



Zum Charakter der chemischen Bindung von Argonatomen mit gemischten Gold/Silber-Trimeren**

Armin Shayeghi,* Roy L. Johnston, David M. Rayner, Rolf Schäfer und André Fielicke*

Abstract: Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit der kontrovers diskutierten Natur der chemischen Bindung von Edelmetallen mit Edelgasen. Experimentelle Untersuchungen verweisen auf besonders starke Au-Ar-Bindungen in Argon-Komplexen gemischter Au/Ag-Trimere. Infrarotspektren zeigen einen enormen Einfluss des Edelgases auf die Schwingungsmoden, insbesondere in Au-reichen Trimeren, in denen die Ar-Atome aufgrund einer relativistisch erhöhten Kovalenz der Au-Ar-Bindung stark involviert sind. In Ag-reichen Trimeren dominieren die Schwingungsmoden des Metallgerüstes, was auf einen stärkeren elektrostatischen Charakter der Ag-Ar-Bindung hinweist. Die Experimente werden durch Dichtefunktionaltheorie-Rechnungen gestützt, die zeigen, wie die relativistischen Unterschiede zwischen Au und Ag zu stärkeren Au-Ar-Bindungen führen. Durch die Möglichkeit, die Zusammensetzung und somit die Ladungsverteilung zu variieren, erweisen sich die Trimere als ideales Modellsystem, um die chemische Natur der Wechselwirkung von Edelgasen mit geschlossenschaligen Goldverbindungen zu studieren.

Die Chemie der Edelgase und Edelmetalle hat in den vergangenen Jahrzehnten einen Aufschwung erlebt und ein breites Interesse nach sich gezogen.^[1] Insbesondere die Entdeckung der ersten isolierbaren Verbindung mit Au-Xe-Bindungen von Seidel und Seppelt um 2000, in Form des $[\text{AuXe}_4]^{2+}$ -Kations, hat großes Aufsehen erregt.^[2] Nachfolgend wurden diverse Edelgasverbindungen der allgemeinen Zusammensetzung EgAuX (Eg = Ne, Ar, Kr; X = Cl, F)^[3,4] und $[\text{AuXe}_n]^{2+}$ ($n = 1, 2$) gefunden,^[5] die aufzeigen, dass Edelgase direkt an Edelmetalle wie Gold binden können. Es scheint, dass die „noble Gesinnung“ der Elemente in den Gruppen 11 und 18 nicht für bare Münze genommen werden kann.

Die Untersuchung einer Wechselwirkung von Edelgasen mit dem geschlossenschaligen Au^+ -Kation begann etwas früher,^[6–8] und ist nach wie vor Gegenstand zahlreicher Studien,^[9–12] obwohl es sich bei den zweiatomigen Au^+ -Eg-Komplexen um vermeintlich einfache Systeme handelt. Verschiedene Einflüsse, Dispersionswechselwirkungen und ladungsinduzierte Dipol-Dipol-Wechselwirkungen sowie kovalente Bindungsanteile, spielen eine wichtige Rolle bei der Beschreibung ihrer interessanten chemischen Bindung. In den 90er Jahren schlug Pykkö eine erhöhte Kovalenz dieser Wechselwirkung vor, die innerhalb der Edelgasgruppe mit der Ordnungszahl wächst, basierend auf einem signifikanten Ladungstransfer von Xe zu Au^+ , was formal auf die Ausbildung einer chemischen Bindung hinweist.^[6] Diese vorschlagene, erhöhte Kovalenz wurde in Frage gestellt und stattdessen auf langreichweite Polarisations- und Dispersionseffekte zurückgeführt.^[7] Allerdings wurde die Erklärung der chemischen Bindung auf der Grundlage von Multipolwechselwirkungen höherer Ordnung durch Coupled-Cluster-Berechnungen in Frage gestellt.^[10,13,14] All-Elektronen-Dirac-Coulomb-Coupled-Cluster-Studien in der relativistischen Vierkomponenten-Formulierung weisen ebenfalls auf die Bildung polarer, kovalenter Bindungen in den Au^+ -Eg-Komplexen hin und stützen somit die ursprüngliche Deutung von Pykkö.^[11] Eine aktuelle Coupled-Cluster- und DFT-Bindungsanalyse von M-Eg-Komplexen (M = Cu, Ag, Au; Eg = Kr, Xe, Rn) verschiedener Ladungszustände ergab ebenfalls, dass in kationischen Au^+ -Eg-Komplexen sowohl elektrostatische als auch kovalente Wechselwirkungen für die Bindungsstärke verantwortlich sind,^[12] während die Bindungen in anionischen und neutralen Spezies von rein elektrostatischer Natur sind. Die Ergebnisse dieser Studien können als eine relativistische Bindungslängenkontraktion interpretiert.

