

Gunnar Lüttgens: Photoelektronenspektroskopie an reagierten Metallclustern - Dynamik der Ligandenresorption, elektronische Struktur und Geometrie. 2001

Im Rahmen dieser Arbeit wurden Metalldimere untersucht, an die Adsorbatmoleküle angelagert wurden. Im Zentrum des Interesses standen dabei die Dynamik der Ligandendesorption sowie die elektronische und geometrische Struktur der Metall-Adsorbat-Cluster.

Mittels Anregungs-Abfrage-Photoelektronenspektroskopie konnte die Photodissoziation von Au_2CO^- , $\text{Pt}_2(\text{CO})_5^-$ und Pt_2N_2^- zeitaufgelöst verfolgt werden. Zudem waren die Relaxation des angeregten Elektronensystems und die Thermalisierung der Anregungsenergie beobachtbar. Au_2CO^- und $\text{Pt}_2(\text{CO})_5^-$ verlieren nach der Absorption eines 1.5 eV- Anregungsphotons ein CO-Molekül. Die Adsorbatmoleküle desorbieren in einem statistischen Prozeß aufgrund von Fluktuationen des aufgeheizten Phononensystems. Die charakteristischen Zeiten für die Desorption liegen bei (470 ± 50) fs (Au_2CO^-) bzw. (3 ± 2) ps ($\text{Pt}_2(\text{CO})_5^-$). Aus der gemessenen Desorptionsrate läßt sich die Energieschwelle für die CO-Desorption abschätzen. Pt_2N_2^- fragmentiert mit einer Zeitkonstante von ungefähr 100 Picosekunden unerwartet langsam. Die Relaxation des angeregten Elektronensystems von Au_2CO^- und $\text{Pt}_2(\text{CO})_5^-$ verläuft sehr schnell. Es wurden elektronische Relaxationszeiten < 70 fs gefunden.

Die elektronische und geometrische Struktur von Platin-, Palladium- und Bleidimeren mit angelagerten Benzenmolekülen wurde mit konventioneller Photoelektronenspektroskopie untersucht. Die Photoelektronenspektren zeigen eine starke Wechselwirkung der Grenzorbitale des Benzen mit den Metallorbitalen des Clusterkerns. In den Spektren von Pt_2Bz^- und Pd_2Bz^- wurde eine Schwingungsprogression auf dem Grundzustandspeak aufgelöst. Es wurde auf eine Bindung des Benzens an ein Metallatom senkrecht zur Dimerachse in C_{6v} -ähnlicher Symmetrie geschlossen. Durch eine Franck-Condon-Analyse wurden die spektroskopischen Konstanten von Pt_2Bz , Pd_2Bz und der entsprechenden Anionen bestimmt. Im Unterschied zu diesen reagierten Übergangsmetallsystemen wurde für das reagierte Hauptgruppendifmer Pb_2Bz^- auf eine Geometrie geschlossen, in der das Pb_2 in C_{2v} -Symmetrie über der Benzenebene liegt.

Metal-adsorbate-clusters have been studied using femtosecond-time-resolved and conventional photoelectron spectroscopy. Information concerning the dissociation dynamics as well as the electronic and geometric structures of these systems could be deduced.

The photodesorption of CO from Au_2CO^- and $\text{Pt}_2(\text{CO})_5^-$ after excitation with an 1.5 eV-photon could be studied with pump-probe photoelectron spectroscopy. The desorption occurs in a statistical manner via statistical fluctuations of the hot phonon system. The time constants of desorption are (470 ± 50) fs (Au_2CO^-) and (3 ± 2) ps ($\text{Pt}_2(\text{CO})_5^-$). From the measured time constant one can deduce the energy barrier for CO-desorption. The photodissociation process of Pt_2N_2^- occurs rather slowly on a time scale of $t = (100 \pm 25)$ ps. The relaxation of the electronic system after excitation and the thermalisation of the excitation energy could be studied as well. The electronic relaxation in Au_2CO^- and $\text{Pt}_2(\text{CO})_5^-$ occurs very fast on a time scale < 70 fs.

Using conventional photoelectron spectroscopy the electronic and geometric structures of platinum-, palladium and lead-dimers with benzene-molecule adsorbed on them were studied. A strong interaction of the benzene-frontier-orbitals with the metal-orbitals of the dimer can be deduced from the spectra. In the spectra of Pt_2Bz^- and Pd_2Bz^- a vibrational progression could be resolved. It could be concluded that the benzene-molecules adsorb in an C_{6v} -like symmetry perpendicular to the axis of the dimer. Fitting a Franck-Condon-Profile to the vibrational progression the spectroscopic constants of Pt_2Bz , Pd_2Bz and the anions could be deduced. Contrary to this situation benzene was found to adsorb parallel to the main group metal dimer Pb_2^- forming a Pb_2Bz^- -cluster with C_{2v} symmetry.