

# Kapitel 1

## Einleitung

*It is not because you don't see anything that nothing happens!*

*R.S. Berry<sup>a</sup>*

Die Untersuchung von Teilchen, die aus nur einigen wenigen bis zu tausenden von Atomen bestehen, ist ein wichtiges Teilgebiet der heutigen Grundlagenforschung im Bereich der Physik. Darüber hinaus besteht auch aus industrieller Sicht ein erhebliches Interesse an praktischen Anwendungen der gewonnenen Erkenntnisse im Feld der *Nanotechnologie*<sup>b</sup>. Genaugenommen findet Nanotechnologie schon seit hundert Jahren Anwendungen. Beispielsweise sind wenige Nanometer kleine Teilchen, die aus Gold bestehen, verantwortlich für die leuchtenden Farben von gotischen Kirchenfenstern. Auch als intensive Farbstoffe waren Goldkolloide bereits im siebzehnten Jahrhundert populär.<sup>1</sup> Dabei läßt sich die Farbe dieser Teilchen durch Änderung der verwendeten Partikelgröße - in gewissen Grenzen - "durchstimmen". Noch wesentlich kleinere Teilchen, sogenannte Cluster<sup>c</sup>, die aus nur wenigen Atomen bestehen, spielen eine wichtige Rolle im photographischen Prozess. Es konnte gezeigt werden, daß Cluster, die aus nur vier Silberatomen ( $Ag_4$ ) bestehen, Nukleationskeime für die Reduktion von photographischen Silberbromidteilchen bilden.<sup>3</sup> Ein weiterer interessanter Aspekt hierbei ist, daß die Zugabe von Goldsalzen auf den photographischen Film zu einer stärkeren Empfindlichkeit führt (Goldsensibilisierung). Hier haben Laborun-

---

<sup>a</sup>Vortrag beim SFB 450 Workshop ACU II - 2003: Analysis and Control of ultrafast photoinduced reactions, Berlin, 22.3.2003

<sup>b</sup>Nanotechnologie Initiative des BMBF, siehe z.B. <http://www.nanotechnology.de>

<sup>c</sup>"Das Wort *Cluster* ist nordgermanischen Ursprungs ("*Klustro*") und bezeichnet eine Häufung von materiellen oder immateriellen Dingen."<sup>2</sup>

tersuchungen gezeigt, daß die kritische Clustergröße auf drei Silberatome reduziert werden konnte. Der kleinste photographisch aktive Cluster war hier der Mischcluster  $Ag_3Au$ .<sup>4</sup> Aktuelle Untersuchungen zeigen, daß Silbercluster, die durch Reduzierung von Silberoxidfilmen entstehen, interessante optische Eigenschaften besitzen, die möglicherweise für neuartige Speichermedien und opto-elektronische Anwendungen geeignet sind.<sup>5-7</sup>

Doch nicht nur die optischen, sondern auch die chemischen Eigenschaften der Materie auf der Nanometerskala sind einzigartig. Beispielsweise haben sich Goldnanoteilchen als sehr effiziente Katalysatoren für eine Reihe von Reaktionen erwiesen. Seit Anfang der 1990er Jahre sind sie insbesondere als wirkungsvolle Katalysatoren für die Oxidation von Kohlenmonoxid zu Kohlendioxid bei tiefen Temperaturen Gegenstand intensiver Untersuchungen.<sup>8</sup> Kohlenmonoxid entsteht bei der unvollständigen Verbrennung von Kohlenwasserstoffen, z.B. in Kraftfahrzeugmotoren. Goldnanoteilchen ermöglichen die Oxidation von Kohlenmonoxid bereits unterhalb der Raumtemperatur, während "klassische" Katalysatoren wie Platin oder Rhodium erst bei wesentlich höheren Temperaturen wirksam arbeiten. Die katalytischen Eigenschaften von Gold auf der Nanometerskala sind überraschend, da der makroskopische Festkörper gegenüber den meisten Gasen inert ist. Im Bereich der kleinen Teilchengrößen weisen Gold und viele andere Elemente jedoch völlig unterschiedliche Eigenschaften als der jeweilige Festkörper auf, die neue Anwendungsmöglichkeiten, z.B. im Gebiet der sogenannten *Nanokatalyse*, eröffnen können.

