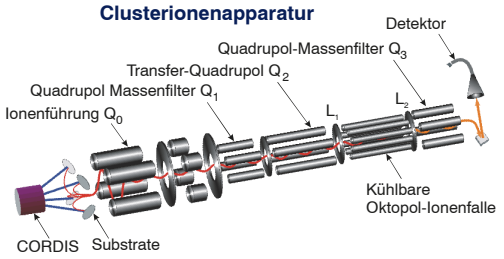
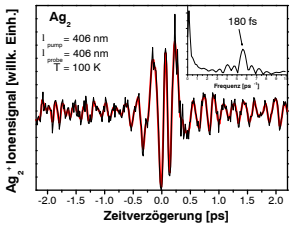
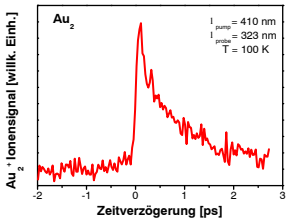
Lichtinduzierte Steuerung katalytischer Reaktionen an kleinen Edelmetallclusterionen

Clusterionenapparatur

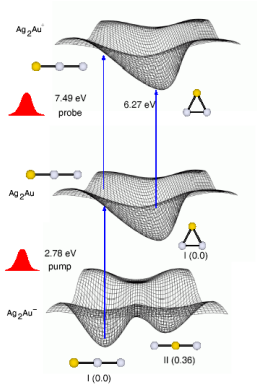


NeNePo-Spektroskopie an Ag_2 und Au_2



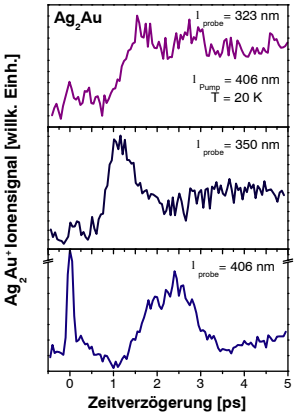


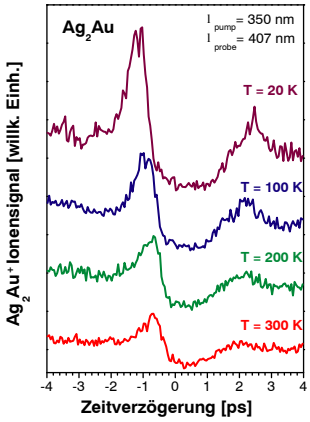
NeNePo-Schema für Ag_2Au

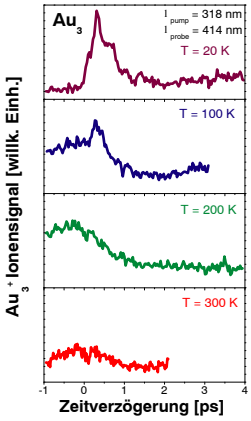


Berechnungen von TP C2

NeNePo-Spektroskopie an Ag_2Au und Au_3

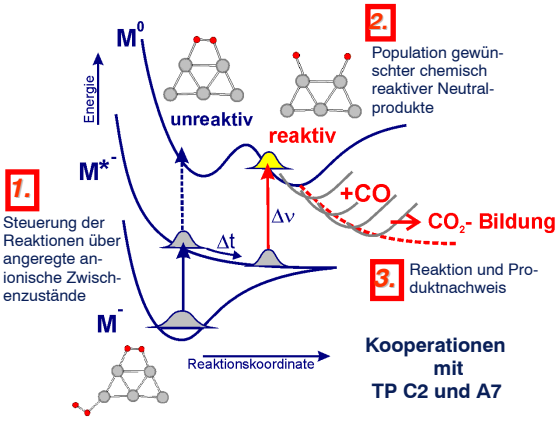






Geplante Experimente

Prinzip des R2PD-NeNePo

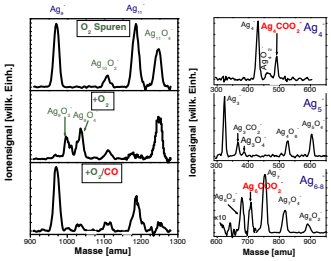


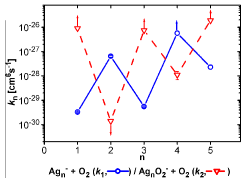
Kooperationen mit TP C2 und A7

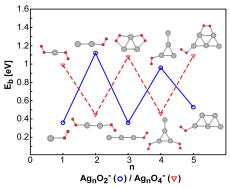
Durch Anwendung von zwei zeit- und frequenzverschobenen Laserpulsen kann das Wellenpaket auf den Bereichen der neutralen Potentialfläche präpariert werden, die einer erhöhten Reaktivität des Systems entsprechen.