[*] A. Shayeghi, Prof. Dr. R. Schäfer
Eduard-Zintl-Institut, Technische Universität Darmstadt
Alarich-Weiss-Straße 8, 64287 Darmstadt (Deutschland)
E-Mail: shayeghi@cluster.pc.chemie.tu-darmstadt.de

Prof. Dr. R. L. Johnston
School of Chemistry, University of Birmingham
Edgbaston, Birmingham B15 2TT (Großbritannien)

Dr. D. M. Rayner
National Research Council of Canada
100 Sussex Drive, Ottawa, Ontario K1A 0R6 (Kanada)

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) für die Bereitstellung der

Strahlzeit am FELIX und den FELIX-Mitarbeitern für ihre fachkundige Unterstützung, insbesondere Dr. B. Redlich und Dr. A. F. G. van der Meer. Diese Arbeit wurde vom Fritz-Haber-Institut der Max-Planck-Gesellschaft, dem Exzellenzcluster „Unifying Concepts in Catalysis“ der TU Berlin, der Deutschen Forschungsgemeinschaft (SCHA 885/10-2 und FI 893/3) und der Merck'schen Gesellschaft für Kunst und Wissenschaft e.V. unterstützt. Die Berechnungen wurden am Blue-BEAR, University of Birmingham,^[42] am MidPlus, Regional Centre of Excellence for Computational Science, Engineering and Mathematics (gefördert unter EPSRC, EP/K000128/1) und über unsere Mitgliedschaft im UK's HPC Materials Chemistry Consortium (gefördert von der EPSRC, EP/L000202) durchgeführt. Für diese Arbeit wurde die ARCHER-Einrichtung genutzt, gefördert vom Office of Science and Technology in Großbritannien.

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.201503845> zu finden.

tiert werden, die das Resultat einer Stabilisierung von Elektronen in s- und p-Schalen und der Destabilisierung in d- und f-Schalen ist. Diese Studien werfen dennoch viele Fragen bezüglich dieser ungewöhnlich starken Wechselwirkung des geschlossenschaligen $d^{10}\text{-}\text{Au}^+$ -Kations mit einem Edelgasatom auf.^[8]

Um einen tieferen Einblick zu erhalten, sind gemischte Gold-Silber-Trimere ein ideales Modellsystem. Die geschlossenschaligen, trigonalen Cluster^[15] ermöglichen, die Edelmetall-Edelgas-Wechselwirkungen in Abhängigkeit von der Zusammensetzung und der damit verknüpften, asymmetrischen Ladungsverteilung, die aus den unterschiedlichen Pauling-Elektronegativitäten von 2.5 und 1.9 für Au bzw. Ag resultiert, zu studieren.^[16] Die Edelmetallcluster sind aus chemischer Sicht besonders interessante Objekte,^[17,24] vor allem aufgrund ihrer bemerkenswerten optischen^[18,19] und katalytischen Eigenschaften.^[20-23]

Um die Edelmetall-Edelgas-Wechselwirkungen besser zu verstehen, wurden Infrarot(IR)-Spektren gemessen, da die Schwingungsmoden empfindlich von der chemischen Bindung zwischen den Atomen abhängen. Die Ferninfrarot-Mehrphotonen-Dissoziationspektroskopie (FIR-MPD) ist eine bewährte Methode, um IR-Spektren von kleinen und isolierten Molekülen (z.B. Metallclustern) aufzuzeichnen, wobei Edelgasatome als eine Art Sonde für die Photoabsorption dienen.^[25] Die schwach gebundenen Edelgasatome ermöglichen dabei einfach detektierbare Dissoziationskanäle, üblicherweise ohne die elektronische Struktur ihrer Wirtsmoleküle wesentlich zu beeinflussen. Letzteres ist zumindest eine häufige Annahme. Jedoch wurde kürzlich für kleine, neutrale Kryptonkomplexe von Goldclustern gezeigt, dass das Edelgasatom nicht als reine Sonde fungiert und für die Deutung der IR-Spektren explizit berücksichtigt werden muss.^[26,27] Außerdem wurde im geschlossenschaligen Gold-Dimer Au_2 eine Stärkung der Au-Au-Bindung nach einer Anlagerung von Kr beobachtet, mit erheblichem Einfluss auf die entsprechenden IR-Spektren. Auch das deutet auf eine erhöhte Kovalenz der Au-Kr-Bindung hin.^[30] Für neutrale Silbertrimere wurde hingegen gezeigt, dass die Edelgasatome die Schwingungsfrequenzen in der Regel nur leicht verschieben und somit keinen signifikanten Einfluss auf das Schwingungsspektrum haben.^[28] Der kovalente Charakter neutraler M-Eg-Bindungen (M = Be, Cu, Ag, Au, Pt; Eg = He, Ne, Ar, Kr, Xe) wurde, in gewissem Maße, auf nichtdispersive und nichtkovalente schwache Wechselwirkungen zurückgeführt, in Analogie zur Wasserstoffbrücke.^[29]

Auf der Grundlage dieser Studien ist es das Ziel der vorliegenden Arbeit, die Wechselwirkung des Au^+ -Eg-Komplexes mithilfe von kationischen Argonkomplexen gemischter Gold/Silber-Trimere besser verstehen zu lernen, und zwar durch die Messung von IR-Spektren in Kombination mit DFT-Rechnungen. Die generelle Vorgehensweise ist wie folgt: Berechnete Schwingungsspektren in der harmonischen Näherung für die gemischten, kationischen Trimere mit angelagerten Argonatomen werden mit experimentellen IR-Spektren verglichen. Um die Spektren mit der FIR-MPD-Methode zu bestimmen,^[25,31] wurden die Au/Ag-Trimere in einer gepulsten Laserverdampfungsquelle erzeugt, unter Verwendung einer Mischung von 0.25% Ar in Helium als

