Teilprojekt A7:

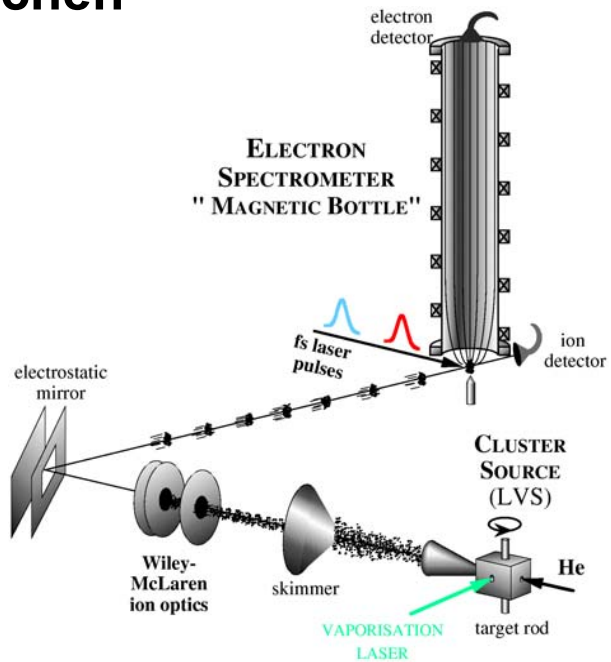
Kontrolle und Analyse von Dissoziationsreaktionen und chemischen Reaktionen in Übergangsmetallcluster-Anionen

M. Neeb / W. Eberhardt,
BESSY

Ziele:

- **Untersuchung und Kontrolle photochemisch induzierter Reaktionen in angeregten anionischen Clusterzuständen**

- **Messung der zeitaufgelösten Photoelektronenspektren während der Reaktion**
  (unimolekulare Dissoziation, Reaktion zweier Liganden, Idealfall:Katalyse)

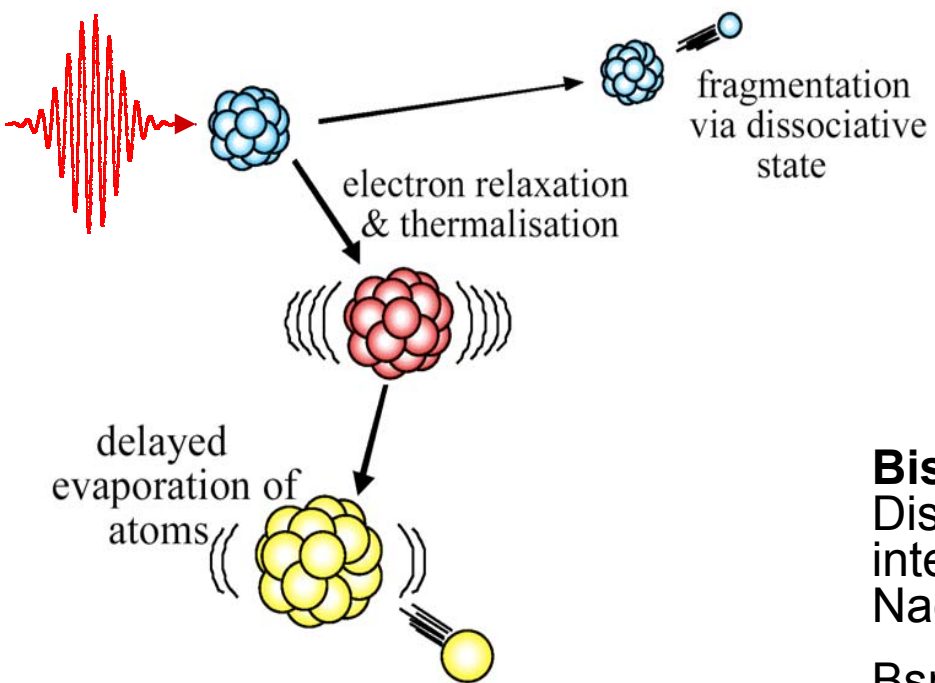


- **<u>Bereicherung für den SFB</u>**:

  1) Anionen-Reaktivität (Au_n^-, Ag_n^-; **A1**,**C2**)
  2) Photoelektronen-Analyse
  3) offenschalige d-Metallcluster (d^9s^1), ultraschnelle Thermalisierung, Desorption (**A6**,**C7**)

Arbeitsprogramm UP1:

a) Unimolekulare Photodissoziation:
Steuerung zwischen thermischer Desorption und direkter Fragmentation.



