinen Au-Elektrode in [C₄mim][BF₄].

[*] Dr. S. F. L. Mertens,^[a] Prof. T. Wandlowski
Departement für Chemie und Biochemie, Universität Bern
Freiestrasse 3, 3012 Bern (Schweiz)
E-Mail: stmertens@gmail.com
thomas.wandlowski@dcb.unibe.ch

C. Vollmer, Prof. C. Janiak
Institut für Anorganische Chemie und Strukturchemie
Universität Düsseldorf
Universitätsstraße 1, 40225 Düsseldorf (Deutschland)
E-Mail: janiak@uni-duesseldorf.de

A. Held, Dr. M. Walter
Freiburger Materialforschungszentrum, Universität Freiburg
Stefan-Meier-Straße 21, 79104 Freiburg (Deutschland)
E-Mail: michael.walter@fz.freiburg.de

Dr. M. H. Aguirre
Empa – Swiss Federal Laboratories for Materials Science and
Technology (Schweiz)

[†] Aktuelle Adresse: Department of Chemistry, KU Leuven
Celestijnenlaan 200F, 3001 Heverlee (Belgien)

[**] S.F.L.M. dankt für ein Marie-Curie-Intra-European-Stipendium und Förderung durch das Marie-Curie-European-Reintegration-Programm. Die Arbeit in Bern wurde zudem durch COST D35 (Nr. C08.00116), NRP 62 (Nr. 406240_126108) und SNF (Nr. 200021-1-124643) gefördert. Die Arbeit von C.J. wird durch die DFG (Nr. 466/17-1) unterstützt. A.H. und M.W. danken für die Bereitstellung von Rechenleistung am Forschungszentrum Jülich, am Karlsruher Institut für Technologie und am lokalen BW-Netz in Freiburg. „Ligandenfrei“ bezeichnet hier die Abwesenheit von klassischen stabilisierenden Donorliganden mit koordinierenden N-, O-, S- oder anderen Heteroatomen.

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.201104381> zu finden.

der auf dem Clusterkern gespeicherten Elementarladungen repräsentiert. Die Zuordnung von z wurde mithilfe des effektiven Nullladungspotentials einer polykristallinen Gold-elektrode in der reinen ionischen Flüssigkeit vorgenommen ($pzt c = -0.15$ V gegen Fc/Fc^+ , Abbildung 1 ($\text{Fc} = [(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Fe}]$), gepunktete senkrechte Linie und Hintergrundinformationen).

Gemäß dieser Zuordnung sind Werte für z von -2 bis $+4$ experimentell zugänglich. Je weiter entfernt der Ladungszustand z von null ist, desto breiter ist das Signal. Da die Signale die Potentialbereiche abgrenzen, in denen ein bestimmter Ladungszustand z vorherrscht, kann die Clusterkapazität C_{CLU} als Funktion von z aus dem Signalabstand ΔE_z gemäß $C_{\text{CLU}} = e/\Delta E_z$ berechnet werden. Diese Werte sind in Abbildung 2 aufgetragen. Aus ihnen folgt, dass die Kapazität pro Cluster ein Maximum bei der Ladung 0 hat und mit steigendem Betrag von z abnimmt.

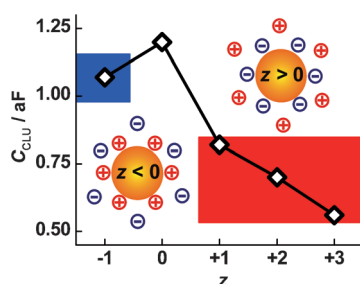


Abbildung 2. Auftragung der experimentellen Kapazität pro Cluster als Funktion des Ladungszustands und zugehörige Umkehr der Polarität der Ionenschale des Clusters. Daten- und Farbzuzuordnung (blau: $z < 0$; rot: $z > 0$) wie in Abbildung 1.

