

# Durch Schwarzkörperstrahlung angetriebene chemische Reaktivität auf Metallclustern in der Gasphase\*\*

Imogen S. Parry, Aras Kartouzian, Suzanne M. Hamilton, O. Petru Balaj, Martin K. Beyer\* und Stuart R. Mackenzie\*

Professor Zdeněk Herman zum 80. Geburtstag gewidmet

**Abstract:** Chemische Reaktionen in  $\text{Rh}_n(\text{N}_2\text{O})_m^+$ -Komplexen in der Gasphase wurden beobachtet, die durch Absorption von Schwarzkörperstrahlung angetrieben werden. Die Experimente wurden unter stoßfreien Bedingungen in einem Fourier-Transformations-Ionenzyklotronresonanz(FT-ICR)-Massenspektrometer durchgeführt. Die Absorption von Strahlung des mittleren Infrarotbereichs durch die in molekularer Form gebundenen  $\text{N}_2\text{O}$ -Einheiten ermöglicht einem kleinen Anteil der Clusterverteilung,  $\text{N}_2\text{O}$  zu zersetzen. Dabei entstehen Clusteroxide, und molekularer Stickstoff wird freigesetzt. Die Zersetzung von  $\text{N}_2\text{O}$  konkurriert mit der Desorption der Moleküle. Die Verzweigungsverhältnisse der beiden Prozesse zeigen deutliche Größeneffekte, die Unterschiede in den relativen Barrieren widerspiegeln. Die Geschwindigkeitskonstante des Zerfalls nimmt annähernd linear mit der Anzahl der Infrarotchromophore zu. Die experimentellen Ergebnisse werden mithilfe von berechneten Infrarotabsorptionsraten interpretiert.

I solierte Metallcluster werden vor allem deshalb untersucht, weil sie handhabbare Modelle für aktive Zentren in heterogenen Katalysatoren sind.<sup>[1]</sup> Hier stellen wir eine Studie von Eingangskanalkomplexen für einen wichtigen katalytischen Prozess vor: die Zersetzung von Distickstoffmonoxid ( $\text{N}_2\text{O}$ ) auf kleinen Rhodiumclustern in der Gasphase. In Ionenspeicherexperimenten unter praktisch stoßfreien (Ultrahochvakuum, UHV) Bedingungen wurde die Absorption von

Schwarzkörperstrahlung verwendet, um sowohl chemische Reaktionen als auch die Desorption von  $\text{N}_2\text{O}$ -Molekülen einzuleiten, die auf Rhodiumclustern in der Gasphase adsorbiert waren.

Schwarzkörperstrahlungsinduzierter Zerfall (BIRD; black-body infrared radiative dissociation)<sup>[2]</sup> ist eine etablierte Technik, um die thermische Stabilität von Molekülen und Clustern gegenüber unimolekularer Dissoziation zu untersuchen. Die Spezies werden für ausgedehnte Zeitintervalle in einem kontrollierten Schwarzkörperstrahlungsfeld gespeichert, und Absorption von Infrarot(IR)-Photonen führt zur Fragmentation. Frühe Anwendungen von BIRD beinhalteten hydratisierte Moleküle und Ionen.<sup>[3]</sup> Die Technik hat sich jedoch als besonders nützlich zur Untersuchung von Biomolekülen in der Gasphase erwiesen.<sup>[4]</sup> Diese besitzen sehr viele IR-aktive Schwingungsmoden, wodurch die Absorption (und damit auch die Fragmentation) effizient vonstatten geht. Aus ähnlichen Gründen sind auch dotierte Wassercluster zugänglich für BIRD-Experimente.<sup>[5]</sup> Die UHV-Umgebung und die langen Speicherzeiten der ICR-Technik sind ideal für die Untersuchung von BIRD-Prozessen, bei denen Dissoziationszeitskalen von Sekunden auftreten.<sup>[5a,b,6]</sup>

