

Kapitel 2

Theorie

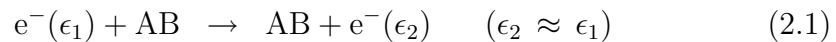
In den durchgeführten Experimenten wurde die Bildung und der Zerfall von negativen Ionen nach Wechselwirkung niederenergetischer Elektronen mit Molekülen in der Gasphase unter Einzelstoßbedingungen untersucht. Zur Auswertung und Interpretation der erhaltenen Daten werden in diesem Kapitel die notwendigen theoretischen Konzepte dieser Elektron-Molekül-Wechselwirkung und dem Zerfall der dabei gebildeten transienten Anionen erörtert.

2.1 Elektronenstreuung an Molekülen

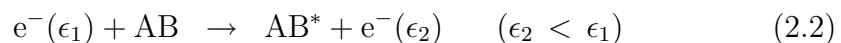
Die Wirkung des Stoßes eines freien Elektrons mit einem Molekül in der Gasphase hängt maßgeblich von der kinetischen Energie des Elektrons ab. Zwei Kategorien werden hierbei unterschieden: *direkte* und *resonante* Streuung.

2.1.1 Direkte Streuung

Ein direkter Streuprozess ist durch die geringe Verweildauer des Elektrons am Molekül gekennzeichnet, welche die Dauer einer Normalschwingungsperiode deutlich unterschreitet, die bei einer Valenzschwingung in der Größenordnung von 10^{-14} s liegt. Wird beim Elektronenstoß keine Energie auf die inneren Freiheitsgrade des Moleküls übertragen, spricht man von *direkter elastischer* Streuung (Gleichung (2.1)). Aufgrund der Impulserhaltung ist der Bruchteil der abgegebenen Energie durch das Verhältnis Elektronenmasse/Molekülmasse gegeben und daher in den meisten Fällen vernachlässigbar.



Geht der Zusammenprall des Elektrons mit dem Molekül jedoch mit einer Energieübertragung vonstatten, handelt es sich um *direkte inelastische* Streuung. Dabei können Rotations- und Vibrationsfreiheitsgrade des Moleküls angeregt werden, meist dominiert jedoch eine elektronische Anregung (vor allem bei höherer Energie), da der für eine Vibrationsanregung erforderliche Impulsübertrag aufgrund der geringen Elektronenmasse nur schwer möglich ist. Eine Besonderheit bildet dabei der Stoß mit polaren Molekülen, bei dem eine Rotationsanregung stattfinden kann. Für die vom Elektron übertragene Energie in der Gleichung (2.2) gibt es keine Einschränkung, da das aus dem Kontinuum stammende Elektron wieder dorthin zurückkehrt.

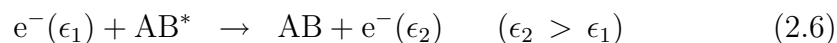


Ein elektronisch angeregtes Molekül AB^* kann seinen Grundzustand unter Einzelstoßbedingungen beispielsweise durch Abgabe elektromagnetischer

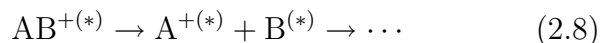
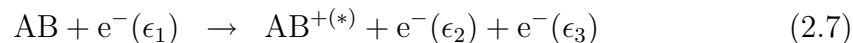
Strahlung erreichen. Sind repulsive elektronische Zustände beteiligt, kann es in neutrale Fragmente (*homolytische Spaltung*, Gl. (2.3)) oder in ein Ionenpaar (*heterolytische Spaltung*, Gl. (2.4)) zerfallen. Für angeregte Zustände oberhalb der ersten Ionisierungsenergie ist die *Autoionisation* (Gl. (2.5)) ein weiterer möglicher Prozeß.



Auch der umgekehrte Fall von Gleichung (2.2), die Energieabgabe des angeregten Moleküls an ein auftreffendes Elektron, ist möglich und wird als *superelastische* Streuung bezeichnet (Gl. (2.6)).



Hat das Primärelektron eine die Ionisierungsenergie des Moleküls überschreitende Energie, kann *Ionisation* stattfinden (Gl. (2.7)). Das dabei entstehende Kation kann weitere Zerfallsprozesse erfahren (Gl. (2.8)).



Dieser Prozeß findet in der analytischen Chemie routinemäßig zur Molekülstrukturaufklärung Anwendung (Massenspektrometrie).

2.1.2 Resonante Streuung

Der für diese Arbeit grundlegende Prozeß ist der der resonanten Streuung bzw. Elektronenanlagerung. Die Aufenthaltsdauer des Elektrons am Molekül ist hierbei länger als die Zeit, die zur Durchquerung der Moleküldimension notwendig wäre ($> 10^{-14}$ s). In einem schmalen Bereich der Stoßenergie wird das Elektron im Molekülfeld gefangen und in ein virtuelles Molekülorbital eingelagert. Als resonant bezeichnet man diesen Vorgang aufgrund der

Tatsache, daß es sich um einen Übergang aus dem Kontinuum ($AB + e^-$) in einen diskreten Zustand des Anions ($AB^{-(*)}$) handelt. Ein Vergleich von direkter und resonanter Wechselwirkung ist in Abbildung 2.1 skizziert. Quantenmechanisch wird das einfallende Elektron als ebene Welle beschrieben, die im Falle resonanter Streuung am Zielmolekül konstruktiv interferiert. Im Fall der direkten Streuung tritt nur eine Phasenverschiebung auf.

