

# Einleitung

Da „Goldatome sich sicher optisch anders verhalten als kleine Goldkügelchen“ wäre es „wahrscheinlich sehr interessant, die Absorption der Lösungen mit aller kleinsten amikroskopischen Teilchen zu untersuchen und gewissermaßen optisch den Vorgang zu verfolgen, wie sich die Goldteilchen aus den Atomen aufbauen“ [1].

Den Vorgang, wie Goldteilchen sich aus Atomen aufbauen, optisch zu verfolgen, hielt schon Gustav Mie für lohnend und interessant, als er 1908 versuchte, die optischen Extinktionsexperimente von Walter Steubing [2] zu erklären. Doch schon Hunderte von Jahren vor diesen Experimenten wußte man die speziellen optischen Eigenschaften von Au-Nanoteilchen zu nutzen: Sie bestimmen z. B. die rote Farbe in Kirchenfenstern.

Im Laufe der Zeit hat sich die Forschung an Systemen, die sich aus einigen bis Tausend Atomen zusammensetzen, zu einem wichtigen Forschungsgebiet entwickelt: Der Clusterphysik<sup>1</sup>. Sie beschäftigt sich mit der Untersuchung von Clustern unterschiedlicher Größe, um den Übergang von atomaren Eigenschaften zu typischen Festkörpereigenschaften zu verstehen.

Ein interessantes Beispiel für die signifikante Größenabhängigkeit der Eigenschaften eines Clusters ist die Rolle von Goldatomen bei der Oxidation von Kohlenmonoxid zu Kohlendioxid [3]. Das Edelmetall Gold hat

---

<sup>1</sup>Das Wort *Cluster* kommt aus dem Englischen und bedeutet übersetzt Anhäufung, Gruppe, Klumpen.

keinen katalytischen Einfluß auf die Reaktion. Untersuchungen an kleinen Goldclustern der Größe  $Au_n$  ( $3 \leq n \leq 20$ ) auf einer Magnesiumoxidoberfläche zeigten hingegen, daß ab einer Größe von acht Goldatomen die Cluster einen katalytischen Einfluß auf die Oxidationsreaktion haben [4].

Eine weitere Möglichkeit, einen Einfluß auf chemische Reaktionen zu nehmen, eröffnete sich durch die Erfindung des Lasers vor über 40 Jahren. Stellt man sich die chemischen Bindungen eines Moleküls als elastische Verknüpfungen mit charakteristischen Resonanzfrequenzen vor, dann erscheint es einleuchtend, daß man sie durch resonantes Laserlicht individuell zu Schwingungen anregen, schwächen und schließlich brechen kann. Allerdings verteilt sich in den meisten Molekülen die Energie in sehr kurzer Zeit auf sehr viele Schwingungen, so daß die gezielte Manipulation einer einzelnen Bindung nicht erreicht werden kann. Diese intramolekulare Energieumverteilung auf die Schwingungsmoden des Moleküls wird in der englischen Sprache *intra-molecular vibrational relaxation* (IVR) genannt. Erst mit Femtosekundenlaserpulsen ist es möglich, dieser Umverteilung entgegenzuwirken und steuernd auf den Reaktionsablauf einzuwirken [5, 6].

Diese Arbeit soll einen Beitrag zur Verbindung beider Ansätze leisten: *Die Steuerung von chemischen Reaktionen von an kleinen Metallclustern adsorbierten Molekülen durch ultrakurze Laserpulse.* Die hier vorgestellten Ergebnisse wurden im Rahmen des Teilprojekts A6 des Sonderforschungsbereichs (Sfb) 450 erarbeitet. Im Sfb 450, dessen Bezeichnung „Analyse und Steuerung ultraschneller photoinduzierter Reaktionen“ ist, wird das Ziel verfolgt, durch optische Anregung ausgelöste Kernbewegungen zu charakterisieren und im Zeitmaßstab dieser Bewegung durch Wechselwirkung mit dem Lichtfeld zu beeinflussen. Prinzipiell ist es so möglich, steuernd in den Ablauf chemischer Reaktionen einzugreifen und im Idealfall einen gewünschten stabilen Endzustand zu erreichen, der thermodynamisch oder photochemisch anders nicht erreicht werden kann. Die spezifische Zielsetzung des Teilprojektes A6 ist die Steuerung ultraschneller Photoreaktionen (wie Desorption und Dissoziation) adsorbierter Moleküle an der

Oberfläche metallischer Nanoteilchen [7].