Um ein besseres Verständnis der elementaren chemischen Reaktionsmechanismen von Nanoteilchen zu gewinnen, bietet sich die Untersuchung von kleinen, massenselektierten Clustern in der Gasphase an. Die Motivation dieses Ansatzes ergibt sich zum einen aus einer Vielzahl experimenteller Beobachtungen, bei denen einzelne Atome bzw. kleinere Atomverbände als *katalytisch aktive Zentren* identifiziert werden konnten.<sup>9,10</sup> Freie Cluster in der Gasphase besitzen zum anderen den Vorteil, daß sie nicht in Wechselwirkung mit einem Substrat stehen, so daß ihre intrinsischen Eigenschaften untersucht werden können. Gleichzeitig kann diese Wechselwirkung jedoch gezielt nachgeahmt werden: Bei Partikeln, die aus wenigen Atomen bestehen, kann der Kontakt mit einer Oberfläche zu einem Ladungstransfer führen.<sup>11</sup> Dieses kann in der Gasphase durch Hinzufügung einer Ladung (positive oder negative) auf den Cluster simuliert werden kann. Cluster, die aus nur wenigen Atomen bestehen, besit-

zen außerdem den Vorteil, daß sie mit Hilfe von aussagekräftigen quantenchemischen Berechnungen, z.B. auf Basis der Dichtefunktionaltheorie, auch theoretisch gut beschrieben werden können.

Seit der Entdeckung der massenselektierten Metallcluster Anfang der 1980er Jahre<sup>12-14</sup> ist die Messung ihrer chemischen Reaktivität Gegenstand vieler Untersuchungen. Mit massenspektroskopischen Methoden lassen sich Aussagen über die Reaktivität von Clustern gewinnen und mit theoretischen Modellrechnungen vergleichen. Eine Voraussage darüber, wie sich ein Element im Clusterzustand verhält, ist in der Regel *a priori* nicht möglich, da aufgrund der geringen Ausmaße des Teilchens quantenmechanische Effekte einen entscheidenden Einfluß auf die elektronischen und damit auch die chemischen Eigenschaften besitzen. Die in dieser Arbeit untersuchten Teilchengrößen (eins bis dreizehn Atome) befinden sich im sogenannten *nicht skalierbaren Regime*,<sup>15</sup> d.h. in der Regel führt die Zunahme der Clustergröße um nur ein Atom zu einer drastischen Änderung der Reaktivität. Im Extremfall wird ein reaktiver Cluster bei Hinzufügung eines einzigen Atoms unreaktiv. Dennoch können auch relativ einfache theoretische Modelle, wie das in der Kernphysik entwickelte und von W. Ekardt<sup>16</sup> und W. D. Knight<sup>17</sup> für Cluster, die aus Atomen mit delokalisierten Valenzelektronen bestehen, erfolgreich angewandte *jellium Modell*, zumindest qualitativ die elektronischen Eigenschaften der Teilchen beschreiben.