Expansionsgas. Die Cluster werden anschließend in einer kryogenen Düse auf 150 K thermalisiert und mit einem Relektron-Flugzeitmassenspektrometer detektiert. Ein intensiver und durchstimmbarer Ferninfrarot-Puls des Free Electron Laser for Infrared eXperiments (FELIX)^[32] bestrahlt den Molekularstrahl entgegengesetzt zur Flugrichtung. Kopelt die IR-Strahlung resonant an Schwingungsmoden, können viele Photonen absorbiert werden, wodurch sich der Cluster aufheizt und dissoziert (Eg-Atome werden abgedampft). Dies führt zu einer Verringerung des entsprechenden Massensignals, die in Abhängigkeit der FELIX-Wellenlänge gemessen wird. Die dazugehörigen IR-Spektren werden als Absorptionsquerschnitte dargestellt.^[33]

Die Strukturen der Trimere und deren Ar-Komplexe wurden in NWChem v6.3^[34] unter Verwendung des def2-TZVPP-Basisatzes und des entsprechenden skalar-relativistischen effektiven Kernpotentials (def2-ECP) lokal optimiert.^[35] Das langreichweiten-korrigierte LC- ω PBEh-Funktional wird eingesetzt,^[36] da es sich in der Beschreibung der optischen Absorptionsspektren von gemischten Gold/Silber-Clustern bewährt hat.^[37] Der höhere, langreichweite Anteil an Hartree-Fock-Austausch hat sich in der Beschreibung der schwachen (nichtkovalenten) M-Eg-Bindung (M = Cu, Ag, Au; Eg = Kr, Xe, Rn) in Edelgaskomplexen kleiner Metallcluster als nützlich erwiesen.^[38] Hierbei sollte erwähnt werden, dass die theoretische Beschreibung der Edelmetall-Edelgas-Wechselwirkung mit DFT problematisch ist, da Dispersionswechselwirkungen nicht korrekt erfasst werden.^[39] Für die lokal optimierten Strukturen werden schließlich die IR-Spektren in der harmonischen Näherung berechnet. Diese IR-Linienspektren werden mit Gauß-Funktionen mit einer Halbwertsbreite (FWHM) von 5 cm^{-1} gefaltet, um die berechneten Spektren besser mit dem Experiment vergleichen zu können.

Bereits den Massenspektren in Abbildung 1 ist eine verstärkte Cluster-Argon-Wechselwirkung in goldreichen Trimere zu entnehmen. Die Massensignale der Argonspesies gewinnen mit steigender Anzahl an Goldatomen an Intensität. Der $\text{Au}_3^+\text{-}\text{Ar}_3$ -Cluster hat eine signifikant höhere Intensität als der Ausgangscluster Au_3^+ , was auf eine höhere Bildungsrate der entsprechenden Argonkomplexe in der Clusterquelle deutet. Das Strukturmotiv aller Trimerzusammensetzungen ist das gleichseitige bzw. gleichschenklige Dreieck mit D_{3h} -Symmetrie für Au_3^+ und Ag_3^+ und C_{2v} für die gemischten Au_2Ag^+ - und AuAg_2^+ -Cluster. Die geometrischen Strukturen der entsprechenden Argonkomplexe sind zusammen mit differentiellen Ar-Bindungsenergien (in eV) in Abbildung 2 gezeigt. Im Falle des Au_3^+ -Clusters liegen die berechneten Ar-Bindungsenergien für das erste, zweite und dritte Argonatom bei 0.31 eV, 0.28 eV und 0.26 eV, in guter Übereinstimmung mit experimentellen Werten aus einer Messung der temperaturabhängigen Argonanlagerung.^[40] Zusätzliche Rechnungen für den Au^+ -Ar-Komplex ergeben eine Au^+ -Ar-Bindungslänge von 250 pm und eine Bindungsenergie von 0.48 eV, in sehr guter Übereinstimmung mit bereits vorhandenen Studien,^[11,14,41] was die eingesetzte DFT-Methodik rechtfertigt. Die differentiellen Bindungsenergien nehmen mit der Anzahl an Silberatomen ab, d.h., die Do-

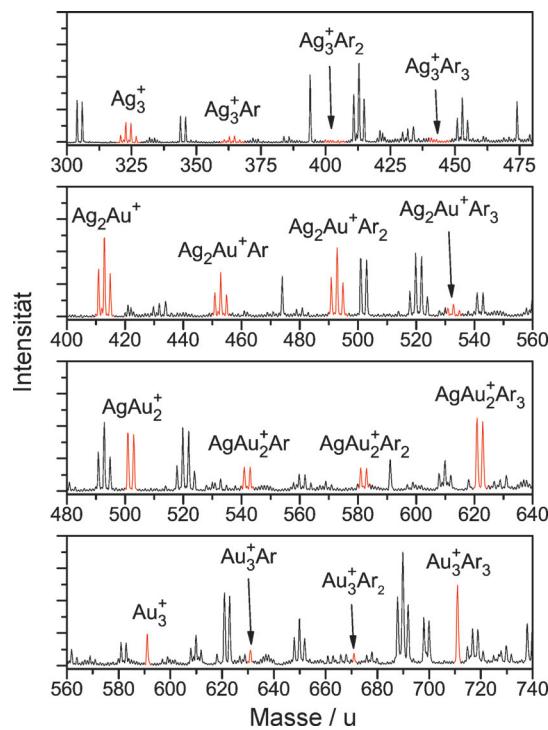


Abbildung 1. Massenspektrum der $\text{Au}_n\text{Ag}_m^+\cdot\text{Ar}_k$ -Cluster. Komplexe mit $n+m=3$ und $k=0-3$ sind hervorgehoben. Mit steigendem Goldanteil in den Trimeren wird eine höhere Intensität der Argonkomplexe beobachtet.

tierung des Au_3^+ -Clusters mit Ag-Atomen führt zu einer Reduktion der Ar-Bindungsenergien.

