

# Kapitel 5

## Resultate zur Reaktivität von Clustern

In diesem Kapitel werden die Messungen der Reaktivität kleiner Münzmetallcluster mit Sauerstoff ( $O_2$ ), Kohlenmonoxid ( $CO$ ) und Stickstoffmonoxid ( $NO$ ) vorgestellt. Dabei wird zunächst anhand des Silberdimers die Abhängigkeit der chemischen Reaktivität bezüglich  $O_2$  und  $CO$  von der Clusterladung gezeigt. Es folgt die Beschreibung des Einflusses der chemischen Zusammensetzung des Clusters. Dazu wird das Reaktionsverhalten der reinen Silberclusteranionen und der gemischten Silber-Gold-Clusteranionen gegenüber  $O_2$  und  $CO$  verglichen. Anschließend wird die Bedeutung der Teilchengröße für die Reaktivität der Silberclusteranionen gegenüber  $O_2$  und  $CO$  und ihre potentielle katalytische Aktivität bezüglich der  $CO$  Oxidation diskutiert. Schließlich werden Messungen zur Reaktivität von kleinen Silberclusteranionen mit  $NO$  vorgestellt, die die Rolle der inneren Freiheitsgrade bei der Thermalisierung des Cluster-Adsorbat-Komplexes verdeutlichen.

### 5.1 Einfluß der Clusterladung auf die Reaktivität

Wie bereits in Abschnitt 2.3 erwähnt, beruhen die meisten experimentellen Methoden zur Messung der Reaktivität von Clustern darauf, daß diese eine Ladung tragen. Die Lokalisierung von elektrischen Ladungen ist auf makroskopischen Metalloberflächen, im Gegensatz zu Clustern die aus nur wenigen Atomen bestehen, nicht möglich, und die Lebensdauer von elektronischen Anregungen ist im Festkörper in

der Regel sehr kurz.<sup>58</sup> Oxidoberflächen können jedoch Defekte aufweisen, z.B. Farbzentren, die zu einer Lokalisierung von Elektronen führen. Darüber hinaus besitzen solche Farbzentren die Fähigkeit, ihre überschüssige Ladung auf ein Adsorbatmolekül zu transferieren. Der partielle Ladungstransfer vom Substrat auf den Cluster wird als einer der entscheidenden Faktoren angesehen, der zur katalytischen Aktivität von kleinen Goldpartikeln und -clustern führt.<sup>8,11</sup> Doch nicht nur der Übertrag eines Elektrons kann einen Katalysator aktivieren, sondern auch der Ladungsentzug. Beispielsweise führt die Zugabe von Chlorkohlenwasserstoffen als *Promoter* zu einer erheblichen Verbesserung der Selektivität des industriellen Silberkatalysators bei der Ethylenoxidation. Der Chlor-Promoter entzieht der Oberfläche Elektronen, welches zu einer stärkeren Bindung des Ethylens zur Oberfläche führt. Gleichzeitig wird die dissoziative Bindung von Sauerstoff unterbunden, die für die unerwünschte Konkurrenzreaktion, nämlich die vollständige Verbrennung von Ethylen zu Kohlendioxid und Wasser, verantwortlich ist.<sup>59</sup>

### 5.1.1 Reaktivität von $Ag_2^+$ mit $O_2/CO$

Als erste Modellreaktion wurde die Reaktivität von  $Ag_2^+$  mit  $O_2$  bzw.  $CO$  untersucht. Das Silberdimer ist sowohl vom experimentellen als auch theoretischen Standpunkt aus gesehen interessant. Aus theoretischer Sicht stellt es ein mit vergleichsweise geringem Aufwand berechenbares Modellsystem dar, mit dem jedoch bereits die elementaren Mechanismen für die Sauerstoffaktivierung durch Silber beschrieben werden können.<sup>60,61</sup> Experimentell gesehen von Vorteil ist, daß sich mit der CORDIS ein intensiver Ionenstrom dieses Clusters herstellen läßt. Außerdem ist die massenspektroskopische Zuordnung der Reaktionsprodukte nahezu eindeutig<sup>a</sup>.

Ein typisches, nach dem  $Q_1$  gemessenes Massenspektrum von Silberclusterkationen ist in Abbildung 5.1 zu sehen. Die Einstellungen der Clusterquelle und der elektrostatischen Linsen wurden hierfür auf einen maximalen  $Ag_5^+$  Ionenstrom optimiert.

Es sind die für bestimmte Cluster typischen gerade - ungerade Oszillationen der Peakintensitäten zu beobachten: Cluster, die aus Elementen bestehen, die eine  $s^1$ -artige Valenzelektronenstruktur besitzen, weisen eine größere Stabilität auf, wenn die

---

<sup>a</sup>Silber besitzt zwei natürliche Isotope: zu 51.4 %  $^{107}Ag$  und zu 48.6 %  $^{109}Ag$ . Dieses führt bei größeren Clustern aufgrund der Kombinatorik zu breiten Massenpeaks, die eine eindeutige Massen-zuordnung der Produkte erschweren können.

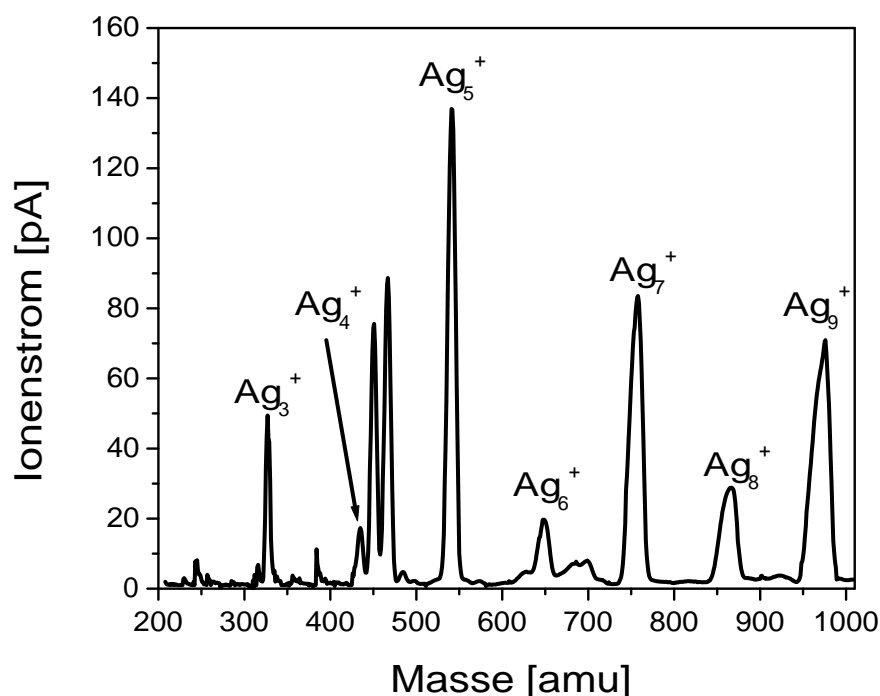


Abbildung 5.1: Am  $Q_2$  gemessenes Massenspektrum für Silberclusterkationen. Das Signal wurde auf den  $Ag_5^+$  Cluster optimiert.

Summe  $k$  der Valenzelektronen gerade ist, als für ungerade  $k$ . Dieses bedeutet, daß positiv oder negativ geladene Cluster, die aus einer ungeraden Anzahl von Atomen bestehen, verstärkt im Massenspektrum auftreten. Dieses Verhalten taucht insbesondere bei den Alkalimetallclustern<sup>17</sup> und den Münzmetallclustern aus Kupfer-, Silber- und Goldatomen auf. Letztere besitzen gefüllte d-Schalen und ein s-Valenzelektron pro Atom.

Zunächst wurde die Reaktivität von  $Ag_2^+$  mit  $O_2$  untersucht. Die Messungen erfolgten entsprechend der in Abschnitt 4.2.2 geschilderten Prozedur, d.h. zunächst wurden Massenspektren und anschließend Reaktionskinetiken aufgenommen. Zur Thermalisierung der Cluster wurde eine Puffergasmischung aus Helium und Argon mit in die Falle eingelassen. Anschließend wurde der Sauerstoffgasdruck dosiert. In Abbildung 5.2 sind Massenspektren für verschiedene Reaktionstemperaturen ( $T_{Fall}$ ) abgebildet. Die Spektren in der linken Spalte wurden bei kurzen Reaktionszeiten ( $t_R$ ) aufgenommen, so daß auch Zwischenprodukte der Reaktion sichtbar werden. Dagegen wurden die in der rechten Spalte gezeigten Spektren nach längeren Reaktionszeiten aufge-

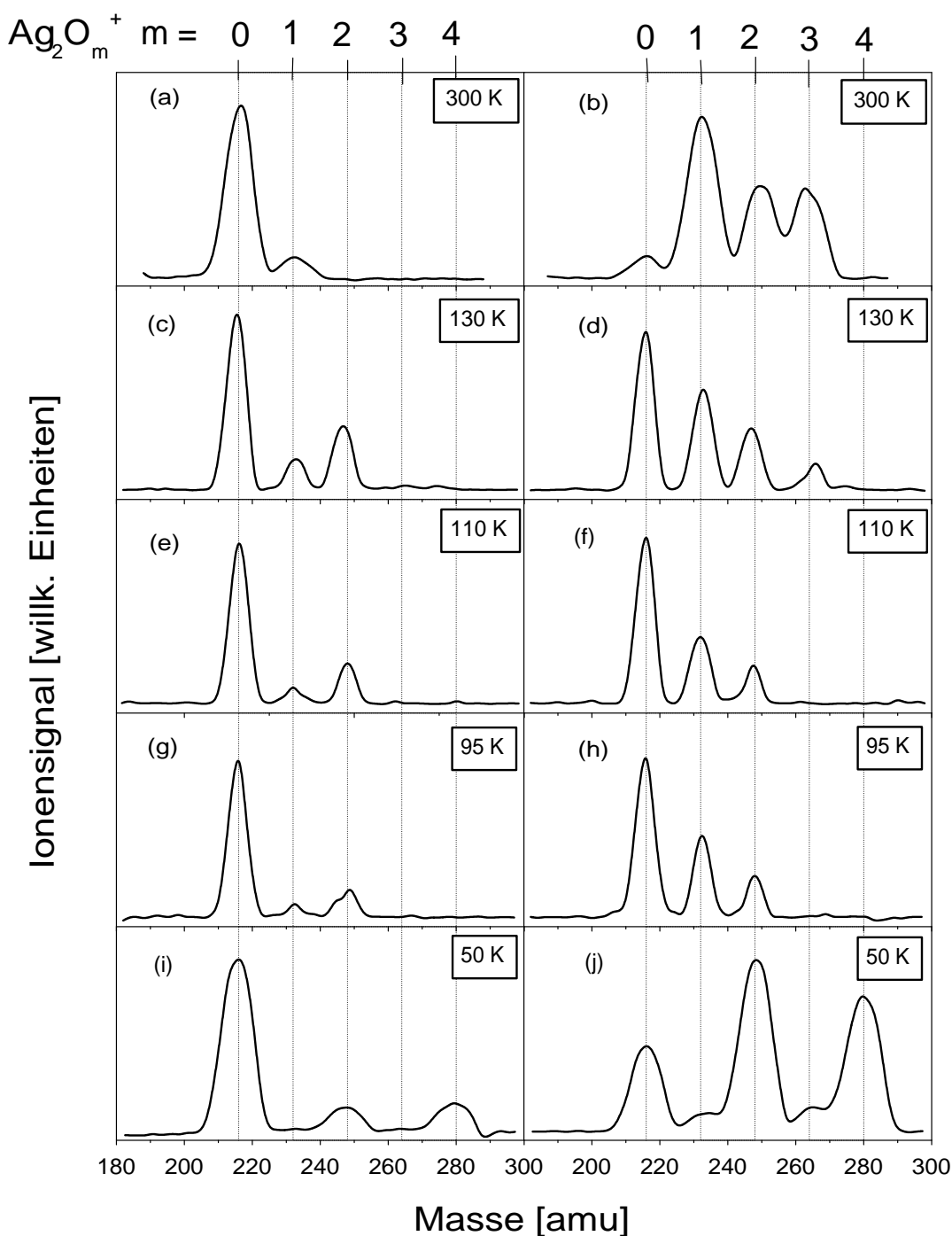


Abbildung 5.2: Massenspektren für die Reaktion von  $Ag_2^+$  mit  $O_2$  bei verschiedenen Temperaturen und Reaktionszeiten: (a)  $T_{Falle} = 300\text{ K}$ ,  $p_{O_2} = 0.33\text{ Pa}$ ,  $t_R = 200\text{ ms}$ , (b)  $T_{Falle} = 300\text{ K}$ ,  $p_{O_2} = 0.33\text{ Pa}$ ,  $t_R = 1500\text{ ms}$ , (c)  $T_{Falle} = 130\text{ K}$ ,  $p_{O_2} = 0.30\text{ Pa}$ ,  $t_R = 500\text{ ms}$ , (d)  $T_{Falle} = 130\text{ K}$ ,  $p_{O_2} = 0.30\text{ Pa}$ ,  $t_R = 1500\text{ ms}$ , (e)  $T_{Falle} = 110\text{ K}$ ,  $p_{O_2} = 0.27\text{ Pa}$ ,  $t_R = 500\text{ ms}$ , (f)  $T_{Falle} = 110\text{ K}$ ,  $p_{O_2} = 0.27\text{ Pa}$ ,  $t_R = 1500\text{ ms}$ , (g)  $T_{Falle} = 95\text{ K}$ ,  $p_{O_2} = 0.27\text{ Pa}$ ,  $t_R = 500\text{ ms}$ , (h)  $T_{Falle} = 95\text{ K}$ ,  $p_{O_2} = 0.27\text{ Pa}$ ,  $t_R = 1500\text{ ms}$ , (i)  $T_{Falle} = 50\text{ K}$ ,  $p_{O_2} < 0.01\text{ Pa}$ ,  $t_R = 100\text{ ms}$ , (j)  $T_{Falle} = 50\text{ K}$ ,  $p_{O_2} < 0.01\text{ Pa}$ ,  $t_R = 200\text{ ms}$ . Die gestrichelten Linien deuten die zu erwartenden Positionen der Oxide  $Ag_2O_m^+$ ,  $0 \leq m \leq 4$  an.

nommen und sind somit repräsentativ für die später auftauchenden Spezies. Für die Messung bei  $T_{\text{Falle}} = 50 \text{ K}$  wurde ein sehr geringer Sauerstoffpartialdruck gewählt, um ein Einfrieren des Sauerstoffs zu vermeiden. Dennoch konnten bei dieser Temperatur nur Massenspektren bei kurzen Reaktionszeiten aufgenommen werden, da das in der Falle eingelassene Gas nach einiger Zeit an den Fallenwänden kondensierte, was zu einem Verlust des Ionensignals führte.

Aus den Spektren wird deutlich, daß ein komplexes Reaktionsschema vorliegt, bei dem verschiedene Oxide des  $\text{Ag}_2^+$  entstehen. Bei der tiefsten gemessenen Temperatur von  $50 \text{ K}$  bilden sich nach kurzer Reaktionszeit die Produkte  $\text{Ag}_2\text{O}_2^+$  und  $\text{Ag}_2\text{O}_4^+$  (siehe Abbildung 5.2(i)). Nach längeren Reaktionszeiten tauchen in geringen Konzentrationen auch  $\text{Ag}_2\text{O}^+$  und  $\text{Ag}_2\text{O}_3^+$  auf (siehe Abbildung 5.2(j)). Bei  $95 \text{ K}$  ändern sich die Massenspektren drastisch: Bei keiner Reaktionszeit erscheinen die Produkte  $\text{Ag}_2\text{O}_3^+$  und  $\text{Ag}_2\text{O}_4^+$ . Dafür existiert bereits nach kurzer Reaktionszeit eine kleine  $\text{Ag}_2\text{O}^+$  Konzentration (siehe Abbildung 5.2(g)). Dieses Oxid nimmt mit der Reaktionszeit zu (siehe Abbildung 5.2(h)). Bei  $110 \text{ K}$  gibt es keine qualitative Veränderung der Spektren im Vergleich zur  $95 \text{ K}$  Messung, erst bei  $130 \text{ K}$  erscheint bei längeren Reaktionszeiten das Produkt  $\text{Ag}_2\text{O}_3^+$  (siehe Abbildung 5.2(d)).

Um festzustellen, ob keine weiteren Reaktionsprodukte entstehen, wurden auch Spektren über einen größeren Massenbereich aufgenommen. Diese sind exemplarisch für die Messungen bei  $50 \text{ K}$  und  $300 \text{ K}$  in Abbildung 5.3 dargestellt. Die Spektren zeigen, daß keine Produkte größerer Masse vorhanden sind als die in Abbildung 5.2 gezeigten.

Desweiteren liegt unter den gewählten experimentellen Bedingungen keine signifikante reaktionsinduzierte Fragmentierung von  $\text{Ag}_2^+$  zu  $\text{Ag}^+$  vor. Bei allen Messungen ist der Anteil von  $\text{Ag}^+$  geringer als 5 % des Gesamtsignals. Eine stärkere Fragmentierung läßt sich jedoch durch Verstärken der Oktopolfrequenz herbeiführen. Dieses ist in Abbildung 5.4 verdeutlicht, wo zunächst die Oktopolfalle bei ihrer Resonanzfrequenz von  $\nu_{\text{Oktopol}} = 1065 \text{ kHz}$  betrieben wurde. Dabei ist nur ein geringes  $\text{Ag}^+$  Signal vorhanden. Wenn jedoch die Betriebsfrequenz des Oktopols wesentlich von seiner Resonanzfrequenz abweicht, beträgt die Fragmentierung ca. 50 % des ursprünglichen  $\text{Ag}_2^+$  Signals. Die plausibelste Erklärung hierfür liegt darin, daß die Cluster im letzten Fall durch das RF-Feld der Falle eine hohe kinetische Energie gewinnen und durch stoßinduzierte Dissoziation mit dem Puffer- und Reaktivgas zum Silbermonomer zer-

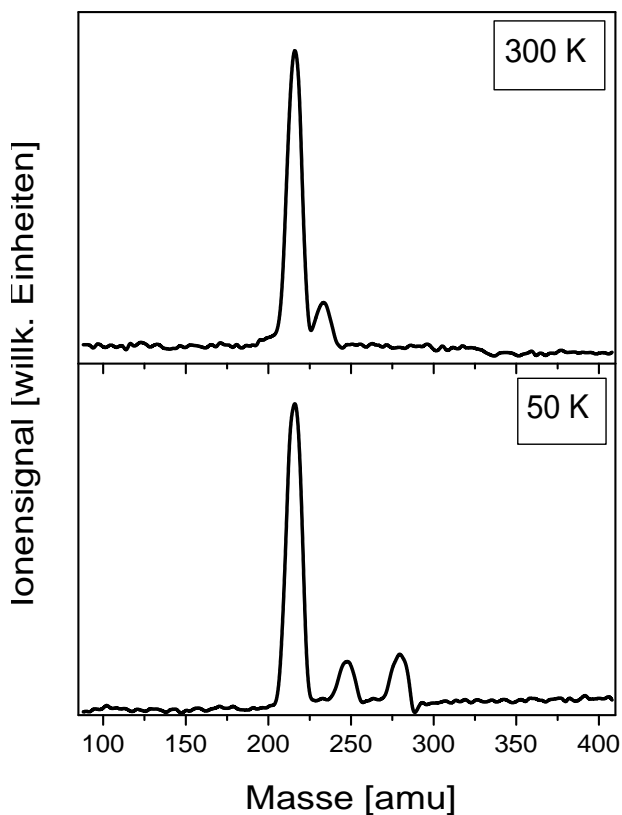


Abbildung 5.3: Massenspektren für die Reaktion von  $Ag_2^+$  mit  $O_2$ : (oben)  $T_{Falle} = 300 K$ ,  $p_{O_2} = 0.33 Pa$ ,  $t_R = 200 ms$ , (unten)  $T_{Falle} = 50 K$ ,  $p_{O_2} < 0.01 Pa$ ,  $t_R = 100 ms$

fallen. Um diesen für die Reaktivitätsmessungen unerwünschten Effekt möglichst zu unterdrücken, wurde die Falle daher bei allen weiteren in dieser Arbeit vorgestellten Messungen stets bei der Resonanzfrequenz betrieben.

Für die in den Spektren vorhandenen Reaktionsprodukte wurden anschließend Reaktionskinetiken bei verschiedenen Temperaturen gemessen. In Abbildung 5.5 sind die Kinetiken für 300 K und 110 K abgebildet. Bei 110 K ist die Summe der Ionensignale aller gemessenen Produktspezies bei allen Reaktionszeiten bis  $t_R = 10 s$  nahezu konstant. Auch für die Messungen bei 95 K und 130 K bleibt das Summensignal erhalten. Währenddessen liegt bei 300 K ein signifikanter Verlust des Gesamtsignals vor, der auf einen in den Massenspektren nicht identifizierten Reaktionskanal des  $Ag_2^+$  hinweist. Diese Messung wird daher bei der folgenden Diskussion nicht berücksichtigt.

Für die Kinetiken zwischen 95 K und 130 K wurde eine Normierung der Ionensig-

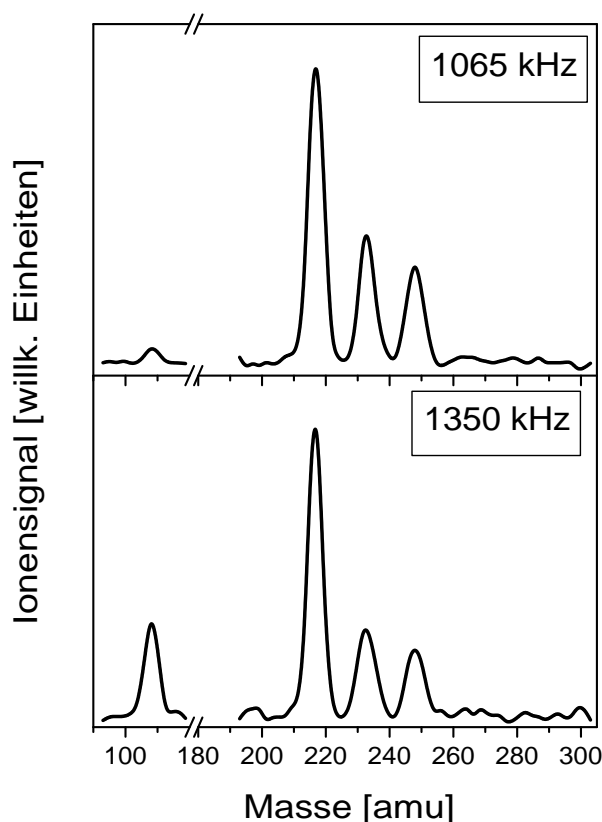


Abbildung 5.4: Massenspektren für die Reaktion von  $Ag_2^+$  mit  $O_2$  bei  $T_{Falle} = 100 K$ ,  $p_{O_2} = 0.28 Pa$ ,  $t_R = 1500 ms$ : (oben)  $\nu_{Oktopol} = 1065 kHz$  (Resonanzfrequenz), (unten)  $\nu_{Oktopol} = 1350 kHz$

nale  $[\mathbf{X}_i(t)]$  zum Gesamtsignal vorgenommen:

$$[\mathbf{X}_i(t)]_{norm} = \frac{[\mathbf{X}_i(t)]}{\sum_j [\mathbf{X}_j(t)]}$$

Anschließend wurde eine numerische Anpassung für die Kinetiken vorgenommen. Die Fitprozedur setzt zunächst die Aufstellung eines plausiblen Reaktionsmechanismus voraus. Dabei wird ein möglichst einfacher Mechanismus gesucht, d.h. mit einem Minimum an Reaktionsschritten, der physikalisch und chemisch sinnvoll und verträglich mit den Kinetiken ist. Das zugehörige Differentialgleichungssystem für die Zeitabhängigkeit der Produktkonzentrationen wird mit Hilfe des Programms *Detmech*<sup>62</sup> numerisch integriert. Durch Variation und Optimierung der Reaktionsgeschwindigkeiten jedes Reaktionsschritts durch die Methode der kleinsten Fehlerquadrate generiert *Detmech* simulierte, zeitabhängige Konzentrationen für alle berücksicht-

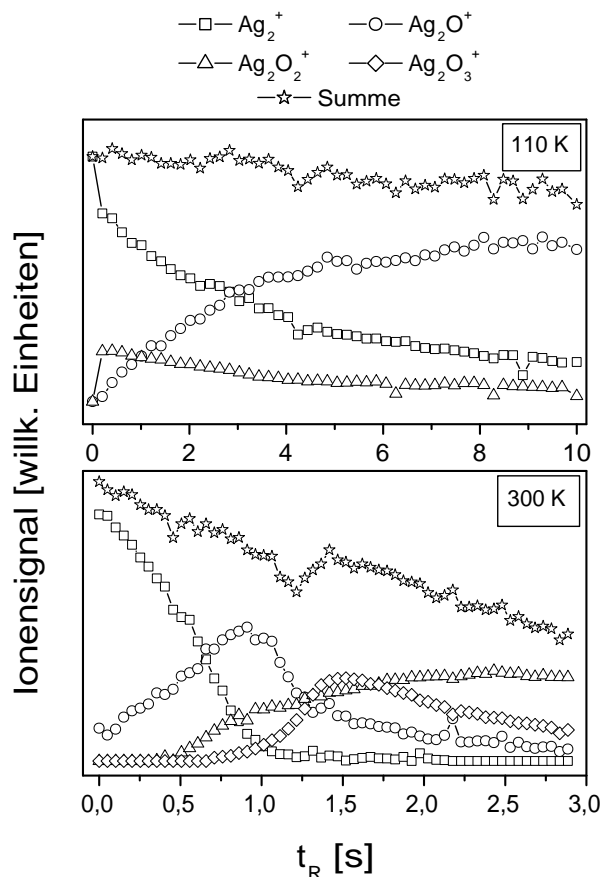


Abbildung 5.5: Kinetiken für die Reaktion von  $\text{Ag}_2^+$  mit  $\text{O}_2$  bei verschiedenen Temperaturen: (oben)  $T_{\text{Falle}} = 110 \text{ K}$ ,  $p_{\text{O}_2} = 0.27 \text{ Pa}$ , (unten)  $T_{\text{Falle}} = 300 \text{ K}$ ,  $p_{\text{O}_2} = 0.33 \text{ Pa}$

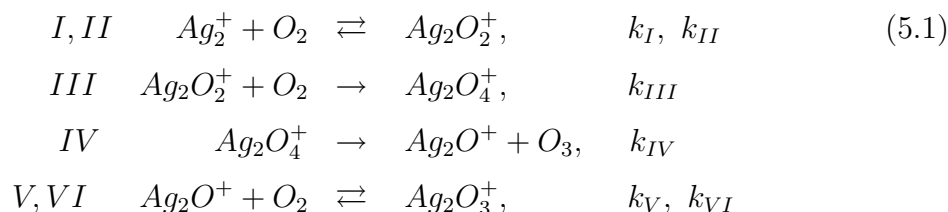
igten Spezies. Falls die simulierte Daten eine gute Übereinstimmung mit den Messungen zeigen, wird der angenommene Mechanismus für richtig befunden, ansonsten muß er modifiziert werden. Zur Überprüfung der Qualität der Fitprozedur wurden auch simulierte Kinetiken mit dem Programm *Chemical Kinetics Simulator (CKS)*<sup>b</sup> erstellt. Dazu wurden die mit *Detmech* erhaltenen Reaktionskonstanten als Eingabeparameter im *CKS*-Programm verwendet.

Aufgrund der Informationen, sowohl aus den Massenspektren als auch den Reaktionskinetiken zwischen  $50 \text{ K}$  und  $130 \text{ K}$ , wird folgender Reaktionsmechanismus für

<sup>b</sup>Firma IBM, Version 1.0



die Oxidationsreaktion des  $Ag_2^+$  vorgeschlagen:



Bei Temperaturen  $T \geq 95 \text{ K}$  können Gleichung 5.1-III und 5.1-IV formal als ein Reaktionsschritt zusammengefasst werden, da bei diesen Temperaturen kein  $Ag_2O_4^+$  beobachtet wird. Als Maß für die Gültigkeit dieses Reaktionsmechanismus sei gesagt, daß ein alternativer Mechanismus ohne die Zerfallsschritte in Gleichung 5.1-II und 5.1-VI zu keiner Übereinstimmung mit den experimentellen Daten führt. Die normierten Kinetiken mit den gefitteten Konzentrationen sind in Abbildung 5.6 dargestellt. Die zugehörigen uni-, bi- und termolekularen Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten sind in den folgenden Tabellen aufgeführt. Dabei sind die unimolekularen Konstanten  $k_\alpha^{(1)}$

$T [K]$	$p_{O_2} [Pa]$	$p_C [Pa]$	$k_I^{(1)} [s^{-1}]$	$k_{II}^{(1)} [s^{-1}]$	$k_{III}^{(1)} [s^{-1}]$
95	0.27	1.12	$(1.2 \pm 0.4)$	$(4.8 \pm 1.5)$	$(1.2 \pm 0.4)$
110	0.27	1.11	$(2.6 \pm 0.8)$	$(8.1 \pm 2.5)$	$(0.86 \pm 0.26)$
130	0.30	1.08	$(11 \pm 4)$	$(24 \pm 8)$	$(0.74 \pm 0.23)$

Tabelle 5.1: gefittete unimolekulare Konstanten für die Reaktion von  $Ag_2^+$  mit  $O_2$

$T [K]$	$p_{O_2} [Pa]$	$p_C [Pa]$	$k_{IV}^{(1)} [s^{-1}]$	$k_V^{(1)} [s^{-1}]$	$k_{VI}^{(1)} [s^{-1}]$
95	0.27	1.12	$\gtrsim 20^*$	$< 0.01^*$	$< 0.01^*$
110	0.27	1.11	$\gtrsim 20^*$	$< 0.01^*$	$< 0.01^*$
130	0.30	1.08	$\gtrsim 20^*$	$(0.2 \pm 0.1)$	$(0.5 \pm 0.2)$

Tabelle 5.2: gefittete und abgeschätzte (\*) unimolekulare Konstanten für die Reaktion von  $Ag_2^+$  mit  $O_2$

identisch mit den Konstanten des Fits. Der relative Fehler von ca. 30 % ergibt sich aus der Unsicherheit in den generierten Fitkonstanten. Er wurde mit Hilfe des *CKS*-Programms abgeschätzt, da *Detmech* keine Fehlergrenzen angibt. Die bimolekularen und termolekularen Konstanten  $k_\alpha^{(2)}$  bzw.  $k_\alpha^{(3)}$  wurden folgendermaßen berechnet (vgl.

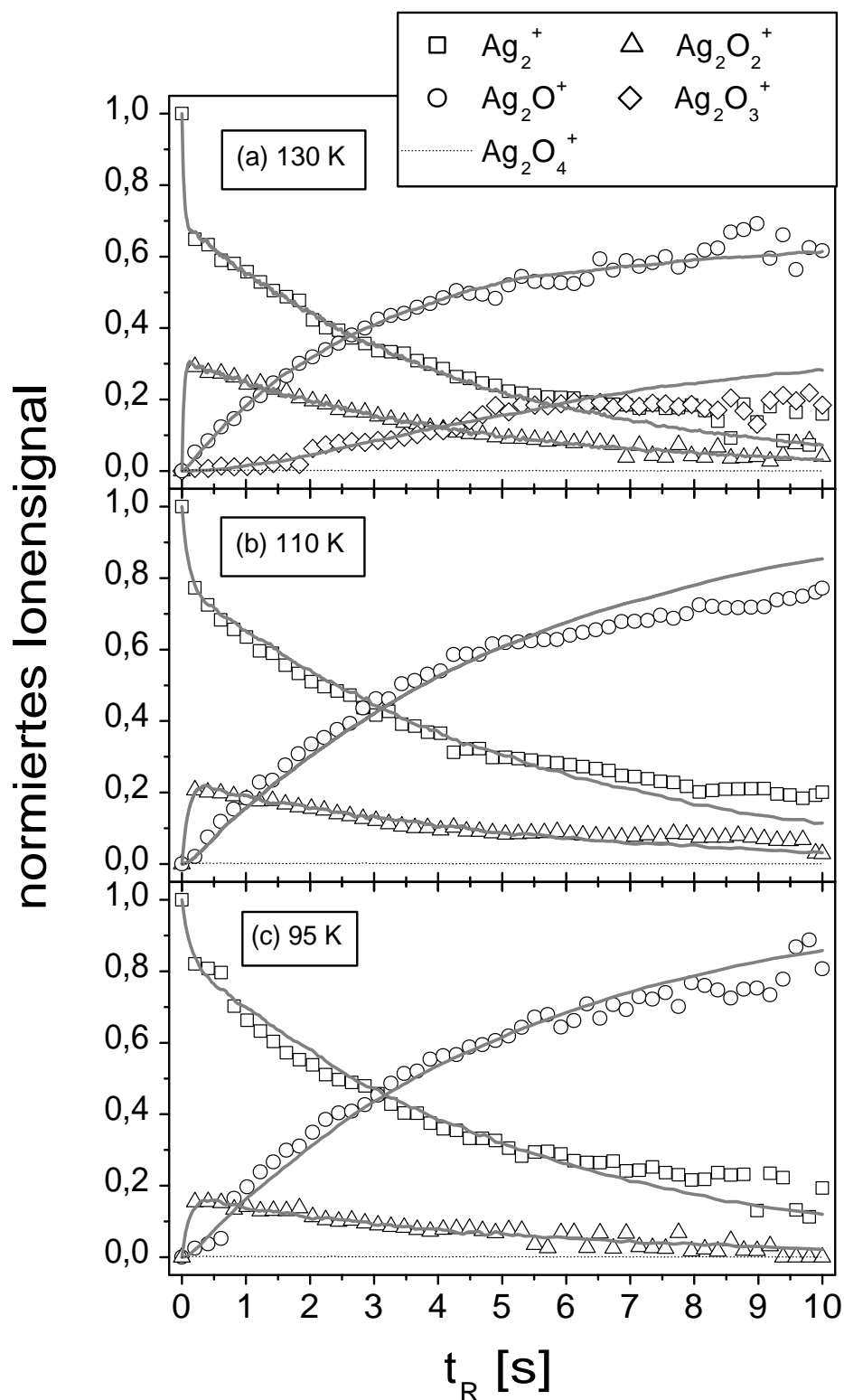


Abbildung 5.6: Gemessene (offene Symbole) und mit *Detmech* simulierte (graue Kurven) Kinetiken für die Reaktion von  $\text{Ag}_2^+$  mit  $\text{O}_2$  bei verschiedenen Temperaturen: (a)  $T_{\text{Falle}} = 130 \text{ K}$ ,  $p_{\text{O}_2} = 0.30 \text{ Pa}$ , (b)  $T_{\text{Falle}} = 110 \text{ K}$ ,  $p_{\text{O}_2} = 0.27 \text{ Pa}$ , (c)  $T_{\text{Falle}} = 95 \text{ K}$ ,  $p_{\text{O}_2} = 0.27 \text{ Pa}$ . Die gestrichelte Kurve entspricht der mit *CKS* simulierten  $\text{Ag}_2\text{O}_4^+$  Konzentration.

