

Bildung von Superoxiden an isolierten kationischen Goldclustern**

Alex P. Woodham und André Fielicke*

Abstract: Nanopartikel aus Gold katalysieren vielfältige Oxidationsreaktionen mit molekularem Sauerstoff, allerdings sind die Reaktionsmechanismen und die für Aktivierung des Sauerstoffs verantwortlichen Spezies unklar. Wir untersuchten die Reaktion zwischen freien kationischen Goldclustern und molekularem Sauerstoff. Die gebildeten Komplexe wurden in der Gasphase mittels Infrarotspektroskopie charakterisiert. Eine starke Rotverschiebung der beobachteten $\nu(O-O)$ -Streckfrequenz verweist auf die Bildung von Superoxo(O_2^-)-Einheiten. Diese bilden sich spontan in Systemen, die durch den Elektronentransfer eine geschlossene Schale innerhalb des sphärischen Jellium-Modells ausbilden (Au_{10}^+ und Au_{22}^+). Für andere Cluster (Au_4^+ , Au_{12}^+ , Au_{21}^+) wird die Aktivierung erst nach der Bindung weiterer Sauerstoffmoleküle beobachtet.

Goldnanopartikel zeigen die überraschende Fähigkeit, eine Reihe von Oxidationsreaktionen mit molekularem Sauerstoff unter sehr milden Bedingungen zu katalysieren, häufig auch mit hoher Selektivität.^[1] Der Mechanismus dieser Reaktionen ist trotz umfangreicher Untersuchungen ungewiss. Selbst in einem der einfachsten Fällen, der Oxidation von Kohlenmonoxid, wird die Identität des aktiven Zentrums lebhaft diskutiert.^[2] Generell wird angenommen, dass CO am Goldnanopartikel adsorbiert, doch der Mechanismus für die Aktivierung des Sauerstoffs ist unklar. Zur Erklärung werden die Rolle der Dreiphasen-Grenzfläche zwischen Cluster, Unterlage und der reagierenden Phase^[3] und die Wechselwirkung der Goldpartikel mit Regionen erhöhter Elektronendichte vorgeschlagen, wobei die Cluster partiell negativ aufgeladen werden und sie dadurch den Sauerstoff aktivieren können.^[4] Andere Untersuchungen führten zu dem Ergebnis, dass positiv geladene Goldzentren wichtig für die beobachtete Aktivität sind.^[5]

Im Vergleich zu diesen komplexen Systemen stellen Experimente an Clustern in der Gasphase eine deutliche Ver-

einfachung dar. Solche Untersuchungen haben gezeigt, dass neutrale und negativ geladene Goldcluster mit O_2 unter Bildung von aktivierte Superoxo(O_2^-)-Einheiten reagieren.^[6] Für Au_2^- wurden weiterhin Reaktionskinetiken beobachtet, die in Einklang mit einem katalytischen Zyklus für die Oxidation von CO durch O_2 sind.^[7] Die kationischen Cluster wurden nur in Gegenwart von Elektronendonoren (z.B. N_2 oder H_2)^[8] als reaktiv beschrieben, mit Ausnahme von Au_{10}^+ .^[9] Dieses steht in klarem Gegensatz zu den für die Oberflächen erhaltenen Ergebnissen.^[5]

Hier diskutieren wir die Bildung von Sauerstoffkomplexen der kationischen Goldcluster und deren Charakterisierung durch Infrarotspektroskopie im Frequenzbereich der internen O-O-Streckschwingungen. Diese Schwingungsmoden ist inhärent sensitiv auf die elektronische Besetzung des π^* -Orbitals von O_2 , des (antibindenden) höchsten besetzten Molekülorbitals (HOMO). Änderungen in dieser Schwingungsfrequenz weisen auf Änderungen im Oxidationszustand des O_2 . Die Spektren belegen eindeutig die Bildung aktiver Sauerstoffspezies, ohne die Notwendigkeit der Wechselwirkung mit einer Unterlage oder der Anwesenheit eines Promotorliganden, und erlauben dadurch eine Einsicht in den Mechanismus dieser Elementarreaktion. Des Weiteren finden wir eine selbstverstärkte Aktivierung für den Fall, dass mehrere Liganden an den Goldcluster binden.