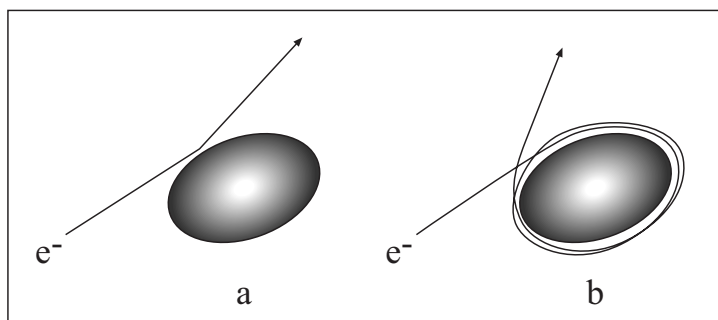
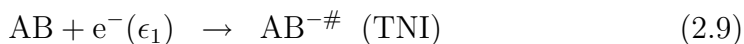
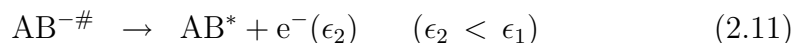


Abbildung 2.1. Schematische Darstellung eines (a) direkten und (b) resonanten Streuprozesses.

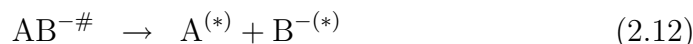
Das Elektron befindet sich im Molekül in einem quasi-gebundenen Zustand, es bildet sich ein temporäres negatives Ion (TNI) aus (Gleichung (2.9)). Die Lebensdauer dieses TNIs ist vom Molekül und dem okkupierten Orbital abhängig und reicht vom Femto- bis weit in den Mikrosekundenbereich [32, 33].



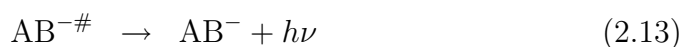
Im Falle eines isolierten Moleküls stehen diesem drei Stabilisierungswege zur Verfügung. Beim *Autodetachment* wird das eingefangene Elektron wieder abgegeben und das Molekül entweder im Grundzustand (*resonante elastische* Streuung, Gl. (2.10)) oder in einem angeregten Zustand (*resonante inelastische* Streuung, Gl. (2.11)) zurückgelassen.



Als Konkurrenzprozeß zum Autodetachment ist die *dissoziative Elektronen-anlagerung* (DEA, Gl. (2.12)) zu nennen, die Thema dieser Arbeit ist und eingehender im weiteren Verlauf besprochen wird. Dabei zerfällt das TNI in ein anionisches Fragment und eines oder mehrere neutrale Bruchstücke.



Den dritten Stabilisierungskanal bildet die *Strahlungsemission* (Gl. (2.13)):



Da dieser Prozeß erheblich länger dauert (10^{-8} s) als die durchschnittliche Aufenthaltsdauer des eingefangenen Elektrons, wurde dies unter Einzelstoßbedingungen bisher nicht beobachtet. Hingegen liegen die Kanäle Autodetachment (10^{-15} s bis 10^{-5} s) und DEA (10^{-14} s bis 10^{-12} s) auf vergleichbaren Zeitskalen.

2.2 Klassifizierung der Resonanzen

Die Art der resonanten Elektron-Molekül-Wechselwirkung, die zum temporären negativen Ion führt, kann nach unterschiedlichen Mechanismen ablaufen. Im allgemeinen wird dabei zwischen der *Einteilchen-* und *Mehrteilchen-*Resonanz unterschieden.

2.2.1 Einteilchen-Resonanz

Bei der Einteilchen-Resonanz, auch als *Single-Particle (1p)*-Resonanz bezeichnet, besetzt das zusätzliche Elektron ein unbesetztes, virtuelles Orbital des Moleküls, ohne dessen elektronische Konfiguration zu ändern. Es werden hierbei nochmals zwei verschiedene Verläufe differenziert.

Hat das auftreffende Elektron bezüglich des Targetmoleküls einen Drehimpuls $\ell \neq 0$, kommt es zu einer *Shape*-Resonanz. Die Annäherung des Elektrons verursacht dabei eine Ladungsverschiebung der Elektronenwolke des

Moleküls, was eine Dipolmomentbildung zur Folge hat. Es entsteht eine attraktive Wechselwirkung, deren Größe durch Gleichung (2.14) gegeben ist.

$$V_{att}(R) = -\frac{\alpha e^2}{2 R^4} \quad (2.14)$$

Die Polarisierbarkeit des Moleküls wird durch α ausgedrückt, e entspricht der Elementarladung und R dem Abstand des Elektrons zum Molekül. Durch den Drehimpuls des Elektrons wird außerdem ein repulsives Zentrifugalpotential erzeugt, dargestellt in Gleichung (2.15) mit $\hbar = h/2\pi$, h der Planckschen Konstante, μ der reduzierten Masse ($\mu \approx m_e$, m_e der Elektronenmasse) und ℓ der Drehimpulsquantenzahl.

$$V_{rep}(R) = \frac{\hbar^2 \ell (\ell + 1)}{2 \mu R^2} \quad (2.15)$$

Zusammen ergeben das attraktive (Gl. (2.14)) und das repulsive Potential (Gl. (2.15)) das effektive Wechselwirkungspotential $V(R)$ (Gl. (2.16))

$$V(R) = V_{att}(R) + V_{rep}(R) = -\frac{\alpha e^2}{2 R^4} + \frac{\hbar^2 \ell (\ell + 1)}{2 \mu R^2} \quad (2.16)$$

Die derart von einem Elektron mit $\ell > 0$ (in Abbildung 2.2 mit der Energie ε) gebildete Barriere kann vom Elektron durchtunnelt werden. So sind quasi-stationäre (quasigebundene) Zustände möglich, die energetisch oberhalb des Neutralzustandes liegen (in Abbildung 2.2 dem Zustand E_1 entsprechend).