$T$ [K]	$p_{O_2}$ [Pa]	$p_C$ [Pa]	$k_I^{(2)}$ [ $cm^3 s^{-1}$ ]	$k_{II}^{(2)}$ [ $cm^3 s^{-1}$ ]	$k_{III}^{(2)}$ [ $cm^3 s^{-1}$ ]
95	0.27	1.12	$(1.1 \pm 0.4) \cdot 10^{-14}$	$(1.0 \pm 0.3) \cdot 10^{-14}$	$(1.1 \pm 0.4) \cdot 10^{-14}$
110	0.27	1.11	$(2.5 \pm 0.8) \cdot 10^{-14}$	$(1.9 \pm 0.6) \cdot 10^{-14}$	$(8.2 \pm 2.5) \cdot 10^{-15}$
130	0.30	1.08	$(1.0 \pm 0.3) \cdot 10^{-13}$	$(6.2 \pm 1.9) \cdot 10^{-14}$	$(6.9 \pm 2.1) \cdot 10^{-15}$

Tabelle 5.3: bimolekulare Konstanten für die Reaktion von  $Ag_2^+$  mit  $O_2$ 

$T$ [K]	$p_{O_2}$ [Pa]	$p_C$ [Pa]	$k_I^{(3)}$ [ $cm^6 s^{-1}$ ]	$k_{III}^{(3)}$ [ $cm^6 s^{-1}$ ]
95	0.27	1.12	$(2.3 \pm 0.7) \cdot 10^{-29}$	$(2.3 \pm 0.7) \cdot 10^{-29}$
110	0.27	1.11	$(5.8 \pm 1.8) \cdot 10^{-29}$	$(1.9 \pm 0.6) \cdot 10^{-29}$
130	0.30	1.08	$(2.7 \pm 0.8) \cdot 10^{-28}$	$(1.8 \pm 0.6) \cdot 10^{-29}$

Tabelle 5.4: termolekulare Konstanten für die Reaktion von  $Ag_2^+$  mit  $O_2$ 

Abschnitt 2.1):

$$k_\alpha^{(2)} = \frac{k_\alpha^{(1)}}{[O_2]}$$

$$k_\alpha^{(3)} = \frac{k_\alpha^{(1)}}{[O_2][C]}$$

wobei  $[O_2]$  und  $[C] = [He] + [Ar]$  die Konzentrationen der jeweiligen Gase sind. Die Konstante  $k_{II}$  ist - wie aus der im weiteren folgenden Diskussion klar wird - bimolekular. Die Konstante  $k_{IV}$  wurde mit Hilfe des *CKS*-Programms abgeschätzt, da die  $Ag_2O_4^+$  Konzentration für  $T \geq 95$  K unterhalb der Detektionsgrenze lag.

Die termolekulare Konstante  $k_I^{(3)}$  weist einen eindeutigen, für Ionen-Molekül-Reaktionen recht untypischen Trend auf: Sie nimmt mit zunehmender Reaktionstemperatur zu (siehe Abbildung 5.7), obwohl nach dem inversen Lindemann-Mechanismus eine Abnahme der Reaktionsgeschwindigkeit mit steigender Temperatur zu erwarten wäre. Die Zunahme der Konstante ist stark nicht-linear. Die positive Temperaturabhängigkeit von  $k_I^{(3)}$  deutet darauf hin, daß für die erste Anlagerung eines  $O_2$ -Moleküls an  $Ag_2^+$  eine Aktivierungsbarriere überwunden werden muß. Die Annahme eines Arrhenius-Gesetzes für Reaktionen im *low pressure limit* ist, wie in Abschnitt 2.2.2 diskutiert, problematisch. Falls jedoch ein Arrhenius-Gesetz für  $k_I^{(3)}(T)$  angenommen wird, beträgt diese Barriere  $E_{akt} \approx 68$  meV.<sup>63</sup> Ein Vergleich mit einer makroskopischen Silberoberfläche ist diesbezüglich aufschlußreich:  $O_2$  physisorbiert auf dem Silberfestkörper bereits bei tiefen Temperaturen. Interessanterweise kann es

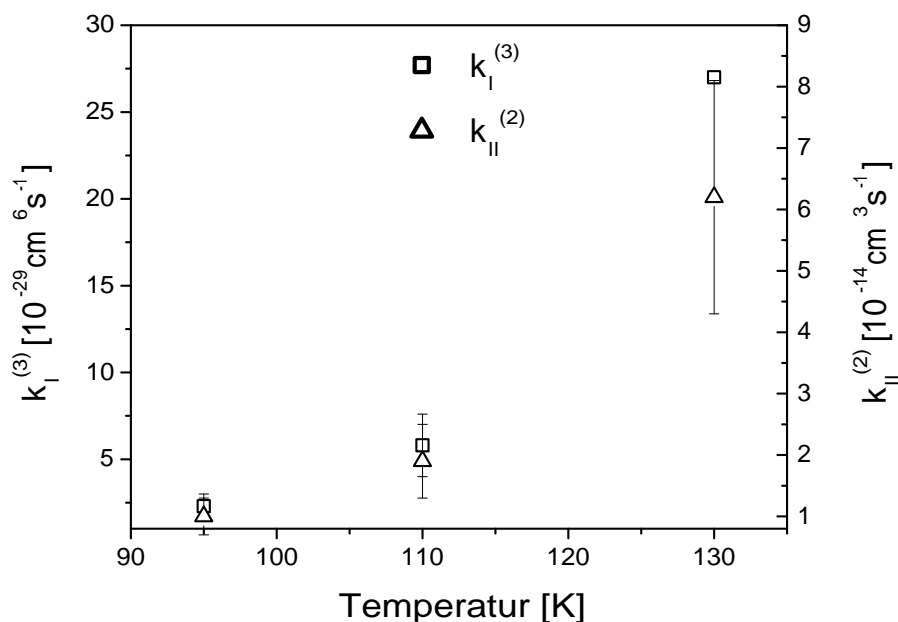


Abbildung 5.7: Temperaturabhängigkeit der termolekularen Konstante  $k_I^{(3)}$  und der bimolekularen Konstante  $k_{II}^{(2)}$  für die Reaktion von  $Ag_2^+$  mit  $O_2$

jedoch auch durch thermische Aktivierung chemisorbieren. Für die  $Ag(111)$  Oberfläche beträgt die Aktivierungsbarriere ca.  $0.2 \text{ eV}$ .<sup>64</sup> Aus der positiven Temperaturabhängigkeit von  $k_{II}^{(2)}$  (siehe Abbildung 5.7) läßt sich folgern, daß das entstehende  $Ag_2O_2^+$  nur schwach gebunden ist.

Währenddessen besitzt  $k_{III}^{(3)}$  eine schwach negative Temperaturabhängigkeit, was für eine aktivierungsfreie Anlagerung des zweiten  $O_2$ -Moleküls an den Cluster spricht. Für  $k_{IV}$ ,  $k_V$  und  $k_{VI}$  konnte leider keine zuverlässige Aussage über die Temperaturabhängigkeit getroffen werden, da die Konstanten, bis auf  $k_V(130 \text{ K})$  und  $k_{VI}(130 \text{ K})$ , auf Abschätzungen beruhen.

Der Reaktionsmechanismus für die Oxidation des kationischen Silberdimers beinhaltet die folgenden Schritte: Zunächst bindet ein  $O_2$ -Molekül an  $Ag_2^+$ , wobei die Bindungsenergie sehr klein ist. Die entstehende Spezies  $Ag_2O_2^+$  taucht als Zwischenprodukt der Reaktion bei kurzen Reaktionszeiten und Temperaturen bis ca.  $130 \text{ K}$  auf. Theoretische Berechnungen auf Basis der Dichtefunktionaltheorie und experimentelle Werte von Manard *et al.*<sup>65</sup> zeigen ebenfalls, daß der Sauerstoff nur schwach an diesen Cluster bindet. Die Berechnungen sagen voraus, daß dabei ein Komplex mit  $C_s$  Symmetrie entsteht (siehe Abbildung 5.8). Die Schwäche der Bindung wird auch aus den

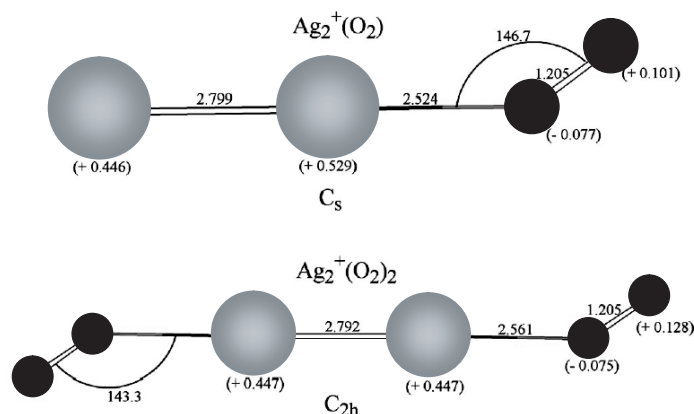


Abbildung 5.8: von Manard *et al.*<sup>65</sup> berechnete Strukturen für  $\text{Ag}_2\text{O}_2^+$  und  $\text{Ag}_2\text{O}_4^+$ : Silberatome sind als hellgraue Kugeln eingezeichnet, Sauerstoffatome als kleine schwarze Kugeln. Die Bindungslängen sind in Å angegeben, die Zahlenwerte in Klammern geben die Partialladungen der Atome an.

berechneten Schwingungsfrequenzen deutlich, insbesondere die  $\text{O}_2$ -Schwingungsfrequenz liegt mit  $1629\text{ cm}^{-1}$  nahe am berechneten Wert des freien  $\text{O}_2$ -Moleküls von  $1633\text{ cm}^{-1}$ . Die gemessene Bindungsenergie des Sauerstoffliganden an das Silberdimer wird von den Autoren als  $E_B(\text{Ag}_2\text{O}_2^+) = (0.21 \pm 0.02)\text{ eV}$  angegeben. Dieser vergleichsweise kleine Wert ist verträglich mit der Tatsache, daß ein Zerfallsschritt in Gleichung 5.1-I,-II berücksichtigt werden muß, um die kinetischen Daten zu fiten: Aufgrund der Boltzmann-Statistik besteht eine nicht verschwindende Wahrscheinlichkeit dafür, daß  $\text{Ag}_2\text{O}_2^+$  durch thermische Aktivierung über das Stoßgas entsprechend dem Lindemann-Mechanismus (Gleichung 2.25) über genügend Energie in der kritischen Schwingungsmode verfügt, die zur Dissoziation zu  $\text{Ag}_2^+$  und  $\text{O}_2$  führt. Dieses erklärt auch, warum  $k_{II}$  als bimolekulare Reaktionskonstante zu betrachten ist.

Das Sauerstoffmolekül besitzt 12 Valenzelektronen mit der elektronischen Konfiguration  $2s\sigma_g^2 2s\sigma_u^* 2p\pi_u^4 2p\sigma_g^2 2p\pi_g^* 2$  und somit zwei ungepaarte Elektronen in den antibindenden  $2p\pi_g^*$  Orbitalen. Der Bindungsmechanismus zum  $\text{Ag}_2^+$  wird von Manard *et al.* folgendermaßen beschrieben: Eine schwache, kovalente Bindung entsteht durch partiellen Ladungstransfer aus den  $(2p_{x,y})\pi_g^*$  Orbitalen des  $\text{O}_2$  in das einfach besetzte  $5s\sigma$  Orbital des  $\text{Ag}_2^+$ . Dabei induziert die Clusterladung ein Dipolmoment in dem  $\text{O}_2$ -Molekül, wobei eine kleine negative Partialladung von ca.  $0.08\text{ e}$  zum  $\text{Ag}_2^+$  hin polarisiert ist (vgl. Abbildung 5.8).

In einem zweiten Schritt kann sich ein weiteres  $O_2$ -Molekül anlagern (Gleichung 5.1-III). Das Produkt  $Ag_2O_4^+$  konnte in unserem Experiment bei tiefen Temperaturen (50 K) isoliert werden und wurde auch von Manard *et al.*<sup>65</sup> beobachtet. Die zugehörigen Berechnungen zeigen, daß der Komplex verschiedene Konformere besitzt: eines mit  $C_{2h}$  Symmetrie (siehe Abbildung 5.8), eines mit  $C_{2v}$  *cis*-Symmetrie und eines mit  $C_2$  Symmetrie. Die Rotationsbarrieren der  $O_2$ -Einheiten sind extrem niedrig ( $E_{akt} \approx 3.5 \text{ meV}$ ). Dieses bedeutet, daß die Liganden nahezu frei rotieren können, was für die folgende Diskussion der Spezies  $Ag_2O^+$  wichtig ist.

Bei einer Falltemperatur von ca. 90 K tritt die Spezies  $Ag_2O^+$  in Erscheinung. Die wahrscheinlichste Hypothese für dessen Entstehung ist, daß  $Ag_2O_4^+$  unter Abgabe eines Ozon- ( $O_3$ -) Moleküls zu  $Ag_2O^+$  dissoziiert (Gleichung 5.1-IV). Dieser Prozess wird im folgenden erläutert. Die Energie der  $O - O$  Bindung der nur schwach gebundenen Sauerstoffmoleküle in  $Ag_2O_4^+$  ist in etwa vergleichbar mit der des freien  $O_2$  in der Gasphase, d.h.  $E_B(O_2) \lesssim 5.08 \text{ eV}$ .<sup>66</sup> Um ein freies Sauerstoffatom für die Bildung von Ozon zu erzeugen, muss ein Sauerstoffmolekül dissoziieren. Diese Dissoziation könnte auf dem  $Ag_2^+$  Cluster durch eine sterische Annäherung der frei rotierenden  $O_2$ -Liganden ermöglicht werden. Der aufzubringenden Dissoziationsenergie steht der Energiegewinn bei der Bildung eines  $O_3$ -Moleküls, d.h. die Bindungsenergie eines Sauerstoffatoms an ein Sauerstoffmolekül  $E_B(O_2 - O) \approx 1.13 \text{ eV}$ ,<sup>66</sup> und des entstehenden  $Ag_2O^+$  gegenüber. Für letzteres sind keine experimentellen Werte bekannt. Theoretische Berechnungen auf Grundlage der *coupled cluster*-Methode (CCSD) aus der Arbeitsgruppe Bonačić-Koutecký<sup>67</sup> zeigen jedoch, daß diese Spezies stark gebunden ist. Es wurden zwei stabile Isomere vorausgesagt (siehe Abbildung 5.9):

Der Grundzustand (I) besitzt  $D_{\infty h}$  Symmetrie und eine Bindungsenergie des Sauerstoffatoms an das Silberdimer von  $E_B^{(I)}(Ag_2^+ - O) = 3.33 \text{ eV}$ . Das etwas schwächer gebundene Isomer (II) mit  $C_{2v}$  Symmetrie hat eine Bindungsenergie von  $E_B^{(II)}(Ag_2^+ - O) = 2.40 \text{ eV}$ . Aus energetischer Sicht könnte Reaktionschritt 5.1-IV demnach unter Aufbringung einer kleinen Aktivierungsenergie erfolgen. Interessanterweise besitzt die Bildung eines Ozonmoleküls aus einem  $O$ -Atom und einem  $O_2$ -Molekül in der Gasphase nur eine kleine Aktivierungsbarriere von ungefähr 10 – 15  $\text{meV}$ .<sup>68</sup> Diese korreliert recht gut mit der beobachteten Aktivierungstemperatur für  $Ag_2O^+$  Bildung von unter 90 K und unterstützt die für Gleichung 5.1-IV durchgeführte energetische Betrachtung.

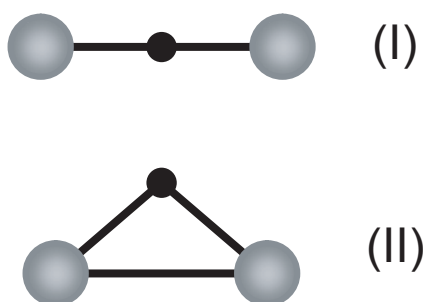


Abbildung 5.9: von Bonačić-Koutecký *et al.*<sup>67</sup> berechnete Strukturen für  $Ag_2O^+$ : Silberatome sind als hellgraue Kugeln eingezeichnet, das Sauerstoffatom als kleine schwarze Kugel.

Chen *et al.*<sup>69</sup> haben auch für  $Ag^+$  die dissoziative Anlagerung von  $O_2$  durch Bildung von  $AgO^+$  beobachtet. Allerdings besitzt diese Reaktion eine hohe Aktivierungsbarriere von ca. 6 eV, was ungefähr der  $O_2$ -Bindungsenergie entspricht. Schmidt *et al.*<sup>40</sup> haben einen temperaturabhängigen Übergang von molekularer zu dissoziativer Sauerstoffbindung an größeren Silberclusterkationen bei niedrigen Temperaturen beobachtet. Die Autoren konnten für  $Ag_9^+$  und  $Ag_{10}^+$  die Bildung der Monoxide  $Ag_9O^+$  und  $Ag_{10}O^+$  bei einer Reaktionstemperatur von 175 K zeigen, während bei 77 K nur das Produkt  $Ag_{10}O_2^+$  entsteht. Auch ein Vergleich mit dem Silberfestkörper ist aufschlußreich. Für die  $Ag(100)$ ,  $Ag(110)$  und  $Ag(111)$  Oberflächen sind vier Wechselwirkungsmechanismen des Sauerstoff bekannt.<sup>70</sup> Bei Temperaturen unter 40 K physisorbiert  $O_2$  auf  $Ag(110)$ . Bei Temperaturen bis 170 K liegt eine chemisorbierte Spezies vor. Bei höheren Temperaturen kann Sauerstoff bei Überwindung einer Barriere von  $E_d \approx 0.35$  eV dissoziieren.

Im letzten Reaktionsschritt kann bei einer Temperatur von ca. 130 K ein weiteres  $O_2$ -Molekül an  $Ag_2O^+$  anlagern (Gleichung 5.1-V) und  $Ag_2O_3^+$  entsteht, welches das Endprodukt bei dieser Temperatur ist. Offensichtlich ist dieses jedoch ebenfalls recht schwach gebunden, da ein Zerfallsschritt (Gleichung 5.1-VI) angenommen werden muß, um die Kinetik bei 130 K zu fitten.

Als zweite Modellreaktion wurde die Reaktivität von  $Ag_2^+$  mit Kohlenmonoxid untersucht. Die Massenspektren und die zugehörigen Kinetiken wurden bei  $T_{Falle} = 300$  K aufgenommen und sind in den Abbildungen 5.10 und 5.11 abgebildet. Aus den Massenspektren wird klar, daß die Reaktion mit einer starken, reaktionsinduzierten

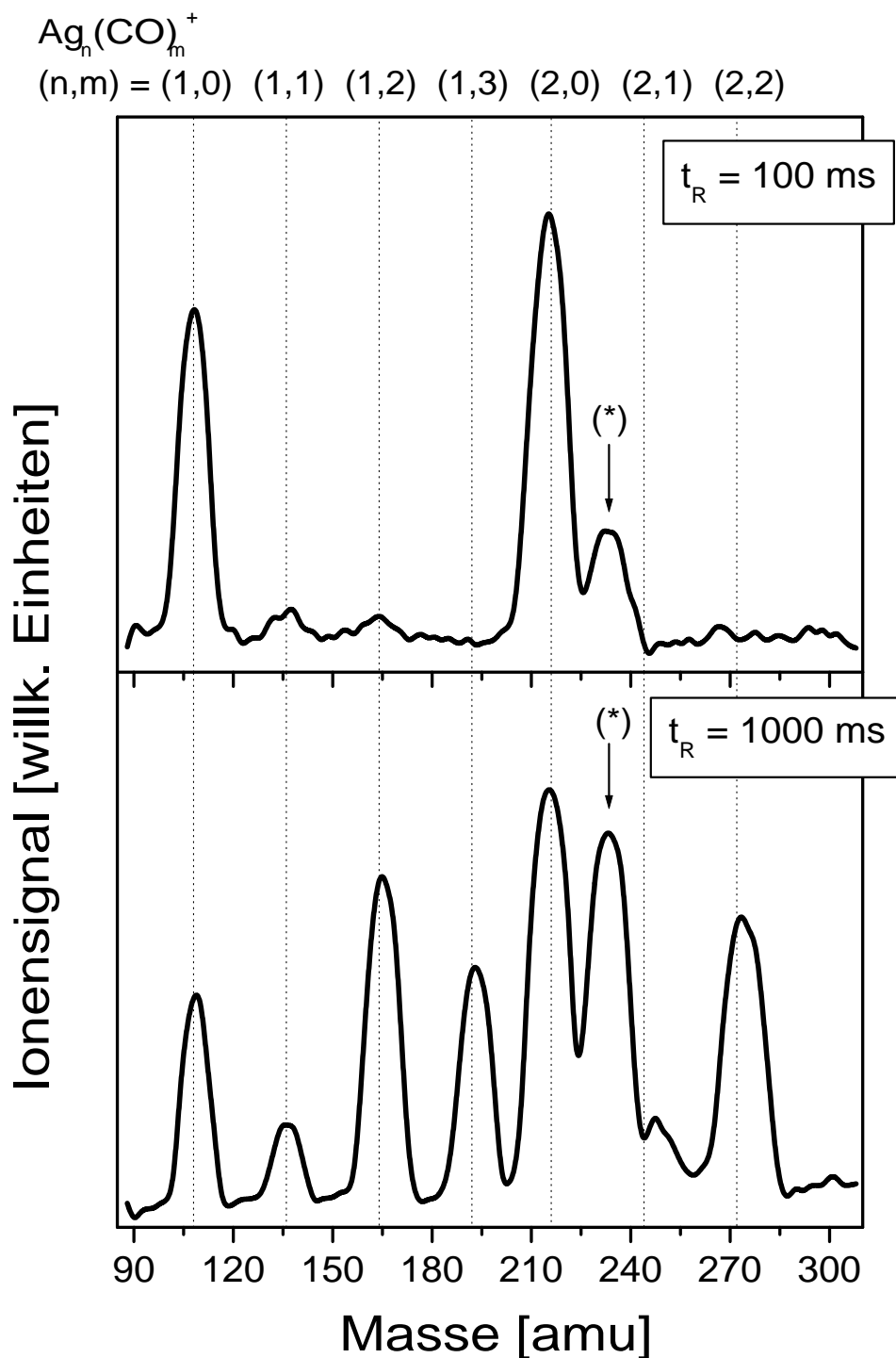


Abbildung 5.10: Massenspektren für die Reaktion von  $\text{Ag}_2^+$  mit  $\text{CO}$  bei  $300\text{ K}$  und  $p_{\text{CO}} = 0.9\text{ Pa}$ : (oben)  $t_R = 100\text{ ms}$ , (unten)  $t_R = 1000\text{ ms}$ . Die gestrichelten Linien deuten die zu erwartenden Positionen der Komplexe  $\text{Ag}_n(\text{CO})_m^+$  an. Peak (\*):  $\text{Ag}_2(\text{H}_2\text{O})^+$



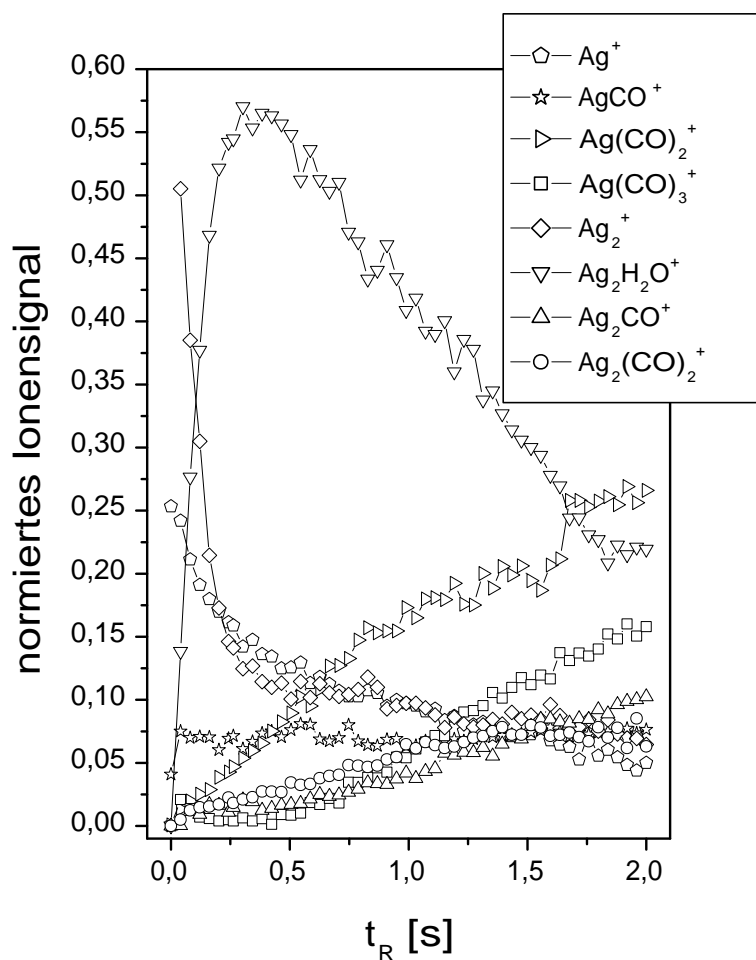


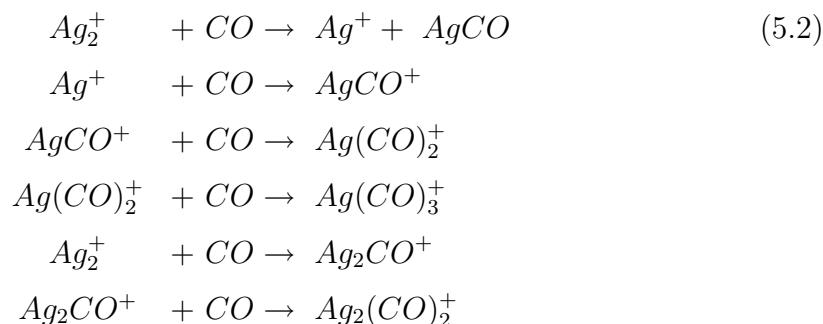
Abbildung 5.11: Kinetiken für die Reaktion von  $\text{Ag}_2^+$  mit  $\text{CO}$  bei  $300\text{ K}$  und  $p_{\text{CO}} = 0,9\text{ Pa}$

Fragmentierung zum  $\text{Ag}^+$  verbunden ist. Infolgedessen bindet das entstehende Monomerkation bis zu drei  $\text{CO}$ -Liganden. Die mehrfache Anlagerung von  $\text{CO}$  an  $\text{Ag}^+$  wurde auch in Matrixdepositionsexperimenten<sup>71</sup> und in der Gasphase<sup>72</sup> gemessen. Für das Dimer existiert auch ein nicht fragmentierender Reaktionskanal: Es kann bis zu zwei  $\text{CO}$ -Moleküle binden.

In den Massenspektren ist außerdem ein signifikanter Reaktionsschritt sichtbar bei dem  $\text{Ag}_2^+$  ein  $\text{H}_2\text{O}$  Molekül bindet. Wasser war bei dieser Messung in geringen Konzentrationen als Verunreinigung in der Vakuumkammer vorhanden. Die Konkurrenzreaktion des Silberdimers mit  $\text{H}_2\text{O}$  wurde in der folgenden Diskussion nicht

berücksichtigt.

Der vorgeschlagene Reaktionsmechanismus für die Reaktion des  $Ag_2^+$  mit  $CO$  sieht folgendermaßen aus:



Eine detaillierte Diskussion der Reaktionsschritte wie bei der Oxidationsreaktion soll hier nicht erfolgen, da eine zuverlässige Bestimmung der Reaktionskonstanten aufgrund der Komplexität des Mechanismus und der Kinetiken in Abbildung 5.11 nicht möglich war. Dennoch ist an dieser Stelle eine etwas allgemeinere Diskussion des Reaktionsverhaltens von Kohlenmonoxid mit Metallclustern angebracht.

Cluster aus Übergangsmetallen mit offenen d-Schalen (wie z.B. Nickel) sind in der Regel, bezogen auf die Stoßgeschwindigkeitskonstante, sehr reaktiv gegenüber Kohlenmonoxid.<sup>73,74</sup> Sie weisen dabei einen allgemeinen Trend auf: Die Reaktivität der Cluster nimmt mit der Anzahl der Atome bis zu einer Sättigungsgeschwindigkeitskonstante zu, die maximal der Langevinschen Stoßgeschwindigkeitskonstante entspricht. Darüber hinaus findet man für die Sättigungsbelegung mit  $CO$ -Molekülen "magische Komplexe". Diese besonders stabilen und damit in den Experimenten bevorzugt auftretenden Komplexe besitzen geometrische Konfigurationen mit hoher Symmetrie, die mit der Valenzelektronenanzahl des Cluster-Adsorbat-Komplexes korrelieren.

Die Zunahme der Reaktivität mit der Clustergröße erklärt sich aus der Tatsache, daß  $CO$  stark exotherm bindet. Die frei werdende Bindungsenergie muß vom Cluster-Karbonyl-Komplex aufgenommen werden. Wenn die Anzahl der Freiheitsgrade des entstehenden Komplexes zu klein ist, um diese Überschussenergie zu dissipieren (vgl. Abschnitt 5.3.3), fragmentiert der Komplex bzw. der Cluster.

Cluster aus Münzmetallen sind dagegen wesentlich inerte gegenüber  $CO$ . Die Erklärung hierfür liegt im angenommenen und allgemein akzeptierten Bindungsmechanismus.  $CO$  besitzt 10 Valenzelektronen und die Elektronenkonfiguration  $2s\sigma_g^2 2s\sigma_u^{*2}$

$2p\pi_u^4 2p\sigma_g^2$ . Nach dem von Blyholder vorgeschlagenen Modell<sup>75</sup> bindet  $CO$  durch Transfer seiner gepaarten  $2p\sigma_g$  Elektronen in ein unbesetztes Orbital des Clusters, während gleichzeitig besetzte Clusterorbitale Ladung in unbesetzte, antibindende  $2p\pi_g^*$  Orbitale des  $CO$  transferieren. Münzmetalle besitzen im Gegensatz zu den übrigen Übergangsmetallen volle d-Schalen. Dieses führt dazu, daß kein effizienter Ladungsrücktransfer in die  $2p\pi_g^*$  Orbitale stattfindet, da dieses energetisch ungünstig ist.<sup>76</sup> Beim Silber liegen die d-Orbitale gegenüber dem s-Orbital zudem im Vergleich zu Kupfer und Gold energetisch sehr niedrig, so daß der Rücktransfer zusätzlich erschwert ist (vgl. Abschnitt 5.2.1).

Die experimentell beobachtete starke reaktive Fragmentierung beruht darauf, daß  $Ag_2^+$  eine kleine Bindungsenergie von ca.  $1.57\text{ eV}$ <sup>77</sup> besitzt. Da  $CO$  in der Regel stark exotherm bindet, führt die freiwerdende Reaktionswärme zur Dissoziation des Silberdimers. Das entstehende  $Ag^+$  besitzt als höchste besetzte Orbitale eine volle d-Schale und kann stärker mit  $CO$  wechselwirken. Meyer *et al.* haben die Bindungsenergien für  $Ag(CO)_n^+$ ,  $1 \leq n \leq 4$ , durch stoßinduzierte Dissoziation bestimmt. Sie betragen respektive  $0.92\text{ eV}$  ( $n = 1$ ),  $1.13\text{ eV}$  ( $n = 2$ ),  $0.57\text{ eV}$  ( $n = 3$ ),  $0.47\text{ eV}$  ( $n = 4$ ). Diese Energien sind jedoch nur etwa halb so groß wie für Karbonylkomplexe von Atomen mit offenen d-Schalen wie z.B. Nickel und Kobalt.

### 5.1.2 Reaktivität von $Ag_2^-$ mit $O_2/CO$

Im vorherigen Abschnitt wurde gezeigt, daß  $Ag_2^+$  komplexe Reaktionsschemata mit  $O_2$  und  $CO$  eingeht. Lian *et al.*<sup>78</sup> haben die Reaktivität des neutralen Silberdimers mit diesen Molekülen untersucht und keine meßbare Produktbildung beobachtet. Um weitere Informationen über den Einfluß der Clusterladung zu gewinnen, wurde in einem weiteren Schritt die Reaktivität von  $Ag_2^-$  mit  $O_2$  und  $CO$  untersucht. Ein typisches, nach dem  $Q_1$  gemessenes Massenspektrum von Silberclusteranionen ist in Abbildung 5.12 zu sehen. Die Einstellungen der Clusterquelle und der elektrostatischen Linsen wurden hierfür auf ein maximales  $Ag_4^-$  Signal optimiert.