Die kationischen Cluster werden durch Laserverdampfung eines festen Goldtargets und Abkühlung des Plasmas durch einen kurzen Heliumpuls erzeugt. In dem an die Clusterquelle anschließenden Reaktionskanal erfolgt Thermalisierung auf $-60^\circ C$, und es wird ein Sauerstoffgasplaus zugegeben. Der Gesamtdruck im Kanal wird auf etwa 20 mbar geschätzt, der O_2 -Partialdruck auf einige wenige mbar. Die Reaktionszeit wird durch die Fließzeit durch den Kanal bestimmt und ist ungefähr 100 μs . Die Komplexbildung wird durch Expansion in das Vakuum und die Ausbildung eines Molekularstrahls gestoppt. Die Verteilung der Clusterkationen wird durch Flugzeit-Massenspektrometrie analysiert. Schwingungsspektren für die einzelnen Spezies werden durch massenaufgelöste Infrarot-Mehrphotonen-Dissoziationspektroskopie (IR-MPD) erhalten. Dazu wird der Clusterstrahl mit dem gepulsten Infrarotstrahl des „Free Electron Laser for Infrared eXperiments“ (FELIX) überlagert.^[10] Ist das IR-Licht in Resonanz mit einer Schwingungsmoden eines Komplexes, so führen das sequentielle Pumpen dieser Mode und interne Schwingungsumverteilung zu einem Heizen des Clusterkomplexes, mit der Folge seiner Fragmentierung. Aus den Änderungen der Signalintensitäten mit der IR-Wellenlänge werden die Dissoziationspektren der einzelnen Komplexe konstruiert.^[11]

Abbildung 1 zeigt die Dissoziationspektren für die Massen von $Au_{10}O_2^+$, $Au_{10}(O_2)^+$ und $Au_{22}O_2^+$. Diese Spektren sind aus den Rohdaten durch Entfaltung gewonnen

[*] A. P. Woodham, Dr. A. Fielicke
Institut für Optik und Atomare Physik
Technische Universität Berlin
Hardenbergstraße 36, 10623 Berlin (Deutschland)
E-Mail: fielicke@physik.tu-berlin.de

[**] Wir danken für die Unterstützung durch die Stichting voor Fundamenteel Onderzoek der Materie (FOM), die uns Strahlzeit bei FELIX zur Verfügung stellte, und den Mitarbeitern von FELIX, insbesondere Dr. B. Redlich und Dr. A. F. G. van der Meer, für ihre Mithilfe. Diese Arbeit wurde durch das Fritz-Haber-Institut der Max-Planck-Gesellschaft und die Deutsche Forschungsgemeinschaft (Exzellenzcluster „Unifying Concepts in Catalysis“, TU Berlin und Forschergruppe FOR 1282, FI 893/4) gefördert. Wir danken Dr. C. Kerpel für das Erstellen des modifizierten Basinhopping-Algorithmus.

 Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.201402783> zu finden.

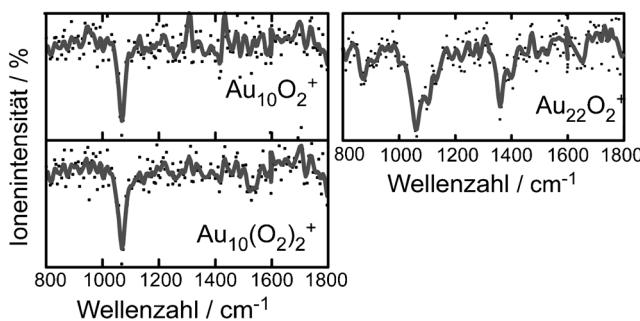


Abbildung 1. IR-MPD-Spektren für $\text{Au}_{10}\text{O}_2^+$, $\text{Au}_{10}(\text{O}_2)_2^+$ und $\text{Au}_{22}\text{O}_2^+$ im Bereich der O-O-Streckschwingungen. Die Punkte stellen die Rohdaten dar, die aus etwa 400 Einzelmessungen bestehen, die Linien sind deren über 5 Punkte binomial gewichtetes laufendes Mittel. Die intensivsten Signale entsprechen einer Verminderung auf etwa 20% der Ursprungsintensität.

