

Elektronen-stimulierte Reaktionen in molekularen Nanofilmen

Dissertation zur Erlangung des akademischen Grades des
Doktors der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.)
eingereicht im Fachbereich Biologie, Chemie, Pharmazie der Freien
Universität Berlin

vorgelegt von Mario Orzol
Berlin, März 2010

Datum der Disputation: 30.4.2010

Erstgutachter: Prof. Dr. Eugen Illenberger

Zweitgutachter: Prof. Dr. Eckart Rühl

Diese Dissertation entstand während meiner Zeit als Promotionsstipendiat (Januar 2006 bis März 2010) am Institut für Biologie, Chemie, Pharmazie der Freien Universität Berlin unter der Leitung von Prof. Dr. Eugen Illenberger.

Bei dieser Gelegenheit möchte ich mich ganz herzlich bei Herrn Prof. Dr. Eugen Illenberger für die freundliche Aufnahme in seine Arbeitsgruppe, die Bereitstellung eines hochinteressanten Themas, die gute Unterstützung und außerdem für seine Geduld und konstruktive Kritik bedanken. Seine Erfahrungen, Ideen und Ratschläge waren mir während der Forschungstätigkeit und der Erstellung meiner Dissertation eine große Hilfe.

Ich danke auch Prof. Dr. Grzegorz Karwasz für seine Unterstützung und für die Möglichkeit im Rahmen einer Kooperation einige Experimente an der Nicolaus Copernicus Universität in Torun am dortigen Institut für Physik durchzuführen.

Für die angenehme Arbeitsatmosphäre in der Arbeitsgruppe danke ich meinen Kollegen Constanze König-Lehmann, Dr. Iwona Dabkowska, Dr. Ilko Bald, Dr. Sascha Golke, Dr. Judith Langer, Dr. Isabel Martin und Dr. Tihomir Solomun.

Ein ganz besonderes Dankeschön gilt meiner Familie und der Familie Helmke, die mich immer tatkräftig unterstützt haben und sehr viel Geduld mit mir aufbrachten.

Herrn Prof. Dr. Eckart Rühl danke ich für die Übernahme der Zweitbegutachtung.

Veröffentlichungen, die im Rahmen dieser Arbeit entstanden sind:

Reactions in nanofilms of trifluoroacetic acid (CF₃COOH) driven by low energy electrons

M. Orzol, T. Sedlacko, R. Balog, J. Langer, G. Karwasz, E. Illenberger, A. Lafosse, M. Bertin, A. Domaracka, R. Azria
International Journal of Mass Spectrometry (2006), 254(1-2), 63-69

Bond and site selectivity in dissociative electron attachment to gas phase and condensed phase ethanol and trifluoroethanol

M. Orzol, I. Martin, J. Kocisek, I. Dabkowska, J. Langer, E. Illenberger
Physical Chemistry Chemical Physics (2007), 9(26), 3424-3431

Electron attachment to chloronitrobenzene: Formation of negative ions from gas phase and condensed phase molecules

I. Dabkowska, M. Orzol, I. Bald, J. Langer, E. Illenberger
Chemical Physics Letters (2008), 455(4-6), 139-144

Reactions in gas phase and condensed phase C₆F₅X (X = NCO, CH₂CN) triggered by low energy electrons

I. Dabkowska, H. Flosadottir, M. Orzol, S. Ptasinska, I. Bald, O. Ingolfsson and E. Illenberger
Physical Chemistry Chemical Physics (2009), 11(26), 5323-5330

Electron-induced reactions in condensed phase chlorodifluoro acetic acid (CClF₂COOH): Desorption of fragment anions and formation of CO₂

M. Orzol, J. Kopyra, C. König-Lehmann and E. Illenberger (in Vorbereitung)

Inhalt

1	Einleitung	1
2	Theoretische Grundlagen	4
2.1	Wechselwirkungen von niederenergetischen Elektronen mit Molekülen	4
2.1.1	Direkte Streuung	5
2.1.2	Resonanter Elektroneneinfang (Bildung eines temporären negativen Ions, TNI)	6
2.2	Bildungs- und Relaxationsprozesse eines TNI in unterschiedlichen Aggregatzuständen	9
2.2.1	Einzelmoleküle	9
2.2.2	Molekulare Cluster	12
2.2.3	Kondensierte Phase	13
2.3	Messmethodik	15
2.3.1	Thermische Desorptionsspektroskopie (TDS)	15
2.3.2	Elektronen-stimulierte Desorption (ESD)	17
3	Experimenteller Teil	20
3.1	Apparativer Aufbau und Versuchsdurchführung	20
3.1.1	Trochoidaler Elektronenmonochromator	23
4	Ergebnisse und Diskussion	25
4.1	Elektronen-induzierte Prozesse in der Gasphase und in kondensierten Filmen	25
4.1.1	Dissoziative Elektronen Anlagerung (DEA) an Methanol	25
4.1.2	a) DEA-Reaktionen von Ethanol ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$)	35
	b) Elektronen-stimulierte Desorption von Fragmentationen aus kondensiertem Ethanol	43
4.1.3	a) Elektronen-stimulierte Reaktionen von Trifluorethanol ($\text{CF}_3\text{CH}_2\text{OH}$) in der Gasphase	50
	b) Elektronen-stimulierte Desorption von Fragmentationen aus kondensiertem $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{OH}$ (Bindungs- und Ortselektive Abspaltung von H^\cdot)	58

4.1.4	a) Bildung negativer Ionen aus 1,3 Chlornitrobenzol	69
	b) Elektronen-stimulierte Desorption von Fragment- ionen aus kondensiertem 1,3 Chlornitrobenzol	79
	c) Ionendesorption aus Nitrobenzol und 1,3 Chlornitrobenzol	86
4.1.5	a) Elektronenanlagerung an Pentafluorbenzylcyanid ($C_6F_5CH_2CN$) und Pentafluorphenylisocyanat (C_6F_5NCO)	94
	b) Elektronen-stimulierte Desorption von Fragment- ionen aus kondensiertem $C_6F_5CH_2CN$ und C_6F_5NCO und Vergleich zur Ionenbildung in der Gasphase	108
4.1.6	Elektronen-Anlagerung an Difluorchloressigsäure	123
5	Summary and Conclusions	145
6	Anhang	
	Berechnung der Polarisationsenergie von O^- im Medium C_2H_5OH	152
7	Literaturverzeichnis	153

1 Einleitung

In dieser Arbeit wird die Wechselwirkung niederenergetischer Elektronen (0-20 eV) mit molekularen Nanofilmen studiert. Die Moleküle werden im Ultrahochvakuum (UHV) mit einer Stärke von wenigen Monolagen auf ein kryostatisches (40 K) Metallsubstrat aufgebracht. Gemessen wird die Desorption negativ geladener Ionen, die massenspektrometrisch als Funktion der primären Elektronenenergie registriert werden. Diese Untersuchungsmethode wird Elektronen-stimulierte Desorption kurz ESD genannt. Die Desorption eines Ions erfordert allerdings die Überwindung der Polarisationswechselwirkung der Ladung mit seiner Umgebung (siehe Kapitel 2.3.2). Sie stellt mithin einen energetisch ungünstigen Prozess dar. Die Methode der ESD wird daher nur begrenzt Informationen über Vorgänge liefern, die durch die Elektronen im Film induziert werden. Aus diesem Grunde wird zusätzlich die Methode der Thermischen Desorptionsspektroskopie (TDS) eingesetzt. Hier lässt man den entsprechenden Film eine bestimmte Zeit mit dem Elektronenstrahl bei definierter Energie wechselwirken. Anschließend wird der bestrahlte Film thermisch desorbiert. Dabei werden die desorbierten Neutralteilchen massenspektrometrisch als Funktion der Temperatur des Substrats registriert. Der Vergleich mit dem TDS-Spektrum des unbestrahlten Filmes liefert dann möglicherweise Informationen über die im Film induzierten Reaktionen. Die Interpretationen der TDS-Ergebnisse wird allerdings durch die Tatsache erschwert, dass bei der massenspektrometrischen Analyse (Ionisation mit 70 eV Elektronen) die ionisierten Zielobjekte mehr oder weniger starken Fragmentierungen ausgesetzt sind.

Ein dominanter Prozess bei der Wechselwirkung langsamer Elektronen mit Molekülen ist die Erzeugung eines Transienten Negativen Ions (TNI) durch Elektroneneinfang [1,2]. Da der Elektroneneinfang ein resonanter Prozess ist, wird das erzeugte Mutteranion oft auch als Resonanz oder Negativ-Ionen Resonanz bezeichnet. Atomare und molekulare Resonanzen sind seit ihrer Entdeckung vor 50 Jahren [3,4] eingehend in der Gasphase untersucht worden

[1-6]. Molekulare Resonanzen können unter bestimmten energetischen Voraussetzungen in ein negativ geladenes Fragment-Ion und in ein oder mehrere neutrale Fragmente dissoziieren (Dissoziative Elektronenanlagerung). Eine weitere Möglichkeit besteht darin, dass das TNI das Exzesselektron wieder emittiert (Autodetachment). Im Allgemeinen konkurrieren beide Prozesse miteinander [7].

Die Dissoziative Elektronenanlagerung (DEA) ist durch zwei herausragende Eigenschaften charakterisiert: (1) unter bestimmten Voraussetzungen (die mit der Elektronenaffinität des erzeugten Fragments zusammenhängt, siehe Kapitel 4.1.1) kann die Dissoziation des Zielmoleküls bei Elektronenenergien erfolgen, die weit unter den entsprechenden Bindungsenergien liegen, und (2) da der Wirkungsquerschnitt des Elektroneneinfangs mit sinkender Elektronenenergie steigt [8], können die Querschnitte für DEA sehr hohe Werte annehmen und in der Nähe von 0 eV so anwachsen, dass sie Größenordnungen über dem geometrischen Querschnitt des Zielmoleküls liegen [9].

Aus diesen Gründen spielen Elektronenanlagerungsprozesse in vielen Bereichen der Anwendungs- und Grundlagenforschung eine bedeutende Rolle. Das reicht von Prozessen in der Erdatmosphäre [10,11] und im interstellaren Raum über Reaktionen in jeder Art von industriell genutztem Plasma [12,13] bis hin zu Vorgängen in biomolekularen Systemen. Zum Beispiel wird der Licht-getriebene Transfer locker gebundener Elektronen in Eisteilchen der polaren Stratosphäre auf adsorbierten Halogenverbindungen für die Entstehung des antarktischen Ozonloches verantwortlich gemacht. In der Tumor Strahlentherapie werden langsame Sekundärelektronen in großer Zahl erzeugt und neueste Forschungen weisen darauf hin, dass diesen Elektronen über resonante Einfangprozesse eine entscheidende Rolle bei der komplexen Sequenz von Reaktionen zukommt, die letztendlich zu Strangbrüchen führt [14,15].

Gegenwärtig wird daran gearbeitet, hochempfindliche Sensoren zum Aufspüren kleinster Mengen von Sprengstoffen oder Drogen zu entwickeln, deren Prinzip unter anderem auf dem Einfang von Elektronen beruht [16,17]. Solche Analysegeräte können z.B. bei der Passagier- und Gepäckkontrolle an Flughäfen

zum Einsatz kommen. Schließlich sei hier noch die Tunnelmikroskopie genannt (STM, Surface Tunneling Microscopy) bei der das tunnelnde Elektron im adsorbierten Molekül über resonanten Elektroneneinfang Reaktionen auslösen kann [18,19]. Resonanzen in der kondensierten Phase wurden erstmalig vor etwa 20 Jahren in der Arbeitsgruppe von Léon Sanche (Sherbrooke) via ESD an einem Sauerstofffilm entdeckt und studiert [20]. Die Ausbeute der desorbierten O⁻-Ionen zeigte klare Resonanzstruktur. Damit war gezeigt, dass Negativ-Ionen-Resonanzen in der kondensierten Phase existieren und via ESD beobachtet werden können.

In der Zwischenzeit konnte nachgewiesen werden, dass DEA z.B. die Synthese von Ozon in einem Sauerstofffilm [21] und die Bildung von Cl₂ in einem C₂F₄Cl₂ Film [22] auslöst.

In der vorliegenden Arbeit soll anhand von ausgesuchten Molekülen und Molekülklassen untersucht werden, wie sich die Vorgänge verändern, wenn man von der Gasphase zur kondensierten Phase geht. Dabei kann auf die Ergebnisse aus der Gasphase zurückgegriffen werden, die in unserer Arbeitsgruppe durchgeführt wurden.

Zunächst wird die Elektronen-stimulierte Desorption (ESD) von Fragmentionen aus Ethanol und Trifluorethanol untersucht und mit der dissoziativen Elektronenanlagerung (DEA) verglichen. Die ESD von H⁻ aus Trifluorethanol zeigt bemerkenswerte Eigenschaften. Hier kann durch Wahl der Elektronenenergie die Bindung spezifiziert werden (O-H versus C-H) aus der das desorbierende H⁻ stammt.

Danach werden entsprechende Ergebnisse aus Aromaten vorgestellt (1,3-Chlornitrobenzol, Nitrobenzol, Pentafluorbenzylcyanid, Pentafluorphenylisocyanat). Bei Difluorchloressigsäure wird gefunden, dass bei einer Elektronen-Bestrahlung mit Energien oberhalb von 10 eV CO₂ erzeugt werden kann.

2 Theoretische Grundlagen

2.1 Wechselwirkungen von niederenergetischen Elektronen mit Molekülen

Die Wechselwirkungen zwischen Elektronen und Molekülen lassen sich in direkte Streuung und resonanten Elektroneneinfang unterteilen (Abb. 2.1).

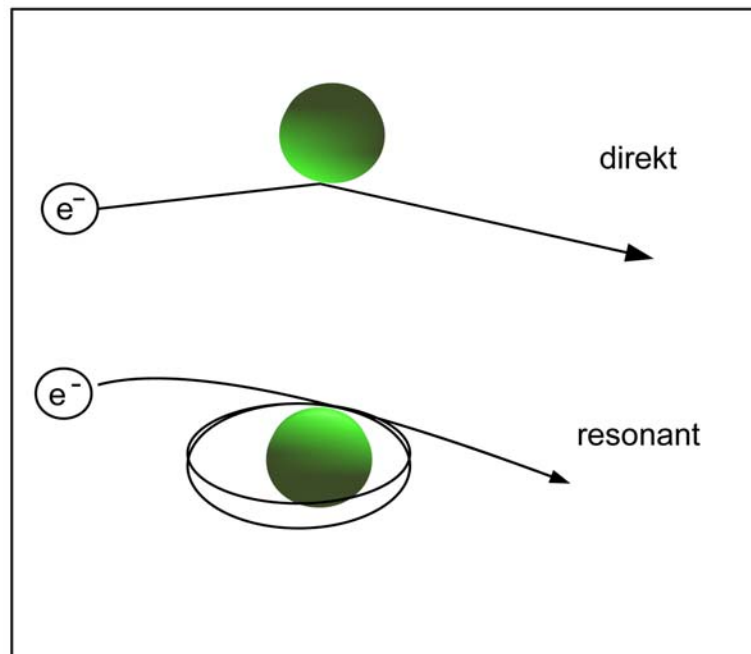
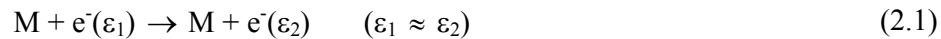


Abb. 2.1: Wechselwirkungen von niederenergetischen Elektronen mit Molekülen

2.1.1 Direkte Streuung

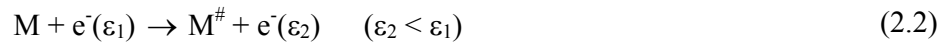
Die Dauer der direkten Streuung liegt unterhalb einer Molekülschwingungsperiode (Wechselwirkungszeit $< 10^{-15}$ s). Es können zwei verschiedene Formen unterschieden werden.

Die direkt-elastische Interaktion zwischen Elektron und Molekül verläuft in Form eines elastischen Stoßes, bei dem die kinetische Energie des Elektrons nahezu erhalten bleibt, seine Flugbahn sich jedoch ändert.



M: Molekül im Grundzustand; ε : Energie des Elektrons

Bei der direkt-inelastischen Form der Wechselwirkung überträgt das Elektron einen Teil seiner kinetischen Energie auf die inneren Freiheitsgrade des Moleküls.



$M^\#$: angeregtes Molekül

Wenn die kinetische Energie des Fremdelektrons über der Ionisierungsschwelle des Moleküls liegt, kann es ein weiteres Elektron herauslösen und ein positives Ion erzeugen.



2.1.2 Resonanter Elektroneneinfang (Bildung eines temporären negativen Ions, TNI)

Bei einem resonanten Elektroneneinfang tritt das Elektron mindestens für die Dauer einer Schwingungsperiode ($> 10^{-15}$ s) mit dem Molekül in Wechselwirkung. Diese Interaktion führt zur Bildung eines temporären negativen Ions (TNI), das verschiedene Energiezustände aufweisen kann (Abb. 2.2).

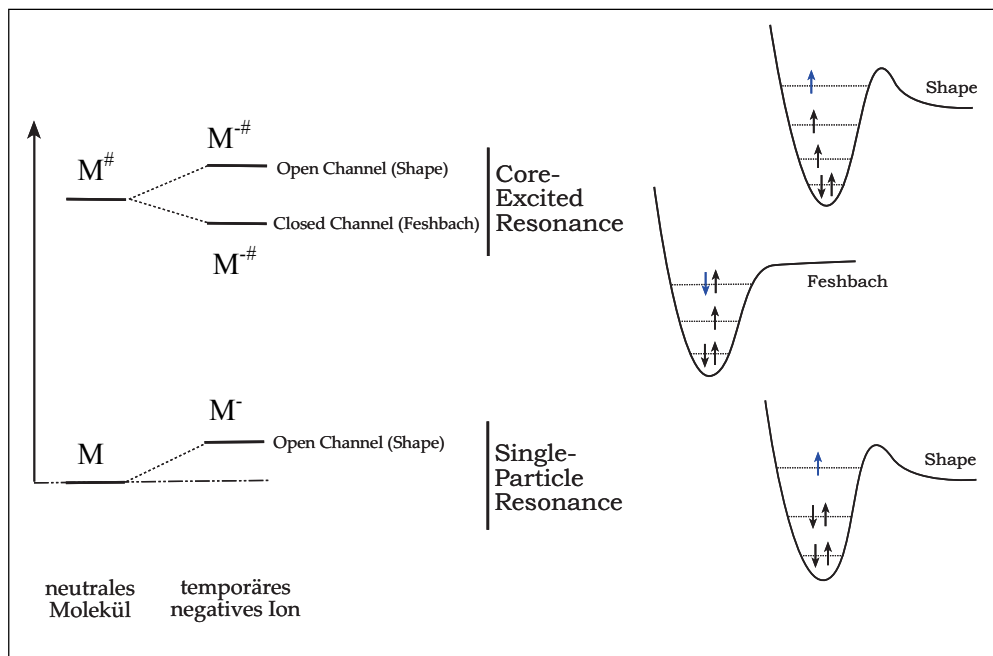


Abb. 2.2: Unterschiedliche Energiezustände eines temporären negativen Ions
(rechtsseitig: Elektron/ Molekül Wechselwirkung)

- M Neutrale Molekül (Molekül mit dem niedrigsten Energieinhalt)
- M^{\cdot} vibratorisch angeregtes negatives Ion
- $M^{\#}$ elektronisch angeregtes Neutrale Molekül
- $M^{\#}$ elektronisch angeregtes negatives Ion

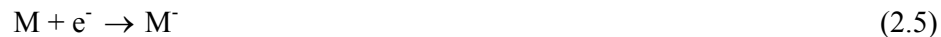
Die Bildung eines TNI ($M^{\#}$) kann entweder über einen Ein-Elektronen-Vorgang (*Single Particle Resonance*) oder einen Zwei-Elektronen-Vorgang (*Core Excited Resonance*) erfolgen.

Die aus diesen Wechselwirkungen entstandenen TNI können unterschiedliche Energieinhalte aufweisen, die sich wie folgt unterteilen lassen (a, b, c).

Single Particle Resonance:

(a) Open Channel (Shape)

Dieser Zustand wird über einen Ein-Elektronen-Vorgang erzeugt, bei dem das Molekül nicht elektronisch, sondern vibratorisch angeregt werden kann.



Core Excited Resonance:

Die Core Excited Resonance Prozesse sind Zwei-Elektronen-Vorgänge, bei denen die Moleküle elektronisch angeregt werden.

(b) Closed Channel (Feshbach)

Ein Elektron aus einem niedrigen Molekülorbital wird in ein höher liegendes durch die Energie des Fremdelektrons transferiert. Der Energieinhalt des gebildeten negativen Ions liegt unter dem des neutralen elektronisch angeregten Moleküls. Die Rückkehr des angeregten Ions in den Grundzustand durch einen Ein-Elektronen-Vorgang ist nicht möglich, was seine Lebensdauer gegenüber dem Open Channel Zustand verlängert.



(c) Open Channel (Shape)

Die elektronische Anregung des TNI erfolgt wie in Punkt (b) beschrieben. Der Energieinhalt des gebildeten Ions liegt über dem des angeregten neutralen Moleküls und das angeregte Ion kann durch einen Ein-Elektronen-Vorgang in den Grundzustand zurückkehren.

Den Mechanismus der Bildung einer *Resonance (Shape)* kann man sich wie folgt vorstellen:

Ein Elektron nähert sich einem Molekül und verschiebt dessen Elektronenhülle. Dadurch wird ein Dipolmoment erzeugt und zwischen dem Elektron und dem induzierten Dipol entsteht ein anziehendes (attraktives) Wechselwirkungspotential. Durch den Drehimpuls des Elektrons relativ zum Molekül, wird ein abstoßendes (repulsives) Zentrifugalpotential erzeugt.

$$\text{attraktiv:} \quad V_1(r) = \frac{-\alpha e^2}{2r^4} \quad (2.7)$$

$$\text{repulsiv:} \quad V_2(r) = \frac{\hbar^2 \ell(\ell+1)}{2m_e r^2} \quad (2.8)$$

$$\text{mit } (\hbar = \frac{h}{2\pi})$$

h : Plancksche Konstante

m_e : Masse des Elektrons

ℓ : Drehimpulsquantenzahl

α : Polarisierbarkeit des neutralen Zielmoleküls

Die Addition dieser beiden Potentiale ergibt das effektive Wechselwirkungspotential:

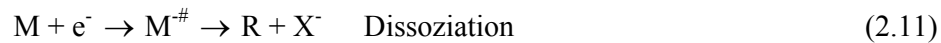
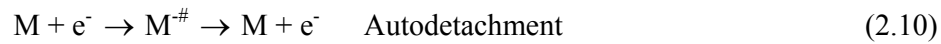
$$V(r) = V_1(r) + V_2(r) = \frac{-\alpha e^2}{2r^4} + \frac{\hbar^2 \ell(\ell+1)}{2m_e r^2} \quad (2.9)$$

Für $\ell \neq 0$ entsteht eine Drehimpulsbarriere. Ein aus dem Unendlichen kommendes Elektron kann durch sie hindurchtunneln und anschließend von dieser Barriere in einem quasi gebundenen Zustand am Molekül festgehalten werden.

2.2 Bildungs- und Relaxationsprozesse eines TNI in unterschiedlichen Aggregatzuständen

2.2.1 Einzelmoleküle

Unter Einzelstoßbedingungen wird das Fremdelektron in einem virtuellen Molekülorbital eingefangen. Das in diesem Prozess gebildete temporäre negative Ion kann sein Elektron wieder abgeben (Autodetachment) oder in ein stabiles negatives Fragment und ein neutrales Radikal zerfallen [23, 24, 25].



Die bei der Bildung des TNI durch die Elektronenanlagerung entstandene Überschussenergie wird bei der Dissoziation des Moleküls abhängig vom Zerfallsmechanismus auf die verschiedenen Freiheitsgrade der Fragmente verteilt.

Bei einem mehratomigen Molekül (z. B. SF₆) besteht die Tendenz, dass es seine Überschussenergie auf die verschiedenen Schwingungszustände übertragen kann. Das verlängert seine Lebensdauer gegenüber Autodetachment [26, 27, 28].

Im Falle eines zweiatomigen Moleküls kann das eindimensionale Born-Oppenheimer-Potentialdiagramm zur Beschreibung der Energetik und Dynamik für die Bildung eines TNI und seines anschließenden Relaxationsprozesses dienen (Abb. 2.3).

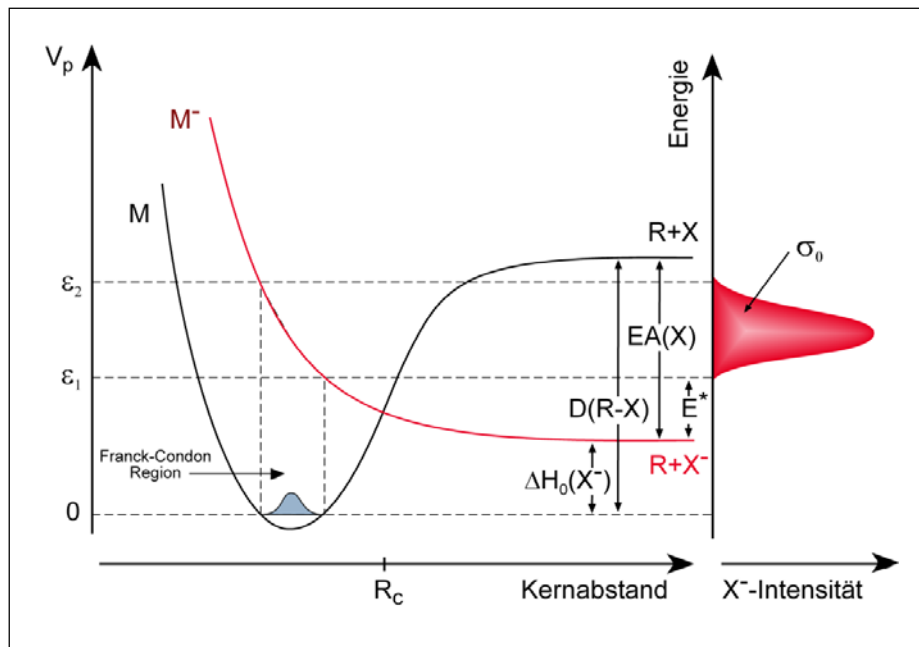


Abb. 2.3: Schematische Darstellung der Potentialkurven für die Elektronenanlagerung an ein Molekül mit rein repulsivem Anionenzustand

M	Potentialkurve eines neutralen Moleküls
M ⁻	repulsive Kurve des TNI
R _c	Kreuzungspunkt der Potentialkurven
ΔH ₀ (X ⁻)	thermodynamische Schwellenenergie für die Bildung von X ⁻
E*	Überschussenergie
D(R-X)	Dissoziationsenergie des Moleküls R-X
EA(X)	Elektronenaffinität des Atoms X
σ ₀	Bildungsquerschnitt für X ⁻

Mit Hilfe der Born-Oppenheimer-Näherung lässt sich der Elektroneneinfang als ein vertikaler Franck-Condon-Übergang beschreiben.

Die Born-Oppenheimer-Näherung besagt, dass die Geschwindigkeit der Atomkerne im Vergleich zu der Geschwindigkeit der Elektronen vernachlässigt werden kann, man also die Kerne während eines elektronischen Übergangs als ruhend annimmt. Diese Näherung beruht auf der Tatsache, dass die Kerne sehr viel schwerer als die Elektronen sind und daher ihre Positionen nur langsam verändern, während sich die umgebenden Elektronen sehr schnell bewegen [29].

Der Elektroneneinfang ist somit ein vertikaler Übergang von der Potentialkurve des Neutralmoleküls (M) zur repulsiven Kurve des anionischen Zustandes (M⁻) (Abb. 2.3).

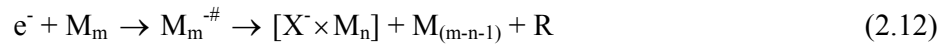
Nach der Molekülorbitaltheorie bedeutet eine repulsive Kurve, dass das Elektron in einem MO mit stark antibindendem Charakter eingefangen wird (Resonanz). Wenn die Energie des Fremdelektrons zwischen ε_1 und ε_2 liegt, kann der Übergang in den anionischen Zustand stattfinden.

Bevor das temporäre negative Ion den Kreuzungspunkt R_C der beiden Potentialkurven nicht erreicht hat, besteht die Möglichkeit, durch Autodetachment in den Neutralzustand zurückzukehren. Hat es diesen Punkt überschritten, kann es nur noch in ein neutrales und in ein negatives Fragment zerfallen. Die Energiebreite der Resonanz wird bestimmt durch die Repulsivität des Anionenzustandes im Franck-Condon-Bereich und der Weichheit des Oszillators des neutralen Zustandes.

Die zu erwartende Ausbeutekurve für X^- (rechts in Abb. 2.3) dargestellt, spiegelt nach dem Reflexionsprinzip das Gauss-Profil der Schwingungswellenfunktion des Ausgangszustandes wider [2]. Sie gibt zudem Auskunft über den Anstieg der repulsiven anionischen Potentialkurve.

2.2.2 Molekulare Cluster

Als Cluster bezeichnet man eine finite Anhäufung von Molekülen, die durch attraktive Wechselwirkungskräfte miteinander verbunden sind. Durch Elektronenbestrahlung geeigneter Energie kann auch hier eine Elektronenanlagerung stattfinden. Im Gegensatz zu Einzelmolekülen bilden sich aber keine separaten TNI, sondern solvatisierte Anionen bzw. Ionen-Molekül-Komplexe.



Im Cluster besteht für das TNI die Möglichkeit, durch intermolekulare Stöße seine Überschussenergie an die Umgebungsmoleküle abzugeben und in den Grundzustand zu relaxieren. Seine Solvathülle verdampft während dieses Energietransfers und es entsteht ein stabiles Muttermolekülanion, das massenspektrometrisch beobachtet werden kann. Die im Cluster vorhandenen Stabilisierungsmechanismen sind dafür verantwortlich, dass die Produktverhältnisse bei der Elektronenanlagerung an molekulare Aggregate im Vergleich zu denen unter Einzelstoßbedingungen stark variieren und auch völlig neue Produkte liefern können.

In molekularen Clustern gibt es Spezialfälle in denen Fremdelektronen keinem individuellen Molekül zugeordnet werden können, sondern Orbitale besetzen, die sich über das gesamte Aggregat erstrecken (z. B. $(O_2)_2^-$).

In entsprechender Umgebung (z. B. NH_3) können die Elektronen auch in solvatisierter Form vorliegen. Dabei werden sie in eine Struktur aus mehreren Molekülen eingebettet und ihre Ladung durch entsprechende Ausrichtung der Dipole stabilisiert.

Im Cluster existiert ein weiterer Unterschied zur Gasphase. Ein elastisch oder inelastisch gestreutes Elektron geht nicht im Kontinuum verloren, sondern kann von weiteren Molekülen desselben Clusters wieder eingefangen werden.



2.2.3 Kondensierte Phase

Im vorliegenden Fall wird als kondensierte Phase ein dünner molekularer Film (wenige Monolagen) verstanden, der auf ein kryostatisches Metallsubstrat kondensiert wird.

Die Adsorption von Molekülen oder Atomen auf einem Substrat kann in Physisorption und Chemisorption unterteilt werden. Unter Physisorption versteht man Adsorption, bei der nur van-der-Waalssche Kräfte wirksam sind (Bindungsenergie < 0.4 eV), während bei der Chemisorption ein Elektronenaustausch zwischen Adsorbens und Substrat zu einer Bindung führt, die mit einer chemischen Bindung vergleichbar ist (Bindungsenergien bis zu 6 eV). Ob ein Adsorbat von einer Oberfläche chemie- oder physisorbiert wird, hängt von mehreren Faktoren ab:

1. von der Temperatur des Substrats,
2. vom Druck des Adsorbats in der Gasphase,
3. von der Beschaffenheit der Oberfläche des Substrats (Einkristall, polykristallin, amorph),
4. von der Natur des Substrats (Leiter, Halbleiter, Isolator) und
5. von der Natur des Adsorbats (Polarität, Polarisierbarkeit, Bindungsverhältnisse).

Die Einwirkung von Fremdelektronen auf die kondensierte Phase kann prinzipiell die gleichen Prozesse hervorrufen wie in molekularen Aggregaten.

Gemessen an der zeitlichen Abfolge der Geschehnisse im Cluster, haben die in der kondensierten Phase entstandenen Fragmente und Ionen mehr Zeit, um in nachfolgenden chemischen Reaktionen völlig neue Moleküle zu bilden. Diese können mit Elektronen-stimulierter oder thermischer Desorption analysiert werden. Polarisierungseffekte zwischen dem Versuchsmaterial und der Kristalloberfläche verhindern eine vollständige Analyse aller auf dem Probenträger vorhandenen Moleküle, da größere Teilchen nicht unzersetzt desorbieren können.

Es können drei Hauptprozesse unterschieden werden, die zur Desorption von Fragmenten führen:

Bei einem *direkten Prozess* bildet ein ankommendes Elektron mit dem ersten Molekül, in dessen Einflussphäre es gelangt, ein TNI, das anschließend fragmentiert. Dieser Prozess zeigt die aus der Gasphase bekannten Resonanzen, die sich folglich über das Gasphasenkonzept identifizieren und interpretieren lassen.

Der *elastische indirekte Prozess* ist dadurch gekennzeichnet, dass ein Elektron erst nach elastischer (Mehrfach)-Streuung an Molekülen des Adsorbats von einem Molekül resonant eingefangen wird. Bei Elektronen mit sehr niedriger Energie, deren de-Broglie-Wellenlänge in der Größenordnung des intermolekularen Abstandes liegt, erfolgt die Streuung nicht mehr an einzelnen Molekülen, sondern kollektiv durch die Summe der Wechselwirkungspotentiale der einzelnen Elementarkomponenten des Mediums.

Bei *inelastischen indirekten Prozessen* verliert das Elektron durch direkte oder resonante, inelastische Streuung einen Teil oder seine gesamte Energie an die inneren Freiheitsgrade eines Moleküls. Anschließend wird es von einem zweiten Molekül resonant angelagert. Durch diesen Prozess erscheinen die Desorptionsmaxima bestimmter Resonanzen erneut im Desorptionsspektrum. Sie sind dann um die Energieschwelle des primären Anregungsprozesses zu höheren Energien verschoben.

Wird eine mit einem Adsorbat beschichtete Metalloberfläche mit Elektronen niedriger Energie beschossen, so wird ein Teil dieser Elektronen an der Grenzfläche Vakuum/Adsorbat gestreut und in das Vakuum zurückreflektiert. Ein weiterer Teil der Elektronen gelangt direkt oder nach mehrfacher elastischer oder inelastischer Streuung in das Leitungsband des Metalls, wo es als elektrischer Strom detektiert werden kann. Trägt man diesen Strom der transmittierten Elektronen gegen die Energie auf, erhält man eine Kurve, die einen steilen Anstieg und einen konstanten Weiterverlauf zeigt. Der steile Anstieg (Einsatz) beginnt, wenn die Energie der Elektronen gerade ausreicht um die Potentialdifferenz zwischen dem Adsorbat und dem Vakuum-Niveau zu überwinden.

2.3 Messmethodik

Ob die Bestrahlung der kondensierten Filme mit Elektronen zu einer Änderung der molekularen Struktur geführt hat, lässt sich mit Hilfe Elektronen-stimulierter Desorption (ESD) und Thermischer Desorptionsspektroskopie (TDS) nachvollziehen. Ich werde in meinen folgenden Ausführungen die Abkürzungen ESD und TDS verwenden.

2.3.1 Thermische Desorptionsspektroskopie (TDS)

Eine TDS-Messung wird folgendermaßen durchgeführt (Abb. 2.4):

Die auf 40 K gekühlte Platinmetaloberfläche wird mit einem Film von drei bis acht Monolagen der Untersuchungssubstanz versehen. Anschließend wird dieser mit einem Elektronenstrahl von definierter Energie und Dauer bestrahlt.

Nach Abschluss dieses Arbeitsganges, wird das Platinmetall mit einer linearen Heizrate von 40 K auf 600 K erwärmt.

Das desorbierende Material wird im Massenspektrometer mit Hilfe eines zweiten Elektronenstrahls, dessen Energie 70 eV beträgt, positiv ionisiert und die Produkte massenspektrometrisch nachgewiesen.

Anhand der TDS-Spektren, die die Ionenausbeute in Beziehung zu ihrer Desorptionstemperatur darstellen, kann versucht werden, die durch die Elektronenbestrahlung ausgelösten Vorgänge bzw. Reaktionen im Film zu rekonstruieren. Analysen die allein auf der Grundlage von TDS-Spektren basieren, sind recht spekulativ, weil die Muttermoleküle der detektierten Fragmentionen oft nicht eindeutig bestimmt werden können.

Die Desorptionstemperatur der Teilchen wird unter anderem durch ihre Masse beeinflusst. So wird ein leichteres Molekül im Allgemeinen bei tieferen Temperaturen desorbieren als ein schwereres.

Induzierte oder permanente Dipolmomente der Moleküle können den Einfluss der Masse jedoch ausgleichen und es kann dazu kommen, dass ein leichtes Fragment bei höheren Temperaturen desorbiert als eines mit größerem Molekulargewicht.

Mit Hilfe der TDS-Messung lassen sich neutrale Teilchen identifizieren, die z.B. über eine Elektronen-induzierte Reaktion erzeugt wurden (Gl. 2.15).

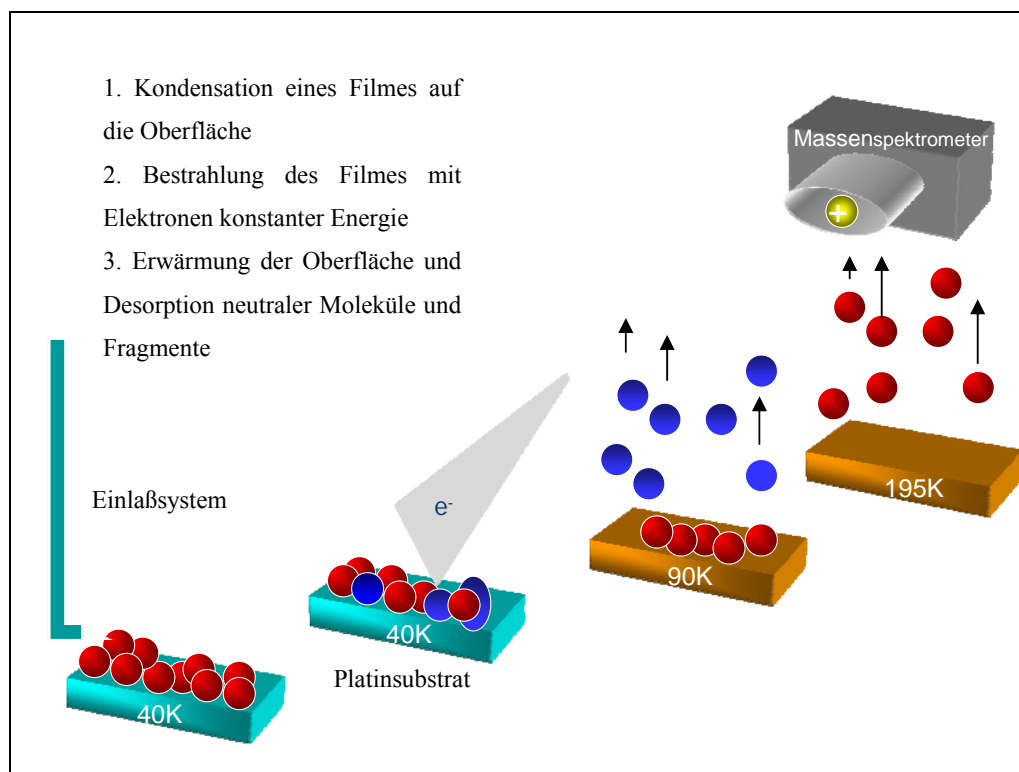


Abb. 2.4: schematische Darstellung einer TDS-Messung

CO_2 (Gl. 2.15) desorbiert bei tieferer Temperatur als CClF_2COOH , welches auch CO_2^+ im Massenspektrometer liefert.

2.3.2 Elektronen-stimulierte Desorption (ESD)

Im Gegensatz zur TDS-Messung findet während der ESD-Messung die Desorption der zu untersuchenden Fragmente nicht durch thermische Energie, sondern durch den Zerfall eines Moleküls bei geeigneter Elektronenenergie statt. In dieser Arbeit werden im Allgemeinen Fragmentionen detektiert, die aus dem Zerfall eines TNI an der Oberfläche stammen. Bei der Elektronen-stimulierten Desorption wird der Film mit einer konstant steigenden Energie von der Schwelle 0 eV beginnend bis 20 eV bestrahlt (Abb. 2.5).

Die Prinzipien einer ESD-Messung sind in Abbildung 2.5 skizziert.

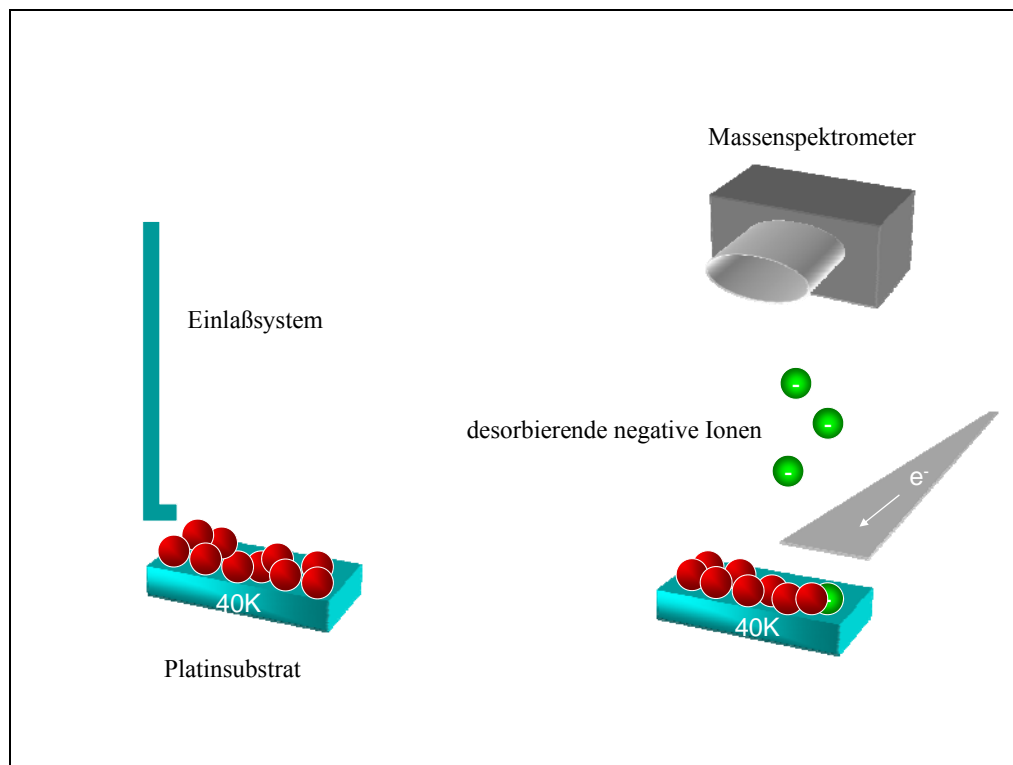


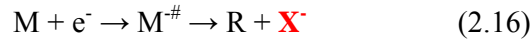
Abb. 2.5: schematische Darstellung der ESD-Messung

Die praktische Durchführung einer ESD-Messung läuft wie folgt ab:

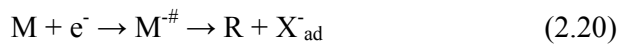
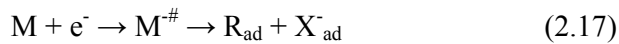
Zuerst wird das Substrat mit Hilfe eines Kryostaten von Raumtemperatur auf 40 K gekühlt. Anschließend wird der zu untersuchende Film auf die Versuchs-

oberfläche kondensiert. Nun wird der Film Computer gesteuert von der Schwelle beginnend mit steigender Energie bestrahlt. Liegen die geeigneten energetischen Verhältnisse vor, desorbieren die Fragmente von der Oberfläche weg und werden simultan zu der Bestrahlung im Massenspektrometer detektiert. Die Analyse der Fragmente erfolgt als negative Ionen im Massenspektrometer, ohne dass diese zusätzlich noch ionisiert werden müssen. Ein ESD-Spektrum illustriert die Ionenausbeute in Abhängigkeit von der Resonanzenergie.

Diese Methode erlaubt prinzipiell nur die Beobachtung negativer Ionen. (**X** Gl. 2.16).



Dabei muss die eingestrahlte Energie im Resonanzbereich für die Bildung eines TNI liegen und die Teilchen müssen zusätzlich ausreichend kinetische Energie erhalten, um die attraktiven Polarisationskräfte überwinden zu können, erst dann können sie detektiert werden. Wir müssen uns jetzt also ansehen wie die Moleküle und Fragmente nach der Elektronenbestrahlung auf der Substratfläche vorliegen können.



Durch die Gleichungen 2.17-2.20 werden die verschiedenen Möglichkeiten illustriert. Nach der Bildung des TNI ($M^\#$) wird entweder so viel Energie an die Umgebungsmoleküle abgegeben, dass ein stabiles Mutterion (M^-) entsteht (Reaktion 2.18) oder das Transiente Negative Ion ($M^\#$) zerfällt in ein Radikal (R) und in ein negatives Fragment (X), wobei entweder das Fragment ins Vakuum emittiert wird (Reaktion 2.19) oder das neutrale Fragment (Reaktion 2.20). In der Gasphase und im Cluster wird jedes negative Ion mit einer gewissen

Wahrscheinlichkeit registriert, die durch die Transmission durch das Massenspektrometer und die Nachweiswahrscheinlichkeit am Detektor gegeben ist.

In der kondensierten Phase müssen die Ionen zudem noch genügend kinetische Energie während des Zerfallsprozess erhalten, um die Substratfläche überhaupt verlassen zu können. In unserem Beispiel könnten wir also nur X^- aus der Reaktion 2.19 nachweisen, während wir über die drei anderen Reaktionen mit Hilfe einer ESD-Messung keine Aussagen treffen könnten. Die adsorbierten Ionen X_{ad}^- und M_{ad}^- sind nicht in der Lage die Substratfläche zu verlassen und können demzufolge von uns auch nicht nachgewiesen werden. Bei der Interpretation der ESD-Spektren müssen wir uns dieser Tatsache immer bewusst sein. Das bedeutet, nur weil wir bestimmte Ionen nicht nachweisen können (eventuell im entsprechenden Gasphasenspektrum sichtbar), heißt das nicht, dass sie *nicht gebildet* worden sind, sondern es bedeutet nur, dass wir sie *nicht detektieren* konnten.

3 Experimenteller Teil

3.1 Apparativer Aufbau und Versuchsdurchführung

Die Experimente werden in einer Ultrahochvakuum-(UHV-)Kammer durchgeführt, die einen Trochoidal-Elektronenmonochromator (TEM), einen Manipulator mit Probenhalterung (Platinmetall), verbunden mit einem He-Kryostaten sowie einen Quadrupolmassenspektrometer mit nachgeschaltetem Sekundärelektronenvervielfacher (SEV) enthält (Abb. 3.1).

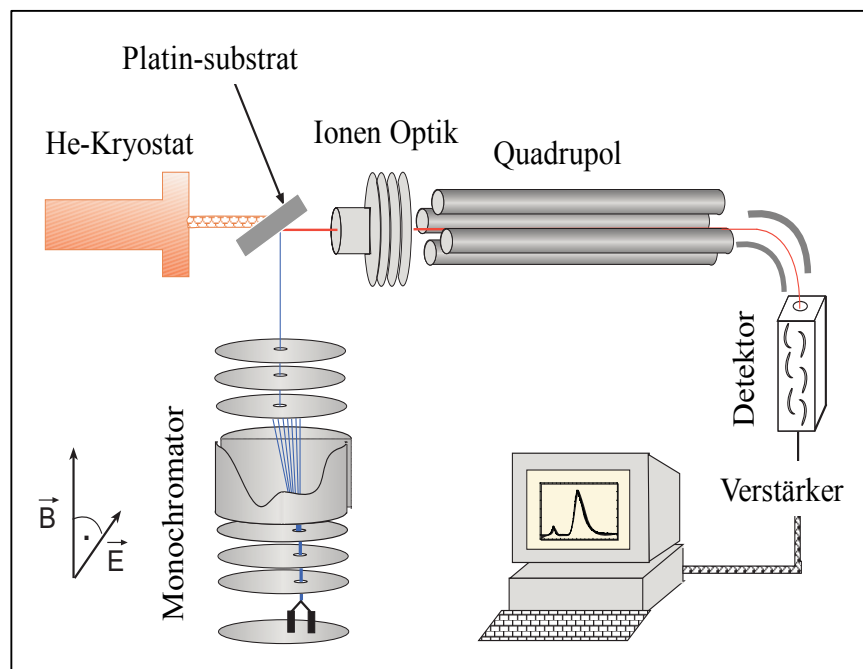


Abb. 3.1: Apparativer Aufbau zur Untersuchung Elektronen-stimulierter Reaktionen in molekularen Filmen

Der Manipulator (Vakuum Generators, HTP 115) kann in drei Raumrichtungen verschoben und in seiner Winkelposition verändert werden. Ultrahochvakuumbedingungen sind für die Messungen an kondensierten Filmen nötig, um eine möglichst geringe Verunreinigung der Probe durch Restgas zu gewährleisten. Das Pumpensystem besteht aus einer Turbomolekularpumpe (Leybold, Turbovac 360) mit einer Pumpleistung von 360 l/s und einer Drehschieberpumpe (Leybold, Trivac D&B) mit einer Saugleistung von 2.2 l/s. Der Restgasdruck, der mit einer

Ionenmessröhre (Leybold, IE 511) bestimmt wird, beträgt 4×10^{-10} mbar. Während längerer Messreihen (ca. 8 Stunden) steigt der Druck auf 2×10^{-8} mbar. Das Platinmetall, das eine Versuchsoberfläche von 0.5 cm^2 darstellt, kann je nach Anforderungen mit Hilfe eines geschlossenen He-Kryostaten auf 40 K gekühlt oder bis auf 800 K erwärmt werden. Die Temperatur wird mit einem Thermoelement direkt am Metall gemessen.

