

**Reaktivität und
Femtosekundendynamik
kleiner Silbercluster
und
gemischter Silber-Gold-Cluster**

im Fachbereich Physik
der Freien Universität Berlin
eingereichte

Dissertation

vorgelegt von

Jan Hagen

aus Bonn

Berlin, Mai 2004

1. Gutachter: Prof. Dr. Ludger Wöste
 2. Gutachter: Prof. Dr. Klaus Rademann
- Datum der Disputation: 07.07.2004

Inhaltsverzeichnis

| | | |
|----------|---|-----------|
| 1 | Einleitung | 1 |
| 2 | Reaktionen von Clustern in der Gasphase | 5 |
| 2.1 | Grundlagen der Reaktionskinetik | 5 |
| 2.2 | Ionen - Molekül Reaktionen | 8 |
| 2.2.1 | Langevin - Theorie | 9 |
| 2.2.2 | Lindemann - Mechanismus | 12 |
| 2.2.3 | Zerfallsmodelle : RRK - und RRKM - Theorie | 16 |
| 2.3 | Experimentelle Methoden | 19 |
| 3 | Femtosekundenspektroskopie an Clustern in der Gasphase | 23 |
| 3.1 | Grundlagen der Kerndynamik | 23 |
| 3.2 | NeNePo - Spektroskopie | 26 |
| 3.3 | Theoretische Berechnungen des NeNePo - Signals | 30 |
| 4 | Experimenteller Aufbau | 33 |
| 4.1 | Clusterquelle und Vakuumapparatur | 33 |
| 4.2 | Oktopol - Ionenfalle | 36 |
| 4.2.1 | Grundlagen | 36 |
| 4.2.2 | Falleneigenschaften und Prinzip der Ionenspeicherung | 39 |
| 4.2.3 | Thermalisierung der Cluster | 44 |
| 4.3 | Femtosekundenlasersystem: Oszillator und Verstärker | 46 |
| 4.4 | Optische Parametrische Verstärkung | 51 |
| 4.5 | Pump - Probe Aufbau | 54 |
| 5 | Resultate zur Reaktivität von Clustern | 57 |
| 5.1 | Einfluß der Clusterladung auf die Reaktivität | 57 |
| 5.1.1 | Reaktivität von Ag_2^+ mit O_2/CO | 58 |
| 5.1.2 | Reaktivität von Ag_2^- mit O_2/CO | 75 |
| 5.2 | Einfluß der chemischen Zusammensetzung des Clusters auf die Reaktivität | 82 |

| | | |
|----------|---|------------|
| 5.2.1 | Reaktivität von $Ag_nAu_m^-$ mit O_2/CO | 82 |
| 5.3 | Einfluß der Clustergröße auf die Reaktivität | 91 |
| 5.3.1 | Reaktivität von Ag_n^- mit O_2 | 92 |
| 5.3.2 | Reaktivität von Ag_n^- mit O_2 und CO | 106 |
| 5.3.3 | Reaktivität von Ag_n^- mit NO , $n = 2, 3, 4$ | 113 |
| 5.3.4 | Reaktivität von Ag_5^- mit NO | 121 |
| 6 | Resultate zur NeNePo-Spektroskopie an Clustern | 131 |
| 6.1 | NeNePo am Ag_2 | 131 |
| 6.2 | Reaktives NeNePo am Ag_2 | 143 |
| 6.3 | NeNePo am Ag_2Au | 148 |
| 6.3.1 | Signalabhängigkeit von der Pumpwellenlänge | 156 |
| 6.3.2 | Signalabhängigkeit von der Probewellenlänge | 157 |
| 6.3.3 | Analyse der Kerndynamik | 168 |
| 7 | Zusammenfassung und Ausblick | 173 |
| | Literaturverzeichnis | 177 |
| | Danksagung | 185 |
| | Lebenslauf (Curriculum Vitae) | 189 |
| | Kurzzusammenfassung / Abstract | 189 |