

Aktivierung von molekularem Sauerstoff durch anionische Goldcluster

Alex P. Woodham, Gerard Meijer, André Fielicke*

Aufgrund ungewöhnlicher physikalischer und chemischer Eigenschaften, die sich oft deutlich von denen des ausgedehnten Materials unterscheiden, sind Nano- und Subnano-Teilchen das Objekt zahlreicher aktueller theoretischer und experimenteller Studien. Die vielleicht am besten untersuchten Systeme sind Nanopartikel aus Gold, welche außergewöhnliche katalytische Aktivitäten zeigen, insbesondere für die zuerst von Haruta *et al.* beobachteten Niedertemperatur-Oxidationsreaktionen mit molekularem Sauerstoff.^[1]

Im Gegensatz zu anderen Übergangsmetall-Oxidationskatalysatoren bei denen die Oxidationen typischerweise nach dem Mars-van-Krevelen-Mechanismus verlaufen,^[2] ist die Bildung des O²⁻-Schlüsselintermediates auf Gold thermodynamisch erschwert und der Mechanismus der O₂-Aktivierung an Goldnanopartikeln unklar. Darüber hinaus können, in Abhängigkeit vom System, sehr verschiedene Mechanismen relevant sein. Zum Beispiel wurde für auf MgO-Substraten deponierte kleine Au-Cluster eine Abhängigkeit der katalytischen Aktivität von der Fähigkeit des Systems zum Elektronentransfer gefunden, der zu einer negativen Aufladung der Au-Cluster führt.^[3] Andere Ergebnisse weisen darauf, daß die Aktivierung des O₂ an der Dreiphasengrenze zwischen deponiertem Au-Teilchen, Metalloxid und der Gasphase erfolgt.^[4] Ein sehr erfolgreicher Ansatz zur Modellierung dieses Mehrphasensystems nutzt die wohldefinierte Umgebung und die experimentell sowie auch theoretisch gut handhabbare Größe von kleinen Clustern in der Gasphase, für die ebenfalls katalytische Oxidationsreaktionen mit molekularem O₂ beobachtet wurden.^[5]

Die Fragestellungen die sich ergeben sind, wie wird molekulares O₂ aktiviert und welche Spezies sind in den Oxidationsmechanismus involviert? Eine gegenwärtig anerkannte Vorstellung beruht auf der Beobachtung, daß nur Au-Clusteranionen mit einer geraden Zahl von Atomen mit O₂ reagieren und jeweils nur ein einzelnes O₂ pro Cluster binden.^[6] Diese Reaktivität korreliert mit den alternierenden Elektronenaffinitäten der Goldcluster,^[7] eine Folge der abwechselnden geschlossenen bzw. offenschaligen elektronischen Strukturen. Es wird daher angenommen, daß die Aktivierung des O₂ durch einen Ein-Elektronenübergang vom Clusteranion in das O₂ π*-Orbital erfolgt. Dieses hat antibindenden Charakter, daher wird die O–O-Bindung durch die Anlagerung geschwächt unter Bildung einer Superoxo-

Einheit (O₂⁻). Diese Vorstellung wird durch theoretische Studien gestützt.^[8] Einige der Au_kO₂⁻-Komplexe (k≤7) wurden ferner mittels Anionen-Photoelektronen-Spektroskopie (PES) charakterisiert und obwohl Schwingungsstrukturen beobachtet wurden, führten diese nur zu Erkenntnissen über den Endzustand des Detachments, also den neutralen Komplex.^[9] Die PES zeigt für kleine ungeradzahlige Goldclusteranionen molekular physisorbiertes O₂.^[9c] Deutliche Unterschiede in den Reaktivitäten gegenüber O₂ konnten genutzt werden, um einige Isomere der Goldclusteranionen bis hin zu Au₁₈⁻ zu unterscheiden.^[10]