Die experimentellen FIR-MPD-Spektren der Trimerkationen, in denen jedes Metallatom durch ein Argonatom koordiniert wird, sind in Abbildung 3 gezeigt. Argonkomplexe des Ag_3^+ -Clusters konnten unter den gegebenen Versuchsbedingungen nicht beobachtet werden und sind daher nicht enthalten. Wirken die Argonatome als reine Sonde, so liegen die Normalmoden mit signifikanter Beteiligung der Ar-Atome normalerweise unterhalb von 100 cm^{-1} . Der hier gezeigte Wellenzahlbereich von $100-250\text{ cm}^{-1}$ adressiert also Schwingungsmoden, an denen vor allem die Edelmetallatome beteiligt sind. Im Fall des $\text{Au}_3^+\cdot\text{Ar}_3$ -Clusters liegt der berechnete, intensivste Schwingungsübergang bei 134 cm^{-1} . Er besteht aus zwei entarteten Schwingungsmoden und ist in exzellenter Übereinstimmung mit dem experimentellen FIR-MPD-Spektrum. Auch für den $\text{Au}_2\text{Ag}^+\cdot\text{Ar}_3$ -Cluster ergibt sich eine sehr gute Übereinstimmung zwischen Experiment und Theorie. Die berechneten harmonischen Frequenzen des $\text{AuAg}_2^+\cdot\text{Ar}_3$ -Clusters weisen eine leichte Rotverschiebung (5 cm^{-1}) verglichen mit dem Experiment auf. Vermutlich ist die schwächere Ag-Ar-Bindung, mit erhöhtem dipolarem und dispersivem Charakter, für die etwas schlechtere Übereinstimmung mit den Kraftkonstanten aus der DFT verantwortlich. Insgesamt gelingt es mithilfe der verwendeten DFT-Methodik die experimentell beobachteten Schwingungsspektren sehr gut zu deuten und somit den untersuchten Argon-Edelmetallclustern eindeutig eine geometrische Struktur zuzuordnen.

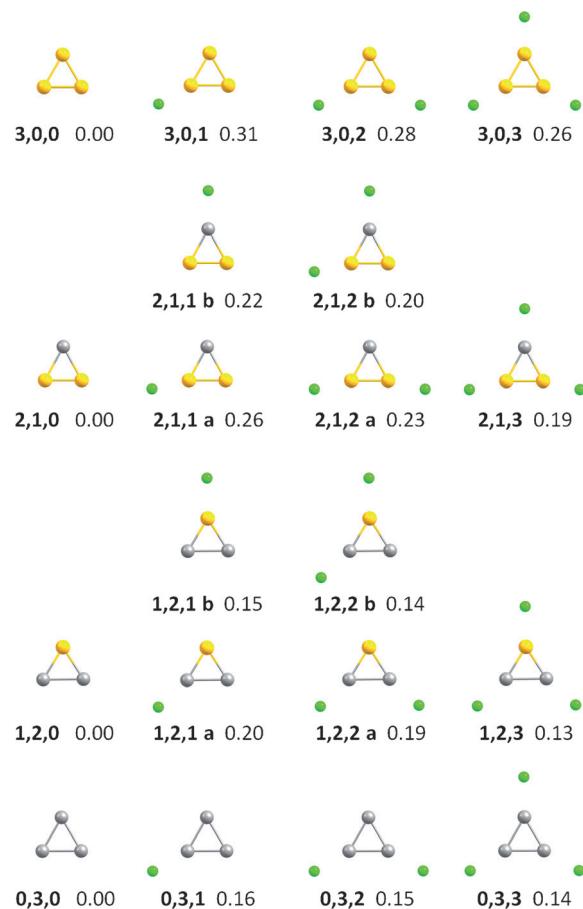


Abbildung 2. Strukturen der Cluster $\text{Au}_3^+\cdot\text{Ar}_k$, $\text{Au}_2\text{Ag}^+\cdot\text{Ar}_k$, $\text{AuAg}_2^+\cdot\text{Ar}_k$ und $\text{Ag}_3^+\cdot\text{Ar}_k$ ($k=1-3$). Die fett gedruckten Zahlen stehen für die n,m,k in $\text{Au}_n\text{Ag}_m^+\cdot\text{Ar}_k$ gefolgt von den differentiellen Bindungsenergien in eV. Für eine bessere Übersicht sind nur die energetisch tiefliegendsten Isomere gezeigt.

Die berechneten Schwingungsspektren der Ausgangscluster sind ebenfalls in allen Spektren als gestrichelte schwarze Linien gezeigt. Interessanterweise zeigt der Au_3^+ -Cluster nicht die intensive Bande bei 134 cm^{-1} , die für den $\text{Au}_3^+\cdot\text{Ar}_3$ -Komplex gefunden wird, sondern nur eine sehr schwache Bande bei 115 cm^{-1} . Wird nur ein Au-Atom durch Ag ersetzt, führt dies zu einer verbesserten Übereinstimmung, dennoch unterscheidet sich das berechnete IR-Spektrum des Ausgangsclusters Au_2Ag^+ immer noch signifikant von dem des Argonkomplexes $\text{Au}_2\text{Ag}^+\cdot\text{Ar}_3$. Im Falle der silberreichen Zusammensetzung AuAg_2^+ sind die berechneten Frequenzen des Ausgangsclusters und des entsprechenden Argonkomplexes dagegen in besserer Übereinstimmung. Hier führt die Anlagerung von Argonatomen bereits nur noch zu einer Rotverschiebung um etwa 10 cm^{-1} und einer etwas geringeren Intensität der dominierenden Mode bei etwa 150 cm^{-1} .