Im Bild der Molekülorbitaltheorie bedeutet dies die Besetzung eines virtuellen Orbitals, das durch die Drehimpulsquantenzahl ℓ charakterisiert ist, mit einem der Symmetrie und Energie dieses Orbitals entsprechenden Elektron. Die Lebensdauer einer Shape-Resonanz hängt unter anderem von der Breite und der Höhe der von ℓ bestimmten Drehimpulsbarriere ab [34]. Neben dem jederzeit möglichen Verlust des eingelagerten Elektrons (umgekehrter Tunnelprozeß ins Kontinuum) ist die Stabilisation über Dissoziation eine Alternative.

Bei Molekülen mit positiver adiabatischer Elektronenaffinität (siehe Kapitel 2.3) ist auch die Anlagerung von s-Elektronen (d. h. mit einem Drehimpuls $\ell = 0$) möglich. Im Falle dieser als *Nuclear-Excited Feshbach* oder

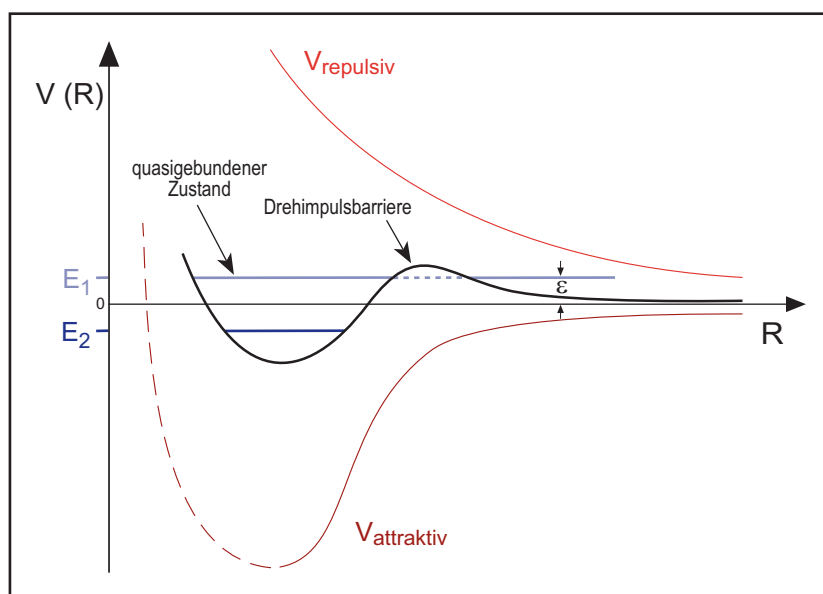


Abbildung 2.2. Effektives Wechselwirkungspotential zwischen Elektron und Molekül im Falle einer Shape-Resonanz als Summe aus attraktivem und repulsivem Potential.

auch *Vibrational Feshbach* bezeichneten Resonanz liegt der anionische Zustand unterhalb des neutralen elektronischen Grundzustandes. Die Energie des Elektrons wird dabei auf Schwingungsfreiheitsgrade des Anions verteilt und eine Rückkehr in den neutralen Zustand über Abgabe des Elektrons ist somit entropisch erschwert. Befindet sich genügend Schwingungsenergie in einer dissoziativen Koordinate, kann auch hier ein Bindungsbruch erfolgen.

2.2.2 Mehrteilchen-Resonanz

Ändert die Elektronenanlagerung die ursprüngliche elektronische Konfiguration des Moleküls, und halten sich letztendlich zwei Elektronen in normalerweise unbesetzten Orbitalen auf, so spricht man von einer *Core excited*-Resonanz oder auch *Two Particle-One Hole (2p-1h)*-Resonanz. Wie bei der Einteilchen-Resonanz ist auch hier eine Shape-Resonanz möglich, bei welcher der anionische oberhalb des neutralen elektronischen Zustandes liegt.

Liegt der anionische Zustand unterhalb des neutralen, so spricht man von einer Feshbach-Resonanz. Einen vergleichenden Überblick der erwähnten Resonanzarten gibt Abbildung 2.3.

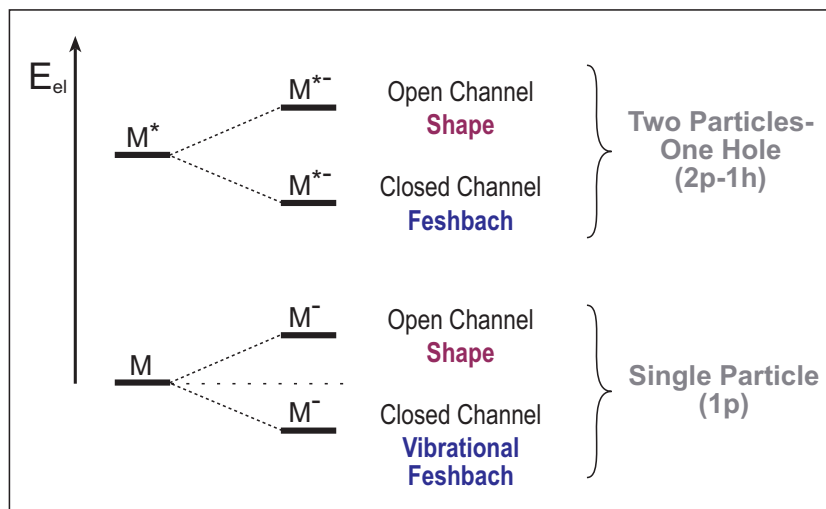


Abbildung 2.3. Energievergleich der Ein- und Mehrteilchen-Resonanzen eines Moleküls M . Die Ordinatenachse zeigt die elektronische Energie E_{el} .