worden, um den Effekten der Fragmentierungskette, ausgehend von einem Komplex mit hoher Bedeckung, Rechnung zu tragen. Das auffälligste Merkmal aller drei Spektren ist eine Bande bei 1065 cm^{-1} , die auf das Vorliegen einer Superoxo-Einheit weist.^[12] Ein weiteres, schwächeres Signal wird für $\text{Au}_{10}(\text{O}_2)_2^+$ bei 1523 cm^{-1} beobachtet und entspricht einem physisorbierten Disauerstoff-Liganden, der an den Reaktionen im Clusterkomplex unbeteiligt ist. Dieses zeigen auch die Komplexe mit höherer Bedeckung ($\text{Au}_{10}(\text{O}_2)_m^+$, $m = 2-6$; nicht dargestellt). Das Spektrum von $\text{Au}_{22}\text{O}_2^+$ ist deutlich komplexer, mit zwei Begleitsignalen, eines rotverschoben zu 875 cm^{-1} , das andere blauverschoben bei 1359 cm^{-1} . Die angegebenen Bandenpositionen haben eine Genauigkeit von etwa $\pm 5\text{ cm}^{-1}$, bestimmt durch die Bandbreite des Lasers und die Genauigkeit der Kalibrierung. Die zusätzlichen Banden stammen entweder von Isomeren in den Sauerstoffbindungsstellen^[6a,b,13] oder sie stellen Kombinations/Differenzbanden mit anderen Schwingungsmoden dar. Die Absorption in $\text{Au}_{22}\text{O}_2^+$ ist breiter als die in $\text{Au}_{10}\text{O}_2^+$, was wiederum auf Isomere weisen könnte. Alle Experimente wurden mit $^{18}\text{O}_2$ wiederholt, und wir finden Verschiebungen in Einklang mit der Beobachtung von Schwingungen einer Disauerstoff-Einheit (Beispiespektren für $\text{Au}_4(^{18}\text{O}_2)_m^+$ in Abbildung S1 in den Hintergrundinformationen).

Zusätzlich zu den genannten Systemen werden die Sauerstoffkomplexe auch für alle kleineren Goldclusterkationen (Au_nO_2^+ ; $n = 2-12$) beobachtet, wobei $\text{Au}_{10}\text{O}_2^+$ das Maximum der Reaktivität darstellt. Nach $\text{Au}_{10}\text{O}_2^+$ geht diese zurück, mit angepassten Reaktionsbedingungen können auch Komplexe für größere Cluster bis zu $\text{Au}_{24}\text{O}_2^+$ beobachtet werden (siehe das Massenspektrum in Abbildung S2).

Abbildung 2 zeigt die IR-MPD-Spektren für die Massen von $\text{Au}_4(\text{O}_2)_m^+$, $\text{Au}_{12}(\text{O}_2)_m^+$ und $\text{Au}_{21}(\text{O}_2)_3^+$. Im Unterschied zu Au_{10}^+ und Au_{22}^+ wird die Superoxo-Mode nicht für die Komplexe mit nur einem Sauerstoffliganden beobachtet. Stattdessen findet sich eine Abhängigkeit von der Zahl der Liganden am Goldcluster. Für $\text{Au}_{21}(\text{O}_2)_{1-2}^+$ werden keine Banden beobachtet, was entweder auf dissoziative Adsorption oder auf eine sehr geringe Wechselwirkung in einem physisorbierten Komplex deutet, sodass die formal IR-inaktive O-O-Streckschwingung nicht beobachtet wird. Dagegen er-