Mit Hilfe einer Kapillare, die 7 mm vom Kristall entfernt ist, werden die Versuchssubstanzen gasförmig in den Messraum eingebracht und kondensieren auf der Kristalloberfläche. Die Bestimmung der Anzahl von Monolagen wird volumetrisch mit Hilfe eines Barathrons durchgeführt. Wir gehen davon aus, dass 100 % der in die Apparatur eintretenden Moleküle auf dem Kristall kondensieren.

Typischerweise verwenden wir drei bis acht Monolagen. Der Monochromator arbeitet mit einem schwachen Magnetfeld von 15 G. Die Elektronenbestrahlung wird mit Hilfe eines Trochoidalen Elektronenmonochromators vorgenommen und die Kalibrierung der Elektronenenergie erfolgt über den Einsatz der Elektroneninjektion in das Metallsubstrat.

Mit Hilfe der Elektronen-stimulierten Desorption werden die negativen Ionen eines frisch präparierten Filmes aufgezeichnet. Aufeinanderfolgende Scans können Auskunft über abgelaufene chemische Reaktionen geben, die durch Elektronenbestrahlung ausgelöst werden. Zusätzlich können Proben, die mit einem zeitlich und energetisch definierten Elektronenstrom bestrahlt werden, mit TDS untersucht werden.

Der während der TDS-Messung hervorgerufene Anstieg der Substrattemperatur bewirkt die Desorption von Molekülen und Radikalen, die im Film gebildet worden sind. Das verdampfte Material wird mit 70 eV ionisiert und im Massenspektrometer analysiert. Die von uns gewählte Heizrate von 0.7 K/s stellt einen Kompromiss zwischen den Vor- und Nachteilen von schneller und langsamer Desorption dar. Während einer schnellen Heizrate desorbieren die Teilchen unvollständig und führen zu einem starken Signal der Ionenausbeute aber einer schlechten Temperaturlösung. Dagegen führt eine langsame Heizrate zu einer vollständigeren Desorption der Moleküle. Man erhält

dadurch ein schwächeres Signal der Ionenausbeute, das aber eine bessere Temperaturauflösung besitzt.

Bei unseren Untersuchungen kamen auch deuterierte Substanzen zum Einsatz. In den Gasphasenexperimenten wurde festgestellt, dass es bei Verwendung von deuterierten Verbindungen einen starken Austausch zwischen Deuterium und Wasserstoff gibt. Dieser kann durch Stöße der deuterierten Moleküle mit an den Wänden des Gaseinlasssystems adsorbierten Wasser oder durch Wechselwirkung mit anderen wasserstoffhaltigen Molekülen hervorgerufen werden.

Um den in der Gasphase beobachteten Austausch zu verhindern, wurde das Gaseinlasssystem unter Vakuum erhitzt und anschließend 24 Stunden mit der deuterierten Probe befüllt.

Alle untersuchten Substanzen wurden bei Sigma Aldrich und bei CHEMPUR Feinchemikalien und Forschungsbedarf GmbH gekauft und so verwendet wie sie geliefert wurden.

3.1.1 Trochoidaler Elektronenmonochromator

Das von uns verwendete Gerät zur Erzeugung eines monochromatischen Elektronenstrahls ist der von Stamatovic und Schulz [30, 31] entwickelte trochoidale Elektronenmonochromator (TEM) (Abb. 3.2). Er basiert auf einer Kombination aus elektrischen und magnetischen Feldern und eignet sich besonders für die Erzeugung eines Strahls von Elektronen mit niedriger Energie ($< 5 \text{ eV}$).

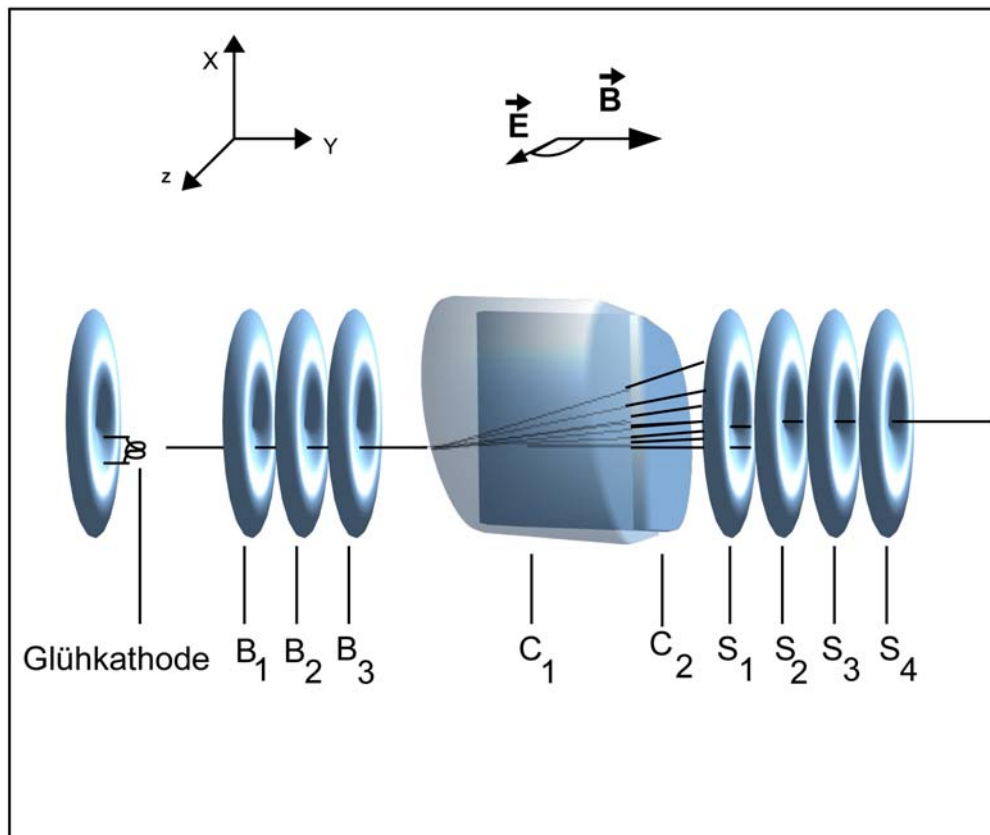


Abb. 3.2: Trochoidaler Elektronenmonochromator

Seine Arbeitsweise lässt sich wie folgt beschreiben: Aus einer Wolfram-Glühkathode werden Elektronen unterschiedlicher Energie erzeugt. Mit Hilfe der Blenden B_1 - B_3 werden die Elektronen in y -Richtung längs der Magnetfeldlinien geführt. Im Selektionsraum sind sie einem homogenen elektrischen Feld der halbkreisförmigen Kondensatorplatten C_1 und C_2 sowie einem senkrecht dazu

stehenden Magnetfeld ausgesetzt. Die Felder zwingen die Elektronen auf eine schraubenförmige (trochoidale) Bahn um die Magnetfeldlinien und das elektrische Feld bewirkt eine Änderung der Elektronenbahn abhängig von ihrer Geschwindigkeit.

Eine nach dem Kondensator installierte Blende S_1 lässt nur Elektronen mit einer bestimmten einheitlichen Geschwindigkeit passieren. Die nun monoenergetischen Elektronen werden weiter durch die Blenden S_2 und S_3 geleitet. Die Blende S_4 dient zur Abschirmung des Blendensystems gegenüber der Monochromatorhalterung.

Die Kombination von elektrischem und magnetischem Feld hat zwei entscheidende Vorteile: Erstens wird die trennende Wirkung der Kondensatorplatten verstärkt. Das bedeutet, dass bei gleicher Trennleistung die Baugröße eines ohne Magnetfeld arbeitenden Monochromators (z. B. sphärischer Monochromator) größer wäre und zweitens kann man die bei niederenergetischer Elektronenbestrahlung störenden Aufladungseffekte an der Kristalloberfläche besser kompensieren. Durch die negative Aufladung des Filmes kann sonst der Fall eintreten, dass die kinetische Energie langsamer Elektronen nicht mehr ausreicht, um das Substrat zu erreichen.

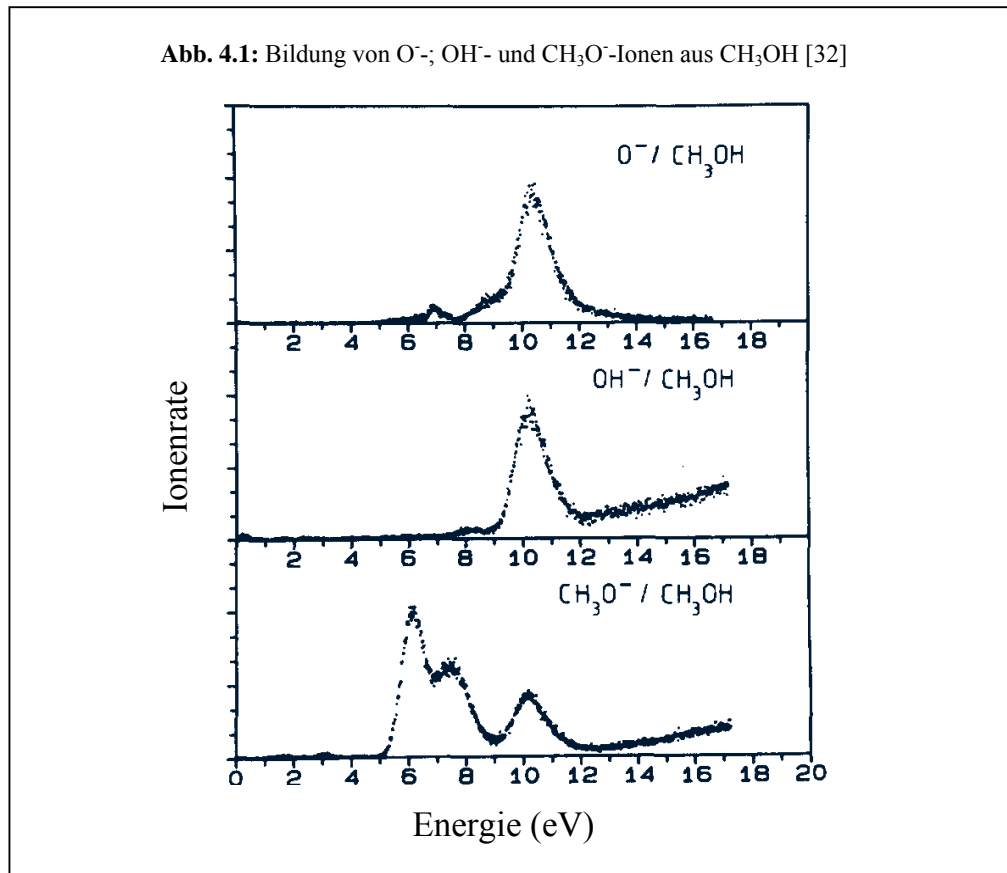
4 Ergebnisse und Diskussion

4.1 Elektronen-induzierte Prozesse in der Gasphase und in kondensierten Filmen

Meine Kollegen und ich haben an verschiedenen Vertretern aus der Gruppe der Alkohole die Möglichkeit der Bildung negativer Ionen durch Elektronenbestrahlung untersucht. Der erste Vertreter der homologen Reihe Methanol ist bereits in früherer Zeit studiert worden [32, 33].

Bevor ich die Ergebnisse zur Elektronen-stimulierten Desorption (ESD) von Fragmentionen aus kondensiertem Ethanol und Trifluorethanol vorstelle, sollen einige grundsätzliche Ergebnisse zur DEA an Methanol und Ethanol in der Gasphase diskutiert werden.

4.1.1 Dissoziative Elektronen Anlagerung (DEA) an Methanol



Diese Ergebnisse als Referenz nutzend, haben wir uns mit der Bildung negativer Ionen aus Ethanol und Trifluorethanol in der kondensierten Phase beschäftigt. Im folgenden Abschnitt meiner Arbeit werde ich die Ergebnisse dieser Versuchsreihen vorstellen, vergleichen und zusammenfassen. Beginnen möchte ich mit den DEA-Reaktionen des Methanols.

Thermodynamische Daten im Zusammenhang mit den Untersuchungen an Methanol, Ethanol und Trifluorethanol [34, 35, 36, 37]

Methanol

Tabelle 4.1: Elektronenaffinitäten (EA) und Bindungsdissoziationsenthalpien (D)

	CH ₃ O	O	OH		O-H	CH ₃ -OH		CH ₃ ⁺
EA(eV)	1.57	1.46	1.83	D(eV)	4.44	3.9	IE(eV)	13.7

Tabelle 4.2: Standardbildungsenthalpien

	CH ₃ OH	CH ₄	CH ₃	CH ₂	O ⁻	H
ΔH_f^0 (kJ/mol) (96.5 kJ/mol = 1 eV)	-205	-74.5	145.7	386.4	108.3	218

Ethanol

Tabelle 4.3: Standardbildungsenthalpien

	CH ₃ CH ₂ OH	CH ₃ CH ₃	CH ₃ CH ₂	O ⁻	H	C ₂ H ₄	OH
ΔH_f^0 (kJ/mol)	-234	-84	119	108.3	218	52.5	39

Tabelle 4.4: Elektronenaffinitäten (EA) und Bindungsdissoziationsenthalpien (D)

	CH ₃ CH ₂ -OH		CH ₃ CH ₂ O	OH
D(eV)	4.18	EA(eV)	1.87	1.83

Trifluorethanol

Tabelle 4.5: Elektronenaffinitäten (EA) und Bindungsdissoziationsenthalpien (D)

	CF ₃ CH ₂ O	CF ₃	F		C-CF ₃	C-F	C-H	O-H	H-F
EA(eV)	2.74	1.82	3.4	D(eV)	4.3	5	4.4	4.2	5.9

Tabelle 4.6: Standardbildungsenthalpien

	CF ₃ CH ₂ OH	CF ₃ CH ₃	O ⁻
ΔH_f^0 (kJ/mol)	-932.57	-749	108.3

In einer früheren Arbeit unseres Labors [32] (die von Kollegen durchgeführt wurde) konnte gezeigt werden, dass in der Gasphase aus Methanol die folgenden Fragmente erzeugt werden können (Abb. 4.1): CH₃O⁻, OH⁻ und O⁻. Der dominierende Bereich der Ionenbildung liegt etwas über 10 eV. Nur das Fragmentation CH₃O⁻ (welches durch den Verlust eines neutralen H-Atoms entsteht) zeigt zusätzliche zwei intensive Bildungsbereiche bei niedriger Energie und zwar bei 6.2 eV und 7.5 eV. Die Signale weisen eine resonante Struktur auf. Um die Energetik der ablaufenden Prozesse analysieren zu können, ist es wichtig, die thermodynamische Schwelle (ΔH_0) für die Bildung der negativen Ionen zu bestimmen. Sie lässt sich aus den entsprechenden thermodynamischen Daten nach folgender Beziehung ermitteln [38].

$$\Delta H_0 (X^-) = D(R-X) - EA(X) \quad (4.1)$$

$\Delta H_0 (X^-)$: thermodynamische Schwellenenergie für die Bildung von X⁻

D(R-X): Bindungsdissoziationsenergie der Verbindung R-X

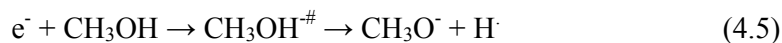
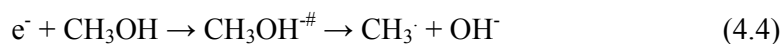
EA(X): Elektronenaffinität des neutralen Fragmentes X

Die analoge Beziehung unter Benutzung der Standardbildungsenthalpien der Ausgangsstoffe und der Reaktionsprodukte lautet wie folgt.

$$\Delta H_{\text{Reaktion}}^0 = \sum \Delta H_{f,\text{Produkte}}^0 - \sum \Delta H_{f,\text{Edukte}}^0 \quad (4.2)$$

ΔH_f^0 : Standardbildungsenthalpie

Wenn wir die folgenden DEA-Reaktionen für die Bildung der negativen Ionen zugrunde legen und Gleichung (4.1) verwenden,



ergeben sich die in Tabelle 4.7 zusammengefassten thermodynamischen Schwellen.

Tabelle 4.7: Experimentelle Werte und thermodynamische Schwellen von Methanol in der Gasphase

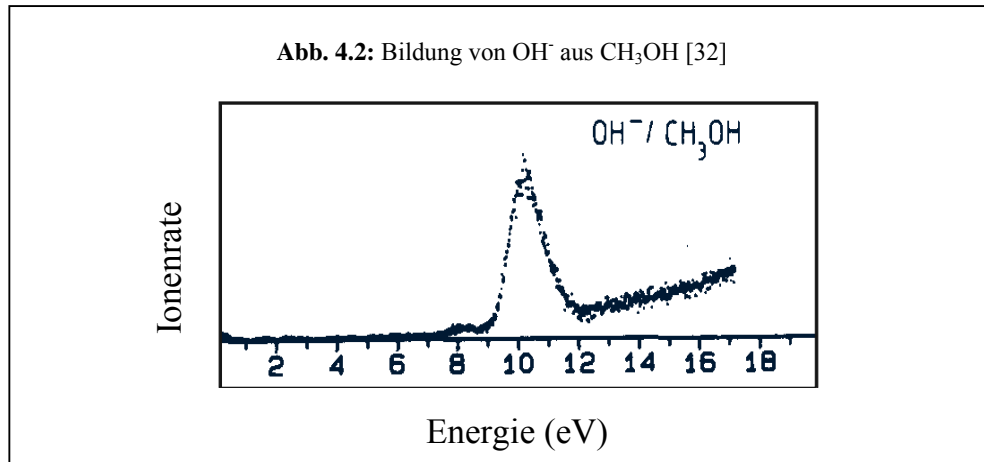
	Experimentelle Werte	Thermodynamische Schwellen
O ⁻	6.9 eV, 10.2 eV	2.5 eV, (6.95 eV), (7.2 eV)
OH ⁻	8.5 eV, 10.2 eV	2.1 eV
CH ₃ O ⁻	6.2 eV, 7.5 eV, 10.2 eV	2.9 eV

Für die Möglichkeit des direkten Vergleiches wurden die Werte der thermodynamischen Schwellenenergie den gemessenen DEA-Werten gegenübergestellt.

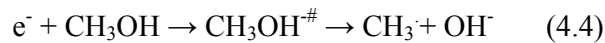
Die in Klammern gesetzten Werte ergeben sich aus weiteren Reaktionen, die im Verlauf der Arbeit noch vorgestellt werden. Sie wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit mit in die Tabelle aufgenommen.

Die Ergebnisse der Berechnungen zeigen, dass die im Experiment gemessenen Energien beträchtlich über denen der thermodynamischen Schwellen liegen.

Es gibt verschiedene Gründe, weshalb die thermodynamische Schwellenenergie nicht mit den experimentellen DEA-Werten identisch ist. Zum einen erfassen die Berechnungen nicht die Energie, die für die Bildung eines TNI notwendig ist, sondern zeigen nur den energetischen Unterschied zwischen Edukten und Produkten, also den Unterschied zwischen dem intakten Molekül und den erzeugten negativen Ionen und Fragmenten. Zum anderen könnte es sein, dass die Bildung der Ionen nicht nach den zuvor gezeigten einfachen Reaktionen erfolgt ist.

OH⁻-Bildung

Das OH⁻-Spektrum (Abb. 4.2) weist eine schmale Struktur bei 8.5 eV und einen starken Peak bei 10.2 eV auf. Die Bildung der OH⁻-Ionen erfolgt durch einen einfachen Bindungsbruch der C-O-Bindung entsprechend der Reaktion (4.4):

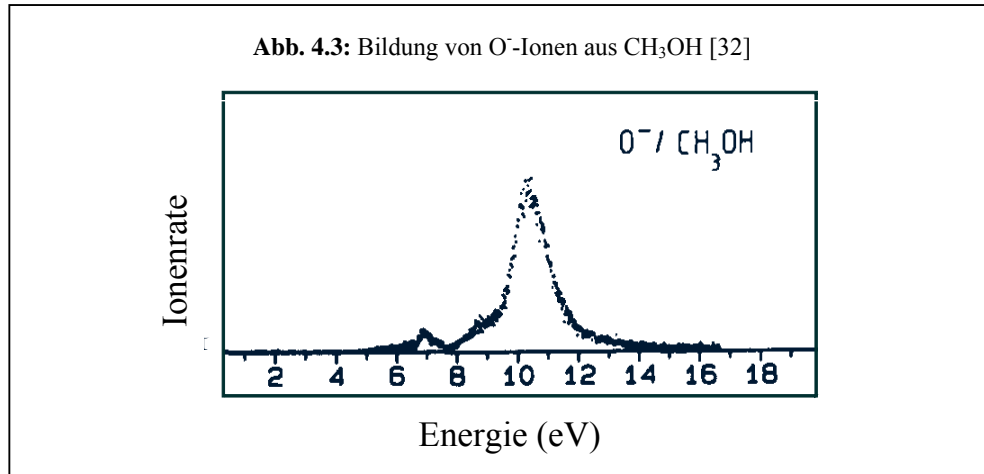


Unter Verwendung von Gleichung (4.1) und den Daten aus Tabelle 4.1 erhalten wir eine thermodynamische Schwelle für die Reaktion von 2.1 eV. Die experimentellen Ergebnisse liegen weit oberhalb dieses Wertes. Es ist also davon auszugehen, dass die Überschussenergien von ca. 6 eV bzw. 8 eV als kinetische und als innere Energie zwischen den Fragmenten CH₃[·] und OH⁻ aufgeteilt werden. Des Weiteren ist zu beobachten, dass die Kurve oberhalb von 12 eV eine ununterbrochene Intensitätszunahme zeigt. Dies spricht dafür, dass es sich in diesem Bereich um eine nichtresonante Ionenpaarbildung gemäß Gleichung (4.6) handelt:

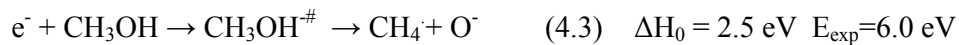


Unter Zuhilfenahme der Ionisierungsenergie zur Bildung des CH₃⁺-Kations und der Elektronenaffinität des OH-Radikals (siehe Tabelle 4.1) gelangen wir zu einer theoretischen Schwelle für die dipolare Dissoziation von 11.9 eV.

Aus energetischer Sicht ist also eine dipolare Dissoziation oberhalb von 12 eV möglich.

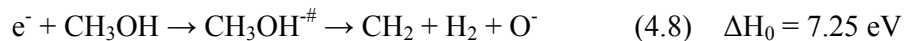
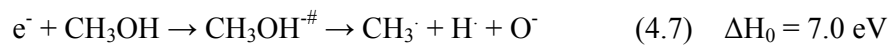
O⁻-Bildung

Unter Verwendung von Gleichung (4.2) und den Daten aus der Tabelle 4.2 gelangen wir zu einer thermodynamischen Schwelle für die Reaktion (4.3) von 2.5 eV.



Diese Zahl liegt unterhalb der im Experiment ermittelten Werte. Dort beginnt die Resonanz bei 6 eV (Abb. 4.3), zeigt ein kleines Maximum bei 6.9 eV und ein stärkeres bei 10.2 eV. Nehmen wir jedoch an, dass die Bildung der Ionen mittels einer Mehrfachfragmentation erfolgt, liegt die Schwellenenergie dieses Prozesses weitaus höher.

Für die Bildung der Ionen ergeben sich je nach Reaktionsweg dann die folgenden Werte.

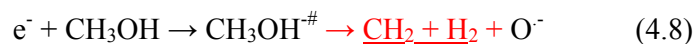
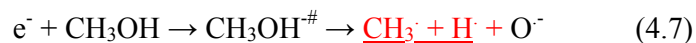


Die Werte wurden wieder mit Hilfe von Gleichung (4.2) und den Daten aus Tabelle 4.2 ermittelt.

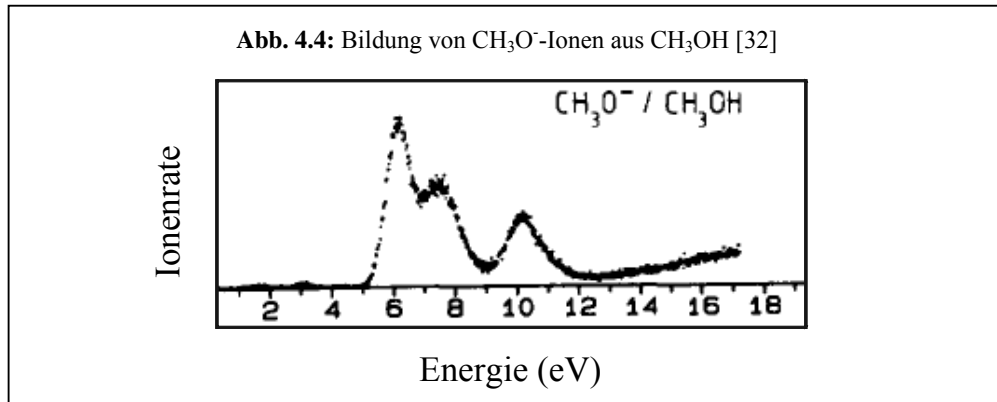
Werden jetzt die thermodynamischen Schwellenwerte mit der experimentellen Schwelle von 6 eV verglichen, können wir schlussfolgern, dass die Reaktionen (4.7) und (4.8) in der Nähe der experimentellen Schwellenenergie nur durch DEA an vibrationsangeregten Neutalmolekülen stattfinden können. Wobei Reaktion (4.8) wegen der um 0.25 eV höheren Schwellenenergie eine geringere Rolle spielen wird. Die experimentelle Schwelle der zweiten Resonanz, die zur O⁻-Bildung führt, beginnt bei 8 eV. In diesem Bereich sind alle drei Reaktionen energetisch möglich.

Vergleichen wir die eben erwähnten thermodynamischen Schwellen mit dem experimentellen Maximum der Ionenbildung, ergeben sich in diesem Bereich Energiedifferenzen von 2 bzw. 4 eV. Diese Energie wird aufgeteilt in die kinetische und die innere Energie der einzelnen Fragmente. Wir können jedoch die Energieverteilung noch präziser formulieren. Dazu müssen wir die Ergebnisse anderer Arbeitsgruppen in unsere Überlegungen mit einbeziehen.

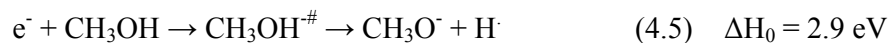
Es ist möglich, experimentell die kinetische Energie von Ionen zu bestimmen. Dies geschieht mit Hilfe der Time of Flight-Spektroskopie [39, 40]. So konnte unter anderem festgestellt werden, dass O⁻-Ionen, die oberhalb von 9.5 eV gebildet werden, eine Translationsenergie von 1 eV erhalten. Wenn wir davon ausgehen, dass die energetischen Verhältnisse in unserer experimentellen Anordnung ähnlich sind, können wir die Schlussfolgerung ziehen, dass die O⁻-Ionen auch in unserem Fall diesen Beitrag an kinetischer Energie erhalten und auf die neutralen Fragmente CH₃, H bzw. CH₂, H₂ eine Restenergie von ca. 1 - 3 eV als kinetische und innere Energie verteilt wird.



Als nächstes wollen wir uns die Bildung von CH₃O⁻ ansehen.

CH₃O⁻-Bildung

Für die Entstehung der CH₃O⁻-Ionen gibt es im Gegensatz zur O⁻-Bildung nur einen möglichen Reaktionsweg. Dieser wird durch die Reaktionsgleichung (4.5) beschrieben:



Unter Verwendung von Gleichung (4.1) und den Daten aus der Tabelle 4.1 gelangen wir zu einer thermodynamischen Schwelle für die Reaktion (4.5) von 2.9 eV. Im Experiment wurden drei verschiedene Bereiche zwischen 5.5 und 11.5 eV für die CH₃O⁻-Bildung bestimmt (Abb. 4.4).

Die thermodynamische Schwellenenergie als Bezugspunkt nehmend, können wir sagen, dass die gemessenen Werte mit einer Überschussenergie zwischen 2.6 eV und 8.6 eV einhergehen.

Die Energie wird aufgeteilt in die Bewegungsenergie der beiden Teilchen und die innere Energie des Methoxy-Ions. Es überrascht, dass das Ion RO⁻ bei dieser hohen Energie erzeugt werden konnte, weil negative Ionen mit Erhöhung ihrer inneren Energie instabil gegenüber Autodetachment werden [41, 42], da die Bindungsenergie des Exzesselektrons im Allgemeinen niedriger ist als typische Dissoziationsenergien. In CH₃O⁻ beträgt sie 1.57 eV (Tabelle 4.1). Deshalb entstehen normalerweise im Zuge einer Elektronenanlagerung bei höheren Energien bevorzugt leichte negative und schwere neutrale Fragmente. Letztere können die Überschussenergie leicht aufnehmen und anschließend weitere

Zerfälle durchlaufen. Im Umkehrschluss bedeutet dies, dass schwere negative Fragmente vorzugsweise bei niedrigen Energien beobachtet werden.

4.1.2 a) DEA-Reaktionen von Ethanol (CH₃CH₂OH)

Nachdem ich erläutert habe, welche Reaktionen durch die dissoziative Elektronenanlagerung im Methanol möglich sind, werden nun Experimente zur DEA an Ethanol in der Gasphase und zur Elektronen stimulierten Desorption (ESD) negativer Fragmentionen aus kondensierten C₂H₅OH vorgestellt. Die Gasphasen Experimente wurden in Kooperation mit Isabel Martin und Judith Langer durchgeführt.

Die Spektren des Ethanols zeigen ein ähnliches Bild wie die des Methanols [32]. Auch hier können in der Gasphase O⁻, OH⁻ und das RO⁻-Ion (CH₃CH₂O⁻), das durch den Verlust eines H-Atoms entstanden ist, erzeugt werden (Abb. 4.5).

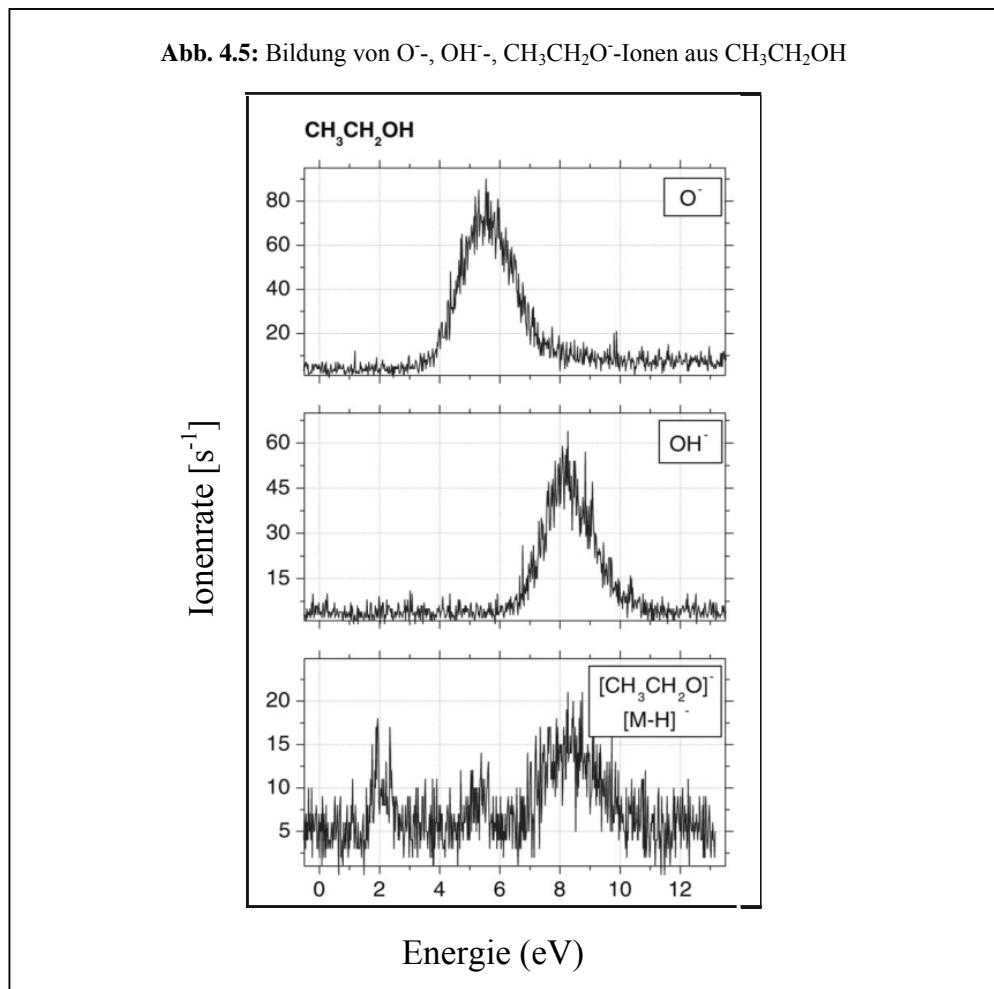


Tabelle 4.8: Experimentelle Werte und thermodynamische Schwellen von Ethanol in der Gasphase

	Experimentelle Werte	Thermodynamische Schwellen
OH ⁻	8.2 eV	2.35 eV, 3.80 eV
CH ₃ CH ₂ O ⁻	2 eV, 5eV, 8.2 eV	2.57 eV
O ⁻	5.8 eV	2.68 eV, 7.04 eV

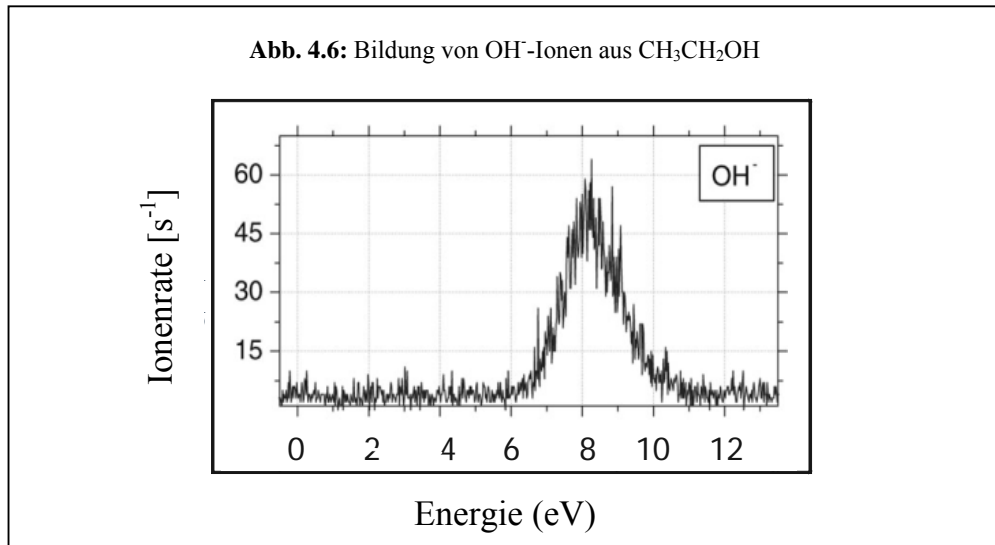
Ich habe für einen ersten Überblick schon an dieser Stelle die experimentell ermittelten DEA-Werte und die berechneten Daten für die thermodynamischen Schwellen in Tabelle 4.8 zusammengefasst. Alle Werte werden im weiteren Verlauf der Arbeit erläutert werden.

Wie bereits zuvor erwähnt, entsteht das Fragment CH₃CH₂O⁻ durch den Verlust eines neutralen H-Atoms, im Vergleich mit OH⁻ und O⁻, jedoch mit vergleichsweise schwacher Intensität. Die Natur der Anionenbildung ist mit der Situation im Methanol vergleichbar, wo O⁻, OH⁻, und CH₃O⁻ beobachtet werden konnte [32]. Letzteres wird auch durch den Verlust eines H-Atoms gebildet.

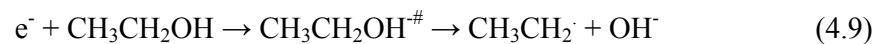
Die energetische Situation in Methanol unterscheidet sich jedoch von der im Ethanol, da hier die O⁻- und OH⁻-Resonanzen unterhalb von 10 eV auftreten.

Die dissoziative Elektronenanlagerung im Ethanol weist wie im Methanol eine bemerkenswerte Selektivität auf. Während im Methanol bei 6.2 eV fast ausschließlich CH₃O⁻ gebildet wird, ist im Ethanol-Spektrum bei 5.8 eV vorwiegend O⁻ zu sehen. Bei einer Energie von 8.2 eV zerfällt Ethanol hingegen hauptsächlich in OH⁻ und CH₃CH₂O⁻.

Die Gründe für die beobachteten Selektivitäten sind nicht direkt offensichtlich, weil es innerhalb der relevanten Bereiche keine energetischen Beschränkungen gibt.

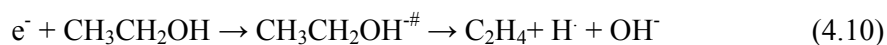
OH⁻-Bildung

Der energetisch günstigste Weg für die Bildung von OH⁻ läuft über die Spaltung einer C-OH-Bindung gemäß folgender Gleichung ab:



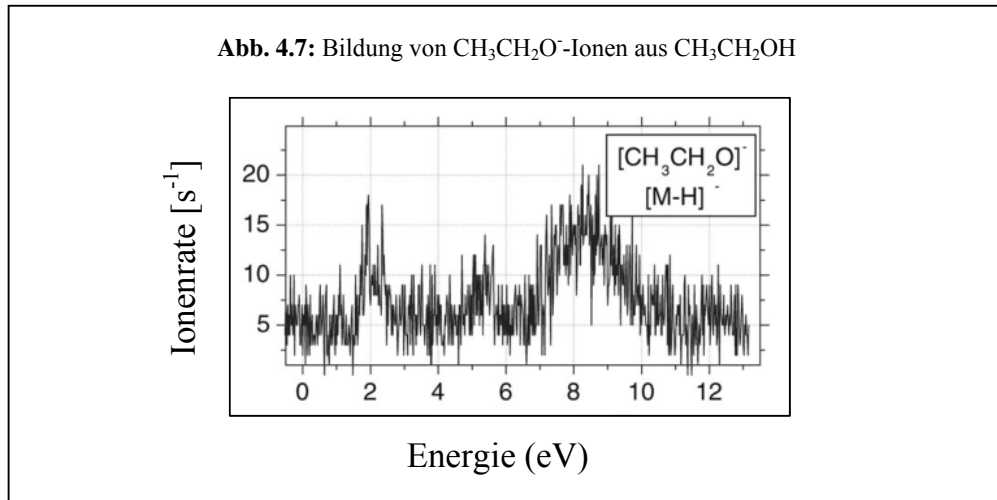
Die thermodynamische Schwelle ist gegeben durch die Bindungsdissoziationsenergie der C₂H₅-OH-Bindung minus der Elektronenaffinität des OH-Radikals [37, 43]. Die Schwelle liegt bei 2.35 eV.

Das Maximum der Ionenbildung befindet sich bei 8.2 eV (Abb. 4.6), also rund 5.8 eV über der thermodynamischen Schwelle der Reaktion. Wir können demzufolge erwarten, dass im Verlaufe des DEA-Prozesses nicht nur ein, sondern mehrere neutrale Fragmente gebildet werden. Wenn wir als wahrscheinlichste Reaktion neben OH⁻-Ionen die Bildung von Ethen und freien Wasserstoffatomen nach Gleichung (4.10) annehmen,

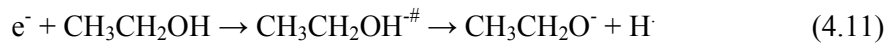


sowie Gleichung (4.2), die Daten aus Tabelle 4.3 und 4.4 verwenden, ergibt sich eine Schwellenenergie von 3.8 eV. Auch dieser Wert (3.8 eV) liegt unter dem Maximum der Ionenbildung und auch unter dem experimentellen Schwellenwert

von 6.5 eV. Die entsprechende Überschussenergie von 2.7 eV wird als kinetische (C₂H₄, H, OH⁻) und als Vibrationsenergie (C₂H₄, OH⁻) zwischen den Fragmenten aufgeteilt.

CH₃CH₂O⁻-Bildung

Im Gegensatz dazu entsteht das Ion CH₃CH₂O⁻ durch einen einfachen Bindungsspaltungsprozess, der entsprechend Gleichung (4.11) abläuft:

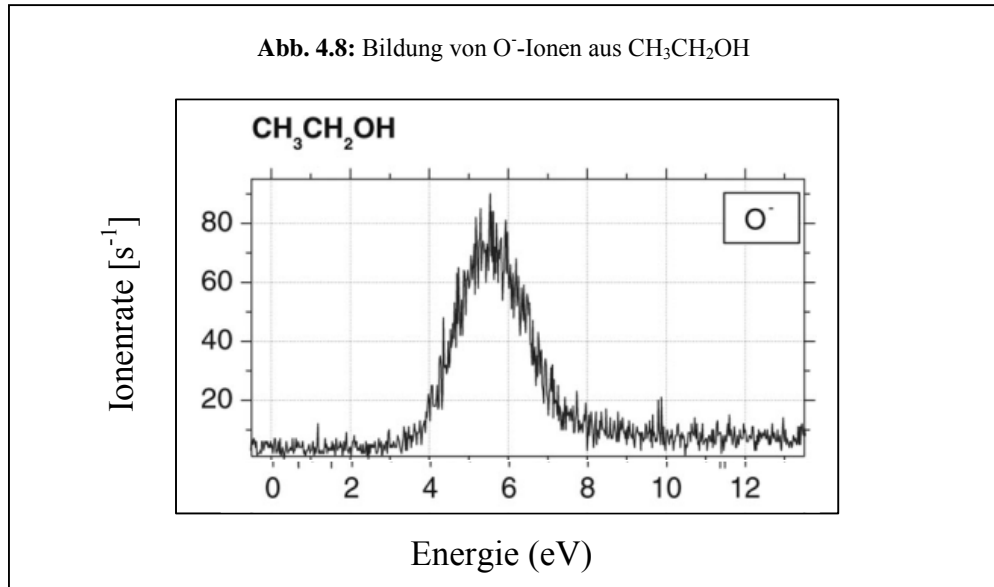


Der neutrale Kanal enthält nur ein Teilchen. Die energetische Schwelle ist gegeben durch die Differenz der (O-H)-Dissoziationsenergie und der Elektronenaffinität von CH₃CH₂O. Der Wert für die Elektronenaffinität beträgt 1.87 eV, der Wert der Bindungsenergie der (O-H)-Bindung 4.44 eV [44], die thermodynamische Schwelle liegt demzufolge bei 2.57 eV. Dieser Wert befindet sich über dem des ersten Peaks des CH₃CH₂O⁻-Spektrums (Abb. 4.7).

Dieser erste schwache Peak bei 2 eV könnte durch dissoziative Elektronenanlagerung an vibrationsangeregte Moleküle entstanden sein. Vibrationsangeregte Moleküle benötigen für ihre Dissoziation weniger Energie als solche im Grundzustand. Bei dem Wasserstoffabspaltungsprozess, der CH₃CH₂O⁻ bei 8.2 eV erzeugt (Abb. 4.7), muss eine Überschussenergie von 5.6 eV auf zwei Teilchen aufgeteilt werden.

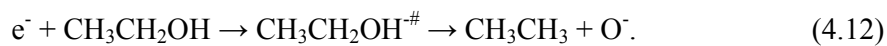
Wenn die Überschussenergie ungefähr entsprechend der verfügbaren Freiheitsgrade verteilt wird, können wir vermuten, dass CH₃CH₂O⁻ mehr als 5 eV der Überschussenergie trägt. Es wird also metastabil in Bezug auf Elektronenverlust *und* Dissoziation sein.

Dies könnte eine mögliche Erklärung für die niedrige Intensität der CH₃CH₂O⁻-Ionen sein. Eine beträchtliche Menge übersteht die Flugzeit von der Kollisionszone durch den Quadrupol zum Detektor nicht.

O⁻-Bildung

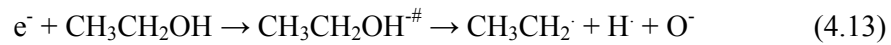
Das Maximum der O⁻-Bildung liegt bei 5.8 eV (Abb. 4.8).

Im Gegensatz zu der einfachen Bindungsspaltung, die zu einem CH₃CH₂O⁻-Ion führt, ist die Bildung eines O⁻-Ions mit einer Umlagerung der neutralen Fragmente verbunden. Die Erzeugung der O⁻-Ionen ist mit einem Wasserstofftransport zum α -Kohlenstoffatom kombiniert. Im Ergebnis dieser Umlagerung entsteht neben einem O⁻-Ion ein Ethanmolekül, gemäß Gleichung (4.12):



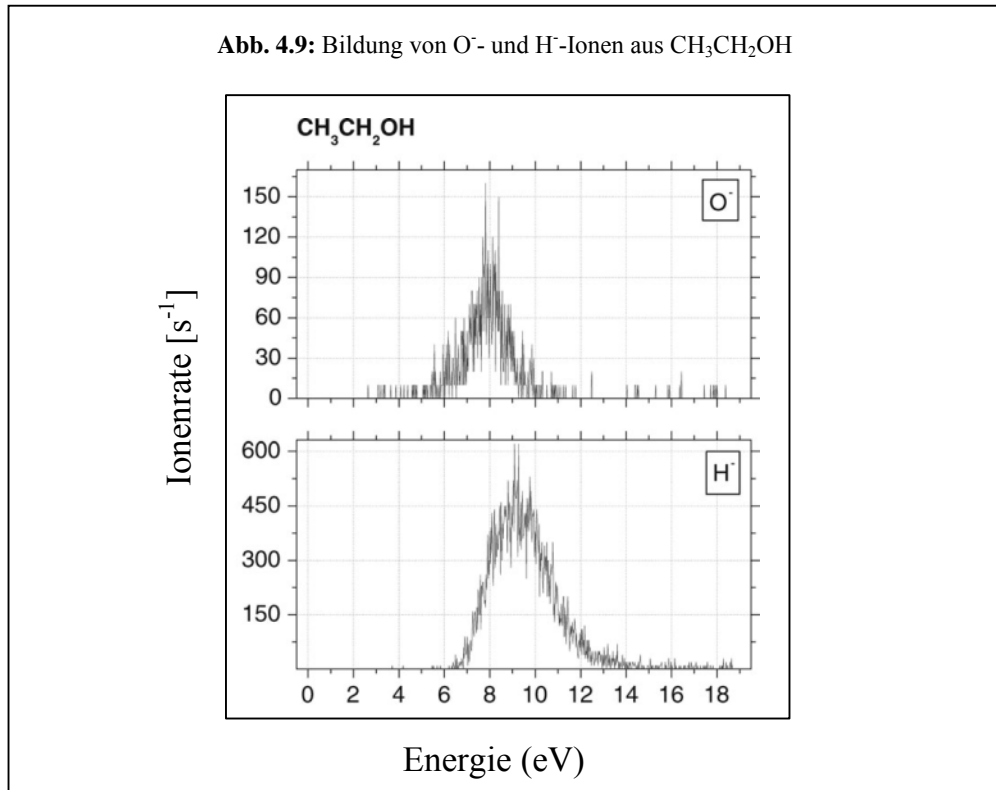
Die Standardbildungsenthalpie des Ethanols mit -234 kJ/mol, von Ethan mit -84 kJ/mol und dem Sauerstoffanion von 108.3 kJ/mol und die Gleichung (4.2) zu Hilfe nehmend, kommen wir zu einer thermodynamischen Schwelle für die O⁻-Bildung von 258.3 kJ/mol = 2.68 eV (96.5 kJ/mol = 1 eV). Diese liegt beträchtlich unter der experimentell ermittelten Energie.

Wenn wir uns einen alternativen Reaktionsweg für die O⁻-Bildung gemäß Gleichung (4.13) überlegen,



gelangen wir unter Verwendung von Gleichung (4.2) und den Daten aus Tabelle 4.4 zu einer thermodynamischen Schwelle von 7.04 eV. Dieser Wert liegt über dem im Experiment beobachteten Peak von 5.8 eV. Wir können daraus schlussfolgern, dass die Bildung von O⁻ unterhalb von 7 eV nicht nach dem Mechanismus der Reaktion (4.13) verläuft.

4.1.2 b) Elektronen-stimulierte Desorption von Fragmentionen aus kondensiertem Ethanol



Wie wir gesehen haben, sind die DEA-Spektren von Methanol und Ethanol in der Gasphase recht ähnlich. In beiden Fällen konnten O⁻- und OH⁻-Ionen detektiert werden. Wobei zu bemerken ist, dass die Resonanzen dieser Ionen beim Ethanol zu tieferen Energien hin verschoben waren. Auch die Resonanz von RO⁻ lässt sich in beiden Substanzen erzeugen. Betrachten wir dagegen die ESD Spektren von CH₃CH₂OH aus der kondensierten Phase, stoßen wir auf signifikante Unterschiede (Abb. 4.9).

Zunächst einmal können wir als Gemeinsamkeit aller drei Versuchsreihen erkennen, dass sich auch desorbiertes O⁻ aus kondensierten Molekülen beobachten lässt. Es liegt mit einer Resonanz von 7.7 eV zwischen dem Peakmaximum des Methanols von 10.2 eV und dem Peakmaximum des Ethanols von 5.8 eV. Betrachten wir die Unterschiede, können wir feststellen, dass das Signal des H⁻-Ions bei 9 eV, welches in der kondensierten Phase die stärkste Ionendesorption

des Ethanol darstellt, in der Gasphase bei beiden Substanzen unterhalb des Detektionslimits liegt. OH⁻ und RO⁻, welche sowohl im Methanol als auch im Ethanol in den DEA-Spektren zu sehen waren, lassen sich dagegen in der kondensierten Phase nicht registrieren.

