

Chapter 7

Conclusion and Outlook – Zusammenfassung und Ausblick

7.1 Conclusion and Outlook

In the experiments presented in this work, the reaction kinetics and fs-dynamics of small gold clusters in the gas-phase were investigated. The motivation for these experiments was given by the significance of small particles in catalytic processes and, especially the role of gold nanoparticles in the low-temperature combustion of carbon monoxide. In this context, small gas-phase gold clusters are well suited as model systems for the study of the elementary mechanisms of heterogeneous catalysis.

The experimental approach employed for the investigations presented in this work relies on the storage of mass-selected gold cluster ions inside an octopole ion trap. The combination of a triple quadrupole mass spectrometer with a variable temperature radio frequency (RF) octopole ion trap allowed for the study of the reactivity of mass-selected gold clusters towards oxygen and carbon monoxide under thermodynamically well defined conditions. With this experimental setup, the reaction products and educts as well as the reaction mechanisms could be identified. For the investigation of the fs-dynamics of pure gold clusters as well as cluster-adsorbate complexes, the negative-to-neutral-to-positive (NeNePo) spectroscopy, developed in the group of Prof. L. Wöste, was employed. This method provides the possibility to study the nuclear dynamics of a neutral molecular system with the significant advantage of mass

selection of the system prior to and after the interaction with the ultrashort laser pulses.

In a first experiment, the influence of the cluster charge on the chemical reactivity of gold clusters was investigated. It was observed that positively charged gold clusters (Au_n^+ , $n \leq 11$) do not react towards molecular oxygen (O_2) for any investigated reaction temperature and reactive gas pressure. For negatively charged gold clusters (Au_n^- , $n = 1, 2, 3$), an odd-even alternation in the reactivity towards molecular oxygen was measured: negatively charged gold clusters composed of an odd number of atoms do not react with O_2 , while even numbered anionic gold clusters adsorb one O_2 molecule. The anionic gold monomers do not react with carbon monoxide (CO) but the negatively charged gold dimers and trimers adsorb up to two CO molecules at temperatures below 200 K. For the first time, temperature-dependent reaction kinetics of these systems were measured and the respective reaction mechanisms were identified. Interestingly, the reaction rate constants exhibit a negative temperature dependence, *i.e.* the chemical reaction proceeds faster with decreasing reaction temperature. By applying a RRK/RRKM analysis, the binding energies of the O_2 and CO ligand on the anionic gold clusters were calculated. It was found that a CO molecule binds weaker than an O_2 molecule on Au_2^- clusters. Due to the presence of strong relativistic effects, the gold clusters show a particular reactive behavior in comparison to the other coinage metal clusters (silver and copper).

Since a primary goal of these investigations was to study the catalytic properties of anionic gold clusters for the CO oxidation reaction, the reactivity of negatively charged gold clusters in the presence of a well defined mixture of oxygen and carbon monoxide was measured. Surprisingly, not only coadsorption reaction products like $Au_2(CO)O_2^-$, but also $Au_3(CO)O_2^-$ and $Au_3(CO)(O_2)_2^-$ were observed in the mass spectra. Since bare Au_3^- clusters do not react with oxygen at any investigated reaction temperature, the formation of these products represents the first example of a cooperative adsorption process, where the adsorption of a CO molecule on anionic gold trimers is a necessary prerequisite in order to enable further adsorption of O_2 molecules.

After the identification of the coadsorption reaction products, the efforts were focused on the systematic study of the reactivity of negatively charged gold dimers towards O_2 and CO as a function of reaction temperature and reactive gas partial

pressures. For the first time, experimental evidence of a catalytic cycle for the CO oxidation reaction carried out by gas-phase Au_2^- clusters was found. Theoretical calculations performed by H. Häkkinen and U. Landman provided a detailed understanding of the energetics of the reaction steps involved in the catalytic cycle and the atomic structures of the reaction intermediates.^{57,150} The catalytic cycle begins with the adsorption of an O_2 molecule, followed by the reversible adsorption of a CO molecule and the formation of the key reaction intermediate product $Au_2(CO)O_2^-$. This intermediate complex was assigned to have two structures (digold carbonate and digold peroxyformate-like), that can lead to the formation of two CO_2 molecules and the reforming of the bare gold Au_2^- clusters.