Reaktivität und reaktives NeNePo von Silberclustern

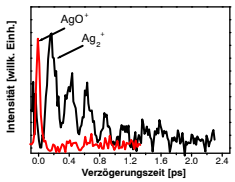
Silberclusteranionen zeigen eine ausgeprägte Oszillation der Reaktivität gegenüber O_2. Theoretische Berechnungen der Bindungsenergien der O_2-Liganden durch TP C2 bestätigen die experimentellen Beobachtungen und entschlüsseln kooperative Effekte in der Anlagerung mehrerer O_2-Liganden an die Cluster.





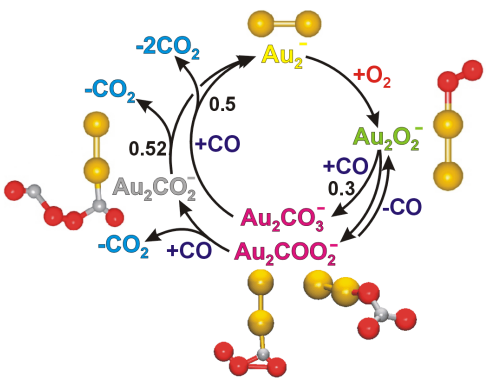


Am $Ag_2O_2^-$-Komplex wurde erstmals ein NeNePo-Experiment an einem reaktiven System durchgeführt. Nach Photodetachment zerfällt Ag_2O_2 und nur die Produkt-Ionen Ag_2^- und AgO^+ wurden beobachtet. Das Ag_2^+-Signal zeigt eine deutliche Signatur der O_2-Anlagerung an das anionische Dimer.



Katalytische CO Oxidation an Au_2^-

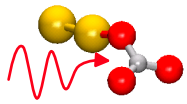
Temperaturabhängige Messungen der Reaktionsprodukte und -kinetiken zeigen die Existenz eines katalytischen Zyklus für die CO Oxidation an Au_2^--Clustern. Begleitende theoretische Berechnungen von U. Landman et al. enthüllen Details des Reaktionsmechanismus. Insbesondere wurden verschiedene Isomere des Zwischenprodukts mit der Masse $Au_2CO_3^-$ vorausgesagt, das experimentell bei tiefen Temperaturen isoliert werden konnte. Die katalytisch aktiven Strukturen enthalten eine an das Golddimer gebundene Karbonat- bzw. Peroxyformat-Einheit und zeichnen sich durch niedrige Aktivierungsbarrieren (rechts angegeben in eV) für die CO_2-Bildung aus.



Lichtinduzierte thermische Aktivierung

$Au_2(CO)O_2^- + h\nu \rightarrow Au_2^- + O_2 + CO$

$Au_2(CO)O_2^- + h\nu \rightarrow Au_2^- + CO_2$ (+O) (Ionisierungsnachweis)



Literatur

[HSE02] J. Hagen, L. D. Socaciu, M. Eijazyfer, U. Heiz, T. M. Bernhardt, and L. Wöste, Phys. Chem. Chem. Phys. 4, 1707 (2002).

[SHB03] L. D. Socaciu, J. Hagen, T. M. Bernhardt, L. Wöste, U. Heiz, H. Häkkinen, and U. Landmann, J. Am. Chem. Soc. 125, 10437 (2003).

[HSH03] J. Hagen, L. D. Socaciu, U. Heiz, T. M. Bernhardt, and L. Wöste, Eur. Phys. J. D 24, 327 (2003).

[SHL03] L. D. Socaciu, J. Hagen, J. Le Roux, D. Popolan, T. M. Bernhardt, L. Wöste, and Š. Vajda, J. Chem. Phys. 120, 2078 (2004)

[HSB03] J. Hagen, L. D. Socaciu, T. M. Bernhardt, L. Wöste, R. Mitric, A. Heidenreich, V. Bonacic-Koutecký, and J. Jortner, J. Phys. Chem. A (2004), eingereicht.

[HSL03] J. Hagen, L. D. Socaciu, J. Le Roux, D. Popolan, T. M. Bernhardt, L. Wöste, R. Mitric, H. Noack, and V. Bonacic-Koutecký, J. Am. Chem. Soc. (2004)