Repräsentative Massenspektren für die Reaktion von  $Ag_2^-$  mit Sauerstoff sind für Temperaturen zwischen  $100\text{ K}$  und  $300\text{ K}$  in Abbildung 5.13 dargestellt. Im Gegensatz zur Reaktion von  $Ag_2^+$  mit  $O_2$  entsteht beim Anion bei verschiedenen Temperaturen nur ein einziges Reaktionsprodukt.  $Ag_2^-$  bildet bei allen gemessenen Temperaturen

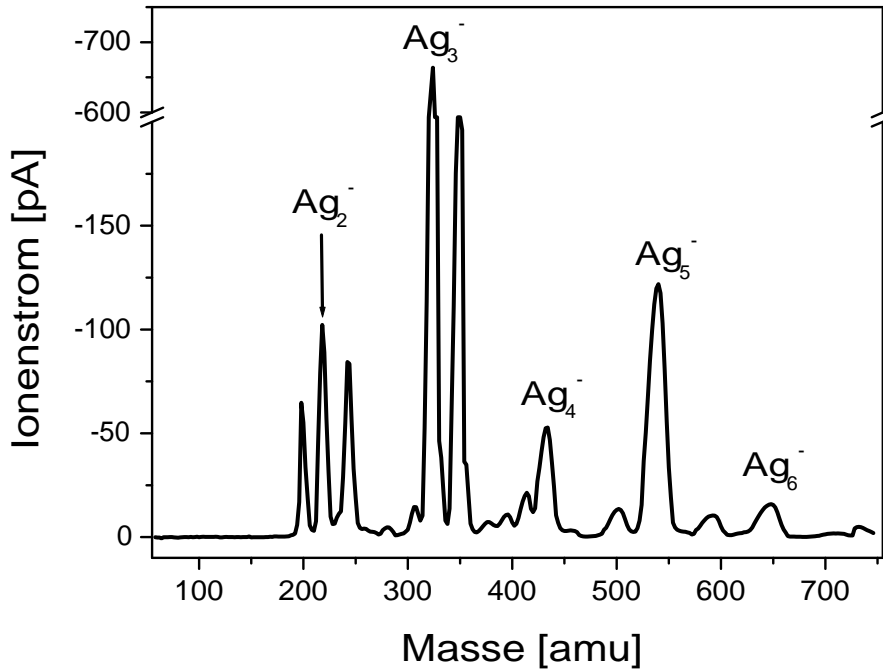
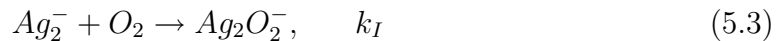


Abbildung 5.12: Am  $Q_2$  gemessenes Massenspektrum für Silberclusteranionen. Das Signal wurde auf den  $Ag_4^-$  Cluster optimiert.

das Oxid  $Ag_2O_2^-$ . Der Reaktionsmechanismus sieht daher wie folgt aus:



Die Lösungen des zugehörigen Differentialgleichungssystems (vgl. Abschnitt 2.1) für die Zeitabhängigkeit der Konzentrationen sind:

$$\begin{aligned} (Ag_2^- (t))_{norm} &= (Ag_2^- (t = 0)) \cdot \exp(-k_I^{(1)} t) \\ (Ag_2O_2^- (t))_{norm} &= (Ag_2^- (t = 0)) \cdot (1 - \exp(-k_I^{(1)} t)) \end{aligned} \quad (5.4)$$

Die mit Gleichungen 5.4 gefitteten Reaktionskinetiken sind in Abbildung 5.14 aufgetragen. Die uni-, bi- und termolekularen Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten, sowie für eine weitere Messung bei 300 K und höherem  $O_2$ -Druck, sind in der folgenden Tabelle aufgeführt. Die termolekulare Reaktionsgeschwindigkeitskonstante zeigt eine deutlich negative Temperaturabhängigkeit (siehe Abbildung 5.15). Dieses entspricht dem häufig beobachteten und theoretisch beschriebenen Verhalten einer aktivierungsfreien Ionen-Molekül Reaktion im *low pressure limit* des Lindemann-Mechanismus

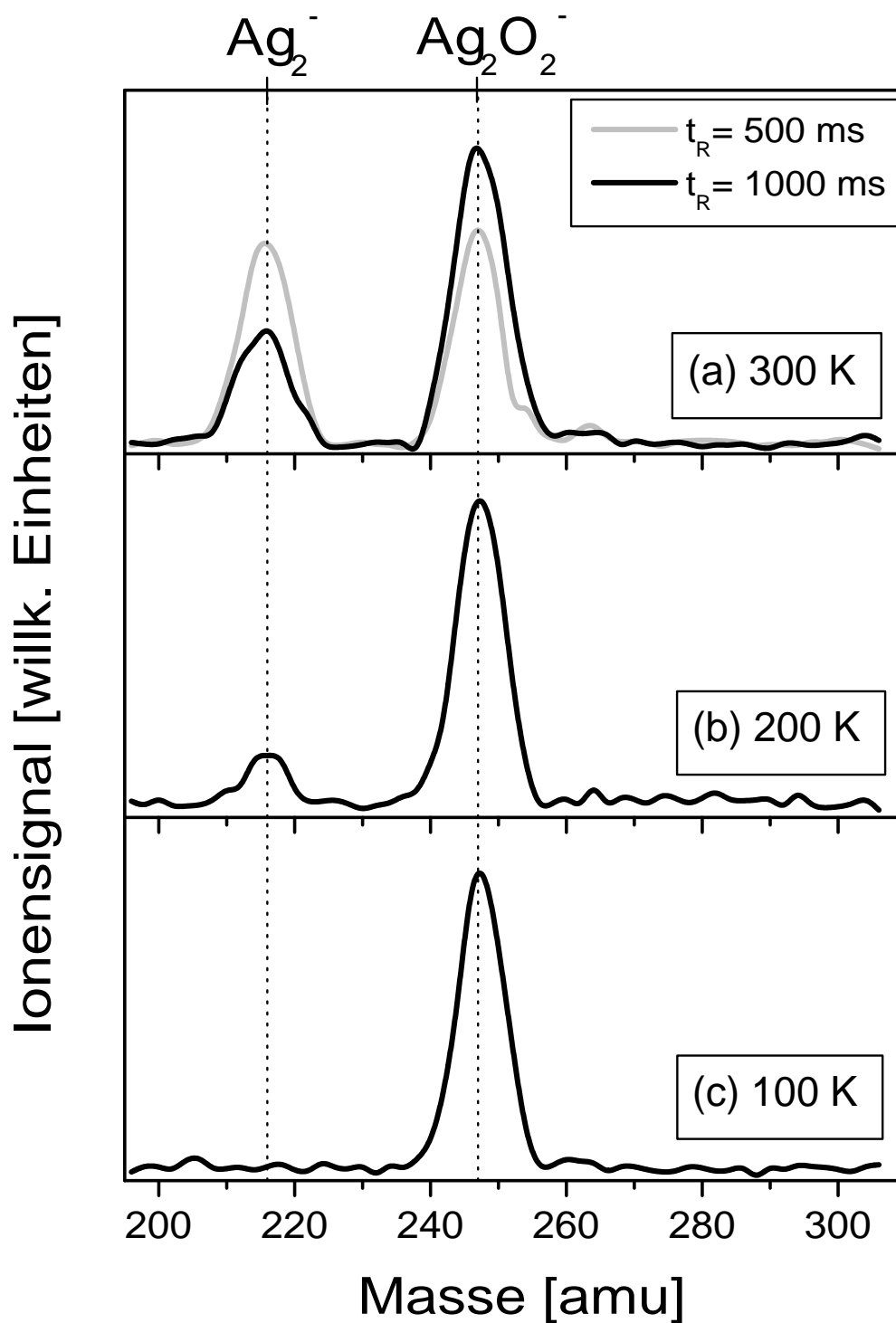


Abbildung 5.13: Massenspektren für die Reaktion von  $\text{Ag}_2^-$  mit  $\text{O}_2$ : (a)  $T_{\text{Falle}} = 300$  K,  $p_{\text{O}_2} = 0.02$  Pa, (b)  $T_{\text{Falle}} = 200$  K,  $p_{\text{O}_2} = 0.02$  Pa, (c)  $T_{\text{Falle}} = 100$  K,  $p_{\text{O}_2} \lesssim 0.01$  Pa. Die gestrichelten Linien deuten die zu erwartenden Positionen des  $\text{Ag}_2^-$  Clusters bzw. des  $\text{Ag}_2\text{O}_2^-$  Komplexes an.

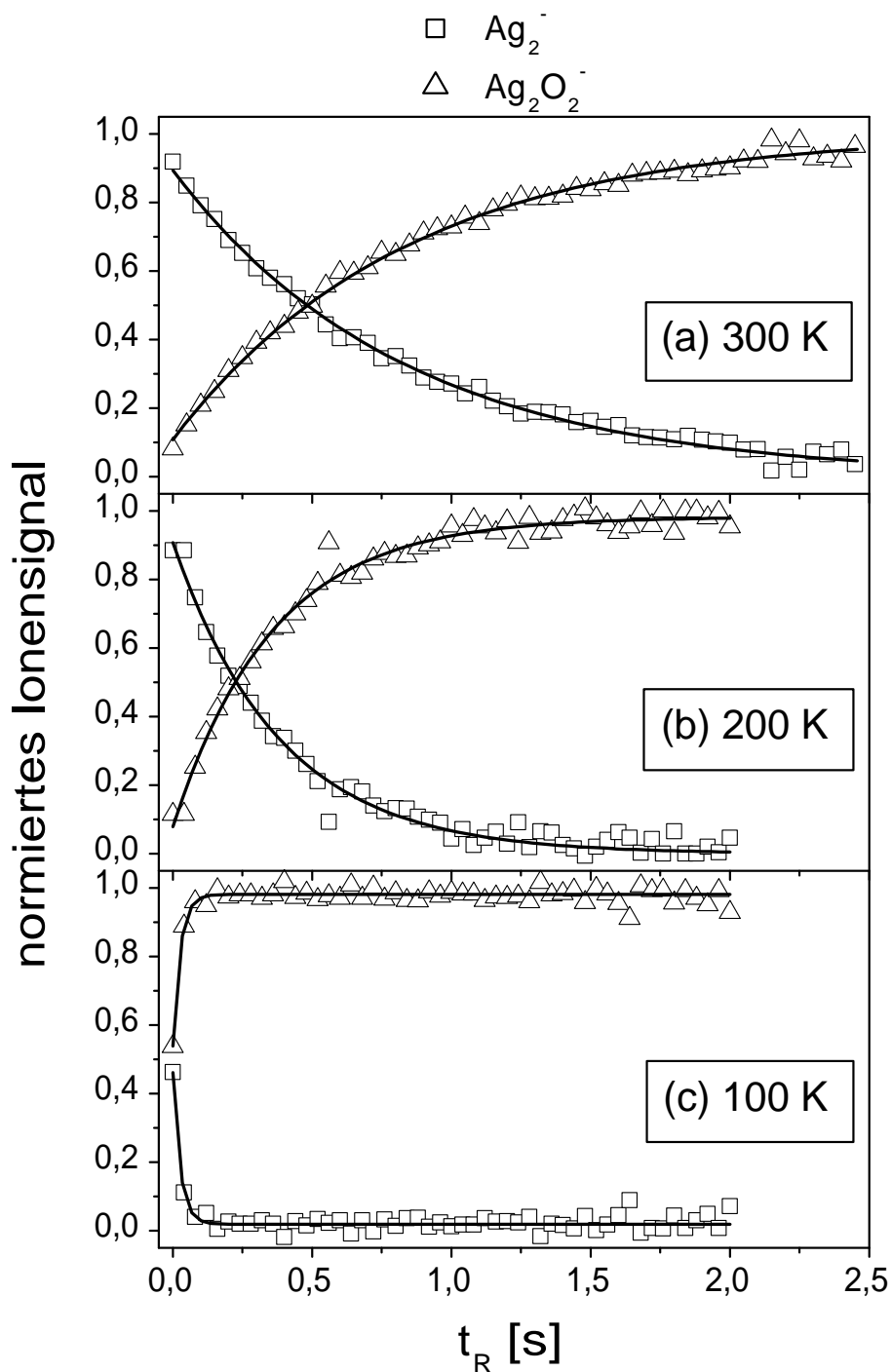


Abbildung 5.14: Gemessene (offene Symbole) und mit Gleichungen 5.4 gefittete (schwarze Kurven) Kinetiken für die Reaktion von  $\text{Ag}_2^-$  mit  $\text{O}_2$  bei verschiedenen Temperaturen: (a)  $T_{\text{Falle}} = 300 \text{ K}$ ,  $p_{\text{O}_2} = 0.02 \text{ Pa}$ , (b)  $T_{\text{Falle}} = 200 \text{ K}$ ,  $p_{\text{O}_2} = 0.02 \text{ Pa}$ , (c)  $T_{\text{Falle}} = 100 \text{ K}$ ,  $p_{\text{O}_2} \lesssim 0.01 \text{ Pa}$

$T$ [K]	$p_{O_2}$ [Pa]	$p_{He}$ [Pa]	$k_I^{(1)}$ [ $s^{-1}$ ]	$k_I^{(2)}$ [ $cm^3 s^{-1}$ ]	$k_I^{(3)}$ [ $cm^6 s^{-1}$ ]
100	$\lesssim 0.01$	1.03	$\gtrsim 39$	$\gtrsim 9.6 \cdot 10^{-12}$	$\gtrsim 2.4 \cdot 10^{-26}$
200	0.02	1.03	$(2.8 \pm 1.4)$	$(4.9 \pm 2.5) \cdot 10^{-13}$	$(1.6 \pm 0.8) \cdot 10^{-27}$
300	0.02	1.02	$(1.2 \pm 0.6)$	$(2.4 \pm 1.2) \cdot 10^{-13}$	$(9.5 \pm 4.7) \cdot 10^{-28}$
300	0.12	1.06	$(4.7 \pm 0.4)$	$(1.6 \pm 0.2) \cdot 10^{-13}$	$(6.8 \pm 0.7) \cdot 10^{-28}$

Tabelle 5.5: gefittete uni-, bi- und termolekulare Konstanten für die Reaktion von  $Ag_2^-$  mit  $O_2$

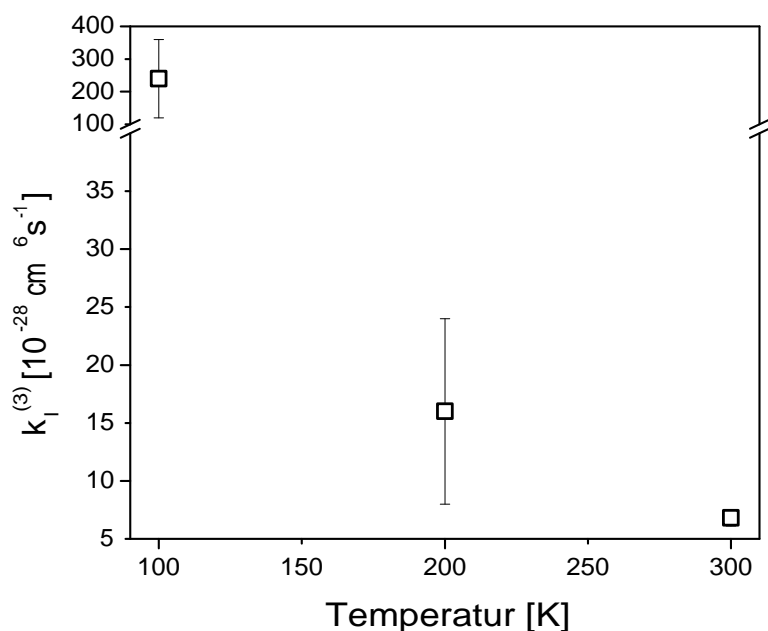


Abbildung 5.15: Temperaturabhängigkeit der termolekularen Konstante  $k_I^{(3)}$  für die Reaktion von  $Ag_2^-$  mit  $O_2$

(vgl. Abschnitt 2.2.3). Für diese Klasse von Reaktionen folgt die Temperaturabhängigkeit der Konstanten in guter Näherung einem  $T^{-\alpha}$ -Gesetz, wobei für den Exponenten typischerweise Werte von  $0 < \alpha \leq 5$  gefunden werden.<sup>29,79</sup> Leider sind die termolekularen Konstanten für die Reaktion von  $Ag_2^-$  mit  $O_2$  aufgrund der hohen Reaktionsgeschwindigkeit bei tiefen Temperaturen stark fehlerbehaftet. Die hohe Reaktionsgeschwindigkeit erforderte bei den Messungen die Einstellung niedriger  $O_2$ -Drücke, die jedoch aufgrund der begrenzten Auflösung des Kapazitätsmanometers nicht mit ausreichender Genauigkeit gemessen werden konnten. Daher ist eine quantitative Bestimmung der Temperaturabhängigkeit von  $k_I^{(3)}$  nicht möglich.

Für anionische Münzmetallcluster wird folgender Bindungsmechanismus ange-

nommen: Die Bindung des Sauerstoffs erfolgt durch partiellen Ladungstransfer aus dem höchsten, besetzten Orbital (HOMO) des Clusters in die halb-besetzten, anti-bindenden  $2p\pi_g^*$  Orbitale des  $O_2$ . Dieser liegt somit in einer superoxo-ähnlichen Form  $O_2^{\delta-}$ ,  $0 < \delta < 1$ , vor.  $O_2^-$  besitzt eine im Vergleich zum neutralen  $O_2$  wesentlich niedrigere<sup>61</sup> Schwingungsfrequenz von  $1090\text{ cm}^{-1}$  gegenüber  $1580\text{ cm}^{-1}$ .<sup>66</sup> Die Bindung zwischen den Sauerstoffatomen ist demnach für das anionische  $O_2$ -Molekül schwächer als für das neutrale. Die Bindung des  $O_2$ -Moleküls an anionische Münzmetallcluster ist darüberhinaus erheblich stärker als für neutrale oder kationische Cluster. Dieses wird durch theoretische Berechnungen von Yoon *et al.*<sup>80</sup> gezeigt, in denen insbesondere die  $O_2$ -Schwingungsfrequenzen für  $Au_nO_2^-$  Komplexe bestimmt wurden. Sie liegen bei ca.  $1200\text{ cm}^{-1}$  und somit ähnlich niedrig wie bei dem Superoxid  $O_2^-$ . Auch auf der makroskopischen  $Ag(111)$  Oberfläche kann Sauerstoff als Superoxidspezies chemisorbieren.<sup>70</sup> Seine Schwingungsfrequenz beträgt nur ca.  $629\text{ cm}^{-1}$ . Kim *et al.*<sup>81</sup> haben mittels Photoelektronenspektroskopie an  $Ag_nO_2^-$  Komplexen eine molekulare Bindung des Sauerstoffs an die Cluster festgestellt. Die beobachteten Schwingungsstrukturen im Photoelektronenspektrum deuten laut den Autoren zudem auf die Existenz einer  $O_2^-$  Spezies in den Oxidkomplexen hin. Der gemessene Abstand der Schwingungsstrukturen im Komplex  $Ag_2O_2^-$  beträgt ca.  $1370\text{ cm}^{-1}$ .

In der Folge wurde auch die Reaktion des  $Ag_2^-$  mit  $CO$  untersucht. Im Gegensatz zum kationischen zeigt das anionische Silberdimer keine meßbare Reaktivität mit diesem Molekül. Repräsentative Massenspektren hierfür sind in Abbildung 5.16 zu sehen. Theoretische Untersuchungen zur Stabilität von kationischen, neutralen und anionischen Goldclustern mit  $CO$  durch Wu *et al.*<sup>82</sup> zeigen, daß die Bindung für kationische Goldcluster am stärksten und für anionische am schwächsten ist. Dieses ist einerseits durch den Ladungstransfer aus dem  $2p\sigma_g$ -Orbital des  $CO$  in den Cluster bedingt, der für Kationen energetisch günstiger als für Anionen ist, da letztere eine kleinere Elektronenaffinität besitzen. Andererseits ist der bindungsstabilisierende Ladungsrücktransfer aus dem Cluster in die  $2p\pi_g^*$  Orbitale des  $CO$  für Silberclusteranionen energetisch ungünstiger als bei Goldclusteranionen: Bei Silberclustern liegen die für die Rückbindung verantwortlichen  $\delta$ -Orbitale wesentlich niedriger als die  $\sigma$ -Orbitale. So liegt die  $^2S \rightarrow ^2D$  Anregungsenergie für das Silberatom bei  $3.97\text{ eV}$ , während sie bei dem Goldatom nur  $1.13\text{ eV}$  und beim Kupferatom  $1.38\text{ eV}$  beträgt.<sup>78</sup> Dieses äußert sich darin, daß die  $\delta$ -Orbitale in Silberclustern stark an den Silber-



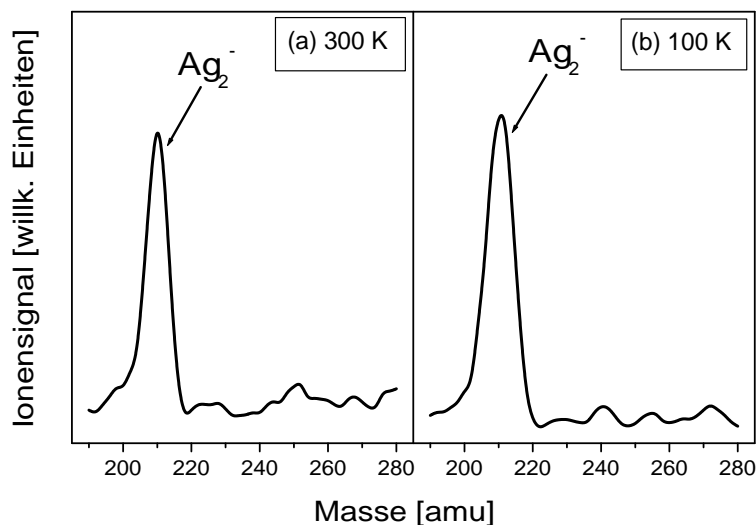


Abbildung 5.16: Massenspektren für die Reaktion von  $Ag_2^-$  mit  $CO$ : (a)  $T_{Falle} = 300\text{ K}$ ,  $p_{CO} = 0.23\text{ Pa}$ ,  $t_R = 5000\text{ ms}$ , (b)  $T_{Falle} = 100\text{ K}$ ,  $p_{CO} = 0.20\text{ Pa}$ ,  $t_R = 5000\text{ ms}$

atomen lokalisiert sind, während sie in Goldclustern aufgrund der relativistischen Kontraktion der  $\sigma$ -Orbitale delokalisiert sind. Diese qualitative Interpretation auf Grundlage der atomaren Orbitalenergien wird in Abschnitt 5.2.1 nochmals aufgegriffen. Interessanterweise zeigen theoretische Berechnungen von Watanabe *et al.*,<sup>83</sup> daß das Anion  $AgCO^-$  keinen gebundenen Zustand besitzt, während beispielsweise  $CuCO^-$  stabil ist.

Zusammenfassend läßt sich feststellen, daß das Vorzeichen der Clusterladung einen entscheidenden Einfluß auf das Reaktivitätsverhalten hat. Im Fall der Reaktion mit  $CO$  wird eine reaktive Fragmentierung des  $Ag_2^+$  beobachtet und die mehrfache Anlagerung von  $CO$ -Liganden an das  $Ag^+$ -Fragment. Die Ladungsumkehr beim Silberdimer von  $Ag_2^+$  zu  $Ag_2^-$  führt zu einer völligen Unterdrückung der Reaktion. Bei der Reaktion mit  $O_2$  existieren unterschiedlich stark gebundene Oxide des Silberdimers. Beim  $Ag_2^+$  liegen verschiedene Spezies  $Ag_2O_x^+$ ,  $0 \leq x \leq 4$ , mit molekular bzw. dissoziativ gebundenem Sauerstoff vor, während beim  $Ag_2^-$  nur die Superoxidspezies  $Ag_2O_2^-$  entsteht. Das erste  $O_2$ -Molekül ist nur schwach an das kationische Silberdimer gebunden jedoch wesentlich stärker an das anionische. Interessanterweise können diese unterschiedlichen Sauerstoffspezies auch auf dem Silberfestkörper beobachtet werden.

## 5.2 Einfluß der chemischen Zusammensetzung des Clusters auf die Reaktivität

Die Charakterisierung und Optimierung der Eigenschaften von Legierungen aus verschiedenen Elementen ist seit der Antike ein Schwerpunkt der metallurgischen Forschung. Die zugrundeliegende Idee ist, die besonderen Eigenschaften eines Metalles, beispielsweise seine Festigkeit, mit denjenigen eines anderen Elements, z.B. die Korrosionsbeständigkeit, zu vereinen. Auch in der Chemie spielen Legierungen eine wichtige Rolle. Viele Katalysatoren bestehen beispielsweise aus Legierungen verschiedener reiner Metalle oder deren Oxide.<sup>84</sup> Doch nicht nur auf der makroskopischen Ebene sind Legierungen für viele Anwendungen nützlich, sondern auch auf der Nanometerskala. Gemischte Nanoteilchen aus Silber- und Goldatomen zeigen z.B. unerwartete optische Eigenschaften.<sup>1,7</sup> Wie bereits einleitend erwähnt, spielen gemischte Cluster aus Silber- und Goldatomen eine wichtige Rolle im photographischen Prozess. Theoretische Berechnungen deuten darauf hin, daß sie auch interessante chemische Eigenschaften aufweisen können.<sup>85,86</sup> Darüber hinaus ist ein Vergleich der Eigenschaften von Münzmetallclustern auch aus Sicht der Theorie interessant. Es ist insbesondere bekannt, daß relativistische Effekte für viele außergewöhnliche chemische und physikalische Eigenschaften von Gold verantwortlich sind.<sup>87,88</sup> Daher stellt sich die Frage, wie stark der Einfluß dieser Effekte bei Silber-Gold-Mischclustern ist.

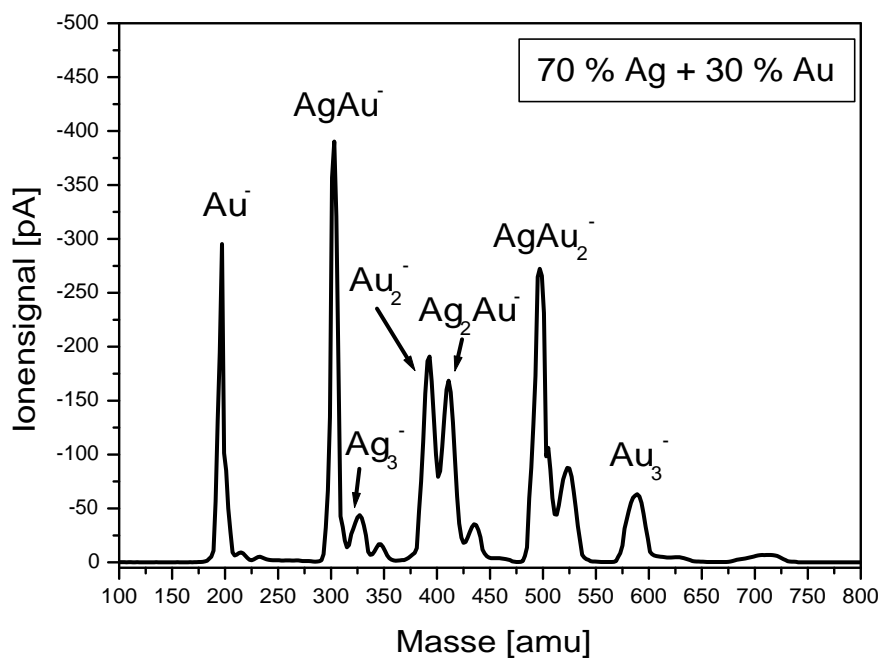
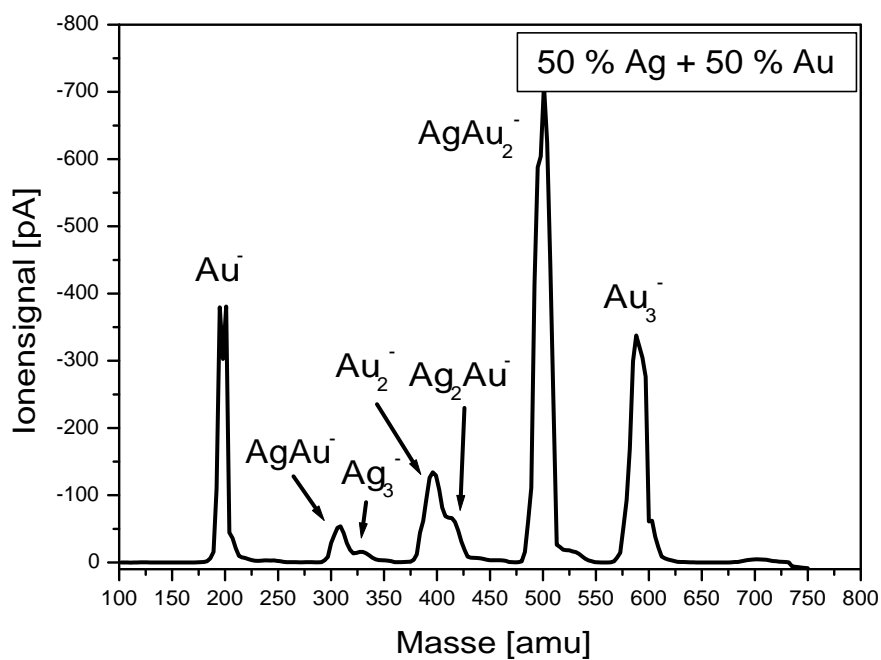
Für die folgenden Untersuchungen wurden kleine, gemischte  $Ag_nAu_m^-$  Cluster hergestellt. Um einen möglichst hohen Ionenstrom dieser Spezies zu erhalten, erwiesen sich Targets als besonders ergiebig, die aus einer Silber-Gold-Legierung mit 70 % molarem Anteil Silber und nur 30 % Gold bestanden<sup>c</sup>. Typische, auf maximalen  $Ag_2Au^-$  Strom optimierte Massenspektren mit verschiedenen Legierungsverhältnissen sind in den Abbildungen 5.17 und 5.18 zu sehen.

### 5.2.1 Reaktivität von $Ag_nAu_m^-$ mit $O_2/CO$

Um den Einfluß der chemischen Zusammensetzung des Clusters zu untersuchen, wurde die Reaktivität des gemischten Dimers  $AgAu^-$  und der Trimere  $Ag_2Au^-$  und  $AgAu_2^-$  mit  $O_2$  bzw.  $CO$  gemessen. Eine detaillierte Diskussion der Ergebnisse für  $Au_2^-$  und  $Au_3^-$  erfolgt in der Dissertation von Liana D. Socaciu.<sup>89</sup>

---

<sup>c</sup>Firma Mateck


 Abbildung 5.17: Am  $Q_2$  gemessenes Massenspektrum für  $Ag_nAu_m^-$  Cluster

 Abbildung 5.18: Am  $Q_2$  gemessenes Massenspektrum für  $Ag_nAu_m^-$  Cluster

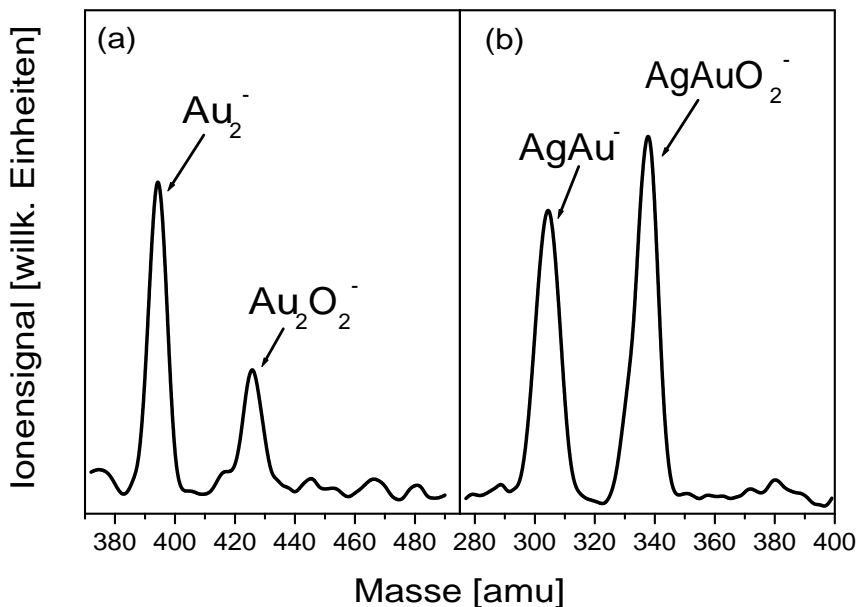


Abbildung 5.19: Massenspektren für die Reaktion von (a)  $Au_2^-$  mit  $O_2$ ,  $p_{O_2} = 0.09 Pa$ ,  $t_R = 500 ms$  und (b)  $AgAu^-$  mit  $O_2$ ,  $p_{O_2} = 0.04 Pa$ ,  $t_R = 500 ms$  bei  $300 K$

Bei der Reaktion mit Sauerstoff ist für  $Au_2^-$  und  $AgAu^-$  wie im Fall des  $Ag_2^-$  die Anlagerung eines  $O_2$ -Moleküls bei allen gemessenen Temperaturen zu beobachten. Repräsentative Massenspektren für  $AgAu^-$  und  $Au_2^-$  sind in Abbildung 5.19 aufgetragen. Der Reaktionsmechanismus für das gemischte Dimer sieht daher wie folgt aus:



Kinetiken, die unter identischen experimentellen Bedingungen für alle Dimere aufgenommen wurden, sind in Abbildung 5.20 dargestellt. Aus den Kinetiken wird ein klarer Trend ersichtlich, und zwar nimmt die Reaktionsgeschwindigkeit beim Übergang von Silberdimer zum Golddimer drastisch ab:  $k_I(Ag_2^-) > k_I(AgAu^-) \gg k_I(Au_2^-)$ . Die durch Fitten der Kinetiken erhaltenen uni-, bi- und termolekularen Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten für  $AgAu^-$  sind in der folgenden Tabelle zusammengefasst. Wie  $Ag_2^-$  und  $Au_2^-$  zeigt auch  $AgAu^-$  eine negative Temperaturabhängigkeit bezüglich der Reaktivität mit  $O_2$ , die auf eine aktivierungsfreie Anlagerung dieses Moleküls hinweist.