Aufgrund der Rolle von Rhodium als Reduktionskatalysator im Dreiegekatalysator in Kraftfahrzeugen wurden detaillierte Studien der Reaktionen von Stickstoffoxiden mit kleinen Rhodiumclustern in der Gasphase durchgeführt.<sup>[7]</sup> Die hier untersuchten Spezies,  $\text{Rh}_n(\text{N}_2\text{O})_m^+$ , d.h. kleine  $\text{Rh}_n^+$ -Cluster mit adsorbierten  $\text{N}_2\text{O}$ -Molekülen, stellen Eingangskanalkomplexe auf der Potentialfläche der  $\text{N}_2\text{O}$ -Reduktion dar. Sie wurden bisher mithilfe von Infrarot-Multiphotonen-Dissoziationspektroskopie (IR-MPD)<sup>[8]</sup> und Stoßaktivierung<sup>[9]</sup> untersucht. Dabei zeigte sich, dass der Reaktionskanal



mit dem Desorptionskanal für  $\text{N}_2\text{O}$



konkurriert. Die Barrieren dieser beiden Prozesse sind also offensichtlich vergleichbar. Rechnungen ergaben für die Komplexe mit  $n=5,6$  Werte von ungefähr  $60\text{--}80 \text{ kJ mol}^{-1}$ .<sup>[8b]</sup> Treffen Barrieren dieser Größenordnung mit der Anwesenheit eines starken IR-Chromophors zusammen, so sind diese Cluster empfänglich für Aktivierung durch das Schwarzkörperstrahlungsfeld der Umgebung.

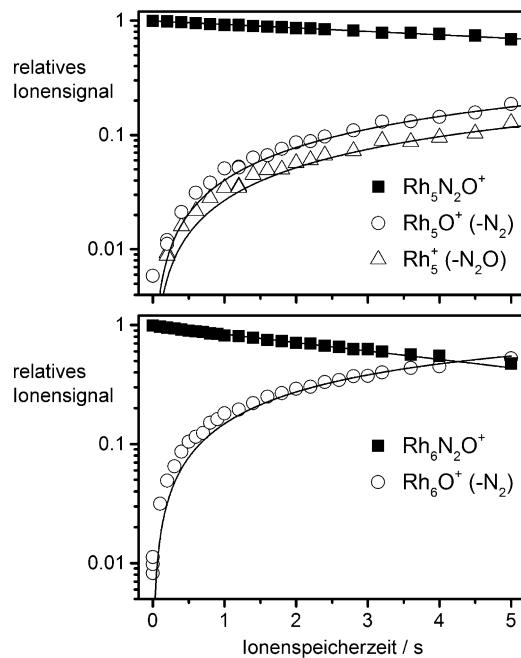
[\*] I. S. Parry, Dr. A. Kartouzian, Dr. S. M. Hamilton,  
Prof. S. R. Mackenzie  
Department of Chemistry, University of Oxford  
Physical and Theoretical Chemistry Laboratory  
South Parks Road, Oxford, OX1 3QZ (Großbritannien)  
E-Mail: Stuart.Mackenzie@chem.ox.ac.uk

Dr. O. P. Balaj, Prof. Dr. M. K. Beyer  
Institut für Physikalische Chemie  
Christian-Albrechts-Universität zu Kiel  
Olshausenstraße 40, 24098 Kiel (Deutschland)

Prof. Dr. M. K. Beyer  
Institut für Ionenphysik und Angewandte Physik  
Leopold-Franzens-Universität Innsbruck  
Technikerstraße 25/3, 6020 Innsbruck (Österreich)  
E-Mail: Martin.Beyer@uibk.ac.at

[\*\*] Wir danken dem EPSRC für finanzielle Unterstützung. A.K. dankt der Royal Society für die finanzielle Unterstützung im Rahmen eines Newton International Fellowship.

 Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.201409483> zu finden.



**Abbildung 1.** Zerfallskinetik von gespeicherten  $\text{Rh}_n\text{N}_2\text{O}^+$ -Clustern ( $n=5,6$ ) unter UHV-Bedingungen ( $p < 5 \times 10^{-10}$  mbar) in Gegenwart eines Raumtemperaturschwarzkörperstrahlungsfeldes. Die Kurvenangleiche (durchgezogene Linien) gehen von einer einfachen Kinetik 1. Ordnung aus.