Es existieren eine ganze Reihe von Arbeiten auf dem Gebiet der Reaktionssteuerung durch Licht [5, 6, 8, 9]. Dabei wurde ein Konzept entwickelt, das erlaubt, ohne genaue Kenntnis der quantenmechanischen Eigenschaften des untersuchten Systems die für eine bestimmte Reaktion optimale Laserpulsform zu bestimmen. Dieses Konzept ist unter dem Namen des selbstlernenden, genetischen Algorithmus bekannt. Allerdings lag der Schwerpunkt bei dieser Art von Experimenten bisher in der Untersuchung von chemischen Reaktionen in der Gasphase. Diese Arbeit geht der Frage nach, ob sich die aus der Gasphase gewonnenen Erkenntnisse auf Oberflächenreaktionen übertragen lassen.

Das Teilprojekt A6 wurde von Prof. Dr. Martin Wolf und Dr. Arthur Hotzel geleitet. Des weiteren bestand die Gruppe aus einem Post-Doc, Dr. David Starr und einem weiteren Doktoranden, Alexander Grujic. Im Jahr 2004 kam ein Diplomand, Konrad von Volkmann, dazu. In diesem komplexen Projekt sind die anfallenden Aufgaben auf die einzelnen Mitarbeiter wie folgt verteilt worden. Dr. Arthur Hotzel deckte den Bereich Datenerfassung, Meßprogramme und Theorie ab. Alexander Grujic und Konrad von Volkmann betreuten das Lasersystem und den optischen Aufbau. Dr. David Starr und ich zeichneten sich verantwortlich für den Aufbau, Pflege und Wartung der Ultra-Hoch-Vakuum-Kammer und Präparation und Charakterisierung der Proben.

Konkret wurden in dieser Arbeit Silbercluster auf Quarz mit einer engen Größenverteilung im Nanometerbereich präpariert. Als ersten wichtigen Schritt wurde der Einfluß von adsorbierten Molekülen auf die optischen Eigenschaften der Cluster untersucht. In einem zweiten Teil wurde der Frage nachgegangen, ob es mit Hilfe von resonanter Anregung der Plasmonenschwingungen im Cluster und der damit verbundenen optischen Feldverstärkung möglich ist, daß direkte elektronische Übergänge im Adsorbatmolekül angeregt werden können. Bei adsorbierten Wassermolekülen wurde kein direkter elektronischer Übergang beobachtet. Vielmehr lassen die Ergebnisse auf einen rein phononischen Desorptionspro-

zeß schließen. Weiterführende Experimente mit Cyclopentadienyl-Mangan-Tricarbonyl ( $CpMn(CO)_3$ ) auf Quarz zeigen allerdings zusätzlich einen nicht thermischen Dissoziationsprozeß, der dem phononischen Desorptionsprozeß vorangeht.

Zunächst wird in einem ersten Teil auf die theoretischen Grundlagen und den Stand der Forschung eingegangen. Dazu wird eine Einführung in die Grundlagen der Photochemie in der Gasphase und auf der Oberfläche gegeben. Es folgt in einem zweiten Abschnitt ein Abriß der optischen Eigenschaften von kleinen Metallclustern. Dieser Abschnitt schließt auch eine kurze Beschreibung des Wachstums von Clustern auf einer Oberfläche mit ein, sowie die Darstellung der Art und Weise, in der gezielt Einfluß auf die Größenverteilung der Nanoteilchen genommen werden kann. Der zweite Teil dieser Arbeit gliedert sich in die Beschreibung des experimentellen Aufbaus und die Vorstellung der Ergebnisse, sowie eine Diskussion. Der Ergebnisabschnitt enthält drei Unterabschnitte. Im ersten Unterabschnitt werden Messungen an Clustern ohne Adsorbate vorgestellt. Diese Messungen waren erforderlich, um die Oberflächenstruktur zu charakterisieren. Im zweiten Unterabschnitt werden Ergebnisse von Messungen an Clustern mit adsorbierten Molekülen vorgestellt. Hier wurden detailliert die Wechselwirkungen zwischen den Adsorbaten und den optischen Eigenschaften der Cluster untersucht. Im dritten Unterabschnitt wurde der Frage nach der Möglichkeit der Steuerung chemischer Reaktionen mit Hilfe von Femtosekundenlaserpulsen nachgegangen. Zwei-Puls-Korrelationsmessungen lieferten Aussagen über die Zeitskalen, auf der die durch den Laserpuls ausgelösten Prozesse stattfanden.