Für die einfach koordinierten Argonkomplexe **2,1,1** und **1,2,1** und die zweifach koordinierten **2,1,2** und **1,2,2** zeigen die Berechnungen zusätzlich, dass diejenigen Koordinationsstellen an den Clustern bevorzugt werden, in denen die Metallatome eine homonukleare und eine heteronukleare Bindung zu den Nachbarmetallatomen aufweisen. Die Partialladung

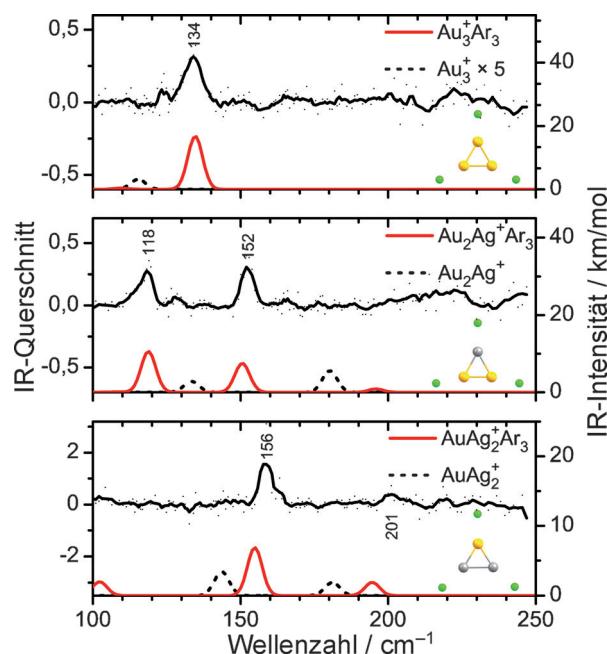


Abbildung 3: FIR-MPD-Datenpunkte der $\text{Au}_n\text{Ag}_m^+\cdot\text{Ar}_3$ ($n+m=3$) Cluster verbunden von einem gleitenden Mittelwert (5-pt.), um das Auge zu leiten (schwarze Linie), verglichen mit berechneten IR-Spektren auf dem LC- ω PBEh/def2-TZVPP-Theorieniveau. Infrarotspektren der nackten Cluster sind ebenfalls als gestrichelte schwarze Linien dargestellt. Die experimentellen Peakpositionen sind in cm^{-1} gegeben und haben eine Genauigkeit von $\pm 2 \text{ cm}^{-1}$.

scheint dabei keine wesentliche Rolle zu spielen, wie durch eine Analyse mit der Löwdin- und Mulliken-Methode (Tabelle 1) gezeigt werden kann.

Tabelle 1: Partialladungen in Einheiten der Elementarladung nach der Löwdin- und der Mulliken(in Klammern)-Methode für die gemischten Kationen ohne angelagerte Ar-Atome.

Zentrum	Au_2Ag^+	AuAg_2^+
Au	0.30 (0.14)	0.24 (0.00)
Ag	0.40 (0.72)	0.38 (0.50)

Wie zu erwarten, ist die größere Partialladung auf den Silberatomen zu finden, was dazu führt, dass diese die größte ladungsinduzierte Dipol-Wechselwirkung mit den Ar-Atomen aufweisen. Doch anscheinend ist diese Wechselwirkung nicht der entscheidende Beitrag, der die Anlagerung von Ar-Atomen in kationischen Au/Ag-Clustern kontrolliert.

Das Anlagerungsverhalten der Argonatome kann im Hinblick auf die relativistisch erhöhte Ionisierungsenergie von Au interpretiert werden, die zu einer erhöhten Elektronegativität und einem erhöhten kovalenten Charakter der $\text{Au}^+\text{-Ar}$ -Bindung führt, wie von Pyykkö vorhergesagt.^[6] Werden die reinen Wirtscluster Au_3^+ und Ag_3^+ verglichen, so ist der Wert der gesamten Ar-Bindungsenergie für $\text{Au}_3^+\cdot\text{Ar}_3$ (0.84 eV) signifikant höher als der für $\text{Ag}_3^+\cdot\text{Ar}_3$ (0.45 eV). Diese erhöhte Bindungsenergie in goldreichen Clustern kann nicht durch eine unterschiedliche Ladungsverteilung be-

gründet werden, da es sich jeweils um gleichseitige Dreiecke (D_{3h}) handelt, und ist auch nicht auf unterschiedliche isotrope Polarisierbarkeiten α_{iso} zurückzuführen. Aus den unabhängigen Komponenten des Polarisierbarkeitstensors ergibt sich nämlich $\alpha_{\text{iso}} = 3.6 \text{ \AA}^3/\text{Atom}$ für Au_3^+ und demgegenüber sogar ein leicht erhöhter Wert von $3.8 \text{ \AA}^3/\text{Atom}$ für Ag_3^+ . Daher können weder die permanente noch die induzierte Ladungsverteilung diese erhöhte Bindungsstärke erklären. Die Ar-Anlagerung muss demnach auf den vergrößerten kovalenten Anteil der $\text{Au}^+\text{-Ar}$ -Bindung und somit auf einen rein relativistischen Effekt zurückzuführen sein.^[6,16]

Die erhöhte Stabilität spiegelt sich ebenfalls in den Bindungslängen wider, die in Tabelle 2 für alle Trimerzusammensetzungen angegeben sind. Hier zeigt sich in $\text{Au}_3^+\cdot\text{Ar}_3$ eine Au-Ar-Bindungslänge von 259 pm, die sogar kleiner als

Tabelle 2: Bindungsängen (in pm) der M-Ar- und M-M-Bindungen (M=Au, Ag) in dreifach koordinierten Trimeren.