In der Gasphase spiegeln sich Energetik und Mechanismus des Zerfalls eines polyatomaren TNI gewöhnlich direkt in den Spaltungsprodukten wider.

In der kondensierten Phase können nachgelagerte Reaktionen der Fragmente die Rückschlüsse auf die direkten Spaltungsprozesse erschweren. Eine Voraussetzung für die Desorption eines Ions ins Vakuum ist es, dass seine kinetische Energie größer sein muss als die Wechselwirkungsenergie mit seiner Umgebung. Die Bildung des TNI auf der Oberfläche lässt sich wie folgt beschreiben:

Zum einen wird sich im Vergleich mit der Gasphase im ersten Schritt der Elektronenanlagerung die Energie des TNI absenken, weil die Nachbarmoleküle und das Substrat durch die negative Ladung polarisiert werden.

Zum anderen können nur diejenigen Ionen die Oberfläche verlassen, deren kinetische Energie ausreichend ist, die attraktiven Polarisationskräfte mit ihrer Umgebung zu überwinden. In der Konsequenz bedeutet das, dass die ESD-Peaks einer Substanz im Vergleich zu denen im DEA-Resonanzspektrum der Gasphase zu höheren Energien hin verschoben sein können oder dass DEA-Peaks im ESD-Spektrum gar nicht auftauchen.

Aus der Gleichung für die Energieschwelle der Ionendesorption (4.14) wird ersichtlich,

$$E_d = (m_i/m)V_p + \Delta H_0 \quad (4.14)$$

E_d : Desorptionsenergie, m_i : Masse des negativen Ions; m : Masse des neutralen Fragments V_p : Polarisationsenergie zwischen Fragment und Oberfläche; ΔH_0 : Reaktionsenthalpie der entsprechenden Gasphasenreaktion

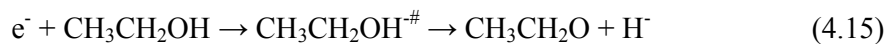
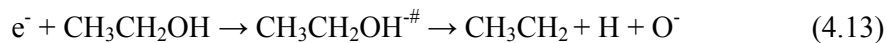
dass die Desorption schwerer Ionen energetisch ungünstig ist [45]. Dies ist eine direkte Folge des Gesetzes der linearen Impulserhaltung, was zur Folge hat, dass leichtere Ionen bei einem Zerfall den größeren Anteil an kinetischer Energie erhalten.

Dies bedeutet, dass die schwereren Fragmente des Gasphasenexperiments zwar möglicherweise auch in der kondensierten Phase gebildet werden, jedoch aufgrund ihrer geringen kinetischen Energie das Substrat nicht verlassen und somit nicht beobachtet werden können, wie möglicherweise im Falle von CH₃CH₂O⁻.

Andererseits zeigen die Spektren, dass das sehr leichte Wasserstoffion jetzt das intensivste Desorptionsprodukt ist.

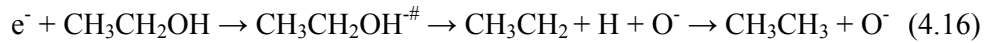
Die Gleichung (4.14) geht von der Voraussetzung aus, dass sowohl das TNI als auch das Fragmentation der gleichen Polarisationswirkung (V_p) unterliegen, der Zerfall des TNI an der Oberfläche unimolekular verläuft und nur 2 Fragmente entstehen. Eine Desorption kann nur erfolgen, wenn die Translationsenergie des Fragments V_p übersteigt.

Jetzt möchte ich die beobachteten negativen Ionen vorstellen und ihren Bildungsmechanismus erläutern. Die Entstehung der O⁻- und H⁻-Ionen lässt sich durch die Gleichungen (4.13 und 4.15) beschreiben.

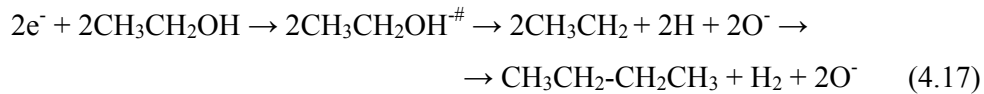


Im ersten Reaktionsschritt entsteht analog zur Gasphase ein TNI was anschließend in ein negatives Ion und in verschiedene neutrale Fragmente zerfällt. Die Schwierigkeit in der kondensierten Phase besteht darin, den weiteren Reaktionsverlauf der neutralen Radikale zu postulieren. Aufgrund ihrer hohen Reaktivität und ihrer räumlichen Nähe zu den Nachbarmolekülen sind die unterschiedlichsten Szenarien vorstellbar.

Es kann z.B. sein (wie in der Gasphase bereits diskutiert), dass sich atomarer Wasserstoff und ein CH₃CH₂-Radikal zu Ethen verbinden (Reaktion 4.16)



oder es ist denkbar, dass sich zwei nacheinander, aber benachbart entstandene CH₃CH₂-Fragmente zu einem Butan-Molekül vereinigen (Reaktion 4.17).



Wir können auch nicht ausschließen, dass die hochreaktiven Radikalfragmente eine Polymer-Reaktion initiieren.

Ob die Gleichungen den vollständigen Verlauf der Reaktionen widerspiegeln, lässt sich also nicht mit Sicherheit sagen. Wir sind nur in der Lage, die negativ geladenen Fragmente zu registrieren und können anschließend über die nachfolgenden Radikal-Reaktionen nur spekulieren.

Der Vergleich von experimentell ermittelter ESD- und berechneter Schwellenenergie der Desorption gibt darüber Auskunft, ob ein postulierter Reaktionsweg energetisch möglich ist. Liegt die energetische Schwelle über dem experimentellen ESD-Wert, kann der zugrunde liegende Reaktionsmechanismus ausgeschlossen werden.

Unter Berücksichtigung der Energieschwelle der DEA-Experimente können wir die Schwellenenergie für eine Ionendesorption in der kondensierten Phase mit der bereits an früherer Stelle vorgestellten Gleichung (4.14) bestimmen.

$$E_d = (m_i/m)V_p + \Delta H_0 \quad (4.14)$$

Auch wenn diese Gleichung eine Näherung darstellt, so lässt sich zumindest ein Eindruck für die energetischen Verhältnisse bei einer Desorption gewinnen. ΔH_0 ist die thermodynamische Schwelle in der Gasphase. Im folgenden Abschnitt möchte ich kurz erläutern, wie man sich eine Vorstellung für die Größe der Polarisationswechselwirkung V_p verschaffen kann.

Polarisationsenergie

Max Born hat eine Formel entwickelt (4.18), um die Polarisationsenergie (V_p) eines Ions in einem kontinuierlichen Medium zu berechnen [46, 47].

$$V_p = \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \cdot \frac{e^2}{R} \cdot \left(1 - \frac{1}{\epsilon}\right) \quad (4.18)$$

$e = 1,60219 \cdot 10^{-19} \text{C}$ (Elementarladung)

$\epsilon_0 = 8,85419 \cdot 10^{-12} \text{A} \cdot \text{s} \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$ (elektrische Feldkonstante)

R : Ionenradius

ϵ : Dielektrizitätskonstante des Mediums

Bestimmt man z.B. V_p für O^- nach der Formel (4.18) im Medium $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$, erhält man einen Wert von 3.95 eV (genaue Berechnung siehe Anhang). Bei der Berechnung der Polarisationsenergie wurde davon ausgegangen, dass sich das Ion im Inneren des Mediums befindet. Desorbiert das Ion dagegen von der Oberfläche (wie in unserem Experiment) wird diese Energie entsprechend kleiner sein. Wir nehmen deshalb an, dass die Hälfte des errechneten Wertes (V_p ca. 2 eV) für unsere Versuchsanordnung eine gute Größenordnung darstellt. Für die anschließenden Berechnungen werde ich diesen Wert verwenden.

Nachdem wir einen Anhaltspunkt für die Größe von V_p gewonnen haben, lassen sich die Energien für die Desorption der negativen Fragmente von der Substratoberfläche ermitteln.

Alle relevanten Größen für die Berechnung der Desorptionsenergien sind in Tabelle 4.9 zusammengefasst.

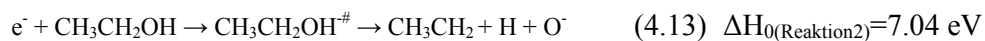
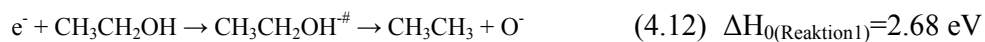
Tabelle 4.9

E_{d1}	E_{d2}	V_p	$m_i(O)$	$m(CH_3CH_2)$	$\Delta H_0(\text{Reaktion1})$	$\Delta H_0(\text{Reaktion2})$
3.78 eV	8.14 eV	2 eV	16 amu	29 amu	2.68 eV	7.04 eV

In der Gasphase wurden zwei mögliche Reaktionswege für die O⁻-Bildung vorgeschlagen, von denen einer wegen zu hoher Schwellenenergie wieder verworfen wurde.

Mit Hilfe der Schwellenenergien aus der Gasphase und Gleichung (4.14) habe ich die Schwellenwerte für die Ionendesorption aus der kondensierten Phase bestimmt. An dieser Stelle möchte ich darauf hinweisen, dass diese Gleichung für Reaktion (4.13) nur eingeschränkt gilt, da sie für den Zerfall von 2 Teilchen abgeleitet wurde.

Je nachdem, welcher ΔH_0 Wert eingesetzt wird, erhält man eine Schwellenenergie für die Desorption von $E_{d1} = 3.78$ eV oder $E_{d2} = 8.14$ eV. Wenn wir uns vor Augen führen, welche Reaktionen den ΔH_0 Werten aus der Gasphase zugrunde liegen,



stellen wir fest, dass auch in der kondensierten Phase nur Reaktion (4.12) und die Desorption der entsprechenden Ionen energetisch möglich ist.

Die ESD-Spektren spiegeln zum einen die andere Energetik der Reaktionen wider und verdeutlichen zum anderen den ausgeprägten Effekt, den die kondensierte Phase bei der Bildung freier Ionen hat.

Die resonanten Formen der Ionenausbeutekurven sprechen dafür, dass die Desorption über TNIs abläuft, die entweder auf oder in der Nähe der Oberfläche gebildet werden. Dem Spektrum kann man weiterhin entnehmen, dass der Energiebereich des ESD erst bei 6 eV beginnt. In der Gasphase wird jedes Fragment, das in der Stoßkammer gebildet wird, auch mit einer gewissen Wahrscheinlichkeit registriert, die gegeben ist durch den Ionenabzug, die Transmission durch das Massenspektrometer und die Nachweiswahrscheinlichkeit am Detektor.

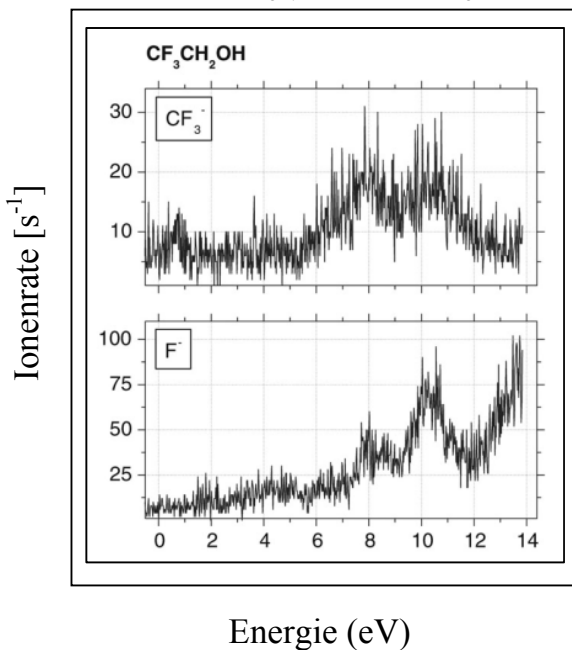
Im Gegensatz dazu ist bereits die Desorption eines Fragmentions ins Vakuum, das in der kondensierten Phase gebildet wurde, strengen energetischen und strukturellen Beschränkungen unterworfen.

So wird es beispielsweise für die Desorption der Ionen von Vorteil sein, wenn ihre Ladung von der Oberfläche weg gerichtet ist. Auch nachgelagerte Zusammenstöße und Reaktionen werden die Desorption der Ionen ins Vakuum beeinflussen.

4.1.3 a) Elektronen-stimulierte Reaktionen von Trifluorethanol (CF₃-CH₂OH) in der Gasphase

Wie wir zuvor festgestellt haben, sahen die DEA-Spektren von Methanol und Ethanol in der Gasphase recht ähnlich aus. Durch den Übergang in die kondensierte Phase veränderte sich die energetische Situation für die Bildung und Fragmentation der TNIs erheblich.

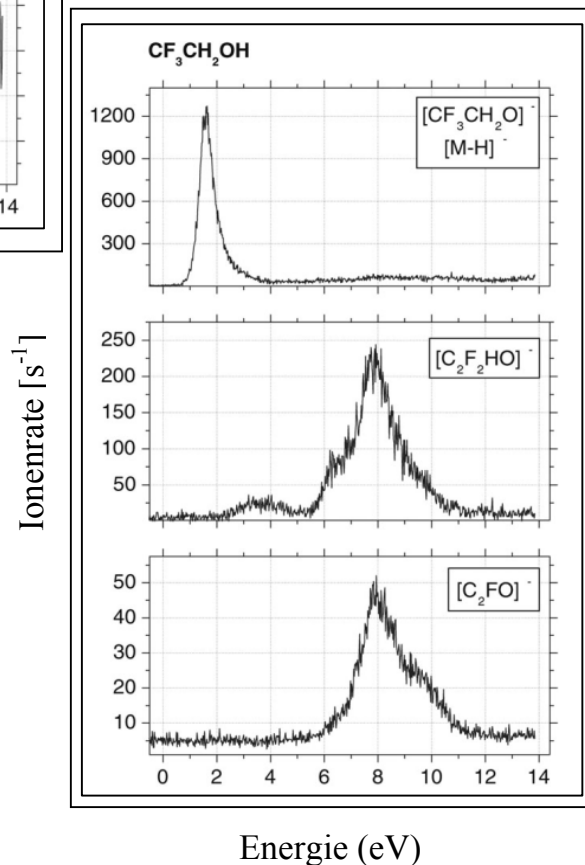
Abb. 4.10: CF₃⁻, F⁻-Ionen aus CF₃CH₂OH



Im nächsten Versuchsabschnitt wollten wir klären, welche Auswirkungen eine stark elektronenziehende Gruppe im Alkohol auf den Verlauf der elektronen-stimulierten Reaktionen und auf die Lage der Resonanzen hat.

Ionen, die in der Gasphase gut zu sehen waren, tauchen im ESD-Spektrum nicht mehr auf und Ionen aus der kondensierten Phase lagen in der Gasphase unterhalb des Detektionslimits.

Abb. 4.11: CF₃CH₂O⁻; C₂F₂HO⁻; C₂FO⁻ Ionen aus CF₃CH₂OH



Untersuchungen mit Trifluorethanol, durchgeführt in beiden Phasen, sollten helfen, diese Fragen zu beantworten. Die Ergebnisse dieser Experimente möchte ich jetzt vorstellen. Die Arbeiten in der Gasphase wurden von meinen Kollegen durchgeführt.

Den Abbildungen 4.10 und 4.11 können wir entnehmen, dass sich in den Gasphasen-Spektren des CF₃-CH₂OH fünf verschiedene Fragmente beobachten lassen. Konkret konnten CF₃CH₂O⁻, C₂F₂HO⁻, C₂FO⁻, CF₃⁻ und F⁻ in einem Energiebereich zwischen 1.5 eV und 12 eV detektiert werden (Abb. 4.10 und 4.11).

CF₃CH₂O⁻-Bildung

Abb. 4.12: Bildung von CF₃CH₂O⁻-Ionen aus CF₃CH₂OH

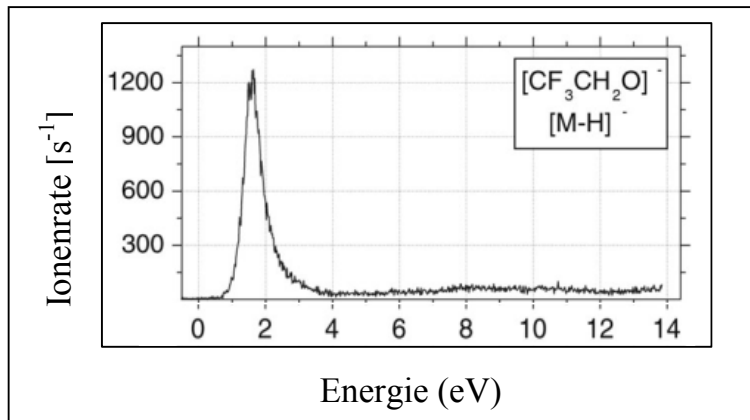
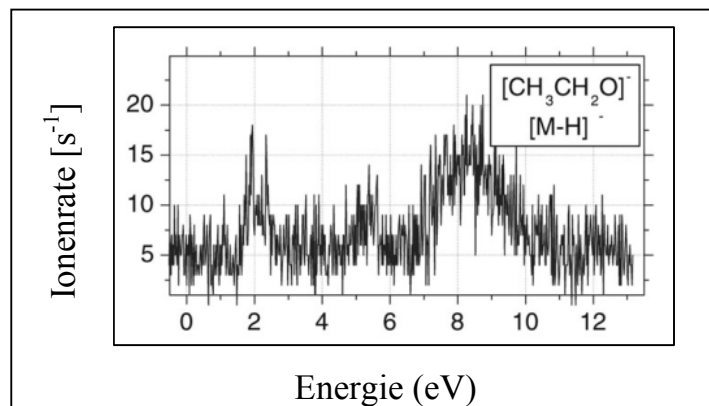


Abb. 4.13: Bildung von CH₃CH₂O⁻-Ionen aus CH₃CH₂OH

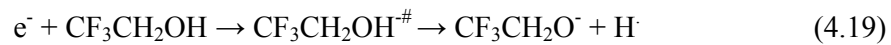


Hier wird die RO⁻-Bildung aus CF₃CH₂OH und CH₃CH₂OH miteinander verglichen.

Auch im Trifluorethanol zeigen verschiedene Fragmente, ähnlich wie im Ethanol, starke Resonanzen bei 8 eV.

Der beeindruckendste Unterschied ist jedoch, dass das intensive Signal, das RO⁻ erzeugt, nicht wie im Ethanol bei ca. 8 eV (Abb. 4.13), sondern nun bei 1.7 eV (Abb. 4.12) zu beobachten ist. Wiederum entsteht dieses Ion durch den Verlust eines H-Atoms.

Die Bildung der CF₃CH₂O⁻ Ionen findet, wie in Reaktion (4.19) beschrieben, statt.



Mit der Elektronenaffinität für CF₃CH₂O von 2.74 eV und einer Bindungsenergie für die (O-H)-Bindung von 4.44 eV [44] gelangen wir zu einer thermodynamischen Schwelle für diese Reaktion von 1.7 eV. Dieses Ergebnis stimmt gut mit dem Maximum des gemessenen Wertes überein.

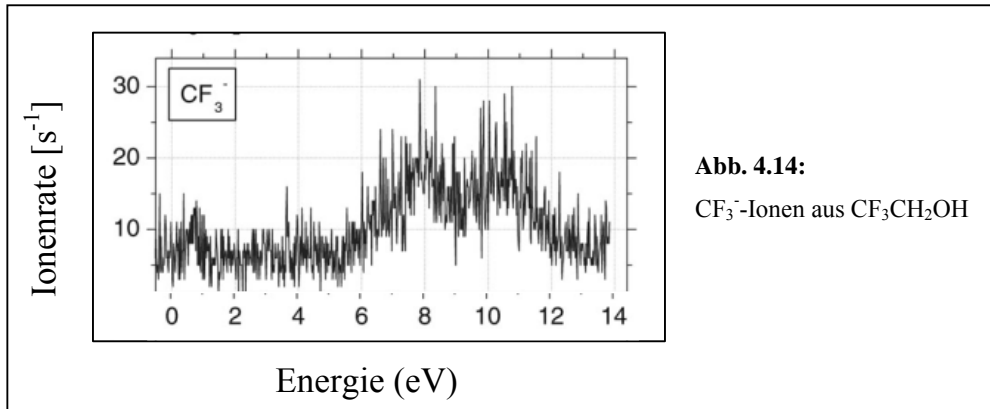
F⁻ und CF₃⁻ Bildung

Abb. 4.14:
CF₃⁻-Ionen aus CF₃CH₂OH

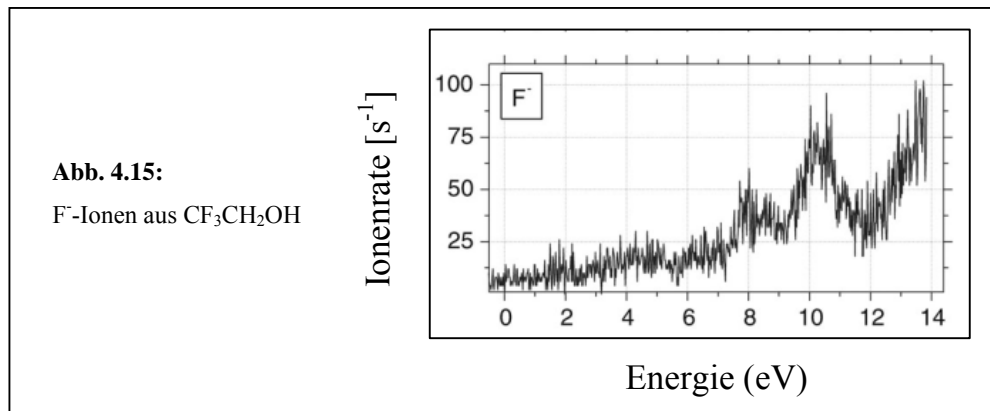
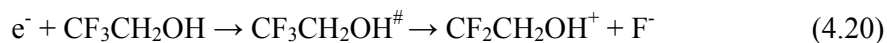


Abb. 4.15:
F⁻-Ionen aus CF₃CH₂OH

In einem Molekül, das eine CF₃-Gruppe enthält, ist es naheliegend, Signale von F⁻ und CF₃⁻ zu erwarten.

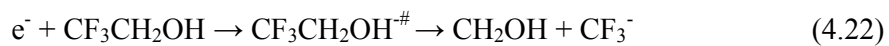
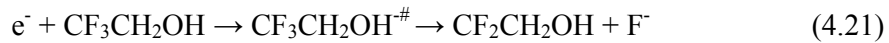
Beide Ionen werden im Experiment auch beobachtet, jedoch mit einer sehr geringen Intensität.

CF₃⁻ und F⁻ bilden zwei schwache Peaks bei 8 und 10 eV (Abb. 4.14 und 4.15). Das Signal des Fluorions ist ab 12 eV kontinuierlich wachsend (Abb. 4.15). Diese spezielle Form der Kurve ist ein Hinweis darauf, dass es ab dieser Energie zu einer dipolaren Dissoziation kommt (Reaktion 4.20).



Das bedeutet, durch Elektronenstoß entsteht ein hochangeregtes neutrales Molekül, das anschließend in ein F⁻- und ein CF₂CH₂OH⁺-Kation zerfällt. Hierbei handelt sich um einen nichtresonanten Prozess [2].

Die thermodynamischen Schwellen für die F⁻ und die CF₃⁻ Bildung lassen sich aus den Dissoziationsenergien der C-F- und C-CF₃-Bindungen sowie den Elektronenaffinitäten der F- und CF₃-Radikale bestimmen [48, 49]. Die Werte aus Tabelle 4.5 in die Formel (4.1) eingesetzt, gelangen wir zu einer Schwellenenergie für die F⁻-Bildung (Reaktion 4.21) von 1.6 eV und für die CF₃⁻-Bildung (Reaktion 4.22) von 2.5 eV.



Wir sehen, dass die Bildung dieser Ionen nach dem vorgeschlagenen Reaktionsmechanismus energetisch möglich ist.

Als nächstes werden wir uns die C₂F₂OH⁻- und die C₂FO⁻-Bildung ansehen.

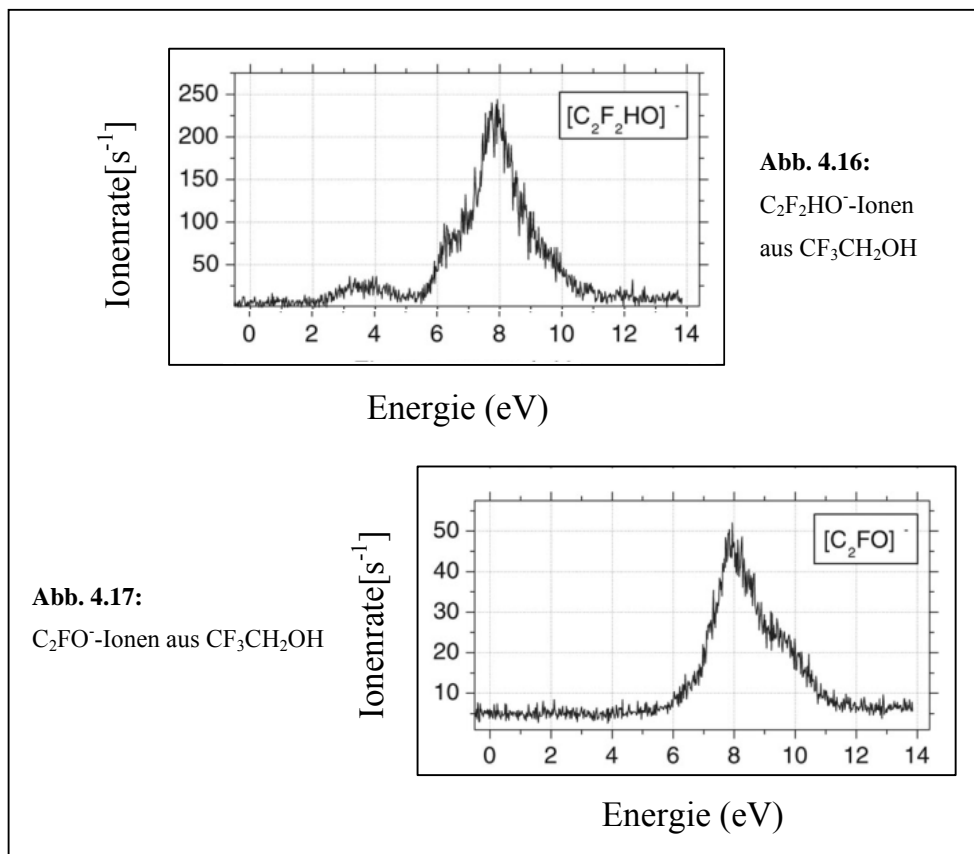
C₂F₂HO⁻- und C₂FO⁻-Bildung

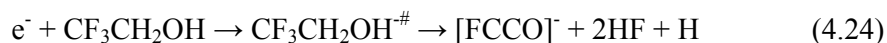
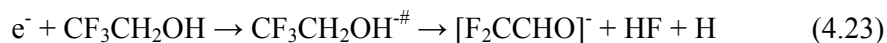
Abb. 4.16:
C₂F₂HO⁻-Ionen
aus CF₃CH₂OH

Abb. 4.17:
C₂FO⁻-Ionen aus CF₃CH₂OH

Wir gehen davon aus, dass die Detektion der Massen 79 und 59 (Abb. 4.16 und 4.17) mit der Bildung neutraler HF-Moleküle verbunden ist (Reaktionen 4.23 und 4.24). HF ist thermodynamisch sehr stabil und die Abspaltung dieses Moleküls konnte bereits bei anderen Verbindungen mittels DEA beobachtet werden [50].

Eine mögliche Struktur für das Ion der Masse 79 ist das Enolat-Ion der Form F₂C=CHO⁻ und für die Masse 59 das Acetyl-Ion der Form FC≡CO⁻.

Für die Bildung dieser Ionen schlagen wir die Reaktionen (4.23) und (4.24) vor:



Im Verlaufe der ersten Reaktion werden ein F- und zwei H-Atome abgespalten und ein F₂CCHO⁻- sowie ein HF-Molekül gebildet, während im Zuge der zweiten

Reaktion FCCO⁻ und zwei Fluorwasserstoffmoleküle entstehen. In beiden Reaktionen ist atomarer Wasserstoff das dritte Reaktionsprodukt.

Die experimentelle Schwellenenergie für die Bildung der F₂CCHO⁻-Ionen (Reaktion 4.23) setzt sich zusammen aus der Summe der Dissoziationsenergien der Bindungen, die gespalten und neu geknüpft werden müssen, aus der Energie, die durch die Elektronenaffinität gewonnen wird, sowie einen Anteil an Überschussenergie. Diese Überschussenergie beinhaltet die Energie für die Umgruppierung, die Translation und für die Schwingungsanregung der Fragmente. Da die Elektronenaffinität von F₂CCHO nicht bekannt ist, können wir durch das Experiment nicht exakt den Wert der Überschussenergie ermitteln, sondern nur die Größe des Terms (E* - EA(F₂CCHO)) bestimmen.

Die energetische Bilanz für die F₂CCHO⁻-Bildung lautet wie folgt:

$$[D(C-F) + D(C-H) + D(O-H) - D(H-F)] + E^* - EA(F_2CCHO) = E(\text{gemessen}) \quad (4.25)$$

wobei (D) die Dissoziationsenergie, (EA) die Elektronenaffinität des F₂CCHO-Fragments, (E*) die Überschussenergie und (E(gemessen)) die experimentell bestimmte Schwellenenergie darstellt.

Alle relevanten Werte sind in der Tabelle 4.10 zusammengefasst:

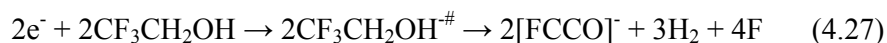
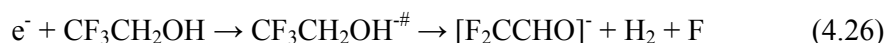
Tabelle 4.10 [43]

D(C-F)	D(C-H)	D(O-H)	D(H-F)	E(gemessen)	E* - EA(F ₂ CCHO)
5 eV	4.4 eV	4.2 eV	5.9 eV	2.5 eV	-5.2 eV

Die Summe der verschiedenen Dissoziationsenergien ergibt einen Wert von 7.7 eV.

Aus der experimentellen Schwelle von 2.5 eV für die Bildung der F₂CCHO⁻-Ionen können wir schlussfolgern, dass sich die Differenz von 5.2 eV aus der Elektronenaffinität des F₂CCHO Radikals und der Überschußenergie der Reaktion (4.23) zusammensetzen muss.

Die alternativ möglichen Reaktionen (4.26) und (4.27) für die Bildung der [F₂CCHO]⁻-und [FCCO]⁻-Ionen unter Bildung von molekularem Wasserstoff und atomarem Fluor sind weit weniger günstig, da die Bindungsenergie im H₂-Molekül (436 kJ/mol) geringer als im HF-Molekül (563 kJ/mol) ist.



Die experimentell ermittelten DEA-Werte und die berechneten Werte für die Schwellenenergie sind noch einmal in Tabelle 4.11 zusammengefasst.

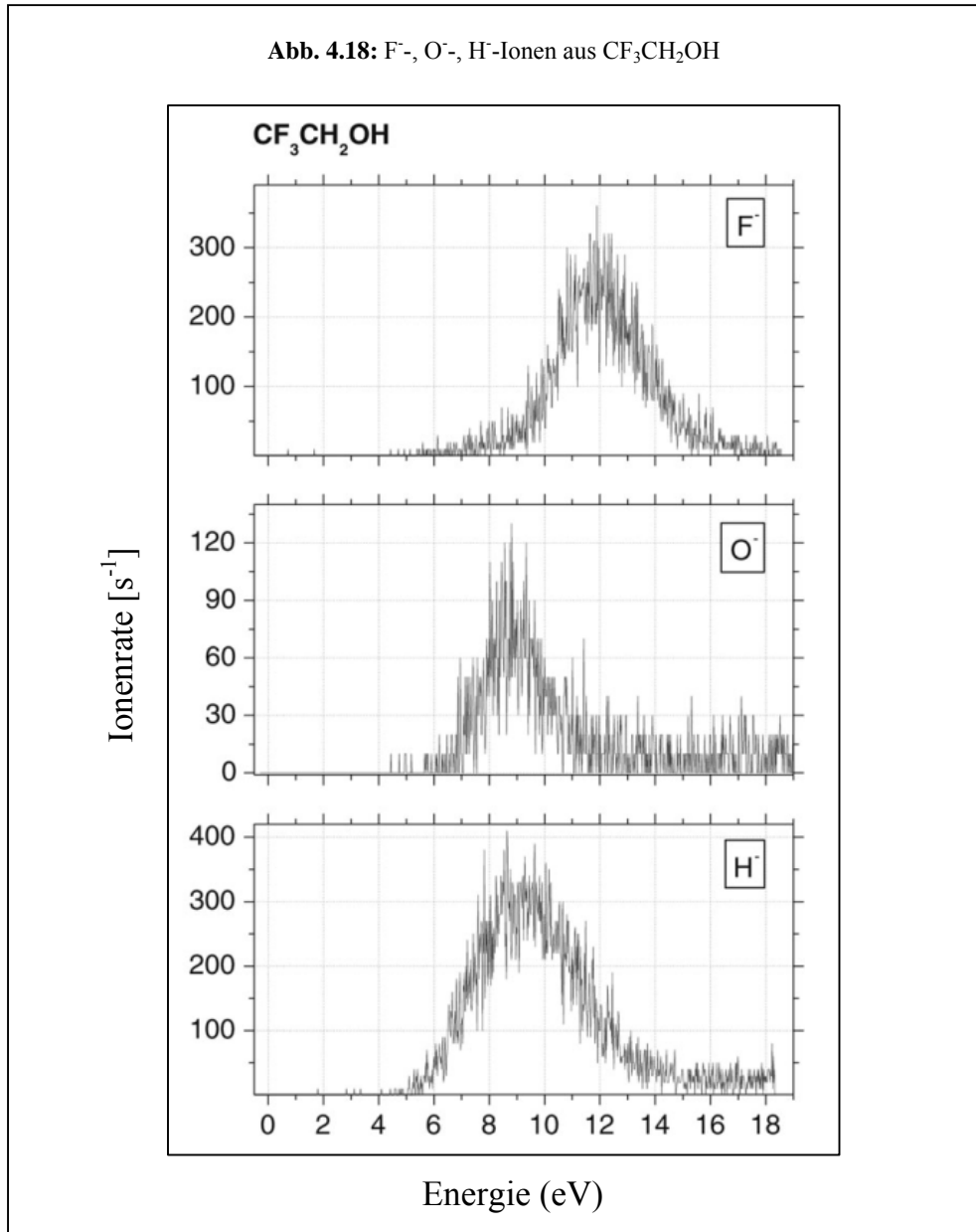
Tabelle 4.11:

Experimentelle Werte und thermodynamische Schwellen von Trifluorethanol in der Gasphase

	Experimentelle Werte	Thermodynamische Schwellen
CF ₃ CH ₂ O ⁻	1.7 eV	1.73 eV
CF ₃ ⁻	8.1 eV, 10 eV	2.5 eV
F ⁻	8.1 eV, 10 eV	1.6 eV
[C ₂ F ₂ OH] ⁻	2.5 eV, 8 eV	
[C ₂ F ₂ O] ⁻	8 eV	

Nachdem wir herausgefunden hatten, welche Ionen sich bei welchen Resonanzen aus Trifluorethanol in der Gasphase erzeugen lassen, veränderten wir die Umgebung der Moleküle und führten unsere Forschungsarbeiten in der kondensierten Phase durch. Die Ergebnisse dieser Experimente werden im folgenden Abschnitt diskutiert.

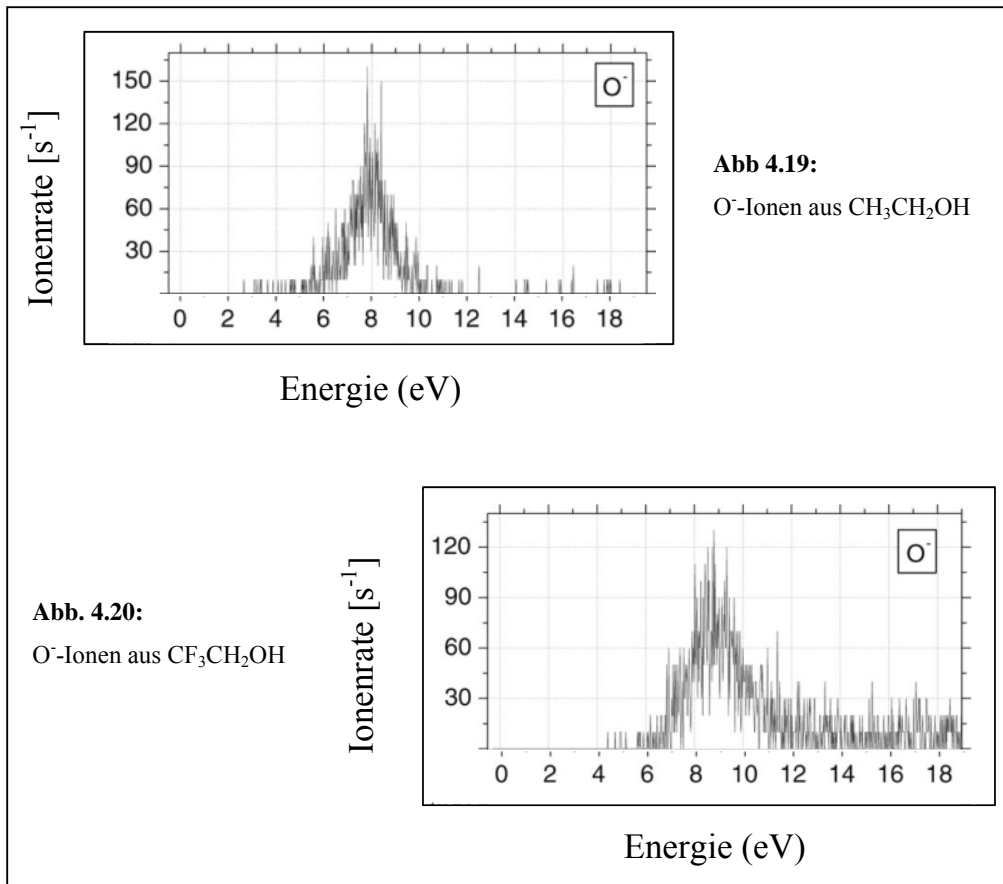
4.1.3 b) *Elektronen-stimulierte Desorption von Fragmentionen aus
kondensiertem CF₃CH₂OH
(Bindungs- und Ortsselektive Abspaltung von H)*



Auch die ESD-Spektren von CF₃CH₂OH weichen beträchtlich von denen der Gasphase ab.

Abb. 4.18 kann man entnehmen, dass der Energiebereich der Elektronenstimulierten Desorption von CF₃-CH₂OH wie beim Ethanol erst bei 6 eV beginnt. Des Weiteren kann man sehen, dass auch das H⁻-Signal des Trifluorethanol relativ intensiv ist, obwohl in diesem Experiment ebenfalls mit einem Magnetfeld gearbeitet wird, das bei der vorliegenden Konfiguration die Beobachtung leichter Ionen unterdrückt.

O⁻-Bildung

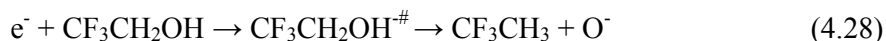


Wir können die Bildung der O⁻-Ionen sowohl im Spektrum des Ethanols (Abb. 4.19) als auch in dem seines fluorierten Analogons sehen (Abb. 4.20).

Die zugrunde liegenden Resonanzen liegen mit ähnlicher Intensität in einem vergleichbaren Energiebereich. Während sie im Ethanol bei einem Maximum von ca. 8 eV erscheinen, lassen sie sich im Trifluorethanol mit einem Peakmaximum von 9 eV registrieren.

Um die Mindestdesorptionsenergie der O⁻-Ionen aus der kondensierten Phase bestimmen zu können, müssen wir als Erstes überlegen, welche thermodynamische Schwellenenergie eine O⁻-Bildung in der Gasphase hätte.

Wenn wir eine O⁻-Bildung entsprechend Reaktion (4.28) annehmen und die Werte der Tabelle 4.6 in die Gleichung (4.2) einsetzen, gelangen wir zu einer thermodynamischen Schwelle von 3 eV (Tabelle 4.12).



Berücksichtigen wir die speziellen Bedingungen einer Desorption aus der kondensierten Phase unter Verwendung von Gleichung (4.14), erhalten wir eine thermodynamische Schwelle für die Desorption der O⁻-Ionen von 3.38 eV. Vergleichen wir die experimentelle Schwelle von 6 eV mit der theoretischen von 3.38 eV können wir feststellen, dass der vorgeschlagene Reaktionsmechanismus energetisch möglich ist.

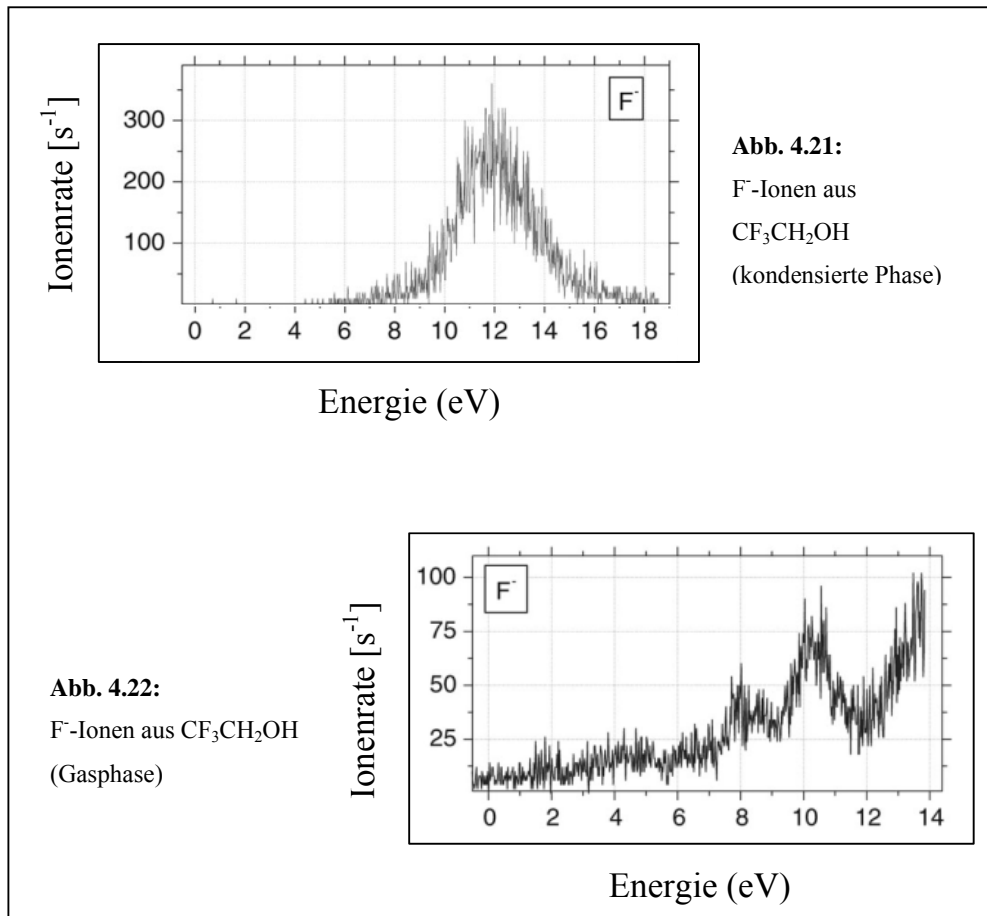
Tabelle 4.12

E _d	V _p	m _i (O)	m(CF ₃ CH ₃)	ΔH ₀ (Reaktion)
3.38 eV	2 eV	16 amu	84 amu	3 eV

Die Detektion der O⁻-Ionen offenbart uns zwei Dinge. Erstens, die O⁻-Bildung aus Trifluorethanol ist im Beobachtungsfenster des Experiments (0-20 eV) generell energetisch möglich und zweitens stellt der Bildungsmechanismus darüber hinaus noch so viel Translationsenergie bereit, dass die O⁻-Ionen nach ihrer Entstehung die Oberfläche verlassen können.

Im Methanol konnte z.B. gezeigt werden, dass die bei 10 eV gebildeten O⁻-Ionen eine kinetische Energie von 1 eV erhalten [32].

OH⁻ wurde nicht detektiert, d.h., es wurde entweder nicht gebildet oder es erhielt nicht genügend kinetische Energie, um die Oberfläche des Films verlassen zu können. Als nächstes möchte ich die F⁻-Bildung aus CF₃CH₂OH in der Gasphase und der kondensierten Phase miteinander vergleichen.

F⁻-Bildung

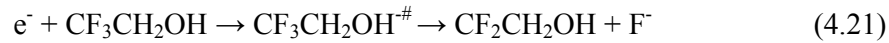
Das F⁻-Spektrum der kondensierten Phase (Abb. 4.21) hat wenig Ähnlichkeit mit dem der Gasphase (Abb. 4.22). Dies zeigt, welchen starken Einfluss die Umgebung auch bei der F⁻-Bildung hat.

Während das F⁻-Signal der Gasphase zwei schwache Peaks bei 8 und 10 eV zeigt, ist im ESD-Spektrum der kondensierten Phase nur ein starkes Maximum bei 12 eV zu sehen.

Die Form der ESD-Kurve ist zudem ein deutlicher Hinweis darauf, dass es sich im gesamten Energiebereich der F⁻-Bildung (6-18 eV) um einen resonanten Vorgang handelt.

In der Gasphase deutet der Anstieg der Kurve ab 12 eV darauf hin, dass die F⁻-Bildung in diesem Energiebereich durch eine dipolare Dissoziation erzeugt wird, was einen nichtresonanten Prozess darstellt.

Wir hatten für die Bildung der F⁻-Ionen in der Gasphase den Mechanismus der Reaktion (4.21) vorgeschlagen.



Die Bestimmung der thermodynamischen Desorptionsschwelle und der Vergleich mit der im Experiment ermittelten, soll uns zeigen, ob die F⁻-Bildung in der kondensierten Phase energetisch nach dem gleichen Mechanismus möglich ist.

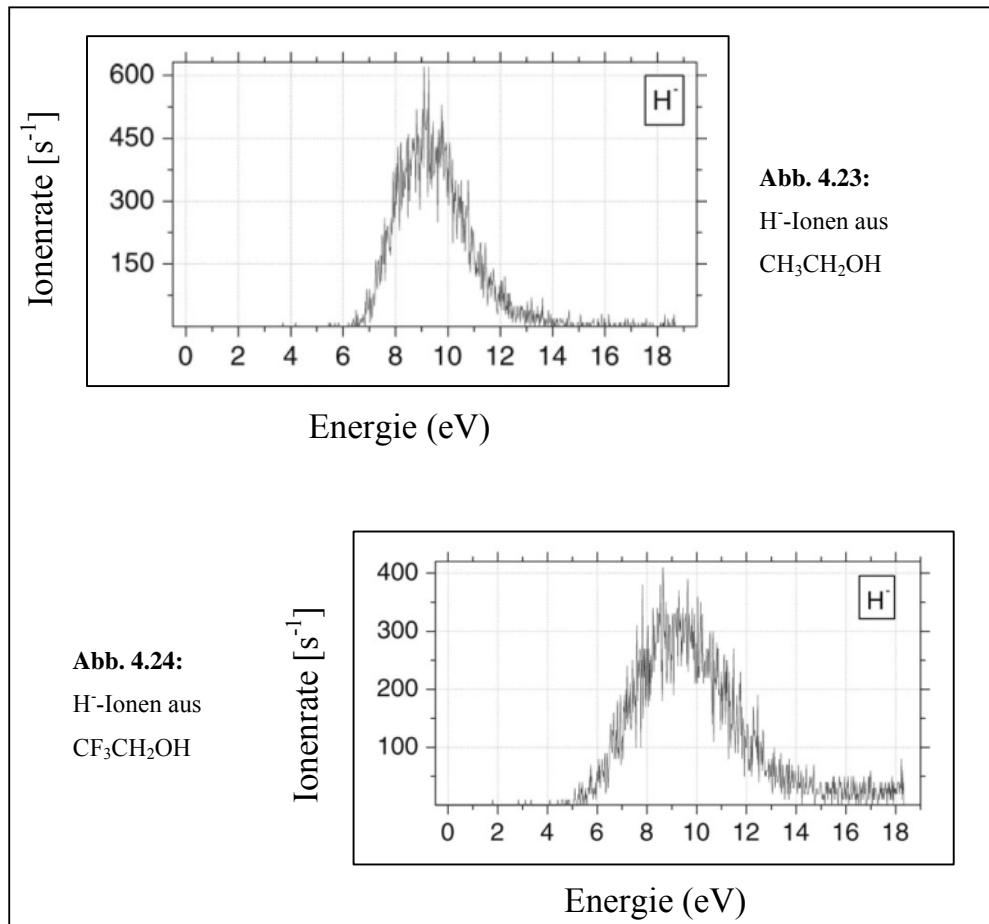
Tabelle 4.13

E _d	V _p	m _i (F)	m(CF ₂ CH ₂ OH)	ΔH ₀ (Reaktion)
2.07 eV	2 eV	19 amu	81 amu	1.6 eV

Die thermodynamische Schwelle der Gasphasenreaktion lag bei 1.6 eV. Berechnen wir die Schwelle der Desorption aus der kondensierten Phase entsprechend der Gleichung (4.14) unter Berücksichtigung der in Tabelle 4.13 aufgeführten Werte, gelangen wir zu einem Wert von 2.07 eV.