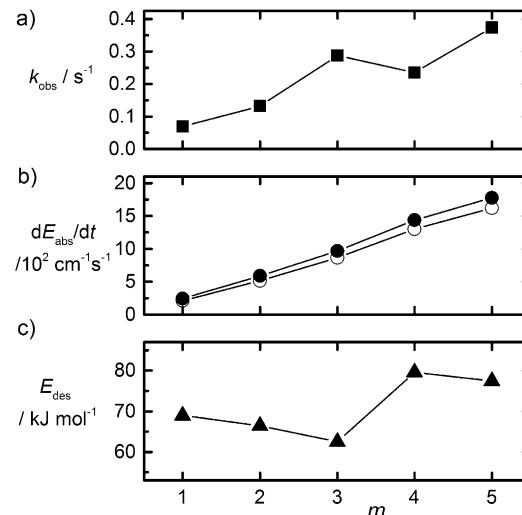
Abbildung 1 zeigt den Abfall des Mutterionensignals von  $\text{Rh}_n(\text{N}_2\text{O})^+$ -Komplexen ( $n=5,6$ ), die in einem Raumtemperaturschwarzkörperstrahlungsfeld unter praktisch stoßfreien Bedingungen gespeichert wurden. Im Fall von  $\text{Rh}_6(\text{N}_2\text{O})^+$  wird nur der reaktive Kanal, die  $\text{N}_2\text{O}$ -Zersetzung [Gl. (1a)], beobachtet, wohingegen bei  $\text{Rh}_5(\text{N}_2\text{O})^+$  auch beträchtlicher  $\text{N}_2\text{O}$ -Verlust durch den Desorptionskanal [Gl. (1b)] gesehen wird. Abbildung 1 zeigt auch einen Angleich einer Kinetik 1. Ordnung an die experimentellen Daten. Die so ermittelten Geschwindigkeitskonstanten sind in Tabelle S1 (siehe Hintergrundinformationen (SI)) gegeben. Eine Summe von zwei Exponentenfunktionen liefert eine bessere Übereinstimmung, und eine Modellierung dieser Art wäre konsistent mit der Anwesenheit mehrerer Isomere mit unterschiedlichen Zerfalls geschwindigkeitskonstanten. Diese Effekte wurden bereits für Rhodiumcluster beschrieben.<sup>[7a,b,10]</sup> Im vorliegenden Fall sind sie jedoch minimal und werden deswegen im Folgenden vernachlässigt.

Bei den Druckverhältnissen im ICR (ca.  $5 \times 10^{-10}$  mbar) können Stöße mit dem Hintergrundgas nicht für die in Abbildung 1 dargestellten Zerfallskonstanten verantwortlich sein. Selbst wenn man eine Reaktion mit der Stoßrate von  $k \approx 1 \times 10^{-9}$  Molekül $^{-1}$  cm $^{-3}$  s $^{-1}$  annimmt, vollführen Ionen bei diesem Druck durchschnittlich alle 85 s einen Stoß. Außerdem erfolgt jeder derartige Stoß bei Energien in der Größenordnung der thermischen Energie (< 100 meV im Schwerpunktssystem).

Stattdessen sind die beobachteten Prozesse eine Folge der Absorption von IR-Strahlung aus dem Raumtemperatur-Schwarzkörperstrahlungsfeld. Die  $\text{N}_2\text{O}$ -Einheit stellt einen starken Chromophor für den mittleren IR-Bereich dar, wel-

cher kontinuierlich Photonen mit dem Strahlungsfeld austauscht. Wenn nach der Absorption eines Photons ein reaktiver oder dissoziativer Prozess mit der Emission eines Photons konkurriert, dann wird die Population des Mutterions abnehmen. Die Barrieren für die Prozesse (1a) und (1b) sind genügend klein, um dies zu ermöglichen.

Um die Hypothese der schwarzkörperstrahlungsgtriebenen chemischen Reaktion zu überprüfen, wurden weitere Experimente mit stärkerer  $\text{N}_2\text{O}$ -Belegung,  $\text{Rh}_5(\text{N}_2\text{O})_m^+$  ( $m=1-5$ ), durchgeführt.  $\text{N}_2\text{O}$  bindet bevorzugt in *atop*-Position an nur ein Rhodiumatom ( $\eta^1$ ), und somit stellt  $m=5$  die Sättigungsbelegung dar. Abbildung 2a zeigt, dass die beobachtete



**Abbildung 2.** a) Gemessene Zerfallsraten von  $\text{Rh}_5(\text{N}_2\text{O})_m^+$ -Komplexen bei 300 K als Funktion des  $\text{N}_2\text{O}$ -Bedeckungsgrades. b) Ausgefüllte Kreise: Berechnete IR-Absorptionsraten der mutmaßlichen globalen Minimumstrukturen von  $\text{Rh}_5(\text{N}_2\text{O})_m^+$ , die durch Falten der berechneten IR-Absorptionsspektren mit dem Energiedichtespektrum des Schwarzkörperstrahlungsfeldes erhalten wurden. Die nicht ausgefüllten Kreise zeigen die Absorptionsrate bei ausschließlicher Absorption über die NO-Streckschwingung. c) Berechnete  $\text{N}_2\text{O}$ -Desorptionenergien als Funktion von  $m$ . Die außergewöhnlich niedrige Desorptionsenergie der dritten  $\text{N}_2\text{O}$ -Einheit ist für die größere Zerfallsrate dieser Spezies in (a) verantwortlich.