Die Shape-Resonanzen werden auch als *Open Channel*-Resonanzen bezeichnet, da das gebildete TNI oberhalb des jeweiligen Zustandes des neutralen Moleküls liegt und somit relativ leicht über den Kanal Autodetachment wieder in den entsprechenden ungeladenen Molekülzustand zurückkehren kann. Shape-Resonanzen sind im allgemeinen bei Energien von 0 bis 4 eV oberhalb des Grundzustandes zu finden, ihre Lebensdauern liegen zwischen 10^{-15} und 10^{-10} s [35].

Feshbach-Resonanzen können hingegen nicht über einen Ein-Elektronenprozeß in den assoziierten neutralen Zustand übergehen. Dazu ist eine Änderung der elektronischen Konfiguration notwendig, was mit einer längeren Lebensdauer dieser Resonanzen einhergeht. Die Lebensdauer eines derart gebildeten Anions kann einige Mikrosekunden betragen [35]. Sie bezeichnet man daher auch als *Closed Channel*-Resonanzen.

2.3 Stabilität von Resonanzen

Eine positive Elektronenaffinität (EA) eines Moleküls weist darauf hin, daß die Energie der Spezies M^- niedriger ist als die von M . Dies ist eine Grundvoraussetzung für die Bildung eines stabilen negativen Ions. Die *adiabatische* Elektronenaffinität (AEA) gibt die Energiedifferenz zwischen den Grundzuständen des neutralen Moleküls und des entsprechenden Anions an. Die *vertikale* Elektronenaffinität (VEA) steht für einen vertikalen Übergang vom neutralen Grundzustand zum Anion (Franck-Condon-Prinzip, Kapitel 2.5). Die *vertikale Detachmentenergie* (VDE) bezeichnet die Ablöseenergie des Elektrons vom anionischen Grundzustand bei festgehaltener Geometrie (Abbildung 2.4).

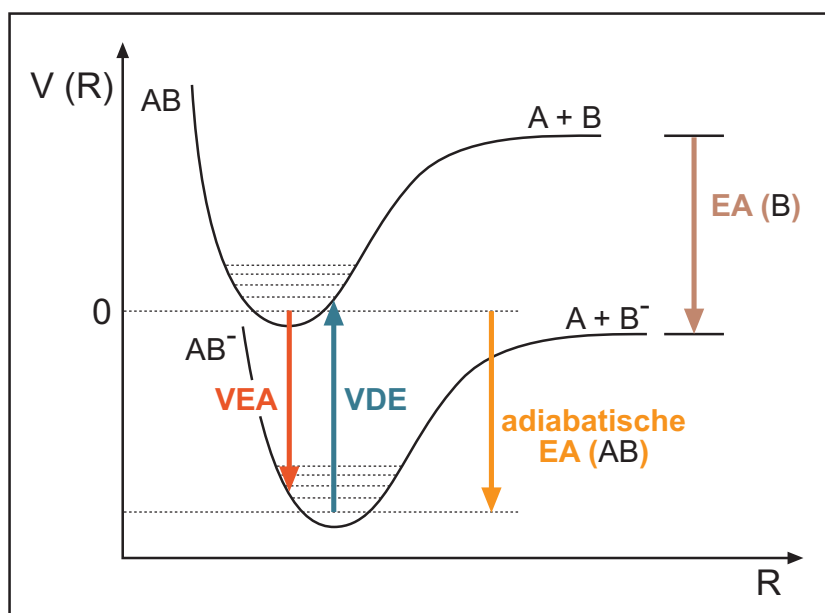


Abbildung 2.4. Schematische Verhältnisse von adiabatischer und vertikaler Elektronenaffinität (AEA bzw. VEA) sowie vertikaler Detachmentenergie (VDE) in einem Molekül AB mit positiver EA .

Experimentell ist der Wert der adiabatischen EA nicht direkt bestimmbar, da der Kernabstand des Anions im Gleichgewicht meist größer ist als

im Neutralteilchen und somit unterschiedliche Kerngeometrien vorliegen. Die *VDE* hingegen kann aus Photodetachment-Experimenten erhalten werden, bei denen durch Einstrahlung eines Photons geeigneter Wellenlänge das zusätzliche Elektron des im Gleichgewicht vorliegenden Anions herausgelöst wird [36]. Die Elektronenanlagerungsspektroskopie liefert zusätzlich die vertikale (negative) *EA*, auch als *vertikale Anlagerungsenergie* (*VAE*) bezeichnet. Trotz positiver *EA* ist die Ausbildung eines stabilen temporären negativen Ions nicht ohne weiteres möglich. Bei der Elektronenanlagerung erfolgt oft ein Übergang vom Vibrationsgrundzustand des Neutralmoleküls in einen schwingungsangeregten Zustand des Anions (Abb. 2.5).

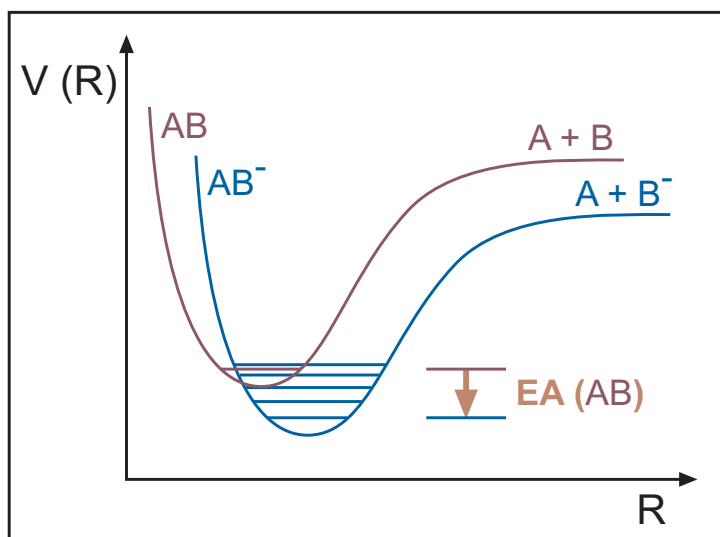


Abbildung 2.5. Schematisches Potentialdiagramm für ein zweiatomiges Molekül mit positiver *EA*.