Darüberhinaus besteht mit Hilfe moderner laserspektroskopischer Methoden die Möglichkeit, ergänzende Informationen über die elektronischen und strukturellen Eigenschaften von reinen Clustern und solchen, die eine chemische Reaktion eingegangen sind, zu gewinnen. Insbesondere die Verwendung der *Pump-Probe*-Technik, bei der zwei zueinander zeitlich verzögerte ultrakurze Laserpulse eingesetzt werden, erlaubt neue Einsichten in die Dynamik (Zeitskalen) von Clusterreaktionen. Der Vorteil besteht darin, daß Laserpulse, die nur wenige Femtosekunden ( $1 \text{ fs} = 10^{-15} \text{ s}$ ) kurz sind, es ermöglichen, die Dynamik molekularer Systeme auf der Zeitskala der Kernbewegung *in Echtzeit* aufzulösen.<sup>18</sup> Mittels der in unserer Arbeitsgruppe entwickelten sogenannten NeNePo-Spektroskopie<sup>d</sup> wurde bereits erfolgreich die Schwingungs- und Relaxationsdynamik kleiner Silbercluster untersucht.<sup>19-25</sup> Dabei besitzt die Methode gegenüber anderen Femtosekunden-Spektroskopieverfahren den Vorteil, daß sie die Kerndynamik im Grundzustand des neutralen Clusters untersuchen kann. Hierzu

---

<sup>d</sup>NeNePo steht für Negativ-zu-Neutral-zu-Positiv, bezeichnet also die Ladungszustände des zu untersuchenden Systems vor und nach dem Eintreffen der Laserpulse.

wird der ursprünglich anionische Cluster durch Photodetachment mit dem Pumpuls zunächst neutralisiert. Die Abfrage der Kernbewegung erfolgt dann durch zeitverzögerte Bestrahlung mit dem Probepuls. Die Erweiterung der NeNePo-Spektroskopie auf Cluster, die einen oder mehrere Liganden besitzen, ist ein entscheidendes Ziel dieser Methode. Mit Hilfe dieses sogenannten *reaktiven NeNePo* bestünde nämlich die Möglichkeit, eine auf einem Cluster stattfindende chemische Reaktion in Echtzeit zu beobachten.

Ein Schwerpunkt dieser Arbeit war die Untersuchung der chemischen Eigenschaften von Silberclustern und gemischten Silber-Gold-Clustern als Funktion der Ladung, Größe und chemischen Zusammensetzung der Cluster. Hierbei konnte eine starke Abhängigkeit der Clusterreaktivität von diesen Parametern nachgewiesen werden. Ein zweiter Schwerpunkt war die Untersuchung der Femtosekundendynamik von Clustern mit der NeNePo-Spektroskopie-Methode. Durch diese Messungen wurden, am Beispiel des gemischten  $Ag_2Au$  Clusters, erstmals die verschiedenen Prozesse der Relaxationsdynamik im Neutralen und ihre Zeitskalen eindeutig identifiziert. Desweiteren konnte am Cluster-Adsorbat-Komplex  $Ag_2O_2^-$  ein erstes Experiment zum *reaktiven NeNePo* durchgeführt werden, bei dem der Einfluß des Sauerstoffliganden auf die Kerndynamik klar gezeigt werden konnte.

Diese Arbeit gliedert sich wie folgt: Zunächst wird im zweiten Kapitel eine Einführung in die Grundlagen der chemischen Reaktionskinetik gegeben, wobei der Schwerpunkt auf den Reaktionen zwischen Ionen und Molekülen liegt. Im dritten Kapitel werden einige allgemeine Aspekte der Kerndynamik von Molekülen und insbesondere das Prinzip der NeNePo-Spektroskopie vorgestellt. Es folgt im vierten Kapitel eine Beschreibung des experimentellen Aufbaus für die Reaktivitätsmessungen und des für die zeitaufgelösten Messungen benutzten Lasersystems. Die Untersuchungen der Reaktivität kleiner Silbercluster und gemischter Silber-Gold-Cluster mit Sauerstoff und Kohlenmonoxid, sowie kleiner Silbercluster mit Stickstoffmonoxid werden im fünften Kapitel dargestellt. Im sechsten Kapitel werden Messungen zur NeNePo-Spektroskopie am gemischten  $Ag_2Au$  Trimer und dem reinen bzw. oxidierten  $Ag_2$  Dimer vorgestellt.