Da die mit der Anlagerung verbundene Aktivierung des O₂-Moleküls die Bindungsordnung ändert, kann dieser Prozeß gut mittels Schwingungsspektroskopie untersucht werden. Zum Beispiel zeigt freies O₂ eine Streckfrequenz von 1556 cm⁻¹, während Elektronenübergang in das π*-Orbital die Frequenz schrittweise auf 1074 cm⁻¹ für Superoxo, O₂⁻, oder 866 cm⁻¹ für eine Peroxospezies, O₂²⁻, erniedrigt.^[11] Wir analysieren hier die Bindung in den O₂-Komplexen von Goldclusteranionen mittels Infrarot-Mehrphotonendissoziations(IR-MPD)-Spektroskopie. Alle vorgestellten Experimente wurden an einer Molekularstrahlapparatur am „Free Electron Laser for Infrared eXperiments“ (FELIX)^[12] in Nieuwegein, die Niederlande, durchgeführt. Die Einzelheiten des Experimentes wurden bereits früher ausführlich beschrieben^[13], kurz gefaßt, die Cluster werden durch Laserverdampfung aus einem festen Goldtarget erzeugt und bei ~173 K mit molekularem O₂, welches in den mit der Quelle verbundenen Reaktionskanal gepulst wird, umgesetzt. Die IR-Spektren der Komplexe werden massenselektiv bestimmt aus der Änderung ihrer massenspektrometrischen Intensitäten in Abhängigkeit von der IR-Anregungsfrequenz, d.h. durch Depletion-Spektroskopie. In diesen Experimenten haben wir den Bereich von 700 bis 1400 cm⁻¹ betrachtet, wo Banden für aktiviertes O₂ (O₂⁻ und O₂²⁻) erwartet werden können, allerdings wurden für alle untersuchten Komplexe Signale nur zwischen 1000 und 1100 cm⁻¹ gefunden.

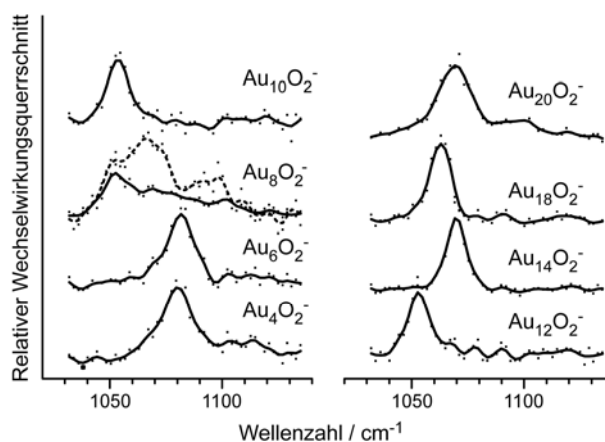


Abbildung 1: IR-MPD-Spektren der Sauerstoffkomplexe geradzahliger Goldcluster, Au_{2n}O₂⁻. Die Linien sind das binomial gewichtete gleitende Mittel der Rohdaten (Punkte). Für Au₈O₂⁻ sind zwei Linien dargestellt, eine durchgezogen, die andere gestrichelt, um

[*] A. P. Woodham, Prof. Dr. G. Meijer, Dr. A. Fielicke
Fritz-Haber-Institut der Max-Planck-Gesellschaft
Faradayweg 4-6, 14195 Berlin, Deutschland
Fax: (+)49 (0)30 8413 5603
E-mail: fielicke@fhi-berlin.mpg.de

[**] Wir danken für die Unterstützung durch die Stichting voor Fundamenteel Onderzoek der Materie (FOM), die uns Strahlzeit bei FELIX zur Verfügung stellte, und den Mitarbeitern von FELIX, insbesondere Dr. B. Redlich und Dr. A.F.G. van der Meer, für ihre engagierte Mithilfe. Diese Arbeit wurde gefördert durch die Deutsche Forschungsgemeinschaft (Cluster of Excellence UniCat, Technische Universität Berlin).