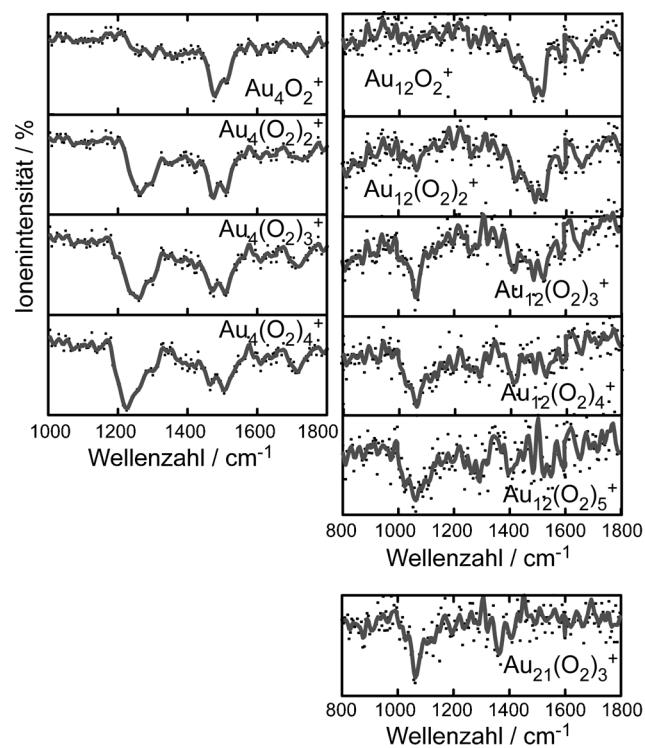


Abbildung 2. IR-MPD-Spektren für $\text{Au}_4(\text{O}_2)_m^+$, $\text{Au}_{12}(\text{O}_2)_m^+$ und $\text{Au}_{21}(\text{O}_2)_3^+$. Diese Komplexe zeigen nur bei Anwesenheit mehrerer Sauerstoffliganden die Superoxo-Mode.

scheinen ab dem dritten O_2 -Liganden zwei Banden, eine bei 1063 cm^{-1} und charakteristisch für Superoxide, die zweite blauverschoben bei 1363 cm^{-1} . Der Komplex $\text{Au}_{12}\text{O}_2^+$ zeigt eine einzelne Bande entsprechend einer physisorbierten Disauerstoff-Einheit. Mit zunehmender Sauerstoffbedeckung nimmt die Intensität dieses Signals ab, während ein zweites Signal bei 1063 cm^{-1} erscheint. Schließlich wird für $\text{Au}_4(\text{O}_2)_m^+$ im Falle $m = 1$ nur ein einziges Signal bei 1470 cm^{-1} beobachtet, während für $m \geq 2$ eine neue Mode bei 1260 cm^{-1} beobachtet wird, welche mit zunehmender Sauerstoffbedeckung nach 1240 cm^{-1} verschiebt. Solche Frequenzen liegen in der Mitte zwischen denen einer Superoxo-Einheit und der Streckfrequenz des physisorbierten Komplexes. Mit zunehmender Sauerstoffbedeckung erscheint die physisorbierte Mode in zwei Signale aufzuspalten, die um $30-40\text{ cm}^{-1}$ getrennt sind, obwohl dieses auch ein experimentelles Artefakt sein könnte. Ein drittes Signal bei $1720 \pm 10\text{ cm}^{-1}$ tritt für $\text{Au}_4(\text{O}_2)_m^+$ auf. Diese Absorption ist für $m = 3$ und 4 besonders deutlich, könnte aber auch für $m = 1$ und 2 vorliegen. Solch eine Frequenz könnte der Bildung einer Dioxygenyl-Einheit (O_2^+) zugeordnet werden, oder eine Kombinationsbande der Streckschwingung des physisorbierten O_2 und einer internen Mode darstellen.

Die Banden bei 1063 cm^{-1} sind charakteristisch für Superoxo-Liganden und weisen die Anwesenheit der gleichen aktivierten Disauerstoffspezies nach, wie sie für O_2 auf neutralen und anionischen Goldclustern gefunden wurden.^[6a,b] Dieses ist überraschend, da die für die Bildung des Superoxids formal notwendige Ionisation des bereits positiv geladenen Goldclusters energetisch sehr ungünstig sein sollte. Selbst für

anionische Cluster ist solch ein Elektronentransfer nur für die geradzahligen, offenschaligen Cluster möglich, die eine hinreichend geringe Elektronenaffinität haben.^[6a,c,d,14] Die neutralen Cluster zeigen das umgekehrte Verhalten, hier bilden die ungeradzahligen Cluster die Superoxide. Die Triebkräfte dafür scheinen die Bildung eines Ion-Ion-Komplexes und die weitere Stabilisierung des kationischen Clusterkerns durch eine Umstrukturierung zu sein.^[6b] Solch eine Reaktion wurde bereits für kationische Silbercluster vorgeschlagen.^[15]

