

Kapitel 7

Zusammenfassung und Ausblick

Im Rahmen dieser Arbeit wurde die Reaktivität und Femtosekundendynamik kleiner Silbercluster und gemischter Silber-Gold-Cluster in einer Oktopol-Ionenfalle untersucht. Dabei wurde eine experimentelle Methode verwendet, mit der zum einen durch Massenspektroskopie zunächst die Reaktionsprodukte und anschliessend die Reaktionskinetik von Produkten und Edukten unter thermodynamisch definierten Reaktionsbedingungen gemessen werden können. Aus diesen Daten konnten die Reaktionsmechanismen identifiziert werden. Der experimentelle Aufbau ermöglicht zum anderen mit Hilfe der in der Arbeitsgruppe Wöste entwickelten Ne(gativ)Ne(eutral)Po(sitiv)-Spektroskopie die Untersuchung der Kerndynamik der Reaktionsprodukte und -edukte im Neutralzustand. Die Verbindung beider Untersuchungsmethoden ist wertvoll, um Informationen über die elektronischen, strukturellen und auch funktionellen Eigenschaften kleiner Edelmetallcluster in Abhängigkeit von ihrer Ladung, chemischen Zusammensetzung und Größe zu gewinnen.

Die Messungen der Adsorption von Sauerstoff (O_2) am Silberdimer haben die Rolle des Ladungstransfers für die Stärke der chemischen Bindung des Liganden an den Cluster deutlich gezeigt. Dabei konnten beim Ag_2^+ , in Abhängigkeit von der Reaktionstemperatur, eine dissoziative O_2 -Bindung und die Bildung verschiedener Oxidspezies $Ag_2O_x^+$, $0 \leq x \leq 4$ beobachtet werden,⁶³ während Ag_2^- unter den experimentellen Bedingungen nur ein O_2 -Molekül anlagert. Kohlenmonoxid (CO) geht keine Reaktion mit dem Anion ein, während es mit dem Kation reagiert. Die experimentell beobachtete Oszillation der Reaktivität gegenüber O_2 , als Funktion der Größe der Ag_n^- Cluster, wurde durch theoretische Berechnungen der Bindungsenergien der $Ag_nO_m^-$ -Komplexe

durch die Arbeitsgruppe Bonačić-Koutecký⁹⁵ bestätigt. Insbesondere konnte der chemische Aktivierungsprozess für die kooperative Anlagerung von zwei O_2 -Molekülen an die ungeradzahigen Cluster erklärt werden. Unter Verwendung der RRK-Theorie wurden experimentelle Bindungsenergien der O_2 -Liganden an die Silberclusteranionen berechnet, die in guter Übereinstimmung mit den Theoriewerten sind. Bei der Untersuchung der Reaktivität von reinen Ag_n^- bzw. Au_n^- Clustern und gemischten $Ag_nAu_m^-$ Clustern wurde eine drastische Änderung des Reaktionsverhaltens gegenüber O_2 und CO bei der Ersetzung eines Silberatoms durch ein Goldatom, bzw. eines Goldatoms durch ein Silberatom, beobachtet. Es zeigte sich, daß der Einfluß relativistischer Effekte, die für die einzigartigen Eigenschaften des chemischen Elements Gold verantwortlich sind, auch bei dem ungewöhnlichen reaktiven Verhalten der Mischcluster eine entscheidende Rolle spielt. In den Untersuchungen der Koadsorption von O_2 und CO an Ag_n^- Cluster sowie deren Reaktivität mit Stickstoffmonoxid (NO) wurde die Bedeutung der inneren Freiheitsgrade für die Stabilisierung der entstehenden Reaktionskomplexe hervorgehoben. Diese Messungen deuten darauf hin, daß unter den experimentellen Bedingungen eine Umverteilung der Reaktionswärme auf eine ausreichende Anzahl von Freiheitsgraden erst für einen Cluster gewährleistet ist, der mindestens vier bzw. fünf Silberatome enthält. Für kleinere Aggregate findet ein Zerfall des energetisch stark angeregten Cluster-Adsorbat-Komplexes zu den Edukten oder eine reaktive Fragmentierung statt. Darüberhinaus konnte gezeigt werden, daß Hinweise für eine katalytische Oxidation von CO zu CO_2 durch die Silberclusteranionen Ag_7^- , Ag_9^- und Ag_{11}^- vorliegen¹⁰⁰ und möglicherweise eine Reduktion von NO zu N_2 durch Ag_5^- .