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://www.angewandte.de> zu finden oder können beim Autor angefordert werden.

die Veränderung der Spektren bei verschiedenen Quellenbedingungen hervorzuheben, siehe Text.

Abbildung 1 zeigt die IR-MPD-Spektren der Sauerstoffkomplexe der geradzahigen Goldclusteranionen ($Au_{2n}O_2^-$; $n=2-7,9,10$). Die Spektren wurden aus den Depletionspektren erhalten und sind mit der Laserleistung normiert, was relative Wechselwirkungsquerschnitte ergibt. Im untersuchten Größenbereich binden nur diese Cluster O_2 . Dies ist in Übereinstimmung mit früheren Resultaten,^[6,7,9a,14] wie auch das Fehlen eines Komplexes für Au_{16}^- was der sphärischen Aromatizität des käfigartigen Au_{16}^- zugeschrieben wird, die zu einer anomal hohen Elektronenaffinität (EA) führt und damit die Elektronenabgabe erschwert.^[15] Die IR-MPD-Spektren zeigen für alle $Au_{2n}O_2^-$ -Komplexe eine Bande in einem schmalen Bereich um 1060 cm^{-1} . Dieses ist ein charakteristischer Wert für die O-O-Streckschwingung einer Superoxo-Einheit und kann dieser zugeordnet werden, da für die untersuchten Systeme keine anderen Grundschwingungen bei einer solchen Frequenz erwartet werden.

Mit der Ausnahme von $Au_8O_2^-$ zeigen alle Spektren ein relativ schmales Signal ($\sim 15\text{ cm}^{-1}$ Halbwertsbreite) und eine maximale Verminderung um zu $\sim 80\%$ der Ausgangsintensität. Die genaue Position dieser Bande hängt von der Clustergröße ab und variiert um etwa $\pm 20\text{ cm}^{-1}$, obwohl anscheinend kein monotoner, größenabhängiger Trend vorliegt, wie er zum Beispiel für die Streckfrequenz von an geladene Übergangsmetallcluster gebundenes CO gefunden wurde.^[16] Tendenziell nimmt $\nu(O-O)$ mit zunehmender Clustergröße ab bis zu einem Minimum bei $Au_{10}O_2^-$ und $Au_{12}O_2^-$, um danach wieder anzusteigen bis zum größten untersuchten Komplex, $Au_{20}O_2^-$ (Fig. 2a).

$Au_8O_2^-$ ist anders; es zeigt ein breites Signal, welches offensichtlich aus mehreren, anscheinend drei, nicht gut getrennten Banden besteht. Die genaue Form der Bandeneinhüllenden hängt empfindlich von den Clusterquellen- und Reaktionsbedingungen ab. Als Beispiele dafür sind zwei Spektren für $Au_8O_2^-$ gezeigt, das erste (durchgezogene Linie) hebt die am weitesten rotverschobene Bande bei 1043 cm^{-1} hervor und das zweite (gestrichelte Linie) die beiden diesem gegenüber blauverschobenen Signale bei 1059 cm^{-1} und 1102 cm^{-1} . Die Summe der Intensitätsabnahme aller 3 Signale ist größer als 100% , was auf eine Umwandlung zwischen Isomeren auf der μs Zeitskala des Experiments hinweist. Die beiden Spektren entsprechen leicht verschiedenen O_2 und He-Trägergas Hinterdrucken, was anscheinend empfindlich die Identität der reagierenden Cluster oder die Struktur der mit O_2 gebildeten Komplexe beeinflusst, oder sogar beides.