Im folgenden wird gezeigt, daß sich aus dem relativen Verhältnis der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten der Dimere bei Kenntnis der Bindungsenergie eines

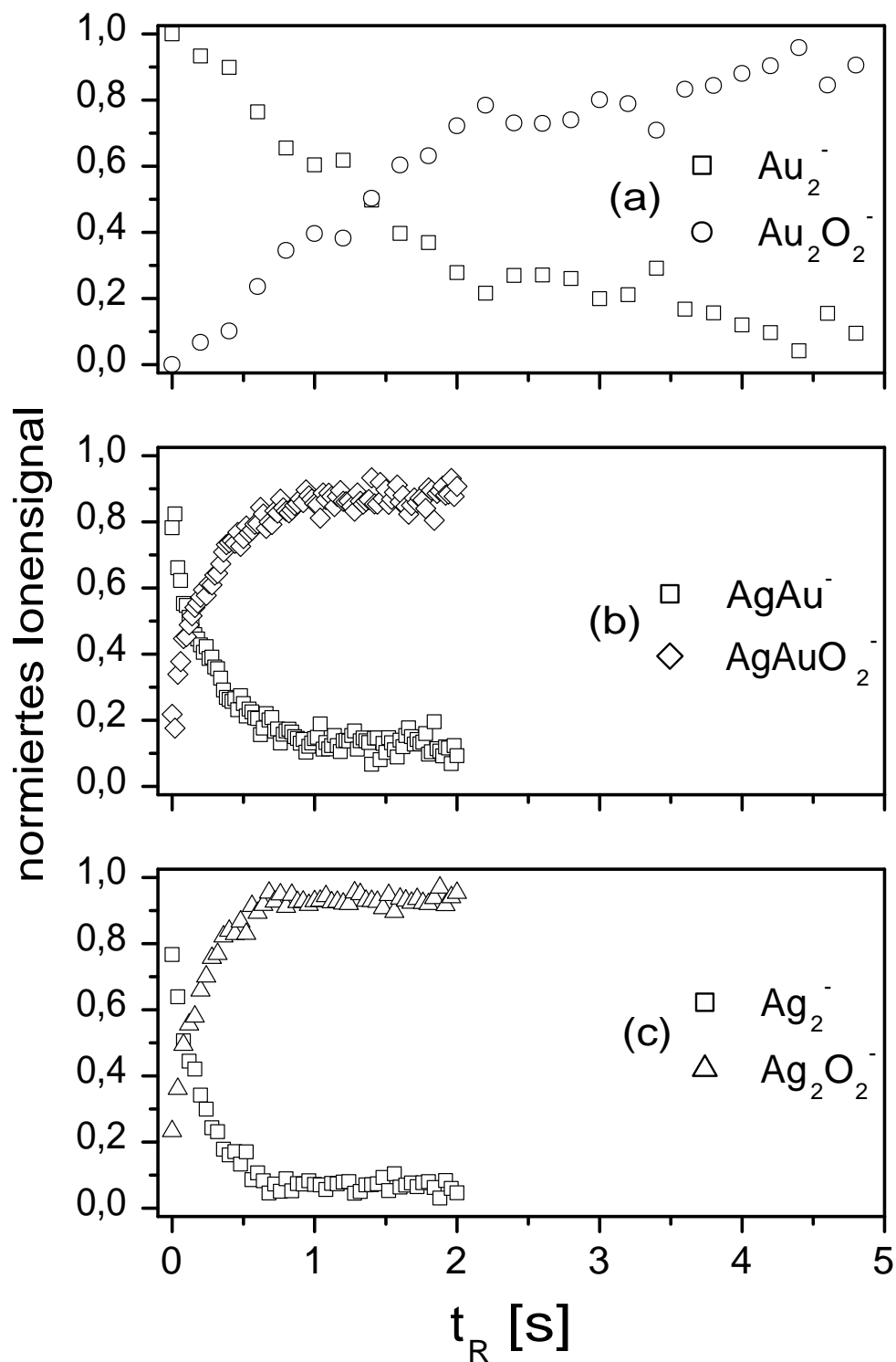


Abbildung 5.20: Kinetiken für die Reaktion von (a) Au<sub>2</sub><sup>-</sup> mit O<sub>2</sub>, (b) AgAu<sup>-</sup> mit O<sub>2</sub> und (c) Ag<sub>2</sub><sup>-</sup> mit O<sub>2</sub> bei 300 K, p<sub>O<sub>2</sub></sub> = 0.12 Pa

$T$ [K]	$p_{O_2}$ [Pa]	$p_{He}$ [Pa]	$k_I^{(1)}$ [ $s^{-1}$ ]	$k_I^{(2)}$ [ $cm^3 s^{-1}$ ]	$k_I^{(3)}$ [ $cm^6 s^{-1}$ ]
100	$\lesssim 0.01$	1.03	$\gtrsim 5$	$\gtrsim 1.4 \cdot 10^{-12}$	$\gtrsim 3.4 \cdot 10^{-27}$
205	$\lesssim 0.01$	1.03	$\gtrsim 1.5$	$\gtrsim 5.1 \cdot 10^{-13}$	$\gtrsim 1.7 \cdot 10^{-27}$
300	0.02	1.07	$(1.6 \pm 0.8)$	$(3.5 \pm 1.8) \cdot 10^{-13}$	$(1.4 \pm 0.7) \cdot 10^{-27}$
300	0.12	1.05	$(3.7 \pm 0.3)$	$(1.3 \pm 0.1) \cdot 10^{-13}$	$(5.3 \pm 0.5) \cdot 10^{-28}$

Tabelle 5.6: gefittete uni-, bi- und termolekulare Konstanten für die Reaktion von  $AgAu^-$  mit  $O_2$

Clusteroxids die beiden anderen abschätzen lassen. Durch eine RRKM-Analyse der temperaturabhängigen Reaktivität von  $Au_2^-$  mit  $O_2$  konnte die Bindungsenergie des Sauerstoffliganden an den Cluster zu  $E_B(Au_2O_2^-) = (0.60 \pm 0.05) eV$  bestimmt werden.<sup>89</sup> Die theoretisch vorausgesagten Strukturen sind für alle drei Clusteroxide ähnlich. Zum quantitativen Vergleich der Bindungsenergien wurde eine RRK-Analyse durchgeführt (vgl. Abschnitt 5.3.1). Die RRK-Konstanten  $k_d$  betragen unter Annahme eines nichtlinearen Clusteroxidkomplexes (vgl. Abschnitt 2.2.3)

$$k_d(Ag_nAu_{2-n}O_2^-) = \nu(Ag_nAu_{2-n}O_2^-) \left( \frac{3k_B T}{E_B(Ag_nAu_{2-n}O_2^-) + 3k_B T} \right)^5 \quad (5.6)$$

wobei  $0 \leq n \leq 2$ . Unter der Annahme, daß die kritischen Schwingungsfrequenzen für alle Komplexe identisch sind, lassen sich aus dem Verhältnis der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten die unbekanntenen Bindungsenergien für  $Ag_2O_2^-$  und  $AgAuO_2^-$  berechnen. Selbst unter der Annahme, daß sich die Frequenzen  $\nu(Ag_nAu_{2-n}O_2^-)$  um einen Faktor zwei unterscheiden, führt dieses zu einer Änderung der berechneten Bindungsenergien um nur ca. 15 %. Da es hier um eine Abschätzung der Bindungsenergien geht, ist dieser potentielle Fehler akzeptabel. Da zudem die Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten  $k_a$  und  $k_s$  aufgrund der unterschiedliche Masse der Dimere nur um maximal 5 % verschieden sind (vgl. Abschnitt 2.2.1), ist das Verhältnis der termolekularen Konstanten in guter Näherung gleich dem inversen Verhältnis der Zerfallsgeschwindigkeitskonstanten  $k_d$ :

$$\frac{k_I^{(3)}(Ag_2O_2^-)}{k_I^{(3)}(Au_2O_2^-)} \approx \frac{k_d(Au_2O_2^-)}{k_d(Ag_2O_2^-)} = \left( \frac{E_B(Ag_2O_2^-) + 3k_B T}{E_B(Au_2O_2^-) + 3k_B T} \right)^5 \quad (5.7)$$

Diese Gleichung läßt sich nach der unbekanntenen Bindungsenergie auflösen:

$$E_B(Ag_2O_2^-) \approx \left( \frac{k_I^{(3)}(Ag_2O_2^-)}{k_I^{(3)}(Au_2O_2^-)} \right)^{1/5} \cdot (E_B(Au_2O_2^-) + 3k_B T) - 3k_B T \quad (5.8)$$

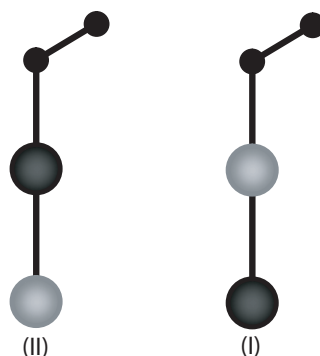


Abbildung 5.21: von Mitrić *et al.*<sup>85</sup> berechnete Strukturen für  $AgAuO_2^-$ : Das Goldatom ist als dunkelgraue Kugel eingezeichnet, das Silberatom als hellgraue Kugel, die Sauerstoffatome als kleine schwarze Kugeln

Das experimentell bestimmte Verhältnis beträgt bei 300 K:  $\frac{k_I^{(3)}(Ag_2O_2^-)}{k_I^{(3)}(Au_2O_2^-)} = (7.7 \pm 0.9)$ . Die errechnete Bindungsenergie beträgt somit  $E_B(Ag_2O_2^-) = (0.94 \pm 0.09) eV$ . Eine analoge Berechnung läßt sich für das gemischte Silber-Gold-Dimer durchführen. Das experimentell bestimmte Verhältnis beträgt für diesen Cluster bei 300 K:  $\frac{k_I^{(3)}(AgAuO_2^-)}{k_I^{(3)}(Au_2O_2^-)} = (6.0 \pm 0.7)$  und die berechnete Bindungsenergie beträgt  $E_B(AgAuO_2^-) = (0.89 \pm 0.09) eV$ .

Diese Werte sind in hervorragender Übereinstimmung mit theoretischen Berechnungen auf Grundlage der Dichtefunktionaltheorie aus der Arbeitsgruppe Bonačić-Koutecký.<sup>85</sup> Beide Komplexe besitzen laut Theorie eine ‐Eishockeyschläger‐-ähnliche Struktur mit einem terminal, gewinkelt an das Dimer gebundenen Sauerstoffmolekül. Für den Silberdimer-Oxid-Komplex beträgt die theoretische Bindungsenergie  $E_B(Ag_2O_2^-) = 1.12 eV$ . Interessanterweise gibt es laut Theorie zwei verschiedene Bindungsmöglichkeiten für den Sauerstoff an  $AgAu^-$ : Struktur (I) mit  $E_B^{(I)}(AgAuO_2^-) = 0.94 eV$ , bei der das Sauerstoffmolekül an das Silberatom bindet, ist dabei wesentlich stabiler als Struktur (II) ( $E_B^{(II)}(AgAuO_2^-) = 0.33 eV$ ), wo die Bindung an das Goldatom erfolgt (siehe Abbildung 5.21). Die Autoren erklären den großen Unterschied in der Bindungsenergie damit, daß das Silberatom eine kleinere Elektronenaffinität als das Goldatom besitzt, und somit der für die Bindung notwendige Ladungstransfer von  $AgAu^-$  zum  $O_2$  für Struktur (I) bevorzugt ist. Theoretische Berechnungen auf Grundlage der Dichtefunktionaltheorie von Lee *et al.*<sup>86</sup> zeigen, daß in  $AgAu^-$  das Goldatom eine um ca. 0.2 e größere, negative Partialladung als das Silberatom

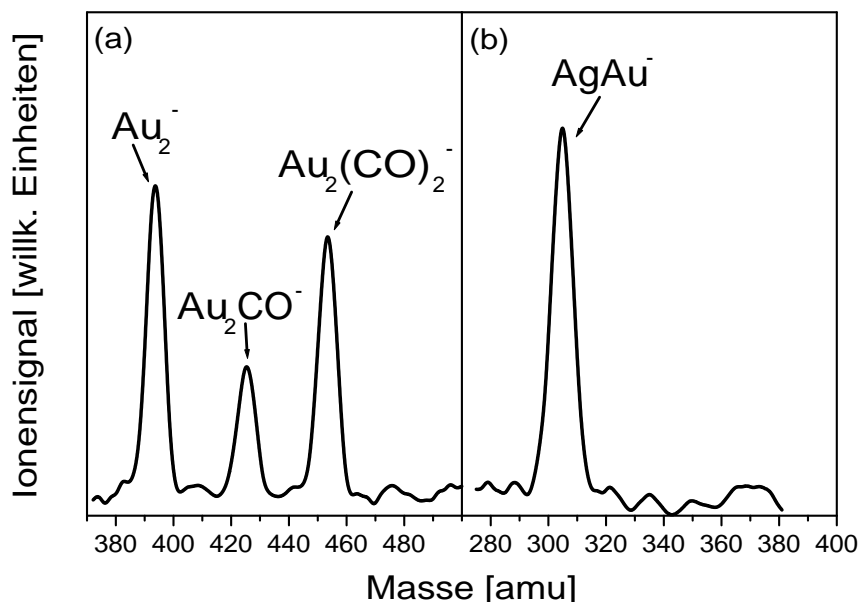


Abbildung 5.22: Massenspektren für die Reaktion von (a)  $Au_2^-$  mit  $CO$ ,  $p_{CO} = 0.24 Pa$ ,  $t_R = 1000 ms$  und (b)  $AgAu^-$  mit  $CO$ ,  $p_{CO} = 0.26 Pa$ ,  $t_R = 5000 ms$  bei  $100 K$

besitzt.

Bezüglich der Reaktion mit Kohlenmonoxid zeigt sich ein umgekehrter Trend in der Reaktionsgeschwindigkeit: Wie  $Ag_2^-$  reagiert auch  $AgAu^-$  unter den experimentellen Bedingungen nicht mit  $CO$ , während bei  $Au_2^-$  die Anlagerung von bis zu zwei  $CO$  Molekülen beobachtet wird<sup>89</sup> (siehe Abbildung 5.22). Eine plausible Erklärung aufgrund des  $\sigma$ -Donor /  $\pi$ -Akzeptor Modells von Blyholder beruht auf dem Vergleich der energetischen Lage der Cluster-Molekülorbitale. Das HOMO des  $AgAu^-$  liegt energetisch gesehen zwischen dem von  $Ag_2^-$  und  $Au_2^-$ . Da diese Orbitale jeweils einfach besetzt sind, ist der Ladungstransfer aus  $CO$  möglich, aber, wie in Abschnitt 5.1.2 beschrieben, energetisch ungünstig. Da  $AgAu^-$  ebenso wie  $Ag_2^-$  kein  $CO$ -Molekül bindet, impliziert dieses, daß beim  $AgAu^-$  die für den Ladungsrücktransfer in die  $2p\pi_g^*$  Orbitale des  $CO$  verantwortlichen  $\delta$ -Orbitale energetisch ähnlich niedrig wie beim  $Ag_2^-$  liegen. Diese Interpretation wird durch theoretische Berechnungen von Lee *et al.*<sup>86</sup> der energetischen Lage der Molekülorbitale der reinen und des gemischten neutralen Dimers unterstützt. Während die  $\sigma$ - und  $\delta$ -Orbitale beim  $Au_2$  energetisch nahezu entartet sind, liegt beim  $AgAu$  bereits eine Energielücke zwischen den Orbi-



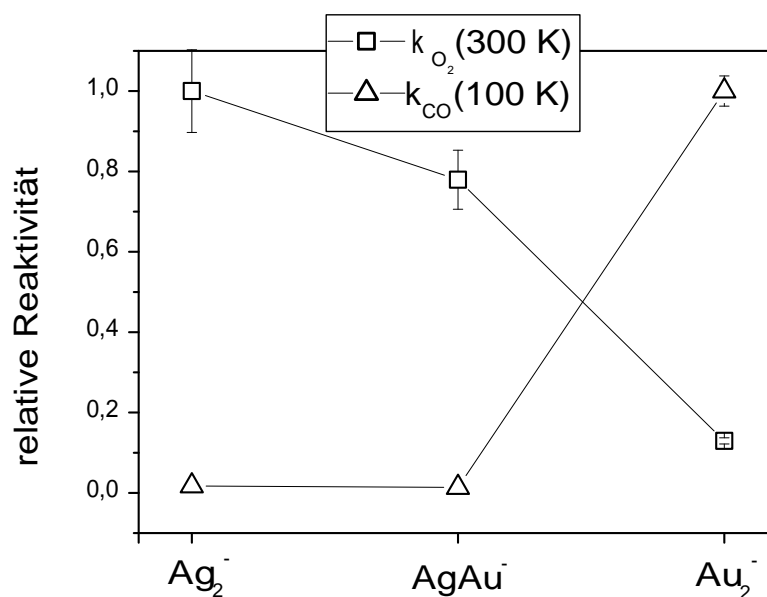


Abbildung 5.23: Relative Reaktivität von  $Ag_2^-$ ,  $AgAu^-$  und  $Au_2^-$  mit  $O_2$  bzw.  $CO$ . Die Normierung bezieht sich jeweils auf den reaktivsten Cluster.

talen von ca. 0.4 eV vor, die beim  $Ag_2$  bis auf ca. 1.4 eV zunimmt. Für anionische Dimere sollte dieses qualitativ ähnlich aussehen, da das zusätzliche Elektron sich im niedrigsten unbesetzten Orbital (LUMO) befindet. Für  $Au_2^-$  findet aufgrund der relativistischen Kontraktion der  $\sigma$ -Orbitale eine stärkere s-d-Hybridisierung statt als bei Silber.<sup>78,80</sup> Dieses ermöglicht den bindungsstabilisierenden Ladungsrücktransfer in die  $2p\pi_g^*$  Orbitale des  $CO$  und die Anlagerung dieses Moleküls an  $Au_2^-$ .

Zur Illustration des drastischen Einflusses der chemischen Zusammensetzung der Dimere auf die Reaktivität sind in Abbildung 5.23 die relativen Verhältnisse der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten zum jeweils reaktivsten Cluster bezüglich  $O_2$  und  $CO$  aufgetragen. Sie zeigen, daß das gemischte Dimer nicht den intuitiv zu erwartenden, stetigen Übergang im Reaktivitätsverhalten vom Silber zum Gold darstellt sondern sich eher wie das Silberdimer verhält.

Es wurden ebenfalls Messungen der reinen und gemischten Trimere durchgeführt. Es zeigte sich, daß weder  $Ag_2Au^-$  noch  $AgAu_2^-$  mit  $CO$  bzw.  $O_2$  reagieren, während  $Au_3^-$  nur mit  $CO$  und  $Ag_3^-$  nur mit  $O_2$  reagieren (siehe Abbildung 5.24). Leider sind keine theoretischen Berechnungen zu den Lagen der Orbitale für die Trimere bekannt, so daß eine fundierte Interpretation der beobachteten Reaktivität nicht möglich war.

Die Reaktivitätsmessungen der  $Ag_nAu_m^-$  Cluster zeigen, daß zumindest im Bereich

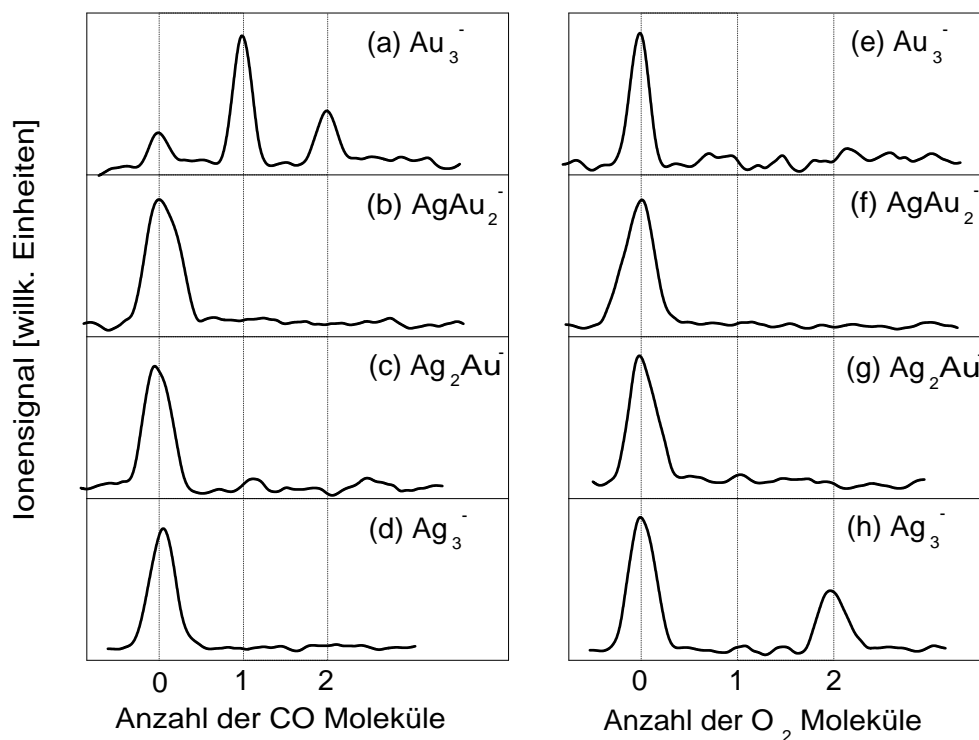


Abbildung 5.24: Massenspektren für die Reaktion von  $Ag_n Au_m^-$  mit  $O_2/CO$ ,  $n + m = 3$ , bei 300 K (a)  $Au_3^- + CO$ :  $p_{CO} = 0.15 Pa$ ,  $t_R = 500 ms$ , (b)  $AgAu_2^- + CO$ :  $p_{CO} = 0.15 Pa$ ,  $t_R = 5000 ms$ , (c)  $Ag_2Au^- + CO$ :  $p_{CO} = 0.15 Pa$ ,  $t_R = 5000 ms$ , (d)  $Ag_3^- + CO$ :  $p_{CO} = 0.24 Pa$ ,  $t_R = 5000 ms$ , (e)  $Au_3^- + O_2$ :  $p_{O_2} = 0.30 Pa$ ,  $t_R = 5000 ms$ , (f)  $AgAu_2^- + O_2$ :  $p_{O_2} = 0.24 Pa$ ,  $t_R = 5000 ms$ , (g)  $Ag_2Au^- + O_2$ :  $p_{O_2} = 0.24 Pa$ ,  $t_R = 5000 ms$ , (h)  $Ag_3^- + O_2$ :  $p_{O_2} = 0.23 Pa$ ,  $t_R = 5000 ms$ . Die gestrichelten Linien deuten die zu erwartenden Positionen der Clusterredukte  $Ag_n Au_m^-$  und der Produkte  $Ag_n Au_m(O_2)_x^-$  bzw.  $Ag_n Au_m(CO)_y^-$  an.

kleiner Größen, die Ersetzung eines einzigen Silberatoms durch ein Goldatom, bzw. eines Goldatoms durch ein Silberatom, die reaktiven Eigenschaften des Mischclusters völlig ändern kann. Aus der Chemie ist bekannt, daß metallorganische Goldkomplexe stark durch die Gegenwart der Goldatome geprägt sind.<sup>88</sup> Ein starker Einfluß der chemischen Zusammensetzung wurde auch von Koszinowski *et al.*<sup>90</sup> für die Reaktivität gemischter  $Pt_n Au_m^+$  Cluster mit  $O_2$  und  $CH_4$  beobachtet: Wenn der Mischcluster einen zu großen Goldanteil enthält, reagiert er nicht mit diesen Gasen. Dieses entspricht dem Verhalten reiner  $Au_n^+$  Cluster, während reine  $Pt_n^+$  Cluster mit beiden Gasen reagieren.

### 5.3 Einfluß der Clustergröße auf die Reaktivität

Einer der wichtigsten Aspekte in der Clusterforschung ist die Untersuchung der Abhängigkeit von physikalischen und chemischen Eigenschaften eines Clusters als Funktion seiner Größe. Wie eingangs erwähnt, ist für kleine Aggregate aus nur wenigen Atomen eine Vorhersage der Eigenschaften, die vom Festkörper ausgeht, im allgemeinen nicht möglich bzw. unzutreffend, da nicht-skalierbare Quanteneffekte auf der atomaren Skala eine dominante Rolle spielen. Beispielsweise zeigt die Ionisierungsenergie  $E_{IP}$  von Münzmetallclustern im Bereich weniger Atome eine starke Oszillation mit der Clustergröße  $n$  (siehe Abbildung 5.25). Das in der klassischen Physik entwickelte Modell der geladenen metallischen Kugel sagt eine  $E_{IP} = E_{WF} + 1/2\alpha n^{-1/3}$  Abhängigkeit der Ionisierungsenergie voraus,<sup>91</sup> wobei  $E_{WF}$  die Austrittsarbeit des Festkörpers ist und  $\alpha$  eine Konstante. Dieses Modell beschreibt zwar qualitativ den Trend bei mittleren Clustergrößen, es kann jedoch die stark diskontinuierlichen Änderungen bei Zunahme um nur ein Atom im Bereich kleiner Cluster ( $\lesssim 20$ ) nicht erklären. Auch die chemische Reaktivität hängt in der Regel empfindlich von der elektronischen Struktur und somit auch der Größe des Clusters ab. Dieses wird im folgenden Abschnitt am Beispiel der Silberclusteranionen gezeigt.

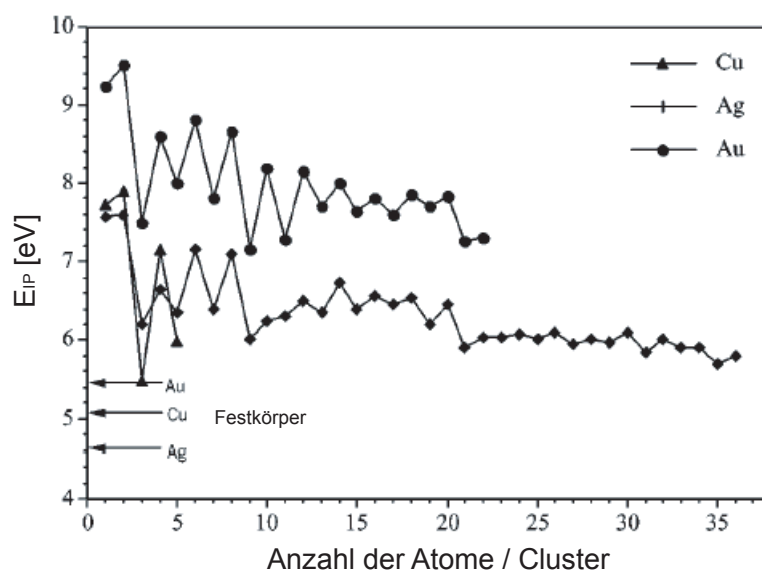
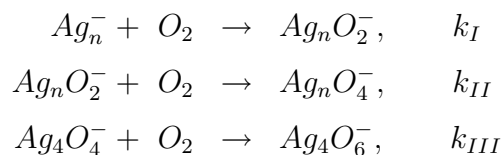


Abbildung 5.25: Ionisierungsenergie  $E_{IP}$  von Kupfer-, Silber- und Goldclustern, entnommen aus Schwerdtfeger<sup>88</sup>

### 5.3.1 Reaktivität von $Ag_n^-$ mit $O_2$

Um Erkenntnisse über die Größeneffekte in der Reaktivität von Silberclusteranionen zu gewinnen, wurden die bereits für das Dimer durchgeführten Untersuchungen auf alle im Experiment verfügbaren Clustergrößen ( $Ag^-$  bis  $Ag_{13}^-$ ) ausgedehnt. Bei der Reaktion mit Sauerstoff konnte ein ungewöhnliches Reaktionsschema beobachtet werden. Repräsentative Massenspektren für  $Ag_n^-$ ,  $1 \leq n \leq 5$ , sind in Abbildung 5.26 dargestellt. Die jeweiligen Reaktionsbedingungen ( $p_{O_2}, t_R$ ) wurden so gewählt, daß möglichst ähnliche Produktintensitäten für alle Cluster entstanden. Für die größeren Cluster ( $n \geq 6$ ) waren die Ionenströme zu gering, um eine primäre Massenselektion mit  $Q_1$  vorzunehmen<sup>d</sup>. Für  $Ag_n^-$ ,  $6 \leq n \leq 13$ , wurden daher abschnittsweise Spektren mit allen im Strahl vorhandenen Ionen aufgenommen. Diese sind in Abbildung 5.27 zu sehen. Die geradzahligen Cluster erwiesen sich als so reaktiv, daß bereits geringe Restgasdrücke des Sauerstoffs zu einer vollständigen Oxidation der reinen Cluster führten.

Aus den Massenspektren ist ein ungewöhnliches Reaktionsverhalten erkennbar: Cluster mit einer geraden Anzahl von Atomen nehmen maximal ein Sauerstoffmolekül auf, während solche mit einer ungeradzahligen Anzahl von Atomen bis zu zwei  $O_2$ -Moleküle binden können. Die Ausnahmen sind  $Ag_4^-$  welches bis zu drei Moleküle bindet und  $Ag_{12}^-$ , das bis zu zwei  $O_2$ -Moleküle bindet.  $Ag_{13}^-$  reagiert unter den experimentellen Bedingungen nicht mit  $O_2$ . Wang *et al.*<sup>92</sup> haben in Matrixdepositionsexperimenten ebenfalls die Spezies  $AgO_4^-$  identifiziert und spektroskopiert. Lee *et al.*<sup>76</sup> konnten keine Reaktionsprodukte der ungeradzahligen Cluster  $Ag_3^-$ ,  $Ag_5^-$ ,  $Ag_7^-$  messen, für geradzahlige  $n$  die Anlagerung von einem  $O_2$ , für  $Ag_n^-$ ,  $9 \leq n \leq 12$ , jedoch ebenfalls die Anlagerung von bis zu zwei  $O_2$ -Molekülen. Der für alle in dieser Arbeit untersuchten Clustergrößen gültige Reaktionsmechanismus sieht folgendermaßen aus:



Für  $n = \text{gerade}$  (außer  $n = 4, 12$ ) gilt  $k_{II} \ll k_I$  und für  $n = \text{ungerade}$  gilt  $k_{II} \gg k_I$ . Für  $Ag^-$ ,  $Ag_3^-$  und  $Ag_5^-$  konnten Reaktionskinetiken gemessen werden,

<sup>d</sup>Die Massenselektion eines Clusters ist, bei Einstellung einer guten Massenauflösung, mit einem Signalverlust von ca. 50 % verbunden.

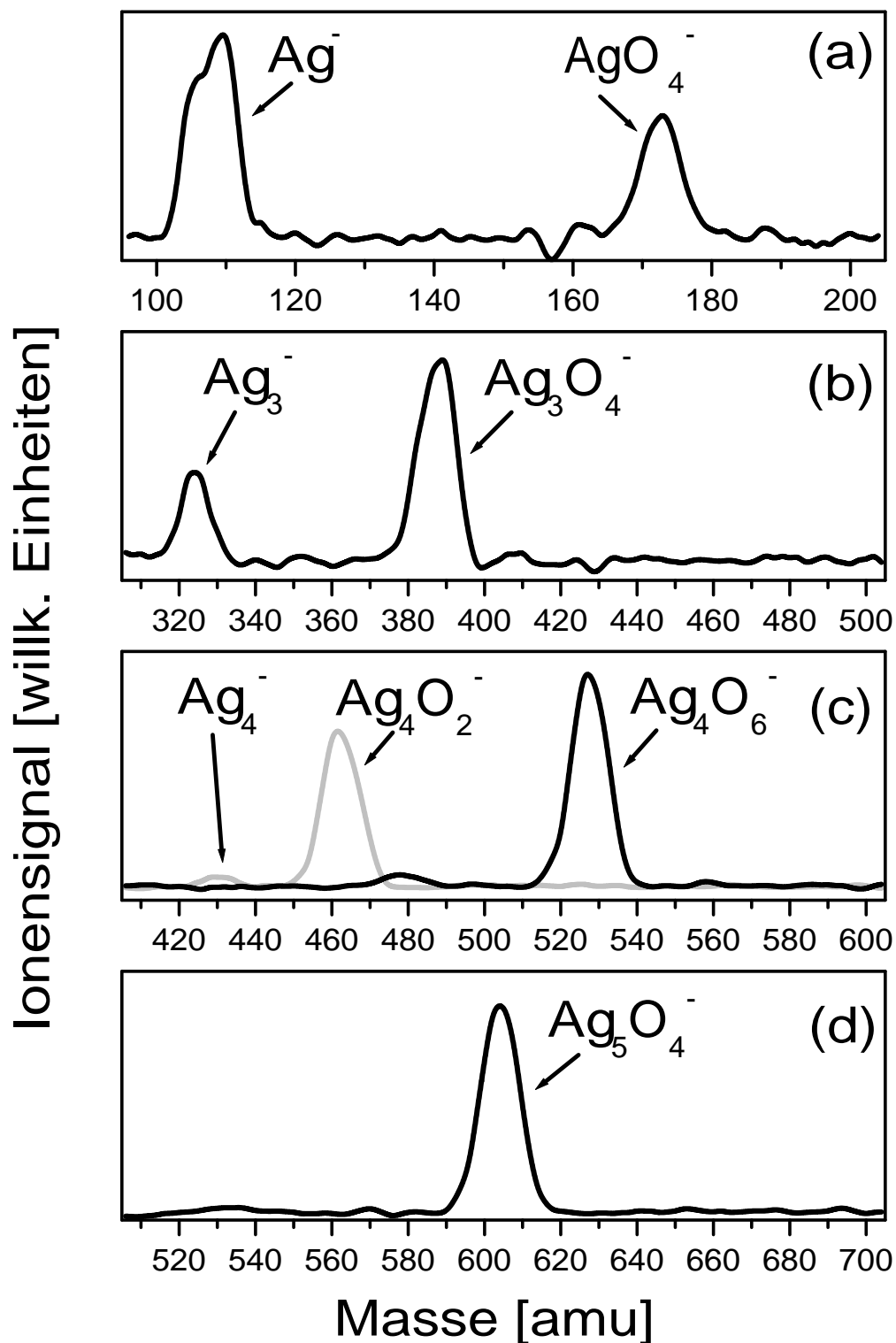


Abbildung 5.26: Massenspektren für die Reaktion von  $\text{Ag}_n^-$  mit  $\text{O}_2$ : (a)  $\text{Ag}^- + \text{O}_2$ ,  $T = 100 \text{ K}$ ,  $p_{\text{O}_2} = 0.07 \text{ Pa}$ ,  $t_R = 5000 \text{ ms}$ , (b)  $\text{Ag}_3^- + \text{O}_2$ ,  $T = 100 \text{ K}$ ,  $p_{\text{O}_2} = 0.06 \text{ Pa}$ ,  $t_R = 1000 \text{ ms}$ , (c) schwarze Kurve:  $\text{Ag}_4^- + \text{O}_2$ ,  $T = 100 \text{ K}$ ,  $p_{\text{O}_2} = 0.01 \text{ Pa}$ ,  $t_R = 500 \text{ ms}$ , graue Kurve:  $\text{Ag}_4^- + \text{O}_2$ ,  $T = 300 \text{ K}$ ,  $p_{\text{O}_2} = 0.01 \text{ Pa}$ ,  $t_R = 5 \text{ ms}$ , (d)  $\text{Ag}_5^- + \text{O}_2$ ,  $T = 100 \text{ K}$ ,  $p_{\text{O}_2} = 0.01 \text{ Pa}$ ,  $t_R = 500 \text{ ms}$

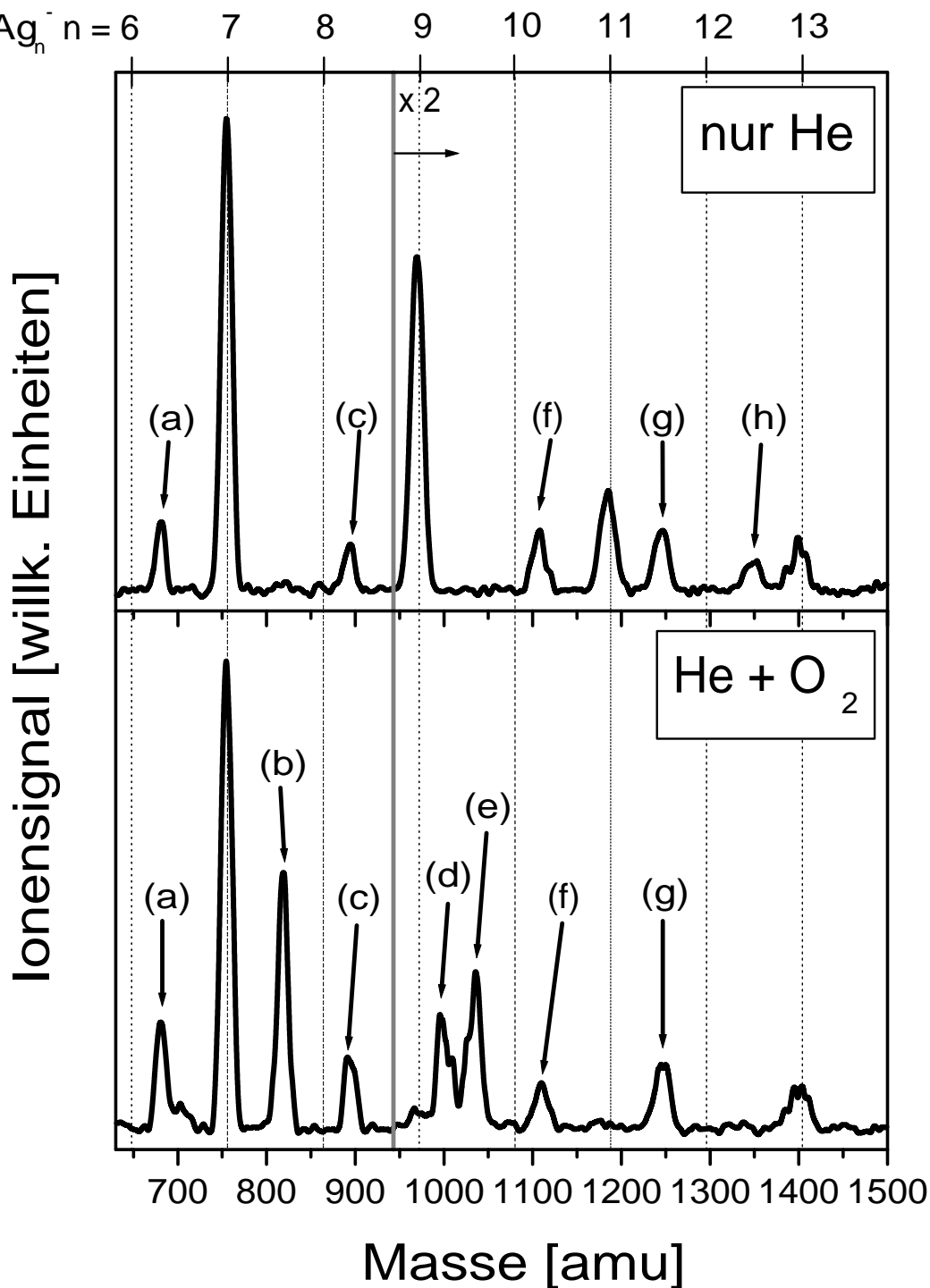


Abbildung 5.27: Massenspektren für die Reaktion von  $Ag_n^-$  mit  $O_2$ ,  $6 \leq n \leq 13$ : (oben)  $T = 100\text{ K}$ ,  $p_{O_2} < 0.01\text{ Pa}$ ,  $t_R = 100\text{ ms}$ , (unten)  $T = 100\text{ K}$ ,  $p_{O_2} = 0.01\text{ Pa}$ ,  $t_R = 100\text{ ms}$ . Die Spektren wurden rechts von der grauen Linie um einen Faktor zwei vergrößert. Die gestrichelten Linien geben die zu erwartenden Positionen der Edukte  $Ag_n^-$  an. Peakzuordnung: (a) =  $Ag_6O_2^-$ , (b) =  $Ag_7O_4^-$ , (c) =  $Ag_8O_2^-$ , (d) =  $Ag_9O_2^-$ , (e) =  $Ag_9O_4^-$ , (f) =  $Ag_{10}O_2^-$ , (g) =  $Ag_{11}O_4^-$ , (h) =  $Ag_{12}O_4^-$

während für  $Ag_4^-$  und Cluster mit  $n \geq 6$  die Reaktion selbst beim niedrigsten, mit dem Kapazitätsmanometer meßbaren Sauerstoffdruck zu schnell abläuft, um kinetisch aufgelöst zu werden. Reaktionskinetiken sind für verschiedene Temperaturen in Abbildung 5.28 dargestellt. Die zugehörigen Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten sind in den folgenden Tabellen aufgeführt. Die Fehler sind im wesentlichen durch die begrenzte Auflösung des Kapazitätsmanometers und somit die Unsicherheit in der Bestimmung des  $O_2$ -Drucks bedingt. Der absolute Fehler beträgt  $\Delta p = \pm 0.01 Pa$ . Die Konstante  $k_{II}$  wurde durch folgende Abschätzung gewonnen: Es ist kein Produkt der Masse  $Ag_n O_2^-$  als transiente Spezies in den Massenspektren für  $n = 1, 3, 5$  beobachtbar. Somit reagieren diese schneller weiter zum  $Ag_n O_4^-$ , als bei diesem Experiment aufgelöst werden kann. Eine untere Grenze für die Reaktionsrate läßt sich daher durch die maximale zeitliche Auflösung des Experiments angeben: Die kleinste, reproduzierbar einstellbare Reaktionszeit beträgt  $t_R^{min} = 5 ms$ , und ihr Kehrwert stellt somit eine Abschätzung für die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante  $k_{II}$  dar.