Um weitere Einsichten in den Mechanismus der O_2 -Aktivierung an kationischen Goldclustern zu erlangen, wurden zusätzlich quantenchemische Rechnungen mittels Dichtefunktionaltheorie durchgeführt (Details in den Hintergrundinformationen). Aufgrund der Zunahme von Komplexität und Konfigurationsraum mit wachsender Clustergröße beschränken sich diese Rechnungen auf $Au_4O_2^+$, $Au_4(O_2)_2^+$ und $Au_{10}O_2^+$. Die vorhergesagten Strukturen für diese Komplexe sind in Abbildung 3 gezeigt. Die Spezies mit schwach physi-

Streckschwingung des η^2 -gebundenen Disauerstoffs. Die vorhergesagte Verschiebung ist nicht so stark wie experimentell beobachtet wird, aber immer noch signifikant. Diese allmähliche Aktivierung spiegelt sich auch im Ladungstransfer wider, beschrieben durch eine natürliche Populationsanalyse. Für $Au_4O_2^+$ findet sich auf dem Disauerstoff-Liganden nahezu keine Partialladung, nach dem Hinzufügen des zweiten Disauerstoff-Liganden ist der η^2 -koordinierte Ligand dagegen auf -0.15 e geladen. Der η^1 -gebundene Ligand ist dagegen weiterhin ungeladen, was die verschiedene Aktivierung der beiden Disauerstoff-Einheiten widerspiegelt. Für keine der vorhergesagten stabilen Strukturen für $Au_4O_2^+$ und $Au_4(O_2)_2^+$ findet sich eine Sauerstoffschwingerung, die relativ zum freien O_2 blauverschoben ist. Daher wird das bei 1720 cm^{-1} beobachtete Signal einer Kombinationsmode aus der Mode bei 1470 cm^{-1} und einer $Au-(O_2)$ -Streckschwingungsmodus (vorhergesagt bei $240-300\text{ cm}^{-1}$) zugeordnet.

Die Struktur von $Au_{10}O_2^+$ ist nur leicht von der bekannten des reinen Metalclusters verzerrt,^[17] mit einem η^2 -gebunden Sauerstoffmolekül und einer vorhergesagten O-O-Frequenz von 1174 cm^{-1} , d. h., es liegt ein Superoxo-Ligand vor. Die berechnete $Au-(O_2)$ -Dissoziationsenergie ist für $Au_{10}O_2^+$ etwas größer als für $Au_4O_2^+$, allerdings nur um wenig (0.1 eV). Dieses stimmt mit den vergleichbaren relativen Häufigkeiten im Massenspektrum überein, die auf eine ähnliche Reaktivität der beiden Spezies schließen lassen. Die Populationsanalyse für $Au_{10}O_2^+$ ergibt eine größere Ladung auf der Sauerstoffeinheit (-0.42 e) als in $Au_4(O_2)_2^+$.

Damit werden zwei verschiedene Formen der Wechselwirkung zwischen Goldclusterkationen und molekularem Sauerstoff beobachtet. Einerseits kann der erste Disauerstoff-Ligand unter Bildung eines zweifach geladenen Goldclusters zu einer Superoxo-Einheit reagieren. Man kann erwarten, dass solcherart Wechselwirkung thermodynamisch ungünstig ist, da die Ionisationsenergien (IEs) der Goldclusterkationen sehr hoch sind.^[18] Die Beobachtung dieser Reaktion nur für Au_{10}^+ und Au_{22}^+ kann darauf zurückgeführt werden, dass das Entfernen eines Elektrons zu einem Schalenabschluss innerhalb des sphärischen Jellium-Modells führt, entsprechend den „magischen“ Elektronenzahlen von 8 ($1s^21p^6$) bzw. 20 ($1s^21p^61d^{10}2s^2$), welche die IEs dieser Cluster erniedrigen. Die Abwesenheit dieser Reaktion für Au_4^+ , die in der „magischen“ Elektronenzahl 2 ($1s^2$) resultieren würde, schreiben wir den generell höheren IEs der kleineren Cluster zu.^[19]