Zerfalls geschwindigkeit von  $\text{Rh}_5(\text{N}_2\text{O})_m^+$  deutlich mit  $m$  zunimmt, was konsistent mit diesem Bild ist. Ein linearer Anstieg der Geschwindigkeitskonstante mit der Anzahl der Chromophore ist charakteristisch für BIRD-Verhalten.<sup>[5e,11]</sup>

Mit zunehmender Bedeckung durch  $\text{N}_2\text{O}$ -Moleküle wird eine größere Vielfalt an Produkten beobachtet, was die zunehmende Komplexität des Systems widerspiegelt. Zum Beispiel werden Produkte der Zusammensetzung  $\text{Rh}_5\text{O}_p^+$  mit  $p \leq 2$  für  $m=3, 4$  und  $p \leq 3$  für  $m=5$  beobachtet. Offensichtlich ist die Zersetzung der ersten  $\text{N}_2\text{O}$ -Einheit exotherm genug, um weitere Reaktionsschritte zu ermöglichen, die auf der Zeitskala des ICR-Detektionszyklus schnell sind.

Um den Einfluss der Schwarzkörperstrahlung weiter zu untersuchen, wurde das Experiment für  $\text{Rh}_5\text{N}_2\text{O}^+$  bei 95 K wiederholt, der niedrigsten Temperatur, die wir in unserer gekühlten ICR-Zelle erreichen können.<sup>[6a]</sup> Die Lebensdauer

des Mutterions stieg auf den zehnfachen Wert, mehr als 100 s, an (siehe SI). Bei solch langen Lebensdauern werden der Einfall von Raumtemperaturstrahlung durch offene Stellen an den Enden der ICR-Zelle und Stöße mit dem Restgas relevant. Daher muss man zwar mit einer quantitativen Interpretation der Resultate vorsichtig sein, jedoch zeigen die Daten eindeutig, dass die ursprüngliche innere Energie der Cluster nicht ausreicht, um eine Reaktion zu induzieren. Die Aktivierung durch Schwarzkörperstrahlung bei einer ausreichend hohen Temperatur ist erforderlich.

Um quantitative Vergleiche mit dem Experiment anzustellen, berechneten wir die Absorptionsrate für Schwarzkörperstrahlung durch Falten der berechneten IR-Spektren der mutmaßlichen globalen Minimumstrukturen (siehe SI) mit der spektralen Energiedichteverteilung als Funktion der Wellenzahl  $\tilde{\nu}$  (in  $\text{J m}^{-3}$  pro Einheit der Wellenzahl), die bei 300 K nach dem Planckschen Gesetz

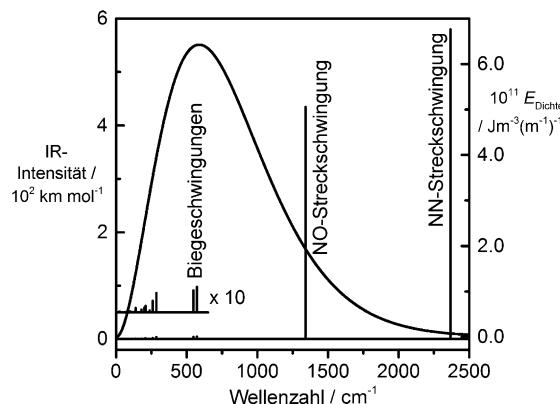
$$E_{\text{Dichte}} = \frac{8\pi hc\tilde{\nu}^3}{(e^{hc\tilde{\nu}/kT} - 1)} \quad (2)$$

berechnet wurde. Zusammen mit dem passenden Einstein-Koeffizienten für stimuliertes Absorption ergibt dies eine Rate der IR-Absorption über eine aktive Schwingungsmodus von

$$\frac{dE}{dt} = \frac{8\pi hc^2\tilde{\nu}^3}{(e^{hc\tilde{\nu}/kT} - 1)} I, \quad (3)$$