$T [K]$	$p_{O_2}$	$p_{He}$	$k_I^{(1)} [s^{-1}]$	$k_I^{(2)} [cm^3 s^{-1}]$	$k_I^{(3)} [cm^6 s^{-1}]$
100	0.07 Pa	1.05 Pa	$(0.11 \pm 0.02)$	$(3.9 \pm 0.5) \cdot 10^{-15}$	$(9.2 \pm 1.6) \cdot 10^{-30}$
300	0.19 Pa	1.05 Pa	$(0.040 \pm 0.002)$	$(8.8 \pm 0.5) \cdot 10^{-16}$	$(3.5 \pm 0.2) \cdot 10^{-30}$

Tabelle 5.7: gefittete uni-, bi- und termolekulare Konstanten  $k_I$  für die Reaktion von  $Ag^-$  mit  $O_2$

$T [K]$	$p_{O_2}$	$p_{He}$	$k_{II}^{(1)} [s^{-1}]$	$k_{II}^{(2)} [cm^3 s^{-1}]$	$k_{II}^{(3)} [cm^6 s^{-1}]$
100	0.07 Pa	1.05 Pa	$> 200$	$> 7.2 \cdot 10^{-12}$	$> 1.7 \cdot 10^{-26}$
300	0.19 Pa	1.05 Pa	$> 200$	$> 4.6 \cdot 10^{-12}$	$> 1.9 \cdot 10^{-26}$

Tabelle 5.8: abgeschätzte uni-, bi- und termolekulare Konstanten  $k_{II}$  für die Reaktion von  $Ag^-$  mit  $O_2$

$T [K]$	$p_{O_2}$	$p_{He}$	$k_I^{(1)} [s^{-1}]$	$k_I^{(2)} [cm^3 s^{-1}]$	$k_I^{(3)} [cm^6 s^{-1}]$
95	0.06 Pa	1.03 Pa	$(1.8 \pm 0.3)$	$(7.1 \pm 1.3) \cdot 10^{-14}$	$(1.6 \pm 0.3) \cdot 10^{-28}$
200	0.14 Pa	1.07 Pa	$(0.53 \pm 0.04)$	$(1.3 \pm 0.1) \cdot 10^{-14}$	$(4.3 \pm 0.3) \cdot 10^{-29}$
300	0.23 Pa	1.02 Pa	$(0.076 \pm 0.004)$	$(1.39 \pm 0.06) \cdot 10^{-15}$	$(5.8 \pm 0.3) \cdot 10^{-30}$

Tabelle 5.9: gefittete uni-, bi- und termolekulare Konstanten  $k_I$  für die Reaktion von  $Ag_3^-$  mit  $O_2$

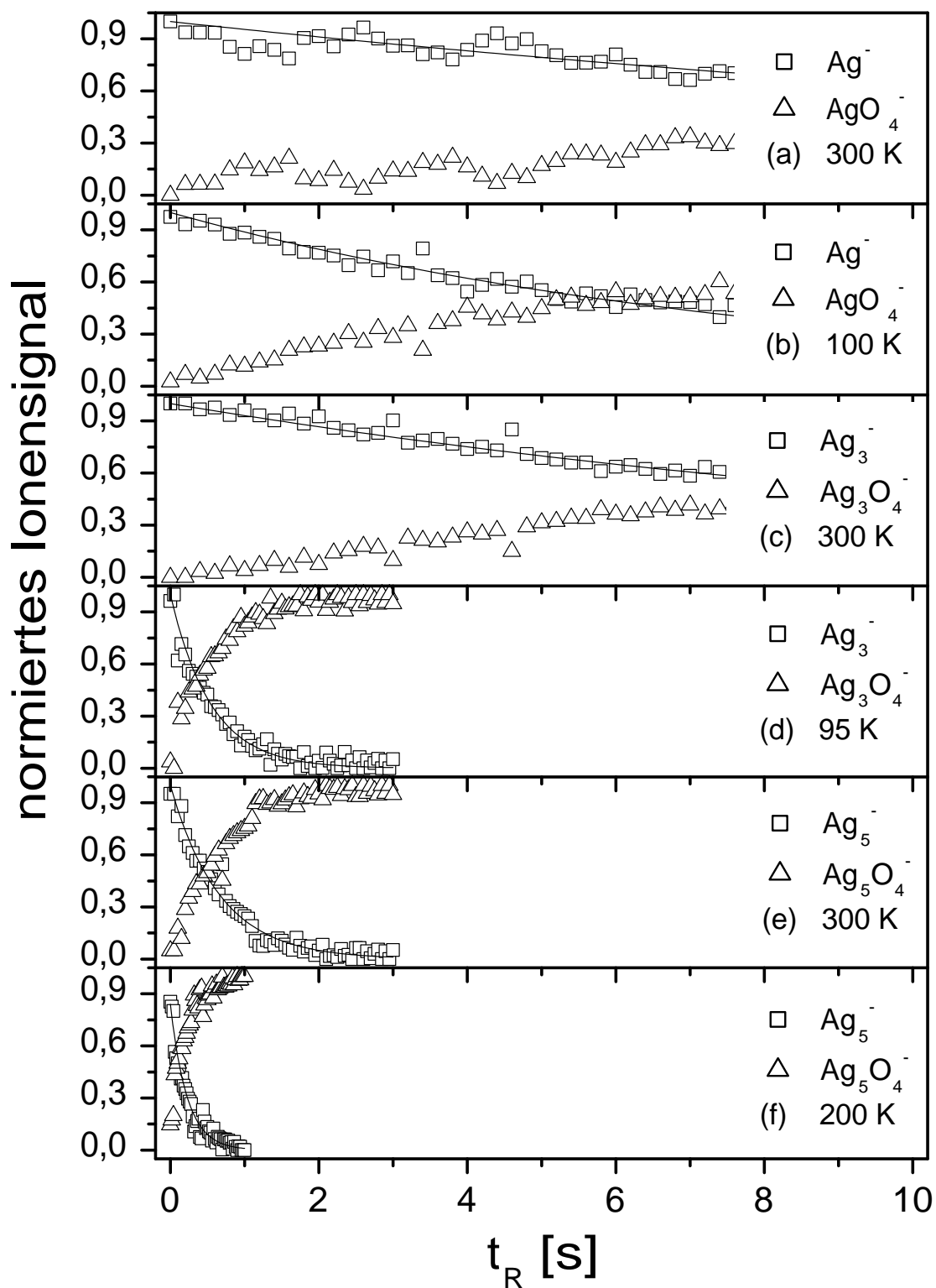


Abbildung 5.28: Kinetiken für die Reaktion von  $Ag_n^-$  mit  $O_2$  bei verschiedenen Temperaturen: (a)  $Ag^- + O_2$ ,  $T_{Falle} = 300\text{ K}$ ,  $p_{O_2} = 0.19\text{ Pa}$ , (b)  $Ag^- + O_2$ ,  $T_{Falle} = 100\text{ K}$ ,  $p_{O_2} = 0.07\text{ Pa}$ , (c)  $Ag_3^- + O_2$ ,  $T_{Falle} = 300\text{ K}$ ,  $p_{O_2} = 0.23\text{ Pa}$ , (d)  $Ag_3^- + O_2$ ,  $T_{Falle} = 95\text{ K}$ ,  $p_{O_2} = 0.06\text{ Pa}$ , (e)  $Ag_5^- + O_2$ ,  $T_{Falle} = 300\text{ K}$ ,  $p_{O_2} = 0.09\text{ Pa}$ , (f)  $Ag_5^- + O_2$ ,  $T_{Falle} = 200\text{ K}$ ,  $p_{O_2} = 0.01\text{ Pa}$



$T$ [K]	$p_{O_2}$	$p_{He}$	$k_{II}^{(1)}$ [ $s^{-1}$ ]	$k_{II}^{(2)}$ [ $cm^3 s^{-1}$ ]	$k_{II}^{(3)}$ [ $cm^6 s^{-1}$ ]
95	0.06 Pa	1.03 Pa	> 200	$> 8.2 \cdot 10^{-12}$	$> 2.0 \cdot 10^{-26}$
200	0.14 Pa	1.07 Pa	> 200	$> 5.0 \cdot 10^{-12}$	$> 1.7 \cdot 10^{-26}$
300	0.23 Pa	1.02 Pa	> 200	$> 3.8 \cdot 10^{-12}$	$> 1.6 \cdot 10^{-26}$

Tabelle 5.10: abgeschätzte uni-, bi- und termolekulare Konstanten  $k_{II}$  für die Reaktion von  $Ag_3^-$  mit  $O_2$ 

$T$ [K]	$p_{O_2}$	$p_{He}$	$k_I^{(1)}$ [ $s^{-1}$ ]	$k_I^{(2)}$ [ $cm^3 s^{-1}$ ]	$k_I^{(3)}$ [ $cm^6 s^{-1}$ ]
200	0.01 Pa	1.06 Pa	> 4.4	$> 1.5 \cdot 10^{-12}$	$> 5.1 \cdot 10^{-27}$
300	0.09 Pa	1.04 Pa	$(1.3 \pm 0.2)$	$(6.1 \pm 0.8) \cdot 10^{-14}$	$(2.4 \pm 0.4) \cdot 10^{-28}$

Tabelle 5.11: gefittete uni-, bi- und termolekulare Konstanten  $k_I$  für die Reaktion von  $Ag_5^-$  mit  $O_2$ 

$T$ [K]	$p_{O_2}$	$p_{He}$	$k_{II}^{(1)}$ [ $s^{-1}$ ]	$k_{II}^{(2)}$ [ $cm^3 s^{-1}$ ]	$k_{II}^{(3)}$ [ $cm^6 s^{-1}$ ]
200	0.01 Pa	1.06 Pa	> 200	$> 7.0 \cdot 10^{-11}$	$> 2.4 \cdot 10^{-25}$
300	0.09 Pa	1.04 Pa	> 200	$> 9.4 \cdot 10^{-12}$	$> 4.0 \cdot 10^{-26}$

Tabelle 5.12: abgeschätzte uni-, bi- und termolekulare Konstanten  $k_{II}$  für die Reaktion von  $Ag_5^-$  mit  $O_2$ 

Für den extrem schnell reagierenden Cluster  $Ag_4^-$  wurde anhand der Massenspektren bei 300 K folgende Abschätzung für die Konstanten vorgenommen:  $k_I \geq 100 s^{-1} \cong 1.4 \cdot 10^{-11} cm^3 s^{-1} \cong 6.0 \cdot 10^{-26} cm^6 s^{-1}$ ,  $k_{II} = (0.20 \pm 0.07) s^{-1} \cong (2.9 \pm 1.0) \cdot 10^{-14} cm^3 s^{-1} \cong (1.2 \pm 0.4) \cdot 10^{-28} cm^6 s^{-1}$  und für  $Ag_2^-$ :  $k_{II} \leq 0.01 s^{-1} \cong 3.5 \cdot 10^{-16} cm^3 s^{-1} \cong 1.5 \cdot 10^{-30} cm^6 s^{-1}$ .

Zunächst ist festzustellen, daß alle untersuchten Cluster, ebenso wie  $Ag_2^-$ , eine negative Temperaturabhängigkeit der Reaktivität aufweisen, was auf eine aktivierungsfreie Bindung des Sauerstoffs an die Cluster hinweist. Die Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten sind in Abbildung 5.32 für die Messungen bei 300 K gegen die Clustergröße  $n$  aufgetragen. Ein klares Muster wird hieraus ersichtlich: Mit Änderung der Größe um nur ein Atom ändern sich die Reaktionskonstanten um bis zu einen Faktor  $10^4$  und zeigen dabei ein stark oszillierendes Verhalten: Für geradzahlige Cluster nimmt  $k_I$  einen vergleichsweise großen Wert an und dem entgegengesetzt  $k_{II}$  einen geringen. Bei ungeradzahligen  $n$  ist das Verhalten umgekehrt. Diesen Schwankungen ist ein ansteigender Trend der Konstanten mit zunehmendem  $n$  überlagert.

Eine qualitative Diskussion des Reaktivitätsverhaltens von Silberclusteranionen

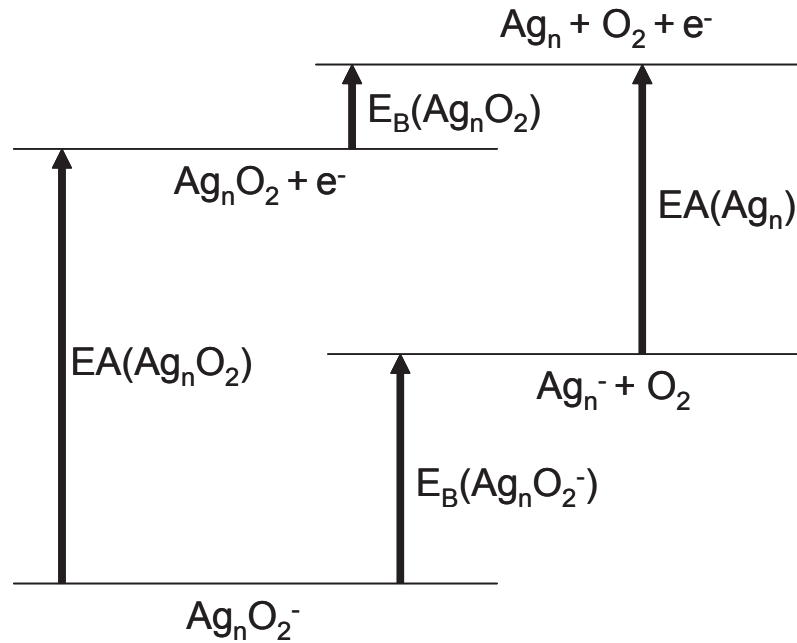


Abbildung 5.29: Schema des thermochemischen Zyklus der  $Ag_nO_2^-$ -Komplexe

gegenüber Sauerstoff ist mit Hilfe eines Energiediagramms möglich, das sich aus einem thermochemischen Zyklus<sup>93</sup> ergibt (siehe Abbildung 5.29). Dieser startet beim anionischen  $Ag_nO_2^-$  Komplex und verbindet die folgenden Größen miteinander: die Bindungsenergie  $E_B(Ag_nO_2^-)$  des anionischen Komplexes, die Bindungsenergie  $E_B(Ag_nO_2)$  des neutralen Komplexes, die Elektronenaffinität  $EA(Ag_n)$  des Silberclusters und die Elektronenaffinität  $EA(Ag_nO_2)$  des Komplexes. Aus Energieerhaltungsgründen gilt dabei folgende Gleichung:

$$E_B(Ag_nO_2^-) + EA(Ag_n) = E_B(Ag_nO_2) + EA(Ag_nO_2) \quad (5.9)$$

bzw.

$$\Delta E_B := E_B(Ag_nO_2^-) - E_B(Ag_nO_2) = EA(Ag_nO_2) - EA(Ag_n) =: \Delta EA \quad (5.10)$$

Gleichung 5.10 erlaubt somit die Berechnung der Differenz der Bindungsenergien  $\Delta E_B$  zwischen dem anionischen und dem neutralen Silberoxidkomplexes bei Kenntnis der Differenz der Elektronenaffinitäten  $\Delta EA$  zwischen dem Silberoxidkomplex und dem

Silbercluster. Da neutrale Silbercluster nur schwach bzw. gar nicht molekularen Sauerstoff binden,<sup>78</sup> reflektiert  $\Delta E_B$  im wesentlichen die Bindungsenergie von  $Ag_n O_2^-$ . Um diese abzuschätzen ist demnach die Kenntnis von  $EA(Ag_n O_2)$  und  $EA(Ag_n)$  nötig. Die von Kim *et al.*<sup>81</sup> gemessenen Photoelektronenspektren und die zugehörigen Massenspektren für  $Ag_n O_2^-$  Komplexe für geradzahlige  $n$ ,  $2 \leq n \leq 14$ , sind in Abbildung 5.30 dargestellt. Sie erlauben die Bestimmung der Elektronenablöseenergien  $E_{VDE}(Ag_n O_2^-)$  und somit näherungsweise eine Bestimmung von  $EA(Ag_n O_2)^e$ .

Die minimale Bindungsenergie, bei der das Photoelektronensignal ansteigt, entspricht  $E_{VDE}(Ag_n O_2^-)$ . Wie man den gezeigten Photoelektronenspektren entnimmt, beträgt  $E_{VDE}(Ag_2 O_2^-) \approx 2.2 \text{ eV}$ . Unter Berücksichtigung von  $E_{VDE}(Ag_2^-) = 1.06 \text{ eV}$ ,<sup>94</sup> ergibt sich eine mit Gleichung 5.10 abgeschätzte Bindungsenergie des Komplexes von  $E_B(Ag_2 O_2^-) \approx 1.14 \text{ eV}$ . Dieser Wert stimmt gut mit der in Abschnitt 5.2.1 berechneten Bindungsenergie von  $E_B(Ag_2 O_2^-) = (0.94 \pm 0.09) \text{ eV}$  überein. Die Photoelektronenspektren in Abbildung 5.30 legen darüberhinaus nahe, daß mit zunehmender Clustergröße eine "obere Grenze" der Elektronenablöseenergien für die  $Ag_n O_2^-$  Komplexe existiert, die bei  $E_{VDE}^{max}(Ag_n O_2^-) \approx 2.9 \text{ eV}$  liegt. Dieses würde implizieren, daß für einen Silbercluster mit  $E_{VDE}(Ag_n^-) > E_{VDE}^{max}(Ag_n O_2^-)$  die Differenz der Bindungsenergien  $\Delta E_B < 0$  wäre und somit der entsprechende  $Ag_n O_2^-$  Komplex instabiler als der neutrale Komplex. Dieses könnte die Beobachtung erklären, warum  $Ag_{13}^-$  nicht mit Sauerstoff reagiert, da es von den in dieser Arbeit untersuchten Silberclustern derjenige mit der größten Elektronenablöseenergie ist. In Abbildung 5.31 sind die von Taylor *et al.*<sup>39</sup> gemessenen vertikalen Elektronenablöseenergien  $E_{VDE}$  von Silberclustern aufgetragen, die näherungsweise  $EA(Ag_n)$  entsprechen. Die in Abbildung 5.31 mit eingezeichnete, graue horizontale Linie bei  $E_{VDE} \approx 2.9 \text{ eV}$  entspricht der beobachteten "oberen Grenze"  $E_{VDE}^{max}(Ag_n O_2^-)$ : Cluster mit  $E_{VDE} < E_{VDE}^{max}(Ag_n O_2^-)$  reagieren mit  $O_2$ , während diejenigen mit  $E_{VDE} > E_{VDE}^{max}(Ag_n O_2^-)$  inert sind. Entsprechend dieser Annahme sollten auch Cluster der Größen  $n = 16, 17, 18, 21, 31, 32, 33, \dots$  nicht mit Sauerstoff reagieren. Interessanterweise zeigen die massenspektroskopischen Untersuchungen von Kim *et al.* (siehe Abbildung 5.30), daß  $Ag_{16}^-$  und  $Ag_{18}^-$  zumindest

---

<sup>e</sup> $E_{VDE}(X^-)$  entspricht der Energiedifferenz des Übergangs zwischen dem elektronischen Grundzustand im Schwingungszustand  $\nu(X^-) = 0$  des Anions und dem niedrigsten, aufgrund des Franck-Condon-Prinzips zugänglichen Schwingungszustand  $\nu(X) = k$  des Neutralen.  $EA(X)$  entspricht der Energiedifferenz des Übergangs zwischen dem elektronischen Grundzustand im Schwingungszustand  $\nu(X^-) = 0$  des Anions und dem Schwingungszustand  $\nu(X) = 0$  des elektronischen Grundzustands des Neutralen.

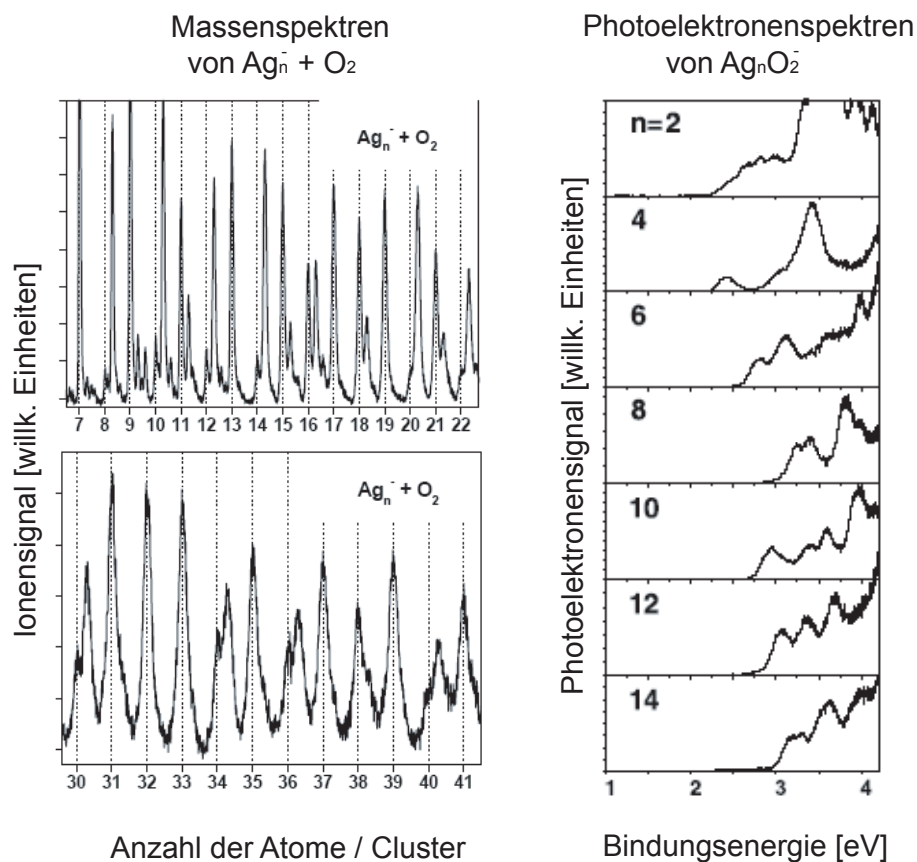


Abbildung 5.30: von Kim *et al.*<sup>81</sup> gemessene Massenspektren (Spektren links) für die Reaktion von  $Ag_n^-$  mit  $O_2$  und Photoelektronenspektren (Spektren rechts) von  $Ag_n O_2^-$ ,  $2 \leq n \leq 14$

schwächer mit  $O_2$  reagieren als benachbarte geradzahlige Cluster und daß  $Ag_{32}^-$  in der Tat nicht mit  $O_2$  reagiert. Auch  $Ag_{17}^-$ ,  $Ag_{31}^-$  und  $Ag_{33}^-$  bilden keine Reaktionsprodukte.

Genauere Einsichten in das Bindungsverhalten der kleinen  $Ag_n O_m^-$  Komplexe geben Berechnungen auf Grundlage der Dichtefunktionaltheorie, die in der Arbeitsgruppe Bonačić-Koutecký durchgeführt wurden. Die berechneten, stabilsten geometrischen Konfigurationen sowie die Bindungsenergien der  $O_2$ -Moleküle an die Cluster sind in Abbildung 5.33 dargestellt.

Die Bindungsenergien für das erste, bzw. zweite gebundene  $O_2$  weisen eine starke Antikorrelation auf: Ungeradzahlige Cluster binden das erste Molekül nur recht schwach (ca.  $0.3 \text{ eV} - 0.5 \text{ eV}$ ), während das zweite Molekül wesentlich stärker ge-

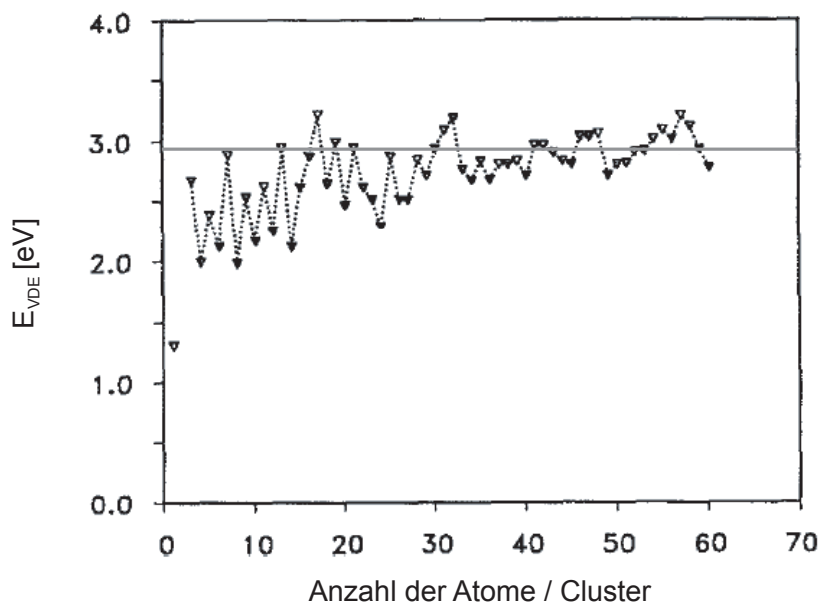


Abbildung 5.31: von Taylor *et al.*<sup>39</sup> gemessene Elektronenablöseenergien  $E_{VDE}$  von  $Ag_n^-$ -Clustern. Graue horizontale Linie: siehe Text

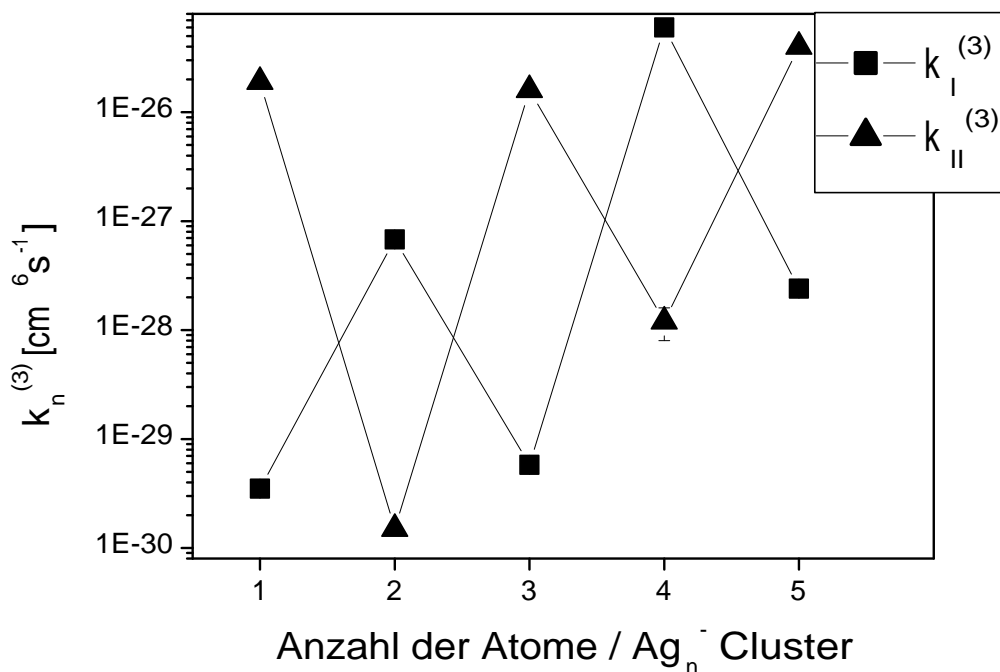


Abbildung 5.32: Größenabhängigkeit der termolekularen Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten  $k_I^{(3)}$  und  $k_{II}^{(3)}$  für die Reaktion von  $Ag_n^-$  mit  $O_2$  bei 300 K

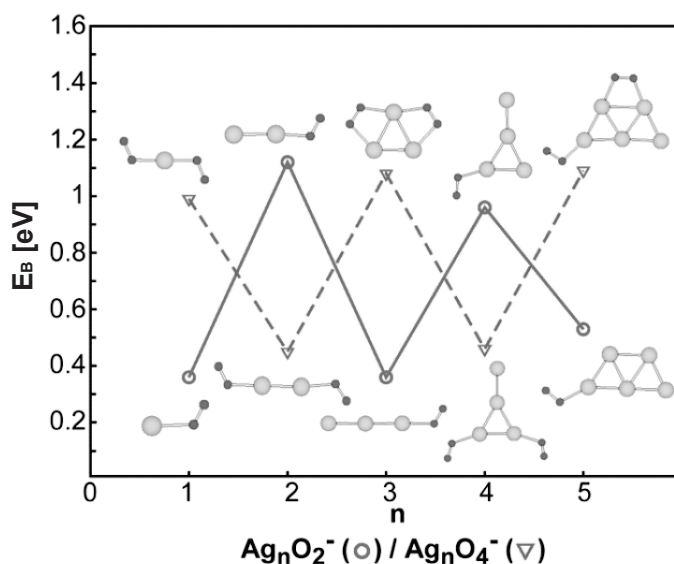


Abbildung 5.33: von Bonačić-Koutecký *et al.*<sup>95</sup> berechnete Strukturen und Bindungsenergien für die  $Ag_n O_m^-$  Komplexe: Silberatome sind als graue Kugeln dargestellt, Sauerstoffatome als kleine schwarze Kugeln

bunden ist (ca. 1 eV). Bei geradzahligen Clustern ist das Bindungsverhalten genau umgekehrt. Die Deutung dieses ungewöhnlichen, bereits bei Goldclusteranionen von Wallace *et al.*<sup>96</sup> beobachteten kooperativen Bindungsverhaltens ist folgende: Bei ungeradzahligen Clustern ist der Ladungstransfer vom Cluster in den ersten  $O_2$ -Liganden energetisch ungünstiger als bei geradzahligen, da ungeradzahlige Cluster eine gerade Anzahl von Valenzelektronen besitzen und somit eine höhere Elektronenaffinität als die benachbarten geradzahligen. Die Bindung des ersten Moleküls fördert jedoch im Fall der ungeradzahligen Cluster die Anlagerung eines zweiten Moleküls, da dieses dem nunmehr “neutralen” Cluster<sup>f</sup> einfacher ein zweites Elektron entziehen kann und so ebenfalls an ihn bindet. Die Auswirkung des Ladungstransfers wird insbesondere beim Trimer deutlich, das bei der Anlagerung des zweiten Moleküls von der linearen Konfiguration des Anions zur dreieckigen umisomerisiert (vgl. Abbildung 5.33). Die dreieckige Struktur deutet darauf hin, daß der Cluster aufgrund des Ladungstransfers in die  $O_2$ -Liganden in einer positiven oder zumindest neutralen elektronischen Konfiguration in dem Komplex vorliegt. Bei den geradzahligen Clustern ist die zweifache Adsorption dagegen erschwert, da diese Cluster nach Ladungstransfer in das erste Mo-

<sup>f</sup> Genaugenommen findet stets nur ein partieller Ladungstransfer vom Cluster zum adsorbierten Sauerstoff statt, so daß der Begriff “neutral” nur qualitativ zu deuten ist.

lekül eine geradzahlige Anzahl von Valenzelektronen besitzen und somit die Bindung des zweiten Sauerstoffmoleküls energetisch ungünstiger ist. Allerdings ist laut den theoretischen Berechnungen die Anlagerung von zwei weiteren Liganden, die jeweils ein Elektron binden, möglich. Dieses wurde wie bereits erwähnt beim Silbertetramer beobachtet, das bevorzugt die Spezies  $Ag_4O_6^-$  bildet.

Die Oszillation der Bindungsenergien korreliert mit der experimentell gemessenen Oszillation der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten. Eine oszillierende Änderung der Reaktivität des ersten Sauerstoffmoleküls mit der Clustergröße wurde ebenfalls von Lee *et al.*<sup>76</sup> für Silber- Gold- und Kupferclusteranionen beobachtet. Anhand der im vorherigen Abschnitt berechneten Bindungsenergie für den Komplex  $Ag_2O_2^-$  konnten durch eine RRK-Analyse auch die Bindungsenergien für die anderen Clusteroxidkomplexe berechnet werden. Die Rechtfertigung dieses Ansatzes ergibt sich aus der experimentellen Beobachtung vieler Clusterreaktionen, die durch die Annahme statistischer Modelle, wie der RRK-Theorie, gut beschrieben werden können.<sup>38,73,76,97</sup> Lee *et al.* konnten zeigen, daß die Lebensdauer des angeregten Cluster-Adsorbat-Komplexes entsprechend Gleichung 2.30 mit der Anzahl der internen Freiheitsgrade nicht linear zunimmt. Die Langevinschen Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten  $k_a$  und  $k_s$  ändern sich bedingt durch die unterschiedliche Masse der Cluster um maximal 5 % (vgl. Abschnitt 2.2.1). In guter Näherung hängen die Quotienten der gemessenen termolekularen Konstanten daher - wiederum unter Annahme ähnlicher Schwingungsfrequenzen für alle Komplexe - im wesentlichen von den Zerfallsgeschwindigkeitskonstanten  $k_d$  ab.