Die Erhaltung der Jellium-Schalenstruktur von Au_{10}^{2+} bei der Bildung von $Au_{10}O_2^+$ ist in Abbildung 4 dargestellt. Die Jellium- oder „Superatom“-Orbitale des mit 8 Elektronen geschlossenschaligen Systems Au_{10}^{2+} und das LUMO sind gezeigt, sowie die Zuordnung dieser Orbitale zu denen im Clusterkomplex $Au_{10}O_2^+$. Das niedrig liegende $1s$ -Superatomorbital hybridisiert mit dem niedrigerenergetischen π -Orbital des Disauerstoffs und bildet dabei ein Paar von σ -bindenden und σ -antibindenden Orbitalen. Die Entartung der dreifach entarteten Orbitale mit den $1p^6$ -Elektronen von Au_{10}^{2+} ist im Komplex aufgehoben. Zwei dieser Orbitale sind im Wesentlichen nicht-bindend bezüglich der Wechselwirkung mit O_2 , während das dritte entlang der Achse der $Au_{10}-O_2$ -Bindung orientiert ist, und dessen Energie sich relativ zu den anderen zwei Orbitalen erhöht. Das energetisch nächst-

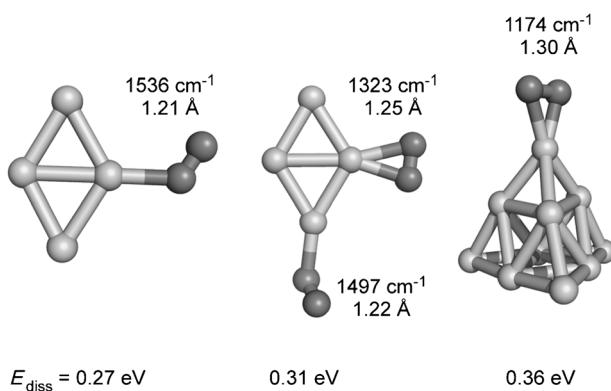


Abbildung 3. Strukturen von $Au_4(O_2)^+$, $Au_4(O_2)_2^+$ und $Au_{10}O_2^+$. Die Struktur von $Au_{10}O_2^+$ wurde durch einen globalen Basinhopping-Optimierungsalgorithmus gefunden, unter der Randbedingung, dass das Sauerstoffmolekül nicht dissoziiert. Ansonsten durften sich die Atome unabhängig bewegen. Angegeben sind die berechneten O-O-Streckschwingungsfrequenzen, O-O-Bindungslängen und Sauerstoffbindungsenergien (NPE-korrigiert). Die Bindungsenergie für $Au_4(O_2)_2^+$ ist die des zweiten Sauerstoffmoleküls.

sorbiertem Sauerstoff sind dafür bekannt, dass sie durch DFT schlecht beschrieben werden^[16] und häufig unter Spinkontamination leiden. Daher sind die zugeordneten Strukturen die energetisch niedrigsten, die nur unwesentliche Spinkontamination zeigen. Für die Fälle, in denen Elektronentransfer erfolgt, d. h. die Spins stark gekoppelt sind, erscheint dieses als unproblematisch. Die O-O-Streckschwingungsfrequenzen stimmen qualitativ mit dem Experiment überein. Die Strukturen von $Au_4O_2^+$ und $Au_4(O_2)_2^+$ basieren auf der für das reine Au_4^+ bekannten Struktur,^[17] wobei die erste Sauerstoffeinheit mit 0.26 eV zu einem der dreifach koordinierten Goldatome bindet. Die vorhergesagte Streckfrequenz von 1517 cm^{-1} entspricht einer schwach aktivierte Disauerstoff-Einheit (vgl. $\nu(O-O)$ 1556.23 cm^{-1}),^[12] ähnlich wie in neutralem Au_4O_2 beobachtet.^[6b] Der zweite Sauerstoffligand bindet an einer zweifach-koordinierten Position, und dadurch ändert sich die Koordination der ersten O_2 -Einheit von η^1 zu η^2 . Dieses wiederum führt zu einer Rotverschiebung der