wobei die Intensität  $I$  in der Einheit  $\text{km mol}^{-1}$  eingesetzt wird. Die Ergebnisse sind in Abbildung 2b dargestellt und sagen einen gleichmäßigen Anstieg der Absorptionsrate mit der Anzahl der IR-Chromophore vorher. Die Wellenzahlen und Intensitäten der  $\text{N}_2\text{O}$ -basierten Normalschwingungen werden nur geringfügig durch die Addition weiterer  $\text{N}_2\text{O}$ -Moleküle beeinflusst. Ebenso hat die Geometrie des Clusters, also welches Isomer betrachtet wird, keinen wesentlichen Einfluss auf das Spektrum im mittleren IR-Bereich. Das Verhalten der berechneten Absorptionsrate entspricht weitgehend dem der gemessenen Zerfallskonstanten, wobei beide zwischen  $m=1$  und 5 auf das Fünffache ansteigen. Das ist ein starker Hinweis auf die Beteiligung von Schwarzkörperstrahlung. Sogar die geringe Abweichung vom linearen Verhalten in Abbildung 2a) bei  $m=3,4$  kann mithilfe von Dichtefunktionaltheorie(DFT)-Rechnungen erklärt werden. Abbildung 2c zeigt die berechneten  $\text{N}_2\text{O}$ -Desorptionsenergien für  $\text{Rh}_5(\text{N}_2\text{O})_m^+$ -Komplexe. Für den Komplex mit  $m=3$  ist dieser Wert ungewöhnlich niedrig (0.65 eV), und diese Tatsache spiegelt sich in dessen großer Zerfalls geschwindigkeitskonstante wider. Dementsprechend ist die Barriere für die Abspaltung von  $\text{N}_2\text{O}$  aus  $\text{Rh}_5(\text{N}_2\text{O})_4^+$  bedeutend höher (0.83 eV) als für  $m=3$ . Der geschwindigkeitsreduzierende Effekt der höheren Desorptionsenergie überwiegt die Geschwindigkeitserhöhung durch den zusätzlichen  $\text{N}_2\text{O}$ -Chromophor, und  $\text{Rh}_5(\text{N}_2\text{O})_5^+$  ist in Bezug auf IR-getriebenen Zerfall stabiler als  $\text{Rh}_5(\text{N}_2\text{O})_3^+$ . Die Addition eines weiteren  $\text{N}_2\text{O}$ -Moleküls bei  $m=5$  überkompenziert jedoch die erhöhte Desorptionsenergie, und  $\text{Rh}_5(\text{N}_2\text{O})_5^+$  zerfällt schneller als  $\text{Rh}_5(\text{N}_2\text{O})_3^+$ .

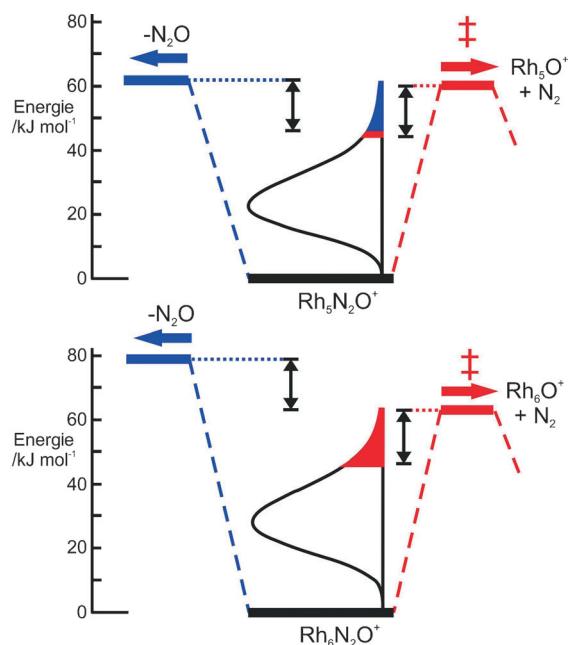
Die Rechnungen sind auch hilfreich zur Bestimmung der wichtigsten Schwingungen. Abbildung 3 zeigt das IR-Ab-



**Abbildung 3.** Berechnetes IR-Linienspektrum (linke Skala) der mutmaßlichen globalen Minimumstruktur von  $\text{Rh}_5\text{N}_2\text{O}^+$  (quadratische Pyramide mit *atop*-gebundenem  $\text{N}_2\text{O}$ ), überlagert vom Schwarzkörperstrahlungsenergiedichespektrum bei Raumtemperatur in  $\text{J m}^{-3}$  pro Wellenzahl (durchgezogene Linie, rechte Achse).