Wird die ionische Flüssigkeit als dielektrisches Medium betrachtet, in dem die Au-Cluster dispergiert sind, dann kann die Kapazität in einer ersten Näherung durch die Beziehung (1) beschrieben werden,^[5] wobei ϵ_0 die Dielektrizitäts-

$$C_{\text{CLU}} = 4\pi\epsilon_0 \epsilon r \quad (1)$$

konstante im Vakuum, ϵ die statische Dielektrizitätskonstante der ionischen Flüssigkeit und r der Radius des Goldkerns ist. In diesem Modell wird die ionische Flüssigkeit als polarisierbares Medium betrachtet, das die Kapazität einer Metallkugel im Vakuum ($4\pi\epsilon_0 r$) mit ϵ skaliert. Mit $r = (0.55 \pm 0.1)$ nm (TEM, siehe Hintergrundinformationen) und $\epsilon = (11.7 \pm 0.6)$ ^[6] ergibt sich die Einzelclusterkapazität zu $C_{\text{CLU}} = 0.7$ aF. Dieser Wert entspricht auch der experimentell beobachteten Größenordnung.

Da die ligandenfreien Au-Cluster direkt durch die ionische Flüssigkeit stabilisiert werden, könnte eine Umkehr der Polarität der ionischen Hülle um den Cluster mit einem Wechsel des Vorzeichens von z auftreten (Abbildung 2). Ähnliches wurde bereits für makroskopische Elektroden in der Nähe des Nullladungspotentials vorgeschlagen.^[7] Um diese Annahme zu überprüfen, haben wir ein Ab-initio-Modell für die Wechselwirkung der Au-Cluster mit der ionischen Flüssigkeit entwickelt. Traditionell beruht die theore-

tische Beschreibung von geladenen Nanopartikeln in Elektrolyten auf der klassischen Lösung der Poisson-Boltzmann-Gleichung, die zu einem Minimum der Kapazität für den ungeladenen Cluster führt.^[8a] Durch Erweiterungen dieser Theorie für geladene Oberflächen ergeben sich unterschiedliche Trends in der Kapazität. Abhängig von den gewählten Parametern werden sowohl zwei Maxima als auch Glockenformen diskutiert.^[8b-d] Unseres Wissens existiert jedoch kein vergleichbarer Ansatz für sphärische Nanopartikel.

Wir verfolgen hier eine alternative Strategie, die frei von empirischen Parametern ist. Wir nutzen die Ergebnisse von Ab-initio-Simulationen eines kleinen Ausschnitts des Gesamtsystems, nämlich eines Nanoclusters, der von bis zu acht Ionen in Vakuum umgeben ist (d. h. $\epsilon = 1$ in Gleichung (1) für den Goldcluster in Abwesenheit der Ionen). Die Energien wurden in diesem Modell mittels elektronischer DFT-Rechnungen^[9a,b] unter Verwendung der „Projector-augmented-Wave“-Methode auf Realraumgittern mit dem GPAW-Paket^[9c,d] und einem gradientenkorrigierten Dichtefunktional ermittelt.^[9e]

Im ersten Schritt wurde die Kapazität eines Goldclusters aus 39 Atomen untersucht, der aus dem Kern des strukturell charakterisierten Clusters $\text{Au}_{102}(\text{pMBA})_{44}$ ^[10] extrahiert wurde. Diese Clustergröße entspricht einem Radius von 0.54 nm und zeigt keine elektronischen Schaleneffekte,^[11] was sich in unserem Experiment auch im Fehlen einer erkennbaren Bandlücke widerspiegelt.

Die ladungsabhängige Kapazität eines Partikels in der Gasphase kann über den endlichen Differenzdruck (2)^[11b,12] bestimmt werden, in dem $W[z]$ die Gesamt-

$$C[z] = e^2 / (W[z+1] - 2W[z] + W[z-1]) \quad (2)$$

energie des Clusters bei einem bestimmten Ladungszustand z ist. Die betrachteten Strukturen wurden für jeden Wert von z ohne Symmetriebeschränkungen relaxiert. Die resultierende Kapazität ist in Abbildung 3a gezeigt. Die Kapazität des neutralen Au_{39} -Clusters beträgt 65 zF und ändert sich bei Variation von z kaum. Dieser Wert stimmt mit der Kapazität von 66 zF eines verwandten Au_{38} -Modellclusters hervorragend überein.^[12] Skalierung mit $\epsilon = 11.7$ entsprechend Gleichung (1) führt zu einer Kapazität von 0.76 aF in guter Übereinstimmung mit dem experimentellen Wert. Das in Abbildung 2 zu sehende Maximum lässt sich damit jedoch noch nicht erklären.