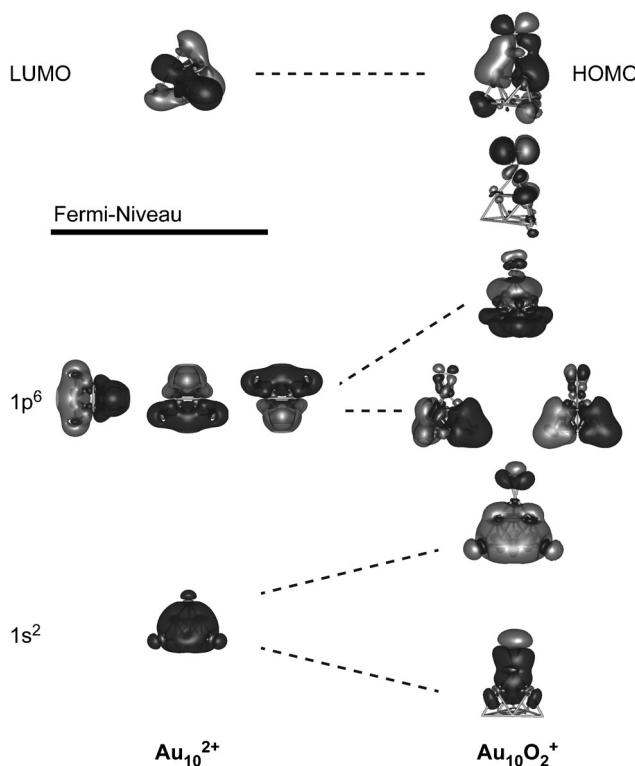


Abbildung 4. Zuordnung der Superatom-Orbitale von Au_{10}^{2+} zu den Orbitalen des $\text{Au}_{10}\text{O}_2^+$ -Komplexes, die Erhaltung des Superatom-Charakters im Komplex demonstrierend. Für $\text{Au}_{10}\text{O}_2^+$ sind die besetzten Majoritätszustände gezeigt, die Minoritätszustände sind nahezu gleich. Zur besseren Übersicht wurde auf die Darstellung der d-Orbitale des Goldclusters verzichtet.

höhere Orbital ist nichtbindend und vollständig am Disauerstoff lokalisiert. Schließlich führt das LUMO von Au_{10}^{2+} zu einer Bindungswechselwirkung mit dem π^* -Orbital von O_2 und bildet damit das HOMO von $\text{Au}_{10}\text{O}_2^+$.

Die alternative Wechselwirkung dagegen erfordert eine vorhergehende Physisorption, welche bei höherer Bedeckung zur Aktivierung führt. Dieses wird höchstwahrscheinlich durch die solvationsbedingte Erniedrigung der zweiten IE hervorgerufen. Solch ein Mechanismus wird dadurch gestützt, dass auch wenn drei Ar-Atome zu Au_4^+ binden, eine Superoxo-Mode für den ersten O_2 -Liganden gefunden wird (siehe Abbildung S3). Dieses ist für Au_{21}^+ überraschend, da dieser bereits ein „magischer“ 20-Elektronen-Cluster ist. Dagegen führt das Entfernen von 2 Elektronen (durch Bildung von 2 Superoxo-Spezies) zu 18 Elektronen, entsprechend der geschlossenschaligen $1s^2 1p^6 1d^{10}$ -Konfiguration.

Zusammenfassend haben wir gezeigt, dass kationische Goldcluster mit molekularem Sauerstoff ohne weitere Wechselwirkung mit einem Substrat oder einem Koadsorbat reagieren und unter Bildung von Superoxid-Einheiten binden und damit für weitere Reaktionen aktivieren. Diese Aktivierung scheint von den zweiten IEs der entsprechenden Cluster abzuhängen, und Spezies, die eine „magische“ Elektronenkonfiguration bilden, reagieren spontan zum Superoxid, während für andere eine durch Solvatation induzierte

Erniedrigung der zweiten Ionisationsenergien zu einer selbstverstärkten Reaktivität führt.