Bindung	$\text{Au}_3^+\cdot\text{Ar}_3$	$\text{Au}_2\text{Ag}^+\cdot\text{Ar}_3$	$\text{AuAg}_2^+\cdot\text{Ar}_3$	$\text{Ag}_3^+\cdot\text{Ar}_3$
Au-Au	261	255	–	–
Au-Ar	259	263	279	–
Au-Ag	–	268	261	–
Ag-Ar	–	268	270	277
Ag-Ag	–	–	277	267

die Länge der Au-Au-Bindung mit 261 pm ist. Im $\text{Ag}_3^+\cdot\text{Ar}_3$ -Cluster dagegen ist die Ag-Ag-Bindungslänge mit 267 pm etwas kürzer als die Ag-Ar-Bindung von 277 pm. Die Au-Ar-Bindungslänge in der silberreichen Zusammensetzung $\text{AuAg}_2^+\cdot\text{Ar}_3$ liegt hingegen bei 279 pm. Diese Verlängerung verweist auf einen stärkeren elektrostatischen Charakter, der auf einen starken Ladungstransfer der beiden Ag-Atome zum Au-Atom zurückzuführen ist.

Die Entwicklung der IR-Spektren mit der Anzahl an angelagerten Ar-Atomen ist in Abbildung 4 für alle Trimerzusammensetzungen und ihrer Ar-Spezies ($\text{Ag}_3^+\cdot\text{Ar}_k$) gezeigt, um noch besser zu verdeutlichen, welchen Einfluss die Anlagerung der Ar-Atome hat. Zusätzlich sind bei den intensiven Moden die Schwingungsauslenkungen der beteiligten Atome aller dreifach koordinierten $\text{Au}_n\text{Ag}_m^+\cdot\text{Ar}_3$ -Spezies dargestellt. Die IR-Spektren des $\text{Ag}_3^+\cdot\text{Ar}_k$ -Clusters (unten) werden kaum von den angelagerten Ar-Atomen beeinflusst. Ein Wechsel der Symmetrie von D_{3h} zu C_{2v} durch Anlagerung von Ar in **0,3,1** und **0,3,2**, führt zu einer Aufhebung der Entartung der symmetrischen und asymmetrischen Stretschwingerung bei 122 cm^{-1} . Auch die dipolverbotene Atmungsmodus bei 180 cm^{-1} tritt in Erscheinung. Diese verschwindet jedoch sobald die D_{3h} -Symmetrie in $\text{Ag}_3^+\cdot\text{Ar}_3$ (**0,3,3**) wieder erreicht wird. Gleichzeitig zeigt sich erneut eine Entartung der symmetrischen und asymmetrischen Stretschwingerung, die nur marginal um etwa 7 cm^{-1} blauverschoben sind. Eine ähnliche Situation wird für AuAg_2^+ vorgefunden. Die Normalmoden werden in diesem Cluster kaum von den Argonatomen beeinflusst, abgesehen von kleinen Verschiebungen und Unterschieden in den Intensitäten. Für Au_2Ag^+ zeigt sich ein stark abweichendes Verhalten von den bisherigen beiden Zusammensetzungen. Hier