Das angelagerte Elektron ist im metastabilen Anion nur durch die Potentialbarriere gebunden (siehe Abb. 2.2). Da unter Einzelstoßbedingung die intermolekulare Wechselwirkung entfällt, kann eine Stabilisierung des anionischen Zustandes nur durch Verteilung der Überschussenergie auf andere innere Freiheitsgrade des Teilchens stattfinden. Es zeigt sich, daß Moleküle mit mehr als sechs Atomen eine ausreichend hohe Dichte an Schwingungszuständen

besitzen, um Autodetachment soweit zu verzögern, daß das entsprechende molekulare Anion massenspektrometrisch beobachtbar wird [37]. Die Dissoziation des TNI wird umso wahrscheinlicher, je länger die Lebensdauer des TNI gegenüber Autodetachment ist (siehe Kapitel 2.1.2), die Existenz energetisch erreichbarer Dissoziationskanäle vorausgesetzt.

2.4 Der Wirkungsquerschnitt

Als Wirkungsquerschnitt eines Moleküls für einen bestimmten Prozeß wird allgemein ein senkrecht zu einem einfallenden Teilchenstrahl stehender Querschnitt bezeichnet, in den der Strahl eintreten muß, um in Wechselwirkung mit diesem betreffenden Molekül treten zu können. Der Wirkungsquerschnitt ist also ein Maß für die Wahrscheinlichkeit des Eintretens der interessierenden Reaktion. Er beschreibt eine Fläche und liegt üblicherweise in der Größenordnung der geometrischen Dimensionen des betreffenden Teilchens.

Der absolute Wirkungsquerschnitt σ_T für die Streuung von Elektronen an Molekülen entspricht der Summe sämtlicher Einzelquerschnitte wie elastischem Stoß (σ_{el}), Anregung (σ_{ex}), Anlagerung (σ_{at}), (positiver) Ionisation (σ_{ion}) und weiterer Wechselwirkungen (σ_{var}):

$$\sigma_T = \sigma_{el} + \sigma_{ex} + \sigma_{at} + \sigma_{ion} + \sigma_{var} \quad (2.17)$$

Quantenmechanisch kann die Streuung als ein Vorgang beschrieben werden, bei dem die ebenen Wellen der einfallenden Elektronen nach der Streuung in auslaufenden Kugelwellen resultieren. In dieser Partialwellenmethode setzt sich der Gesamtstreuungsquerschnitt aus der Summe der partiellen Wirkungsquerschnitte sämtlicher Drehimpulse ℓ zusammen:

$$\sigma_\ell = \frac{4\pi}{k^2} \sum_{\ell=0}^{\infty} (2\ell + 1) \sin^2 \delta_\ell \quad (2.18)$$

mit

$$k^2 = \frac{2\mu\epsilon}{\hbar^2} \quad (2.19)$$

Die Elektronenenergie ist ϵ , die reduzierte Masse μ in Gl. (2.19) kann durch die Elektronenmasse m_e angenähert werden. Die Phasenverschiebung der Elektronenwelle durch Interaktion mit dem Molekül wird durch δ_ℓ ausgedrückt. Aus den Gleichungen (2.18) und (2.19) ist zu erkennen, daß σ_ℓ reziprok von der Elektronenenergie abhängt:

$$\sigma_\ell \propto \frac{1}{\epsilon} \quad (2.20)$$

Es kann gezeigt werden, daß zwischen 0.5 und 15 eV praktisch nur p-, d- und f-Partialwellen ($1 \leq \ell \leq 3$) zu berücksichtigen sind. Bei sehr geringen Elektronenenergien wird der Streuquerschnitt jedoch ausschließlich durch s-Wellenanlagerung ($\ell = 0$) bestimmt, bei der keine Drehimpulsbarriere induziert wird.

Der Wirkungsquerschnitt verhält sich nach Wigner im speziellen Fall der Elektronenanlagerung wie

$$\sigma_0 \propto \frac{1}{\sqrt{\epsilon}} \quad , \quad (2.21)$$

d. h. der Wirkungsquerschnitt nimmt mit abnehmender Elektronenenergie schwächer zu als durch Gl. (2.20) beschrieben [38].

Prinzipiell gilt für Wirkungsquerschnitte einer Reaktion nahe ihrer Energieschwelle, daß sie (unabhängig vom Reaktionsmechanismus) von den *weitreichenden* Kräften bestimmt werden [38,39]. Diese Abhängigkeit (Gleichung (2.21)) wurde bereits 1905 von Langevin für Ion-Molekülreaktionen vorhergesagt [40]. Bei der Kollision eines Elektrons mit einem Molekül wird dieses Potential durch das ladungsinduzierte Dipolpotential dominiert (siehe Seite 12, Gleichung (2.14)), zu dem auch die Polarisierbarkeit des Moleküls beiträgt. Man erhält entsprechend nach Langevin den Wirkungsquerschnitt σ_L :

$$\sigma_L = \pi \sqrt{\frac{2 \alpha e^2}{\epsilon}} \quad (2.22)$$

Nach Gleichung (2.22) ergibt sich demzufolge die gleiche Energieabhängigkeit, wie sie von Wigner vorhergesagt wurde. Eine quantenmechanische Behandlung von Vogt und Wannier lieferte mit σ_{VW} einen doppelt so großen