Um einen detaillierteren Einblick in die O_2 -Bindungsgeometrien zu erhalten und die Ursache für die verschiedenen Signale in den Spektren von $Au_8O_2^-$ aufzuklären, wurden Dichtefunktionaltheorie (DFT)-Rechnungen für die kleinsten Clustergrößen ($Au_{2n}O_2^-$; $n=2-5$) ausgeführt, deren Ergebnisse in Abbildung 2 zusammengefasst sind. Die Rechnungen wurden mit dem TURBOMOLE v6.2 Programmpaket^[17] durchgeführt unter Anwendung des TPSSH-Funktional^[18], dem def2-TZVP^[19]-Basissatz und dem zugehörigen skalar-relativistischen Potential für die Kernelektronen der Au-Atome. Es wurden zahlreiche Ausgangsgeometrien einschließlich der Grundzustände und niederenergetischen Isomere aus vorhergehenden Studien^[10b,c,20,21] als Basis für die Generierung der Sauerstoffkomplexe berücksichtigt. Die erhaltenen vermutlichen Grundzustandsstrukturen sieht man in Abbildung 2b und offenbaren zwei verschiedene Bindungsmotive für O_2 : verbrückend (μ^2) sowie nicht-verbrückend (μ^1). Die kleineren Cluster ($n=2,3$) bevorzugen μ^1 , die größeren ($n=4,5$) hingegen μ^2 . Abbildung 2a vergleicht die

berechneten $\nu(O-O)$ -Frequenzen mit den experimentellen. Qualitativ gibt es gute Übereinstimmung mit einer nahezu konstanten Verschiebung um $\sim 80-90\text{ cm}^{-1}$ zwischen Theorie und Experiment, was die Aussagefähigkeit der Rechnungen bestätigt. Zusätzliche Daten, auch für höherenergetische Isomere, finden sich in den Hintergrundinformationen.

Die Struktur von $Au_4O_2^-$ ähnelt der zuvor berichteten^[9b] mit O_2 gebunden an ein zweifach koordiniertes Au-Eckatom. In $Au_6O_2^-$ wird eine ähnliche Bindung gefunden. $Au_8O_2^-$ wurde später ausführlich diskutiert. Für den reinen Au_{10}^- Metallcluster wurden zuvor mehrere Isomere durch Anionen-PES kombiniert mit O_2 -Titration identifiziert, was zu dem Schluss führte, daß das stabilste Au_{10}^- -Isomer (D_{3h}) nicht mit O_2 reagiert^[10c,21]. Wir beobachten dies ebenfalls in unseren Massenspektren, da nur ein deutlich kleinerer Teil von Au_{10}^- in den Sauerstoffkomplex umgewandelt wird. Somit sind die hier berichteten Spektren durch den (geringen) Anteil der reaktiven Au_{10}^- -Isomere dominiert. Die von uns gefundene niederenergetischste Struktur von $Au_{10}O_2^-$ entspricht einem Clusterisomer welches nicht unter den von Huang und Wang berichteten ist^[10c,21]. Allerdings führt die Anlagerung von O_2 zu einigen der von ihnen gefundenen niederenergetischen Isomere und nachfolgende Relaxation zu dieser Struktur. Obwohl O_2 -Komplexe von anderen planaren Au_{10}^- -Isomeren lokale Minima sind, erscheint deren O-O-Streckschwingung typischerweise bei deutlich höheren Frequenzen als bei der von uns zugeordnete Struktur (e-I), während andere etwas höher liegende Strukturen (d-I and d-III in der Hintergrundinformation) nicht ausgeschlossen werden können. Da sich im IR-MPD Spektrum von $Au_{10}O_2^-$ keine weiteren Signale finden, liegt es nahe, daß alle Komplexe in eine Struktur relaxieren. Die Bande von $Au_{12}O_2^-$ liegt sehr dicht bei der von $Au_{10}O_2^-$ was eine ähnliche Bindungsgeometrie für O_2 vermuten läßt, mit einem Sechseckmotiv aus sieben Au-Atomen welches in den planaren Isomeren von Au_{12}^- vorliegt^[22]. Aus diesen Spezies können sehr ähnliche Komplexe wie für $Au_{10}O_2^-$ oder $Au_8O_2^-$ b-I gebildet werden. Für diesen und weitere Cluster haben wir jedoch von weiteren Rechnungen abgesehen. Für die größeren Cluster nimmt die O-O-Streckfrequenz zu. Weder für Au_{14}^- noch für Au_{20}^- wird das Sechsring-Motiv der Au_8^- - Au_{12}^- Cluster erwartet und daher kann man eher einen Bindungstyp ähnlich zu $Au_4O_2^-$ und $Au_6O_2^-$ annehmen, wie auch von Molina und Hammer für $Au_{20}O_2^-$ vorhergesagt.^[23]