The influence of cluster chemical composition on their reactivity towards O_2 and CO was systematically studied for the case of pure gold, silver and mixed silver-gold negatively charged dimers (Au_2^- , $AuAg^-$, Ag_2^-) and trimers (Au_3^- , Au_2Ag^- , $AuAg_2^-$, Ag_3^-). It was observed that the chemical properties do not vary continuously and, in extreme cases, replacing only one silver atom by a gold atom or *vice versa* can lead to an “on-off switch” of the chemical reactivity of the clusters.

In order to gain insights into the nuclear dynamics of the molecular species involved in these reactions, the negative-to-neutral-to-positive (NeNePo) spectroscopy was applied. The first investigated system was the gold dimer, where a previously unidentified neutral excited state which is located about 7 eV above the electronic ground state was observed. Moreover, a decay time of the NeNePo signal of about $\tau = 1.35 \pm 0.24$ ps was measured, which can be assigned to a dissociation process of the neutral Au_2 cluster or a radiationless transition into another electronic state. In the case of Au_3 clusters, the investigation of the fs-dynamics on the electronic ground state of the neutral particle was performed for the first time. The Au_3 clusters show complicated dynamics: at low temperatures, the geometrical relaxation from the initial linear structure into an intermediate triangular structure was observed. Oscillations with a period of about $t = 360$ fs were identified in the NeNePo spectra, which can be assigned to the vibrational motion of this intermediate structure. In temperature-dependent NeNePo measurements, it was observed that the peak structure of the transient signal vanishes with increasing temperature. From this, information about the delocalization of the wave packet propagating on the potential energy surface for the electronic ground state of the neutral gold trimer can be obtained.

For the study of the fs-dynamics of the reaction products, that are usually cluster-adsorbate complexes, the “classical” NeNePo method was extended to a new spectroscopic method which is referred to as *reactive NeNePo*. The photodetachment process, which represents the first step for the implementation of the reactive NeNePo spectroscopy was investigated in the case of $Au_2O_2^-$ and $Au_2(CO)O_2^-$ complexes.

The results presented in this work open new perspectives for future experiments. A detailed study of the catalytic properties of Au_3^- clusters, as well as gold clusters which contain a higher number of atoms would yield a comprehensive picture of the elementary mechanisms of heterogeneous catalysis for the *CO* oxidation reaction carried out by gold clusters. By extending the investigations on the reactivity towards nitric oxide (*NO*), information about another environmentally significant reaction, namely the *NO* reduction, could be obtained. The study of the chemical behavior of copper clusters as well as mixed silver-gold clusters with more than three atoms, together with the information about the reactivity of gold and silver clusters⁷⁹ would be helpful for understanding the significance of the relativistic effects and their consequences. The implementation of the reactive NeNePo spectroscopy in the case of gold cluster-adsorbate complexes would allow the real-time investigation of the sequential processes of a chemical reaction. Another interesting perspective is represented by the utilization of shaped fs-laser pulses for the study of anionic, neutral or positively charged cluster-adsorbate systems. By combining coherent control techniques with reactive NeNePo spectroscopy, a desired reaction path can be optimized. Furthermore, the analysis of the optimized laser pulses could give a new insight in the intrinsic mechanisms of these reactions and the catalytic properties of noble metal clusters.