Im nächsten Schritt berücksichtigten wir daher auch die Komponenten der ionischen Flüssigkeit, die in direktem Kontakt mit dem Metallcluster stehen. Dazu betrachteten wir zunächst vier Ionenpaare (Abbildung 3a). Die Wahl von Ionenpaaren gewährleistet die Gesamtneutralität der koordinierenden Komponenten der ionischen Flüssigkeit und entspricht einem üblichen ersten Schritt bei der Beschreibung von ionischen Flüssigkeiten.^[13] Wie in Abbildung 3a skizziert, haben wir mehrere relative Anordnungen der Ionenpaare zum Cluster berücksichtigt. Die entsprechenden relativen Energien sind in Abbildung 3b zusammengestellt (für Details siehe die Hintergrundinformationen). Da die Energiedifferenz in allen Fällen mindestens 0.1 eV beträgt, was weit über der thermischen Energie bei Raumtemperatur liegt, existiert

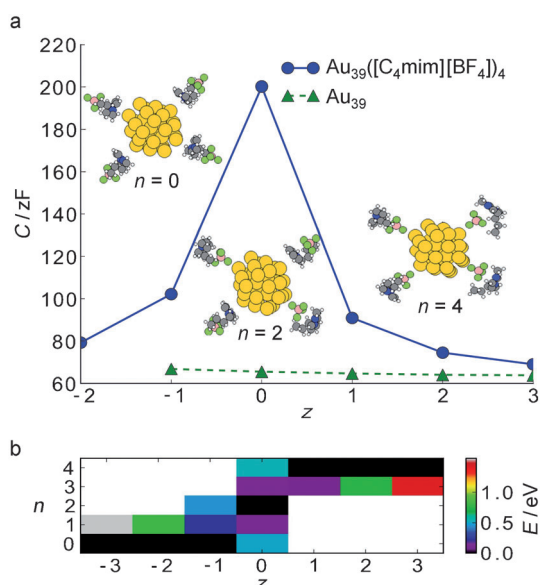


Abbildung 3. a) Ladungsabhängige Kapazität eines Au_{39} -Clusters im Vakuum und in Kontakt mit vier $[C_4mim][BF_4]$ -Ionenpaaren. Die Anordnungen der Ionenpaare relativ zum Au_{39} -Cluster sind gezeigt (siehe Text). Au: gelb, F: grün, B: rosa, C: schwarz, N: blau, H: weiß. $1zF = 10^{-21}$ F. b) Energieprofil für die berücksichtigten Konfigurationen relativ zum Energieminimum bei gegebenem Ladungszustand z und als Funktion der Zahl n der Anionen in Clusternähe.

eine klare Präferenz für eine einzige Konfiguration bei jeder Ladung z .