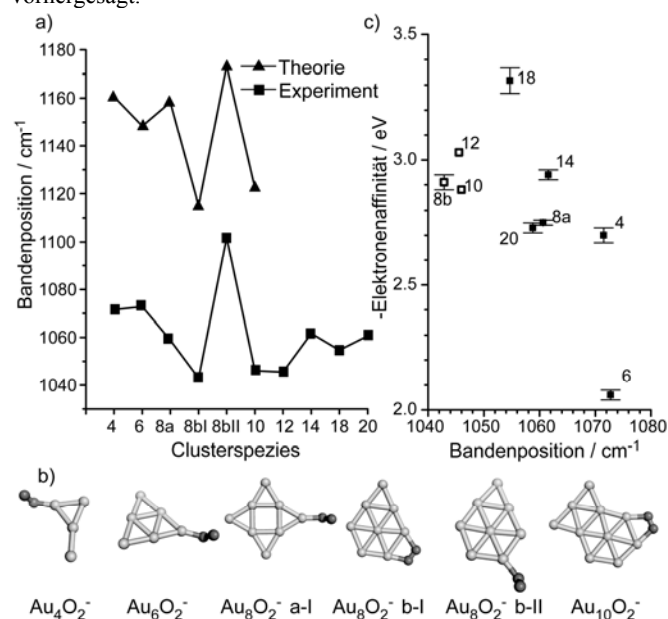


Abbildung 2: a) Vergleich der theoretisch vorhergesagten und der experimentell beobachteten O–O-Streckfrequenzen. Die Verbindungslinien sollen nur helfen, das Auge zu leiten. Der geschätzte experimentelle Fehler ist etwa $\pm 3 \text{ cm}^{-1}$. b) Strukturen der vermutlichen globalen Minima und zwei zusätzliche Isomere für Au_8O_2^- . c) Zusammenhang zwischen Elektronenaffinität der Goldcluster und den experimentell bestimmten $\nu(\text{O}-\text{O})$ Werten. 8b-II ist nicht berücksichtigt, da es als Zwischenstufe angenommen wird. Für Au_{10}^- haben wir die EA basierend auf DFT-Rechnungen abgeschätzt, siehe Hintergrundinformationen. Die Beschriftungen geben die jeweilige Clustergröße (und das Isomer) an. Offene Quadrate entsprechen einer Bindung im μ^2 -Typ, gefüllte dem μ^1 -Typ.

Für Au_8O_2^- beobachten wir experimentell eine kompliziertere Bandenstruktur, ein Hinweis auf das Vorliegen mehrerer Isomere. Durch Anionen-PES wurden zwei Isomere identifiziert, ein planares sternförmig D_{4h} -symmetrisches (8a) und ein kantenverbrücktes C_{2v} -symmetrisches (8b). Dem C_{2v} -Isomer wird eine höhere Reaktivität gegenüber O_2 zugeschrieben.^[10b] Dazu passend finden wir den μ^2 -Komplex von 8b (Isomer 8b-I) als insgesamt stabilste Konfiguration für Au_8O_2^- , den 8a-I Komplex um 0.11 eV höher in der Energie und 8b-II um weitere 0.30 eV höher liegend. Von allen berechneten Strukturen zeigen diese drei Isomere die höchsten O_2 -Bindungsenergien, welche von 0.98 eV für 8b-I bis 0.57 eV für 8b-II reichen. Die berechnete Frequenz ist für 8b-I recht niedrig und kann dem am weitesten rotverschobenen Signal im Spektrum von Au_8O_2^- zugeordnet werden. Isomer 8b-II kann man als eine Vorstufe zur Bildung des stabileren Isomers 8b-I ansehen, allerdings mit μ^1 -gebundenem O_2 , und es zeigt $\nu(\text{O}-\text{O})$ bei einer um ungefähr $\sim 60 \text{ cm}^{-1}$ höheren Frequenz, was zu der Breite des experimentell beobachteten Bandenmusters paßt. Der stabilste O_2 -Komplex (8a-I) des zweiten Au_8^- -Isomers zeigt an ein zweifach koordiniertes Eckenatom gebundenes μ^1 - O_2 , ähnlich wie die kleineren $\text{Au}_{2n}\text{O}_2^-$ -Komplexe. Für eine solche Struktur wird ein $\nu(\text{O}-\text{O})$ -Wert zwischen denen der zwei 8b-Komplexe vorhergesagt, der nur wenig höher liegt als das mittlere experimentell beobachtete Signal.