SFB:
„Suche“ nach **direkten** Photodissoziationskanälen durch Multiphotonen-Anregung mit geformten Laserimpulsen

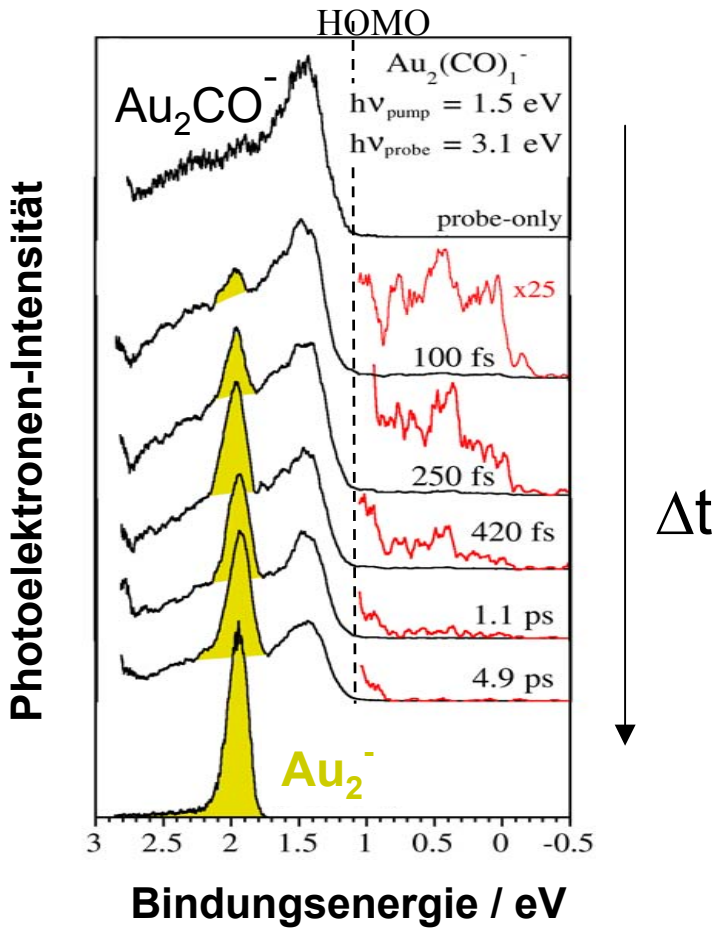
Bisher:
Dissoziation **photothermisch** induziert nach interner Energierelaxation (statistisch);
Nachteil: Phaseninformationsverlust

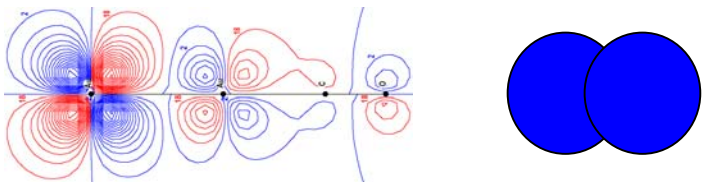
Bsp: $Au_2(CO)^-$, $Pt_2(CO)_5^-$, $Pt_2(N_2)^-$
(s. Poster)

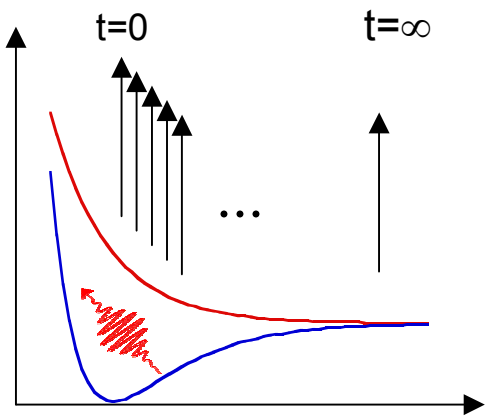
Arbeitsprogramm UP1:

$$Au_2(CO)^- + h\nu_{moduliert} \rightarrow Au_2^- + CO$$

Photodesorption ⟷ Photofragmentation







$Au_2(CO)^-$ **$Au_2^- + CO$**

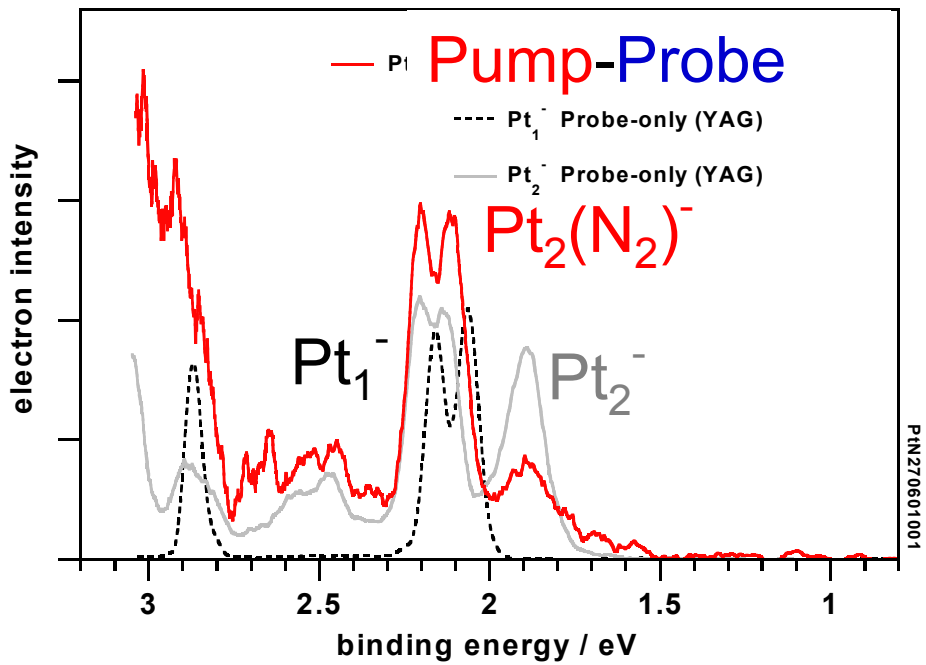
G. Lüttgens *et al.*, PRL 88, (´02), N. Pontius *et al.* PRB 67, (´03).

Arbeitsprogramm UP1:

b) Optimierung konkurrierender Fragmentationskanäle

$ABC^- \rightarrow A^- + BC$ oder $AB^- + C$

Bsp: $Pt_2(N_2)^- + h\nu_{moduliert} \rightarrow Pt_1^- + PtN_2$ bzw. $Pt_2^- + N_2$



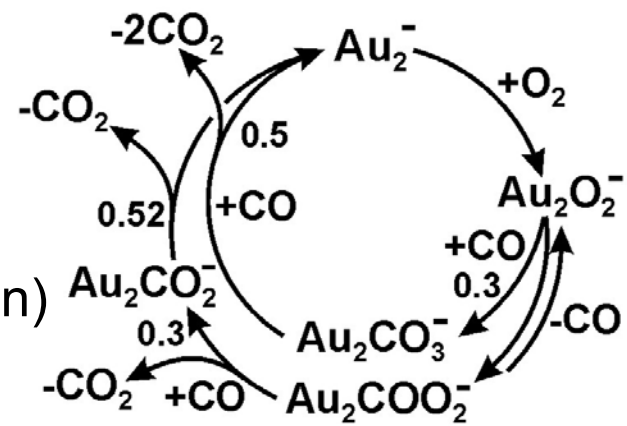
G. Lüttgens,
Dissertation ´01

Arbeitsprogramm UP2:

Analyse und Steuerung von Reaktionen auf Clustern

1) Photochemische Reaktionsauslösung

2) Optimierung auf Reaktionsprodukt (Anion)
Steuerung: Desorption ↔ Reaktion



L.D. Socaciu *et al.* (**A1**)
JACS **125**, 10437 (´03)
„stoßinduziert“

$Au_2O_2(CO)^- + h\nu_{moduliert} \rightarrow Au_2O^- + CO_2$ (Reaktion)

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

$\rightarrow Au_2O_2^- + CO$

$\rightarrow Au_2^- + CO + O_2$

$Au_2O_2(CO)_2^- + h\nu_{moduliert} \rightarrow Au_2^- + 2CO_2$ (Katalyse)

Weitere Bsp.: **$Ag_n^- + O_2 + CO$ (A1, C2),**
$Pt_n^- + O_2/N_2O + CO$ (K. Ervin *et al.*, JCP)

Wie:

- Steuerung anhand charakteristischer Photoelektronenbanden (anionisches Reaktionsprodukt, Dissoziationsprodukt) bzw. Peakverhältnisse.

- ToF-Massenanalyse bei Optimierung auf bestimmtes Endprodukt.

- Geformte Pulse vorgeben, z.B. anhand Voraussage aus Theorie (**C2, C7**) oder von bisherigen experimentellen Ergebnissen (**A1**).