Für das Trimer  $Ag_3^-$  sieht der Quotient der Reaktionskonstanten wie folgt aus:

$$\frac{k_I^{(3)}(Ag_2O_2^-)}{k_I^{(3)}(Ag_3O_2^-)} \approx \frac{k_d(Ag_3O_2^-)}{k_d(Ag_2O_2^-)} = \frac{(6k_B T)^8 (E_B(Ag_2O_2^-) + 3k_B T)^5}{(3k_B T)^5 (E_B(Ag_3O_2^-) + 6k_B T)^8} \quad (5.11)$$

Diese Gleichung läßt sich nach der unbekanntenen Bindungsenergie auflösen:

$$E_B(Ag_3O_2^-) \approx \frac{6(k_B T)^{3/8} (E_B(Ag_2O_2^-) + 3k_B T)^{5/8}}{3^{5/8} \left( \frac{k_I^{(3)}(Ag_2O_2^-)}{k_I^{(3)}(Ag_3O_2^-)} \right)^{1/8}} - 6k_B T \quad (5.12)$$

Das experimentell bestimmte Verhältnis beträgt bei 300 K:  $\frac{k_I^{(3)}(Ag_2O_2^-)}{k_I^{(3)}(Ag_3O_2^-)} = (117 \pm 14)$ . Die errechnete Bindungsenergie beträgt somit  $E_B(Ag_3O_2^-) = (0.27 \pm 0.04) eV$ . Für

das Tetramer  $Ag_4^-$  ergibt sich analog:

$$\frac{k_I^{(3)}(Ag_4O_2^-)}{k_I^{(3)}(Ag_2O_2^-)} \approx \frac{k_d(Ag_2O_2^-)}{k_d(Ag_4O_2^-)} = \frac{(3k_B T)^5 (E_B(Ag_4O_2^-) + 17/2k_B T)^{11}}{(17/2k_B T)^{11} (E_B(Ag_2O_2^-) + 3k_B T)^5} \quad (5.13)$$

Auch diese Gleichung läßt sich nach der unbekanntem Bindungsenergie auflösen.

$$E_B(Ag_4O_2^-) \approx \frac{17(k_B T)^{6/11} (E_B(Ag_2O_2^-) + 3k_B T)^{5/11} \left( \frac{k_I^{(3)}(Ag_4O_2^-)}{k_I^{(3)}(Ag_2O_2^-)} \right)^{1/11}}{2 \cdot 3^{5/11}} - 17/2k_B T \quad (5.14)$$

Das abgeschätzte Verhältnis der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten beträgt bei 300 K:  $\frac{k_I^{(3)}(Ag_4O_2^-)}{k_I^{(3)}(Ag_2O_2^-)} \gtrsim 88$ . Die abgeschätzte Bindungsenergie beträgt somit  $E_B(Ag_4O_2^-) \gtrsim 0.84 \text{ eV}$ . Für das Pentamer  $Ag_5^-$  ergibt sich:

$$\frac{k_I^{(3)}(Ag_2O_2^-)}{k_I^{(3)}(Ag_5O_2^-)} \approx \frac{k_d(Ag_5O_2^-)}{k_d(Ag_2O_2^-)} = \frac{(23/2k_B T)^{14} (E_B(Ag_2O_2^-) + 3k_B T)^5}{(3k_B T)^5 (E_B(Ag_5O_2^-) + 23/2k_B T)^{14}} \quad (5.15)$$

Auflösung nach der unbekanntem Bindungsenergie liefert:

$$E_B(Ag_5O_2^-) \approx \frac{23(k_B T)^{9/14} (E_B(Ag_2O_2^-) + 3k_B T)^{5/14}}{2 \cdot 3^{5/14} \left( \frac{k_I^{(3)}(Ag_2O_2^-)}{k_I^{(3)}(Ag_5O_2^-)} \right)^{1/14}} - 23/2k_B T \quad (5.16)$$

Das experimentell bestimmte Verhältnis beträgt bei 300 K:  $\frac{k_I^{(3)}(Ag_2O_2^-)}{k_I^{(3)}(Ag_5O_2^-)} = (2.8 \pm 0.6)$ . Die berechnete Bindungsenergie beträgt somit  $E_B(Ag_5O_2^-) = (0.39 \pm 0.04) \text{ eV}$ . Abschließend wurde die RRK-Analyse auch auf das Monomer  $Ag^-$  angewandt.

$$\frac{k_I^{(3)}(Ag_2O_2^-)}{k_I^{(3)}(AgO_2^-)} \approx \frac{k_d(AgO_2^-)}{k_d(Ag_2O_2^-)} = \frac{(k_B T)^2 (E_B(Ag_2O_2^-) + 3k_B T)^5}{(3k_B T)^5 (E_B(AgO_2^-) + k_B T)^2} \quad (5.17)$$

Auflösung nach der Bindungsenergie ergibt:

$$E_B(AgO_2^-) \approx \frac{(E_B(Ag_2O_2^-) + 3k_B T)^{5/2}}{3^{5/2} (k_B T)^{3/2} \left( \frac{k_I^{(3)}(Ag_2O_2^-)}{k_I^{(3)}(AgO_2^-)} \right)^{1/2}} - k_B T \quad (5.18)$$

Das experimentell bestimmte Verhältnis beträgt bei 300 K:  $\frac{k_I^{(3)}(Ag_2O_2^-)}{k_I^{(3)}(AgO_2^-)} = (194 \pm 23)$  und die berechnete Bindungsenergie somit  $E_B(AgO_2^-) = (1.2 \pm 0.4) \text{ eV}$ . Die folgende Tabelle beinhaltet eine Gegenüberstellung der durch diese RRK-Analyse gewonnenen



$Ag_n^-, n =$	$E_B^{exp}(Ag_nO_2^-)$	$E_B^{theo}(Ag_nO_2^-)$
1	$(1.2 \pm 0.4) eV$	$0.36 eV$
2	$(0.94 \pm 0.09) eV$	$1.12 eV$
3	$(0.27 \pm 0.04) eV$	$0.36 eV$
4	$\gtrsim 0.84 eV$	$0.96 eV$
5	$(0.39 \pm 0.04) eV$	$0.53 eV$

Tabelle 5.13: Vergleich der experimentellen Bindungsenergien  $E_B^{exp}(Ag_nO_2^-)$  der  $Ag_nO_2^-$  Komplexe mit den Theoriewerten  $E_B^{theo}(Ag_nO_2^-)$  von Bonačić-Koutecký *et al.*<sup>95</sup>

experimentellen Werte  $E_B^{exp}(Ag_nO_2^-)$  mit den Theoriewerten  $E_B^{theo}(Ag_nO_2^-)$  von Bonačić-Koutecký *et al.*<sup>95</sup> Für  $2 \leq n \leq 5$  ist eine im Rahmen der Fehlergrenzen gute Übereinstimmung festzustellen. Der berechnete Wert für das Silbermonomer liegt allerdings erheblich über dem Theoriewert von  $E_B(AgO_2^-) = 0.36 eV$ . Möglicherweise erklärt sich diese Diskrepanz dadurch, daß die Anwendung der RRK-Theorie bei einem System mit wenigen Freiheitsgraden ( $AgO_2^-$  besitzt nur drei Schwingungsmoden) zu einer völligen Verfälschung der Bindungsenergie führt. Andererseits könnte auch eine Oxidspezies mit dissoziiertem Sauerstoff vorliegen, die laut theoretischen Berechnungen<sup>95</sup> erheblich stabiler wäre als diejenige mit dem molekular gebundenen  $O_2$ .

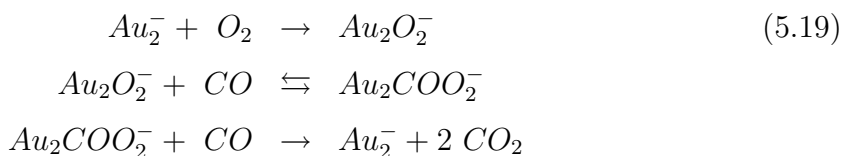
Die theoretischen Berechnungen sagen voraus, daß das erste Sauerstoffmolekül immer terminal mit einem Sauerstoffatom an den Cluster bindet. Bei Anlagerung des zweiten  $O_2$  nehmen jedoch beide Liganden im Fall des  $Ag_3^-$  und ein Ligand beim  $Ag_5^-$  eine mit zwei Silberatomen verbrückte Position ein (vgl. Abbildung 5.33). Interessanterweise weisen sie dabei eine Bindungslänge von  $1.32 \text{ \AA}$  auf, die größer als die des freien  $O_2$ -Molekül ( $1.21 \text{ \AA}$ ) ist. Dieses weist auf das Vorliegen einer chemisch aktivierten, potentiell reaktiven Oxidspezies hin. Dieser Aspekt wird im folgenden Abschnitt näher erläutert.

*Summa summarum* wurde beobachtet, daß Silberclusteranionen ein stark alternierendes, wesentlich durch ihre elektronische Konfiguration bestimmtes Reaktivitätsschema gegenüber Sauerstoff aufweisen. Die Messungen zeigen insbesondere die durch theoretische Berechnungen bestätigten kooperativen Effekte in der Bindung von zwei  $O_2$ -Liganden an die ungeradzahigen  $Ag_n^-$ . Desweiteren liefert die Anwendung der statistischen RRK-Theorie quantitativ gut mit den Theoriewerten übereinstimmende Bindungsenergien für den ersten  $O_2$ -Liganden an die Cluster.

### 5.3.2 Reaktivität von $Ag_n^-$ mit $O_2$ und $CO$

Es ist bekannt, daß kleine Goldclusteranionen katalytische Eigenschaften bezüglich der  $CO$  Oxidation aufweisen.<sup>89,96</sup> Wie im vorherigen Abschnitt geschildert, zeigen die theoretischen Berechnungen, daß bei einigen Clustergrößen eine chemisch aktivierte Sauerstoffspezies in den  $Ag_nO_m^-$  Komplexen vorliegt. Dieses war eine wesentliche Motivation dafür, auch die potentiellen katalytischen Eigenschaften von Silberclusteranionen bei der  $CO$  Oxidation zu untersuchen.

Im Fall des  $Au_2^-$  konnte durch eine detaillierte, massenspektroskopische Analyse gezeigt werden, daß dieser Cluster katalytisch die Oxidation von  $CO$  zu  $CO_2$  fördert.<sup>98</sup> Eine eingehende Behandlung dieser Messungen soll an dieser Stelle nicht stattfinden, da eine ausführliche Beschreibung dieses Systems in der Dissertation von Liana D. Socaciu<sup>89</sup> erfolgt. Es werden daher nur einige Aspekte der Untersuchungen am anionischen Golddimer erwähnt, die für das Verständnis der Silberclusterreaktionen wesentlich sind. Wie bereits in Abschnitt 5.2.1 erwähnt, reagiert  $Au_2^-$  sowohl mit  $O_2$  als auch mit  $CO$ . Darüberhinaus konnte bei tiefen Temperaturen eine Koadsorption beider Moleküle auf dem Cluster gemessen werden (siehe Abbildung 5.34). Bei Raumtemperatur ist die  $Au_2COO_2^-$  Spezies dagegen nicht beobachtbar. Aufgrund dieses Sachverhalts und anhand der Reaktionskinetiken bei verschiedenen Temperaturen konnte auf die Existenz eines katalytischen Zyklus geschlossen werden, der auch theoretisch von Häkkinen *et al.*<sup>99</sup> vorhergesagt wurde:



Um die potentiellen katalytischen Eigenschaften der Silberclusteranionen zu untersuchen, wurden zunächst Massenspektren für die Reaktion der Cluster mit  $CO$  aufgenommen (siehe Abbildung 5.35). Wie im Fall der Reaktionen mit  $O_2$  war eine Massenvorselektion nur für  $Ag^-$  bis  $Ag_5^-$  möglich. Neben  $Ag_2^-$  weisen auch  $Ag^-$  und  $Ag_3^-$  keine meßbare Reaktivität mit  $CO$  auf.  $Ag_4^-$  und  $Ag_5^-$  zeigen eine starke Fragmentierung in Gegenwart von  $CO$ . Darüber hinaus bildet  $Ag_5^-$  bei kurzen Reaktionszeiten die Spezies  $Ag_5CO^-$ , die nach längeren Zeiten wieder verschwindet. Für  $Ag_4^-$  ist die Konkurrenzreaktion mit Restgasspuren von Sauerstoff so dominant, daß sich bereits nach kurzen Reaktionszeiten das Produkt  $Ag_4O_2^-$  bildet. Interessanterweise ist auch

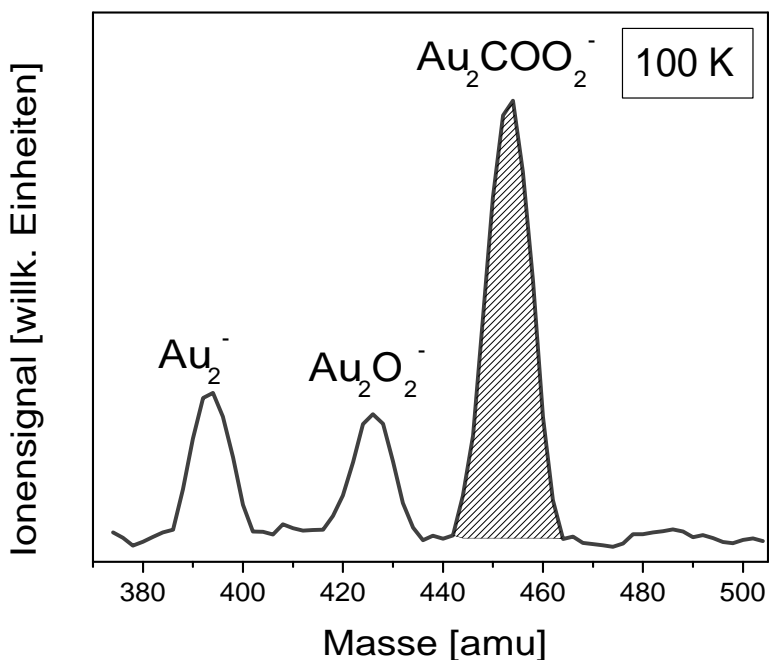


Abbildung 5.34: Massenspektrum für die Reaktion von  $Au_2^-$  mit  $CO$  und  $O_2$  bei  $T_{Falle} = 100\text{ K}$ ,  $p_{CO} = 0.01\text{ Pa}$ ,  $p_{O_2} = 0.07\text{ Pa}$ ,  $t_R = 500\text{ ms}$ . Der schraffierte Peak deutet die Koadsorbatspezies  $Au_2COO_2^-$  an.

das Koadsorbationsprodukt  $Ag_4COO_2^-$  im Massenspektrum vorhanden. Lee *et al.*<sup>76</sup> haben ebenfalls die Reaktivität kleiner Cluster  $Ag_n^-$ ,  $1 \leq n \leq 13$ , mit  $CO$  gemessen, jedoch keine Bildung von Reaktionsprodukten beobachtet. Dagegen reagieren Kupfer- und Goldclusteranionen unter identischen Reaktionsbedingungen mit  $CO$ , und eine Zunahme der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten mit der Clustergröße wurde beobachtet, die durch die RRK-Theorie beschrieben werden kann. Leuchtner *et al.*<sup>41</sup> haben die Reaktivität von  $Cu_n^+$  mit  $CO$  untersucht und eine drastische Zunahme der Reaktivität um mehrere Größenordnungen zwischen dem Monomer und dem Tetramer beobachtet. Bei größeren Clustern wurde dagegen keine signifikante Änderung der Reaktivität mit zunehmendem  $n$  festgestellt. Die Tatsache, daß auch größere Silberclusteranionen gegenüber  $CO$  nahezu inert sind legt nahe, daß dieses nicht an einer unzureichenden Thermalisierung des entstehenden Clusterkarbonyl-Komplexes, beispielsweise aufgrund einer zu geringen Anzahl von inneren Freiheitsgraden, liegt. Vielmehr muß, wie bereits bei den Messungen des Silberdimers in Abschnitt 5.1.2

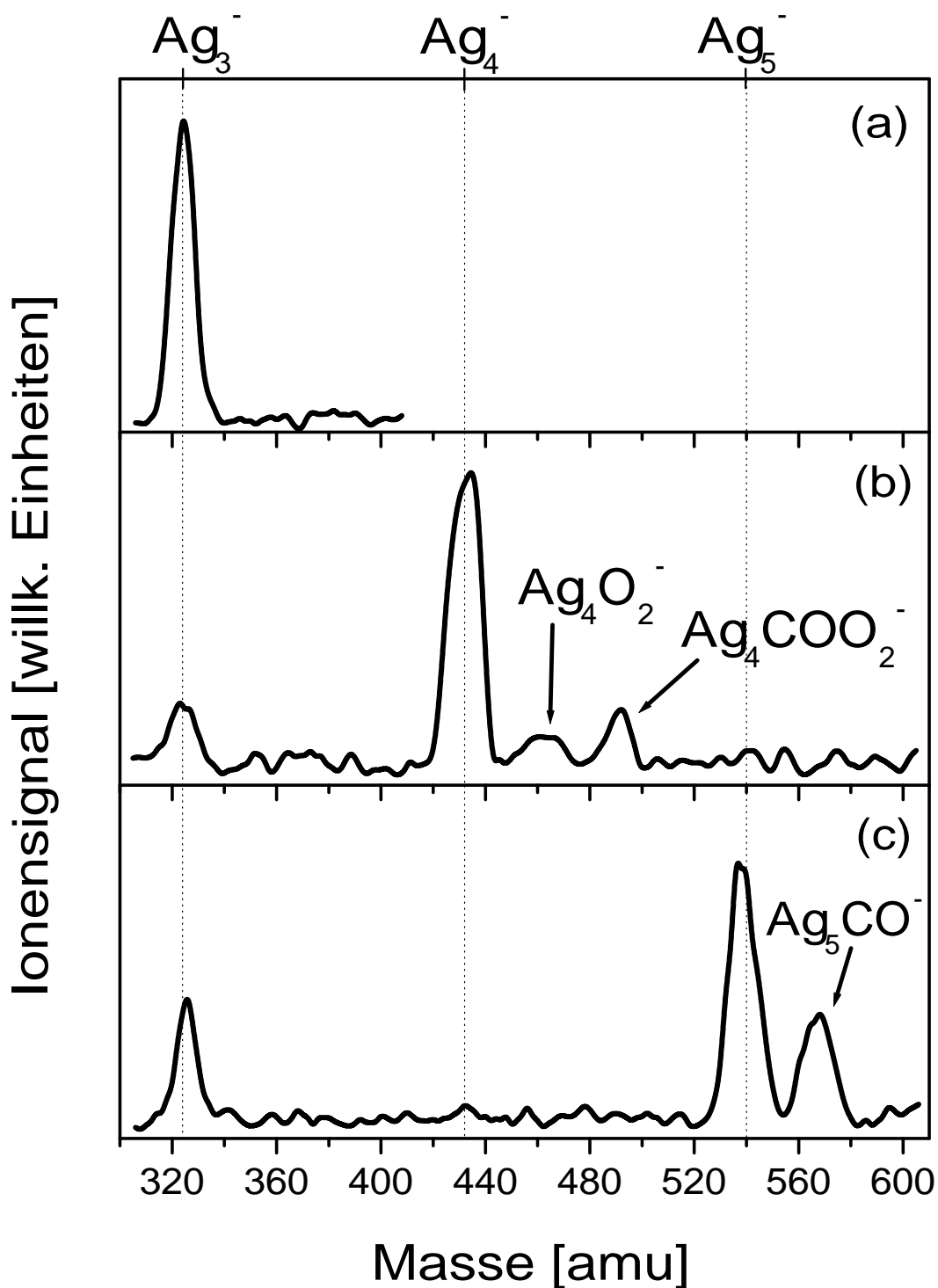


Abbildung 5.35: Massenspektren für die Reaktion von  $Ag_n^-$  mit  $CO$ : (a)  $Ag_3^- + CO$ ,  $T = 100\text{ K}$ ,  $p_{CO} = 0.24\text{ Pa}$ ,  $t_R = 5000\text{ ms}$ , (b)  $Ag_4^- + CO$ ,  $T = 100\text{ K}$ ,  $p_{CO} = 0.24\text{ Pa}$ ,  $t_R = 500\text{ ms}$ , (c)  $Ag_5^- + CO$ ,  $T = 100\text{ K}$ ,  $p_{CO} = 0.24\text{ Pa}$ ,  $t_R = 500\text{ ms}$ . Die gestrichelten Linien geben die zu erwartenden Positionen der  $Ag_n^-$  Cluster an.

diskutiert, die elektronische Struktur der Cluster hierfür verantwortlich sein.

Um die Existenz einer potentiellen katalytischen Aktivität bezüglich der *CO* Oxidation zu überprüfen, wurden die Cluster einer Mischung beider Reaktivgase ausgesetzt.<sup>100</sup> Für  $Ag^-$  bis  $Ag_3^-$  konnten keine Koadsorptionsprodukte beobachtet werden. Die bei kleinen Sauerstoffpartialdrücken und hohem *CO*-Druck vorhandene Spezies  $Ag_4COO_2^-$  verschwindet bei höherem  $O_2$ -Druck zugunsten von  $Ag_4O_6^-$  (siehe Abbildung 5.36 (b)). Offensichtlich findet die Anlagerung von drei  $O_2$ -Molekülen gegenüber der Koadsorption von  $O_2$  und *CO* bevorzugt statt. Überraschenderweise taucht ein kleiner Fragment-Produktpeak bei der Masse von 340 *amu* auf, der möglicherweise der Spezies  $Ag_3O^-$  entspricht. Wie bei der Reaktion mit nur *CO*, weist  $Ag_5^-$  in der Gegenwart von *CO* und  $O_2$  eine starke Fragmentierung zu  $Ag_3^-$  auf (siehe Abbildung 5.36 (c)). Dieses Fragment-Ion bildet dann durch Weiterreaktion mit dem Sauerstoff  $Ag_3O_4^-$ . Zudem entsteht das Produkt  $Ag_3CO_2^-$ , das auf eine Reaktion und Fragmentation des voradsorbierten  $O_2$  mit dem *CO* auf dem  $Ag_5^-$  hindeutet, da diese Spezies bei  $Ag_3^-$  nicht entsteht.

Für die größeren Cluster gibt es Indizien für das Vorliegen einer katalytischen Reaktion: Wie  $Ag_4^-$  bildet auch  $Ag_6^-$  eine Koadsorbat Spezies, nämlich  $Ag_6COO_2^-$  (siehe Abbildung 5.37). Eine drastische Änderung des Reaktionsschemas ergibt sich für  $Ag_n^-$ ,  $n \geq 7$ . Beim Heptamer ändert sich das Verhältnis der Peakintensitäten  $[Ag_7^-]/[Ag_7O_4^-]$  bei identischer Reaktionszeit von ca. 2 : 1 mit nur  $O_2$  in der Ionenfalle zu ungefähr 3 : 1 bei Zugabe von *CO*. Am bemerkenswertesten ist die Veränderung für  $Ag_9^-$ . Dieser Cluster ist gegenüber  $O_2$  so reaktiv, daß bereits nach  $t_R = 100 \text{ ms}$  nur die Oxide  $Ag_9O_2^-$  und  $Ag_9O_4^-$  im Spektrum vorhanden sind. In Gegenwart von  $O_2$  und *CO* werden diese Produkte jedoch stark unterdrückt. Stattdessen taucht das Mutterion wieder im Spektrum auf, wobei der Anstieg des  $Ag_9^-$  Signals genau der Abnahme der Oxidpeaks entspricht. Bei  $Ag_{11}^-$  wird eine vollständige Reduktion des Oxids  $Ag_{11}O_4^-$  zum reinen Cluster beobachtet. Die Zugabe von *CO* hat jedoch keinen Einfluß auf die geradzahigen Clusteroxide  $Ag_8O_2^-$  und  $Ag_{10}O_2^-$ , deren Intensitäten unverändert bleiben. Offensichtlich gehen die oxidierten ungeradzahigen Cluster  $Ag_7^-$ ,  $Ag_9^-$  und  $Ag_{11}^-$  eine Reaktion mit *CO* ein, die zu einem Wiederanstieg des Signals für die reinen Cluster führt. Möglicherweise liegt ein katalytischer Zyklus für diese Silbercluster vor, wie er bereits für  $Au_2^-$  nachgewiesen werden konnte. In Analogie zum Golddimer ist

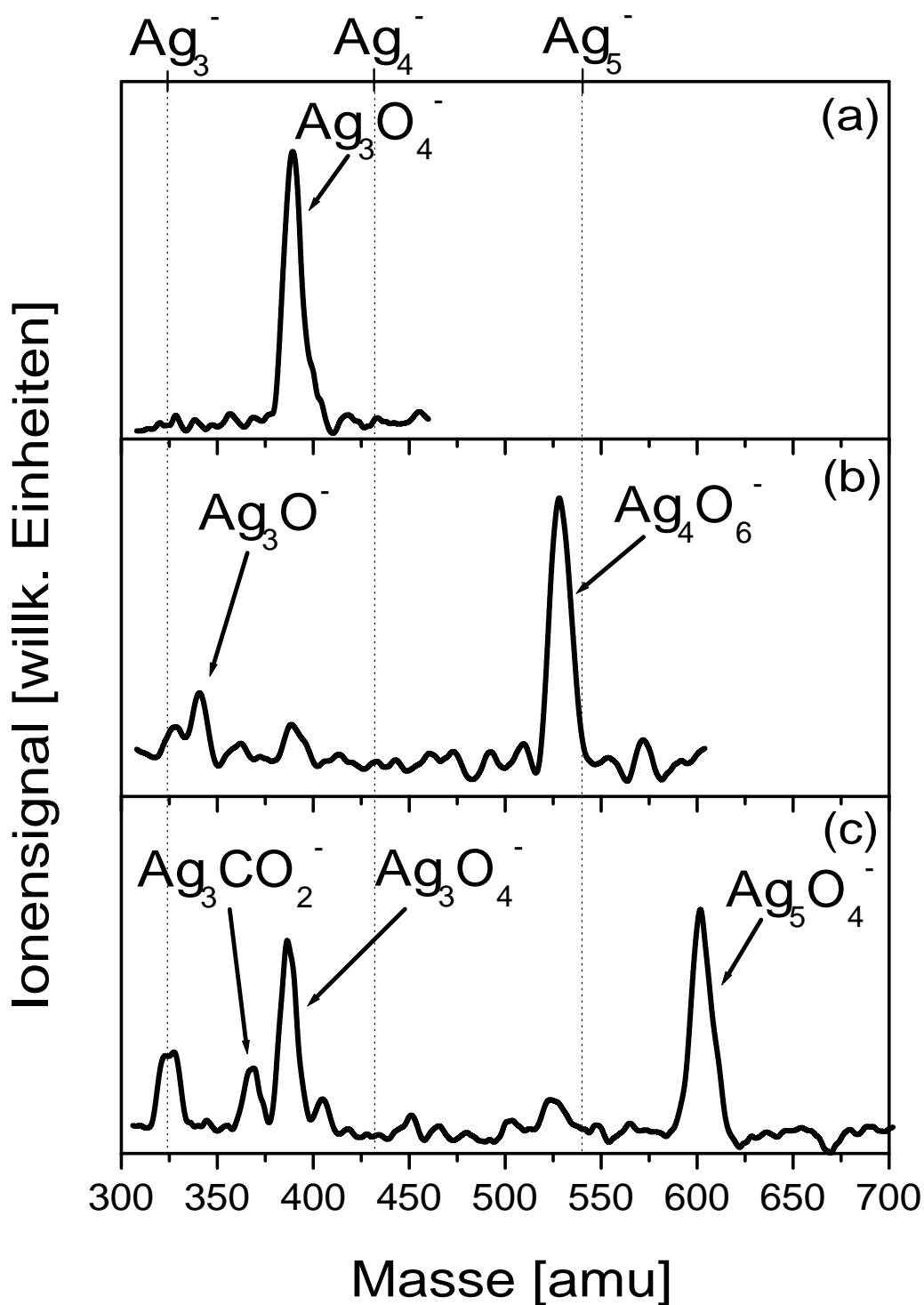


Abbildung 5.36: Massenspektren für die Reaktion von  $Ag_n^-$  mit  $CO$  und  $O_2$ : (a)  $Ag_3^- + CO + O_2$ ,  $T = 100\text{ K}$ ,  $p_{CO} = 0.08\text{ Pa}$ ,  $p_{O_2} = 0.06\text{ Pa}$ ,  $t_R = 5000\text{ ms}$ , (b)  $Ag_4^- + CO + O_2$ ,  $T = 100\text{ K}$ ,  $p_{CO} = 0.24\text{ Pa}$ ,  $p_{O_2} = 0.09\text{ Pa}$ ,  $t_R = 500\text{ ms}$ , (c)  $Ag_5^- + CO + O_2$ ,  $T = 100\text{ K}$ ,  $p_{CO} = 0.24\text{ Pa}$ ,  $p_{O_2} = 0.09\text{ Pa}$ ,  $t_R = 500\text{ ms}$ . Die gestrichelten Linien geben die zu erwartenden Positionen der  $Ag_n^-$  Cluster an.

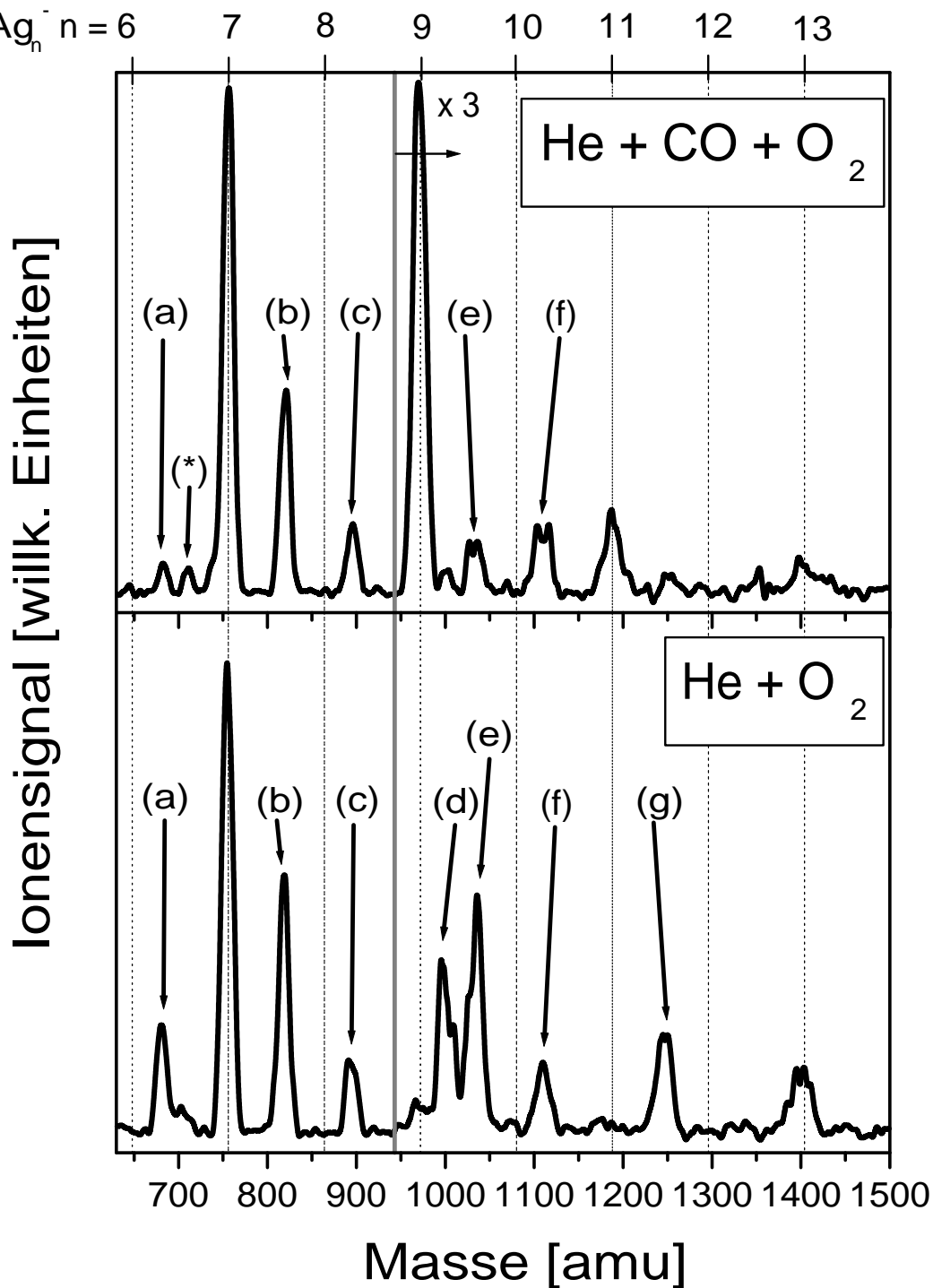
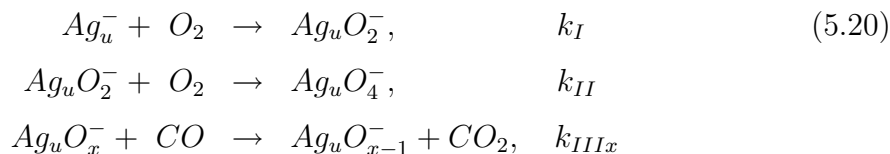
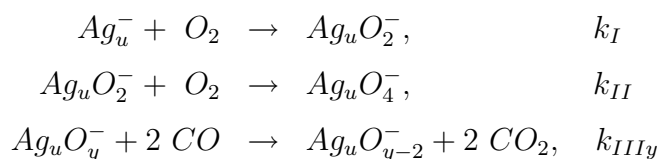


Abbildung 5.37: Massenspektren für die Reaktion von  $Ag_n^-$  mit  $CO$  und  $O_2$ ,  $6 \leq n \leq 13$ : (oben)  $T = 100\text{ K}$ ,  $p_{O_2} = 0.01\text{ Pa}$ ,  $p_{CO} = 0.03\text{ Pa}$ ,  $t_R = 100\text{ ms}$ , (unten)  $T = 100\text{ K}$ ,  $p_{O_2} = 0.01\text{ Pa}$ ,  $p_{CO} = 0.00\text{ Pa}$ ,  $t_R = 100\text{ ms}$ . Die Spektren wurden rechts von der grauen Linie um einen Faktor drei vergrößert. Die gestrichelten Linien geben die zu erwartenden Positionen der Edukte  $Ag_n^-$  an. Peakzuordnung: (a) =  $Ag_6O_2^-$ , (\*) =  $Ag_6COO_2^-$ , (b) =  $Ag_7O_4^-$ , (c) =  $Ag_8O_2^-$ , (d) =  $Ag_9O_2^-$ , (e) =  $Ag_9O_4^-$ , (f) =  $Ag_{10}O_2^-$ , (g) =  $Ag_{11}O_4^-$

folgender Reaktionsmechanismus denkbar,



wobei  $u = 7, 9, 11$  und  $1 \leq x \leq 4$ . Allerdings werden experimentell keine Silberoxidcluster mit einer ungeraden Anzahl von Sauerstoffatomen beobachtet. Die Berechnungen für das Golddimer sagen die Existenz einer intermediären, ungeradzahligen Oxidspezies des katalytischen Zyklus,  $Au_2O^-$ , voraus. Diese wäre jedoch laut Theorie sehr reaktiv gegenüber  $CO$ , was die fehlende Nachweisbarkeit dieses Produkts in den Massenspektren erklären könnte.<sup>98</sup> Alternativ bietet sich analog zum  $Au_2^-$  ein möglicher Reaktionsmechanismus mit der Anlagerung von zwei  $CO$ -Molekülen an, bei dem ohne intermediäre, ungeradzahlige Oxidspezies zwei  $CO_2$ -Moleküle freigesetzt werden,



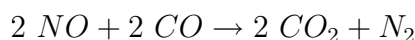
wobei  $u = 7, 9, 11$  und  $y = 2, 4$ .

Detaillierte Berechnungen zu den beobachteten katalytischen Eigenschaften der Silberclusteranionen werden z.Z. in der Arbeitsgruppe Bonačić-Koutecký durchgeführt. Es bleibt festzuhalten, daß offensichtlich eine kritische, minimale Clustergröße  $Ag_n^-$  existiert, für die eine Koadsorption von Sauerstoff und Kohlenmonoxid möglich ist. Die Beobachtung von Fragmentationsprodukten bei der Reaktion des  $Ag_5^-$  mit  $CO$  und  $O_2$  und die Koadsorption dieser Moleküle am  $Ag_4^-$  legt nahe, daß das Silbertetra-mer bzw. -pentamer diese kritische Teilchengröße darstellen: Für kleinere Aggregate ( $n \leq 3$ ) findet keine Koadsorption statt, für größere ( $n \geq 6$ ) ist dagegen eine Koadsorption bzw. sogar eine katalytische Reaktion möglich. Dabei fördert die Anlagerung eines  $O_2$ -Moleküls die Folgeanlagerung eines  $CO$ -Moleküls. Dieses kooperative Bindungsverhalten wurde auch bei Goldclustern beobachtet.<sup>101</sup> So bindet  $Au_3^-$  zwar bis zu zwei  $CO$ -Moleküle, es reagiert allerdings nicht mit reinem  $O_2$ . In Gegenwart von  $CO$  können jedoch bis zu zwei Sauerstoffmoleküle an den Cluster koadsorbieren und die Spezies  $Au_3COO_2^-$  bzw.  $Au_3CO(O_2)_2^-$  bilden.