Es stellt sich die Frage, inwieweit die Variation von $\nu(\text{O}-\text{O})$, zumindest teilweise, durch die elektronische Struktur der reinen Goldcluster bestimmt wird. Die Elektronenaffinitäten (EAs) sind ein einfach zugängliches Maß dafür und Abbildung 2c zeigt eine Darstellung der experimentell bestimmten EAs (entnommen aus [10,21,24]) in Abhängigkeit von der beobachteten $\nu(\text{O}-\text{O})$ -Frequenz. Für Au_{10}^- nutzen wir eine berechnete vertikale Detachment Energie (VDE) des der Grundzustandsstruktur von $\text{Au}_{10}\text{O}_2^-$ entsprechenden Au_{10} -Isomers, da keine experimentelle EA bekannt ist (für Details siehe die Hintergrundinformationen). Für die nicht-brückenden Komplexe (μ^1) finden wir eine ungefähre Anti-Korrelation zwischen EA und $\nu(\text{O}-\text{O})$, das heißt, Cluster mit niedriger EA zeigen eine stärkere O–O-Bindung und daher ein höheres $\nu(\text{O}-\text{O})$. Diese Beobachtung widerspricht zunächst der Intuition, da man für Goldcluster mit niedriger EA erwarten würde, daß ein Übertrag der Elektronendichte in ein $\text{O}_2 \pi^*$ -Orbital wahrscheinlicher ist, und sich somit eine schwächere O–O-Bindung und niedriges $\nu(\text{O}-\text{O})$ ergibt. Nach Koopmans Theorem ist die EA einer Spezies ein Maß der Energie des HOMO, ϵ_{HOMO} . Eine niedrige EA entspricht einem höher liegenden HOMO, und daher einem größeren Energieabstand zum energetisch viel niedrigeren $\text{O}_2 \pi^*$ -Orbital (da $\text{IE}(\text{O}_2) \gg \text{EA}(\text{Au}_n)$), also größerem $|\epsilon_{\text{HOMO}} - \epsilon_{\pi^*}|$. Für einen größeren Wert von $|\epsilon_{\text{HOMO}} - \epsilon_{\pi^*}|$ wird das Ausmaß der Überlappung zwischen dem HOMO des Goldclusters und dem $\text{O}_2 \pi^*$ -Orbital verringert und daher weniger Elektronendichte in das $\text{O}_2 \pi^*$ übertragen, was zu der beobachteten stärkeren O–O-Bindung sowie höherem $\nu(\text{O}-\text{O})$ führt. Dieses Bild entspricht der molekularen Variante des Newns-