Wert wie σ_L [41]:

$$\sigma_{VW} = 4\pi a_0^2 \sqrt{\frac{\alpha}{2\epsilon}} \quad , \quad (2.23)$$

mit a_0 für den Bohrschen Atomradius (0.53 Å). Gleichung (2.23) gilt nur für Moleküle ohne elektrisches Dipol- und Quadrupolmoment. Ein Ausdruck, der sich im Grenzbereich $\epsilon \rightarrow 0$ mit σ_{VW} deckt und für größere Elektronenenergien den geometrischen Querschnitt liefert, wurde von Klots entwickelt [42]:

$$\sigma_K = \frac{\pi a_0^2}{2\epsilon} \left(1 - e^{-4\sqrt{2\alpha\epsilon}} \right) \quad (2.24)$$

Diese Abhängigkeit des Querschnitts entsprechend Gleichung (2.24) wurde durch Messungen bei Energien < 1 meV an SF₆ in der Gasphase bestätigt [43].

Im realen Fall indessen werden die Verhältnisse sehr schnell kompliziert. Eine einfachere Möglichkeit, die Gestalt der beobachteten Resonanzen zu deuten, bietet das Franck-Condon-Prinzip, welches im folgenden Abschnitt 2.5 behandelt wird.

2.5 Dissoziative Elektronenanlagerung

Die dissoziative Elektronenanlagerung, der Zerfall eines TNIs in ein negatives und ein oder mehrere neutrale Fragmente (siehe Gleichung (2.12)), stellt den für diese Arbeit wesentlichen Reaktionskanal dar. Sie läßt sich in einem zweidimensionalen Potentialdiagramm (Abbildung 2.6) darstellen.

Die Born-Oppenheimer-Approximation (BOA), die Möglichkeit der Separierung der Bewegung von Elektron und Kern aufgrund des Massenverhältnisses von 1:1836 von Elektron zu Proton und der wesentlich schnelleren Elektronenbewegung, ist die Grundlage für diese Darstellung. Beim zweiatomigen Molekül ist dessen potentielle Energie gegen den Abstand der Kerne zueinander aufgetragen, bei einem mehratomigen Teilchen entspricht das Bild einem Schnitt durch die multidimensionale Potentialhyperfläche des Moleküls.

Nach dem Franck-Condon-Prinzip, das auf der BOA aufbaut, erfolgt ein elektronischer Übergang bei starrem Kerngerüst, d. h. die Kernkoordinaten sind am Anfang und Ende des Übergangs gleich. Dieser erfolgt in dem Sinne

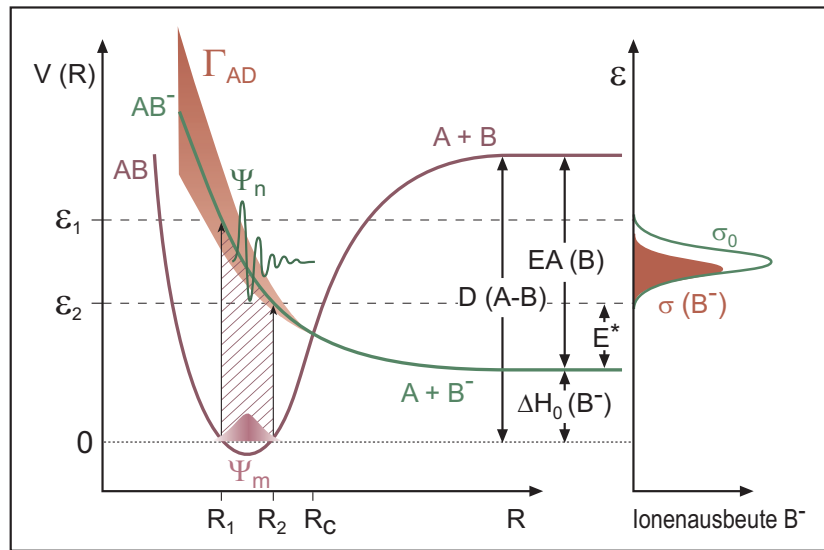


Abbildung 2.6. Born-Oppenheimer Potentialdiagramm zur Veranschaulichung der dissoziativen Elektronenanlagerung für ein zweiatomiges Molekül AB. Der anionische Zustand ist hier rein repulsiv. Der Franck-Condon-Bereich ist schraffiert dargestellt.

vertikal, daß er durch eine senkrechte Linie innerhalb der molekularen Potentialkurven dargestellt werden kann. Diese Linie endet an einem Umkehrpunkt (klassisch gesehen an einem stationären Punkt) des höherliegenden Zustandes. Da diese Linie nur den wahrscheinlichsten Übergang repräsentiert, muß man genauer von einem Übergangsbereich sprechen (Franck-Condon-Bereich). In Abbildung 2.6 liegt jener zwischen den Kernabständen R_1 und R_2 . Ein Übergang kann stattfinden, wenn die Energie des Elektrons Werte zwischen ε_1 und ε_2 besitzt. Die in dieser Abbildung erreichte Kurve repräsentiert einen rein repulsiven Zustand des TNIs, der Besetzung eines stark A-B-antibindenden Orbitals entsprechend. Die Übergangswahrscheinlichkeit wird mit dem *Franck-Condon-Faktor* (*FCF*) beschrieben (Gl. (2.25)):

$$FCF = |\langle \Psi_m | \Psi_n \rangle|^2 \quad (2.25)$$

Ψ_m ist im Beispiel der Abbildung 2.6 die Vibrationswellenfunktion im Schwingungsgrundzustand des Moleküls AB, Ψ_n die Wellenfunktion des Endzustandes. Das Quadrat des Überlappungsintegrals von Ψ_m und Ψ_n ergibt den Franck-Condon-Faktor.