### 5.3.3 Reaktivität von $Ag_n^-$ mit $NO$ , $n = 2, 3, 4$

Die Reaktivitätsmessungen der Silberclusteranionen mit  $CO$  und  $O_2$  haben gezeigt, daß die Clustergröße ein entscheidender Parameter für das reaktive Verhalten ist. Um diesen Sachverhalt weiter zu untersuchen, wurden die Cluster mit dem Reaktivgas Stickstoffmonoxid in Kontakt gebracht.  $NO$  ist als Oxidationsmittel bekannt und bindet als Ligand stark exotherm. Darüberhinaus ist die Reaktivität von Silberclustern mit diesem Molekül interessant, da Silber als ein potentieller, preiswerter Katalysator für die Reduktion von Stickoxiden ( $NO_x$ ) in Autoabgasen angesehen wird.<sup>102, 103</sup> Im Drei-Wege-Katalysator werden hierfür z.Z. noch andere Edelmetalle wie Palladium und Rhodium verwendet. Die Reduktion von  $NO$  erfolgt im Autokatalysator durch gleichzeitige  $CO$  Oxidation:



Die Reaktivität mit  $NO$  erweist sich für alle untersuchten Silberclusteranionen als so stark, daß bereits beim kleinsten meßbaren Partialdruck von  $p_{NO} = 0.01 Pa$  und kurzen Reaktionszeiten die Cluster vollständig zu den Produkten wegreakieren und keine signifikanten Änderungen in den Produktkonzentrationen nach  $t_R = 200 ms$  zu beobachten sind. Eine Aufnahme von zuverlässigen Reaktionskinetiken war aufgrund der hohen Reaktionsgeschwindigkeit nicht möglich. Die folgende Diskussion entstand auf Basis der Massenspektren. Die dabei vorgeschlagenen Reaktionsmechanismen sind somit nicht eindeutig nachgewiesen, sie sind jedoch plausibel. Sie berücksichtigen alle experimentell beobachteten Produktspezies und beruhen auf den aus anderen Experimenten bekannten Reaktionspfaden der  $NO$ -Chemie. Desweiteren sind die in der Folge verwendeten Bezeichnungen der Reaktionsprodukte als rein stöchiometrisch anzusehen, da mit den Reaktivitätsmessungen alleine keine Aussage über die Struktur der Liganden getroffen werden kann.

Repräsentative Massenspektren für die Reaktionen der Cluster  $Ag_2^-$ ,  $Ag_3^-$  und  $Ag_4^-$  sind in Abbildungen 5.38 und 5.39 zu sehen. Bereits der kleinste untersuchte Cluster,  $Ag_2^-$ , zeigt ein komplexes Reaktivitätsmuster mit  $NO$ . Das ursprüngliche Ionensignal für  $Ag_2^-$  ist nach  $t_R = 5 ms$  nicht mehr vorhanden, und eine Reihe von Reaktionsprodukten mit kleineren Massen als der des Silberdimers erscheinen im Spektrum. Nach längerer Reaktionszeit ( $t_R = 200 ms$ ) nehmen bei einer Falltemperatur von  $300 K$  alle Produktpeaks ab, und nur eine Spezies mit einer Masse von

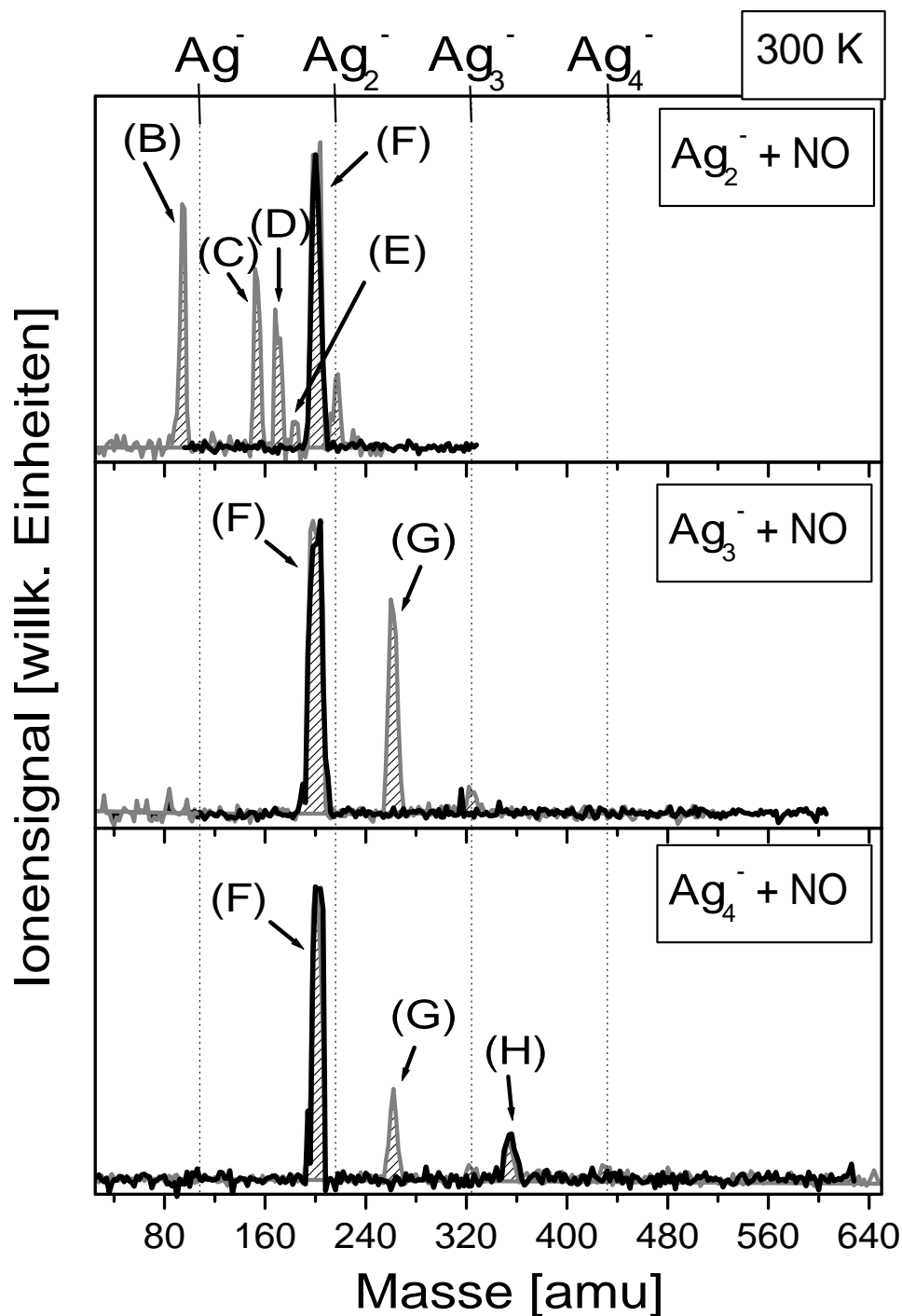


Abbildung 5.38: Massenspektren für die Reaktion von  $Ag_n^-$  mit  $NO$  bei  $300\text{ K}$ ,  $p_{NO} = 0.01\text{ Pa}$ : (oben)  $Ag_2^- + NO$ , (mitte)  $Ag_3^- + NO$ , (unten)  $Ag_4^- + NO$ . graue Kurven und schraffierte Peaks:  $t_R = 5\text{ ms}$ , schwarze Kurven:  $t_R = 200\text{ ms}$ . Die gestrichelten Linien geben die zu erwartenden Positionen der  $Ag_n^-$  Cluster an. Peakzuordnung: (B) =  $(NO_2)_2^-$ , (C) =  $AgO(NO)^-$ , (D) =  $Ag(NO_2)_2^-$ , (E) =  $AgO(NO)_2^-$ , (F) =  $Ag(NO)_3^-/AgO_2(NO)_2^-$ , (G) =  $Ag_2O(NO)^-$ , (H) =  $Ag_3NO^-$

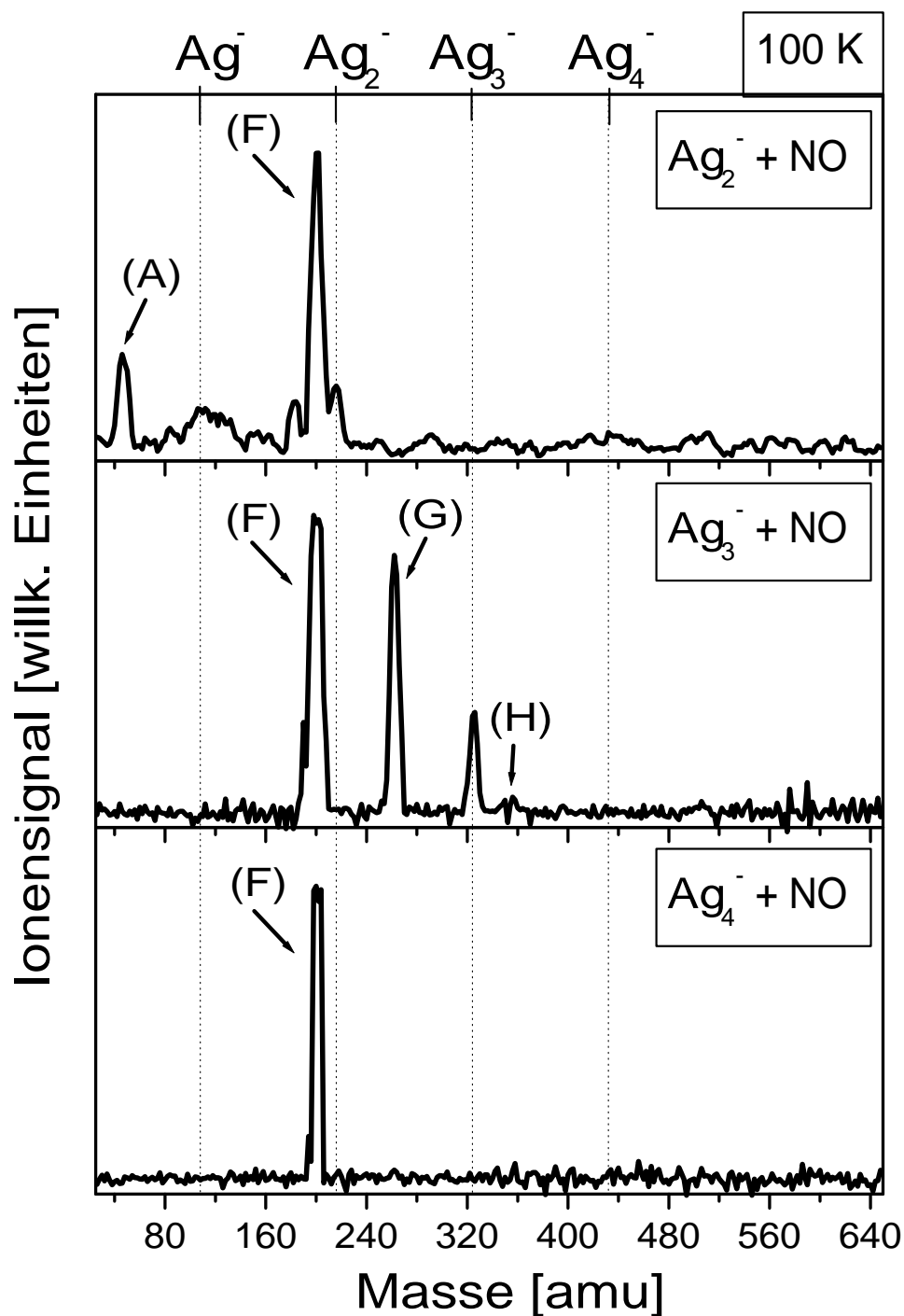
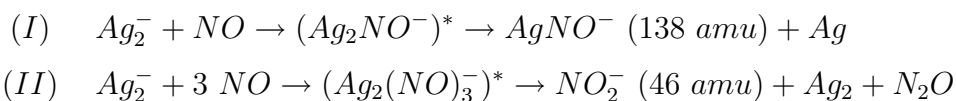


Abbildung 5.39: Massenspektren für die Reaktion von  $Ag_n^-$  mit  $NO$  bei 100 K,  $p_{NO} = 0.01 Pa$ ,  $t_R = 200 ms$ : (oben)  $Ag_2^- + NO$ , (mitte)  $Ag_3^- + NO$ , (unten)  $Ag_4^- + NO$ . Die gestrichelten Linien geben die zu erwartenden Positionen der  $Ag_n^-$  Cluster an. Peakzuordnung: (A) =  $NO_2^-$ , (F) =  $Ag(NO)_3^-/AgO_2(NO)_2^-$ , (G) =  $Ag_2O(NO)^-$ , (H) =  $Ag_3NO^-$

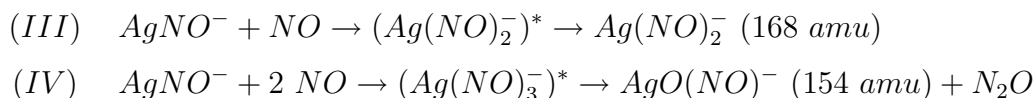
ca. 198 – 200 *amu* kann detektiert werden. Bei 100 *K* ist darüberhinaus bei längerer Zeit noch ein Produkt mit einer Masse unterhalb des Silbermonomers vorhanden.

Um die beobachtete Produktbildung bei allen Temperaturen zu erklären werden im folgenden zwei Hauptreaktionspfade (I) und (II) angenommen:



Der Stern steht hier und im weiteren für ein aufgrund der Exothermizität der Reaktion energetisch stark angeregtes Zwischenprodukt der Reaktion. Dieses kann durch Stöße mit dem Puffergas Helium zu einem stabilen Reaktionsprodukt thermalisiert werden oder durch reaktive Fragmentierung seine überschüssige Energie an die stabilen Fragmentprodukte abgeben.

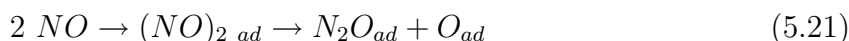
Zunächst erfolgt eine Diskussion des Reaktionskanals (I). Das geladene Produkt dieses Reaktionsschritts,  $AgNO^-$ , wird in den Massenspektren zu keiner Reaktionszeit beobachtet, es ist jedoch eine für den hier vorgestellten Reaktionsmechanismus des Silberdimers notwendige Zwischenspezies.  $AgNO^-$  wurde von Citra *et al.*<sup>104</sup> in einem Matrixdepositionsexperiment identifiziert und spektroskopiert. In einem zweiten Schritt, der offensichtlich auf einer wesentlich kürzeren Zeitskala als die zeitliche Auflösung des Experiments stattfindet ( $< 5 \text{ ms}$ ), können weitere  $NO$ -Moleküle mit  $AgNO^-$  reagieren, wobei zwei konkurrierende Reaktionskanäle (III) und (IV) existieren:



(III) ist eine  $NO$ -Anlagerungsreaktion, die zur transient in den Spektren erscheinenden Spezies  $Ag(NO)_2^-$  (Peak bei 168 *amu*) führt. Die  $NO$ -Dimerisierung, d.h. die Bildung von  $(NO)_2$ , wurde ebenfalls auf der  $Ag(111)$  Oberfläche beobachtet.<sup>105</sup>  $(NO)_2^-$  existiert auch als freies Molekül in der Gasphase und besitzt eine relativ hohe Elektronenaffinität von  $EA[(NO)_2] \approx 2.0 \text{ eV}$ .<sup>106</sup>

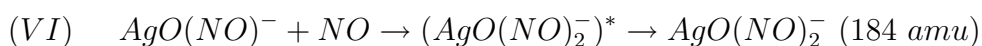
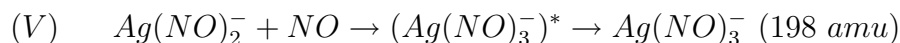
(IV) impliziert die Brechung einer  $NO$ -Bindung und die Bildung von  $AgO(NO)^-$  (Peak bei 154 *amu*). Die Bildung von  $O-NO$  Liganden wurde ebenfalls für Reaktionen von Übergangsmetallclustern beobachtet: Vann *et al.*<sup>107</sup> konnten für die Reaktion von Nickelclusteranionen mit  $NO$  Produkte der Stöchiometrie  $Ni_xO_y(NO)_z^-$  messen.

Eine mögliche Erklärung des Reaktionsschritts (IV) ist folgende:  $NO$  besitzt 11 Valenzelektronen und die elektronische Konfiguration  $2s\sigma_g^2 2s\sigma_u^{*2} 2p\pi_u^4 2p\sigma_g^2 2p\pi_g^{*1}$ . Theoretische Berechnungen von Endou *et al.*<sup>108</sup> zeigen, daß in Komplexen mit  $NO$  ein Ladungstransfer vom Silber in das antibindende  $2p\pi_g^{*1}$  Orbital des  $NO$  stattfindet, der zu einer Lockerung der  $N - O$  Bindung führt. Bei Koadsorption eines weiteren  $NO$ -Moleküls kann die Bindung sogar brechen. Dieser Mechanismus ist aus Untersuchungen der  $NO$ -Adsorption auf der  $Ag(111)$  Oberfläche bekannt und wurde von Brown *et al.*<sup>105</sup> durch folgende Formel beschrieben:



Dabei steht der Index  $ad$  für eine auf der Silberoberfläche adsorbierte Spezies. Auf der  $Ag(111)$  Oberfläche führt die  $NO$ -Dimerisierung somit nicht nur zu einer Spaltung eines  $NO$ , sondern auch zur Bildung eines  $N_2O$ -Moleküls und dieses bereits bei Temperaturen unterhalb von  $90 K$ .<sup>109</sup> Daher wurde in (IV) ebenfalls die Freisetzung eines  $N_2O$  angenommen. Allerdings kann  $N_2O$  mit der in dieser Arbeit verwendeten experimentellen Methode nicht nachgewiesen werden, da es ein neutrales Reaktionsprodukt ist. Messungen von Abbet *et al.*<sup>110</sup> zeigen für auf Magnesiumoxidfilmen angelagertes  $NO$  ebenfalls die Bildung von  $N_2O$  bei tiefen Temperaturen. Begleitende theoretische Berechnungen deuten darauf hin, daß ein Ladungstransfer aus Farbzentren des  $MgO$  in das Adsorbat die  $N_2O$  Produktion durch Aktivierung der  $N - O$  Bindung im Zwischenkomplex  $(NO)_2^-$  fördern. Dabei ist die Aktivierungsbarriere für die  $N_2O$  Bildung mit  $0.1 eV$  sehr niedrig.

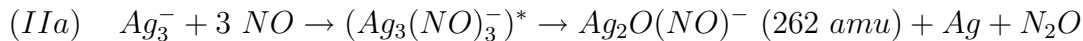
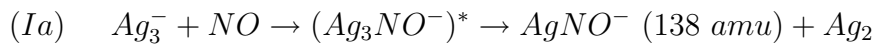
Die beiden geladenen Reaktionsprodukte aus (III) und (IV) können mit weiteren  $NO$ -Molekülen reagieren und schließlich die Endprodukte der Reaktion von  $Ag_2^-$  mit  $NO$  bilden:



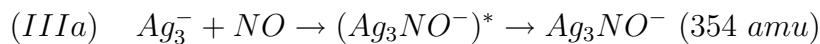
Aufgrund der begrenzten Massenauflösung des Quadrupols ist keine eindeutige Zuordnung des nach längeren Reaktionszeiten verbleibenden Peaks bei  $198 - 200 \text{ amu}$  möglich. Aufgrund der Lage und Breite des Peaks ist anzunehmen, daß das beobachtete Produkt sowohl aus  $Ag(NO)_3^-$  ( $198 \text{ amu}$ ) als auch  $AgO_2(NO)_2^-$  ( $200 \text{ amu}$ ) besteht.

Es folgt nun eine Diskussion des Hauptreaktionskanals (II). Eines der überraschenden Merkmale in den Massenspektren ist das Auftreten von Ionen mit einer kleineren Masse als der des Silberatoms. Der Peak bei 46 *amu*, der bei tiefen Temperaturen und kurzen Reaktionszeiten erscheint, läßt sich der Spezies  $NO_2^-$  zuordnen. Dieses könnte beispielsweise über Reaktionspfad (II) entstehen. Wu *et al.*<sup>111</sup> haben in Reaktivitätsmessungen von Niobclusteranionen mit  $NO$  ebenfalls die Entstehung von  $NO_2^-$  beobachtet. Auch Vann *et al.*<sup>107</sup> konnten dieses Produkt in Reaktivitätsmessungen von Nickelclusteranionen mit  $NO$  nachweisen. (II) impliziert, daß die negative Ladung auf dem Fragmentprodukt  $NO_2$  verbleibt und nicht auf den Fragmenten  $Ag_2$  und  $N_2O$ . Dieses ist jedoch verständlich, da  $NO_2$  eine wesentlich höhere Elektronenaffinität besitzt:  $EA(NO_2) = 2.273 \text{ eV}^{57} > EA(Ag_2) \approx 1.02 \text{ eV}^{94} > EA(N_2O) \leq 0.22 \text{ eV}^{57}$ . Bei 300 *K* und  $t_R = 5 \text{ ms}$  konnte ein weiterer Peak bei 92 *amu* identifiziert werden, der stöchiometrisch der Spezies  $(NO_2)_2^-$  entspricht. Dieses Produkt wurde auch in den Untersuchungen von Vann *et al.*<sup>107</sup> beobachtet.

Im Fall des  $Ag_3^-$  ist es sinnvoll einen zu (I) ähnlichen Hauptfragmentierungspfad (Ia) anzunehmen, um das Erscheinen des bereits nach kurzer Reaktionszeit entstehenden Produktpeaks bei 198 – 200 *amu* zu erklären. Die weitere Reaktion des Fragments  $AgNO^-$  zum Endprodukt  $Ag(NO)_3^- / AgO_2(NO)_2^-$  kann dann entsprechend den Schritten (III) bis (VI) verlaufen. Zudem existiert ein neuer Reaktionsschritt (IIa), der zur Spezies  $Ag_2O(NO)^-$  (Peak bei 262 *amu*) führt.



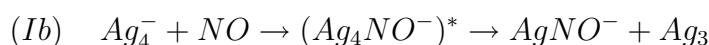
Offensichtlich liegt ein Dissoziationskanal von  $Ag_2O(NO)^-$  zu  $AgNO^-$  oder ein nicht identifizierter Verlustkanal des  $Ag_2O(NO)^-$  vor, da nach  $t_R \geq 200 \text{ ms}$  lediglich das Produkt  $Ag(NO)_3^- / AgO_2(NO)_2^-$  detektierbar ist. Bei einer Temperatur von 100 *K* wird das kleinste nicht fragmentative Produkt aller Cluster,  $Ag_3NO^-$  (Peak bei 354 *amu*), in sehr geringer Konzentration gemessen, das durch Anlagerung eines  $NO$  an  $Ag_3^-$  entstehen kann.



Interessanterweise wird beim Silbertrimer und auch beim Silbertetramer das beim Silberdimer identifizierte Produkt  $NO_2^-$  bzw. dessen Dimer,  $(NO_2)_2^-$ , nicht beobach-

tet. Dieses ist angesichts des vorgeschlagenen Mechanismus für den Ladungstransfer (II) verständlich, da  $Ag_3^-$  und  $Ag_4^-$  eine wesentlich höhere Elektronenaffinität ( $E_{VDE}(Ag_3) = 2.45 \text{ eV}$ ,  $E_{VDE}(Ag_4) = 1.63 \text{ eV}^{39}$ ) als das  $Ag_2^-$  besitzen.

Für  $Ag_4^-$  wurde kein neues Reaktionsprodukt identifiziert. Der dominierende Reaktionskanal (Ib) kann wiederum in Analogie zu (I) aufgestellt werden. (Ib) führt zur Entstehung des Endprodukts  $Ag(NO)_3^- / AgO_2(NO)_2^-$  für diesen Cluster nach  $t_R \leq 200 \text{ ms}$ .



Ein kleiner Anteil von  $Ag_4^-$  fragmentiert zu  $Ag_3^-$ . Dieses kann dann entsprechend den Schritten (IIa) und (IIIa) weiterreagieren.

Im Fall des Silbertetramers kann, wie bereits in Abschnitt 5.3.2 beschrieben, die Voranlagerung eines  $O_2$ -Moleküls die Koadsorption eines  $CO$ -Moleküls fördern. Es wurde daher untersucht, ob die Gegenwart von  $CO$  auch eine Änderung in den Reaktionsschemata der Cluster mit  $NO$  bewirken kann. Bei der Gegenwart von sowohl  $CO$  als auch  $NO$  tauchen allerdings keine neuen Produkte in den Massenspektren auf, und die Intensitäten der vorhandenen Peaks ändern sich nur geringfügig (siehe Abbildung 5.40). Bei  $Ag_2^-$  sind die Zwischenprodukte der Reaktionsschritte (I), (III) und (IV) zwar etwas kleiner,  $Ag(NO)_3^- / AgO_2(NO)_2^-$  bleibt jedoch der dominierende Peak auch nach längerer Reaktionszeit. Der Fragmentierungskanal (II) ist etwas schwächer,  $NO_2^-$  und  $(NO_2)_2^-$  sind jedoch auch bei längerer Reaktionszeit sichtbar. Für  $Ag_3^-$  gibt es keine meßbare Änderung der Peakintensitäten. Beim  $Ag_4^-$  ist dagegen das vorher beobachtete  $Ag_3^-$  Fragment kaum vorhanden und das  $Ag(NO)_3^- / AgO_2(NO)_2^-$  Signal etwas kleiner.

Zusammenfassend ist festzustellen, daß die  $NO$ -Reaktivitätsmessungen für  $Ag_2^-$ ,  $Ag_3^-$  und  $Ag_4^-$  auf die besondere Stabilität des Komplexes  $Ag(NO)_3^- / AgO_2(NO)_2^-$  hinweisen, da dieser bei allen Clustern das Endprodukt der Reaktion ist. Desweiteren konnte im wesentlichen eine reaktive Fragmentierung der Cluster beobachtet werden, was auf eine starke Exothermizität der Reaktionen mit  $NO$  schliessen läßt.

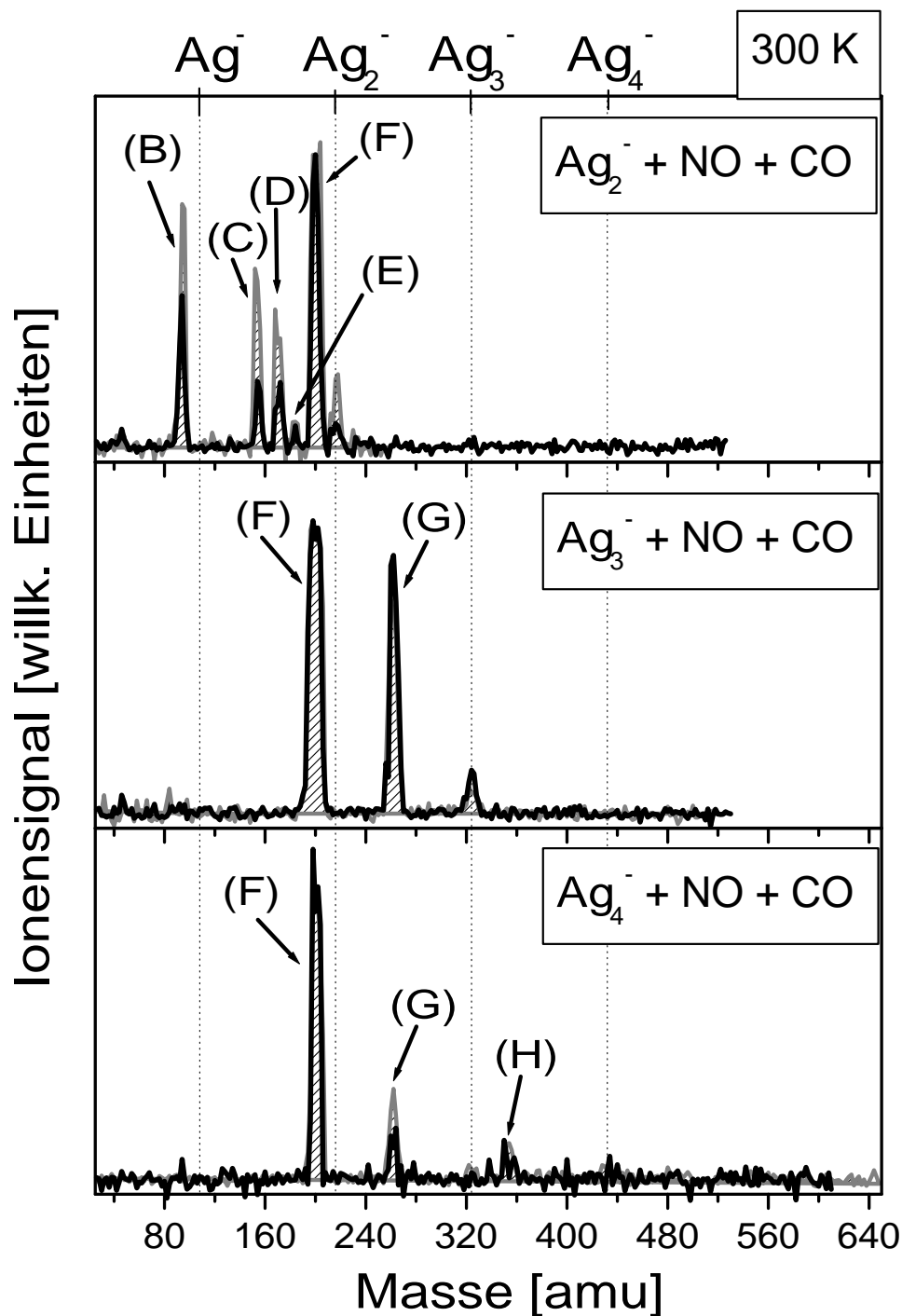
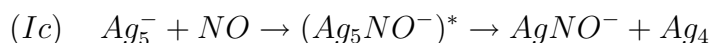


Abbildung 5.40: Massenspektren für die Reaktion von  $Ag_n^-$  mit  $NO$  und  $CO$  bei  $300\text{ K}$ ,  $p_{NO} = 0.01\text{ Pa}$ ,  $p_{CO} = 0.02\text{ Pa}$ ,  $t_R = 5\text{ ms}$ : (oben)  $Ag_2^- + NO + CO$ , (mitte)  $Ag_3^- + NO + CO$ , (unten)  $Ag_4^- + NO + CO$ . graue Kurven und schraffierte Peaks:  $p_{CO} = 0.00\text{ Pa}$ . Die gestrichelten Linien geben die zu erwartenden Positionen der  $Ag_n^-$  Cluster an. Peakzuordnung: (B) =  $(NO_2)_2^-$ , (C) =  $AgO(NO)^-$ , (D) =  $Ag(NO)_2^-$ , (E) =  $AgO(NO)_2^-$ , (F) =  $Ag(NO)_3^-/AgO_2(NO)_2^-$ , (G) =  $Ag_2O(NO)^-$ , (H) =  $Ag_3NO^-$

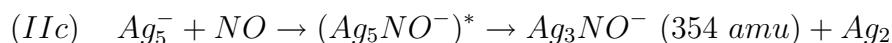


### 5.3.4 Reaktivität von $Ag_5^-$ mit $NO$

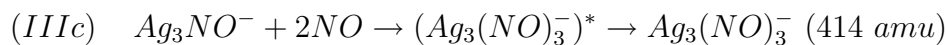
$Ag_5^-$  zeigt ein qualitativ völlig unterschiedliches Reaktionsverhalten als die kleineren Cluster. Massenspektren für die Reaktivität des anionischen Silberpentamers mit  $NO$  sind in Abbildung 5.41 dargestellt. Während bei 300  $K$  eine starke reaktive Fragmentierung wie bei den kleineren Clustern vorliegt, ist der Anteil der Fragmente bei 100  $K$  erheblich geringer. Stattdessen ist die mehrfache Anlagerung von  $NO$  bzw.  $O-NO$  Liganden an den Cluster zu beobachten. Für die 300  $K$  Messung ist wiederum die Annahme eines zu (I) ähnlichen Reaktionspfads (Ic) sinnvoll, der beim  $Ag_5^-$  nur zu einem relativ kleinen  $Ag(NO)_3^- / AgO_2(NO)_2^-$  Signal (Peak bei 198 – 200  $amu$ ) führt.



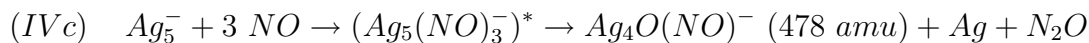
Ein weiterer, bei 300  $K$  dominanter Fragmentierungskanal dieser Reaktion führt offensichtlich direkt zum Fragmentprodukt  $Ag_3NO^-$  (Peak bei 354  $amu$ ), da kein  $Ag_3^-$  Fragment in den Spektren beobachtet wird.



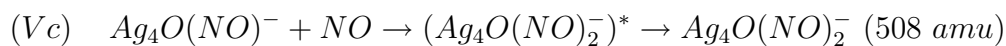
Bei kurzen Reaktionszeiten kann  $Ag_3NO^-$  zwei weitere  $NO$ -Moleküle anlagern, und das Produkt  $Ag_3(NO)_3^-$  (Peak bei 414  $amu$ ) entsteht.



Schließlich sollte noch ein dritter fragmentierender Reaktionspfad existieren, der zur Bildung des Produkts  $Ag_4O(NO)^-$  (Peak bei 478  $amu$ ) führt.



Bei 100  $K$  kann  $Ag_4O(NO)^-$  ein weiteres  $NO$ -Molekül binden, wobei  $Ag_4O(NO)_2^-$  (Peak bei 508  $amu$ ) entsteht.