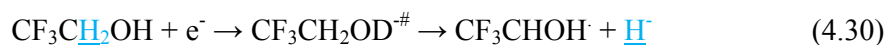
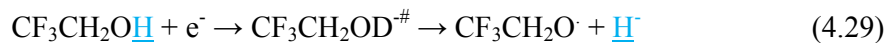
Die experimentell gemessene Schwellenenergie der F⁻-Bildung befindet sich bei ca. 6 eV. Wir können sehen, dass der von uns postulierte Reaktionsmechanismus der F⁻-Bildung aus der Gasphase auch in der kondensierten Phase energetisch möglich ist.

Nun wollen wir die H⁻-Desorptionsspektren von CH₃CH₂OH und CF₃CH₂OH miteinander vergleichen.

H⁻-Bildung

Ebenso wie die O⁻-Spektren sehen auch die H⁻-Spektren von Ethanol (Abb. 4.23) und Trifluorethanol (Abb. 4.24) verblüffend ähnlich aus. Bei beiden Substanzen lässt sich eine maximale H⁻-Resonanz bei 9 bzw. 9.5 eV mit einer Intensität von 450 und 300 Ionen [s⁻¹] feststellen. Wie im Ethanol können wir auch beim Trifluorethanol sehr schön erkennen, dass die Desorption leichter Ionen energetisch günstig ist [45].

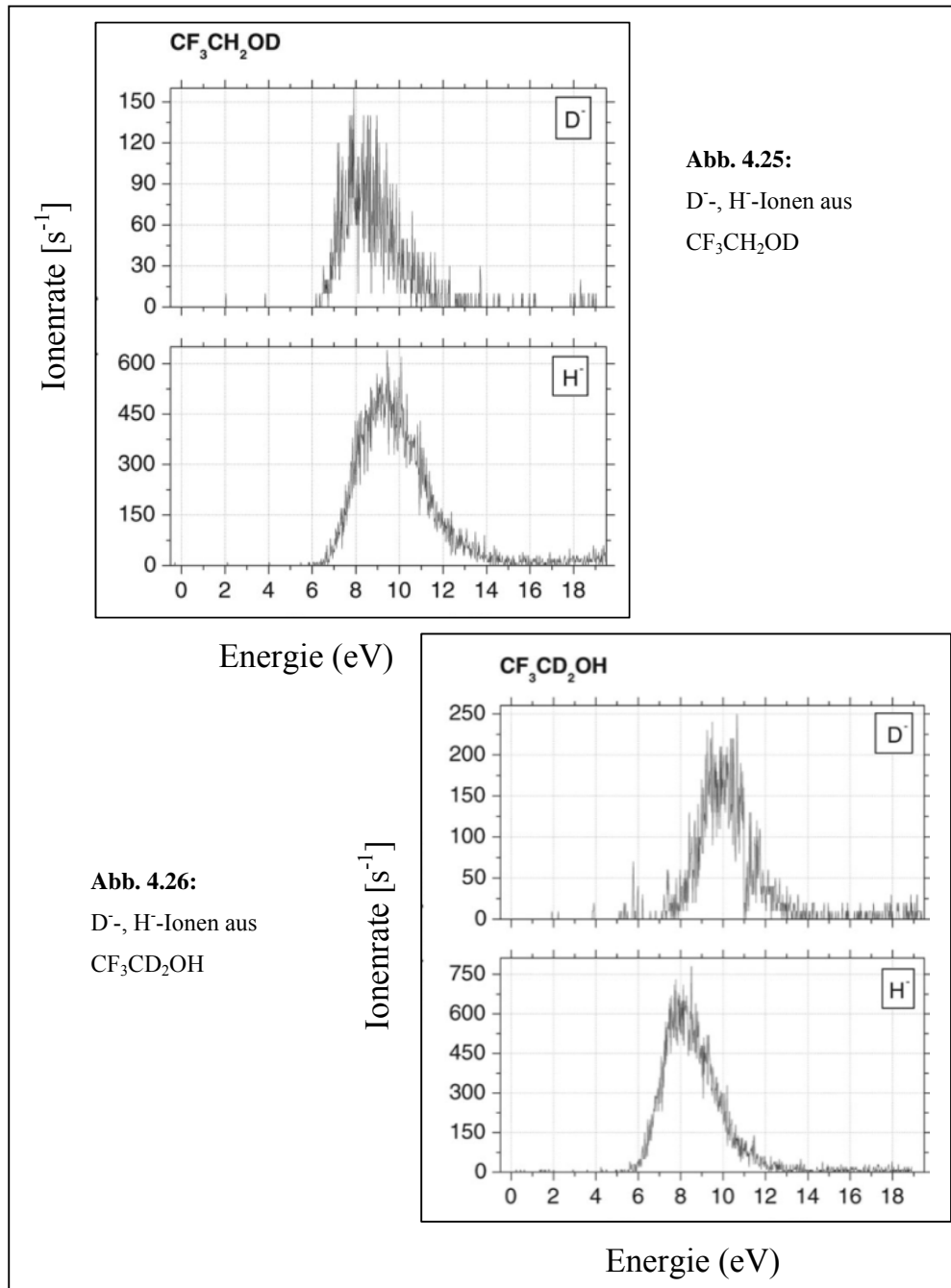
Es gibt zwei verschiedenen Positionen, von denen die Wasserstoffatome abgespalten worden sein können (Reaktion 4.29 und 4.30).



Um ihre Herkunft präzisieren zu können, führten wir zwei weitere Versuchsreihen mit den deuterierten Spezies CF₃CH₂OD und CF₃CD₂OH durch.

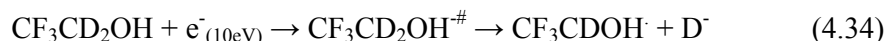
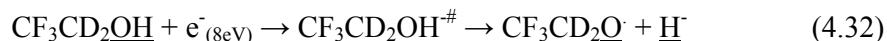
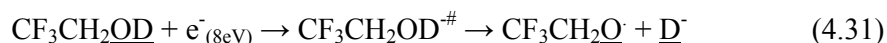
H⁻- und D⁻-Bildung

Die Abb. 4.25 und 4.26 zeigen die H⁻-, D⁻- Desorptionsspektren dieser beiden Substanzen.



Während die O⁻- und F⁻-Desorption von CF₃CD₂OH und CF₃CH₂OD mehr oder weniger derjenigen von CF₃CH₂OH entspricht (hier nicht dargestellt) zeigt sich ein interessanter Unterschied zwischen der H⁻- und der D⁻-Desorption. Die Abb. 4.26 illustriert, dass in CF₃CD₂OH das Maximum der H⁻-Desorption nahe bei 8 eV liegt, während sich das von D⁻ nahe 10 eV befindet. Das gegenteilige Verhalten ist bei CF₃CH₂OD (Abb. 4.25) zu beobachten, obwohl hier die Tendenz nicht ganz so ausgeprägt ist.

Das H⁻-Signal befindet sich verglichen mit dem D⁻-Signal jetzt bei höherer Energie. Dies ist ein klarer Hinweis für eine selektive H/D⁻-Abspaltung bezüglich der Elektronenenergie. Die Resonanz bei 8 eV ist verbunden mit einer H/D⁻-Abspaltung von der Sauerstoffposition (Reaktionen 4.31 und 4.32), während die Resonanz bei 10 eV mit einer H/D⁻-Abspaltung vom C-Atom verbunden ist (Reaktionen 4.33 und 4.34). Die folgenden Gleichungen beschreiben diese selektive Abspaltung.



Diese Selektivität ist außerordentlich bemerkenswert, insbesondere auch auf dem Hintergrund, dass die Reaktion weit oberhalb der thermodynamischen Schwelle abläuft. Offensichtlich handelt es sich um direkte Dissoziationsprozesse entlang repulsiver Potenzialflächen. Dabei sollten Molekülorbitale involviert sein, die ausgeprägten $\sigma^*(\text{OH})$ -bzw. $\sigma^*(\text{CH})$ -Charakter besitzen.

Zusammenfassung der Ergebnisse der Elektronenanlagerung an verschiedene
Vertreter aus der Gruppe der Alkohole

Allgemein ist festzustellen, dass aus allen drei Substanzen, Methanol, Ethanol und Trifluorethanol in der Gasphase das Ion R-O⁻, das durch den Verlust eines H-Atoms entstanden ist, erzeugt werden konnte. In den DEA-Spektren von CH₃OH und CH₃CH₂OH zeigt das Ion jeweils drei Resonanzen, wobei zu bemerken ist, dass die Peaks des Methanols gegenüber denen des Ethanols um jeweils 2-4 eV zu höheren Energien hin verschoben sind.

Im Trifluorethanol hingegen erscheint dieses Ion bei vergleichsweise geringer Energie und bei nur einer Resonanz.

An dieser Stelle möchte ich ein besonderes Ergebnis der Arbeit hervorheben. Die H⁻- und D⁻-Desorptionsspektren von deuteriertem Trifluorethanol zeigen eine bemerkenswerte Orts- und Energieselektivität. Aus einem CF₃CD₂OH-Film findet man eine schmale H⁻-Resonanz mit einem Peakmaximum bei 8 eV, wohingegen die D⁻-Resonanz dieser Substanz ein Maximum bei 10 eV aufweist. Die H⁻/ D⁻ Spektren aus kondensiertem CF₃CH₂OD weisen das gegenteilige Verhalten auf.

Wir können also feststellen, dass die Resonanz bei 8 eV verbunden ist mit einer H⁻/ D⁻-Abspaltung von der Sauerstoffposition. Die Resonanz bei 10 eV ist dagegen verbunden mit einer H⁻/ D⁻-Abspaltung vom C-Atom. Diese Selektivität ist sehr bemerkenswert, da die Reaktionen weit oberhalb der thermodynamischen Schwelle ablaufen.

Die Frage ob es einen Zusammenhang zwischen der Anwesenheit von Elektronen schiebenden (CH₃-Gruppe → +I-Effekt) bzw. ziehenden Atomen und Atomgruppen (CF₃-Gruppe → -I-Effekt) im Molekül und der energetischen Lage verschiedener Resonanzen gibt, lässt sich nicht pauschal mit ja oder nein beantworten. Betrachten wir die Spektren der kondensierten Phase, können wir sehen, dass dieser Zusammenhang offensichtlich hier nicht besonders stark ausgeprägt ist. Sowohl die O⁻-als auch die H⁻-Resonanz beider Substanzen liegen mit der gleichen Intensität bei ähnlicher Energie.

In der Gasphase sieht die Situation anders aus. Die RO⁻-Bildung, die im Ethanol drei mehr oder weniger schwache Resonanzen zwischen 2 und 8 eV zeigt, erscheint im Spektrum des Trifluorethanol bei 1.7 eV mit nur einem Peak und

hoher Intensität. Die Anzahl der Resonanzen, ihre energetische Lage und die Stärke der Ionenbildung werden offenbar sehr von der An- bzw. Abwesenheit der Fluoratome beeinflusst.

Interessanterweise lassen sich O⁻-Ionen in der Gasphase nur von den nichtfluorierten Alkoholen beobachten. Die Peakmaxima dieser Ionen aus dem Methanol liegen bei der höchsten Energie. Die resonante Eigenschaft der Ausbeuten in der kondensierten Phase spricht dafür, dass der Vorläuferzustand der Elektronen-stimulierten Desorption ein TNI ist, welches vermutlich auf der Oberfläche oder in der Nähe erzeugt wird.

Der beeindruckendste Unterschied ist, dass das H⁻-Signal das intensivste Signal der kondensierten Phase ist, während es in der Gasphase unter dem Detektionslimit liegt. Diese Beobachtung spiegelt die energetischen Bedingungen für die Desorption in der kondensierten Phase wider, die die Desorption leichter Ionen begünstigt. Die Natur der Resonanzen kann allgemein in single particle shape Resonanz und core excited Feshbach Resonanz unterschieden werden [2]. Im ersten Fall wird das freie Elektron in einem unbesetzten Molekülorbital gefangen, ohne Effekt auf die Konfiguration der anderen Elektronen, während im zweiten Fall das ankommende Elektron eine elektronische Anregung verursacht. Im Ergebnis dessen besetzen zwei oder mehr Elektronen unbesetzte Molekülorbitale.

Generell kann man sagen, dass im niederenergetischen Bereich nur Shape Resonanzen vorhanden sind, während im höher energetischen Bereich sowohl shape als auch core excited Resonanzen auftreten.

Im Methanol konnten durch den Vergleich der DEA-Spektren mit den Helium-Photoelektronenspektren festgestellt werden, dass die DEA-Banden bei 10.2 eV, 7.5 eV und 6.2 eV core excited Feshbach Resonanzen zuzuordnen sind [32[‘]].

Mit Hilfe der Photo-Elektronenspektroskopie werden Ionisierungsenergien von Molekülorbitalen bestimmt. Es können sowohl Ionisierungsenergien von HOMO als auch von tieferliegenden Orbitalen ermittelt werden. Bei der Gegenüberstellung der Photo-Elektronen- und der DEA-Spektren hat sich gezeigt, dass beide eine gewisse Übereinstimmung bez. ihrer Energie und Form aufweisen.

Aufgrund der Ähnlichkeit beider Spektren wurde folgendes Szenario für die dissoziative Elektronenanlagerung entworfen. Das Überschusselektron veranlasst eine elektronische Anregung im Molekül, infolgedessen ein Elektron aus einem der besetzten MOs des Methanols in einen Rydberg-Zustand angehoben wird. Das anregende Elektron selbst wird ebenfalls in einem Rydberg-Orbital gefangen.

Eine Elektronenanlagerung, die auf diese Art und Weise stattfindet, wird, wie bereits zuvor beschrieben, als core excited Feshbach Resonanz klassifiziert. Diese Analogiebetrachtung kann deshalb vorgenommen werden, weil die Energien der Rydberg-Orbitale nur knapp unterhalb der Ionisierungsenergien der entsprechenden Moleküle liegen. Die in den Gasphasenspektren auftretenden schwachen Signale des Ethanol bei 2 und 5 eV und das intensive Signal des Trifluorethanol bei 1.7 eV sind als shape Resonanzen klassifiziert worden [44].

Für eine gesättigte Verbindung würde man ein solch niedrigliegendes MO nicht erwarten. Das niedrigste optische Absorptionsniveau in Methanol liegt z.B. bei 6.8 eV [51]. Für Ethanol und Trifluorethanol würde man eine ähnliche Zahl erwarten. Andererseits korreliert die HOMO-LUMO-Lücke im neutralen Molekül nicht direkt mit der Elektronenanlagerungsenergie.

In der Koopmans-Näherung [2] entspricht die Anlagerungsenergie der Energie des Orbitals, in dem das ankommende Elektron untergebracht wird oder mit anderen Worten, der Energie eines SOMOs des anionischen Systems.

Alle restlichen Signale bei höherer Energie werden einer core excited Resonanz zugeordnet, möglicherweise gemischt mit einer shape Resonanz eines höher gelegenen MOs. Die Signale aus der kondensierten Phase zwischen 7 und 14 eV werden als core excited Resonanz klassifiziert.

Im ersten Teil unserer Arbeit haben wir die Auswirkungen einer dissoziativen Elektronenanlagerung an mehreren Vertretern aus der Gruppe der Alkohole studiert. Wir haben die veränderte Lage der Resonanzen registriert, die mit dem Einbau elektronenziehender Gruppen einherging und wir haben die aktuellen Arbeiten mit Forschungen verglichen, die bereits in der Vergangenheit durchgeführt wurden. Alle vorgestellten Substanzen gehören zu der Gruppe der gesättigten Verbindungen, also Molekülen ohne Doppelbindungen.

Der nächste Abschnitt unserer Arbeit führte uns von den gesättigten Verbindungen zu ungesättigten aromatischen Molekülen hin. Unser besonderes Augenmerk richteten wir auf die Substanzklasse der substituierten Benzole.

Wir haben die dissoziative Elektronenanlagerung an 1,3-Chlornitrobenzol studiert. Ich möchte die Ergebnisse dieser Arbeit jetzt vorstellen und mit den Ergebnissen vergleichen, die mit DEA an Nitrobenzol gewonnen wurden.

4.1.4 a) Bildung negativer Ionen aus 1,3-Chlornitrobenzol

Chlornitrobenzol ist ein interessantes Objekt für die Studien der Elektronenanlagerung, weil es zwei Elektronen akzeptierende Komponenten, Cl und NO₂, hat. Hier untersuchten wir die Wirkung der Umgebung auf die Bildung freier Ionen von 1,3-Chlornitrobenzol beim Übergang von der Gas- in die kondensierte Phase. Die Gasphasenexperimente wurden in Kooperation mit Iwona Dabkowska durchgeführt.

Daten im Zusammenhang mit den Untersuchungen an 1,3-Chlornitrobenzol

[37, 43, 52]

Tabelle 4.14: Elektronenaffinitäten (EA) und Bindungsdissoziationsenthalpien (D)

	NO ₂	Cl	C ₆ H ₄ Cl	O		C-NO ₂	C-Cl	ON-O
EA(eV)	2.27	3.61	1.75	1.46	D(eV)	3.1	4.1	3.16

Tabelle 4.15: Standardbildungsenthalpien

	C ₆ H ₄ ⁻	Cl	NO ₂	ClNO ₂	C ₆ H ₅ Cl	C ₆ H ₅ NO ₂
ΔH_f^0 (kJ/mol)	389	121.3	33.1	12.14	54.42	68.53

Tabelle 4.16: Molare Massen

	C ₆ H ₄ ClNO ₂	C	Cl	N	O	H
m(amu)	157	12	35	14	16	1

In der Gasphase konnten langlebige metastabile Mutterionen und verschiedene Fragmente zwischen 0 und 6 eV beobachtet werden (Abb. 4.27 und 4.28).

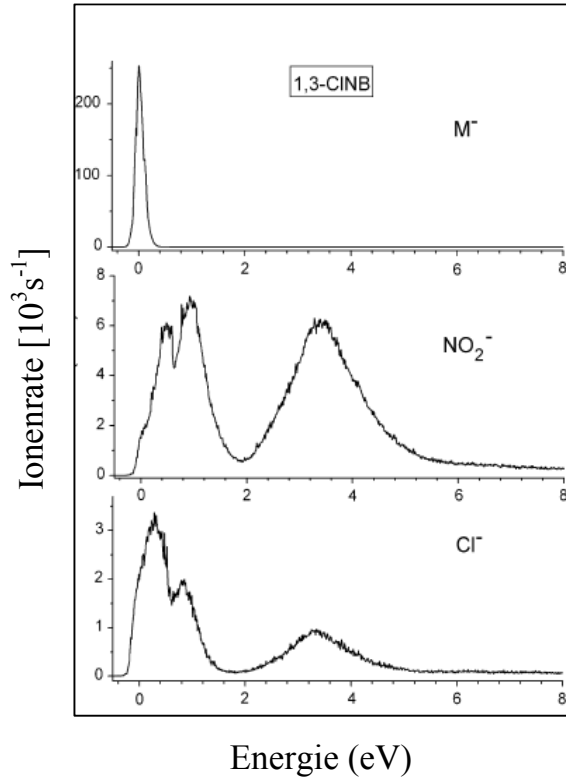
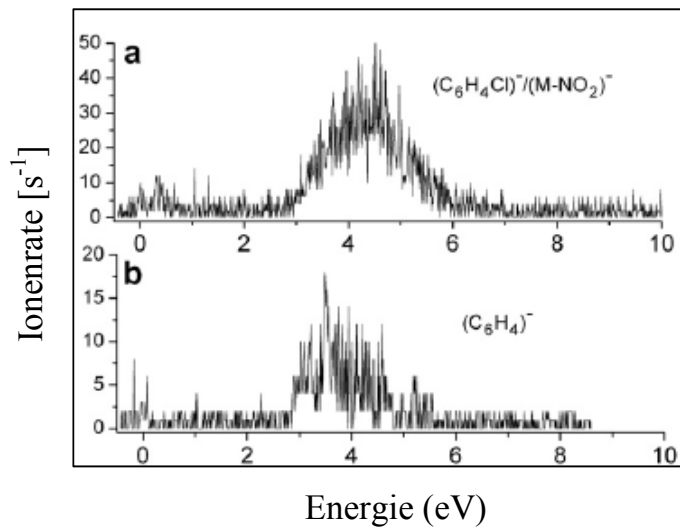


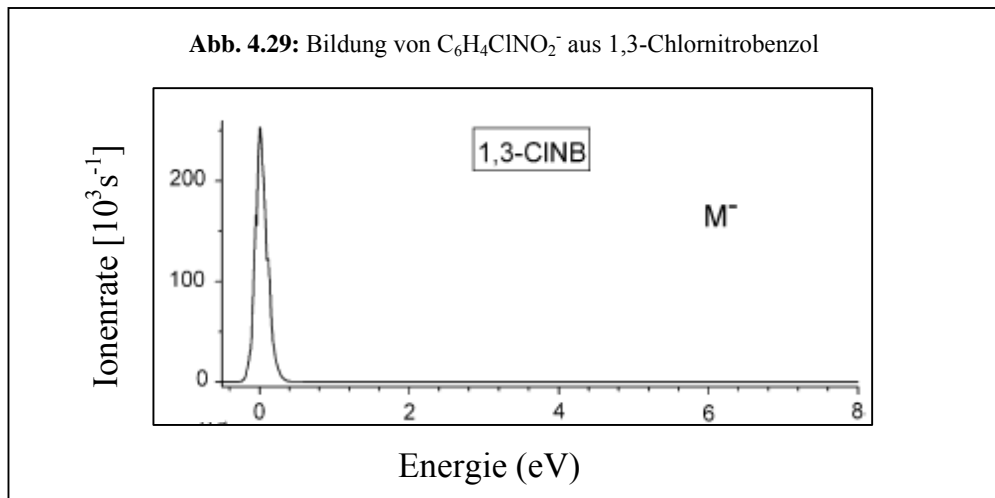
Abb. 4.27:

Bildung von M^- , NO_2^- und Cl^- aus
1,3-Chlornitrobenzol

Abb. 4.28:

Bildung von $C_6H_4Cl^-$ und
 $C_6H_4^-$ aus
1,3-Chlornitrobenzol



M⁻-Bildung

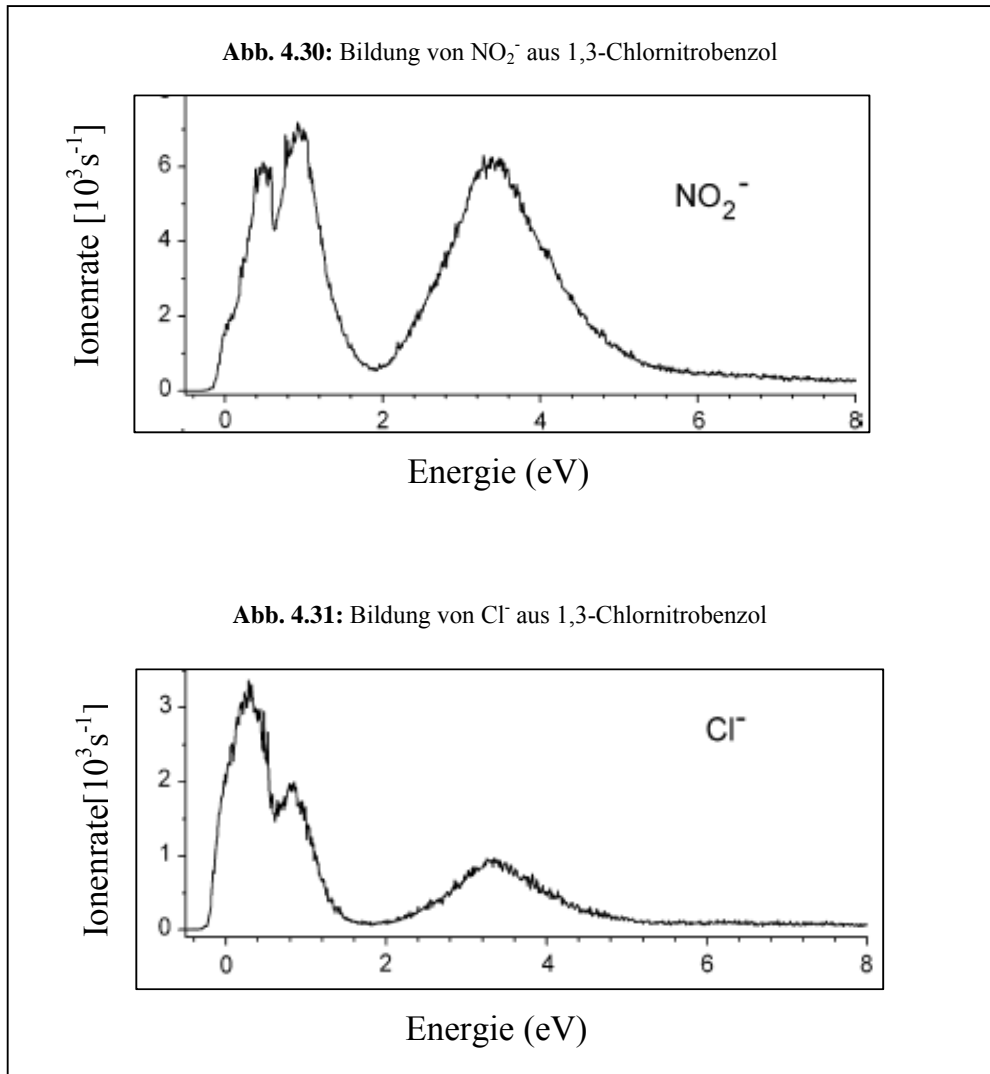
Unter den gegebenen experimentellen Bedingungen bildet das C₆H₄ClNO₂⁻ Ion das stärkste Signal in der Gasphase. Das Ion wird entsprechend der Reaktion (4.35) gebildet.



Das Maximum liegt mit einer Rate von 250 Ionen [s⁻¹] bei etwas über 0 eV (Abb. 4.29). Das Autodetachment, also der Verlust des zusätzlichen Elektrons, wird verzögert, weil es eine wirksame Kopplung zwischen der Elektronenenergie und den Schwingungsfreiheitsgraden des Systems gibt.

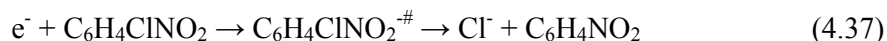
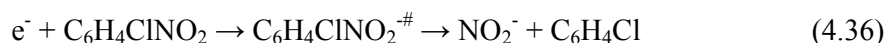
Ein weiteres Argument, was die hohe Ausbeute an M⁻ erklären kann, liegt in der Tatsache begründet, dass benzolartige Verbindungen zusätzliche Ladungen durch verschiedenartige Mesomerieformen des aromatischen Ringes ohnehin gut stabilisieren können.

Weist der Ring darüber hinaus noch Substituenten auf, die einen -I- (wie Cl) oder einen -M-Effekt (wie NO₂) besitzen, wird eine negative Ladung (wie in unserem Experiment) noch wesentlich besser stabilisiert und das Autodetachment damit sehr effektiv verzögert.

NO₂⁻- und Cl⁻-Bildung

Neben M⁻ konnte des Weiteren die Ionen NO₂⁻ (Abb. 4.30) und Cl⁻ (Abb. 4.31) detektiert werden. Sie erscheinen bei jeweils drei Resonanzen jedoch mit wesentlich geringerer Intensität als das Mutterion.

Die Ionen werden entsprechend der Reaktionen (4.36) und (4.37) gebildet.



Zwar sind die Bindungsdissoziationsenergien von C-Cl und C-NO₂ für 1,3-Chlornitrobenzol nicht explizit bekannt, doch können wir für die Ermittlung der thermodynamischen Schwellen die Zahlen der verwandten Verbindungen Chlorbenzol und Nitrobenzol verwenden.

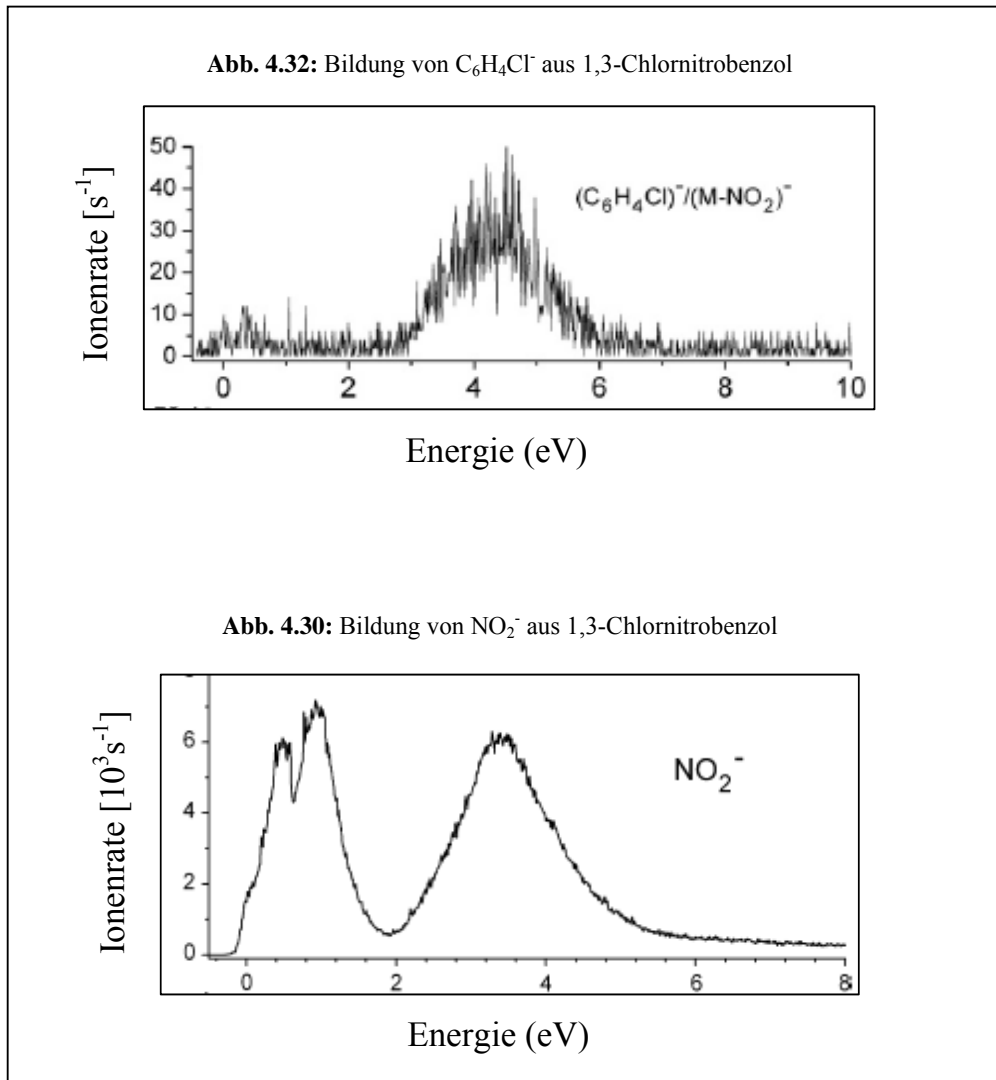
Bestimmt man die Schwellen der entsprechenden Bildungsreaktionen, so gelangt man für die NO₂⁻-Bildung zu einem Wert von 0.83 eV und für die Cl⁻-Bildung zu 0.49 eV.

Sie ergeben sich aus den Differenzen der Dissoziationsenergien der C-NO₂- und C-Cl-Bindungen von 3.1 eV und 4.1 eV und den Elektronenaffinitäten der NO₂- und Cl-Radikale von 2.27 eV und 3.61 eV. Tatsächlich liegt der erste Peak von Cl⁻ im gemessenen Spektrum auch bei einer geringeren Energie als der von NO₂⁻. Sieht man sich die Höhe der Peaks an, stellt man fest, dass NO₂⁻-Ionen mit einer etwas größeren Intensität gebildet werden. Zwar besitzt das Cl-Radikal gegenüber dem NO₂-Radikal die größere Elektronegativität, was im ersten Moment für eine stärkere Bildung sprechen würde, doch vermag das gebildete NO₂⁻-Ion die negative Ladung durch Mesomerie besser zu stabilisieren, was für die Bildungswahrscheinlichkeit hier offenbar den Ausschlag gibt.

Vergleichen wir dagegen die Bildungstendenz der einzelnen Ionen mit der des Mutterions, zeigt sich, dass hier die von M⁻ um ein Vielfaches höher liegt.

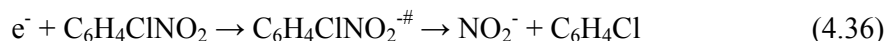
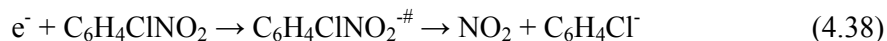
Obwohl der energetische Aufwand für die Cl⁻- und NO₂⁻-Bildung ebenfalls gering ist, scheint in unserem Experiment die Möglichkeit der effektiven Ladungsstabilisierung von M⁻ der entscheidende Punkt zu sein.

Als nächstes wollen wir uns die Bildung der C₆H₄Cl⁻- und NO₂⁻-Ionen etwas genauer anschauen.

Vergleich von C₆H₄Cl⁻ und NO₂⁻

Nun möchte ich die Spektren von C₆H₄Cl⁻ und NO₂⁻ miteinander vergleichen (Abb. 4.30 und 4.32).

Das Fragment C₆H₄Cl[•] wird durch den Verlust eines neutralen NO₂-Moleküls entsprechend Reaktion (4.38) gebildet.



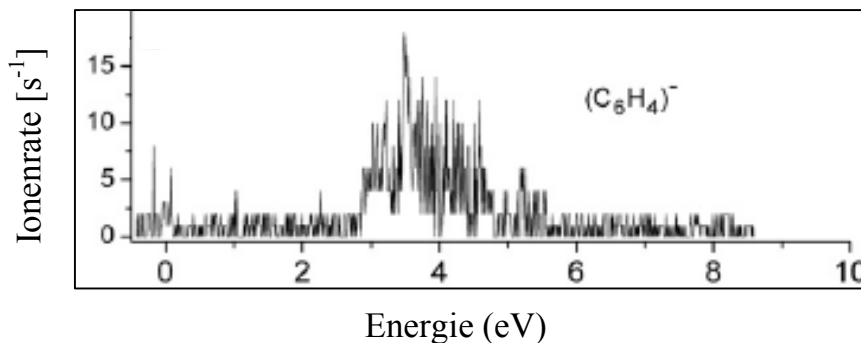
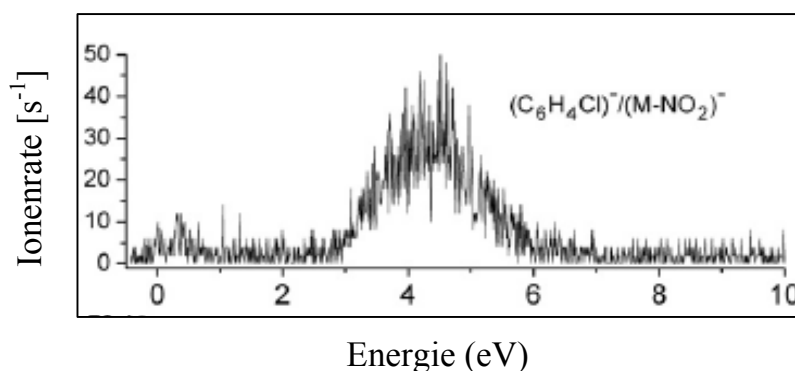
Sehen wir uns die Reaktionen (4.38 und 4.36), die zur Entstehung von C₆H₄Cl[•] und NO₂⁻ führen, etwas genauer an, stellen wir fest, dass beide Reaktionen komplementär zueinander sind.

Der Unterschied besteht in der Lokalisierung der negativen Ladung. Des Weiteren sehen wir (Abb. 4.32), dass C₆H₄Cl[•] erst bei 4.2 eV gebildet wird, was ein Hinweis darauf ist, dass die Elektronenaffinität des C₆H₄Cl-Radikals niedriger als die des NO₂-Radikals ist.

Vergleichen wir die beiden Spektren hinsichtlich ihrer Ionen-Intensität, nehmen wir wahr, dass das C₆H₄Cl[•]-Ion in viel geringerem Maße gebildet wird. Dies ist ein interessanter Fakt, da das Mutterion, das lediglich eine NO₂-Gruppe mehr enthält, mit hoher Intensität produziert wird. Es ist schwierig, eine plausible Erklärung für dieses Phänomen zu finden, weil [M-NO₂]⁻ die negative Ladung fast genauso gut stabilisieren können müsste wie M⁻ selbst.

Wir können auch nicht das Argument ins Feld führen, dass die C-NO₂-Bindungsspaltung einer besonderen energetischen Beschränkung unterliegen würde, weil das NO₂⁻-Ion (Abb. 4.30), welches in der komplementären Reaktion entsteht und ebenfalls dieser Bindungsspaltung bedarf, in hoher Ausbeute detektiert werden kann.

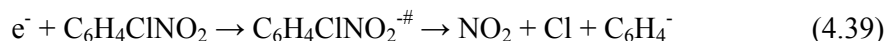
Aus den bisherigen Überlegungen können wir die abschließende Erkenntnis ziehen, dass entweder die NO₂-Gruppe allein für die besondere Stabilität von M⁻ verantwortlich ist und ihr Fehlen eine starke Destabilisierung des Restions bewirkt oder aber, dass M⁻ als gesamte Einheit besondere energetische und strukturelle Eigenschaften besitzt, die ein langes „Überleben“ ermöglichen.

Vergleich von C₆H₄⁻ und C₆H₄Cl⁻Abb. 4.33: Bildung von C₆H₄⁻ aus 1,3-ChlornitrobenzolAbb. 4.32: Bildung von C₆H₄Cl⁻ aus 1,3-Chlornitrobenzol

Die Ausbeute an C₆H₄⁻ (Abb. 4.33) ist ähnlich niedrig wie die von C₆H₄Cl⁻ (Abb. 4.32). Der unsubstituierte aromatische Ring scheint demnach für eine mesomere Stabilisierung der negativen Ladung noch ungeeigneter zu sein als sein chloriertes Analogon.

Zudem können wir davon ausgehen, dass die negative Ladung des Vorläuferions vorrangig an den elektronegativen Substituenten lokalisiert ist und nach der Dissoziation des TNI auch dort verbleibt. Dies würde die hohe Ausbeute an Cl⁻, NO₂⁻ und die geringe Intensität der C₆H₄⁻-Ionen erklären. Ein schlüssiges Argument für die geringe Bildungstendenz von C₆H₄Cl⁻ ist das aber auch nicht.

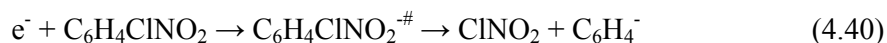
Die Entstehung von C₆H₄⁻ lässt sich mit Reaktion (4.39) beschreiben.



Ermitteln wir die thermodynamische Schwelle mit Hilfe der Standardbildungsenthalpien aus Tabelle 4.15, erhalten wir einen Wert von 5 eV. Da der Wert für die Standardbildungsenthalpie von C₆H₄CINO₂ nicht zur Verfügung steht, haben wir für die obige Rechnung den Mittelwert der Standardbildungsenthalpien für die Bildung von C₆H₅Cl und C₆H₅NO₂ verwendet.

Vergleichen wir diesen Wert mit dem experimentellen Ergebnis (Abb. 4.33), sehen wir, dass die Ionen bereits unterhalb dieser Schwelle gebildet werden.

Das bedeutet, die Ionen werden nicht nach der von uns postulierten Reaktion (4.39) erzeugt, sondern auf einem anderen Weg. Nehmen wir an, dass die C₆H₄⁻-Ionen nach Reaktion (4.40) entstehen und bestimmen die Schwelle erneut, sehen wir, dass diese Annahme in besserer Übereinstimmung mit dem experimentellen Befund liegt.



Bei der neuen Formulierung der Reaktionsgleichung gehen wir nun davon aus, dass neben C₆H₄⁻ nicht zwei freie Radikale entstehen, sondern, dass sich Cl[·] und NO₂[·] zu einem neuen Molekül, zu ClNO₂, verbinden. Die thermodynamische Schwelle dieser Reaktion liegt unter Verwendung der Daten aus Tabelle 4.15 bei 3.5 eV, was der experimentellen Schwelle entspricht.

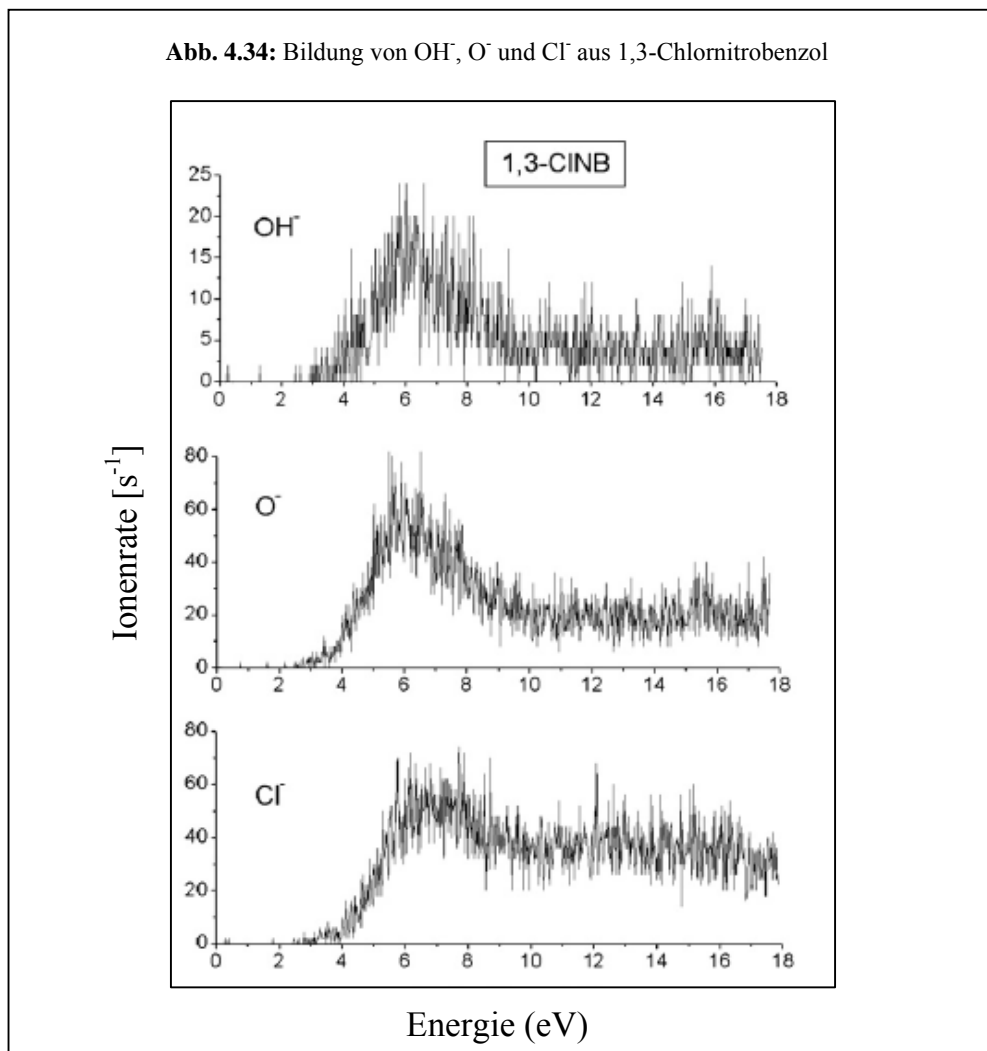
Wie bereits an früherer Stelle erwähnt, lassen sich die verschiedenen Resonanzen in shape und core excited Resonanzen klassifizieren.

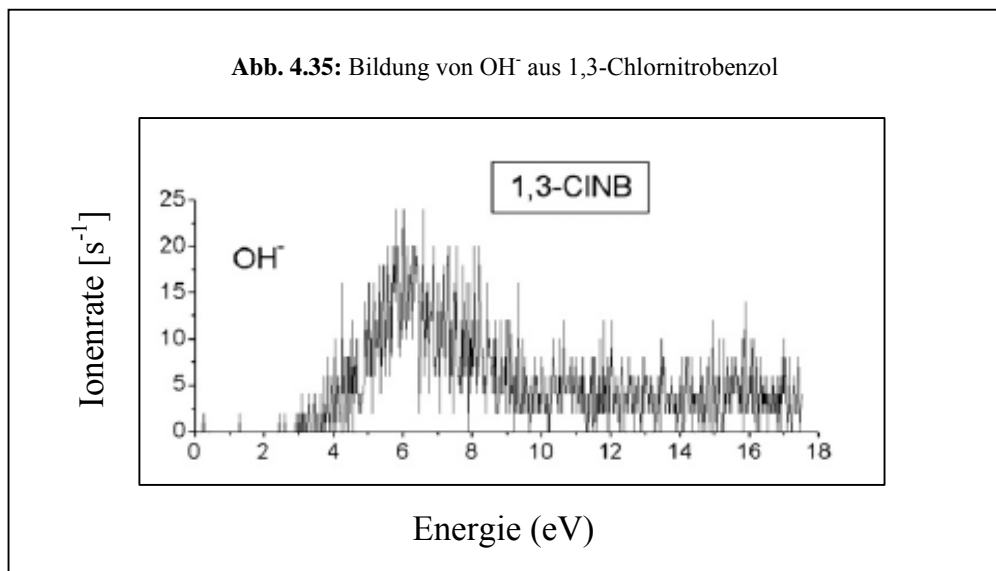
Basierend auf ab initio Rechnungen von Asfandiarov [53] ordnen wir die Resonanzen zwischen 0 und 2 eV in unserem Experiment shape Resonanzen zu, während bei höherer Energie (2-5 eV) eine Mischung von shape und core excited Resonanzen vorliegen.

4.1.4 b) Elektronen-stimulierte Desorption von Fragmentionen aus kondensiertem 1,3-Chlornitrobenzol

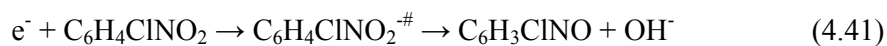
Der Übergang von der Gasphase in die kondensierte Phase brachte einige interessante Veränderungen mit sich. Es änderten sich sowohl die Art der detektierten Spezies, als auch der energetische Bereich in dem wir sie detektieren konnten. Lediglich das Cl⁻-Ion war sowohl im Gasphasenexperiment als auch in der kondensierten Phase nachzuweisen (Abb. 4.34).

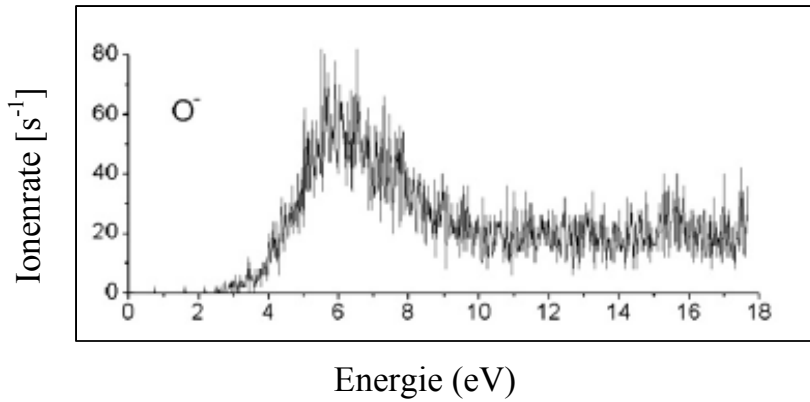
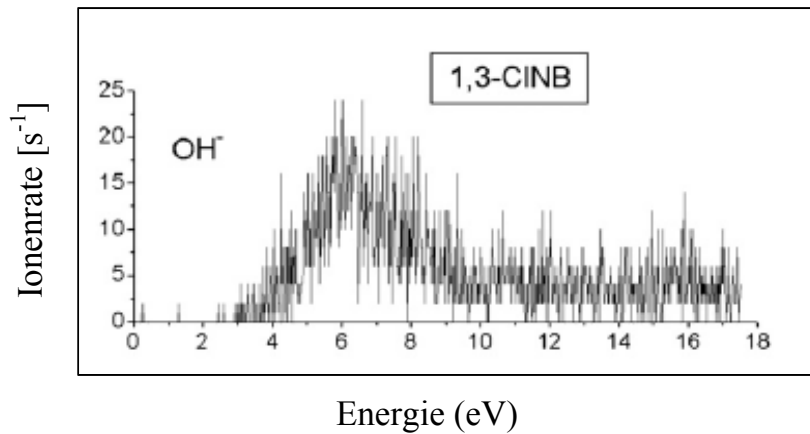
Im Gegenzug dazu konnten im Oberflächenexperiment durch den besonderen Einfluss des Mediums komplexere Reaktionen ablaufen und z.B. OH⁻-Ionen erzeugen, die nicht durch einen einfachen Bindungsbruch gebildet werden können (Abb. 4.34). Niederenergetische Resonanzen (0-2 eV) waren in der Elektronen stimulierten Desorption nicht zu beobachten.



OH⁻-Bildung

In einem Energiebereich zwischen 4 und 10 eV konnten wir mit einer Rate von ca. 20 Ionen/s OH⁻ detektieren (Abb. 4.35). Es ist nicht verwunderlich, dass sie nur in dieser geringen Ausbeute vorliegen, da sie nicht durch einen einfachen Bindungsbruch erzeugt werden können, sondern erst nach Spaltung einer N-O- und einer C-H-Bindung, also einem zweimaligen Bindungsbruch und einer anschließenden Neuverknüpfung gebildet werden. Dieses Ion war im Gasphasenexperiment überhaupt nicht zu finden, was unserer Meinung nach auch nicht erstaunlich ist. In der Gasphase ist der Ablauf einer derart komplexen Reaktion ziemlich unwahrscheinlich. In der kondensierten Phase hingegen können solche Mechanismen durch die große räumliche Nähe der Moleküle sehr viel besser ablaufen. Es zeigt sich auch in diesem Experiment, welchen großen Einfluss die Veränderung des Mediums auf den Ablauf der DEA- bzw. ESD-Reaktionen hat. Die Ionen sind entsprechend der Reaktion (4.41) gebildet worden.