Eingegangen am 25. Februar 2014
Online veröffentlicht am 21. Mai 2014

Stichwörter: Cluster · Gold · Nanokatalyse · O-O-Aktivierung · Schwingungsspektroskopie

- [1] a) M. Haruta, *Cattech* **2002**, *6*, 102–115; b) A. S. K. Hashmi, G. J. Hutchings, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 7896–7936; *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 8064–8105.
- [2] a) R. J. Davis, *Science* **2003**, *301*, 926–927; b) T. Risse, S. Shaikhutdinov, N. Nilius, M. Sterrer, H.-J. Freund, *Acc. Chem. Res.* **2008**, *41*, 949–956; c) G. Bond, D. Thompson, *Gold Bull.* **2000**, *33*, 41–50.
- [3] I. X. Green, W. Tang, M. Neurock, J. T. Yates, *Science* **2011**, *333*, 736–739.
- [4] a) B. Yoon, H. Häkkinen, U. Landman, A. S. Wörz, J.-M. Antonietti, S. Abbet, K. Judai, U. Heiz, *Science* **2005**, *307*, 403–407; b) X. Lin, B. Yang, H.-M. Benia, P. Myrach, M. Yulikov, A. Aumer, M. A. Brown, M. Sterrer, O. Bondarchuk, E. Kieseritzky, J. Rocker, T. Risse, H.-J. Gao, N. Nilius, H.-J. Freund, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 7745–7749.
- [5] a) J. Guzman, B. C. Gates, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 2672–2673; b) J. Guzman, B. C. Gates, *J. Phys. Chem. B* **2002**, *106*, 7659–7665; c) G. Hutchings, M. Hall, A. Carley, P. Landon, B. Solsona, C. Kiely, A. Herzing, M. Makkee, J. Moulijn, A. Overweg, *J. Catal.* **2006**, *242*, 71–81.
- [6] a) A. P. Woodham, G. Meijer, A. Fielicke, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 4444–4447; *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 4520–4523; b) A. P. Woodham, G. Meijer, A. Fielicke, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 1727–1730; c) W. Huang, H.-J. Zhai, L.-S. Wang, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 4344–4351; d) Q. Sun, P. Jena, Y. D. Kim, M. Fischer, G. Ganterföhr, *J. Chem. Phys.* **2004**, *120*, 6510–6515.
- [7] L. D. Socaciu, J. Hagen, T. M. Bernhardt, L. Wöste, U. Heiz, H. Häkkinen, U. Landman, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 10437–10445.
- [8] a) S. M. Lang, T. M. Bernhardt, *J. Chem. Phys.* **2009**, *131*, 024310; b) S. M. Lang, T. M. Bernhardt, R. N. Barnett, B. Yoon, U. Landman, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 8939–8951.
- [9] D. M. Cox, R. Brickman, K. Creegan, A. Kaldor, *Z. Phys. D* **1991**, *19*, 353–355.
- [10] D. Oepts, A. F. G. van der Meer, P. W. van Amersfoort, *Infrared Phys. Technol.* **1995**, *36*, 297–308.
- [11] A. Fielicke, G. von Helden, G. Meijer, D. B. Pedersen, B. Simard, D. M. Rayner, *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108*, 14591–14598.
- [12] K. P. Huber, G. Herzberg, Constants of Diatomic Molecules NIST Chemistry WebBook, NIST Standard Reference Database Number 69, National Institute of Standards and Technology.
- [13] a) R. Pal, L.-M. Wang, Y. Pei, L.-S. Wang, X. C. Zeng, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 9438–9445; b) W. Huang, L.-S. Wang, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2009**, *11*, 2663–2667.
- [14] B. E. Salisbury, W. T. Wallace, R. L. Whetten, *Chem. Phys.* **2000**, *262*, 131–141.
- [15] M. Schmidt, A. Masson, C. Bréchignac, *Phys. Rev. Lett.* **2003**, *91*, 243401.
- [16] H.-C. Fang, Z. H. Li, K.-N. Fan, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2011**, *13*, 13358–13369.
- [17] S. Gilb, P. Weis, F. Furche, R. Ahlrichs, M. M. Kappes, *J. Chem. Phys.* **2002**, *116*, 4094–4101.
- [18] I. Rabin, W. Schulze, *Chem. Phys. Lett.* **1993**, *201*, 265–268.
- [19] C. Jackschath, I. Rabin, W. Schulze, *Ber. Bunsen-Ges.* **1992**, *96*, 1200–1204.