Die in der Vergangenheit mit Erfolg eingesetzte NeNePo-Spektroskopie wurde im Rahmen dieser Arbeit auf das gemischte Trimer Ag_2Au ausgedehnt. Bei den zeitaufgelösten Messungen am Ag_2Au wurde erstmalig eine gute Übereinstimmung von experimentellen und den von Bonačić-Koutecký *et al.*¹²³ theoretisch berechneten NeNePo-Signalen erzielt. Dabei konnten durch die Analyse der Kerndynamik von Jortner *et al.*¹²⁴ die Zeitskalen der geometrischen Relaxation aus der linearen Konfiguration des Anions in die dreieckige Gleichgewichtskonfiguration des Neutralteilchens sowie der intramolekularen vibrationellen Umverteilung (IVR) der Energie bestimmt werden. Hierfür waren insbesondere Messungen des NeNePo-Signals als Funktion der Laserwellenlänge und -leistung wichtig. Im Vergleich zum Cluster Ag_3 wurde eine qualitativ

ähnliche Dynamik beobachtet, die jedoch auf einer erheblich langsameren Zeitskala stattfindet.

Desweiteren konnte am Beispiel des Silberdimers erstmalig ein Experiment zum reaktiven NeNePo durchgeführt werden. Im direkten Vergleich mit dem NeNePo-Spektrum des reinen Ag_2 zeigte sich deutlich der Einfluß des Sauerstoffliganden auf die Kerndynamik. Der durch Elektronenablösung vom $Ag_2O_2^-$ Komplex entstehende neutrale Ag_2O_2 Komplex dissoziiert auf einer Zeitskala von unter 80 fs. Das entstehende Ag_2 -Fragment weist gegenüber dem reinen Ag_2 eine Schwingungsstruktur im NeNePo-Spektrum mit einer signifikant rot verschobenen Schwingungsfrequenz auf.

Die in dieser Arbeit vorgestellten Untersuchungen werden durch die in der Dissertation von Liana D. Socaciu⁸⁹ erfolgende Beschreibung der chemischen und dynamischen Eigenschaften kleiner Goldcluster hervorragend ergänzt. Für die Zukunft bieten sich eine Reihe von Untersuchungen an, die zur Vervollständigung und Erweiterung der gewonnenen Erkenntnisse wichtig wären. So ist eine systematische Anwendung der Methode des reaktiven NeNePo auf die bereits charakterisierten Trimere Ag_3 und Au_3 sowie größere Münzmetallcluster wünschenswert. Hierdurch könnte das Bindungsverhalten von Liganden an die anionischen und auch die neutralen Cluster bestimmt werden. Mit Hilfe der NeNePo-Spektroskopie kann bei geeigneten Systemen auch die Existenz von Isomeren geprobt werden. Ag_nAu_m Cluster sind hierfür *a priori* geeignet, da sie aufgrund ihrer chemischen Heterogenität eine Vielzahl von Isomeren besitzen können. Darüberhinaus ist die Einführung von Kontrollschemata der Kerndynamik und die Steuerung chemischer Reaktionen auf einem Cluster mittels geformter Laserpulse, also die sogenannte kohärente Kontrolle, von großem Interesse. Dieses könnte sowohl an anionischen, neutralen, als auch an kationischen Cluster-Adsorbat-Komplexen erfolgen. Untersuchungen hierzu werden ein Schwerpunktgebiet der kommenden Förderperiode des Teilprojekts A1 im Sonderforschungsbereich 450 bilden.

In Bezug auf die Reaktivitätsmessungen wäre die Erweiterung auf größere $Ag_nAu_m^{+/-}$ Cluster wichtig, um insbesondere den Übergang der quasi-ionischen Bindung bei den kleinen Clustern zur metallischen Bindung in der makroskopischen Legierung zu proben. Dabei könnten bei bestimmten Partikelgrößen einzigartige katalytische und optische Eigenschaften in Erscheinung treten. Auch die Untersuchung der Reaktivität von Kupferclustern könnte weitere Einsichten in den Einfluß von relativistischen Effekten

bieten und zu einem systematischen Verständnis der Eigenschaften von Münzmetallen auf der Nanometerskala beitragen.