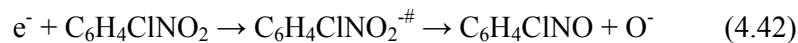


Vergleich von O⁻ und OH⁻ Resonanzen**Abb. 4.36:** Bildung von O⁻ aus 1,3-Chlornitrobenzol**Abb. 4.35:** Bildung von OH⁻ aus 1,3-Chlornitrobenzol

Die O⁻-Resonanzen lassen sich zwischen 3 und 10 eV mit einer maximalen Intensität von ca. 70 Ionen/s beobachten (Abb. 4.36). Damit liegt ihre Intensität höher als die der OH⁻-Ionen (Abb. 4.35). Wir haben dieses Ergebnis erwartet, weil für die O⁻-Bildung im Gegensatz zu OH⁻ nur der Bruch der (N-O)-Bindung nötig ist. Die Resonanzen beider Ionen liegen im selben energetischen Bereich.

Ein NO⁻-Fragment, wie in der Gasphase beobachtet, ließ sich in der kondensierten Phase nicht detektieren. Da mit einer ähnlichen Elektronenenergie in beiden Phasen gearbeitet wird, ist davon auszugehen, dass Nitrationen auch in der kondensierten Phase gebildet werden. Sie können jedoch aufgrund energetischer Beschränkungen die Substratfläche nicht verlassen und somit nicht detektiert werden. Vermutlich wird die während des Dissoziationsprozesses übertragene kinetische Energie für eine Desorption nicht ausreichen. Bemerkenswert ist die Tatsache, dass auf der anderen Seite O⁻-Ionen in der Gasphase nicht zu sehen waren.

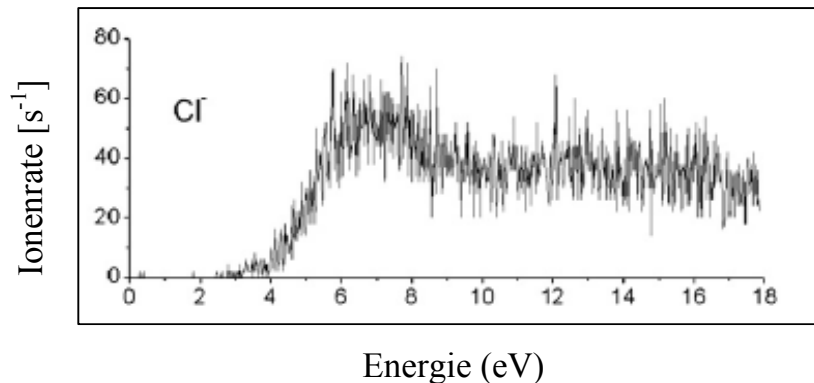
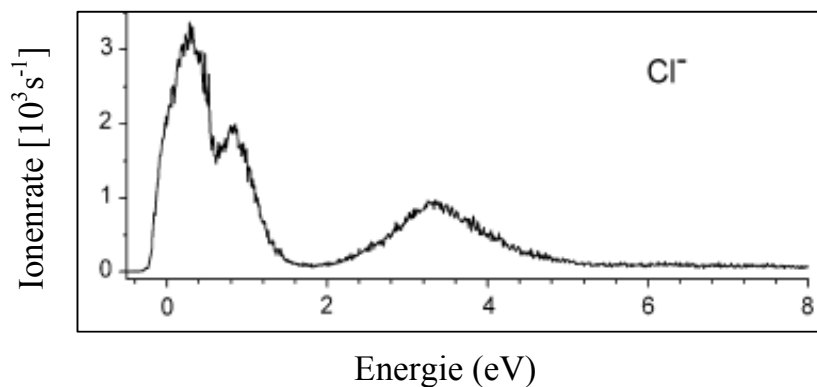
Die Erzeugung der O⁻- Ionen wird entsprechend Reaktion (4.42) ablaufen.



Da, wie bereits erwähnt, O⁻-Ionen im Gasphasenexperiment nicht detektiert wurden, ist es für die Bestimmung der thermodynamischen Schwelle der kondensierten Phase nötig, zuerst den Wert der entsprechenden Gasphasenreaktion zu bestimmen. Aus der Differenz der Dissoziationsenergie der N-O-Bindung und der Elektronenaffinität des Sauerstoffatoms erhält man einen Wert von 1.7 eV. Diesen Wert in die Formel (4.14) eingesetzt, die die besonderen Bedingungen einer Desorption berücksichtigt, gelangt man zu einer Schwellenenergie von 1.93 eV. Dem Spektrum der Abb. 4.36 können wir entnehmen, dass sich die experimentelle Schwelle darüber befindet.

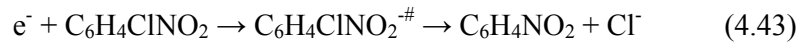
Bei der Bestimmung der thermodynamischen Schwelle wird davon ausgegangen, dass bei der Übertragung der Energie keine vibratorischen Freiheitsgrade angeregt werden und die Fragmente nur die Mindestdesorptionsenergie erhalten.

Da die im Experiment ermittelte Schwelle höher liegt, können wir davon ausgehen, dass die Fragmente vibratorisch angeregt wurden und wahrscheinlich auch einen gewissen Anteil an kinetischer Überschussenergie erhalten haben.

Vergleich der Cl⁻-Bildung in der kondensierten und in der Gasphase**Abb. 4.37:** Bildung von Cl⁻ aus 1,3-Chlornitrobenzol in der kondensierten Phase**Abb. 4.31:** Bildung von Cl⁻ aus 1,3-Chlornitrobenzol in der Gasphase

Am Beispiel von O⁻ (Abb. 4.36) konnten wir sehen, wie das umgebende Medium einerseits die Richtung des Dissoziationsweges beeinflussen kann. Am Beispiel von Cl⁻ (Abb. 4.37) können wir sehr anschaulich erkennen, wie die molekulare Umgebung andererseits bei gleichem Dissoziationskanal auf die Energetik der Prozesse Einfluss nimmt. Während in der Gasphase zwischen 0 und 2 eV bereits zwei Resonanzen erscheinen (Abb. 4.31), beginnt die Elektronen stimulierte Desorption aus der kondensierten Phase mit nur einer Resonanz erst bei 4 eV (Abb. 4.37). Die Cl⁻-Spektren offenbaren einen weiteren interessanten Fakt. Sie dokumentieren die Ausbeutekurven der einzigen Spezies, die in beiden Phasen aus 1,3-Chlornitrobenzol erzeugt werden konnte.

Möchten wir die Intensität der Cl⁻-Desorption charakterisieren (Abb. 4.37), lässt sich sagen, dass ihre Ausbeute in etwa der der O⁻-Desorption entspricht (Abb. 4.36). Wie O⁻ lassen sich auch die Chlorid-Ionen durch nur einen Bindungsbruch erzeugen. Ihre Bildung wird entsprechend der Reaktion (4.43) verlaufen.



Wollen wir die thermodynamische Schwelle der Desorption bestimmen, nehmen wir zuerst den Wert der entsprechenden Gasphasenreaktion, der im Falle der Cl⁻-Bildung bei 0.49 eV liegt. Anschließend setzen wir ihn in die schon mehrmals verwendete Gleichung (4.14) ein und erhalten einen Wert für die Mindestdesorptionsenergie von 1.06 eV.

Nach dem Ergebnis unserer Rechnung müssten wir auch in der kondensierten Phase, ähnlich wie in der Gasphase, die ersten Resonanzen bei sehr geringer Energie (0-2 eV) sehen. Die Tatsache, dass wir dies nicht tun, kann verschiedene Ursachen haben.

Es ist denkbar, dass die Moleküle in einer für die Desorption ungünstigen Orientierung auf der Oberfläche vorliegen [54]. Vielleicht ist auch die Vorstellung eines einfachen Bindungsbruches für die Bildung des Chloridions zu simpel und das TNI zerfällt auf komplexere Art und Weise.

Zu guter Letzt können wir sagen, dass es sehr wahrscheinlich eine zu grobe Näherung darstellt, für ein polyatomares System wie C₆H₄CINO₂ anzunehmen, es würden keinerlei Schwingungsmoden während des Zerfallsprozesses angeregt und alle Überschussenergie würde als kinetische Energie auf die beiden Fragmente verteilt werden.

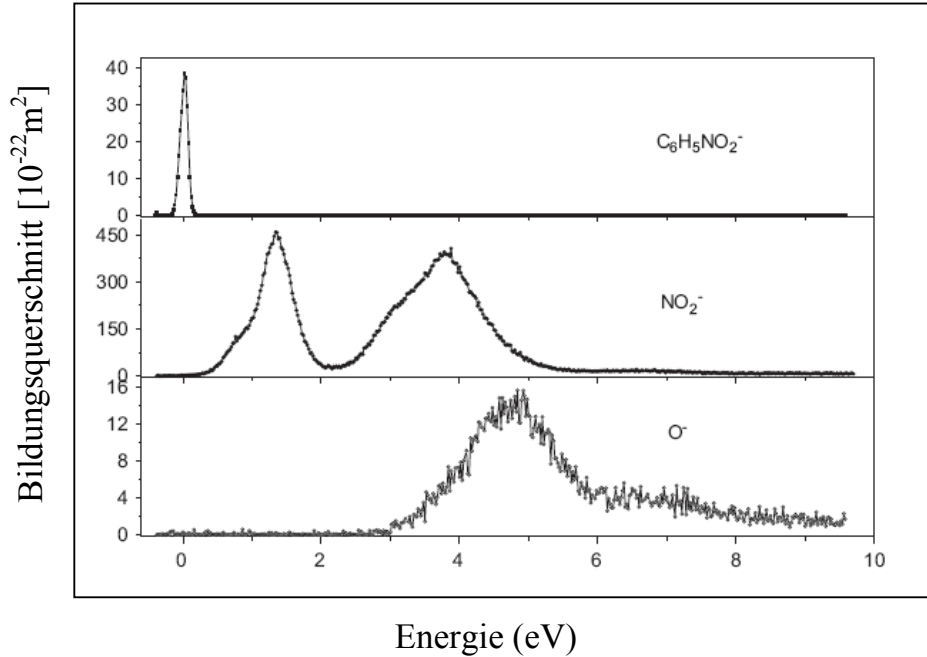
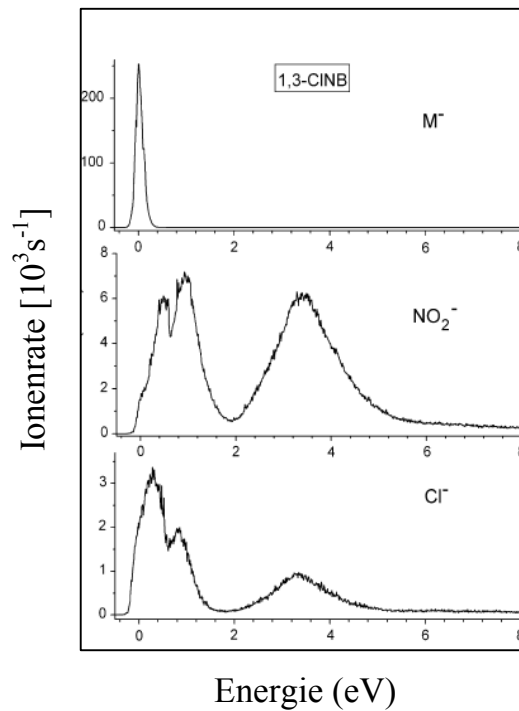
Wir waren zwar nicht in der Lage, exakt zu sagen, weshalb es in der kondensierten Phase keine niederenergetischen Resonanzen gab, wir konnten aber plausible Gründe für ihre Abwesenheit aufzeigen.

Auf der anderen Seite waren die core excited Resonanzen der kondensierten Phase nicht in der Gasphase sichtbar. Die Tatsache, dass die core excited Resonanzen, die im ESD vorhanden sind in der Gasphase nicht beobachtet werden können, ist ein allgemeines Phänomen und kann durch die besondere Wirkung des Mediums auf die Lebenszeit des TNI erklärt werden, dies wurde detailliert am Beispiel des CF₃I studiert [55, 56]. Wenn eine core excited Resonanz in der Gasphase auftritt geht das TNI eher durch Verlust eines Elektrons in den elektronisch angeregten Neutralzustand, als eine DEA Reaktion zu machen. Auf der Oberfläche eines molekularen Filmes ist es durch Kopplung mit der Umgebung viel eher möglich, dass eine open channel shape Resonanz in eine closed channel Feshbach Resonanz umgewandelt wird. D.h. ein elektronisch angeregtes Anion liegt energetisch tiefer als das entsprechende Neutalmolekül. Solch eine Feshbach Resonanz kann nicht länger in ein Neutalmolekül durch Elektronenabgabe zerfallen und hat eine viel längere Autodetachment Lebensdauer und die desorbierenden Fragmentationen werden beobachtbar.

Nachdem wir die Ergebnisse der dissoziativen Elektronenanlagerung an 1,3-Chlornitrobenzol vorgestellt und analysiert haben, wollen wir noch einen Blick auf die Ergebnisse anderer Arbeitsgruppen werfen und sie mit unseren eigenen Resultaten vergleichen. An dieser Stelle möchte ich die Arbeit von A. Pelc et al. vorstellen [57]. Sie studierten die Elektronenanlagerung an Nitrobenzol.

Auf der nächsten Seite sind die entsprechenden Ionendesorptionsspektren von Nitrobenzol der Gruppe A. Pelc und von 1,3-Chlornitrobenzol aus unserer Arbeitsgruppe zu sehen (Abb. 4.38 und 4.27). Beide Experimente fanden in der Gasphase statt. Der Zusammenhang zwischen der Ionenrate und dem Bildungsquerschnitt ist näherungsweise linear, sofern die Versuche bei hinreichend niedrigem Druck stattfinden.

4.1.4 c) Ionendesorption aus Nitrobenzol und 1,3-Chlornitrobenzol

Abb. 4.38: Bildung von C₆H₄NO₂⁻, NO₂⁻ und O⁻ aus Nitrobenzol [57]**Abb. 4.27:** Bildung von M⁻, NO₂⁻ und Cl⁻ aus 1,3-Chlornitrobenzol

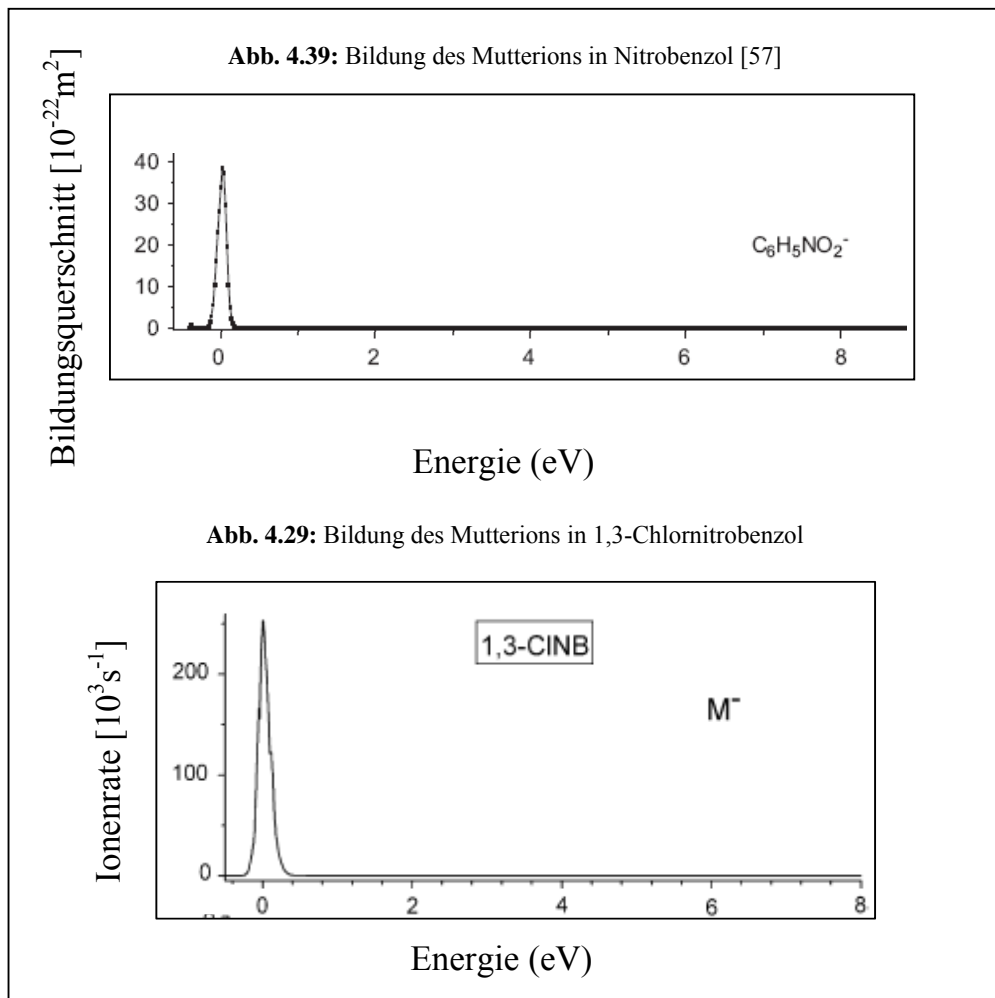
Was wir bei einem Vergleich der beiden Spektren feststellen können, ist die Tatsache, dass aus beiden Molekülen das Mutterion M⁻ und das Fragment NO₂⁻ erzeugt werden konnte.

Interessanter Weise stimmen jedoch die relativen Intensitäten der detektierten Ionen nicht überein. Während in unserem Experiment M⁻ vor NO₂⁻ das stärkste Signal lieferte, war es in dem Experiment von A. Pelc genau umgekehrt. Obwohl wir natürlich die Ionenintensitäten von zwei ähnlichen aber doch verschiedenen Substanzen nicht direkt miteinander vergleichen können, so unterstreichen die vorliegenden Spektren zumindest unsere Feststellung, dass das C₆H₄ClNO₂⁻-Ion durch seine strukturelle Beschaffenheit eine negative Ladung besonders gut stabilisieren kann. Möglicherweise erhöht die Anwesenheit einer Nitro und einer Chloridgruppe am Benzolring die Resistenz gegenüber Autodetachment wesentlich stärker als eine Nitrogruppe allein.

Ein C₆H₄⁻-Ion wie wir es in unseren Experimenten detektieren konnten, war offenbar aus Nitrobenzol nicht zu erzeugen. Uns dagegen ist es nicht gelungen, ein Fragment [M-Cl]⁻, was dem Mutterion aus dem Experiment von A. Pelc entsprechen würde, zu beobachten.

Nachdem wir die beiden Spektren im Überblick gesehen haben, möchte ich nun die Analyse der einzelnen Ionen durchführen. Beginnen werde ich mit dem M⁻-Ion.

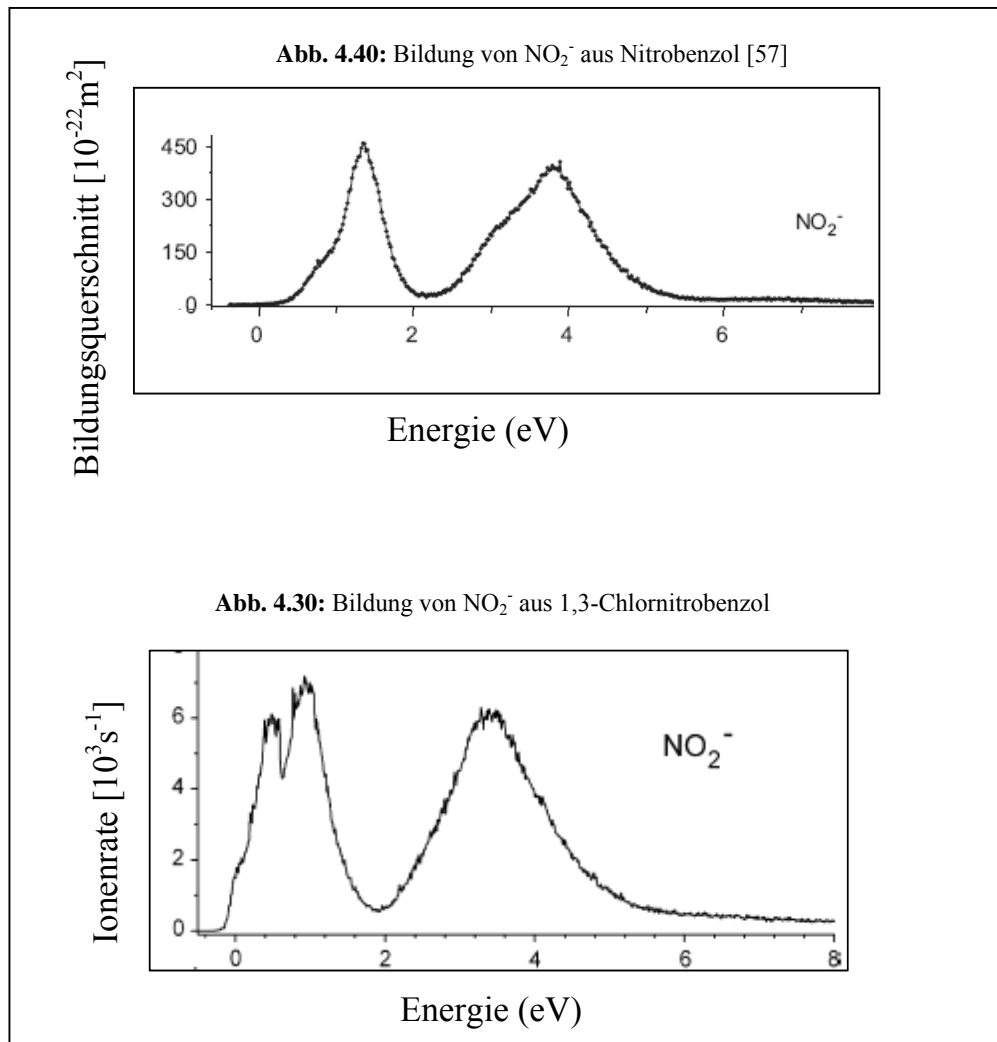
Vergleich von M⁻ aus Nitrobenzol und M⁻ aus 1,3-Chlornitrobenzol in der Gasphase



Hier wird die Bildung von M⁻ aus Nitrobenzol und 1,3-Chlornitrobenzol miteinander verglichen (Abb. 4.39 und 4.29). Wir sehen, dass aus beiden Molekülen das Mutterion bei ca. 0 eV gebildet wird. Ein M⁻-Ion in einem Gasphasenexperiment wird fast immer bei sehr geringer Energie gebildet werden, da es die Energie der Elektronen nicht an andere Moleküle abgeben kann (wie in der kondensierten Phase), sondern aufnehmen und in Vibrationsenergie umwandeln muss. Ist die elektronische Energie zu hoch, dissoziiert das Molekül und wir können kein Mutterion sehen. Ein Ion [M-Cl]⁻ was dem M⁻ aus Nitrobenzol entsprechen würde, wurde in unserem Experiment nicht beobachtet.

Was jedoch in beiden Arbeitsgruppen beobachtet werden konnte, war das NO₂⁻-Ion, was ich als nächstes analysieren werde.

Vergleich von NO₂⁻ aus Nitrobenzol und 1,3-Chlornitrobenzol in der Gasphase



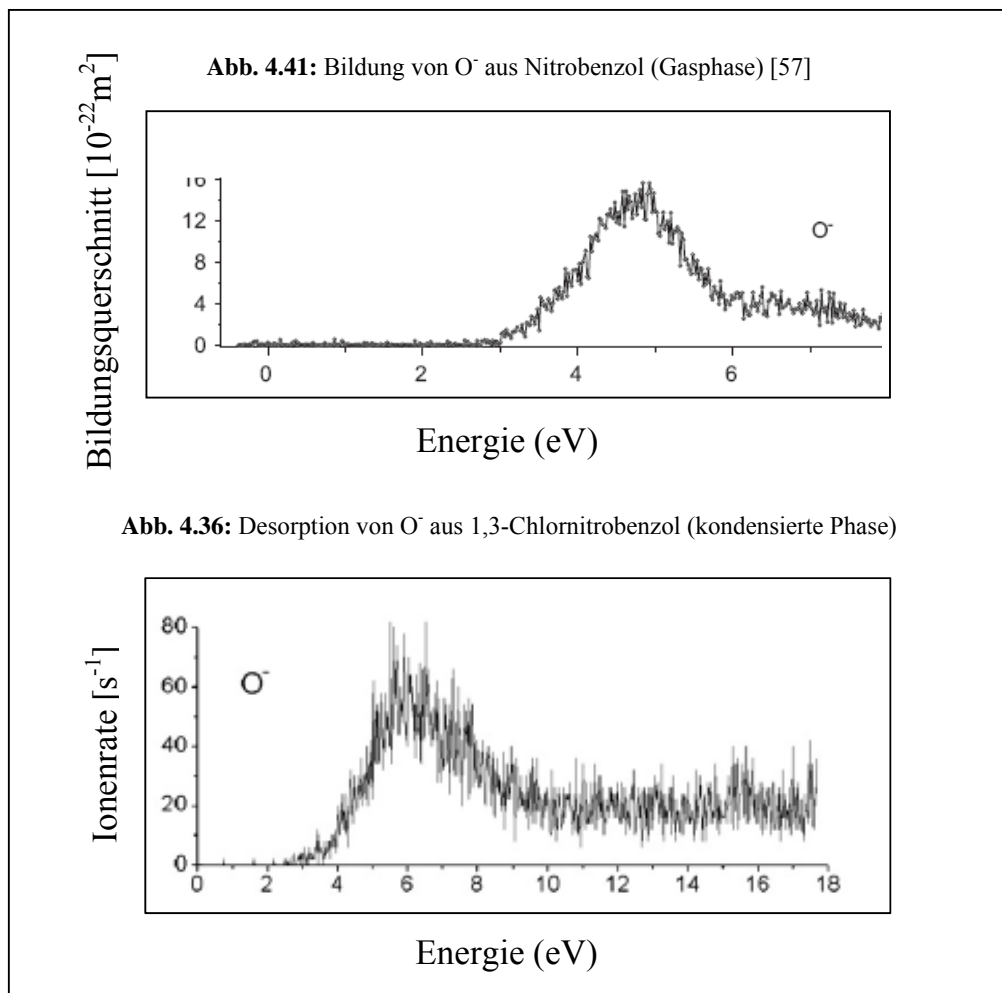
Aus beiden transienten Ionen konnte das NO₂⁻-Ion gebildet werden. Wie aus den Spektren zu erkennen ist, werden sie bei ähnlicher Energie gebildet. Dies legt den Schluss nahe, dass sie auch über die gleichen Mechanismen gebildet werden. Die zusätzliche Chloridgruppe unserer Substanz beeinflusst die Energetik der Dissoziation offenbar nicht nachhaltig.

Andererseits könnte die Tatsache, dass aus 1,3-Chlornitrobenzol NO₂⁻ aus drei Resonanzen erzeugt wird, doch auf einen gewissen Einfluss der Chloridgruppe hinweisen.

Die Ionenintensitäten lassen sich aufgrund der unterschiedlichen Skalierung zwar nicht direkt miteinander vergleichen, wir können aber festhalten, dass im Experiment von A. Pelc das NO₂⁻, das mit höchster Intensität detektierte Ion war, während es in unserem Experiment nach M⁻ erst an zweiter Stelle kam. Auch dies ist möglicherweise ein Hinweis auf einen gewissen Einfluss der Chloridgruppe.

Das O⁻-Ion, das aus Nitrobenzol gebildet werden konnte, ließ sich in unserem Experiment nur als Desorptionsprodukt aus der kondensierten Phase feststellen (Abb. 4.36).

Vergleich von O⁻ aus Nitrobenzol in der Gasphase und O⁻ aus
1,3-Chlornitrobenzol in der kondensierten Phase



Das O⁻-Ion, welches nach der Anlagerung des Elektrons an Nitrobenzol durch den Bruch einer (N-O)-Bindung entsteht und von A. Pelc in der Gasphase nachgewiesen werden konnte (Abb. 4.41), war bei uns nur aus der Umgebung eines kondensierten C₆H₄ClNO₂-Filmes zu sehen (Abb. 4.36).

Wenn man die relativen Intensitäten der Ionenbildung aus Nitrobenzol untereinander vergleicht, zeigt sich, dass O⁻ auch im Experiment von A. Pelc die geringste Bildungstendenz aller detektierten Ionen aufweist. Es wird wie in unserem Experiment erst bei 3 eV Energie gebildet, obwohl die thermodynamische Schwelle wie bereits an früherer Stelle ermittelt bei 1.7 eV liegt.

Zusammenfassung der Ergebnisse der Elektronenanlagerung an
1,3-Chlornitrobenzol

Im ersten Abschnitt der Arbeit wurde die Elektronenanlagerung an verschiedenen Vertretern aus der Gruppe der Alkohole untersucht. Im zweiten Teil wurden Elektronen-stimulierte Reaktionen von substituierten Benzolen erforscht. Wir sind davon ausgegangen, dass das delokalisierte π System des Benzolringes für die Stabilisierung einer negativen Ladung in besonderem Maße geeignet ist. Die Anwesenheit von zwei Elektronen ziehenden Substituenten (Cl und NO₂), sollte diesen Effekt noch verstärken.

In der Gasphase konnten wir in hohen Ausbeuten die Ionen M⁻, NO₂⁻, und Cl⁻ detektieren [58]. Dies war kein überraschendes Ergebnis, weil davon auszugehen war, dass ein Benzolring mit einer -I- und einer -M-Gruppe eine zusätzliche negative Ladung gut stabilisieren kann. Die strukturelle Konfiguration war sogar so gut, dass M⁻ das stärkste Signal der Gasphasenspektren lieferte.

Die hohen Ausbeuten an Cl⁻ und NO₂⁻ hatten wir mit folgendem Argument erklärt. Eine negative Ladung wird vor dem Zerfall des TNI mit großer Wahrscheinlichkeit an den elektronegativen Substituenten lokalisiert sein. Nach der Dissoziation des Ions wird sie immer noch mit erhöhter Wahrscheinlichkeit dort vorhanden sein. Was aus unserer Sicht nicht so einfach zu erklären ist, ist die Tatsache, das [M-NO₂]⁻ nur in sehr geringer Ausbeute zu beobachten war. Auch das verbleibende C₆H₄Cl⁻ müsste gute stabilisierende Eigenschaften besitzen. Der Bruch der (C-NO₂)-Bindung kann auch nicht der limitierende Faktor gewesen sein, weil die komplementäre Reaktion in der NO₂⁻ gebildet wird mit hoher Intensität abläuft.

Wir hatten auch C₆H₄⁻ in geringer Ausbeute gefunden. Das Benzyn-Anion ist eine bekannte Spezies, es existiert als ortho-, meta- und para-Isomer [59]. Hier hatten wir vermutet, dass während der Dissoziation die negative Ladung vorrangig an den Substituenten verbleibt und deshalb C₆H₄⁻ mit nur geringer Intensität gebildet wird. Bei dem Übergang in die kondensierte Phase fanden wir den großen Einfluss des Mediums bestätigt. Nur Cl⁻ konnte als Fragment in beiden Phasen

detektiert werden. Ansonsten führte der Wechsel der Umgebungsbedingungen der Moleküle zu völlig anderen Reaktionen.

Während wir in der Gasphase durch dissoziative Elektronenanlagerung M⁻, NO₂⁻, C₆H₄⁻ und C₆H₄Cl⁻ detektierten, konnten wir in der kondensierten Phase durch Elektronen-stimulierte Reaktionen O⁻ und OH⁻ erzeugen. Niederenergetische Resonanzen waren über die Desorption von Fragmentionen nicht zu beobachten. Dies liegt weniger an der energetischen Schwelle, (die nur wenig oberhalb derjenigen in der Gasphase liegt) sondern am Zerfallsmechanismus des temporären Anions.

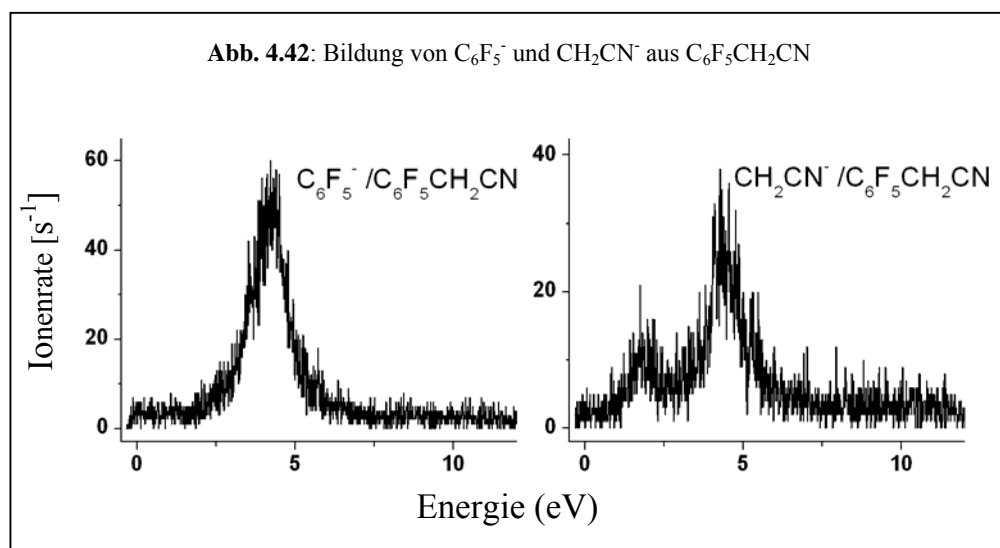
Der Vergleich mit den Experimenten von A. Pelc an Nitrobenzol führte zu folgenden Erkenntnissen. M⁻ und NO₂⁻ konnte aus 1,3-Chlornitrobenzol und Nitrobenzol bei jeweils ähnlicher Energie detektiert werden. Die relativen Intensitäten der Ionen waren jedoch unterschiedlich und das O⁻, welches A. Pelc in der Gasphase nachweisen konnte, war für uns nur aus der kondensierten Phase zugänglich.

4.1.5 a) Elektronenanlagerung an Pentafluorbenzylcyanid (C₆F₅CH₂CN) und Pentafluorphenylisocyanat (C₆F₅NCO)

Wir setzten unsere Experimente mit Pentafluorphenylisocyanat und Pentafluorphenylacetonitril (Pentafluorbenzylcyanid), zwei weiteren Vertretern aus der Reihe der substituierten Benzole, fort. Die Untersuchungen in der Gasphase wurden in Kooperation mit Iwona Dabkowska durchgeführt. Beide Moleküle weisen eine ähnliche Struktur auf und unterscheiden sich ausschließlich in der Struktur ihrer Substituenten. Aus beiden Molekülen wurde durch dissoziative Elektronenanlagerung eine Vielzahl negativer Ionen gebildet.

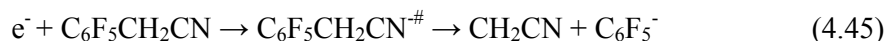
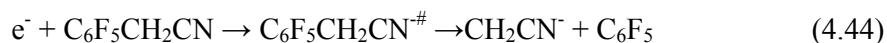
So waren wir in der Lage aus C₆F₅NCO die Fragmente C₆F₅⁻, NCO⁻, CN⁻, F⁻ und das Mutterion nachzuweisen, während aus C₆F₅CH₂CN die Fragmente C₆F₅⁻, CH₂CN⁻, CN⁻ und F⁻ detektiert wurden. Aus der Auflistung können wir bereits ersehen, dass aus beiden Molekülen eine Reihe gleicher Ionen erzeugt werden konnte. In den folgenden Abschnitten werden wir sehen, welchen Einfluss die unterschiedlichen Substituenten auf die Bildungsmechanismen der Ionen hatten.

Die Bildung von C₆F₅⁻ und CH₂CN⁻ aus C₆F₅CH₂CN



Die Bildung von C₆F₅⁻ und CH₂CN⁻ aus C₆F₅CH₂CN findet mittels komplementärer Reaktionen statt (Reaktion 4.44 und 4.45). Im Verlaufe jeder Reaktion wird nach der Anlagerung des Elektrons die gleiche C-C-Bindung

zwischen Benzolkörper und Substituent gespalten und anschließend ein Radikal und ein negatives Ion gebildet. Der Unterschied zwischen den Reaktionen besteht in der andersartigen Verteilung der negativen Ladung auf die Fragmente nach der Dissoziation des TNIs.

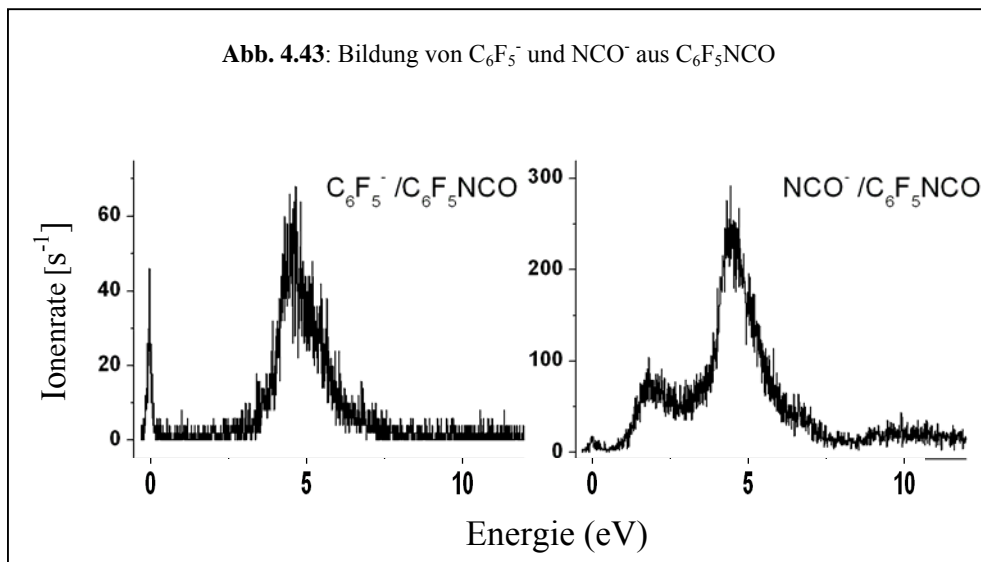


Die Dissoziationsenergie der relevanten C-C-Bindung ist nicht genau bekannt. Wir können daher nicht den absoluten Wert der thermodynamischen Schwelle ermitteln, aber die relative Lage der Reaktionsschwellen miteinander vergleichen. Für diese Gegenüberstellung benötigen wir lediglich die Elektronenaffinitäten des C₆F₅- und CH₂CN-Radikals. Die Angaben der Elektronenaffinität des C₆F₅-Radikals liegen je nach Quelle zwischen 2.5 und 3.2 eV [37, 43]. Wir verwenden deshalb einen mittleren Wert von 2.85 eV. Die Elektronenaffinität des CH₂CN-Radikals liegt bei 1.5 eV [60, 61]. Da bei der Bildung der entsprechenden Ionen jedes Mal der gleiche Bindungsbruch erfolgt, müssen wir den exakten Wert der Bindungsenergie für den Vergleich der thermodynamischen Schwellen nicht wissen. Die Gegenüberstellung der Elektronenaffinitätswerte zeigt, dass die Schwelle für die Bildung von C₆F₅⁻ um 1.35 eV niedriger liegt als die von CH₂CN⁻. Wir würden demnach die entsprechende Resonanz auch bei tieferer Energie erwarten. In der Realität lokalisieren wir die C₆F₅⁻-Bildung, aber erst bei 4.8 eV und die erste Resonanz der CH₂CN⁻-Bildung bei 2 eV (Abb. 4.42).

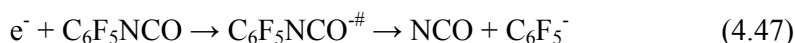
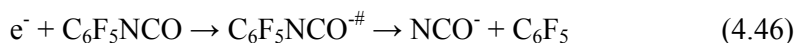
Die experimentellen Schwellen verhalten sich also umgekehrt zu den thermodynamisch ermittelten. Reaktion (4.45) ist demnach mit einer erheblich höheren Überschussenergie behaftet, was dazu führen könnte, dass das CH₂CN-Radikal in weitere Fragmente zerfällt. Es liegen hier also Verhältnisse vor, dass der Zerfall in die beiden Fragmente eher durch die elektronische Struktur des transienten Ions als durch die Thermodynamik bestimmt wird.

Beim dem Vergleich der Detektionsraten von C₆F₅⁻ und CH₂CN⁻ sehen wir, dass erstere mit etwas höherer Intensität gebildet werden. Dieses Ergebnis würden wir aus entropischer Sicht auch erwarten, da sich die negative Ladung bei C₆F₅⁻ über ein größeres Ion verteilen kann.

Die nächsten Ionen, die wir analysieren wollen, sind C₆F₅⁻ und NCO⁻ aus C₆F₅NCO.

Die Bildung von C₆F₅⁻ und NCO⁻ aus C₆F₅NCO

Ähnlich wie in den zuvor beschriebenen Reaktionen zur Bildung von C₆F₅⁻ und CH₂CN⁻ aus C₆F₅CH₂CN können wir auch bei C₆F₅NCO den Benzolkörper und den Substituenten durch eine elektronenstimulierte Dissoziation voneinander trennen und als Ionen nachweisen (Abb. 4.43). Die Bildung von C₆F₅⁻ und NCO⁻ findet ebenfalls in komplementären Reaktionen statt (Reaktionen 4.46 und 4.47).



Wir zuvor praktiziert, werden zuerst die thermodynamischen Schwellen der Reaktionen ermittelt und anschließend mit dem experimentellen Ergebnis verglichen.

Die Bindungsenergie der C₆F₅-NCO-Bindung ist ebenfalls nicht bekannt. Wir können die thermodynamischen Schwellen der beiden Reaktionen also wieder nur in Relation zueinander vergleichen.

Das NCO-Radikal hat eine Elektronenaffinität von 3.6 eV, das C₆F₅-Radikal von 2.85 eV [37].

Aufgrund dieser Zahlen würden wir eine NCO⁻-Resonanz im Vergleich mit C₆F₅⁻ bei geringerer Energie erwarten.

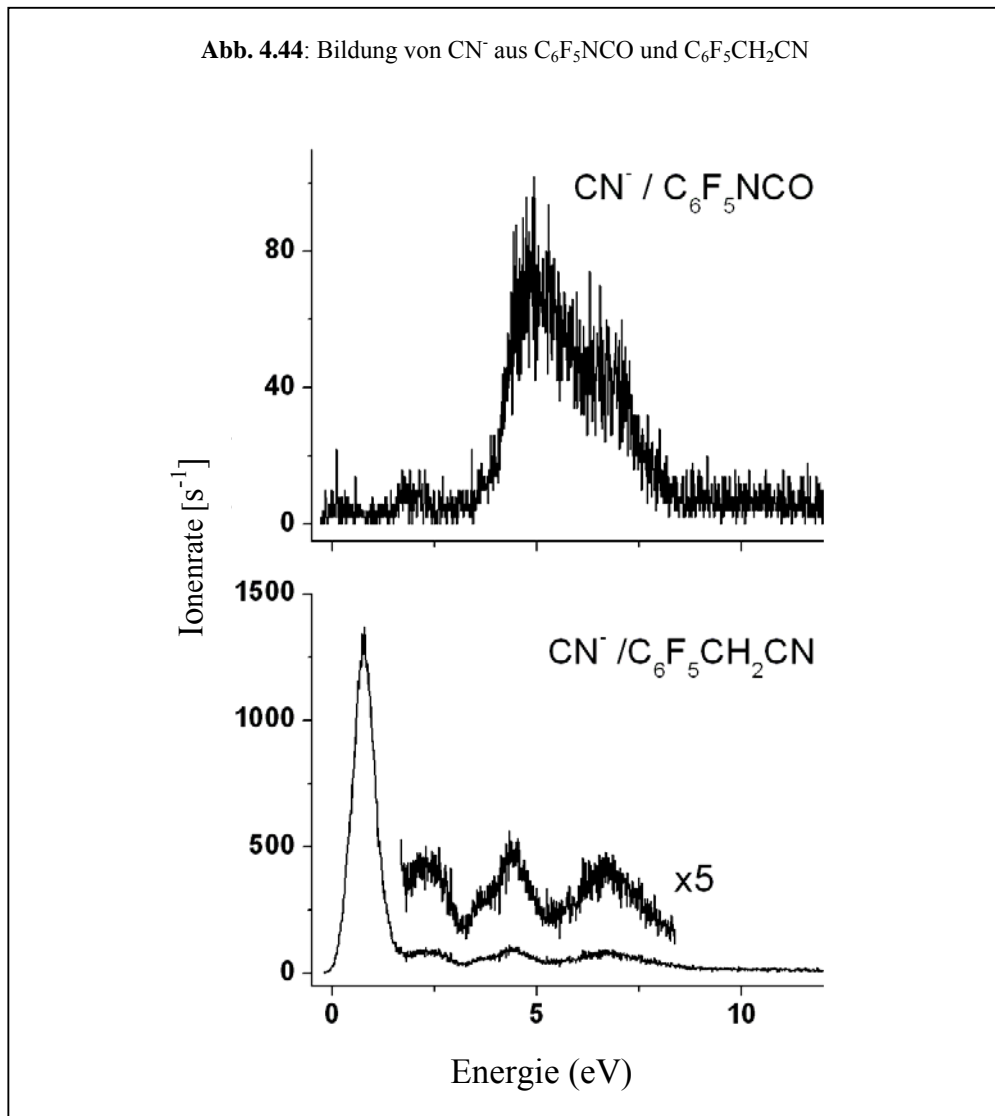
Ein Blick auf die Spektren zeigt, dass die NCO⁻-Bildung (Abb. 4.43) tatsächlich bei geringerer Energie und zwar bei etwas über 1 eV beginnt, während die Schwelle der C₆F₅⁻-Bildung deutlich über 2.5 eV liegt (Abb. 4.43). NCO⁻ bildet noch eine zweite Resonanz bei 4.8 eV, die der von C₆F₅⁻ entspricht. Diese entsteht wahrscheinlich durch die Involvierung von höher energetischen Molekülorbitalen beim Elektroneneinfang.

Bei den hier ablaufenden Reaktionen bestimmen offenbar thermodynamische Aspekte die Dissoziation.

Auch der Vergleich der Maxima der detektierten Ionenintensitäten fällt in beiden Molekülen unterschiedlich aus. Liegen die Raten von C₆F₅⁻ und CH₂CN⁻ mit 60 und 40 Ionen pro Sekunde auf ähnlichem Niveau, ist die Bildungsrate von NCO⁻ mit 250 Ionen pro Sekunde gegenüber 60 Ionen pro Sekunde für C₆F₅⁻ mehr als viermal so hoch.

Wir können also an dieser Stelle festhalten, dass, obwohl die Grundstrukturen von C₆F₅CH₂CN und C₆F₅NCO recht ähnlich aussehen, die Prozesse, die jeweils zu C₆F₅⁻ und CH₂CN⁻ bzw. NCO⁻ führen, möglicherweise verschiedener Natur sind.

Es konnten noch weitere Ionen detektiert werden, denen wir uns auf den folgenden Seiten widmen wollen.

Die Bildung von CN⁻ aus C₆F₅NCO und C₆F₅CH₂CN

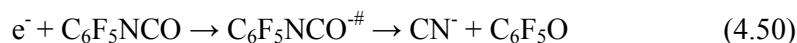
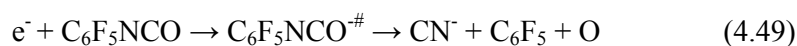
Jetzt möchte ich die CN⁻-Bildung aus C₆F₅NCO und C₆F₅CH₂CN miteinander vergleichen (Abb. 4.44). Die CN⁻-Bildung aus letztgenannter Substanz ist durch einen einfachen Bindungsbruch entsprechend Gleichung (4.48) möglich.



Wie erwähnt ist die Bindungsenergie der C-C-Bindung von C₆F₅CH₂-CN nicht bekannt.

Wir können aber unsere Überlegungen auf den Wert der C-C-Bindung des Acetonitril (CH₃-CN) stützen, der bei 5.2 eV [43] liegt. Zieht man davon den Wert der Elektronenaffinität eines CN-Radikals von 3.86 eV ab, gelangt man zu einer thermodynamischen Schwelle für die CN⁻-Bildung aus Acetonitril von 1.3 eV. Wir können diese Schwelle jetzt mit der experimentellen Schwelle der CN⁻-Bildung aus C₆F₅CH₂CN aus unserem Experiment vergleichen. Dort liegt sie bei 0.2 eV.

Aus der Differenz von 1.1 eV können wir die Schlussfolgerung ziehen, dass die Bindungsenergie der C-CN-Bindung in dem von uns untersuchten Molekül um diesen Betrag tiefer liegen muss. Wir schätzen, dass sie ungefähr einen Wert von 4 eV hat. Die CN⁻-Bildung aus C₆F₅NCO ist dagegen wesentlich komplizierter. Zwei mögliche Reaktionswege kommen für diesen Prozess in Betracht.



Zunächst einmal wollen wir die CN⁻-Bildung entsprechend Reaktion (4.49) betrachten. Wir gehen hier davon aus, dass neben CN⁻ zwei freie Radikale gebildet werden (O und C₆F₅). Vergleichen wir nun Reaktion (4.49) (CN⁻-Bildung aus C₆F₅NCO) mit Reaktion (4.48) (CN⁻-Bildung aus C₆F₅CH₂CN) hinsichtlich ihrer thermodynamischen Schwellen miteinander, können wir festhalten, dass die Erzeugung von CN⁻-Ionen aus C₆F₅NCO mit größerem energetischem Aufwand verbunden sein wird als ihre Bildung aus C₆F₅CH₂CN.