Für den neutralen Cluster wurde eine alternierende Orientierung der Ionenpaare als Konfiguration mit der niedrigsten Energie identifiziert. Sobald dem Cluster eine Ladung hinzugefügt wird, ergibt sich ein Strukturwechsel: Für $z > 0$ zeigen alle Anionen vorzugsweise in Richtung des Clusters und für $z < 0$ entsprechend alle Kationen. $C[z]$ kann nach wie vor mit Gleichung (2) berechnet werden, wobei jetzt das Energieminimum bei jeweiligen z relevant ist. Abbildung 3a zeigt den deutlichen Einfluss der strukturellen Reorganisation auf die Kapazität. In guter qualitativer Übereinstimmung mit den experimentellen Befunden in Abbildung 2 wird bei $z = 0$ ein ausgeprägtes Maximum beobachtet. Eine Skalierung der theoretischen Kapazität mit $\epsilon = 11.7$ wie beim nackten Au_{39} -Partikel würde jedoch das Signal im Vergleich zum experimentellen deutlich zu groß machen. Dies liegt möglicherweise an der Verwendung von nur vier Paaren zur Beschreibung der Flüssigkeitshülle um den Metallcluster. Man darf erwarten, dass die Umorientierung für eine größere Zahl an Ionenpaaren nicht instantan stattfindet. Tatsächlich konnten wir dies bei einem System mit sieben Ionenpaaren bestätigen (siehe die Hintergrundinformationen). Weiterhin ist ein Teil der Polarisierbarkeit bereits durch die partielle Beschreibung der umliegenden Flüssigkeit in unser Modell einbezogen, sodass das Skalieren mit dem vollen Wert für ϵ nicht mehr angebracht ist.

Zusammenfassend haben wir gezeigt, dass eine quantisierte Aufladung von nackten Metallclustern in einem Elektrolyten prinzipiell möglich ist, und zwar am Beispiel von in ionischen Flüssigkeiten dispergierten Clustern. Die Stabili-

sierung durch die Struktur der Komponenten der ionischen Flüssigkeit in der Umgebung des Clusters reicht aus, um eine Änderung des Ladungszustands von bis zu vier Elementarladungen zu ermöglichen. Die Varianz der Kapazität mit der Ladung des Nanopartikels kann auf Umorientierungen in der Struktur der umgebenden Flüssigkeitshülle zurückgeführt werden. DFT-Simulationen beschreiben den beobachteten Effekt in Übereinstimmung mit dem Experiment. Unsere Befunde eröffnen Perspektiven für die Nutzung von nackten Metallclustern in ionischen Flüssigkeiten mit möglichen Anwendungen in der molekularen Elektronik.

Experimentelles

Materialien: $K[AuCl_4]$ wurde von STREM bezogen, n -Butylimidazol (p.a.) von Aldrich und die ionische Flüssigkeit $[C_4mim][BF_4]$ von IoLiTec (H_2O -Gehalt < 100 ppm; Cl^- -Gehalt < 50 ppm). Alle Arbeiten wurden mit Schlenk-Techniken unter Argon durchgeführt. $[C_4mim][BF_4]$ wurde unter Hochvakuum (10^{-3} mbar) mehrere Tage getrocknet, um eine Hydrolyse zu HF zu vermeiden.^[14]

Clustersynthese: nach der Vorschrift von Redel et al.^[4a] Die thermischen Zersetzungen wurden in einem Glasgefäß durchgeführt, das mit einem Ölblasenzähler verbunden war. In einem typischen Experiment wurde $K[AuCl_4]$ (0.058 g, 0.154 mmol) bei Raumtemperatur in Gegenwart von n -Butylimidazol (1.5 Äquiv., 0.231 mmol) in $[C_4mim][BF_4]$ (3.0 g) gelöst/dispergiert. Die Lösung wurde langsam auf $230^\circ C$ erhitzt und dort 18 h gerührt, um die Goldnanopartikel-Dispersion zu ergeben (sie enthält 1 Gew.-% Au – entspricht 0.03 g Au in 3.0 g $[C_4mim][BF_4]$). Während des Zersetzungsprozesses bildete sich ein gelblich weißer Niederschlag. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wurde der Niederschlag durch Zentrifugieren (13200 Upm, 5 min) und Dekantieren der überstehenden Dispersion abgetrennt. Er wurde als n -Butylimidazoliumchlorid identifiziert: ber.: C 52.34, H 8.16, N 17.44 %, gef.: C 52.69, H 8.28, N 17.56 %; 1H -NMR (200 MHz, $(CD_3)_2CO$, $20^\circ C$): δ = 9.02 (br, 1H; Aryl-N-CH-N), 8.6 (vbr, 1H; Aryl-NH), 7.67 (t, J = 1.5, 1H; Aryl-N-CH), 7.49 (t, J = 1.5, 1H; Aryl-N-CH), 4.4 (t, J = 7.3, 2H; NCH_2), 1.97 (m, J = 7.4, 2H; CH_2), 1.41 (m, J = 7.4, 2H; CH_2), 0.98 ppm (t, J = 7.4, 3H; CH_3).

