

Kurzzusammenfassung

In dieser Arbeit werden Untersuchungen zur Reaktivität und Femtosekundendynamik kleiner Silbercluster und gemischter Silber-Gold-Cluster in einer Oktopol-Ionenfalle vorgestellt. Das wesentliche Ziel war die Charakterisierung spezifischer Eigenschaften von Edelmetallclustern im Größenbereich von eins bis dreizehn Atomen, wo Quanteneffekte eine entscheidende Rolle spielen. Die wichtigsten Parameter, die bei den Messungen verändert wurden, sind die elektrische Ladung des Clusters, seine chemische Zusammensetzung und die Anzahl der Atome pro Cluster.

Am Beispiel des Silberdimers konnte eine starke Ladungsabhängigkeit der chemischen Reaktivität gegenüber O_2 und CO gezeigt werden: O_2 bindet nur molekular an Ag_2^- , kann jedoch auch dissoziativ an Ag_2^+ binden. Das Silberdimer wurde auch als Modellsystem für zeitaufgelöste Untersuchungen der Kerndynamik mittels der sogenannten Ne(gativ)Ne(eutral)Po(sitiv)-Spektroskopie gewählt. Aus dem Vergleich der Femtosekundendynamik des reinen Ag_2 und des Komplexes $Ag_2O_2^-$ konnte erstmalig der Einfluß des O_2 -Liganden auf die Kerndynamik dieses Clusters in Echtzeit gemessen werden. Durch Änderung der chemischen Zusammensetzung von $Ag_nAu_m^-$ Clustern konnte ein unerwartetes reaktives Verhalten gegenüber O_2 und CO beobachtet werden. Insbesondere kann die Ersetzung eines Silberatoms durch ein Goldatom (oder umgekehrt) zu einer vollständigen Unterdrückung der Reaktion führen. Beim gemischten Cluster Ag_2Au wurde mittels NeNePo-Spektroskopie die geometrische Relaxation des durch Elektronenablösung entstehenden linearen Neutralteilchens in seine dreieckige Gleichgewichtskonfiguration gemessen. Gegenüber dem Cluster Ag_3 wurde eine erhebliche Änderung der Zeitskalen der Kerndynamik und der intramolekularen vibrationellen Umverteilung (IVR) der Energie beobachtet. Bei den Messungen der Reaktivität von Ag_n^- mit O_2 zeigte sich ein stark größenabhängiges Reaktionsschema, bei dem geradzahlige Cluster ein, bzw. drei O_2 -Moleküle binden können, während ungeradzahlige Cluster zwei O_2 -Moleküle anlagern. Die Bindungsenergien der $Ag_nO_2^-$ Komplexe wurden durch eine RRK-Analyse berechnet. Durch Untersuchungen der Koadsorption von O_2 und CO an Ag_n^- sowie deren Reaktivität mit NO wurde nachgewiesen, daß eine kritische Clustergröße für die Umverteilung der Reaktionswärme des entstehenden Cluster-Adsorbat-Komplex existiert. Darüberhinaus wurden Hinweise für eine katalytische Oxidation von CO durch Ag_7^- , Ag_9^- und Ag_{11}^- gefunden und möglicherweise eine Reduktion von NO durch Ag_5^- .

Abstract

In this thesis investigations on the reactivity and femtosecond dynamics of small silver clusters and mixed silver-gold clusters are reported. The main goal was the characterization of specific properties of small noble metal clusters in the size range of one to thirteen atoms, where quantum effects play a decisive role. A significant influence of the electric charge of the cluster, its chemical composition and size was observed.

In the case of the silver dimer, a strong charge dependence of the chemical reactivity towards oxygen (O_2) and carbon monoxide (CO) could be shown: O_2 only binds molecularly to Ag_2^- , while a dissociative adsorption on Ag_2^+ was observed. The silver dimer was also chosen as model system for time resolved investigations of nuclear dynamics *via* the method referred to as Ne(gative)Ne(eutral)Po(sitive)-spectroscopy. By comparing the femtosecond dynamics of the pure Ag_2 cluster with the dynamics of the complex $Ag_2O_2^-$, the influence of the O_2 -ligand on the nuclear dynamics of this cluster could be determined for the first time. By changing the chemical composition of $Ag_nAu_m^-$ clusters, an unexpected reactive behavior towards O_2 and CO was found. The replacement of one silver atom by a gold atom (or *vice versa*) can lead to a total suppression of the reaction. In the case of the mixed cluster Ag_2Au , the geometrical relaxation from the linear configuration of the neutral state prepared via photodetachment to the triangular equilibrium structure was investigated. In comparison to the Ag_3 cluster, a significant change in the time scales of the nuclear dynamics and the intramolecular vibrational redistribution (IVR) of energy was observed. The reactivity study of Ag_n^- with O_2 revealed a strongly size dependent reaction scheme, where even numbered clusters adsorb one or three O_2 -molecules, while odd numbered clusters adsorb two O_2 -molecules. The binding energies of the $Ag_nO_2^-$ complexes were calculated by employing a RRK-analysis. By investigating the coadsorption of O_2 and CO on Ag_n^- , as well as the reactivity of Ag_n^- with nitric oxide (NO) it could be shown, that for the redistribution of the heat of reaction released in the formation of the cluster-adsorbate-complex a critical cluster size exists. Furthermore, indications for a catalytic oxidation of CO by Ag_7^- , Ag_9^- and Ag_{11}^- , and possibly a reduction of NO by Ag_5^- were found.