Im Falle von C₆F₅NCO (Reaktion 4.49) muss neben dem einfachen C-C-Bindungsbruch noch zusätzlich die Spaltung der Sauerstoffdoppelbindung erfolgen. Im Verlaufe dieser Reaktion findet auch kein weiterer Energiegewinn durch die Knüpfung einer neuen Bindung statt. Nur die positive Elektronenaffinität des CN-Radikals trägt zur Senkung der thermodynamischen Schwelle bei. Ein Blick auf die Spektren (Abb. 4.44) zeigt uns, dass die experimentellen Ergebnisse mit unseren thermodynamischen Überlegungen übereinstimmen. Das Maximum der CN⁻-Bildung aus C₆F₅CH₂CN liegt im Vergleich mit C₆F₅NCO bei wesentlich geringerer Energie. Vergleichen wir

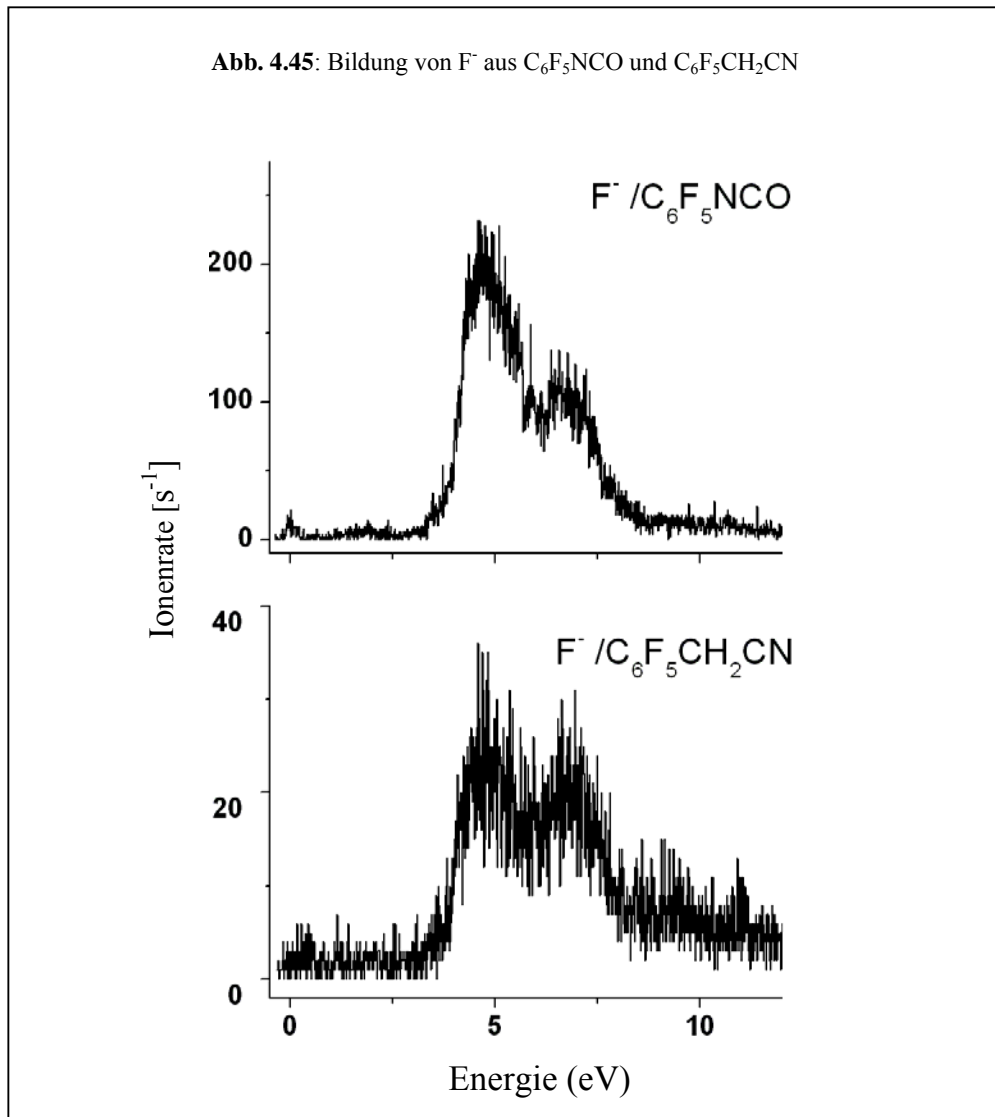
dagegen Reaktion (4.49) und (4.50) miteinander, sehen wir, dass die zweite Reaktion bei geringerer Energie stattfinden wird. Wie kommen wir zu unserer Schlussfolgerung?

Im Gegensatz zu dem Verlauf der Reaktion (4.49) gehen wir in Reaktion (4.50) davon aus, dass das Sauerstoffradikal mit dem Fluorphenylrest in einer weiteren Reaktion ein Phenolradikal bildet und der gesamte Prozess durch die neue Bindungsknüpfung einen zusätzlichen Energiegewinn bei der CN⁻-Bildung erfährt. Dies wird die Schwellenenergie der Reaktion (4.50) im Vergleich zu Reaktion (4.49) absenken.

Wenn wir nun unsere theoretischen Überlegungen mit den experimentellen Befunden vergleichen (Abb. 4.44), kommen wir zu dem Ergebnis, dass die bei 1.8 eV beobachtete CN⁻-Resonanz aus C₆F₅NCO entsprechend Gleichung (4.50) gebildet werden wird, während sie bei 4.8 eV möglicherweise auch nach Gleichung (4.49) erzeugt werden kann.

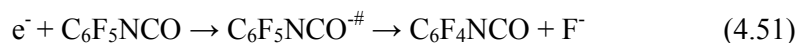
Sehen wir uns am Schluss unserer Analyse noch die Intensität der CN⁻-Bildung aus beiden Molekülen an, so stellen wir fest, dass sie aus C₆F₅CH₂CN in der fünfzehnfachen Menge gebildet werden. Die energetischen und strukturellen Bedingungen für eine CN⁻-Bildung aus C₆F₅CH₂CN scheinen demnach wesentlich günstiger als ihre Erzeugung aus C₆F₅NCO zu sein.

Die Bildung von F⁻ aus C₆F₅NCO und C₆F₅CH₂CN wollen wir als nächstes anschauen.

Die Bildung von F⁻ aus C₆F₅NCO und C₆F₅CH₂CN

Zuvor hatten wir die CN⁻-Bildung aus beiden Molekülen erörtert. Wir hatten gesehen, dass die CN⁻-Erzeugung aus C₆F₅CH₂CN mittels eines einfachen Bindungsbruches möglich war, hatten aber auch zur Kenntnis genommen, dass die Ionenbildung aus C₆F₅NCO auf einem komplizierteren Wege erfolgt sein muss. Daraus hatten sich dann unterschiedliche energetische Lagen und Intensitäten der Resonanzen ergeben.

Im Gegensatz dazu *erwarten* wir die F⁻-Bildung aus beiden Molekülen in ähnlicher Intensität mit vergleichbarer Energetik. Dies sollten wir auch in den entsprechenden Spektren ablesen können (Abb. 4.45). In beiden Fällen werden die Fluorionen durch eine C-F-Bindungsspaltung aus dem aromatischen Ring gebildet (Reaktionen 4.51 und 4.52). In einem früheren Experiment unserer Arbeitsgruppe konnte F⁻ bereits aus C₆F₅-Br und C₆F₅-I als intensive Resonanz nachgewiesen werden [62].



Die thermodynamische Schwelle für die F⁻-Bildung von 1.6 eV ergibt sich aus der Differenz der C-F-Bindungsenergie von ca. 5 eV und der Elektronenaffinität des Fluorradikals von 3.4 eV [37].

Die im Experiment ermittelten Schwellen liegen mit jeweils 2.7 eV um etwa 1 eV höher. Wir können davon ausgehen, dass bei der Bildung der TNI ein Teil der kinetischen Energie der Elektronen in Schwingungsenergie der Mutterionen umgewandelt worden ist. Bei der Ermittlung der thermodynamischen Schwelle wird, wie bereits an früherer Stelle erwähnt, eine Anregung von Schwingungsfreiheitsgraden nicht berücksichtigt.

Die Maxima beider Spektren liegen jeweils bei ca. 4.8 und 7 eV. Wir finden also unsere erste Vermutung, dass die Energetik der Ionenbildung bei beiden Molekülen ähnlich ist, bestätigt.

Was allerdings bemerkenswert ist, ist die Tatsache, dass die Intensität der Ionenbildung sehr unterschiedlich ist. Registrieren wir bei C₆F₅NCO eine Rate von 200 Ionen pro Sekunde, sind es bei C₆F₅CH₂CN nur 35 Ionen pro Sekunde. Es ist nicht ohne weiteres ersichtlich, warum das so ist.

Als nächstes wollen wir die [M-CN⁻] und [M-HF⁻]-Bildung betrachten.

Abspaltung eines neutralen HF- und CN-Moleküls aus C₆F₅CH₂CN

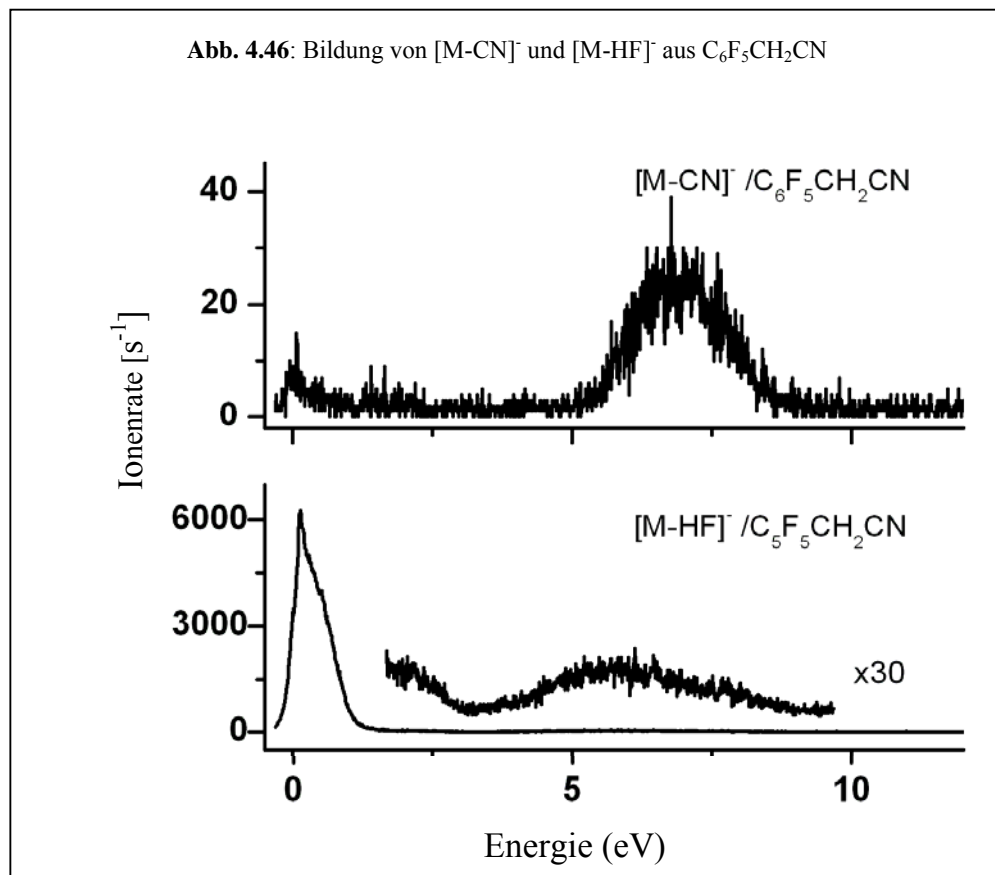
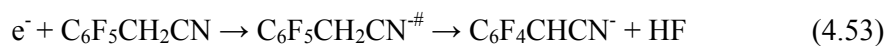


Abb. 4.46 zeigt die Ionenausbeutekurven von zwei weiteren DEA-Reaktionen, die in C₆F₅-CH₂CN beobachtet wurden, nämlich die Verluste eines neutralen HF- und CN-Moleküls, wobei der Verlust von HF die intensivste DEA-Reaktion von C₆F₅CH₂CN war.

[M-HF]⁻ ist entsprechend Reaktion (4.53) entstanden.



Eine wichtige Triebkraft für die [M-HF]⁻-Bildung ist die Entstehung eines HF-Moleküls, dessen Bindungsenergie von 5.9 eV durch diesen Prozess gewonnen werden kann. Eine weitere Triebkraft der Reaktion ist gegeben durch die positive Elektronenaffinität des Biradikals.

Dem entgegen steht jedoch der Energieaufwand, der für die C-F- und C-H-Bindungsspaltung aufgebracht werden muss. In einem neutralen Molekül würde man für den HF-Verlust eine hohe Aktivierungsenergie erwarten, was sich in einer niedrigen Reaktionsrate für diesen Prozess widerspiegeln würde.

Ein Blick auf die Spektren zeigt uns jedoch, dass die Verhältnisse in einem anionischen System offenbar grundlegend anders sind. Wir sehen die [M-HF]-Bildung mit hoher Intensität bereits knapp oberhalb der Schwelle. Das Spektrum verrät uns noch einen weiteren Fakt und zwar, dass die energetische Bilanz für die HF-Abspaltung thermoneutral ist. Wir haben zwar keine genaue Kenntnis über die C-F- und C-H-Bindungsenergien dieses Moleküls. Da wir aber eine Resonanz bei 0 eV vorliegen haben, können wir schlussfolgern, dass die für die Bindungsspaltung notwendige Energie durch den Energiegewinn, der mit der Entstehung der Reaktionsprodukte einhergeht, bereitgestellt werden kann.

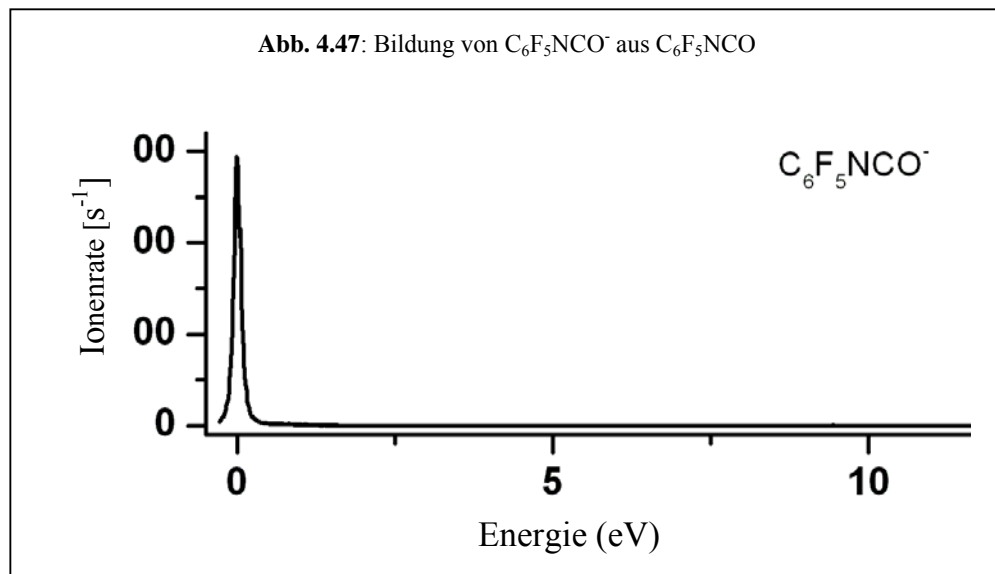
Die Erzeugung des zweiten, hier erörterten Ions [M-CN]⁻ findet nach Reaktion (4.54) statt.



Sie ist komplementär zu der bereits an früherer Stelle diskutierten Reaktion (4.48).



Die letztgenannte Reaktion findet bereits bei sehr viel geringerer Energie und mit wesentlich höherer Intensität statt. Vom energetischen Standpunkt aus spiegelt es die Tatsache wider, dass die Elektronenaffinität des [M-CN]-Radikals niedriger als die des Cyano-Radikals ist. Aus rein entropischer Sicht hätten wir eine von den experimentellen Daten abweichende, gegenteilige Bildungsintensität der CN⁻- und C₆F₅CH₂⁻-Ionen erwartet (Abb. 4.44 und 4.46), da sich die Ladung bei letzterem über einen wesentlich größeren Raum verteilen kann.

Generierung von M⁻ aus C₆F₅NCO

Das letzte Ion, welches ich aus dem Gasphasenexperiment betrachten möchte, ist C₆F₅NCO⁻. Es entsteht durch die Anlagerung eines Elektrons an das Ausgangsmolekül, ohne dass dieses auf dem Wege zum Detektor dissoziiert. Die Resonanz eines Elternions ist (wie auch in unserem Fall) vorwiegend bei geringer Energie zu erwarten [63-66] (Abb. 4.47). Im Unterschied zur kondensierten Phase hat das Muttermolekül nicht die Möglichkeit die vom Elektron übertragene Energie an Nachbarmoleküle abzugeben und somit seinen Energieinhalt abzusenken.

Die Bewegungsenergie des Elektrons wird in der Gasphase komplett in die Vibrationsenergie des Elektron-Molekülkomplexes transformiert. Ist die Energie des Elektrons zu hoch, dissoziiert das TNI und wir können es nicht mehr als Mutterion, sondern nur noch in Form verschiedener Fragmente nachweisen.

Abschließend sei bemerkt, dass die hohe Ausbeute an M⁻ (15000 Ionen pro Sekunde) ein Hinweis darauf ist, dass eine gute Kopplung zwischen der elektronischen und der Schwingungsbewegung des Moleküls vorhanden gewesen sein muss.

Mit 1,3-Chlornitrobenzol studierten wir eine Substanz, die mit Cl und NO₂ über eine -I- und über eine -M-Gruppe verfügte. Wir hatten festgestellt, dass, sofern während der elektronenstimulierten Dissoziation eine oder beide Gruppen abgespalten wurden, die Bildungstendenz der entsprechenden Restionen (wie im Falle von C₆H₄⁻ bzw. C₆H₄Cl⁻) sehr gering war. Offenbar war die Anwesenheit beider Gruppen erforderlich, um eine hohe Bildungsrate der Ionen zu gewährleisten. Der Übergang in die kondensierte Phase zeigte auch bei diesem Beispiel, dass nur relativ leichte Ionen in der Lage waren, die Oberfläche zu verlassen.

Mit Pentafluorphenylisocyanat und Pentafluorphenylacetonitril untersuchten wir nun zwei Substanzen, die mit jeweils fünf Fluoratomen und einer CH₂CN- bzw. NCO-Gruppe über sechs elektronenziehende Substituenten verfügten. Wir wollten herausfinden, wie sich die veränderte strukturelle Situation auf die Intensität und Energetik der Resonanzen sowie den Verlauf der elektronenstimulierten Reaktionen auswirken würde. Interessanterweise stellte sich heraus, dass auch bei C₆F₅NCO (wie bereits bei 1,3-Chlornitrobenzol beobachtet) das M⁻-Ion die stärkste Resonanz lieferte.

Im zweiten Teil unseres Experiments veränderten wir, wie bereits zuvor praktiziert, wieder die Umgebungsbedingungen der Moleküle, um feststellen zu können, welche Resonanz hier am intensivsten ist, welche Reaktionen exklusiv in der kondensierten Phase auftreten und welche in beiden Phasen zu finden sind. Auf den folgenden Seiten werde ich die Ergebnisse aus der kondensierten Phase vorstellen und sie mit den Resonanzen vergleichen, die auch in der Gasphase zu finden sind.

4.1.5 b) *Elektronen-stimulierte Desorption von Fragmentionen aus kondensiertem C₆F₅CH₂CN und C₆F₅NCO und Vergleich zur Ionenbildung in der Gasphase*

Vergleich der CN⁻-Desorption aus C₆F₅CH₂CN und C₆F₅NCO

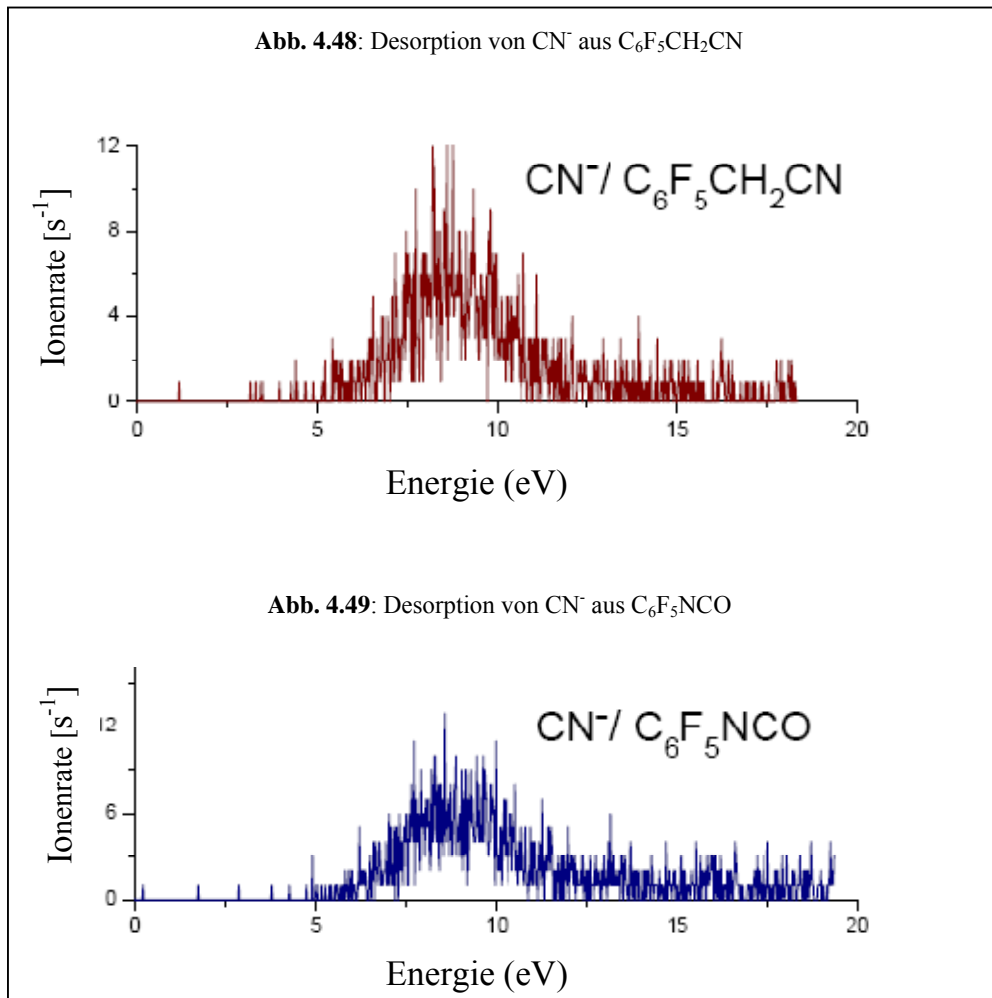
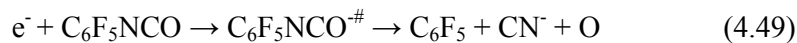


Abb. 4.48 und 4.49 zeigen die CN⁻-Bildung aus C₆F₅CH₂CN und C₆F₅NCO.

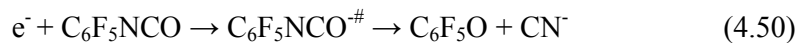
Beide Resonanzen sehen recht ähnlich aus, sowohl was ihre Intensität als auch ihre energetische Lage betrifft. Beide beginnen bei einer Energie von 5 eV und weisen bei ca. 8 eV eine maximale Ionenrate von 12 Ionen pro Sekunde auf.



Die CN⁻-Bildung aus C₆F₅CH₂CN findet nach Reaktion (4.48) statt. Für die Bildung des Cyanidions ist nur der Bruch einer C-C-Einfachbindung nötig.

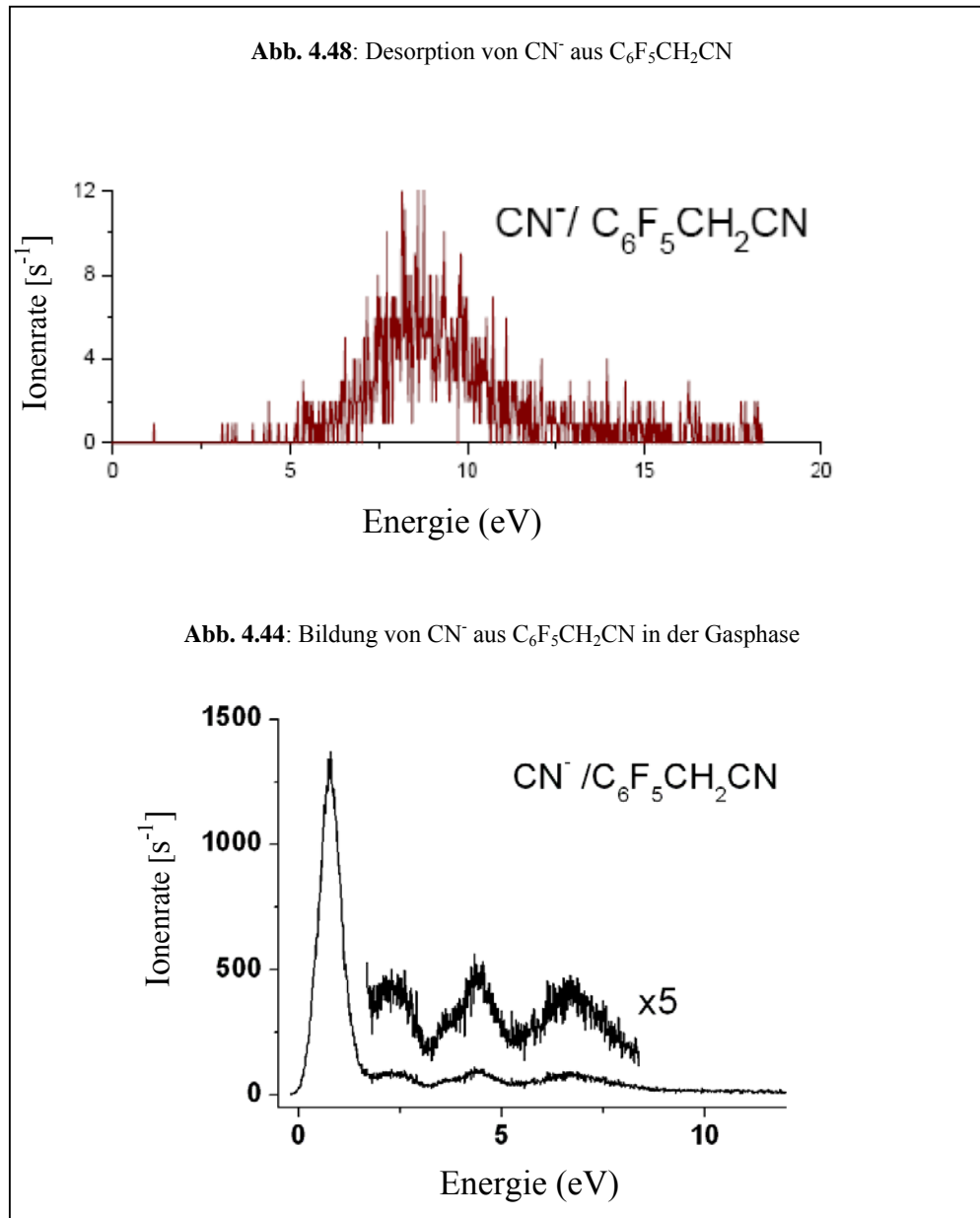


Der hohe energetische Aufwand für die CN⁻-Bildung aus C₆F₅NCO nach Gleichung (4.49) wird (wie in der Gasphase diskutiert) durch die Bildung eines Phenolradikals (Gleichung 4.50) teilweise kompensiert, was dazu führt, dass die Erzeugung von CN⁻ aus C₆F₅CH₂CN und C₆F₅NCO innerhalb eines vergleichbaren Energiebereiches stattfinden kann.



Als nächstes wollen wir die CN⁻-Bildung aus C₆F₅CH₂CN in der Gasphase mit der Desorption von CN⁻ aus kondensiertem C₆F₅CH₂CN vergleichen (Abb. 4.44 und 4.48).

Vergleich der CN⁻-Bildung aus C₆F₅CH₂CN aus der kondensierten Phase und der Gasphase



Hier sehen wir die Spektren der CN⁻-Ionen aus C₆F₅CH₂CN aus der kondensierten Phase und der Gasphase (Abb. 4.48 und 4.44).

Im Vergleich mit den zuvor betrachteten Spektren, die die CN⁻-Desorption aus C₆F₅CH₂CN und C₆F₅NCO aus der kondensierten Phase zeigen und sehr ähnlich aussehen (Abb. 4.48 und 4.49), ist der Unterschied zwischen den Spektren von

Abb. 4.48 und 4.44 sehr groß. Sie unterscheiden sich sowohl in der Intensität der detektierten Ionenrate als auch in der energetischen Lage der Maxima. In der kondensierten Phase sehen wir eine Resonanz, die mit einer maximalen Ionenrate von 12 Ionen pro Sekunde zwischen 5 und 12 eV liegt, während die CN⁻-Resonanz von C₆F₅CH₂CN aus der Gasphase einen dominierenden Peak mit einer maximalen Ionenrate von 1350 Ionen pro Sekunde nahe 0 eV zeigt. Im Gasphasenspektrum existieren noch drei weitere schwache Peaks und zwar bei 2.5, 3.5 und 7.5 eV.

Vergleichen wir diese weiteren Peaks mit dem Spektrum der kondensierten Phase, stellen wir fest, dass die höchstenergetische Resonanz möglicherweise mit der ESD korreliert.

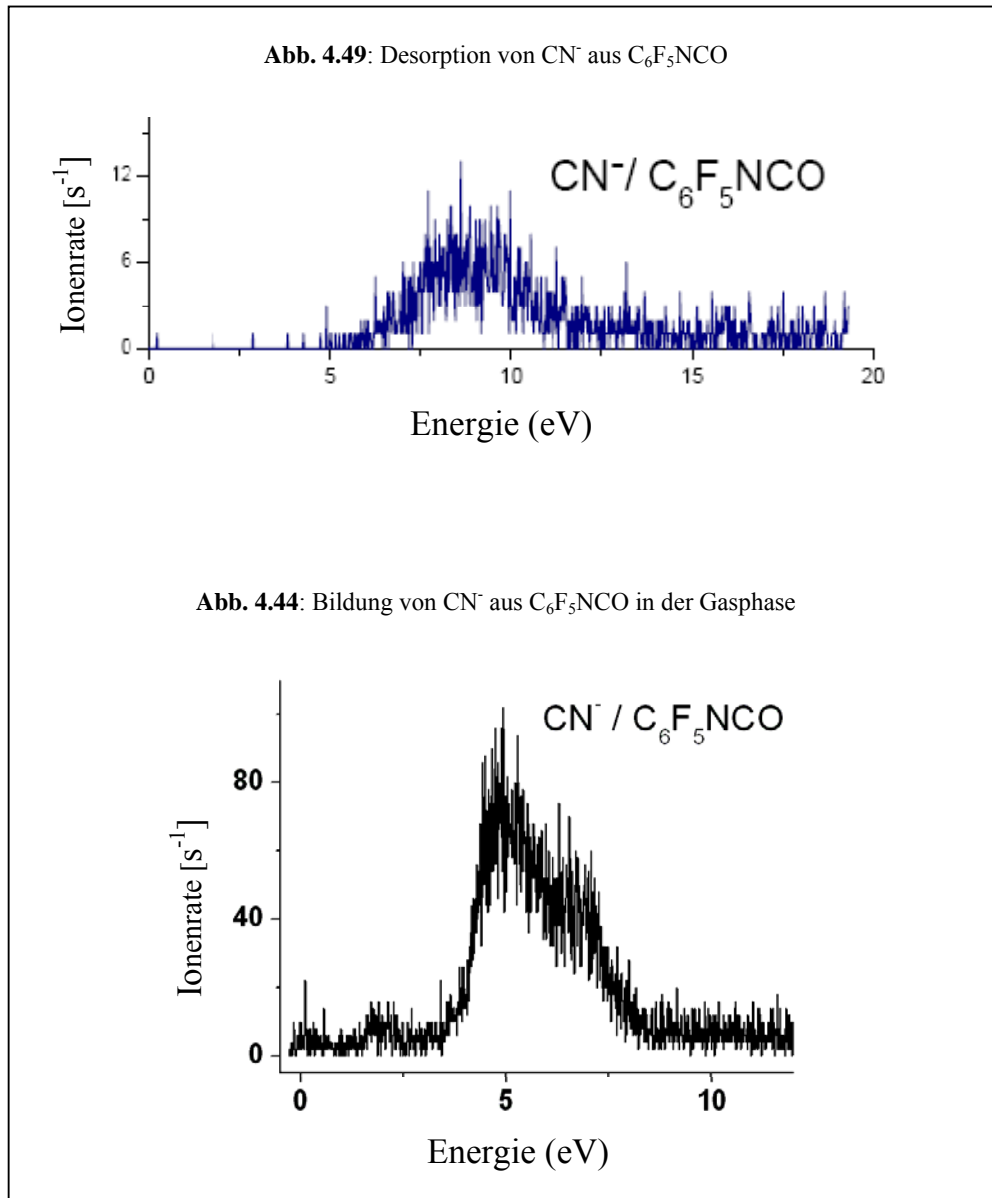
Bestimmen wir die thermodynamische Schwelle der CN⁻-Bildung in der kondensierten Phase mit Hilfe der Schwellenenergie des Gasphasenexperiments und der bereits mehrfach verwendeten Gleichung (4.14), gelangen wir zu einem Wert von 0.5 eV.

Bei diesem mehratomigen Molekül wird die Situation vorliegen, dass infolge der Elektronenanlagerung die verfügbare Energie mehr oder weniger vollständig auf die verfügbaren Freiheitsgrade verteilt werden wird, was durch quantenchemische Berechnungen der involvierten Molekülorbitale untermauert wird [67].

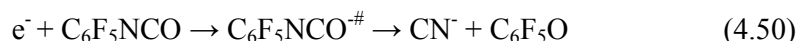
Wir können also mit ziemlicher Sicherheit annehmen, dass es auch in der kondensierten Phase die niederenergetischen Resonanzen der Gasphase gibt, wir sie jedoch aufgrund der besonderen energetischen Verhältnisse nicht detektieren können und erst die höher energetischen Resonanzen über die Desorption von Fragmentionen sichtbar werden.

Die nächsten Spektren, die wir miteinander vergleichen wollen, zeigen CN⁻-Ionen aus C₆F₅NCO in der kondensierten Phase und der Gasphase (Abb. 4.49 und 4.44).

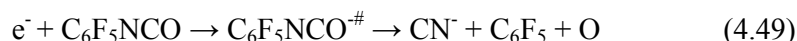
Vergleich der CN⁻-Ionen aus C₆F₅NCO aus der kondensierten Phase und der Gasphase



Die CN⁻-Bildung aus C₆F₅NCO unterscheidet sich weit weniger (Abb. 4.49 und 4.44) als die CN⁻-Erzeugung aus C₆F₅CH₂CN (Abb. 4.48 und 4.44), die wir zuvor in beiden Phasen verglichen hatten. Die CN⁻-Resonanz aus C₆F₅NCO der kondensierten Phase liegt mit einer maximalen Ionenrate von 12 Ionen pro Sekunde zwischen 5 und 12 eV, die CN⁻-Resonanz der Gasphase mit einer maximalen Ionenrate von 110 Ionen pro Sekunde zwischen 3 und 8 eV. Für die CN⁻-Bildung aus C₆F₅NCO ist es notwendig, drei Bindungen zu spalten, was offensichtlich eines größeren energetischen Aufwandes bedarf als die CN⁻-Bildung aus C₆F₅CH₂CN. In der Gasphase war die letztgenannte Ionenbildung bereits nahe 0 eV möglich. Nun können wir gut sehen, wie sich die Spektren der Gasphase und der kondensierten Phase einander angleichen. In der kondensierten Phase waren wir davon ausgegangen, dass die Energie, die für einen dreifachen Bindungsbruch nötig ist, teilweise durch die Bildung eines Phenolradikals kompensiert werden kann (Reaktion 4.50).



Aufgrund der großen räumlichen Entfernung der Moleküle in der Gasphase können wir davon ausgehen, dass die unimolekulare Reaktion (4.50) dort eine untergeordnete Rolle spielen wird und die CN⁻-Ionen eher nach der energieintensiveren Reaktion (4.49) gebildet werden. Unterstützt wird diese Argumentation durch die Tatsache, dass der niederenergetische Peak bei 2 eV nur in geringer Intensität ausgeprägt ist (Abbildung 4.44).



Im Ergebnis sehen wir, dass nun die CN⁻-Bildung in der Gasphase bei wesentlich höherer Energie erfolgt und sich dem energetischen Bereich der CN⁻-Desorption aus der kondensierten Phase annähert.

Als nächstes wollen wir die F⁻-Bildung aus C₆F₅CH₂CN und C₆F₅NCO, detektiert aus der kondensierten Phase, einander gegenüberstellen (Abb. 4.50 und 4.51). In unsere Arbeitsgruppe wurde die F⁻-Bildung bereits aus einer Vielzahl von Substanzen untersucht [68-72].

Vergleich der F⁻-Ionen aus C₆F₅NCO und C₆F₅CH₂CN aus der kondensierten Phase

Wenn wir uns die strukturellen Gegebenheiten beider Substanzen ansehen, würden wir eine F⁻-Desorption in beiden Fällen bei einer ähnlichen Energie erwarten. Zum einen muss für die Bildung eines F⁻-Ions jeweils nur eine Einfachbindung gebrochen werden, zum anderen weisen die Substanzen einen sehr ähnlichen Aufbau auf.

Sie bestehen aus einem Benzolgrundkörper, der mit jeweils fünf Fluorsubstituenten versehen ist. Die sechste Bindungsstelle des Benzolringes wird durch einen CH₂CN- bzw. NCO-Substituenten eingenommen.

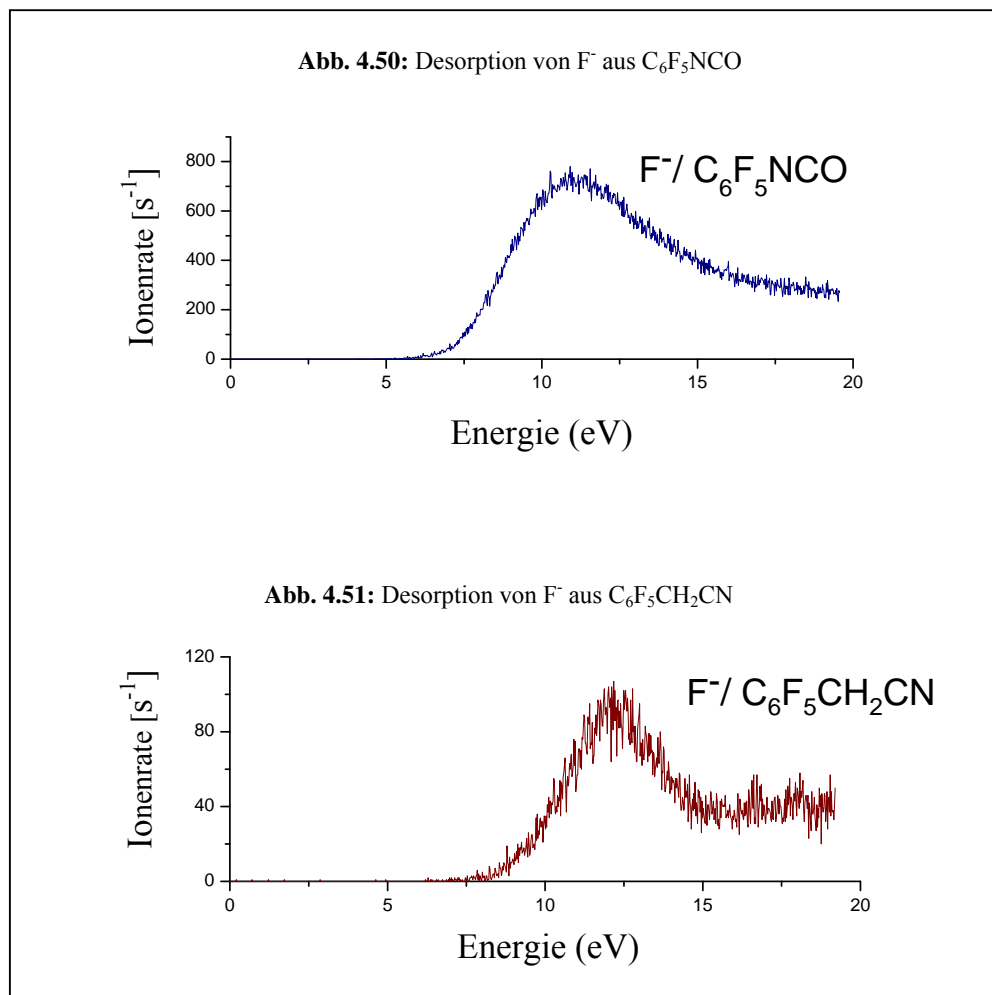


Abb. 4.50 und 4.51 zeigen die Desorption von F⁻ aus kondensiertem C₆F₅NCO und C₆F₅CH₂CN.

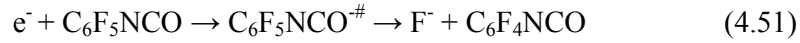
Es galt zu klären welchen Einfluss dieser sechste Substituent auf die Desorption der Fluoratome haben würde.

Die F⁻-Resonanz aus C₆F₅NCO beginnt bei ca. 6 eV und weist ein Maximum von 750 Ionen pro Sekunde bei 11 eV auf. Die F⁻-Desorption aus C₆F₅CH₂CN startet bei ca. 7.5 eV und besitzt ein Maximum von 100 Ionen pro Sekunde bei 12 eV. Beide Spektren klingen innerhalb des Messbereiches von 20 eV nicht wieder auf null ab. Wir können also als Erstes festhalten, dass sich die Lage der Resonanzen in einem ähnlichen Energiebereich befindet. Unsere Erwartungen wurden also in diesem Punkt erfüllt. Betrachten wir hingegen die Intensität der Ionendesorption, können wir feststellen, dass sie von beiden Substanzen sehr unterschiedlich ausfällt. Die F⁻-Ionen aus C₆F₅NCO können mit fast der achtfachen Intensität detektiert werden. Obwohl natürlich die Intensität einer Desorption immer von den jeweiligen experimentellen Bedingungen abhängt, die nie komplett vergleichbar sind, so scheinen die unterschiedlichen Substituenten der Substanzen doch eine gewisse Rolle bei der F⁻-Bildung zu spielen.

Würde C₆F₅NCO eine größere Anzahl an Fluorsubstituenten tragen, hätten wir eine naheliegende Erklärung für die höhere Intensität der F⁻-Bildung. Da die Anzahl bei beiden Molekülen jedoch gleich ist, kann die erhöhte Bildungsintensität der Ionen nur mit einem gewissen Einfluss des sechsten Substituenten erklärt werden. Bestimmen wir die thermodynamische Schwelle der F⁻-Bildung aus beiden Molekülen mit Hilfe der thermodynamischen Schwellenenergie der Gasphase und der Formel (4.14), gelangen wir jeweils zu einem Wert von 1.8 eV. Die im Experiment ermittelte Schwellenenergie und die aus thermodynamischen Daten errechnete, unterscheiden sich um rund 4 eV.

Wir hatten bereits an früherer Stelle gesehen, dass die experimentelle Schwelle über derjenigen lag, die wir mit Hilfe der thermodynamischen Daten bestimmt hatten. Für polyatomare Moleküle ist (wie bereits mehrfach beobachtet) eine Desorption von Ionen an der Schwelle sehr unwahrscheinlich, da bei der Bestimmung der Schwelle aus thermodynamischen Daten nur die Translationsenergie der Fragmente, nicht jedoch die Anregung vibratorischer Freiheitsgrade berücksichtigt wird.

Die Bildung der F⁻-Ionen aus C₆F₅NCO und C₆F₅CH₂CN lassen sich nach den Reaktionen (4.51) und (4.52) formulieren.

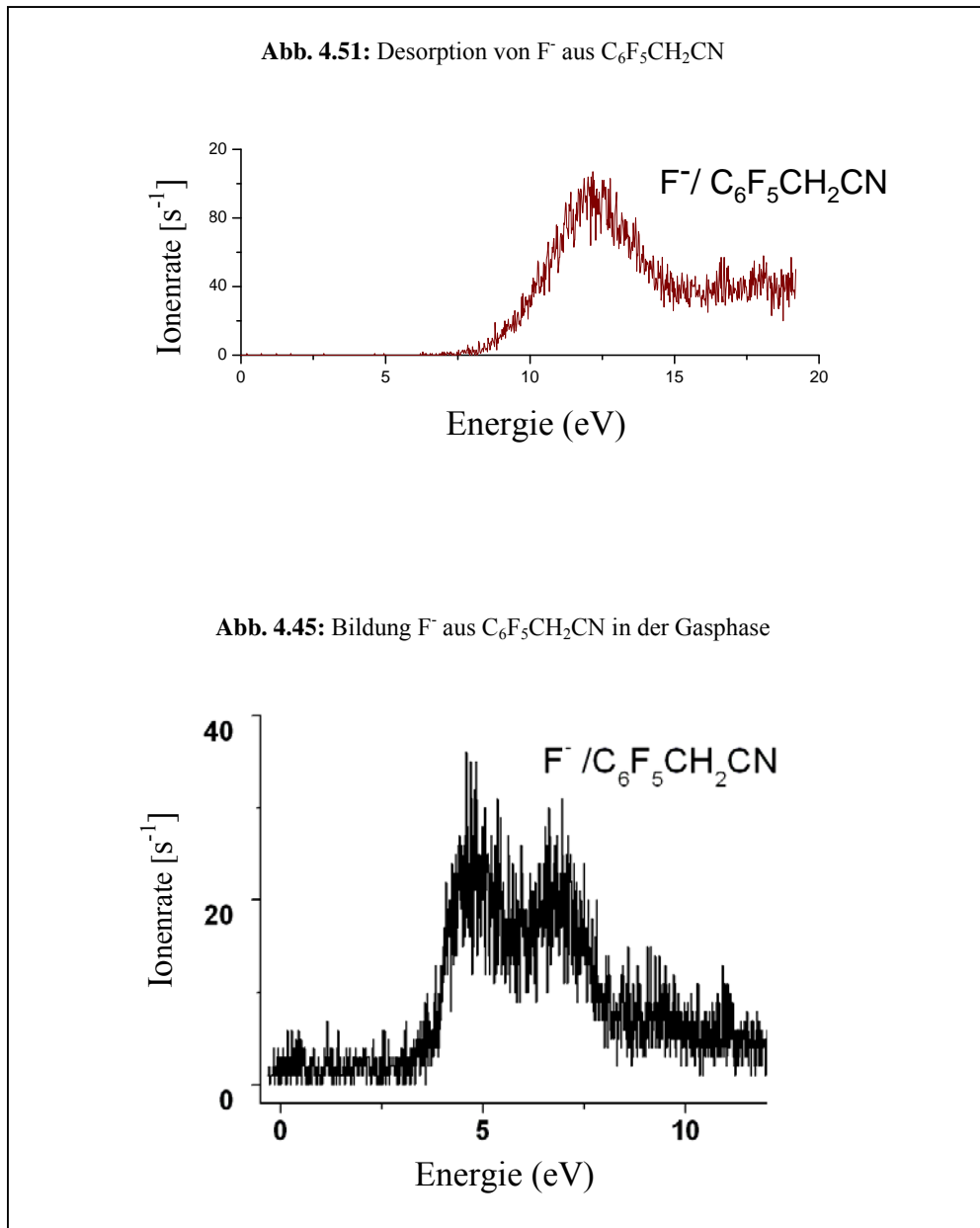


Als nächstes möchte ich die F⁻-Bildung aus C₆F₅CH₂CN in der kondensierten Phase und in der Gasphase miteinander vergleichen (Abb. 4.51 und 4.45).

Bei der Analyse der CN⁻-Ionenbildung aus C₆F₅CH₂CN hatten wir sehr schön sehen können, wie die niederenergetischen Resonanzen der Gasphase in der kondensierten Phase unterdrückt werden und nur die höher energetischen dort sichtbar sind.

Im Folgenden wird sich zeigen, ob wir diesen Sachverhalt auch bei der F⁻-Bildung feststellen können.

Vergleich der F⁻-Ionen aus C₆F₅CH₂CN aus der kondensierten Phase und der
Gasphase



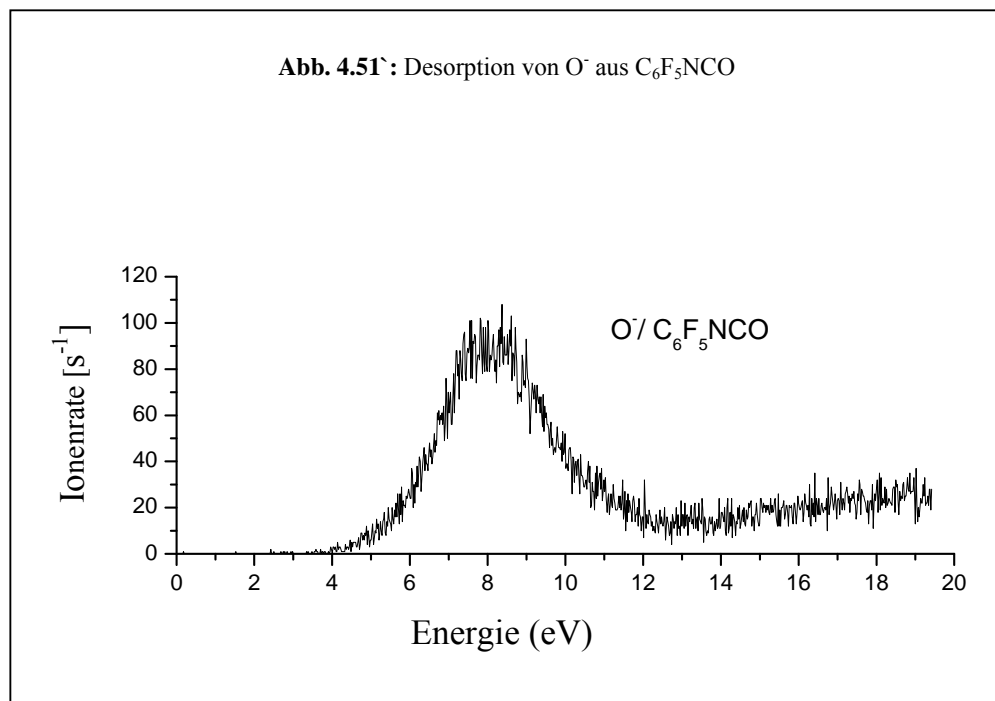
Hier werden die F⁻-Ionen aus kondensiertem C₆F₅CH₂CN und die F⁻-Bildung in der Gasphase miteinander verglichen.