sorptionspektrum der Struktur mit der niedrigsten Energie für den  $\text{Rh}_5(\text{N}_2\text{O})^+$ -Komplex.<sup>[8a]</sup> Die starken  $\text{N}_2\text{O}$ -basierten Schwingungen können klar bei  $2370 \text{ cm}^{-1}$  (NN-Streckschwingung),  $1310 \text{ cm}^{-1}$  (NO-Streckschwingung) und  $540 \text{ cm}^{-1}$  (Biegeschwingungen) zugeordnet werden. Die schwächeren Schwingungen des Rhodiumgerüsts werden unterhalb von  $300 \text{ cm}^{-1}$  beobachtet. Die IR-MPD-Spektren dieser Komplexe belegen, dass die Simulationen die experimentell ermittelten Spektren im Bereich der  $\text{N}_2\text{O}$ -Schwingungen sehr gut wiedergeben.<sup>[8]</sup> In Abbildung 3 ist auch die spektrale Energiedichteverteilung der Schwarzkörperstrahlung gezeigt, die für 300 K mithilfe von Gleichung (2) berechnet wurde. Abbildung 3 macht deutlich, dass die NN-Streckschwingung aufgrund der geringen Photonendichte bei dieser Wellenzahl nicht signifikant zu IR-getriebenen Prozessen beitragen kann. Obwohl die Strahlungsdichte in der Region der  $\text{N}_2\text{O}$ -Biegeschwingungen und RhRh-Schwingungen hoch ist, limitiert die geringe Oszillatortärke dieser Übergänge ihre Bedeutung als IR-Absorber. Die NO-Streckschwingung bei ca.  $1300 \text{ cm}^{-1}$  stellt jedoch eine nahezu optimale Kombination eines großen Übergangsmoments in einer spektralen Region mit starkem Strahlungsfeld dar. Die Dominanz dieser Mode bei der Bestimmung der IR-Absorptionsrate ist in Abbildung 2b) gezeigt, in der die nicht-gefüllten Kreise die Absorptionsrate durch die NO-Streckschwingung darstellen. In einem Schwarzkörperstrahlungsfeld von 300 K ist die NO-Streckschwingung für die Aufnahme von mehr als 85 % der insgesamt absorbierten Energie verantwortlich.

Im Prinzip kann jeder Anteil der Mutterionenpopulation, der weniger als  $1300 \text{ cm}^{-1}$  unterhalb einer Aktivierungsenergie liegt, durch Absorption eines einzelnen IR-Photons in der NO-Streckschwingung über diese Barriere gehoben werden. Wenn wir vom „sudden-death“-Modell der Schwarzkörperstrahlungsaktivierung ausgehen (anwendbar auf kleine Moleküle mit weniger als 100 Schwingungsmoden),<sup>[2a]</sup> bei dem die Reaktion schnell gegenüber der Emission eines Photons ist, dann könnte solch ein Absorptionsprozess die Zersetzung des Mutterions erklären. Diese Situation wird in Abbildung 4



**Abbildung 4.** Berechnete Verteilungen der inneren Energie der hier untersuchten Eingangskanalkomplexe (ausgehend von 300 K), dargestellt im Vergleich zu den implizierten Barrieren für die Abspaltung von  $\text{N}_2$  und die Desorption von  $\text{N}_2\text{O}$ . Die Pfeile stellen die Energie eines Quants der NO-Streckschwingung in der  $\text{N}_2\text{O}$ -Einheit dar, und damit liegen die farbig gekennzeichneten Anteile der Verteilung innerhalb der Energie eines Photons der relevanten Kanalöffnung.

schematisch gezeigt. Die berechnete Verteilung der inneren Energie einer Population von Clustern bei 300 K ist maßstabsgerecht im Inneren des Eingangskanals der Potentialfläche der Reaktion dargestellt. Eine Clusterpopulation, die nicht reagiert, würde einer Boltzmann-Verteilung folgen. Die Reaktions- und Desorptionskanäle führen zu einem Abschneiden der tatsächlichen Verteilung der inneren Energie beim niedrigsten Energieschwellenwert.<sup>[2a]</sup> Der Eingangskanal ist nach links durch die  $\text{N}_2\text{O}$ -Desorptionsbarriere und nach rechts durch die Reaktionsbarriere gebunden. Die Verteilung der inneren Energie wurden aus den berechneten harmonischen Schwingungsfrequenzen ermittelt (siehe SI für die Strukturen). Die Erwartungswerte der Schwingungsenergie dieser Komplexe,  $\langle E_{\text{vib}} \rangle$ , betragen bei 300 K 25.4  $\text{kJ mol}^{-1}$  bzw. 30.2  $\text{kJ mol}^{-1}$  – fast die Hälfte der wahrscheinlich involvierten Barrieren.