7.2 Zusammenfassung und Ausblick

In dieser Arbeit wurden Untersuchungen zur Reaktivität und Femtosekunden-dynamik von kleinen, massenselektierten Goldclustern in der Gasphase präsentiert. Die Motivation für die vorgestellten Experimente ist durch die herausragende Bedeutung von Nanopartikeln in katalytischen Prozessen gegeben, insbesondere der Einsatz von Gold-Nanopartikeln in der katalytischen Oxidation von Kohlenstoffmonoxid bei niedrigen Temperaturen. In diesem Zusammenhang zeichnen sich kleine Goldcluster in der Gasphase als geeignete Modellsysteme für die Untersuchungen von elementaren Mechanismen der heterogenen Katalyse aus.

Das experimentelle Verfahren zur Untersuchung von Goldclustern in der Gasphase beruht auf der Speicherung massenselektierter Clusterionen in einer Oktopol-Ionenfalle. Die Kombination eines Triple-Quadrupol-Massenspektrometers mit einer Oktopol-Ionenfalle variabler Temperatur ermöglicht die Durchführung der Untersuchungen zur Reaktivität von massenselektierten Goldclustern gegenüber molekularem Sauerstoff (O_2) und Kohlenstoffmonoxid (CO) unter thermodynamisch definierten Bedingungen. Dieser experimentelle Ansatz ermöglicht die Identifizierung von Reaktionsprodukten, -produkten und auch Zwischenprodukten einer chemischen Reaktion und die Aufklärung der entsprechenden Reaktionsmechanismen. Zur Charakterisierung der Kerndynamik von Goldclustern und Cluster-Adsorbat-Komplexen wurde die in der Arbeitsgruppe Wöste entwickelte Negativ-Neutral-Positiv-Spektroskopie (NeNePo) eingesetzt. Dabei bietet die NeNePo-Spektroskopie die Möglichkeit, die Femtosekundendynamik eines neutralen molekularen Systems in Echtzeit zu verfolgen mit dem bedeutenden Vorteil einer Massenselektion der zu untersuchenden Spezies vor und nach der Wechselwirkung mit den eingesetzten Ultrakurzzeit-Laserpulsen.

Die ersten Experimente zu dieser Arbeit untersuchen den Einfluss der Clusterladung auf die Reaktivität von kleinen Goldclustern. Es konnte gezeigt werden, dass positiv geladene Goldcluster (Au_n^+ , $n < 11$) bei Änderung von Temperatur und Partialdruck des Reaktivgases nicht mit molekularem Sauerstoff reagieren. Im Fall von negativ geladenen Goldclustern (Au_n^- , $n = 1, 2, 3$) konnte ein gerade-ungerade Effekt in der Reaktivität der Cluster mit molekularem Sauerstoff festgestellt werden: Goldcluster mit einer ungeraden Anzahl von Atomen zeigen keine Reaktion mit molekularem Sauerstoff während Cluster, die aus einer geraden Anzahl von Goldatomen

bestehen ein O_2 -Molekül adsorbieren. In der Reaktivität gegenüber Kohlenstoffmonoxid gehen anionische Gold-Monomere keine Verbindung mit CO ein, während Gold-Dimere und -Trimere bis zu zwei CO -Moleküle bei einer Reaktionstemperatur unter 200 K anlagern. Erstmals konnte eine temperaturabhängige Reaktionskinetik dieser Gold-Adsorbat-Komplexe gemessen werden und die entsprechenden Reaktionsmechanismen identifiziert werden. Von besonderer Bedeutung sind die Ergebnisse zur Temperaturabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten: Es konnte eine negative Temperaturabhängigkeit gezeigt werden, d.h. die Reaktion verläuft schneller bei abnehmender Reaktionstemperatur. Mittels einer RRK/RRKM-Analyse konnten die Bindungsenergien von O_2 - und CO -Liganden an die anionischen Goldcluster berechnet werden. Es konnte gezeigt werden, dass der CO -Ligand eine schwächere Bindung zum Au_2^- Cluster als O_2 aufweist. Aufgrund der ausgeprägten relativistischen Effekte zeigen Goldcluster ein unerwartetes Verhalten gegenüber Reaktivgasen im Vergleich zu den anderen Münzmetallen (Silber und Kupfer).