Anderson-Bindungsmodells welches zur Erklärung der Reaktionen von Edelmetalloberflächen mit verschiedenen kleinen Liganden genutzt wird.^[25] Tatsächlich wurde durch Hoffmann^[26] gezeigt, daß eine solche Vorstellung von der Zustandsdichte eng mit dem Grenzorbitalmodell verknüpft ist und daher hier angewendet werden kann. Nach diesem Modell fangen, wenn der Energieabstand zwischen den d-Bändern des Metalls und den Orbitalen des Adsorbates wächst, die resultierenden Zustände mit antibindendem Cluster- O_2 Charakter an, über das Fermi-Niveau zu steigen. Dieses hat zwei Auswirkungen, zum einen die zuvor genannte Abnahme des Elektronenübertrages in das $\text{O}_2 \pi^*$ -Orbital und die damit verbundene Stärkung der O–O-Bindung, zum anderen wird eine starke Wechselwirkung zwischen Cluster und O_2 erwartet. Dies ist in Übereinstimmung mit zuvor beschriebenen Reaktivitäten^[7], wobei Au_4^- und Au_6^- am reaktivsten gegenüber O_2 sind, obwohl sie hier nur eine geringe Aktivierung der O–O-Bindung zeigen.

Zusammenfassend haben wir IR-MPD-Spektren der O_2 -Komplexe anionischer Goldcluster vorgestellt und führen dadurch den direkten experimentellen Nachweis für die Bildung einer Superoxo-Einheit bei der Komplexbildung. Die Frequenz der $\nu(\text{O}-\text{O})$ -Schwingung und damit das Ausmaß der Aktivierung, fällt in etwa proportional bei steigender EA des Goldclusters (Antikorrelation). Dieses steht im Gegensatz zur direkten Korrelation für die Reaktivitäten der Goldanionen gegenüber O_2 und führt zu der Vorstellung, daß die reaktivere Spezies O_2 weniger stark aktiviert was Auswirkungen für das künftige Verständnis der Nanokatalyse mit Gold haben könnte.

Received: ((will be filled in by the editorial staff))

Published online on ((will be filled in by the editorial staff))

Stichworte: O–O-Aktivierung • Gold • Nanokatalyse • Cluster • Schwingungsspektroskopie

- [1] M. Haruta, N. Yamada, T. Kobayashi, S. Iijima, *J. Catal.* **1989**, *115*, 301–309.
- [2] P. Mars, D. van Krevelen, *Chem. Eng. Sci.* **1954**, *3*, 41–59.
- [3] a) V. Simic-Milosevic, M. Heyde, X. Lin, T. König, H.-P. Rust, M. Sterrer, T. Risse, N. Nilius, H.-J. Freund, L. Giordano, G. Pacchioni, *Phys. Rev. B* **2008**, *78*, 235429. b) B. Yoon, H. Häkkinen, U. Landman, A. S. Woerz, J.-M. Antonietti, S. Abbet, K. Judai, U. Heiz, *Science* **2005**, *307*, 403–407. c) A. Sanchez, S. Abbet, U. Heiz, W.-D. Schneider, H. Häkkinen, R. N. Barnett, U. Landman, *J. Phys. Chem. A* **1999**, *103*, 9573–9578.
- [4] I. X. Green, W. Tang, M. Neurock, J. T. Yates, *Science* **2011**, *333*, 736–739.
- [5] a) L. D. Socaciu, J. Hagen, T. M. Bernhardt, L. Wöste, U. Heiz, H. Häkkinen, U. Landman, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 10437–10445. b) S. M. Lang, T. M. Bernhardt, R. N. Barnett, B. Yoon, U. Landman, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 8939–8951. c) S. M. Lang, T. M. Bernhardt, R. N. Barnett, U. Landman, *J. Phys. Chem. C* **2011**, *115*, 6788–6795.
- [6] D. M. Cox, R. Brickman, K. Creegan, A. Kaldor, *Z. Phys. D* **1991**, *19*, 353–355.
- [7] B. Salisbury, W. Wallace, R. Whetten, *Chem. Phys.* **2000**, *262*, 131–141.
- [8] a) L. M. Molina, B. Hammer, *J. Chem. Phys.* **2005**, *123*, 161104. b) G. Mills, M. S. Gordon, H. Metiu, *Chem. Phys. Lett.* **2002**, *359*, 493–499.
- [9] a) D. Stolcic, M. Fischer, G. Ganteför, Y. D. Kim, Q. Sun, P. Jena, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 2848–2849. b) Q. Sun, P. Jena, Y. D. Kim, M. Fischer, G. Ganteför, *J. Chem. Phys.* **2004**, *120*, 6510–6515. c) W. Huang, H.-J. Zhai, L.-S. Wang, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 4344–4351.