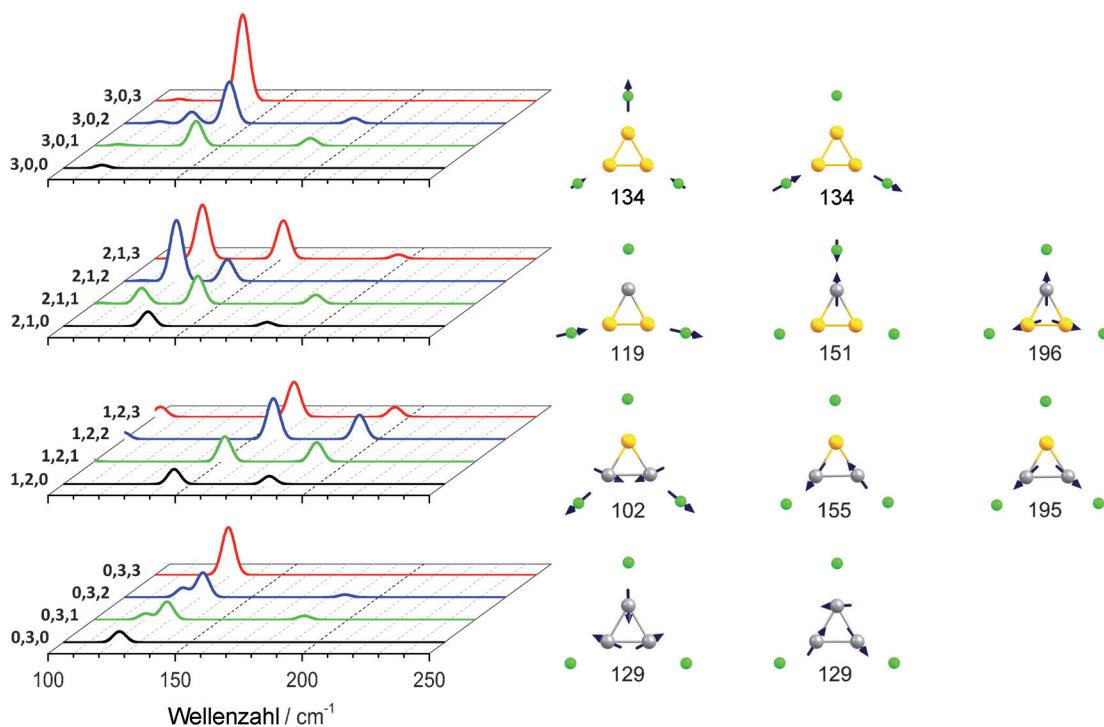


Abbildung 4. Entwicklung der IR-Spektren aller Trimerzusammensetzungen mit der Anzahl an angelagerten Argonatomen (links im Bild). Die Schwingungsauslenkungen der intensiven Übergänge mit den Atomauslenkungen sind für die energetisch tiefliegendsten, dreifach koordinierten Trimere gezeigt (rechts im Bild in cm^{-1}). Die Länge der Pfeile gibt die Amplitude der Schwingungsauslenkung an. Die Schwingungsspektren silberreicher Zusammensetzungen werden von den Argonatomen kaum beeinflusst. Für die goldreichen Zusammensetzungen gibt es dagegen starke Änderungen, und die Argonatome sind bei den dargestellten Schwingungsmoden aktiv beteiligt.

sind symmetrische und asymmetrische Ar-Streckschwingungen im experimentell untersuchten Messbereich zu sehen. Bei dem $\text{Au}_3^+\cdot\text{Ar}_k$ -Cluster schließlich ist ein starker Einfluss der Argonatome auf das Schwingungsspektrum sichtbar. Das wird insbesondere deutlich, wenn der freie Au_3^+ -Cluster mit dem Argonkomplex $\text{Au}_3^+\cdot\text{Ar}_3$ verglichen wird. Während das IR-Spektrum von Au_3^+ zwei entartete Streckschwingungen bei etwa 115 cm^{-1} aufzeigt, sind für $\text{Au}_3^+\cdot\text{Ar}_3$ zwei zusätzliche, entartete Streckschwingungen bei etwa 134 cm^{-1} vorhanden, in denen die Argonatome stark involviert sind. Die Beobachtungen offenbaren somit einen dramatischen Einfluss der Ar-Atome auf die IR-Spektren und Bindungsenergien goldreicher Trimere, der auf den relativistischen Unterschied zwischen Au und Ag zurückgeführt werden kann. Erwartungsgemäß würde sich dieser Effekt in der Gruppe der Edelgase mit höherer Ordnungszahl verstärken, da es zu einem noch stärkeren stärkeren Ladungstransfer von den Edelgas- zu den Goldatomen kommt.^[6]

Zusammenfassend hat die vorliegende Studie, ausgehend von einer Untersuchung der Ar-Anlagerung an gemischte Au/Ag-Trimere, detaillierte Einsichten in die $\text{Au}^+\cdot\text{Eg}$ -Wechselwirkung geliefert. Die Ar-Bindungsenergien goldreicher Trimere weisen auf starke Au-Ar-Bindungen hin, während die elektronische Struktur der silberreichen Trimere wenig bis kaum von den Argonatomen beeinflusst wird und sie sich somit eher wie nackte Cluster verhalten. Hier wirken die Ar-Atome tatsächlich nur als eine Art Sonde. Bei den goldreichen Zusammensetzungen haben die Argonatome dagegen einen stärkeren Einfluss, und die Argonkomplexe von

Au_2Ag^+ und Au_3^+ zeigen Schwingungsspektren eines sechsatomigen Moleküls, abweichend von denen der nackten Cluster. Daher sind die Edelgasatome hier nur bedingt als Sonde zu betrachten. Die Ar-Atome können also einen großen Einfluss auf die elektronische Struktur der Cluster haben, sodass es zur Ausbildung von Edelmetall-Edelgas-Bindungen mit einem hohen kovalenten Bindungsanteil kommt. In goldreichen Trimeren wird der kovalente Charakter aufgrund der hohen Elektronegativität von Au verstärkt. Dagegen findet in silberreichen Trimeren bereits ein Ladungstransfer von den Ag- zu den Au-Atomen statt, woraus ein geringerer Ladungstransfer von den Ar- zu den Au-Atomen resultiert und somit der kovalente Charakter der chemischen Bindung reduziert wird.

Stichwörter: Chemische Bindungen · Cluster · Edelgase · Edelmetalle · IR-Spektroskopie

Zitierweise: *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 10675–10680
Angew. Chem. **2015**, *127*, 10822–10827

- [1] W. Gochala, *Chem. Soc. Rev.* **2007**, *36*, 1632–1655.
- [2] S. Seidel, K. Seppelt, *Science* **2000**, *290*, 117–118.
- [3] C. J. Evans, A. Lesarri, M. C. L. Gerry, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 6100–6105.
- [4] X. Wang, L. Andrews, K. Willmann, F. Brosi, S. Riedel, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 10628–10632; *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 10780–10784.
- [5] T. Drews, S. Seidel, K. Seppelt, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 454–456; *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 470–473.