Bei einem rein repulsiven Potentialverlauf für AB^- ist Ψ_n angenähert durch eine Delta-Funktion. Die Form der Ionenausbeutekurve (für B^- in Abb. 2.6) spiegelt daher nach dem Reflexionsprinzip der Quantenmechanik das Gaußprofil der Schwingungswellenfunktion des Ausgangszustandes wieder [44]. Das Resonanzprofil läßt somit Rückschlüsse auf die relative Lage beider Potentialkurven zu. Daneben wird die Form von der Energiebreite des anionischen Zustandes und dessen Repulsivität im Franck-Condon-Bereich sowie der Weichheit des Oszillators des neutralen Zustandes beeinflusst.

Solange der sich nach dem Elektroneneinfang aufweitende Kernabstand den Punkt R_c nicht überschritten hat, besteht für das TNI die Möglichkeit, über Autodetachment in den Neutralzustand zurückzukehren. Nach dem Passieren dieses Kreuzungspunktes ist die Dissoziation der einzige verbleibende Weg des Anions.

Der Wirkungsquerschnitt σ des abgebildeten Dissoziationskanals ($A + B^-$) kann als

$$\sigma(B^-) = P \sigma_0 \quad (2.26)$$

ausgedrückt werden, wobei der Wirkungsquerschnitt der TNI-Bildung durch σ_0 dargestellt wird. Die Überlebenswahrscheinlichkeit von $AB^{-\#}$ bis zum Punkt R_c wird repräsentiert durch P , die sich nach

$$P = \exp\left(-\frac{\tau_D}{\tau_{AD}}\right) \quad (2.27)$$

aus der Lebensdauer bezüglich Autodetachment (τ_{AD}) und Dissoziation (τ_D) zusammensetzt. Die Wahrscheinlichkeit P wird also entsprechend Gleichung (2.27) größer, wenn das zusätzliche Elektron lange am Molekül verbleibt (τ_{AD} groß), und die räumliche Trennung der Atome A und B schnell vonstatten geht (τ_D klein).

Die Lebensdauer τ_{AD} und die Energiebreite Γ_{AD} des TNIs sind über die Heisenbergsche Unschärferelation nach

$$\tau_{AD}(R) \approx \frac{\hbar}{\Gamma_D(R)} \quad (2.28)$$

verknüpft. Generell nimmt die Überlebenswahrscheinlichkeit mit niedrigerer Energie zu, was zu einer Rotverschiebung des Maximums von $\sigma(B^-)$ im Vergleich zu σ_0 führt (*survival probability shift*) (siehe Abb. 2.6).

Der Dissoziation muß nicht notwendigerweise ein repulsiver Zustand vorgelagert sein. Eine Möglichkeit besteht in einer Schwingungsprädissoziation (Abbildung 2.7) [16]. Dabei besitzt das Anion zwar genügend Vibrationsenergie um zu zerfallen, diese ist jedoch auf eine nichtdissoziative Normalkoordinate Q_1 konzentriert. Die dort vorhandene Energie liegt unter der Dissoziationsgrenze dieser Koordinate. Erst in einem weiteren Schritt führt die Kopplung mit einer anderen, dissoziativen Koordinate Q_2 zur Dissoziation.

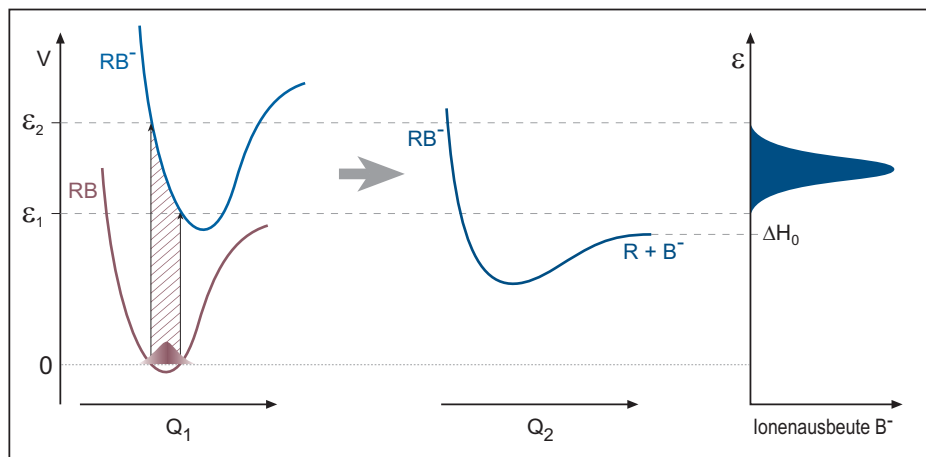


Abbildung 2.7. Potentialdiagramm für DEA über Schwingungsprädissoziation.

Ein anderer Mechanismus besteht in der Umlagerung des Anions (Abbildung 2.8), die Voraussetzung für den Zerfall ist.