Die in Abbildung 4 gezeigten Barrieren entsprechen jenen, die qualitativ durch die in Abbildung 1 dargestellten Ergebnisse zu erwarten sind. Die ähnlichen Verzweigungsverhältnisse für  $\text{Rh}_5\text{N}_2\text{O}^+$  deuten darauf hin, dass die Barrieren für die  $\text{N}_2\text{O}$ -Zersetzung und die Desorption von  $\text{N}_2\text{O}$  vergleichbar sind. Außerdem ist klar, dass ein kleiner Anteil der Mutterionenverteilung innerhalb eines Quants der NO-Streckschwingungsenergie unterhalb der Barriere liegt. Ebenso weist die Abwesenheit der  $\text{N}_2\text{O}$ -Desorption bei  $\text{Rh}_6\text{N}_2\text{O}^+$  darauf hin, dass die Barriere für diesen Prozess bedeutend höher ist als für die Reaktion.

Schwarzkörperstrahlungsaktivierung kann mit IR-MPD- und Stoßaktivierungsuntersuchungen derselben Komplexe verglichen werden. In IR-MPD-Experimenten mit einem

Freie-Elektronen-Laser (FEL)<sup>[8]</sup> werden einzelne Schwingungsmoden gepumpt. Im Fall von  $\text{Rh}_5\text{N}_2\text{O}^+$  wird das Produktverzweigungsverhältnis von der Desorption dominiert. Die Reaktion wurde nur in geringem Ausmaß beobachtet. Im Gegensatz dazu führt Schwarzkörperstrahlungsaktivierung zu vergleichbaren Geschwindigkeitskonstanten für die Desorption und die Reaktion. In IR-MPD-Untersuchungen von  $\text{Rh}_6\text{N}_2\text{O}^+$  führte die Reaktion zu einem größeren Anteil an Produkten, war jedoch immer noch ein untergeordneter Kanal. In der Schwarzkörperstudie ist die Reaktion der einzige Kanal. Verantwortlich für diese Unterschiede ist der Photonenfluss der jeweiligen Anregungsquelle. Die FEL-Intensität ermöglicht die Absorption mehrerer (sogar vieler) Photonen, wodurch die Komplexe energetisch so hoch angeregt werden, dass entropische Effekte die Geschwindigkeitskonstanten dominieren.<sup>[12]</sup> Im Gegensatz dazu stellen die hier beschriebenen Schwarzkörperstudien eine Variante der IR-Anregung mit äußerst niedrigem Photonenfluss dar. Die wahrscheinliche Zeitskala für Reaktionen ist viel kleiner als die durchschnittliche Zeit zwischen zwei Photonenabsorptionen, und folglich liefert diese Technik eine empfindlichere Untersuchung der relativen Barriehöhen als IR-MPD. Die Ergebnisse der vorliegenden Studie ähneln den durch Niedrigenergie-Stoßaktivierung gewonnenen Resultaten.<sup>[9]</sup>

Schwarzkörper-IR-Anregung wurde eingesetzt, um Eingangskanalkomplexe für die Zersetzung von Distickstoffoxid auf isolierten Rhodiumclustern zu untersuchen. Hierbei handelt es sich um ein ungewöhnliches Beispiel für schwarzkörperstrahlungsgtriebene chemische Reaktivität (im Gegensatz zu einfacher Fragmentation) und, soweit wir wissen, um das erste Beispiel auf isolierten Metallclustern. Für die hier untersuchten Systeme, bei denen die Aktivierungsenergien kleiner als 1 eV sind, stellt diese Methode eine äußerst empfindliche Möglichkeit zur Überprüfung relativer Barriehöhen im Eingangskanal dar.

Eingegangen am 25. September 2014,  
veränderte Fassung am 5. November 2014  
Online veröffentlicht am 4. Dezember 2014