Elektronenmikroskopie: Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) wurde mit einem Zeiss-LEO-912-Instrument und einer Beschleunigungsspannung von 120 kV durchgeführt. Die hochauflösenden TEM-Experimente wurden mit einem Jeol-JEM-FS2200-Mikroskop durchgeführt, das mit einem „In-Column“-Filter ausgestattet ist und mit einer Beschleunigungsspannung von 200 kV arbeitet. Die Nanopartikeldispersion wurde direkt auf ein kohlenstoffbeschichtetes Kupfer- oder Molybdännetz aufgebracht.

Elektrochemie: Die elektrochemischen Messungen wurden in einer Einkammer-drei-Elektroden-Zelle mit einem Arbeitsvolumen von 1 mL durchgeführt, die eine Pt-Wendel als Gegenelektrode enthielt. Die Referenzelektrode (RE) war eine nichtwässrige $Ag|Ag^+$ -Elektrode, die durch ein poröses Glasdiaphragma in Kontakt mit der Zelle stand. Das Grenzflächenpotential zwischen der flüssigen Phase der RE und der ionischen Flüssigkeit wurde durch Kalibrierung der RE gegen Ferrocen (Fc) eliminiert.^[15] Alle Potentiale in dieser Veröffentlichung beziehen sich auf das formale Fc/Fc^+ -Potential. Die Arbeitselektrode war eine polykristalline polierte Pt-Halbkugel in einer hängenden Meniskuskonfiguration, Arbeitsfläche 3.5 mm^2 . Alle elektrochemischen Messungen wurden mit einem Autolab-PGSTAT30-System (Eco Chemie BV, Niederlande) realisiert.

Eingegangen am 24. Juni 2011

Stichwörter: Cluster · Dichtefunktionalrechnungen · Gold · Ionische Flüssigkeiten · Quantisierte Aufladung