Was uns als Erstes bei dem Vergleich der beiden Spektren auffällt (Abb. 4.45 und 4.51), ist die Tatsache, dass sie sich in ihrer Form deutlich voneinander unterscheiden. Die Gasphasenresonanz besitzt zwei Maxima bei 4.8 eV und bei 7 eV, die Resonanz der F⁻-Desorption hingegen nur ein Maximum bei 12 eV. Die Lage der Maxima führt uns zu einem zweiten wichtigen Punkt. Wir können die dominierende Resonanz der Gasphase im Spektrum der kondensierten Phase nicht sehen. Während sie in der Gasphase im Wesentlichen bei 7.5 eV endet, beginnt sie in der kondensierten Phase erst bei dieser Energie. Bei genauerer Betrachtung des Gasphasenspektrums stellen wir fest, dass es neben den dominierenden noch weitere Peaks, jenseits von 7.5 eV, gibt.

Möglicherweise sind es diese höher energetischen Resonanzen, die wir auch im Spektrum der kondensierten Phase beobachten können. Als abschließende Erkenntnis unseres Vergleiches können wir Folgendes formulieren.

Obwohl die thermodynamischen Schwellen der F⁻-Bildung mit 1.6 eV in der Gasphase und 1.8 eV in der kondensierten Phase nicht weit auseinander liegen, werden auch bei der Formung der F⁻-Ionen aus C₆F₅CH₂CN, wie bereits zuvor bei der CN⁻-Bildung diskutiert, die niederenergetischen Resonanzen der Gasphase in der kondensierten Phase unterdrückt. Nur die F⁻-Resonanzen, die über 7.5 eV liegen, können wir in beiden Phasen beobachten.

Den Vergleich der F⁻-Spektren von C₆F₅NCO beider Phasen zeige ich an dieser Stelle nicht, weil sie energetisch den F⁻-Spektren von C₆F₅CH₂CN sehr ähnlich sehen. Wir kommen ebenfalls zu dem Schluss, dass auch hier die niederenergetischen Resonanzen der Gasphase in der kondensierten Phase unterdrückt werden, obwohl die Schwellenenergie für die F⁻-Bildung ebenfalls bei 1.6 eV bzw. bei 1.8 eV liegt.

O⁻-Desorption aus C₆F₅NCO

Zusätzlich zu F⁻ und CN⁻, die jeweils aus kondensiertem C₆F₅CH₂CN und C₆F₅NCO detektiert werden konnten, war es möglich O⁻ aus einem C₆F₅NCO-Film nachzuweisen.

Abb. 4.51` zeigt das entsprechende Desorptionsspektrum. Der Desorptionbereich besitzt ein Maximum bei 8 eV und liegt zwischen 4 und 12 eV. Die Intensität der Desorption liegt etwa auf dem Niveau der F⁻-Desorption aus C₆F₅CH₂CN. Die CN⁻-Desorption aus beiden Molekülen ist ungleich schwächer, wohingegen die F⁻-Desorption aus C₆F₅NCO sehr viel stärker ist.

Da für die O⁻-Bildung eine C=O-Doppelbindung gebrochen werden muss, sind wir auch nicht überrascht das Maximum der O⁻-Bildung bei entsprechend hoher Energie zu finden.

Auf den folgenden Seiten werde ich die wichtigsten Ergebnisse der Elektronenanlagerung an Perfluorphenylacetonitril und Perfluorphenylisocyanat kurz zusammenfassen.

Zusammenfassung der Ergebnisse der Elektronenanlagerung an C₆F₅CH₂CN und C₆F₅NCO

Aus beiden Substanzen konnte eine Vielzahl von Ionen detektiert werden. So war es möglich mittels Elektronen-stimulierter komplementärer Reaktionen aus Pentafluorbenzylcyanid C₆F₅⁻ und CH₂CN⁻ sowie aus Pentafluorphenylisocyanat C₆F₅⁻ und NCO⁻ zu erzeugen. C₆F₅ besitzt gegenüber CH₂CN die höhere Elektronenaffinität. Wir haben also C₆F₅⁻ bei einer entsprechend niedrigeren Energie erwartet. Die experimentellen Daten zeigten jedoch ein gegenteiliges Ergebnis. Wir hatten aus dieser Tatsache geschlussfolgert, dass die Reaktionen möglicherweise nicht durch die zugrundeliegende Thermodynamik, sondern durch die elektronische Struktur des TNI bestimmt worden waren. Die Intensität der gebildeten Ionen war aus entropischer Sicht einleuchtend, weil sich das zusätzliche Elektron bei C₆F₅⁻ im Gegensatz zu CH₂CN⁻ über einen größeren Raum verteilen kann.

Bei C₆F₅NCO stimmten unsere thermodynamischen Überlegungen mit den experimentellen Ergebnissen überein. NCO besitzt gegenüber C₆F₅ die höhere Elektronenaffinität und NCO⁻ wurde auch tatsächlich bei entsprechend geringerer Energie detektiert.

Weiterhin war es möglich aus beiden Substanzen CN⁻- und F⁻-Ionen zu erhalten. Um CN⁻ aus C₆F₅CH₂CN zu generieren war nur der Bruch einer Einfachbindung nötig. Die entsprechende Reaktion fand mit hoher Intensität bei sehr geringer Energie statt. Das CN⁻-Ion aus C₆F₅NCO zu erzeugen ist komplizierter und energetisch aufwendiger. Als Folge dessen konnten wir die entsprechenden Ionen nur in geringer Ausbeute und erst bei höherer Energie detektieren.

Im Milieu der kondensierten Phase waren Intensität und Energetik der CN⁻-Desorption überraschender Weise ähnlich. Wir hatten vermutet, dass sich bei der Bildung von CN⁻ aus C₆F₅NCO in einer Folgereaktion der Phenylrest mit dem Sauerstoffradikal zu einem Phenolradikal verbindet und der gesamte Prozess durch die neue Bindungsknüpfung einen zusätzlichen Energiegewinn erfährt. Dies

führte im Endeffekt dazu, dass die CN⁻-Desorption aus beiden Substanzen bei sehr ähnlichen Energien stattfand. Auch die F⁻-Desorption aus beiden Molekülen liegt bei vergleichbaren Energien, was aufgrund der ähnlichen thermodynamischen Bedingungen für die entsprechenden Reaktionen auch nachvollziehbar ist.

Die Intensität der F⁻-Desorption aus beiden Substanzen war überraschenderweise sehr verschieden.

So konnte F⁻ aus C₆F₅NCO mit der achtfachen Intensität detektiert werden. Da die Bindungsenergien der C-F-Bindungen und die Elektronenaffinitäten der F-Atome nahezu gleich sein müssen, hatten wir diesen Unterschied auf den Einfluss der Substituenten zurückgeführt, der möglicherweise dafür verantwortlich war, dass die F⁻-Bildung und -Desorption aus C₆F₅NCO bevorzugt war.

In der Gasphase nicht ungewöhnlich, war es auch möglich sehr große Ionen wie das Mutterion M⁻ von C₆F₅NCO und [M-CN]⁻ und [M-HF]⁻ aus C₆F₅CH₂CN zu detektieren. Obwohl die Abspaltung eines H- und eines F-Atoms aus dem neutralen System C₆F₅CH₂CN eigentlich ein sehr Energie intensiver Prozess ist, konnten wir [M-HF]⁻ mit hoher Intensität bereits knapp oberhalb der Schwelle detektieren. Wir können demzufolge schlussfolgern, dass sich die Verhältnisse in einem anionischen System stark von denen eines Neutralen unterscheiden.

M⁻ konnte ebenfalls mit hoher Intensität knapp oberhalb der Schwelle beobachtet werden, dies spricht dafür, dass eine gute Kopplung zwischen den elektronischen und Schwingungsbewegungen des Moleküls vorhanden gewesen war.

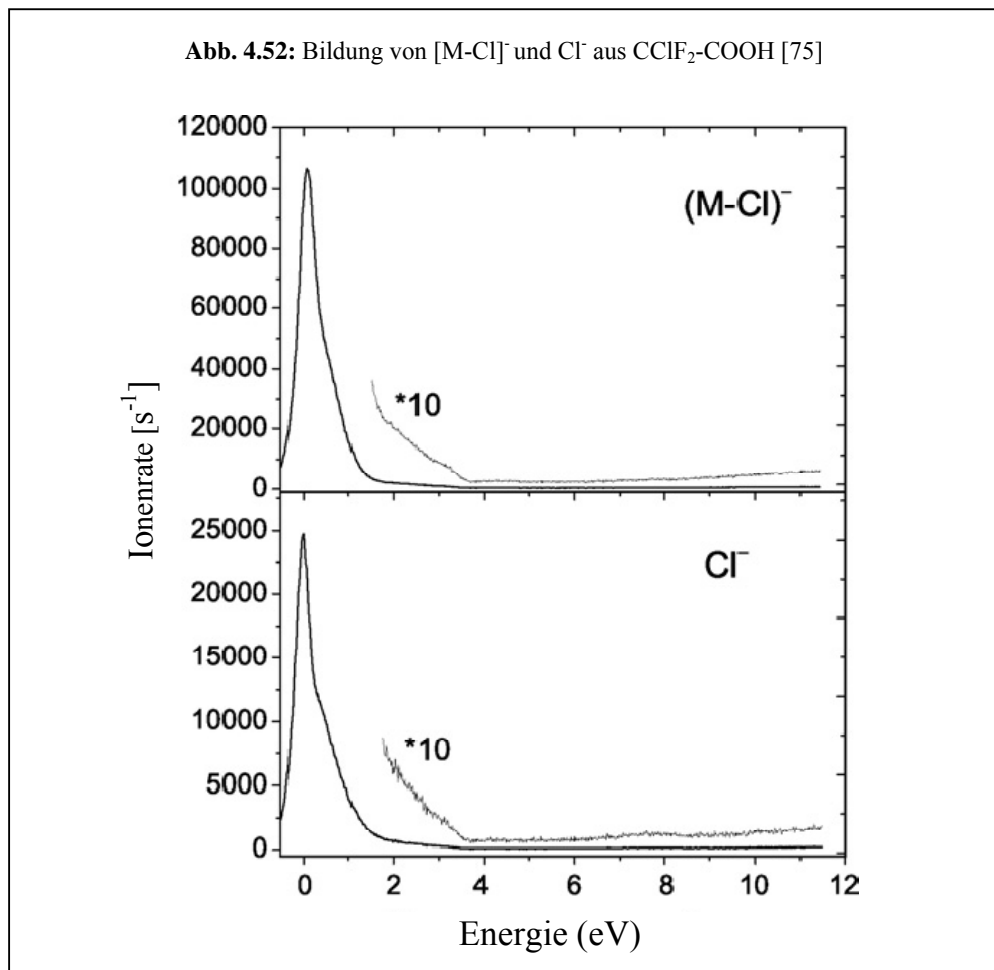
Als letztes Molekül wurde Difluorchloressigsäure untersucht. Während meiner Diplomarbeit wurden die Elektronen-stimulierten Reaktionen von Trifluoressigsäure studiert [73, 74]. Damals konnten eine Vielzahl von Ionen detektiert werden.

Mit unseren neuesten Experimenten wollten wir der Frage nachgehen, wie die Substitution eines Fluoratoms durch ein Chloratom die Dissoziationskanäle und die Energetik der Resonanzen verändern würde. In Kooperation mit Constanze König und Janka Kopyra wurden auch Experimente mit dieser Substanz in der

Gasphase durchgeführt [75]. Ich möchte meine Ausführungen mit den unter Einzelstoßbedingungen beobachteten $[M-Cl]^-$ und Cl^- -Ionen beginnen (Abb. 4.52).

4.1.6 Elektronen-Anlagerung an Difluorchloressigsäure

Bildung von CF₂-COOH⁻ und Cl⁻



Die Bildung von CF₂-COOH⁻ (M-Cl)⁻ und Cl⁻ (Abb. 4.52) erfolgen entsprechend der Gleichungen (4.55) und (4.56) durch den Bruch einer C-Cl-Einfachbindung. Die genaue thermodynamische Schwelle der Reaktionen können wir nicht bestimmen, da der exakte Wert der C-Cl-Bindung dieser Verbindung und die Elektronenaffinität des CF₂COOH-Radikals nicht bekannt sind.

Wir können jedoch aus den experimentell gewonnenen Spektren und dem Wert der Elektronenaffinität des Chlorradikals einige wichtige Schlüsse ziehen. Wir beobachten die CF₂COOH⁻- und die Cl⁻-Bildung nahe 0 eV. Weiterhin wissen wir, dass der Wert der Elektronenaffinität des Cl⁻-Radikals 3.61 eV beträgt.

Diese zwei Zahlenwerte legen nahe, dass auch die Bindungsenergie der C-Cl-Bindung höchstens einen Betrag um 3.6 eV aufweisen kann.

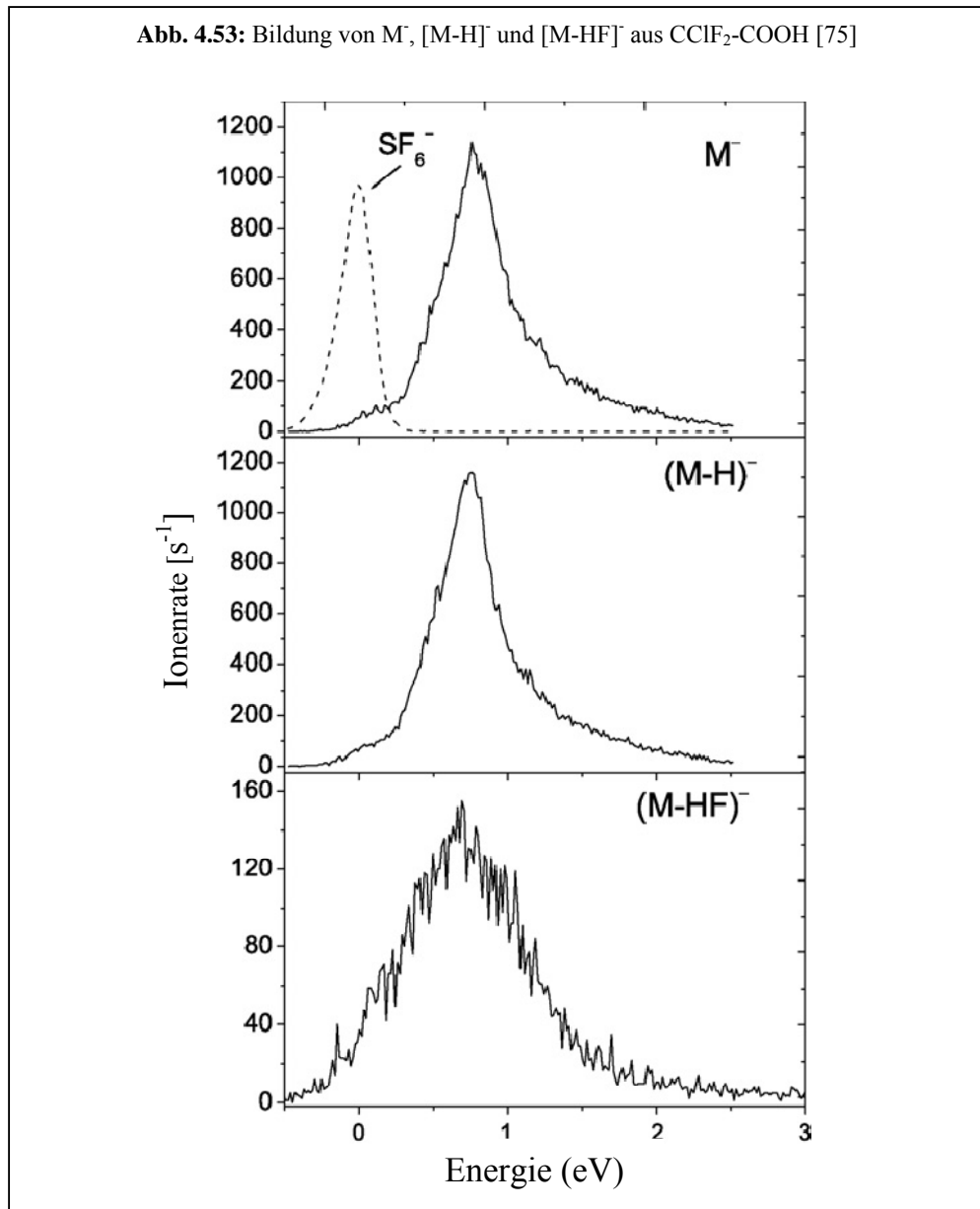
Weiterhin können wir schlussfolgern, dass auch die Elektronenaffinität des CF₂-COOH-Radikals einen Wert dieser Größe haben muss, weil für die Bildung beider Ionen die gleiche Bindung gespalten wird und beide Ionen bei der gleichen Energie gebildet werden. Was können wir den Spektren noch entnehmen? Wir sehen, dass die Bildung der CF₂-COOH⁻-Ionen gegenüber den Cl⁻-Ionen um eine Größenordnung intensiver ist (Abb. 4.52).

Aus entropischer Sicht ist dieses Resultat leicht verständlich, da sich das Überschusselektron bei einem mehratomigen Ion (CF₂-COOH⁻) im Vergleich mit einem einatomigen Ion (Cl⁻) über einen größeren Bereich verteilen kann.

Mit unseren Untersuchungsmethoden erfassen wir die ionischen Fragmente massenspektroskopisch und postulieren eine sich aus den Reaktionen ergebende wahrscheinliche Struktur der Ionen.

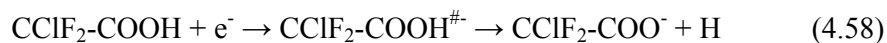
Wir ordnen z.B. 95 amu die Struktur CF₂-COOH⁻ zu, da wir davon ausgehen, dass dieses Ion durch den Verlust eines Cl-Atoms aus CF₂Cl-COOH entstanden ist. Unsere Untersuchungsmethoden können uns jedoch keine Auskunft darüber geben, ob während des Reaktionsablaufes möglicherweise eine Umstrukturierung der Moleküle stattgefunden hat. So ist es zumindest theoretisch denkbar, dass sich das vermutete Fragment CF₂-COOH⁻ im Verlauf des Reaktionsprozesses in das Isomer CF₂H-COO⁻ umgewandelt hat. So ergab z.B. die Analyse der beiden Isomere COOH⁻ und HCOO⁻, dass die Struktur von letzterem stabiler ist [76, 77]. Ob diese Umlagerung auch tatsächlich geschehen ist, können wir mit Hilfe der von uns verwendeten Methoden aber nicht sagen.

Als nächstes werde ich mich mit der Bildung von M⁻, [M-H]⁻ und [M-HF]⁻ beschäftigen (Abb. 4.53).

M⁻, [M-H]⁻ und [M-HF]⁻-Bildung

Hier sehen wir die Ionenspektren von M⁻, [M-H]⁻ und [M-HF]⁻. Alle drei Ionen werden bei einer ähnlichen Energie beobachtet, bei ca. 0.75 eV. M⁻ und [M-H]⁻ weisen eine vergleichbare Intensität auf, während [M-HF]⁻ mit deutlich geringerer Rate gebildet wird. Diese Intensitätsverteilung ist einleuchtend, da die Abspaltung von HF ein komplizierterer Vorgang ist als die alleinige Anlagerung eines Überschusselektrons, wie im Falle von M⁻ oder die Abspaltung eines einzelnen H-Atoms, wie im Fall von CClF₂-COO⁻.

Die Ionen werden entsprechend der Gleichungen (4.57-4.59) gebildet.



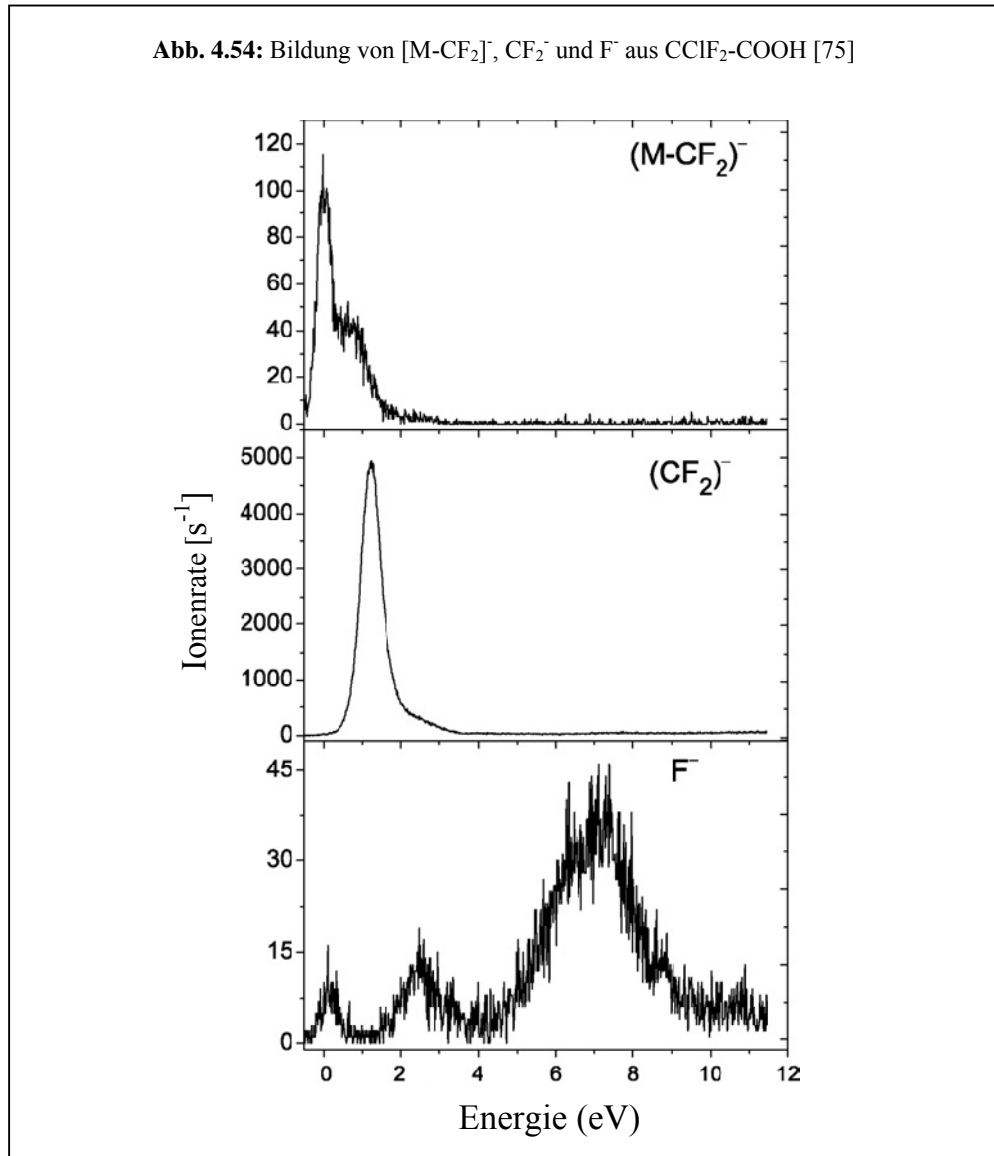
Bei der Bildung der [M-HF]⁻-Ionen gibt es zwei Möglichkeiten, wie die weiteren Fragmente der Reaktionen aussehen können. Entweder es wird nur ein einzelnes H- und ein F-Atom abgespalten und die Reaktion ist beendet oder aber es wird im Zuge der Elektronenanlagerung und der anschließenden Dissoziation aus den Fragmenten ein neues HF-Molekül gebildet. Ein Blick auf die Spektren zeigt uns, welche der beiden Varianten die wahrscheinlichere ist (Abb. 4.53).

CFCl-COO⁻ wird bereits bei einer Energie von unter 1 eV gebildet. Es liegt demnach die Vermutung nahe, dass die energieaufwändige Spaltung der C-F- und der O-H-Bindung durch die Bildung des Fluorwasserstoffmoleküls kompensiert wird.

Bemerkenswerterweise wird M⁻ nicht bei 0 eV, sondern bei 0.75 eV gebildet. Die unter Einzelstoßbedingungen gebildeten Mutteranionen sind gewöhnlich instabil gegenüber Autodetachment und werden im Allgemeinen nur in der Nähe von 0 eV beobachtet. Es gibt viele Beispiele für die Bildung von metastabilen M⁻-Ionen nahe 0 eV, so z.B. Perfluorbenzol [78], der Explosivstoff TNT [79], Dinitrobenzol [80] sowie einige weitere aromatische Verbindungen [81].

In unserem Experiment beobachten wir jedoch nicht das Mutterion M⁻ bei 0 eV, sondern die zuvor behandelten Ionen CF₂-COOH⁻ und Cl⁻. Dieses unerwartete Resultat möchte ich als besonderes Ergebnis der Untersuchungen an dieser Stelle hervorheben. Es gibt nur wenige Ausnahmen wo M⁻-Ionen außerhalb von 0 eV gebildet werden [82-86].

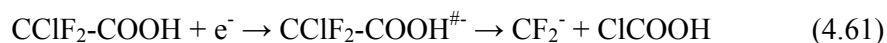
Das Molekül zeigte eine Reihe weiterer interessanter DEA-Reaktionen (wie die Bildung von [M-CF₂]⁻, CF₂⁻ und F⁻), die ich im folgenden Abschnitt beleuchten möchte (Abb. 4.54).

Bildung von [M-CF₂]⁻, CF₂⁻ und F⁻

Hier sehen wir die Spektren von [M-CF₂]⁻, CF₂⁻ und F⁻. Die F⁻-Ionen entstehen durch drei verschiedene Resonanzen. Die Maxima der Ionendetektion liegen bei 0,3, 2,7 und 7 eV. [M-CF₂]⁻ wird durch zwei sich überlagernde Resonanzen bei 0 und 0,8 eV gebildet und CF₂⁻ wird mit einem Maximum bei 1,5 eV beobachtet. Weiterhin ist zu erkennen, dass die einzelnen Spektren eine sehr unterschiedliche Intensität aufweisen (Abb. 4.54). CF₂⁻ ist mit einer sehr hohen Intensität vertreten, während die von F⁻ und [M-CF₂]⁻ vergleichsweise schwach ist.

Nicht immer lässt sich für die unterschiedliche Bildungstendenz der Ionen eine einleuchtende Erklärung finden. Für die relativ schwache Intensität von [M-CF₂]⁻ dagegen schon. Es gibt kein Ion, welches allein durch einige Bindungsspaltungen ohne Umlagerung diese Form annehmen würde. Der Abgang der CF₂-Gruppe ist demnach verknüpft mit einer Neuordnung des Moleküls. Wäre dies nicht so, würden wir drei verschiedene Fragmente erhalten, die je nachdem, wo sich das Überschusselektron aufhalten würde, auch nachgewiesen werden könnten. Neben CF₂ würde Cl und COOH entstehen. Wir können jedoch ein Ion der Masse 68 detektieren, was bedeutet, dass sich das Chloratom mit der Carboxylgruppe verbunden haben muss, um das Anion der Chlorameisensäure zu bilden. ClCOOH selbst ist thermodynamisch instabil [87, 88] und zerfällt in CO₂ und HCl, dies wird durch *ab initio* Rechnungen untermauert [75, 88]. Das könnte eine Erklärung für die schwache Ausbeute an ClCOOH⁻ sein. Das Ion ist ähnlich wie sein neutrales Analogon instabil gegenüber Dissoziation und durch die Aufnahme eines zusätzlichen Elektrons auch instabil gegenüber Elektronenverlust.

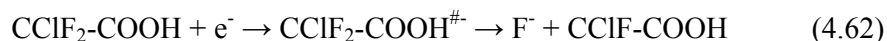
Das CF₂⁻-Ion lässt sich im Gegensatz zu ClCOOH⁻ mit hoher Intensität beobachten. Dafür sind im Wesentlichen zwei Gründe verantwortlich. Erstens ist die Entstehung von CF₂⁻ weniger kompliziert als die Bildung von ClCOOH⁻, da hier zwar ebenfalls zwei Bindungen gebrochen werden müssen, jedoch keine Neuordnung der Atome erfolgen muss. Ein zweiter wichtiger Punkt ist die Tatsache, dass das CF₂⁻-Ion thermodynamisch stabil ist.



Die Bildung von ClCOOH⁻ und von CF₂⁻ erfolgt nach den Reaktionen (4.60) und (4.61).

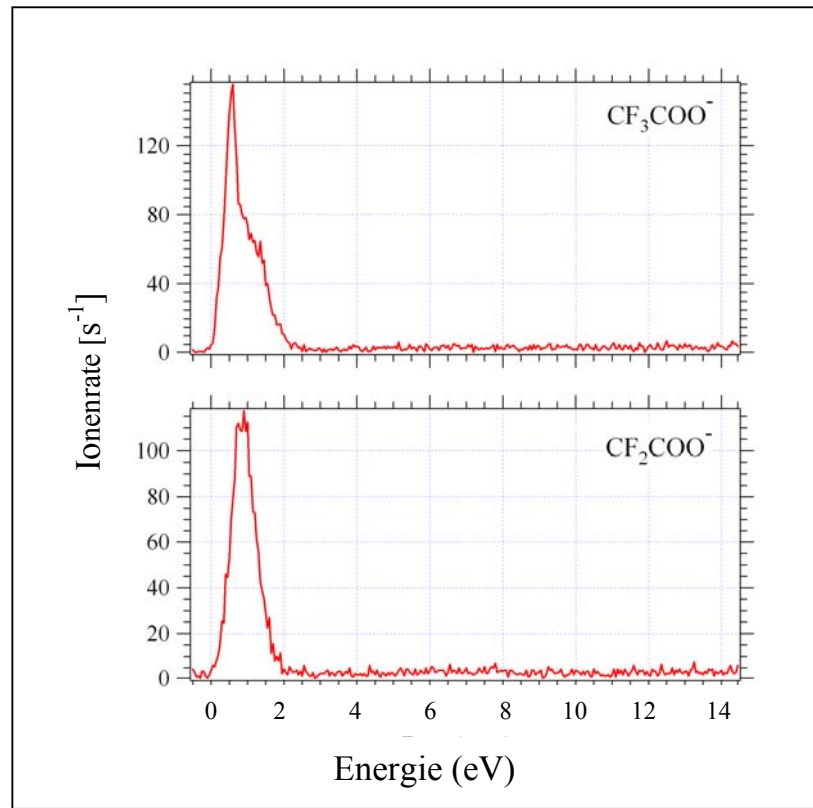
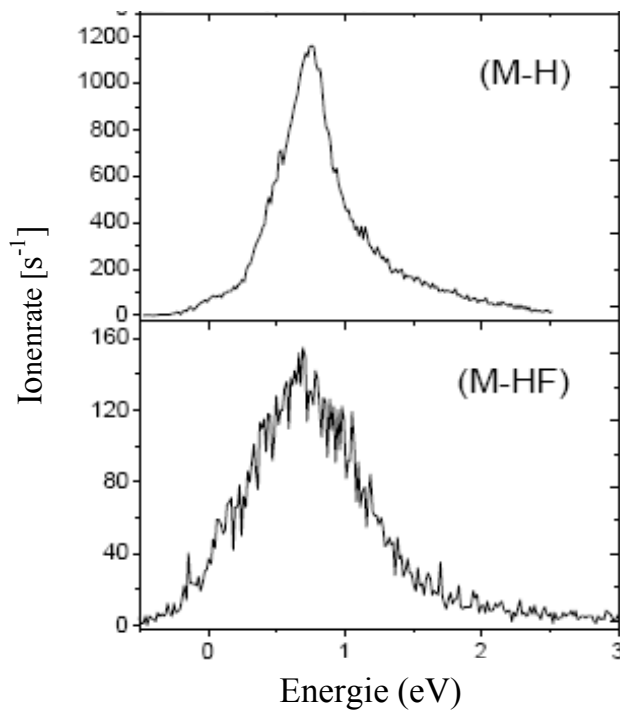
Im Gegensatz zu CF₂⁻ und [M-CF₂]⁻, die durch ein bzw. zwei Resonanzen entstehen, werden die F⁻-Ionen durch drei verschiedene Resonanzen gebildet, jedoch im Vergleich mit der schwächsten Intensität (Abb. 4.54). Wir detektieren eine relativ breite zwischen 5 und 9 eV sowie zwei weitere schmalere, mit Maxima bei 0.3 bzw. 2.7 eV.

Da die Bindungsenergie der C-F-Bindung größer ist als die Elektronenaffinität des F-Atoms, kann das Maximum nahe 0 eV nicht das Resultat einer DEA-Reaktion von CClF₂-COOH im Grundzustand sein. Auch in der Vergangenheit wurden solche F⁻-Schwellensignale schon in DEA-Reaktionen beobachtet [89]. Es gibt mehrere Möglichkeiten, weshalb wir F⁻ nahe 0 eV detektieren können. Zum einen ist es möglich, dass vibratorisch angeregte Moleküle einer DEA-Reaktion unterworfen wurden [90]. Zum anderen besteht die Möglichkeit, dass eine dissoziative Elektronenanlagerung an Fragmente stattgefunden hat, die beim thermischen Zerfall am heißen Filament entstanden sind. Eine weitere Erklärung könnte darin bestehen, dass es sich um kleine Verunreinigungen handelt, die trotz ihrer geringen Konzentration (aufgrund der reziproken Abhängigkeit von Einfangquerschnitt und Elektronenenergie) zu messbaren Signalen bei 0 eV führen. Die F⁻-Ionen werden entsprechend der Reaktion (4.62) gebildet.



Jetzt, da die Ergebnisse der Studien an CClF₂-COOH in der Gasphase diskutiert sind, haben wir die Möglichkeit, einige ausgewählte Ionen-Spektren der eben genannten Substanz mit denen von CF₃-COOH zu vergleichen (Abb. 4.55 und 4.56).

Der atomare Aufbau von CF₃-COOH und CClF₂-COOH ist sehr ähnlich. Aus struktureller Sicht würden wir ähnliche Elektronen-stimulierte Reaktionen bei analogen Energien erwarten. Ein Blick auf die entsprechenden Spektren soll klären, ob wir mit unseren Vermutungen richtig liegen. Auf der folgenden Seite stelle ich die Spektren von [M-H]⁻ und [M-HF]⁻ beider Substanzen einander gegenüber (Abb. 4.55 und 4.56).

Abb. 4.55: Bildung von [M-H]⁻ und [M-HF]⁻ aus CF₃-COOH**Abb. 4.56:** Bildung von [M-H]⁻ und [M-HF]⁻ aus CClF₂-COOH

Die [M-H]⁻ und [M-HF]⁻ Spektren von CF₃-COOH (Abb. 4.55) [91, 92, 32] zeigen beide eine ähnliche Intensität (160 bzw. 120 Ionen pro Sekunde) mit jeweils einem Maximum bei 0.75 bzw. 1 eV.

Die [M-H] und [M-HF] Spektren von CClF₂-COOH (Abb. 4.56) zeigen eine Intensität (1100 bzw. 150 Ionen pro Sekunde), die sich um eine Größenordnung voneinander unterscheidet. Beide Maxima liegen hier bei 0.75 eV.

Das Niveau der Ionenrate von [M-HF]⁻ beider Substanzen ist in etwa gleich hoch. Die Ionenrate von [M-H]⁻ unterscheidet sich hingegen deutlich.

[M-H]⁻ entsteht sowohl im Falle von CF₃-COOH als auch im Fall von CClF₂-COOH durch die Abspaltung eines H-Atoms. Bei beiden Molekülen muss eine O-H-Einfachbindung gebrochen werden. Obwohl die Werte für die Elektronenaffinität für die Fragmente CF₃-COO⁻ und CF₂Cl-COO⁻ nicht bekannt sind, legen die Spektren nahe, dass die energetischen Verhältnisse bei beiden Molekülen sehr ähnlich sind. Wir detektieren das Maximum der Ionenrate bei beiden Verbindungen bei 0.75 eV. Da die Bindungsenergie der O-H-Einfachbindung aufgrund der geringen strukturellen Unterschiede in beiden Fällen eine ähnliche Größe haben wird, wird auch der Wert der Elektronenaffinität von CF₃-COO⁻ und CF₂Cl-COO⁻ ähnlich sein, da sich die thermodynamische Schwelle für die Bildung der Ionen aus diesen beiden Werten ergibt. Obgleich die energetischen Verhältnisse, wie eben ausgeführt, in beiden Molekülen wahrscheinlich gleich sind, ist die Intensität von CF₂Cl-COO⁻ gegenüber den CF₃-COO⁻-Ionen beeindruckender Weise um eine Größenordnung höher.

Natürlich ist es möglich, dass die experimentellen Bedingungen während der Untersuchung der Substanzen geringfügig anders waren und die unterschiedlichen Ionenraten auf experimentelle Abweichungen zurückzuführen sind. Andererseits ist nicht auszuschließen, dass der Austausch eines Fluor- durch ein Chloratom die strukturelle Beschaffenheit der Verbindung derart verändert hat, dass das gebildete Ion nun wesentlich resistenter gegenüber Elektronenverlust durch Autodetachment geworden ist und dies der Grund ist, weshalb wir die CClF₂-COO⁻-Ionen in wesentlich höherer Ausbeute messen können.

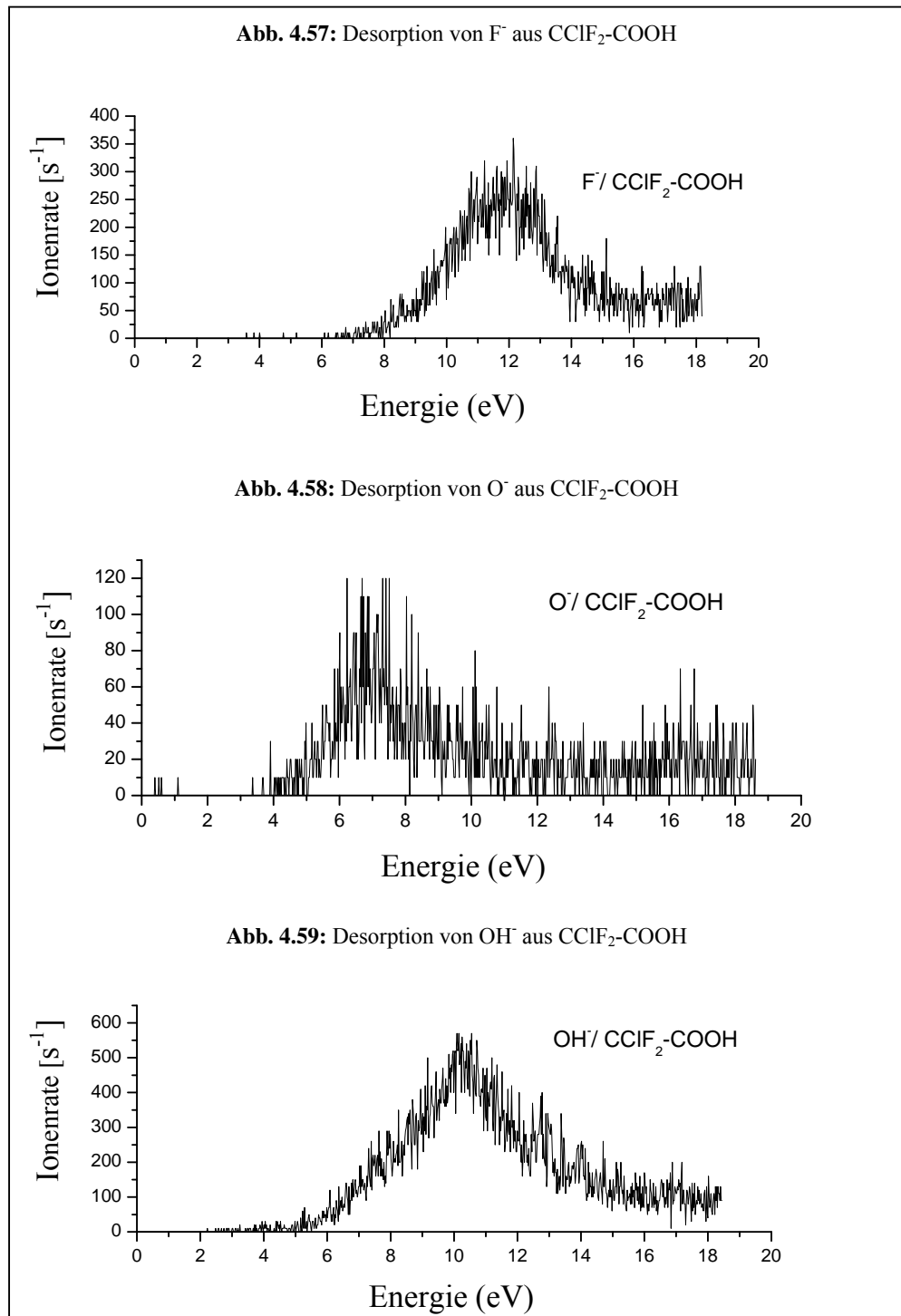
Nachdem wir uns die Elektronen-stimulierten Reaktionen von CClF₂-COOH in der Gasphase angesehen und mit einigen Spektren von CF₃-COOH verglichen hatten, möchte ich nun zu den Reaktionen im Medium der kondensierten Phase kommen. Bereits mehrere Male hatten wir anhand der Spektren sehen können, dass die energetischen Bedingungen für die Bildung und Detektion negativer Ionen in der Gasphase grundlegend verschieden von denen der kondensierten Phase waren. Dieses Phänomen ist bereits bei früher durchgeführten Untersuchungen beobachtet worden [93-97].

In der Gasphase war es möglich, aus CClF₂-COOH eine große Anzahl von Ionen zu detektieren, unter anderem auch sehr große Fragmente wie [M-H]⁻, [M-HF]⁻ oder [M-Cl]⁻ und auch das Mutterion selbst wurde als negatives Ion gebildet. Im Experiment der kondensierten Phase gehen wir davon aus, dass wir aufgrund der energetischen Verhältnisse diese schweren Fragmente nicht als Desorptionsprodukte beobachten, obwohl ihre Bildung auf der Oberfläche des Filmes durchaus wahrscheinlich ist.

Im Gegensatz zu den Bedingungen in der Gasphase ist es hier jedoch möglich, unter Umständen komplexere chemische Reaktionen durch die Elektronenstrahlung auszulösen und diese anhand der desorbierenden Fragmente nachzuweisen. Wie bereits im Theorieteil erläutert, findet während der ESD-Messung die Desorption der zu untersuchenden Fragmente mittels eines Elektronenstrahles mit konstant steigender Energie statt (0-20 eV).

Daneben haben wir aber auch die Möglichkeit, eine ausgedehnte Bestrahlung des molekularen Filmes mit Elektronen konstanter Energie durchzuführen, die zu einer chemischen Veränderung des gesamten Filmes führen kann. In günstigen Fällen kann die Transformation eines molekularen Filmes während der Elektronenbestrahlung vollständig mit ESD überwacht werden.

Beginnen möchte ich meine Ausführungen jedoch mit den Ionen F⁻, O⁻ und OH⁻, die mittels konstant steigender Elektronenenergie gebildet und detektiert werden konnten (Abb. 4.57-4.59).

Bildung von F⁻, O⁻, OH⁻ aus CClF₂-COOH

Hier sehen wir die Spektren der F⁻, O⁻- und OH⁻-Ionendesorption aus einem frisch kondensierten CClF₂-COOH Film.

Die Abb. 4.57 - 4.59 zeigen die Ausbeuten für die Desorption von F⁻, O⁻ und OH⁻. F⁻ wurde in einem Bereich von 8-16 eV mit einer maximalen Ionenrate von 300 Ionen pro Sekunde detektiert. Die Fluoridionen entstehen durch den Bruch einer C-F-Einfachbindung nach Reaktion (4.62).



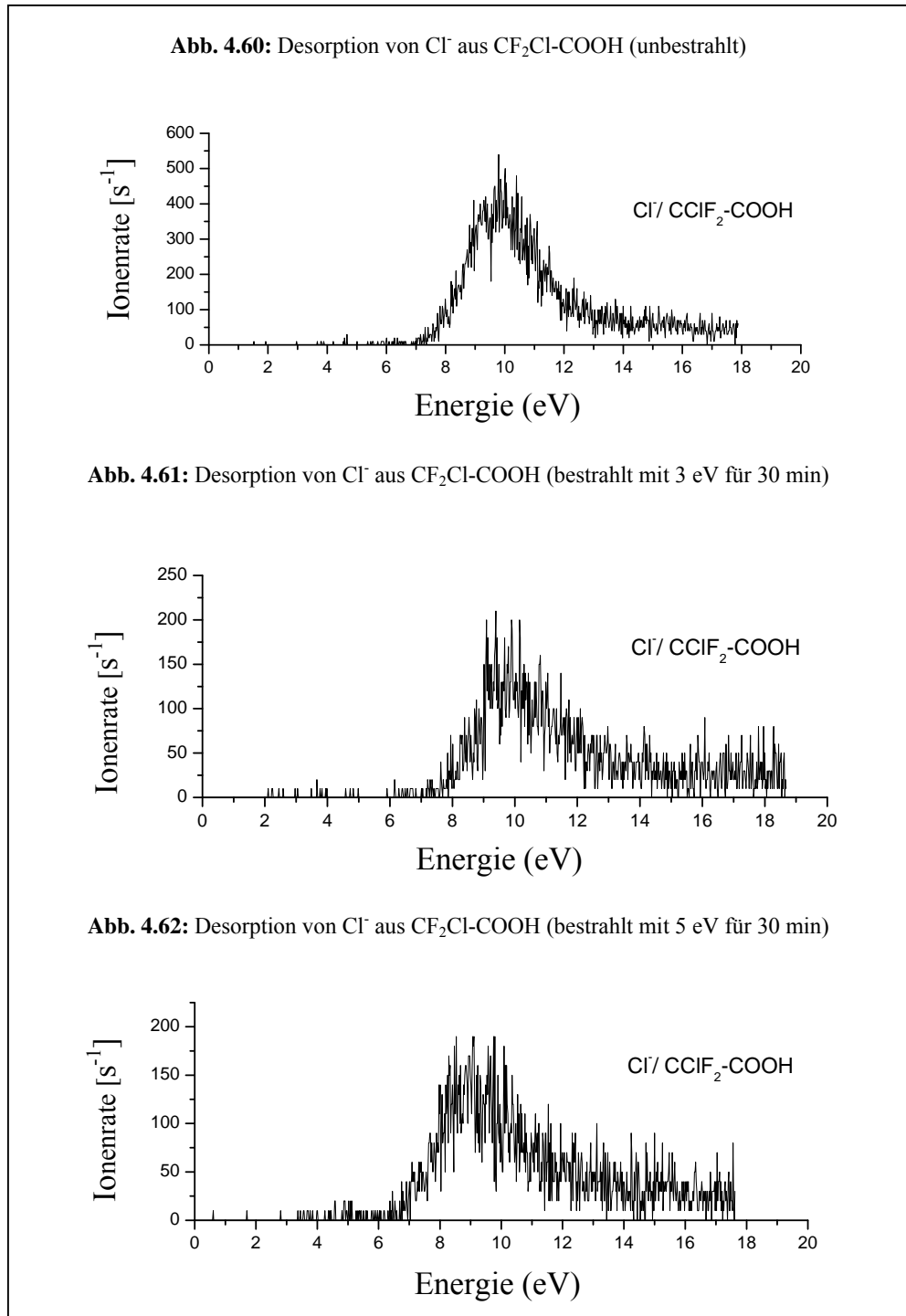
Die O⁻-Ionen aus CClF₂-COOH desorbieren zwischen 4 und 11 eV, jedoch mit wesentlich geringerer Intensität als die F⁻-Ionen. Für die Generierung der O⁻-Ionen muss eine C=O-Doppelbindung gebrochen werden, was einen erheblichen energetischen Aufwand darstellt. Es verwundert daher nicht, dass O⁻ nur mit einer maximalen Ionenrate von ca. 100 Ionen pro Sekunde detektiert werden konnte. Im Gegensatz dazu ist für die Bildung der OH⁻-Ionen nur die Spaltung einer C-O-Einfachbindung nötig, dies ist energetisch weniger aufwändig als die Spaltung einer Doppelbindung.

Infolge dessen können wir OH⁻ (im Vergleich mit O⁻) auch mit der wesentlich höheren Intensität von 550 Ionen pro Sekunde messen.