- [10] a) W. Huang, S. Bulusu, R. Pal, X. C. Zeng, L.-S. Wang, *ACS Nano* **2009**, *3*, 1225–1230. b) W. Huang, R. Pal, L.-M. Wang, X. C. Zeng, L.-S. Wang, *J. Chem. Phys.* **2010**, *132*, 054305. c) W. Huang, L.-S. Wang, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2009**, *11*, 2663–2667.
- [11] K. Huber, G. Herzberg, *Constants of Diatomic Molecules NIST Chemistry WebBook, NIST Standard Reference Database Number 69*, P. Linstrom, W. Mallard, National Institute of Standards and Technology.
- [12] D. Oepts, A. van der Meer, P. van Amersfoort, *Infrared Phys. Technol.* **1995**, *36*, 297–308.
- [13] A. Fielicke, G. von Helden, G. Meijer, D. B. Pedersen, B. Simard, D. M. Rayner, *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108*, 14591–14598.
- [14] J. Hagen, L. D. Socaciu, M. Eljazyfer, U. Heiz, T. M. Bernhardt, L. Wöste, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2002**, *4*, 1707–1709.
- [15] S. Bulusu, X. Li, L. S. Wang, X. C. Zeng, *PNAS*, **2006**, *103*, 8326–8330
- [16] A. Fielicke, G. von Helden, G. Meijer, D. B. Pedersen, B. Simard, D. M. Rayner, *J. Chem. Phys.* **2006**, *124*, 194305.
- [17] O. Treutler, R. Ahlrichs, *J. Chem. Phys.* **1995**, *102*, 346–354.
- [18] V. N. Staroverov, G. E. Scuseria, J. Tao, J. P. Perdew, *J. Chem. Phys.* **2003**, *119*, 12129–12137.
- [19] a) K. Eichkorn, O. Treutler, H. Öhm, M. Häser, R. Ahlrichs, *Chem. Phys. Lett.* **1995**, *240*, 283–290. b) F. Weigend, R. Ahlrichs, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2005**, *7*, 3297–3305.
- [20] a) H. Häkkinen, U. Landman, *Phys. Rev. B* **2000**, *62*, 2287–2290. b) J. Li, X. Li, H.-J. Zhai, L.-S. Wang, *Science* **2003**, *299*, 864–867. c) D. Schooss, P. Weis, O. Hampe, M. M. Kappes, *Phil. Trans. R. Soc. A* **2010**, *368*, 1211–1243.
- [21] L. M. Wang, R. Pal, W. Huang, X. C. Zeng, L. S. Wang, *J. Chem. Phys.*, **2010**, *132*, 114306.
- [22] H. Häkkinen, B. Yoon, U. Landman, X. Li, H.-J. Zhai, L.-S. Wang, *J. Phys. Chem. A* **2003**, *107*, 6168–6175.
- [23] L. Molina, B. Hammer, *J. Catal.* **2005**, *233*, 399–404.
- [24] a) H. Häkkinen, U. Landman, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 9704–9705. b) K. J. Taylor, C. L. Pettiette-Hall, O. Cheshnovsky, R. E. Smalley, *J. Chem. Phys.* **1992**, *96*, 3319–3329.
- [25] a) B. Hammer, *Top. Catal.* **2006**, *37*, 3–16. b) T. Bligaard, J. Norskov, *Electrochim. Acta* **2007**, *52*, 5512–5516.
- [26] R. Hoffmann, *Rev. Mod. Phys.* **1988**, *60*, 601–628.