Die dissoziative Elektronenanlagerung läßt sich allerdings nur dann zutreffend als Franck-Condon-Übergang auf eine repulsive anionische Potential-

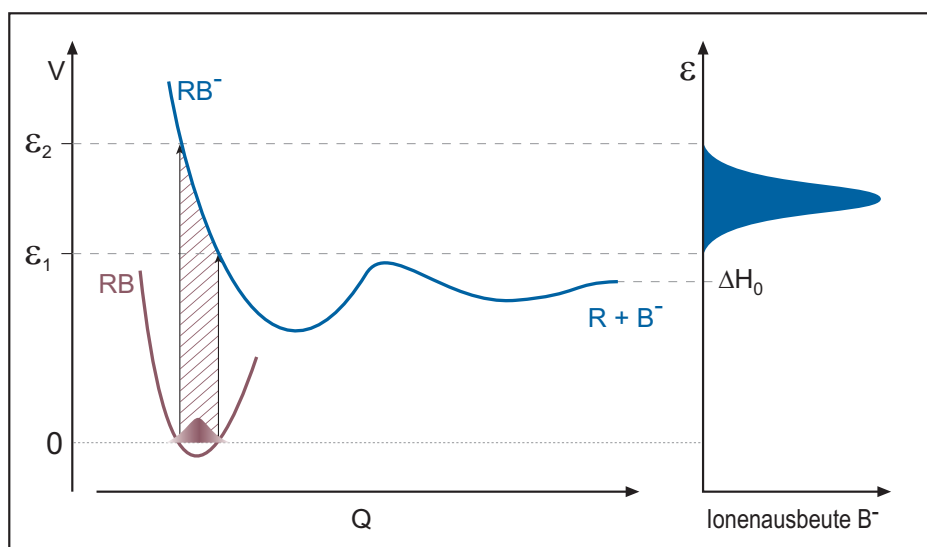


Abbildung 2.8. Potentialdiagramm für dissoziative Elektronenanlagerung über eine Umlagerung des temporären negativen Ions.

kurve im Sinne von Abbildung 2.6 beschreiben, wenn der anionische Zustand aufgrund einer Shape-Resonanz zustande kommt. Für sehr niedrige Energien (nur s-Wellen) nahe 0 eV ist die Born-Oppenheimer-Näherung nicht mehr strikt gültig, und das Bild lokalisierter Potentialkurven kann nicht mehr uneingeschränkt verwendet werden.

2.6 Energiebilanz und Thermodynamik der DEA

Die thermodynamische Energiebilanz der dissoziativen Elektronenanlagerung an ein Molekül AB in die Fragmente A und B⁻ (Abbildung 2.6) ist in Gleichung (2.29) aufgestellt.

$$AE(B^-) = D(A-B) - EA(B) + E^* \quad (2.29)$$

$AE(B^-)$ ist hierbei die *experimentelle* Auftrittsenergie für das negative Fragment B⁻. Die Dissoziationsenergie des neutralen Moleküls für den betrachte-

ten Bindungsbruch wird durch $D(A-B)$ wiedergegeben. $EA(B)$ steht für die Elektronenaffinität des neutralen Fragments B, welches das aufgenommene Elektron anlagert. Sie geht mit negativem Vorzeichen ein, da beim Elektreneinfang und der Bildung eines stabilen Anions Energie frei wird. E^* ist die Überschußenergie des Prozesses.

Die Dissoziationsenthalpie $D(A-B)$ der gespaltenen Bindung läßt sich aus der Summe der Bildungsenthalpien ΔH_f aller bei der Dissoziation beteiligten Teilchen (mit ihren stöchiometrischen Faktoren) ermitteln. In erster Näherung wird der temperaturabhängige Bindungsenergieanteil vernachlässigt, so daß Standardbildungsenthalpien bei 298 K herangezogen werden können (Gl. (2.30)).

$$D(A-B) = \Delta H_f(A) + \Delta H_f(B) - \Delta H_f(AB) \quad (2.30)$$

Aus den Gleichungen (2.29) und (2.30) ergibt sich für die experimentelle Auftrittsenergie Gleichung (2.31).

$$AE(B^-) = \Delta H_f(A) + \Delta H_f(B) - \Delta H_f(AB) - EA(B) + E^* \quad (2.31)$$

Die minimale Energie für einen dissoziativen Elektronenanlagerungsprozeß, die thermodynamische Auftritts- oder Schwellenenergie, ist durch Gleichung (2.32) gegeben. Die Überschußenergie E^* ist für diesen Fall entsprechend gleich Null.

$$\Delta H_0(B^-) = D(A-B) - EA(B) \quad (2.32)$$

Unterhalb dieses Energiebetrags ist der entsprechende Zerfallskanal aus energetischen Gründen nicht zugänglich. Ist dieser Betrag von $\Delta H_0(B^-)$ bekannt, kann mit Gleichung (2.33) die Überschußenergie E^* des DEA-Prozesses berechnet werden.

$$E^* = AE(B^-) - \Delta H_0(B^-) \quad (2.33)$$

Besteht das Molekül lediglich aus zwei Atomen, ist nur eine Zunahme von translatorischer und elektronischer Energie der Bruchstücke möglich. Bei einem vielatomigen Molekül hingegen kann sich diese Energie zusätzlich auf

vibratorische und rotatorische Freiheitsgrade übertragen (Gl. (2.34)).

$$E^* = E_{trans} + E_{vib} + E_{rot} + E_{el} \quad (2.34)$$

Gemäß der Impulserhaltung läßt sich über die Messung der kinetischen Energie des anionischen Fragmentes die gesamte, auf alle Fragmente verteilte Translationsenergie bestimmen. Ist das negative Ion einatomig, kann es nur translatorische Energie aufnehmen, und die gesamte verbleibende Energie ($E^* - E_{trans}$) wird auf die Freiheitsgrade des neutralen Fragments verteilt. Eine experimentelle Methode zur Bestimmung des kinetischen Anteils der Überschußenergie ist die Flugzeitmassenspektrometrie (time-of-flight, TOF), die in dieser Arbeit jedoch nicht zur Anwendung kam.