- [1] a) M. Homberger, U. Simon, *Philos. Trans. R. Soc. London Ser. A* **2010**, 368, 1405–1453; b) A. C. Templeton, M. P. Wuefing, R. W. Murray, *Acc. Chem. Res.* **2000**, 33, 27–36; c) M. C. Daniel, D. Astruc, *Chem. Rev.* **2004**, 104, 293–346.
- [2] a) T. Laaksonen, V. Ruiz, P. Liljeroth, B. M. Quinn, *Chem. Soc. Rev.* **2008**, 37, 1836–1846; b) R. W. Murray, *Chem. Rev.* **2008**, 108, 2688–2720.
- [3] a) W. Wang, R. W. Murray, *Anal. Chem.* **2007**, 79, 1213–1220; b) S. F. L. Mertens, K. Blech, A. S. Sologubenko, J. Mayer, U. Simon, T. Wandlowski, *Electrochim. Acta* **2009**, 54, 5006–5010; c) S. F. L. Mertens, G. Mészáros, T. Wandlowski, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2010**, 12, 5417–5424; d) W. Li, B. Su, *J. Phys. Chem. C* **2010**, 114, 18103–18108.
- [4] a) E. Redel, M. Walter, R. Thomann, C. Vollmer, L. Hussein, H. Scherer, M. Krüger, C. Janiak, *Chem. Eur. J.* **2009**, 15, 10047–10059; b) E. Redel, R. Thomann, C. Janiak, *Inorg. Chem.* **2008**, 47, 14–16; c) M. Antonietti, D. Kuang, B. Smarsly, Y. Zhou, *Angew. Chem.* **2004**, 116, 5096–5100; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, 43, 4988–4992; d) E. Redel, R. Thomann, C. Janiak, *Chem. Commun.* **2008**, 1789–1791; e) C. Vollmer, E. Redel, K. Abu-Shandi, R. Thomann, H. Manyar, C. Hardacre, C. Janiak, *Chem. Eur. J.* **2010**, 16, 3849–3858; f) E. Redel, M. Walter, R. Thomann, L. Hussein, M. Krüger, C. Janiak, *Chem. Commun.* **2010**, 46, 1159–1161; g) J. Dupont, J. D. Scholten, *Chem. Soc. Rev.* **2010**, 39, 1780–1804; h) M.-A. Neouze, *J. Mater. Chem.* **2010**, 20, 9593–9607.
- [5] a) S. Chen, R. W. Murray, S. W. Feldberg, *J. Phys. Chem. B* **1998**, 102, 9898–9907; b) B. Su, H. H. Girault, *J. Phys. Chem. B* **2005**, 109, 11427–11431.
- [6] a) C. Wakai, A. Oleinikova, M. Ott, H. Weingärtner, *J. Phys. Chem. B* **2005**, 109, 17028–17030; b) F. V. Bright, G. A. Baker, *J. Phys. Chem. B* **2006**, 110, 5822–5823; c) C. Wakai, A. Oleinikova, H. Weingärtner, *J. Phys. Chem. B* **2006**, 110, 5824.
- [7] M. Gnahm, T. Pajkossy, D. M. Kolb, *Electrochim. Acta* **2010**, 55, 6212–6217.
- [8] a) B. M. Quinn, P. Liljeroth, V. Ruiz, T. Laaksonen, K. Kontturi, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 6644–6645; b) A. A. Kornyshev, *J. Phys. Chem. B* **2007**, 111, 5545–5557; c) M. V. Fedorov, A. A. Kornyshev, *Electrochim. Acta* **2008**, 53, 6835–6840; d) D. Jiang, D. Meng, J. Wu, *Chem. Phys. Lett.* **2011**, 504, 153–158.
- [9] a) P. Hohenberg, W. Kohn, *Phys. Rev.* **1964**, 136, B864–B871; b) W. Kohn, L. J. Sham, *Phys. Rev.* **1965**, 140, A1133–A1138; c) J. J. Mortensen, L. B. Hansen, K. W. Jacobsen, *Phys. Rev. B* **2005**, 71, 035109; d) J. Enkovaara et al. (siehe die Hintergrundinformationen), *J. Phys. Condens. Matter* **2010**, 22, 253202; e) J. P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* **1996**, 77, 3865–3868.
- [10] P. D. Jadzinsky, G. Calero, C. J. Ackerson, D. A. Bushnell, R. D. Kornberg, *Science* **2007**, 318, 430–433; pMBA: *para*-Mercaptobenzoesäure.
- [11] a) M. Walter, J. Akola, O. Lopez-Acevedo, P. D. Jadzinsky, G. Calero, C. J. Ackerson, R. L. Whetten, H. Grönbeck, H. Häkkinen, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2008**, 105, 9157–9162; b) A. Held, M. Walter, noch unveröffentlicht.
- [12] H. Häkkinen, R. N. Barnett, U. Landman, *Phys. Rev. Lett.* **1999**, 82, 3264–3267.
- [13] B. Kirchner, *Top. Curr. Chem.* **2009**, 290, 213–262.
- [14] a) G. A. Baker, S. N. Baker, *Aust. J. Chem.* **2005**, 58, 174–177; b) F. Endres, S. Z. El Abedin, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2006**, 8, 2101–2116; c) R. P. Swatloski, J. D. Holbrey, R. D. Rogers, *Green Chem.* **2003**, 5, 361–363; d) P. Wasserscheid, T. Welton, *Ionic Liquids in Synthesis*, Vol. 1, 2. Aufl., Wiley-VCH, Weinheim, **2007**, S. 32–61.
- [15] A. Lewandowski, L. Waligora, M. Galinski, *Electroanalysis* **2009**, 21, 2221–2227.