Um die katalytischen Eigenschaften der negativ-geladenen Goldcluster für die Oxidationsreaktion von Kohlenstoffmonoxid zu untersuchen, wurde die Reaktivität von anionischen Goldclustern gegenüber unterschiedlichen CO/O_2 -Gasmischungen mit definierten Partialdrücken der jeweiligen Reaktivgase gemessen. Bei der Analyse der Reaktionsprodukte konnten in den Massenspektren neben dem Koadsorbat-Komplex $Au_2(CO)O_2^-$ auch die Komplexe $Au_3(CO)O_2^-$ und $Au_3(CO)(O_2)_2^-$ identifiziert werden. Da reine Au_3^- Cluster gegenüber O_2 unreaktiv sind, ist der Nachweis dieser Reaktionsprodukte im Massenspektrum das erste Beispiel für einen kooperativen Adsorptionsprozess, bei dem die Anlagerung des ersten CO -Moleküls eine notwendige Voraussetzung für die Adsorption von weiteren O_2 -Liganden darstellt.

Nach der Identifizierung der Koadsorbat-Komplexe wurde eine systematische Untersuchung der Reaktivität von Au_2^- Clustern gegenüber CO/O_2 -Gasmischungen bei unterschiedlichen Reaktionstemperaturen und Partialdrücken der Reaktivgase durchgeführt. Zum ersten Mal konnte ein experimenteller Nachweis des katalytischen Zyklus für die Oxidation von Kohlenstoffmonoxid mittels Au_2^- Clustern in der Gasphase erbracht werden. In Verbindung mit den theoretischen Rechnungen von H. Häkkinen und U. Landman konnte eine umfassende Beschreibung dieses Katalysezyklus mit den strukturellen Eigenschaften der Zwischenprodukte und energetischen Aspekten der beteiligten Reaktionsschritte erfolgen.^{57,150} Der Katalysezyklus beginnt mit der

Adsorption eines O_2 -Moleküls und führt durch die reversible Anlagerung eines zusätzlichen CO -Liganden zur Bildung des wichtigsten Zwischenprodukts im Katalysezyklus, $Au_2(CO)O_2^-$. Diesem Komplex konnten zwei unterschiedliche Strukturen zugeordnet werden (eine Digold-Karbonat und eine Digold-Peroxyformat-ähnliche Struktur), die zur Entstehung von zwei Kohlenstoffdioxid-Molekülen und zur Regenerierung der reinen Au_2^- Cluster führen.

Der Einfluss der chemischen Zusammensetzung der Cluster auf ihre Reaktivität gegenüber Sauerstoff und Kohlenmonoxid wurde für negativ geladene, reine Gold-, Silber- und gemischte Silber-Gold-Dimere (Au_2^- , $AuAg^-$, Ag_2^-) und Trimere (Au_3^- , Au_2Ag^- , $AuAg_2^-$, Ag_3^-) systematisch untersucht. Es wurde beobachtet, dass die chemischen Eigenschaften der Cluster keine kontinuierliche Veränderung aufweisen. Im Extremfall wurde gezeigt, dass die Ersetzung eines Silberatoms durch ein Goldatom und umgekehrt zu einer “Ein-Aus Schaltung” der chemische Reaktivität führen kann.