- [6] P. Pyykkö, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 2067–2070.
- [7] J. P. Read, A. D. Buckingham, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 9010–9013.
- [8] R. Wessendorp, P. Schwerdtfeger, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 907–910; *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 938–942.
- [9] D. Bellert, W. H. Breckenridge, *Chem. Rev.* **2002**, *102*, 1595–1622.
- [10] T. Zeng, M. Klobukowski, *J. Phys. Chem. A* **2008**, *112*, 5236–5242.
- [11] L. Belpassi, I. Infante, F. Tarantelli, L. Visscher, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 1048–1060.
- [12] Z. Jamshidi, K. Eskandari, S. M. Azami, *Int. J. Quantum Chem.* **2013**, *113*, 1981–1991.
- [13] D. Schröder, H. Schwarz, J. Hrusak, P. Pyykkö, *Inorg. Chem.* **1998**, *37*, 624–632.
- [14] W. H. Breckenridge, V. L. Ayles, T. G. Wright, *J. Phys. Chem. A* **2008**, *112*, 4209–4214.
- [15] P. Weis, O. Welz, E. Vollmer, M. M. Kappes, *J. Chem. Phys.* **2004**, *120*, 677–684.
- [16] P. Schwerdtfeger, *Chem. Phys. Lett.* **1991**, *183*, 457–463.
- [17] P. Pyykkö, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 4412–4456; *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 4512–4557.
- [18] O. M. Bakr, V. Amendola, C. M. Aikens, W. Wenseleers, R. Li, L. Dal Negro, G. C. Schatz, F. Stellacci, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 5921–5926; *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 6035–6040.
- [19] S. Wang, X. Meng, A. Das, T. Li, Y. Song, T. Cao, X. Zhu, M. Zhu, R. Jin, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 2376–2380; *Angew. Chem.* **2014**, *126*, 2408–2412.
- [20] P. Schwerdtfeger, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 1892–1895; *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 1936–1939.
- [21] H. Häkkinen, S. Abbet, A. Sanchez, U. Heiz, U. Landman, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 1297–1300; *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 1335–1338.
- [22] P. Gruene, D. M. Rayner, B. Redlich, A. F. van der Meer, J. T. Lyon, G. Meijer, A. Fielicke, *Science* **2008**, *321*, 674–676.
- [23] A. P. Woodham, A. Fielicke, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 6554–6557; *Angew. Chem.* **2014**, *126*, 6672–6675.
- [24] R. Ferrando, J. Jellinek, R. L. Johnston, *Chem. Rev.* **2008**, *108*, 845–910.
- [25] A. Fielicke, A. Kirilyuk, C. Ratsch, J. Behler, M. Scheffler, G. von Helden, G. Meijer, *Phys. Rev. Lett.* **2004**, *93*, 023401.
- [26] L. M. Ghiringhelli, P. Gruene, J. T. Lyon, D. M. Rayner, G. Meijer, A. Fielicke, M. Scheffler, *New J. Phys.* **2013**, *15*, 083003.
- [27] L. A. Mancera, D. M. Benoit, *J. Phys. Chem. A* **2015**, *119*, 3075–3088.
- [28] A. Fielicke, I. Rabin, G. Meijer, *J. Phys. Chem. A* **2006**, *110*, 8060–8063.
- [29] W. Zou, D. Nori-Shargh, J. E. Boggs, *J. Phys. Chem. A* **2013**, *117*, 207–212.
- [30] L. M. Ghiringhelli, S. V. Levchenko, *Inorg. Chem. Commun.* **2015**, *55*, 153–156.
- [31] A. Fielicke, G. von Helden, G. Meijer, *Eur. Phys. J. D* **2005**, *34*, 83–88.
- [32] D. Oepts, A. F. G. van der Meer, P. W. van Amersfoort, *Infrared Phys. Technol.* **1995**, *36*, 297–308.
- [33] M. Savoca, J. Langer, D. J. Harding, D. Palagin, K. Reuter, O. Dopfer, A. Fielicke, *J. Chem. Phys.* **2014**, *141*, 104313.
- [34] M. Valiev, E. J. Bylaska, N. Govind, K. Kowalski, T. P. Straatsma, H. J. J. Van Dam, D. Wang, J. Nieplocha, E. Apra, T. L. Windus, W. A. de Jong, *Comput. Phys. Commun.* **2010**, *181*, 1477–1489.
- [35] F. Weigend, R. Ahlrichs, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2005**, *7*, 3297–3305.
- [36] M. A. Rohrdanz, K. M. Martins, J. M. Herbert, *J. Chem. Phys.* **2009**, *130*, 054112–8.
- [37] A. Shayeghi, C. J. Heard, R. L. Johnston, R. Schäfer, *J. Chem. Phys.* **2014**, *140*, 054312.
- [38] Z. Jamshidi, M. F. Far, A. Maghari, *J. Phys. Chem. A* **2012**, *116*, 12510–7.
- [39] S. Grimme, *Wiley Interdiscip. Rev. Comput. Mol. Sci.* **2011**, *1*, 211–228.
- [40] S. M. Lang, P. Claes, N. T. Cuong, M. T. Nguyen, P. Lievens, E. Janssens, *J. Chem. Phys.* **2011**, *135*, 224305.
- [41] P. Zhang, Y. Zhao, F. Hao, X. Song, G. Zhang, Y. Wang, *J. Mol. Struct. THEOCHEM* **2009**, *899*, 111–116.
- [42] See <http://www.bear.bham.ac.uk/bluebear> for a description of the Blue-BEAR HPC facility.

Eingegangen am 27. April 2015
Online veröffentlicht am 17. Juli 2015