**Stichwörter:** BIRD · Cluster · Heterogene Katalyse · Rhodium · Schwarzkörperstrahlung

- [1] a) S. M. Lang, T. M. Bernhardt, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2012**, *14*, 9255–9269; b) M. B. Knickelbein, *Annu. Rev. Phys. Chem.* **1999**, *50*, 79–115; c) P. B. Armentrout, *Annu. Rev. Phys. Chem.* **2001**, *52*, 423–461; d) R. A. J. O'Hair, G. N. Khairallah, *J. Cluster Sci.* **2004**, *15*, 331–363; e) D. J. Harding, A. Fielicke, *Chem. Eur. J.* **2014**, *20*, 3258–3267.
- [2] a) R. C. Dunbar, *Mass Spectrom. Rev.* **2004**, *23*, 127–158; b) R. C. Dunbar, T. B. McMahon, *Science* **1998**, *279*, 194–197.
- [3] D. Thoelmann, D. S. Tonner, T. B. McMahon, *J. Phys. Chem.* **1994**, *98*, 2002–2004.
- [4] a) L. Deng, E. N. Kitova, J. S. Klassen, *J. Am. Soc. Mass Spectrom.* **2013**, *24*, 988–996; b) M. A. Fentabil, R. Daneshfar, E. N. Kitova, J. S. Klassen, *J. Am. Soc. Mass Spectrom.* **2011**, *22*, 2171–2178; c) W. J. Wang, E. N. Kitova, J. X. Sun, J. S. Klassen, *J. Am. Soc. Mass Spectrom.* **2005**, *16*, 1583–1594; d) R. A. Jockusch, P. D. Schnier, W. D. Price, E. F. Strittmatter, P. A. Demirev, E. R. Williams, *Anal. Chem.* **1997**, *69*, 1119–1126.

- [5] a) C. van der Linde, M. K. Beyer, *J. Phys. Chem. A* **2012**, *116*, 10676–10682; b) M. B. Burt, S. G. A. Decker, T. D. Fridgen, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2012**, *14*, 15118–15126; c) M. F. Bush, R. J. Saykally, E. R. Williams, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 9122–9128; d) T. Schindler, C. Berg, G. Niedner-Schatteburg, V. E. Bondybey, *Ber. Bunsen-Ges.* **1992**, *96*, 1114–1120; e) B. S. Fox, M. K. Beyer, V. E. Bondybey, *J. Phys. Chem. A* **2001**, *105*, 6386–6392.
- [6] a) O. P. Balaj, C. B. Berg, S. J. Reitmeier, V. E. Bondybey, M. K. Beyer, *Int. J. Mass Spectrom.* **2009**, *279*, 5–9; b) R. C. Dunbar, *J. Phys. Chem.* **1994**, *98*, 8705–8712.
- [7] a) M. S. Ford, M. L. Anderson, M. P. Barrow, D. P. Woodruff, T. Drewello, P. J. Derrick, S. R. Mackenzie, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2005**, *7*, 975–980; b) D. Harding, M. S. Ford, T. R. Walsh, S. R. Mackenzie, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2007**, *9*, 2130–2136; c) M. L. Anderson, M. S. Ford, P. J. Derrick, T. Drewello, D. P. Woodruff, S. R. Mackenzie, *J. Phys. Chem. A* **2006**, *110*, 10992–11000; d) A. Yamada, K. Miyajima, F. Mafune, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2012**, *14*, 4188–4195; e) H. J. Xie, M. Ren, Q. F. Lei, W. J. Fang, *J. Phys. Chem. A* **2011**, *115*, 14203–14208; f) D. J. Harding, R. D. L. Davies, S. R. Mackenzie, T. R. Walsh, *J. Chem. Phys.* **2008**, *129*, 124304; g) D. Harding, S. R. Mackenzie, T. R. Walsh, *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*, 18272–18277.
- [8] a) A. C. Hermes, S. M. Hamilton, W. S. Hopkins, D. J. Harding, C. Kerpal, G. Meijer, A. Fielicke, S. R. Mackenzie, *J. Phys. Chem. Lett.* **2011**, *2*, 3053–3057; b) S. M. Hamilton, W. S. Hopkins, D. J. Harding, T. R. Walsh, M. Haertelt, C. Kerpal, P. Gruene, G. Meijer, A. Fielicke, S. R. Mackenzie, *J. Phys. Chem. A* **2011**, *115*, 2489–2497; c) S. M. Hamilton, W. S. Hopkins, D. J. Harding, T. R. Walsh, P. Gruene, M. Haertelt, A. Fielicke, G. Meijer, S. R. Mackenzie, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 1448–1449.
- [9] I. S. Parry, A. Kartouzian, S. M. Hamilton, O. P. Balaj, M. K. Beyer, S. R. Mackenzie, *J. Phys. Chem. A* **2013**, *117*, 8855–8863.
- [10] C. Adlhart, E. Uggerud, *J. Chem. Phys.* **2005**, *123*, 10.
- [11] T. Schindler, C. Berg, G. Niedner-Schatteburg, V. E. Bondybey, *Chem. Phys. Lett.* **1996**, *250*, 301–308.
- [12] a) W. D. Price, P. D. Schnier, R. A. Jockusch, E. F. Strittmatter, E. R. Williams, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 10640–10644; b) W. D. Price, R. A. Jockusch, E. R. Williams, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 3474–3484.