Um weitere Erkenntnisse über die im oben genannten molekularen Komplexe zu erhalten, wurde die NeNePo-Spektroskopie eingesetzt. Das Gold-Dimer wurde als erstes System mit dieser spektroskopischen Methode untersucht. Dabei konnte ein bislang unbekannter elektronisch angeregter Zustand, der um 7 eV über dem neutralen elektronischen Grundzustand liegt, identifiziert werden. Durch die Abnahme des NeNePo-Signals konnte eine Lebensdauer dieses Zustands von $\tau = 1.35 \pm 0.24$ ps charakterisiert werden. Diese Lebensdauer wird einem dissoziativen Prozess des Dimers auf dieser angeregten Potentialkurve oder einem strahlungslosen Übergang in einen weiteren elektronischen Zustand zugeordnet. Desweiteren wurde die Femtosekundendynamik des neutralen Au_3 Clusters erstmalig untersucht. Die Experimente weisen auf eine komplexe Dynamik dieses Clusters hin: Bei tiefen Temperaturen konnte die geometrische Relaxation aus einer anfangs linearen Struktur zu einer intermediären Dreiecks-Struktur beobachtet werden. Oszillationen im NeNePo-Signal mit einer Periode von $t = 360$ fs konnten identifiziert werden und wurden der Schwingungsdynamik der intermediären Dreiecks-Struktur zugeordnet. Temperaturabhängige NeNePo-Messungen dieser Dynamik zeigten die Delokalisierung des Wellenpakets bei seiner Propagierung auf der Potentialfläche des elektronischen Grundzustands. Diese äußert sich durch die Abnahme der ausgeprägten Schwingungsstruktur im transienten NeNePo-Signal bei steigender Temperatur.

Zur Untersuchung der Femtosekundendynamik der Reaktionsprodukte, die üblicherweise Cluster-Adsorbat-Komplexe sind, wurde die Methode der “klassischen” NeNePo-Spektroskopie zu einer neuen Technik erweitert, die als *reaktives NeNePo* bezeichnet wird. Die Elektronenablöse-Messungen, die an den $Au_2O_2^-$ und $Au_2(CO)O_2^-$ Reaktivkomplexen durchgeführt wurden, stellen den ersten Schritt zur Implementierung dieser neuen spektroskopischen Methode dar.

Die in der vorliegenden Arbeit vorgestellten Ergebnisse eröffnen umfangreiche Perspektiven für zukünftige Untersuchungen. Eine Untersuchung der katalytischen Eigenschaften von Au_3^- Clustern, sowie von Goldclustern, die aus eine höhere Anzahl von Atomen bestehen, würde ein umfassendes Verständnis der elementaren Mechanismen der heterogenen Katalyse von Goldclustern in der Oxidation von Kohlenstoffmonoxid ermöglichen. Durch weitere Experimente zur Reaktivität von Goldclustern gegenüber Stickstoffmonoxid (*NO*) könnten neue Erkenntnisse zur Reduktion von Stickstoffmonoxid gewonnen werden. Diese chemische Reaktion hat eine ausgeprägte Bedeutung in der modernen Umwelttechnik. Durch Untersuchungen zur Reaktivität von Kupferclustern und gemischten Silber-Gold-Clustern mit mehr als drei Atomen und einen Vergleich mit den bekannten Eigenschaften von reinen Gold- und Silberclustern,⁷⁹ könnten neue Einsichten in die Rolle von relativistischen Effekten bezüglich der chemischen und physikalischen Eigenschaften der Cluster gewonnen werden. Desweiteren ermöglicht die Implementierung des reaktiven NeNePo im Fall von Goldcluster-Adsorbatkomplexen, die Femtosekundendynamik bei den sequenziellen Schritten einer chemischen Reaktion in Echtzeit zu beobachten. Eine weitere interessante Perspektive bietet der Einsatz von optimierten Femtosekunden-Laserpulsen in der Untersuchung von positiven, neutralen und negativen Cluster-Adsorbatkomplexen. Durch die Kombination von Ansätzen der kohärenten Kontrolle mit der Methodik der reaktiven NeNePo-Spektroskopie könnte ein bevorzugter Reaktionspfad optimiert werden. Zusätzlich würde die Analyse der optimierten Laserpulse Erkenntnisse über die intrinsischen Mechanismen der untersuchten Reaktionen liefern und zu einem besseren Verständnis der katalytischen Eigenschaften von Edelmetallclustern beitragen.