Der interessanteste Aspekt der 100  $K$  Messungen ist die mehrfache, reaktive Anlagerung von  $NO$  an das  $Ag_5^-$ , die ohne Fragmentierung des Clusters stattfindet. Dabei

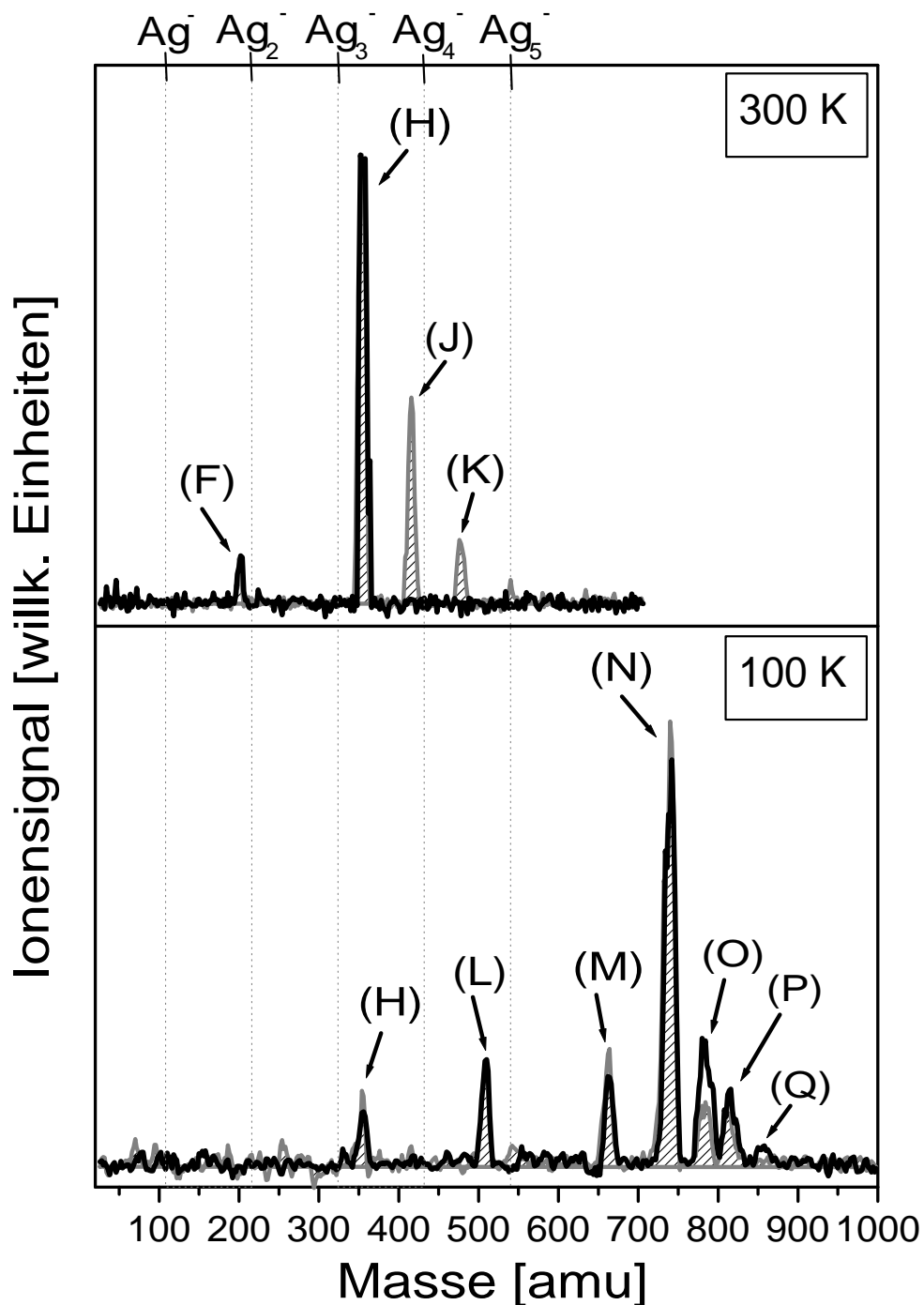
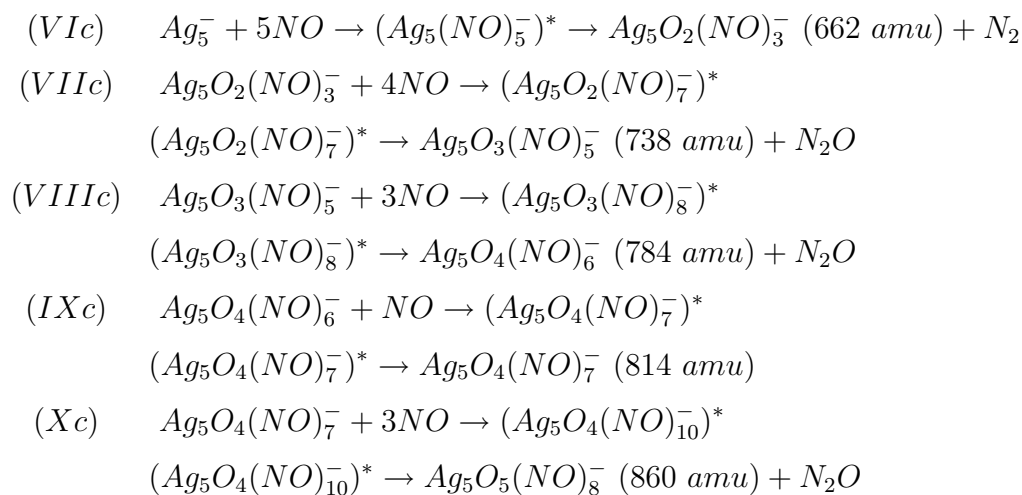


Abbildung 5.41: Massenspektren für die Reaktion von  $Ag_5^-$  mit  $NO$ : (oben)  $T_{Falle} = 300\text{ K}$ ,  $p_{NO} = 0.01\text{ Pa}$  (unten)  $T_{Falle} = 100\text{ K}$ ,  $p_{NO} = 0.01\text{ Pa}$ . graue Kurven und schraffierte Peaks:  $t_R = 5\text{ ms}$ , schwarze Kurven:  $t_R = 200\text{ ms}$ . Die gestrichelten Linien geben die zu erwartenden Positionen der  $Ag_n^-$  Cluster an. Peakzuordnung: (F) =  $Ag(NO)_3^-/AgO_2(NO)_2^-$ , (H) =  $Ag_3NO^-$ , (J) =  $Ag_3(NO)_3^-$ , (K) =  $Ag_4O(NO)^-$ , (L) =  $Ag_4O(NO)_2^-$ , (M) =  $Ag_5O_2(NO)_3^-$ , (N) =  $Ag_5O_3(NO)_5^-$ , (O) =  $Ag_5O_4(NO)_6^-$ , (P) =  $Ag_5O_4(NO)_7^-$ , (Q) =  $Ag_5O_5(NO)_8^-$

entstehen Produktpeaks zwischen 662 *amu* und 860 *amu*, wobei der Reaktionsmechanismus folgendermaßen aussieht:



Die Messungen für das  $Ag_5^-$  deuten darauf hin, daß dieser Cluster zumindest bei tiefen Temperaturen die kritische Teilchengröße darstellt, für die keine Fragmentierung des Clusters bei der Reaktion mit *NO* stattfindet. Um diese Hypothese zu überprüfen, wurde auch die Reaktivität größerer Cluster gemessen. Aufgrund zu geringer Ionenströme für  $n \geq 6$  konnte wie bei den Reaktivitätsmessungen mit  $O_2$  und  $CO$  keine Präselektion der Clustergröße durchgeführt werden. Ein Spektrum, bei dem  $Ag_6^-$  und  $Ag_7^-$  im Ionenstrahl vorhanden waren, ist in Abbildung 5.42 zu sehen. Es erscheinen die bereits für die Reaktionen der kleiner Cluster identifizierten Produkte, eine Serie von Peaks bei ca. 300 *amu*, die  $AuN_xO_y^-$ -Produkten des als Verunreinigung in den Targets vorhandenen  $Au^-$  zuzuordnen sind, sowie drei weitere durch (\*), (\*\*), (\*\*\*) gekennzeichnete Peaks mit Massen zwischen 890 und 970 *amu*. Ihre genaue Zuordnung ist aufgrund der Vielzahl der möglichen stöchiometrischen Kombinationen nicht möglich. Ihre Existenz deutet jedoch darauf hin, daß auch bei größeren Clustern als dem Pentamer eine nicht zur Dissoziation führende Reaktion mit *NO* möglich ist. Die verschiedenen möglichen Reaktionspfade für  $Ag_2^-$  bis  $Ag_5^-$  sind nochmals in Abbildung 5.43 zusammengefasst.

Aufgrund des geringen Anteils an Fragmentierung schien  $Ag_5^-$  ein geeigneter Kandidat für die Untersuchung der potentiellen katalytischen Eigenschaften von Silberclustern für die *NO*-Reduktion durch *CO* zu sein. Die Massenspektren für die Reaktion des Silberpentamers in Gegenwart von *NO* und *CO* sind in Abbildung 5.44 darge-

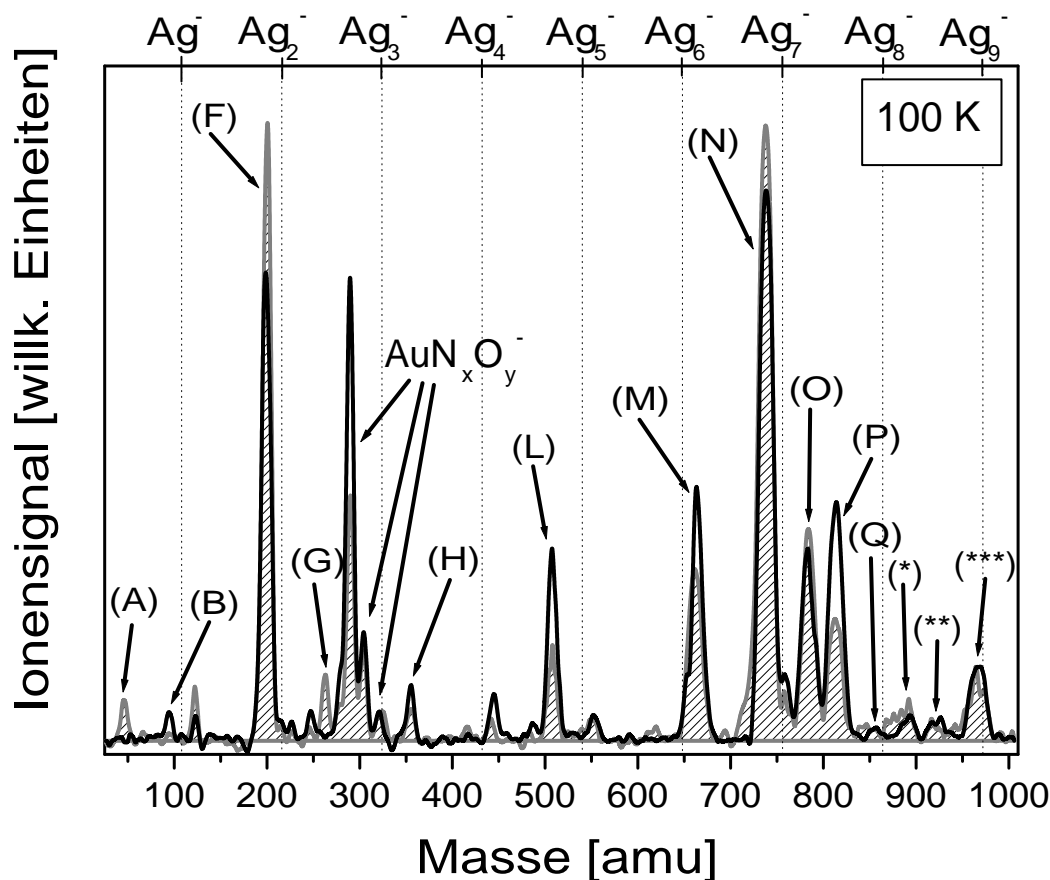


Abbildung 5.42: Massenspektren für die Reaktion von  $Ag_n^-$  mit  $NO$  bei  $T_{Falle} = 100\text{ K}$ ,  $p_{NO} = 0.01\text{ Pa}$ . graue Kurven und schraffierte Peaks:  $t_R = 5\text{ ms}$ , schwarze Kurven:  $t_R = 200\text{ ms}$ . Die gestrichelten Linien geben die zu erwartenden Positionen der  $Ag_n^-$  Cluster an. Peakzuordnung: (A) =  $NO_2^-$ , (B) =  $(NO_2)_2^-$ , (F) =  $Ag(NO)_3^- / AgO_2(NO)_2^-$ , (G) =  $Ag_2O(NO)^-$ , (H) =  $Ag_3NO^-$ , (L) =  $Ag_4O(NO)_2^-$ , (M) =  $Ag_5O_2(NO)_3^-$ , (N) =  $Ag_5O_3(NO)_5^-$ , (O) =  $Ag_5O_4(NO)_6^-$ , (P) =  $Ag_5O_4(NO)_7^-$ , (Q) =  $Ag_5O_5(NO)_8^-$ , (\*), (\*\*) und (\*\*\*) : siehe Text

stellt. Die Zugabe von  $CO$  führt zu einer drastischen Abnahme der  $Ag_5O_x(NO)_y^-$  Produkte bereits bei kurzen Reaktionszeiten. Der dominante Peak im Massenspektrum ist  $Ag(NO)_3^- / AgO_2(NO)_2^-$ , allerdings ist die Reaktion mit  $CO$  und  $NO$  mit einem deutlichen Verlust des gesamten Ionensignals verbunden.  $CO$  reagiert mit dem reinen  $Ag_5^-$ , wie in Abschnitt 5.3.2 gesehen, nur langsam. Da keines der Produkte dieser Reaktion zu beobachten ist, ist anzunehmen, daß  $CO$  eine Reaktion mit den  $NO$  bzw.  $O - NO$  Liganden auf dem Cluster eingeht. Hier ist wiederum ein

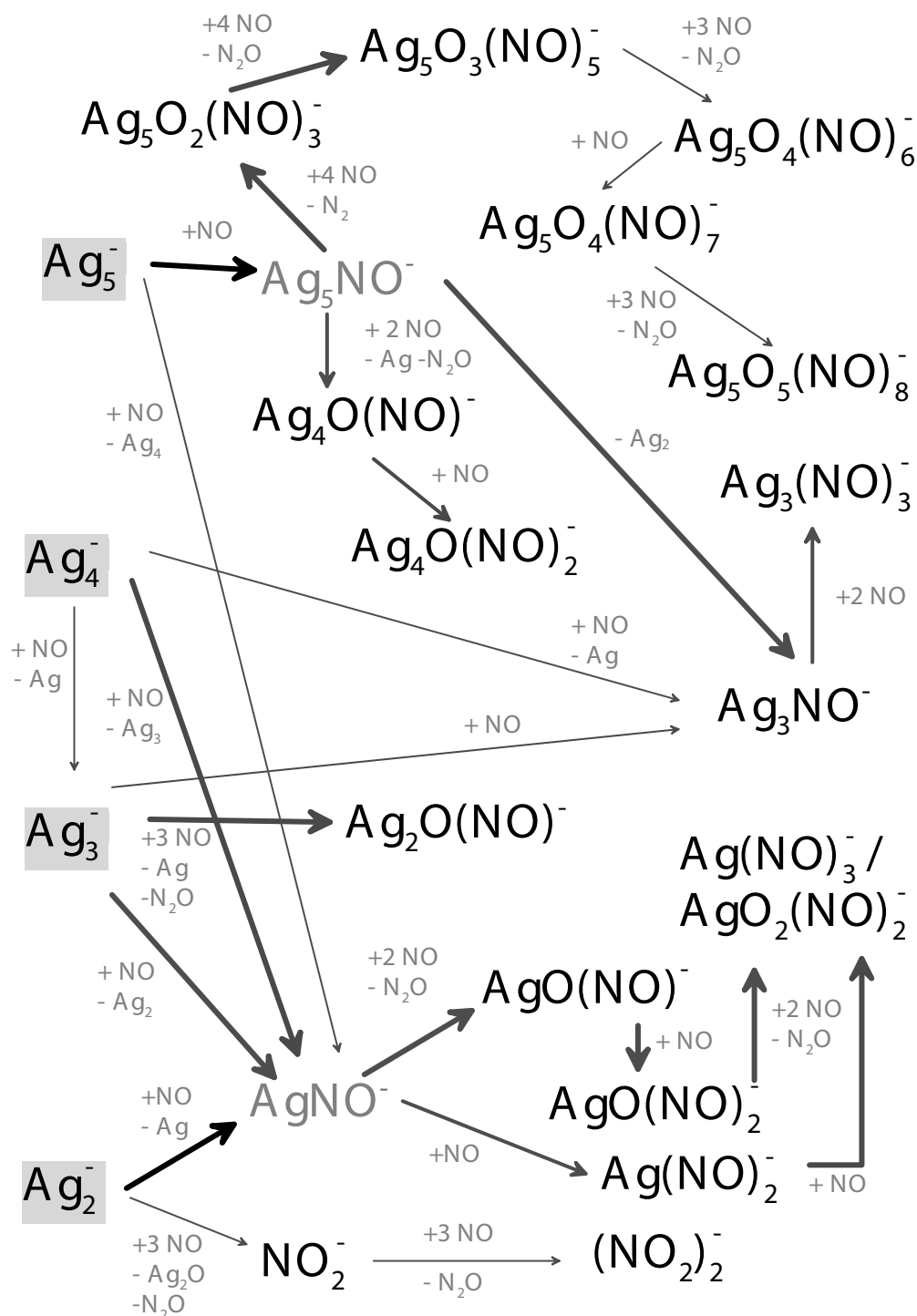


Abbildung 5.43: Schema für die Reaktion von  $Ag_n^-$  mit  $NO$ ,  $2 \leq n \leq 5$ . Die Linien stehen für Reaktionspfade bei 100 K und 300 K. Die Dicke der Linien deutet die relative Intensität des jeweiligen Reaktionspfades an: dünne Linien = kleine Reaktionsgeschwindigkeit, dicke Linien = hohe Reaktionsgeschwindigkeit. Die Eduktcluster sind durch graue Kästchen unterlegt, experimentell nicht beobachtete Edukte und Produkte der Reaktionen sind grau beschriftet, alle gemessenen Produkte sind schwarz beschriftet.

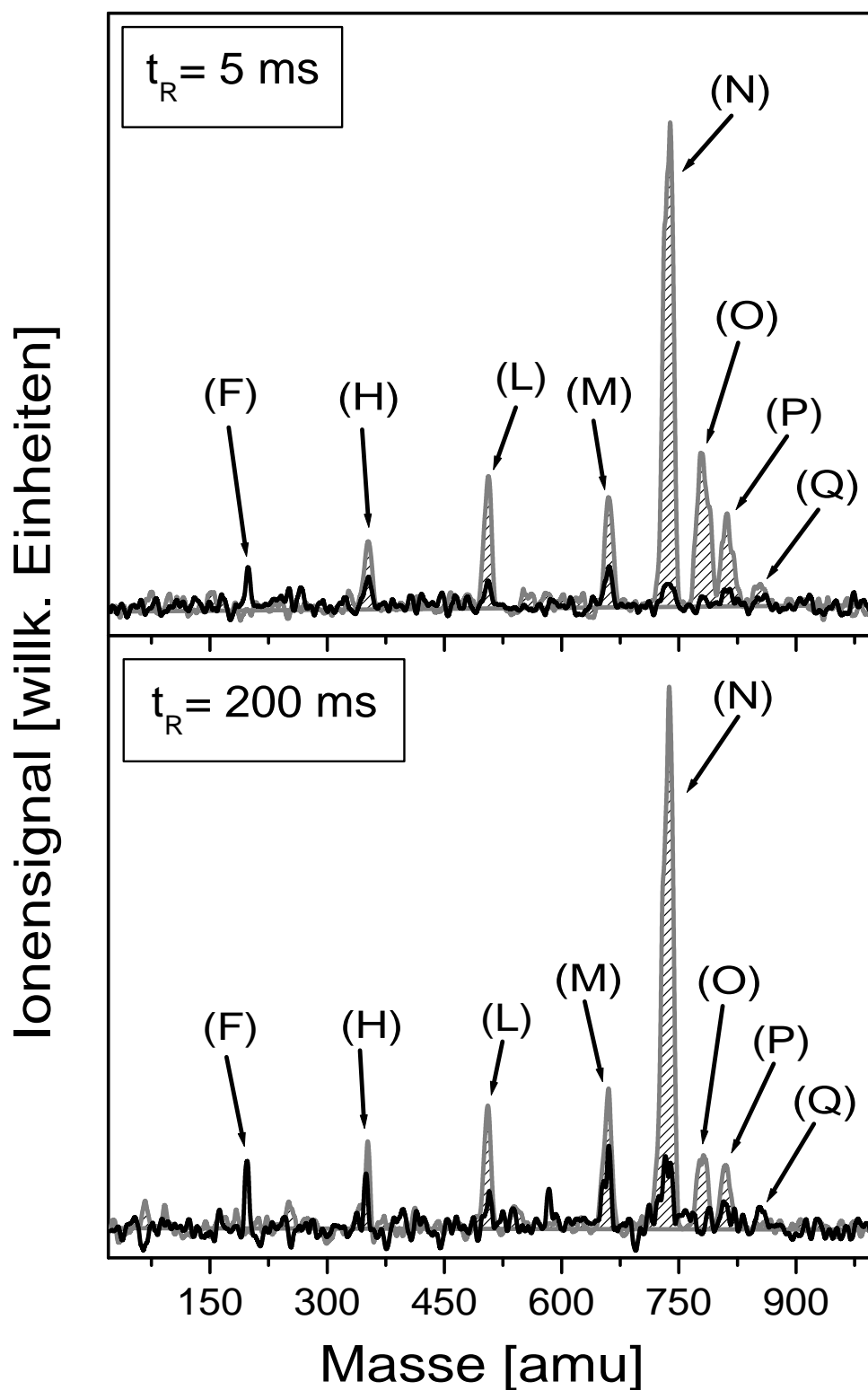


Abbildung 5.44: Massenspektren für die Reaktion von  $\text{Ag}_5^-$  mit  $\text{NO}$  und  $\text{CO}$  bei  $100 \text{ K}$ ,  $p_{\text{NO}} = 0.01 \text{ Pa}$ ,  $p_{\text{CO}} = 0.16 \text{ Pa}$ . (oben)  $t_R = 5 \text{ ms}$ , (unten)  $t_R = 200 \text{ ms}$ . graue Kurven und schraffierte Peaks:  $\text{Ag}_5^- + \text{NO}$  ( $p_{\text{CO}} = 0.00 \text{ Pa}$ ) bei gleicher  $t_R$ . Peakzuordnung: (F) =  $\text{Ag}(\text{NO})_3^- / \text{AgO}_2(\text{NO})_2^-$ , (H) =  $\text{Ag}_3\text{NO}^-$ , (L) =  $\text{Ag}_4\text{O}(\text{NO})_2^-$ , (M) =  $\text{Ag}_5\text{O}_2(\text{NO})_3^-$ , (N) =  $\text{Ag}_5\text{O}_3(\text{NO})_5^-$ , (O) =  $\text{Ag}_5\text{O}_4(\text{NO})_6^-$ , (P) =  $\text{Ag}_5\text{O}_4(\text{NO})_7^-$ , (Q) =  $\text{Ag}_5\text{O}_5(\text{NO})_8^-$

Vergleich mit der  $Ag(111)$  Oberfläche aufschlußreich. Carley *et al.*<sup>109</sup> haben die Adsorption von  $NO$  und  $CO$  auf dieser Oberfläche gemessen und bei einer Temperatur von  $80\text{ K}$  die Bildung eines  $NO - CO$  Komplexes beobachtet. Gleichzeitig wurde gemessen, daß die  $NO$ -Dimerisierung, die wie im vorherigen Abschnitt geschildert, zur  $N_2O$ -Bildung führt in Gegenwart von  $CO$  unterdrückt wird. Letzteres könnte das Verschwinden der  $N_xO_y$ -Komplexe erklären, d.h. eine "Blockierung" der Reaktionschritte (VIc) bis (Xc), allerdings nicht den Verlust des Ionensignals. Möglicherweise liegt eine Reaktion vor, bei der an den Cluster gebundenes  $NO$  durch  $CO$  reduziert wird, die jedoch mit einer starken Clusterfragmentierung verbunden ist. Interessanterweise konnte in Experimenten von Wörz *et al.*<sup>112</sup> gezeigt werden, daß bei kleinen, auf einer Oberfläche deponierten Palladiumclustern eine kritische Größe für ihre katalytische Aktivität bezüglich der  $NO + CO$  Reaktion existiert. Nur Cluster, die aus mehr als vier Atomen bestehen, zeigen eine signifikante Aktivität, d.h. eine Reduktion von  $NO$  zu  $N_2$  und eine gleichzeitige Oxidation von  $CO$  zu  $CO_2$ . Selbstverständlich ist ein Vergleich mit den Silberclustern nicht ohne weiteres zulässig, da Palladium ein Elektron weniger besitzt (nämlich das  $5s^1$  Elektron) als Silber. Theoretische Berechnungen von Endou *et al.*<sup>108</sup> zeigen jedoch, daß zumindest  $NO$  ähnlich stark an Silbercluster bindet wie an Palladiumcluster.

Um weitere Erkenntnisse über das unerwartete Reaktionsverhalten des  $Ag_5^-$  zu erhalten, wurde ebenfalls die Reaktion des Silberpentamers mit  $NO$  und  $O_2$  untersucht (siehe Abbildung 5.45). Wie im Fall der Reaktion mit  $NO$  und  $CO$  nehmen die  $Ag_5O_x(NO)_y^-$  Peaks ab, jedoch nicht für alle Spezies gleich stark. Während  $Ag_4O(NO)_2^-$ ,  $Ag_5O_3(NO)_5^-$  und  $Ag_5O_4(NO)_6^-$  ähnlich abnehmen wie im vorherigen Fall, bleiben  $Ag_5O_2(NO)_3^-$  und  $Ag_5O_4(NO)_7^-$  nahezu unbeeinflusst von der  $O_2$ -Zugabe, auch bei längeren Reaktionszeiten. Im Gegensatz zur  $NO + CO$  Reaktion bleibt das Gesamtionensignal erhalten, da die Abnahme der  $Ag_5O_x(NO)_y^-$  Ionensignale durch eine Zunahme des  $Ag_3NO^-$  Peaks und das Erscheinen des Produkts  $Ag(NO)_3^- / AgO_2(NO)_2^-$  kompensiert wird. Auch bei dieser Reaktion scheint der Sauerstoff Reaktionen mit den adsorbierten  $NO$  bzw.  $O - NO$  Liganden einzugehen, die offensichtlich sehr von der Zusammensetzung des  $Ag_5O_x(NO)_y^-$  Komplexes abhängt. Eine Bestimmung des Reaktionsmechanismus ist jedoch aufgrund der Komplexität des Reaktionsschemas nicht möglich.

Abschließend wurde diese Untersuchung auch auf die größeren Cluster ausgedehnt

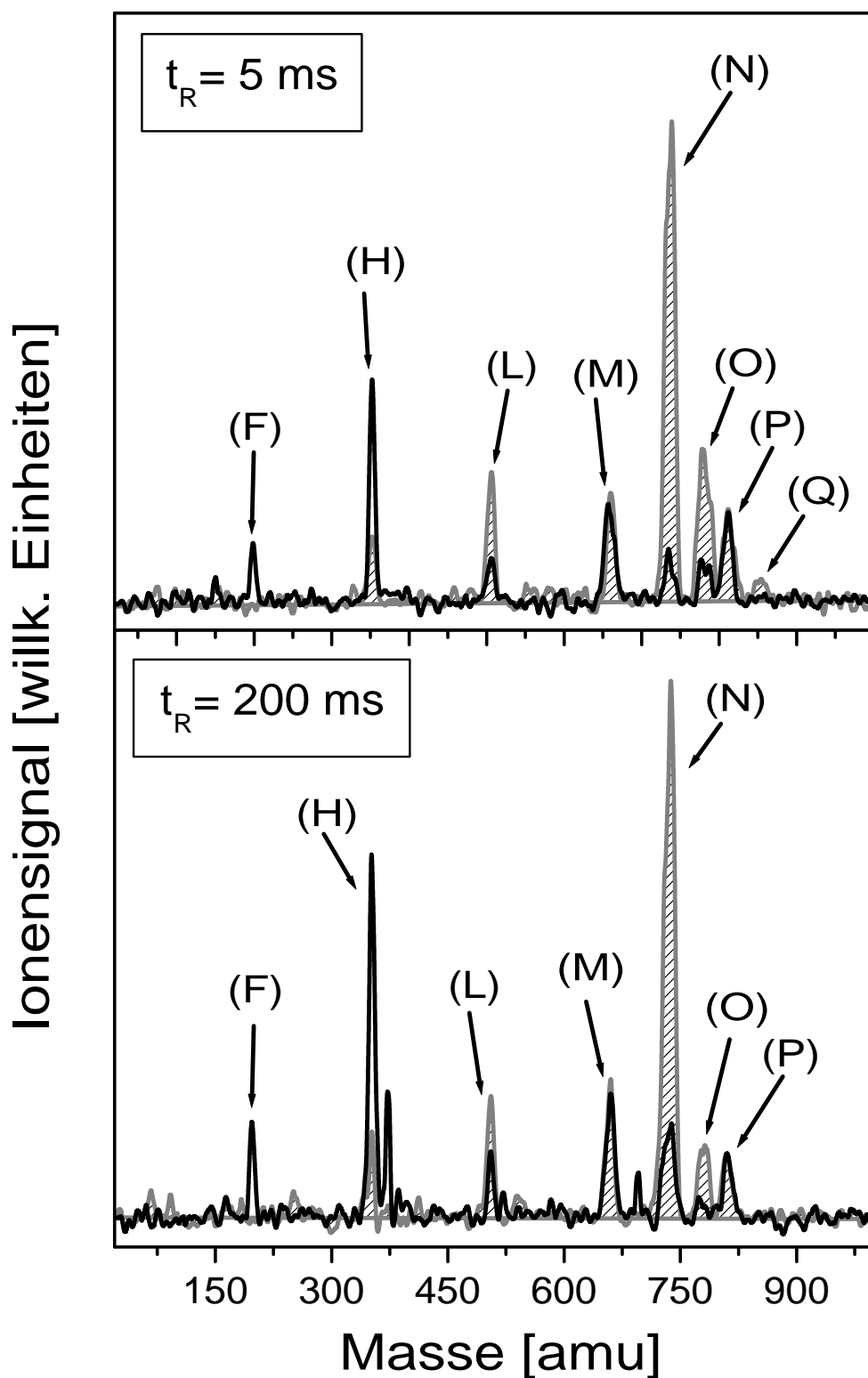


Abbildung 5.45: Massenspektren für die Reaktion von  $Ag_5^-$  mit  $NO$  und  $O_2$  bei  $100\text{ K}$ ,  $p_{NO} = 0.01\text{ Pa}$ ,  $p_{O_2} = 0.01\text{ Pa}$ . (oben)  $t_R = 5\text{ ms}$ , (unten)  $t_R = 200\text{ ms}$ . graue Kurven und schraffierte Peaks:  $Ag_5^- + NO$  ( $p_{O_2} = 0.00\text{ Pa}$ ) bei gleicher  $t_R$ . Peakzuordnung: (F) =  $Ag(NO)_3^- / AgO_2(NO)_2^-$ , (H) =  $Ag_3NO^-$ , (L) =  $Ag_4O(NO)_2^-$ , (M) =  $Ag_5O_2(NO)_3^-$ , (N) =  $Ag_5O_3(NO)_5^-$ , (O) =  $Ag_5O_4(NO)_6^-$ , (P) =  $Ag_5O_4(NO)_7^-$ , (Q) =  $Ag_5O_5(NO)_8^-$



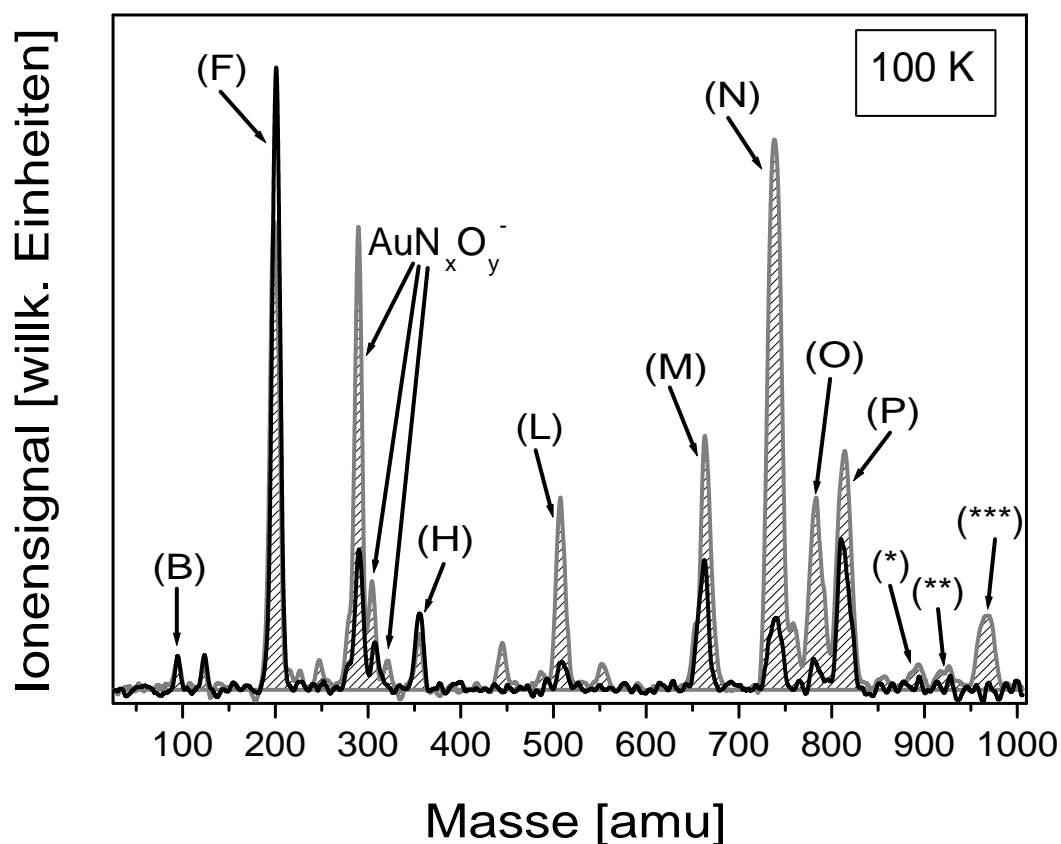


Abbildung 5.46: Massenspektren für die Reaktion von  $Ag_n^-$  mit  $NO$  und  $O_2$  bei  $T_{Falle} = 100\text{ K}$ ,  $p_{NO} = 0.01\text{ Pa}$ ,  $p_{O_2} = 0.01\text{ Pa}$ ,  $t_R = 200\text{ ms}$ . graue Kurven und schraffierte Peaks:  $p_{O_2} = 0.00\text{ Pa}$ , schwarze Kurven:  $p_{O_2} = 0.01\text{ Pa}$ . Peakzuordnung: (B) =  $(NO_2)_2^-$ , (F) =  $Ag(NO)_3^-/AgO_2(NO)_2^-$ , (H) =  $Ag_3NO^-$ , (L) =  $Ag_4O(NO)_2^-$ , (M) =  $Ag_5O_2(NO)_3^-$ , (N) =  $Ag_5O_3(NO)_5^-$ , (O) =  $Ag_5O_4(NO)_6^-$ , (P) =  $Ag_5O_4(NO)_7^-$ , (\*), (\*\*) und (\*\*\*) : siehe Text

(siehe Abbildung 5.46). Es zeigte sich, daß wie im Fall des  $Ag_5^-$  die Produktpeaks (\*), (\*\*) und (\*\*\*) stark unterdrückt sind, und es konnte keine Koadsorption von  $NO$  und  $O_2$  nachgewiesen werden.

Die Schlußfolgerung der Reaktivitätsuntersuchungen von Silberclusteranionen mit  $NO$  ist, daß ein Übergang von Fragmentreaktionsprodukten zur nicht-dissoziativen Anlagerung bei einer Clustergröße von fünf Silberatomen stattfindet. Diese Beobachtung korreliert mit den Reaktivitätsmessungen von Silberclusteranionen mit  $O_2$  und

*CO* (vgl. Abschnitt 5.3.2), bei denen das Erscheinen von Koadsorptionsprodukten bei einer Clustergröße von mindestens vier Silberatomen einsetzt. Dieser Übergang bei der Produktbildung verdeutlicht die Rolle von inneren Freiheitsgraden bei der Stabilisierung der entstehenden, energetisch angeregten Cluster-Adsorbat-Komplexe: Besteht der Cluster aus zu wenigen Atomen, verfügt er nicht über eine ausreichende Anzahl von Freiheitsgraden, um die freiwerdende Reaktionswärme zu dissipieren. Desweiteren liegen Indizien für eine Reaktion von auf dem  $Ag_5^-$  angelagerten *NO* und *O* – *NO* Liganden mit *CO* bzw. *O*<sub>2</sub> vor, die möglicherweise eine Reduktion des *NO* zu *N*<sub>2</sub> beinhalten.