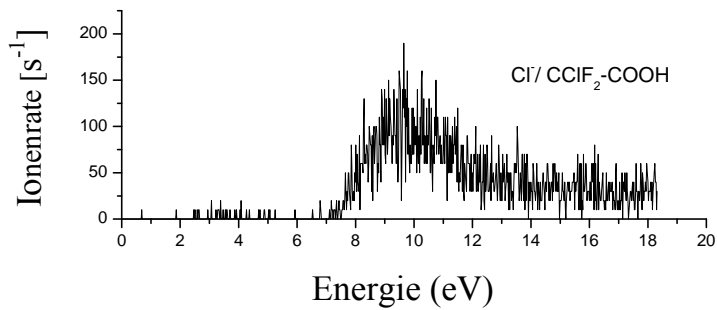
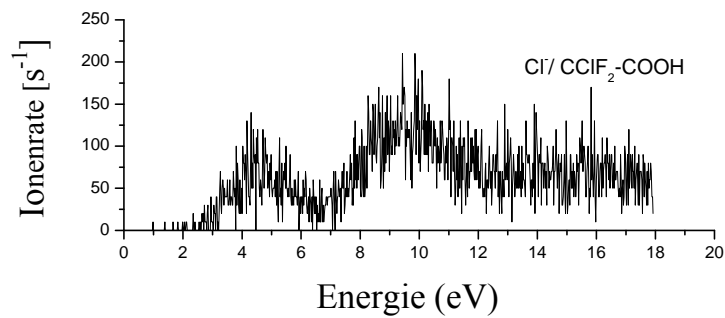
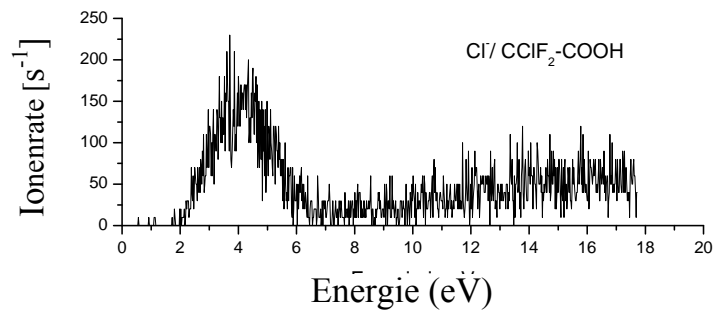
Der Bereich der OH⁻-Desorption erstreckt sich von 5 bis 16 eV. O⁻ und OH⁻ werden nach den Reaktionen (4.63) und (4.64) gebildet.



Neben F⁻, O⁻, und OH⁻ konnte auch Cl⁻ aus kondensiertem CClF₂-COOH detektiert werden. Das Spektrum 4.60 zeigt die Cl⁻-Desorption aus einem unbestrahlten Film. Wie bereits zuvor erwähnt, ist es manchmal möglich durch eine ausgedehnte Bestrahlung mit Elektronen konstanter Energie die komplette molekulare Umwandlung eines kondensierten Filmes zu bewirken und dies mit ESD zu überwachen. Im Folgenden wollen wir uns einige Spektren, die eine derartige Veränderung illustrieren näher anschauen (Abb. 4.60-4.65).

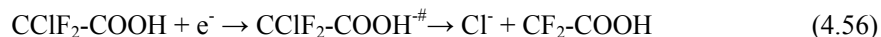
CF₂Cl-COOH: Bestrahlung mit 0eV, 3eV, 5eV, (30min)

Hier sehen wir die Cl⁻-Spektren eines unbestrahlten Filmes, sowie die Cl⁻-Spektren nachdem er mit 3 und 5 eV bestrahlt worden ist.

CF₂Cl-COOH: Bestrahlung mit 10 eV, 12 eV, 18 eV, (30min)**Abb. 4.63:** Desorption von Cl⁻ aus CF₂Cl-COOH (bestrahlt mit 10 eV für 30 min)**Abb. 4.64:** Desorption von Cl⁻ aus CF₂Cl-COOH (bestrahlt mit 12 eV für 30 min)**Abb. 4.65:** Desorption von Cl⁻ aus CF₂Cl-COOH (bestrahlt mit 18 eV für 30 min)

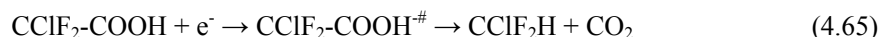
Hier sehen wir die Cl⁻-Spektren nachdem die Probe jeweils 30 min mit Elektronen unterschiedlicher Energie bestrahlt wurde.

Das Spektrum Nummer 4.60, das die Cl⁻-Ionen aus einem unbestrahlten CClF₂-COOH Film zeigt, hat einen Desorptionsbereich zwischen 7 und 14 eV. Die Ionen werden hier entsprechend der Gleichung (4.56) gebildet.



Im nächsten experimentellen Schritt wurde der kondensierte Film mit Elektronen mit sukzessiv steigender Energie in Wechselwirkung gebracht.

Die Probe wurde je 30 Minuten mit 3 eV, 5 eV, 10 eV, 12 eV und 18 eV bestrahlt (Abb. 4.61-4.65). Bis zu einer Elektronenenergie von 10 eV ist die Form der Spektren ähnlich. Ab einer Energie von 12 eV beobachten wir zwischen 3 eV und 7 eV das Auftreten eines neuen Signals, während das anfängliche weiterhin vorhanden ist (Abb. 4.64). Nachdem die Bestrahlungsenergie weiter erhöht wurde, was durch das Spektrum 4.65 illustriert wird, ist das zu Beginn beobachtete Signal vollständig verschwunden und nur der niederenergetische Bereich der Cl⁻-Desorption ist zu sehen. Wir interpretieren diesen Befund derart, dass wir davon ausgehen, dass eine vollständige Umwandlung des kondensierten Filmes stattgefunden hat und diese Tatsache in veränderten ESD-Spektren zum Ausdruck kommt. Aus den Spektren 4.63 und 4.64 schließen wir, dass die molekulare Veränderung erst ab einer Mindestenergie von ca. 10 eV beginnt. Wir nehmen an, dass die folgende Reaktion stattgefunden hat.

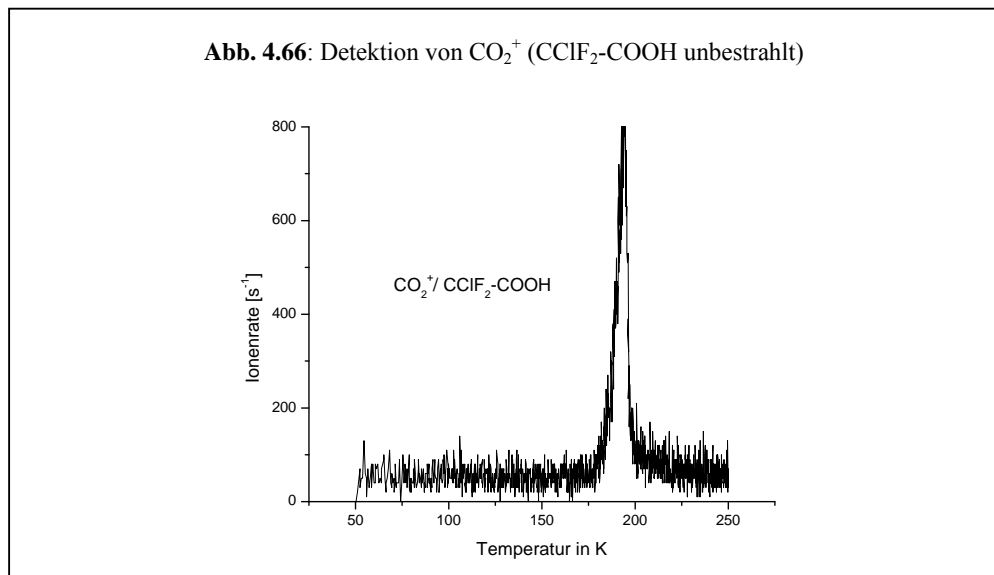


Durch die Elektronenbestrahlung wird die Carboxylgruppe der Säure vom Rest des Moleküls abgespalten, reagiert weiter zum Kohlendioxid und verbleibt als solches auf der Oberfläche. Das ebenfalls bei dieser Reaktion entstandene Chlorfluoridradikal reagiert seinerseits weiter zum Chlorfluoridmethan und ist nun in einem veränderten ESD-Spektrum zu erkennen. Es muss natürlich bemerkt werden, dass wir aus dem veränderten Cl⁻-Spektrum nicht direkt auf die eben erwähnte Struktur schließen können, sondern dass unsere Vermutung nur einer

von vielen möglichen Reaktionswegen der Moleküle ist. In einer fortführenden Studie könnte man CClF₂H als Reinsubstanz verwenden und sehen, wie das Cl-Spektrum dieser Probe beschaffen ist.

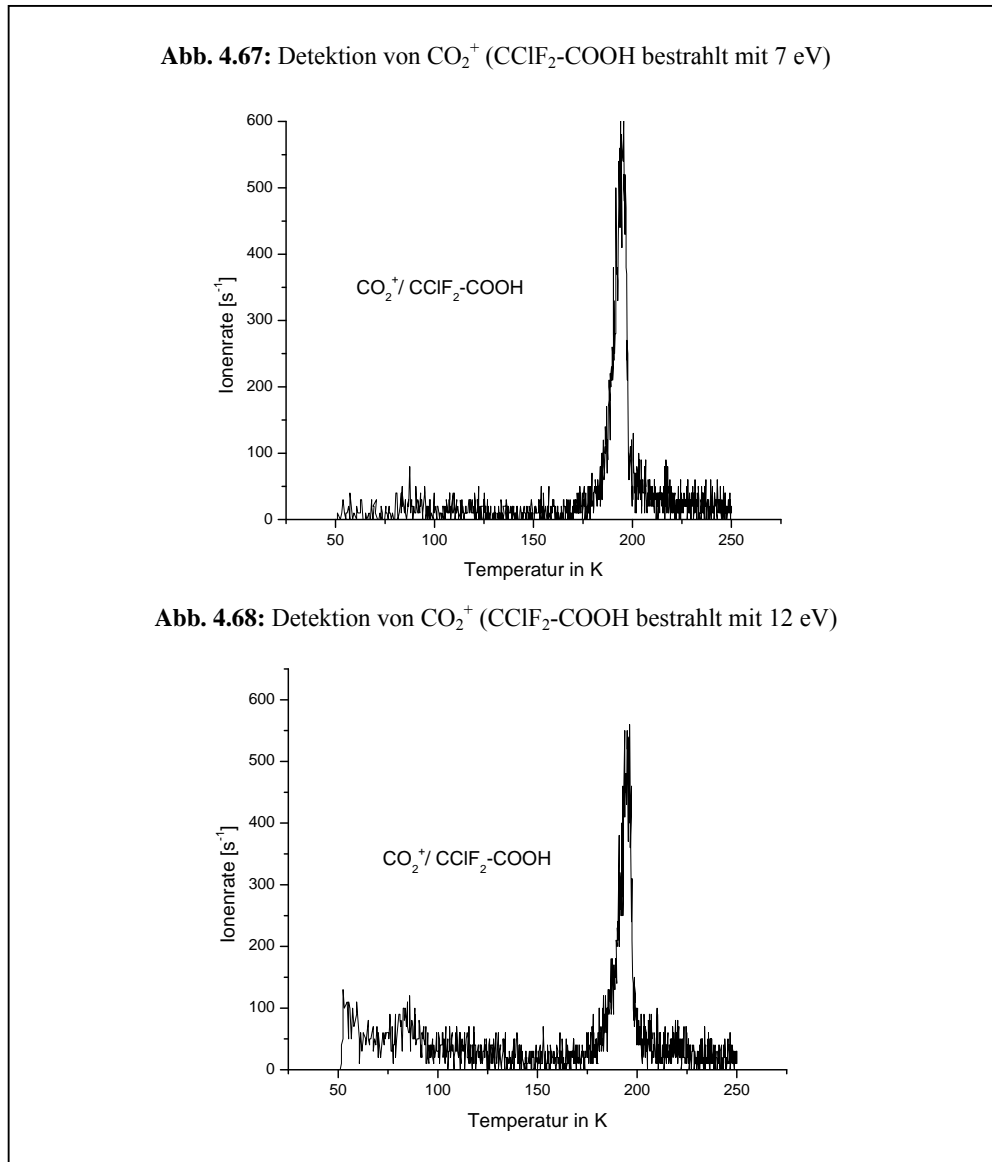
Neben der Methode der Elektronen-stimulierten Desorption lässt sich das Geschehen auf der Substratfläche auch mit Hilfe der thermischen Desorption verfolgen. Die genaue Arbeitstechnik dieser Methode habe ich bereits im experimentellen Teil dieser Arbeit dargelegt. Vereinfacht gesagt desorbieren die Moleküle und Fragmente nicht mit Hilfe elektronischer Energie von der Oberfläche, sondern durch Wärmeenergie. Die Spektren zeigen eine Ionenrate in Abhängigkeit zu einer Desorptionstemperatur.

Schwere Moleküle desorbieren im Allgemeinen bei höherer Temperatur als leichtere. Auf den vorherigen Spektren, die mittels *Elektronen-stimulierter Desorption (ESD)* erhalten wurden, hatten wir gesehen wie sich im Verlaufe der Bestrahlung der Desorptionsbereich der Cl-Ionen zu niedrigeren Energien hin verschoben hatte. Nun wollen wir sehen, ob es möglich war das Reaktionsgeschehen auch mit Hilfe der *Thermischen Desorptionsspektroskopie (TDS)* zu verfolgen. Wir haben die Masse 44, was dem Molekül Kohlendioxid entspricht, näher in Augenschein genommen. Im Rahmen dieses Experiments wurde eine Bestrahlung der Filme für jeweils 20 Minuten mit Elektronen unterschiedlicher Energie vorgenommen. Als Referenzprobe dient die CO₂-Desorption aus CClF₂-COOH eines unbestrahlten Filmes (Abb. 4.66)



Wir können dem Spektrum entnehmen, dass die undissoziierte Säure bei einer Temperatur von 194 K von der Substratfläche desorbiert ist. Sie verlässt als vollständiges Molekül die Oberfläche und wird erst im Massenspektrometer durch 70 eV in verschiedene Teile unter anderem in CO₂⁺ fragmentiert.

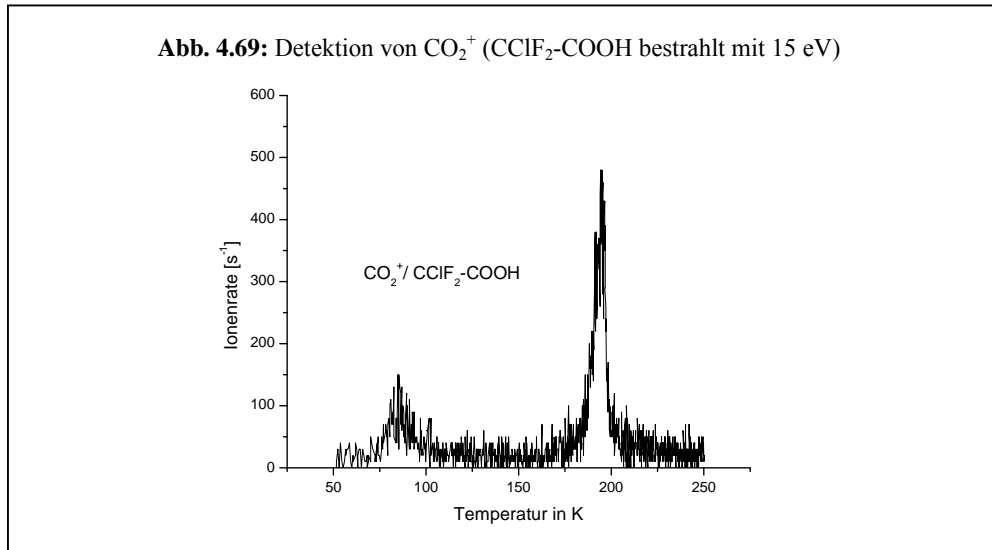
Hier sehen wir die CO₂⁺-Spektren nachdem die Filme mit 7 eV und 12 eV bestrahlt und anschließend einer thermische Desorption unterworfen wurden.



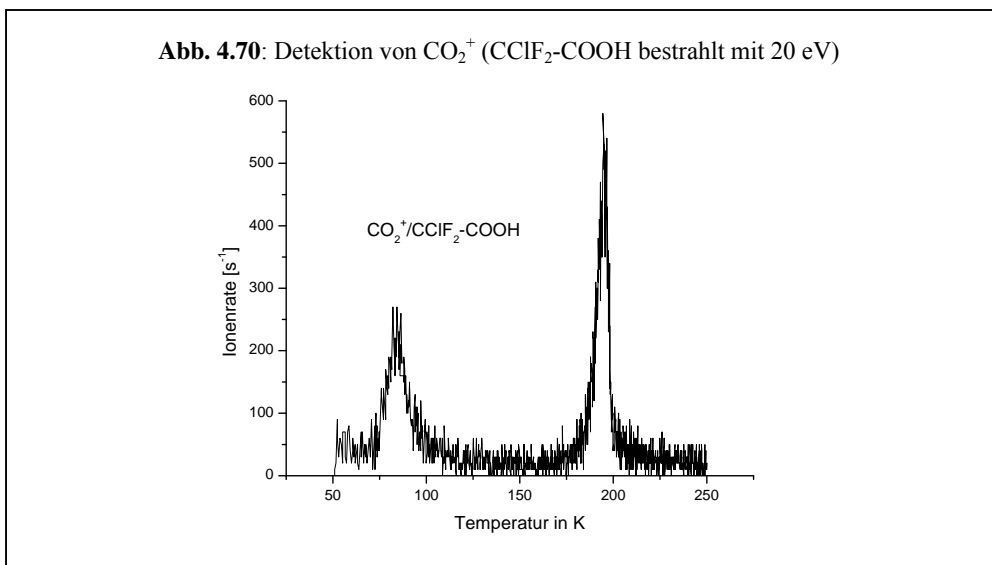
Während sich bei der Bestrahlung mit 7 eV (Abb. 4.67) keine Veränderung des Spektrums im Vergleich mit der unbehandelten Probe ergeben hat, zeigt sich nach der Bestrahlung mit 12 eV (Abb. 4.68) bereits eine erste Änderung.

Wir erkennen neben dem bereits beobachteten Desorptionssignal bei 194 K ein weiteres bei 87 K (Abb. 4.68).

Nach der Bestrahlung mit 12 eV ist die Präsenz des neuen Signals allerdings noch nicht besonders stark ausgeprägt. Dies ändert sich jedoch sobald die Probe mit 15 eV in Wechselwirkung gebracht wird. Wir erhalten dann das folgende Spektrum (Abb. 4.69).



Die Intensität des neuen Signals (87 K) nimmt sichtbar zu. Wird die Bestrahlungsenergie weiter erhöht (20 eV), steigert sich auch die Intensität des neuen Desorptionssignals (Abb. 4.70).

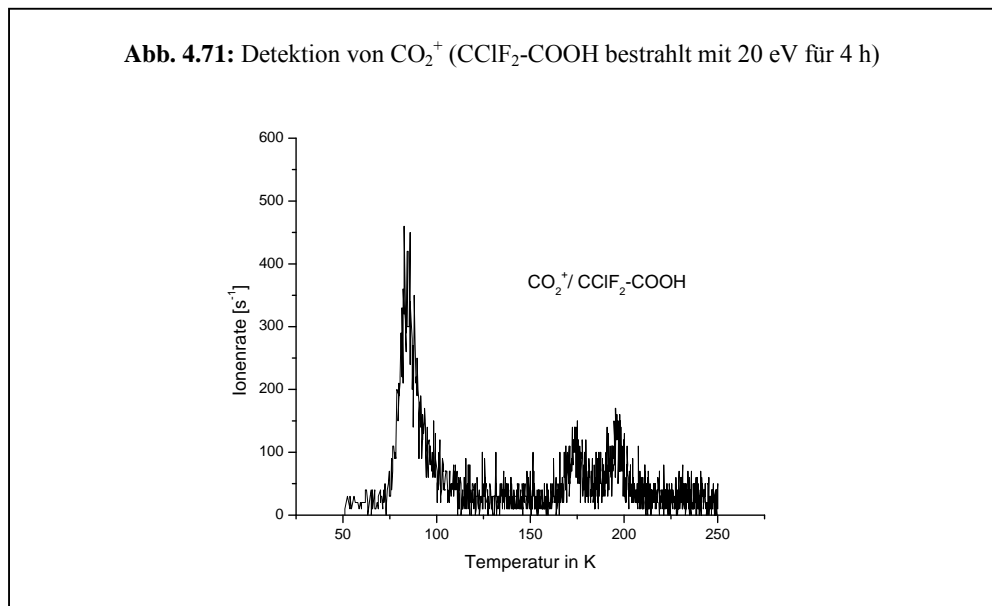


Das Signal bei 194 K entspricht der Desorption der undissoziierten Säure von der Substratfläche. Das Signal bei 87 K interpretieren wir als CO₂, das während der Bestrahlung auf der Oberfläche entstanden ist und nun aufgrund der geringeren Masse bei niedrigerer Temperatur desorbiert.

Zusammengefasst können wir den Spektren die folgenden Fakten entnehmen. Erstens ist es möglich aus CClF₂-COOH mit Hilfe elektronischer Energie CO₂ zu generieren.

Zweitens bedarf diese Reaktion einer bestimmten Mindestenergie, die bei ca. 10 eV liegt.

Drittens hängt die Geschwindigkeit der Reaktion dann von der Energie der eingestrahlten Elektronen ab, je höher die Energie ist, desto mehr CO₂ wird produziert.



Die Stärke der CO₂-Produktion ist jedoch nicht nur von der Energie der Elektronen, sondern auch von der Dauer der Bestrahlung abhängig. So konnten wir durch entsprechende Experimente feststellen, dass nach einer 4 stündigen Bestrahlung mit 20 eV die Umwandlung des Filmes nahezu vollständig war (Abb. 4.71).

Zusammenfassung der Ergebnisse der Elektronenanlagerung an CClF₂-COOH

Es gibt zwei verschiedene Arten, um chemische Reaktionen mittels Elektronen zu stimulieren.

Erstens kann der kondensierte Film mit Elektronen von steigender Energie (0-20 eV) in Wechselwirkung gebracht werden, wobei desorbierte Fragmentionen synchron im Massenspektrometer erfasst werden (ESD). Diese Ionen sind im Allgemeinen das Ergebnis einer DEA-Reaktion an einem individuellen Molekül an der Oberfläche des Filmes.

Die auf diese Weise erzeugten Fragmente sind Produkte chemischer Reaktionen, die sehr schnell ablaufen, da die Ionen simultan mit der Bestrahlung im Massenspektrometer detektiert werden.

Zweitens haben wir auch die Möglichkeit den Probenfilm längere Zeit mit Elektronen von konstanter Energie zu bestrahlen. Hier können chemische Reaktionen ausgelöst und beobachtet werden, die das Ergebnis von Mehrelektronenprozessen sowie von Reaktionen der dabei entstandenen Radikale und Ionen sein können.

Beide Verfahren kamen bei den Untersuchungen an CClF₂-COOH im Milieu der kondensierten Phase mit Erfolg zum Einsatz.

In der Gasphase konnten verschiedene Fragmente nahe 0 eV beobachtet werden, unter anderem [M-Cl]⁻ und Cl⁻. Diese zwei Fragmente sind in komplementären Reaktionen durch den Bruch einer C-Cl-Einfachbindung entstanden, wobei die negative Ladung je nach Reaktionsweg auf einem der beiden Fragmente verblieben ist. Die Intensität der [M-Cl]⁻-Ionen war im Vergleich mit Cl⁻ um einiges höher, was uns auch nicht überraschte, da sich das Überschusselektron bei einem mehratomigen Ion über einen größeren Bereich verteilen kann. Ebenso entstanden [M-CF₂]⁻ und CF₂⁻ mittels komplementärer Reaktionen zwischen 0 und 2 eV. [M-CF₂]⁻ kann nicht allein durch die Abspaltung von drei Atomen entstehen, sondern es ist eine Neustrukturierung des Moleküls erforderlich. Es verwundert deshalb auch nicht, dass [M-CF₂]⁻ im Vergleich zu CF₂⁻ mit

wesentlich geringerer Intensität zu beobachten war. Bei ca. 1 eV konnten drei weitere Fragmente gefunden werden, M⁻, [M-H]⁻ und [M-HF]⁻.

Das besondere der eben genannten Beobachtung offenbart sich erst auf den zweiten Blick. [M-H]⁻ und [M-HF]⁻ bei dieser Energie zu finden, ist nicht ungewöhnlich.

Ungewöhnlich ist hingegen die Tatsache, dass auch das Mutterion bei dieser „hohen“ Energie gebildet wurde und bei 0 eV statt M⁻ die Ionen [M-Cl]⁻ und Cl⁻ zu finden waren.

Die Elektronen-stimulierte Desorption eines frisch kondensierten Filmes führte zu den folgenden Ionen: O⁻ zwischen 4 und 11 eV, F⁻ zwischen 8 und 16 eV, OH⁻ zwischen 5 und 16 eV und Cl⁻ zwischen 7 und 14 eV.

Die Bestrahlung von kondensiertem CF₂ClCOOH für 30 min mit Elektronen von unterschiedlicher aber konstanter Energie führte zu folgenden Ergebnissen.

Die ESD-Spektren von F⁻, O⁻ und OH⁻ zeigten keinerlei Veränderungen. In den ESD-Spektren von Cl⁻ stellten wir einen signifikanten Wandel fest.

Aus einem frisch kondensierten Film desorbierten die Cl⁻-Ionen zwischen 7 und 14 eV. Wurde der Film anschließend mit Elektronen zwischen 3 und 10 eV bestrahlt, änderte sich das Desorptionsverhalten der Ionen während einer erneuten ESD-Messung praktisch nicht. Wurde die Elektronenenergie jedoch auf 12 eV erhöht, veränderte sich der Desorptionsbereich der Cl⁻-Ionen. Nachdem sie zuvor ausschließlich zwischen 7 und 14 eV desorbiert waren, öffnete sich nun ein neuer Reaktionskanal und es fand eine zusätzliche Desorption zwischen 2 und 7 eV statt. Wurde die Bestrahlungsenergie weiter (18 eV) erhöht, fand die Cl⁻-Desorption nicht mehr zwischen 7 und 14 eV, sondern ausschließlich zwischen 2 und 7 eV statt.

Wir hatten den Befund derart interpretiert, dass wir davon ausgegangen sind, dass die durch die Elektronenbestrahlung hervorgerufene Umwandlung des Filmes auch zu den Veränderungen in den Cl⁻-Spektren geführt hat.

Zusätzlich zu den ESD- hatten wir Thermodesorptionsmessungen durchgeführt, um die Reaktionsabläufe auf der Substratfläche optimal interpretieren zu können.

Wir haben uns dabei die Tatsache zunutze gemacht, dass unterschiedlich große und schwere Moleküle mit hoher Wahrscheinlichkeit bei unterschiedlichen Temperaturen die Substratfläche verlassen. Desorbiert ein Molekül vollständig also undissoziiert zeigen alle daraus im Ionisationsprozess gebildeten Fragmente die gleiche Desorptionstemperatur. Zerfällt es dagegen bereits auf der Oberfläche wird dies mit hoher Wahrscheinlichkeit an den verschiedenen Desorptionsmaxima in den Spektren zu erkennen sein. Für unsere Beobachtung hatten wir das Molekül CO₂ mit der Masse 44 ausgewählt.

Bis zu einer Bestrahlungsenergie von 10 eV wiesen alle Thermodesorptionsspektren jeweils nur ein Maximum bei ca. 194 K auf. Die Spektren der bestrahlten und der unbestrahlten Proben unterschieden sich nicht. Ab einer Bestrahlungsenergie von 12 eV änderte sich offenbar die Situation, was an einem neuen Signal bei 87 K im Thermodesorptionsspektrum zu erkennen war. Durch die Analyse der ESD- und der Thermodesorptionsspektren sind wir zu der Vermutung gelangt, dass ab einer Bestrahlungsenergie von 10 eV die folgenden Reaktionen auf der Substratfläche abgelaufen sind.

Die Carboxylgruppe der Säure wurde vom Molekül abgespalten, reagierte anschließend zum Kohlendioxid, während sich die weiteren Fragmente zum Difluorchlormethan verbunden haben.

Die Entstehung der beiden Moleküle ließ sich sowohl anhand der veränderten ESD- als auch mit Hilfe der Thermodesorptionsspektren beobachten.

Wir müssen natürlich an dieser Stelle darauf hinweisen, dass unsere Untersuchungsmethoden immer einen gewissen Raum für Interpretationen lassen und die von uns formulierten Abläufe immer nur ein vermutetes, ein wahrscheinliches Reaktionsgeschehen darstellt.

5 Summary and Conclusions

Reactions in molecular nanofilms of a few monolayers thickness induced by low energy electrons (0-20 eV) are studied by means of electron stimulated desorption (ESD) of fragment anions and by thermal desorption spectroscopy (TDS). In ESD fragment ions emitted into vacuum are recorded mass spectrometrically as function of the electron energy. In TDS the molecular film is irradiated by electrons at defined energy for a defined time. The irradiated film is then desorbed via temperature programmed desorption and the products are analysed mass spectrometrically *via* 70 eV electron impact ionisation. By comparing with desorption of the corresponding non-irradiated film it is possible to extract information on electron induced reaction in the molecular film.

Results were obtained for (a) ethanol and trifluoroethanol (b) several substituted benzenes (chloronitrobenzene, perfluorophenylisocyanate and perfluorophenylacetonitril) and (c) the halogated organic acid difluorochloroacetic acid (CF_2ClCOOH).

It is found that all ESD spectra show pronounced resonance profiles indicating that the fragment ions are formed via resonant electron attachment to a molecule at the surface of the film with subsequent dissociation of the transient anion leading to desorption of the charged fragment. The fragment ion must gain sufficient translational energy in order to leave the surface. One hence records particular DEA reactions in a condensed environment, which are characterised by the emission of the charged fragment into vacuum. For some of the systems under consideration, data for the corresponding gas phase DEA reactions were available, otherwise the gas phase results were obtained parallel to the condensed phase studies. It was thereby possible to study the evolution of the corresponding DEA reaction on proceeding from the gas phase to the condensed phase. It is found that all systems studied here exhibit two general features, which characterise the formation of free negatively charged fragment ions in the different environments:

- A. The desorption of fragment ions from the films is only observed via resonances located at energies above 3-4 eV. In contrast, gas phase DEA is preferentially observed via resonances at lower energy, sometimes directly close threshold (0 eV).

B. In ESD low mass fragment ions (H^- , O^- , F^-) are preferentially observed, while in gas phase DEA fragment ions of higher masses often dominate. In trifluoroethanol (CF_3COOH), *e.g.*, the dominant signal in the gas phase is the closed shell anion CF_3COO^- which is formed by the loss of a neutral hydrogen atom from the transient anion. This ion is not at all present in ESD. Conversely, in ESD the dominant signal is H^- which is below the detection limit in the gas phase.

Both observations can consistently be described on the basis of the underlying energetics and kinematics. For a fragment ion to desorb it has to overcome the polarisation energy. For the presently studied polyatomic molecules apparently only resonances at higher energy provide sufficient translational energy the fragment ions necessary for desorption, although the energetic thresholds are often significantly below the corresponding appearance energies. This can be explained by the appreciable number of (vibrational) degrees of freedom of a polyatomic molecule into which the available excess energy can be distributed. From linear momentum conservation it directly follows that in a decomposition into two particles the light fragment gains more translational energy and hence heavy fragments are discriminated in ESD.

In particular it is emphasised that the ESD spectrum of H^- from condensed trifluoroethanol exhibits a spectacular energy and site selectivity, as shown by means of isotope labelling. From $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{OH}$ desorption of H^- exhibits a broad resonance with a flat peak maximum at 9 eV. On going to $\text{CF}_3\text{CD}_2\text{OH}$ desorption of H^- proceeds via a narrower resonance peaking at 8 eV and desorption of D^- via a resonance at 10 eV. Conversely, from $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{OD}$ the D^- resonance peaks at 10 eV and that of H^- at 8 eV. The cleavage of the O–H and C–H bond can hence selectively be controlled by tuning the electron energy. This is a remarkable result for the following reasons: (i) the selective cleavage takes place considerably above the energetic threshold which is at about 3.5 eV for both cases, (ii) the transient anion keeps its original identity from attachment until the cleavage of the particular bond, *i.e.*, no hydrogen scrambling prior to decomposition takes place. Such a behaviour can be explained by assuming that both reactions occur directly via repulsive potential energy surfaces. Attachment of an electron at 8 eV creates

an electronic state with pronounced O–H repulsion and that at 10 eV with repulsion on the C–H bonds.

From condensed perfluorophenylisocyanate und perfluorphenylacetonitril we detect F^- and CN^- , from the first compound additionally O^- , in each case via resonances at energies above 6 eV. From the corresponding gas phase molecules, the large fragment $C_6F_5^-$ is detected and from perfluorphenylacetonitril a negative ion which is formed by the loss of a neutral HF molecule, $(M-HF)^-$.

In thin films of the halogenated organic acid difluorochloroacetic ($CF_2ClCOOH$) acid we find that electrons above the ionisation threshold trigger a strong chemical reaction leading to CO_2 . This reaction is mirrored in a significant change in the Cl^- desorption yield, and can directly be extracted from the TDS spectra of the irradiated film. Temperature programmed desorption of the non-irradiated film leads to a series of cations which all appear at a desorption temperature of 194 K and which is indicative of desorption of an intact $CF_2ClCOOH$ molecule with subsequent electron impact ionisation and subjected to fragmentation. In the course of electron irradiation of the film at energies above the ionisation threshold, the evolution of an additional signal at 44 amu (CO_2^+) is observed, appearing at the much lower desorption temperature of 87 K. This signal can be assigned to the desorption of neutral CO_2 , generated in the course of electron irradiation of the $CF_2ClCOOH$ film. While during the present work the detailed molecular mechanism of the underlying reaction could not be explored, it is likely that also the stable halogenated methane CHF_2Cl is formed.

Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wurden Prozesse und Reaktionen in molekularen Nanofilmen von wenigen Monolagen Schichtdicke untersucht, die durch Elektronen niedriger Energie (0- ca. 20 eV) ausgelöst werden. Als Untersuchungsmethode wurden die Elektronen-stimulierte Desorption (ESD) von Anionen sowie die thermische Desorptionsspektroskopie (TDS) eingesetzt. Bei der ESD werden anionische Fragmente, die als Folge der Wechselwirkung der Elektronen aus den jeweiligen Filmen in das Vakuum emittiert werden, als Funktion der Elektronenenergie massenspektrometrisch registriert. Bei der TDS wird der molekulare Film eine definierte Zeit mit Elektronen definierter Energie bestrahlt, und anschließend thermisch desorbiert. Diese Desorptionsprodukte werden in der Ionenquelle des Massenspektrometers mit 70 eV Elektronen ionisiert und die Kationen (Mutterionen und Fragmente) massenspektrometrisch analysiert. Der Vergleich der TDS Spektren von bestrahlten Filmen mit denen von unbestrahlten, ermöglicht gewisse Aussagen über die im Film abgelaufenen Reaktionen.

Es wurden Experimente durchgeführt an (a) Ethanol und Trifluorethanol, (b) einigen substituierten Benzolen (Chlornitrobenzol, Perfluorphenylisocyanat und Perfluorphenylacetonitril) und (c) der halogenierten organischen Säure Difluorchloressigsäure (CF_2ClCOOH).

Alle ESD Spektren zeigen Resonanzstruktur, d.h. die desorbierten Fragmentationen können beschrieben werden als Resultat einer resonanten Anlagerung eines Elektrons an ein Molekül an der Filmoberfläche mit nachfolgender Dissoziation des transienten Anions. Das entstehende Fragmention muss dabei so viel kinetische Energie erhalten, dass es die Oberfläche verlassen kann. Man registriert also spezielle dissoziative Elektronenanlagerungs (DEA) Prozesse in der kondensierten Phase, die dadurch charakterisiert sind, dass das gebildete Fragmentanion ins Vakuum emittiert wird. Für die untersuchten Moleküle waren entsprechende DEA Ergebnisse in der Gasphase vorhanden (bzw. wurden während dieser Arbeit durchgeführt). Damit war es möglich zu untersuchen, wie sich die jeweiligen Reaktionen verändern, wenn man vom isolierten Molekül in der Gasphase zum entsprechenden

molekularen Film übergeht. Bei allen untersuchten Systemen zeigten sich dabei zwei generelle Eigenschaften, die den Einfluss des umgebenden Mediums für die Bildung von Fragmentionen charakterisieren:

- A. Die Desorption von Fragmentionen aus molekularen Filmen wird erst über Resonanzen im Energiebereich von ca. 3-4 eV beobachtet. Im Gegensatz dazu zeigen in der Gasphase alle hier untersuchten Moleküle auch Resonanzen bei niedrigen Energien (teilweise bis in die Nähe der Schwelle (0 eV) die zum Zerfall des jeweiligen temporären Anions führen.
- B. Anionen geringer Masse (H^- , O^- , F^-) werden präferentiell via ESD beobachtet, während schwere Anionen in der Gasphase dominieren. So findet man z.B. bei Trifluorethanol in der Gasphase als intensivsten Signal das closed shell Anion $(\text{M-H})^-$ (welches durch Emission eines neutralen H-Atoms aus dem transienten molekularen Anion entsteht), während dieses Ion in der ESD überhaupt nicht detektiert wird. Umgekehrt ist H^- das dominante Signal in der Desorption, während es in der Gasphase unterhalb der Nachweisgrenze bleibt.

Beide Beobachtungen lassen sich konsistent im Rahmen der zugrunde liegenden Energetik und Kinematik erklären. Für die Desorption eines Fragmentions aus dem Film muss die Polarisationsenergie überwunden werden. Dies führt bei den hier untersuchten, mehratomigen Molekülen dazu, dass nur Resonanzen bei entsprechend hohen Energien dem registrierten Fragmention hinreichend kinetische Energie zur Verfügung stellen können, obwohl die ermittelte thermodynamische Schwelle erheblich niedriger liegt. Der Grund liegt in der entsprechend großen Zahl der Freiheitsgrade eines mehratomigen Moleküls, auf die die verfügbare Überschussenergie verteilt werden kann. Aus kinematischen Gründen ist offensichtlich, dass schwerere Fragmentionen einen entsprechend geringeren Anteil an Translationsenergie aus der verfügbaren Überschussenergie erhalten und somit für die Desorption diskriminiert werden.

An dieser Stelle möchte ich noch einmal ein besonderes Ergebnis der Arbeit hervorheben. Es wird in den H^- Desorptionsspektren aus $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{OH}$ Filmen eine spektakuläre Orts- und Energieselektivität gefunden, wie man durch

den Einsatz von deuterierten Molekülen zeigen kann. Aus einem $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{OH}$ Film wird die Desorption von H^- innerhalb einer breiten Resonanz mit einem Maximum bei 9 eV gefunden. Aus einem $\text{CF}_3\text{CD}_2\text{OH}$ Film findet man dagegen die Desorption von H^- innerhalb einer schmalen Resonanz bei 8 eV, die Desorption von D^- dagegen bei 10 eV (jeweils Peakmaxima). Umgekehrt findet man bei einem $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{OD}$ Film die Desorption von H^- bei 10 eV und diejenige von D^- bei 8 eV. Der C-H bzw. O-H Bindungsbruch kann somit über die Wahl der Elektronenenergie selektiv gesteuert werden. Dieses Ergebnis ist aus zwei Gründen bemerkenswert: (i) Die selektive Abspaltung erfolgt weit oberhalb der energetischen Schwelle (die bei etwa 3.5 eV liegt), und (ii) das hoch-angeregte Vorläuferion behält bis zum Bruch der O-H- bzw. C-H-Bindung seine ursprüngliche Identität, d.h. es findet kein Wasserstoffaustausch (*hydrogen scrambling*) während der Zeit des Zerfalls statt. Ein solches Verhalten lässt sich erklären, wenn man annimmt, dass beide Reaktionen direkt über repulsive Zustände im transienten Anion verlaufen. Ein Elektron bei einer Energie von 8 eV erzeugt einen Zustand, der bezüglich der O-H-Koordinate repulsiv ist, Anlagerung eines 10 eV Elektrons dagegen erzeugt ein transientes Anion mit Abstoßung bezüglich der C-H Bindungen.

Bei Perfluorphenylisocyanat und Perfluorphenylacetonitril werden in der ESD die Fragmentionen F^- und CN^- detektiert, bei ersterem noch zusätzlich O^- , in allen Fällen über Resonanzen bei Energien oberhalb ca. 6 eV. In der Gasphase dagegen findet man zusätzlich schwere Ionen bei niedrigen Energien wie C_6F_5^- oder ein Ion, welches aus Perfluorphenylacetonitril durch Abspaltung eines neutralen HF-Moleküls entsteht, $(\text{M}-\text{HF})^-$.

In Filmen der organischen Säure Difluorchloressigsäure konnte gezeigt werden, dass Elektronen bei Energien über der Ionisationsschwelle eine effektive Erzeugung von CO_2 induzieren. Diese Reaktion zeigt sich einmal über eine mit der Bestrahlungszeit veränderte Desorptionsstruktur des Cl^- -Fragments, vor allem aber in der Analyse der Thermodesorptionsspektren. Im TD-Spektrum des unbestrahlten Filmes findet man eine Reihe von Fragmentkationen (unter anderem CO_2^+), die alle bei einer Desorptionstemperatur von 194 K beobachtet werden.

d.h. alle Fragmentionen entstammen der Desorption des CF_2ClCOOH -Moleküls, welches bei 194 K intakt desorbiert und in der Ionenquelle des Massenspektrometers ionisiert wird und dabei fragmentiert. Nach Bestrahlung des Filmes mit Elektronen über der Ionisierungsschwelle beobachtet man im TD-Spektrum auf der Masse 44 amu ein weiteres intensives Signal bei einer Desorptionstemperatur von 87 K. Dieses Signal kann der Desorption von neutralem CO_2 aus dem Film zugeordnet werden, welches im Zuge der Bestrahlung entstanden ist. Obwohl im Rahmen dieser Arbeit der molekulare Mechanismus dieser Reaktion nicht im Einzelnen aufgeklärt werden konnte, ist davon auszugehen, dass aus dem Zielmolekül CF_2ClCOOH neben CO_2 noch das sehr stabile Halogenmethan CF_2ClH entsteht.

6 Anhang

Berechnung der Polarisationsenergie von O^- im Medium C_2H_5OH

Max Born hat eine Formel entwickelt (d), um die Energie bestimmen zu können, die ein Ion benötigt, um ein durch eine bestimmte Dielektrizitätskonstante charakterisiertes Medium verlassen zu können. Es wird angenommen, dass sich das Ion innerhalb des Mediums befindet und durch Polarisationswechselwirkung mit dem Medium eine gewisse Anziehungskraft erfährt.

$$V_p = \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \cdot \frac{e^2}{R} \cdot \left(1 - \frac{1}{\epsilon}\right) \quad (d)$$

V_p wird am Beispiel von O^- im Medium C_2H_5OH berechnet. Die für die Rechnung benötigten Werte sind nachstehend aufgeführt.

$$e = 1,60219 \cdot 10^{-19} \text{C (Elementarladung)}$$

$$\epsilon_0 = 8,85419 \cdot 10^{-12} \text{A} \cdot \text{s} \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{m}^{-1} \text{ (elektrische Feldkonstante)}$$

$$R(O^-) = 1,75 \cdot 10^{-10} \text{m (Radius von } O^-, \text{ Annahme ausgehend von } F^-)$$

$$\epsilon(C_2H_5OH) = 24 \text{ (Dielektrizitätskonstante des Mediums)}$$

$$V_p = \left(\frac{(1,60219 \cdot 10^{-19})^2}{8 \cdot 3,14159 \cdot 8,85419 \cdot 10^{-12} \cdot 1,75 \cdot 10^{-10}} \right) \left(1 - \frac{1}{24} \right) = \underline{0,00632 \cdot 10^{-16} \text{ W} \cdot \text{s}} = \underline{3,95 \text{ eV}}$$

7 Literaturverzeichnis

- [1] L. G. Christophorou, (Ed.) *Electron-Molecule Interactions and Their Applications*, Vol I, Academic, Orlando FL, 1984.
- [2] E. Illenberger and J. Momigny, *Gaseous Molecular Ions. An Introduction to Elementary Processes Induced by Ionization*. Steinkopff Verlag, Darmstadt / Springer-Verlag, New York 1992.
- [3] G. J. Schulz, *Rev. Mod. Phys.* 45 (1973) 378.
- [4] G. J. Schulz, *Phys. Rev. Letters*, 10 (1963) 104.
- [5] L.G. Christophorou, *Atomic and Molecular Radiation Physics*, Wiley Interscience, New York, 1971.
- [6] O. Ingólfsson, F. Weik and E. Illenberger, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Proc.* 155 (1996).
- [7] E. Illenberger, *Electron Attachment Reactions to Free and Bound Molecules*, in *Photoionization and Photodetachment*, Part I and II, C. Y. Ng, ed., World Scientific, Singapore, 2000.
- [8] E. P. Wigner, *Phys. Rev.* 73 (1948) 1002.
- [9] D. Klar, M. W. Ruf, and H. Hotop, *Int. J. Mass Spectrom.* 205 (2001) 93.
- [10] Q. B. Lu and L. Sanche, *Phys. Rev. Letters* 87 (2001) 078501.
- [11] Q. B. Lu, *Phys. Rev. Letters* 102 (2001) 118505.
- [12] K. H. Becker, *Elementary collision processes in plasmas*, in *Low Temperature Plasma Physics*, R. Hippler, S. Pfau, M. Schmidt and K. H. Schoenbach (Eds.) Wiley-VCH Berlin, 2001.
- [13] A. Grill, *Cold Plasma in Material Fabrication. From Fundamental to Applications*, IEE Press, New York 1994.
- [14] B. Boudaïffa, P. Cloutier, D. Hunting, M. A. Huels and L. Sanche, *Science* 287 (2000) 1658.
- [15] Yi Zheng, D. J. Hunting, P. Ayotte and L. Sanche, *Phys. Rev. Letters* 100 (2008) 198101.
- [16] P. Sulzer, F. Rondino, S. Ptasinska, E. Illenberger, T.D. Märk and P. Scheier, *Int. J. Mass Spectrom.* 272 (2008) 149.
- [17] C. Mayhew, University Birmingham, private Mitteilung.

- [18] S. W. Hla and K.-H. Rieder, STM Control of Chemical Reactions, in Annual Reviews of Physical Chemistry 54 (2003) 307.
- [19] K. Morgenstern, Acc. Chem. Res. 42 (2009) 213.
- [20] L. Sanche, Phys. Rev. Letters 53 (1984) 1638.
- [21] S. Lacombe, F. Cemic, K. Jacobi, M. N. Hedhili, Y. Le Coat, R. Azria and M. Tronc, Phys. Rev. Letters 79 (1997) 1146.
- [22] R. Balog and E. Illenberger, Phys. Rev. Letters 91 (2003) 213201.
- [23] L. G. Christophorou, Electron-Molecule Interactions and their Applications, Vol. 2 Academic Press, Orlando 1984
- [24] L. G. Christophorou and R. P. Blaunstein, Chem. Phys. Lett. (1971), 12(1), 173
- [25] T. Oster, A. Kühn, E. Illenberger, Int. J. Mass Spectrom. Ion Poc. 89 (1989) 1
- [26] M. Fenzlaff, E. Illenberger, Chem. Phys. 136 (1989) 443
- [27] M. Lezius, P. Scheier, T. D. Märk, Chem. Phys. Lett. 203 (1993) 232
- [28] T. Jaffke, E. Illenberger, M. Lezius, S. Matecik, D. Smith, T. D. Märk, Chem. Phys. Lett. 226 (1994) 213
- [29] P. W. Atkins, Physikalische Chemie, zweite Auflage, VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim 1996
- [30] A. Stamatovic, G. J. Schulz, Rev. Sci. Instr. 39 (1969) 1752
- [31] A. Stamatovic, G. J. Schulz, Rev. Sci. Instr. 41 (1970) 423 (1988) 7453
- [32] a) A. Kühn, H.P. Fenzlaff, E. Illenberger, J. Chem. Phys. 88 (12) (1988) 7453; b) B. Ibanesu, O. May, M. Allan, Journal of Physics, Conference Series 115, (2008)
- [33] L. von Trepka and H. Neuert, Z. Naturforsch. Teil A 18 (1963) 1295
- [34] CRC Handbook of Chemistry and Physisc, 66th ed. (Chemical Rubber), Boca Raton, FL, 1985

- [35] R. D. Mead, A. E. Stevens and W. C. Lineberger, in Gas Phase Ion Chemistry, edited by M. T. Bowers (Academic, New York, 1984), Vol. 3.
- [36] P. S. Drzaic, J. Marks and J. I. Braumann (see Ref. 17)
- [37] [http:// webbook.nist.gov/chemistry](http://webbook.nist.gov/chemistry)
- [38] Abdoul-Carime. H, J. Langer, A. Huels, E. Illenberger, European Physical Journal D: Atomic, Molecular and Optical Physics (2005), 35 (2), 399
- [39] E. Illenberger, Chem. Phys. Lett. 80, 153 (1981)
- [40] E. Illenberger, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 86, 247 (1982)
- [41] M. Fenzlaff und E. Illenberger, J. Chem. Phys. 88, 149 (1988)
- [42] T. Oster und E. Illenberger, Int. J. Mass Spectrom. (1988), 85 (1), 125-36
- [43] Handbook of Chemistry and Physics, ed. D. A. Lide, CRC Press, Boca Raton, 78th edn, 1997
- [44] M. Orzol, I. Isabel, J. Kocisek, I. Dabkowska, J. Langer, E. Illenberger Physical chemistry chemical physics, 2007, 9(26), 3424
- [45] M. Meinke and E. Illenberger, J. Phys. Chem., 1994, 98, 6601
- [46] M. Born, Z. Phys., 1920, 1, 45
- [47] St. J. Dixon-Warren, E. T. Jensen and J. C. Polanyi, Phy. Rev. Lett., 1991, 67, 2395
- [48] J. A. Paulino and R. R. Squires, J. Am. Chem. Soc., 1991, 113, 5573
- [49] H. J. Deyerl, L. S. Alconcel and R. E. Continetti, J. Phys. Chem. A., 2001, 105, 552
- [50] J. Langer, M. Stano, S. Gohlke, V. Foltin, S. Matejcik and E. Illenberger, Chem. Phys. Lett., 419, 228
- [51] M. B. Robbin, Higher Excited States of Polyatomic Molecules, Academic Press, New York, 1974, vol. I.
- [52] T. B. Brill, K. J. James, Chem. Rev. 93 (1993) 2667

- [53] N. L. Asfandiarov, S. A. Pshenichnyuk, V. G. Lukin, I. A. Pshenichnyuk, A. Modelli, S. Matejcik, *Int. J. Mass Spectrom.* 264 (2007) 22
- [54] P. Tegeder, R. Balog, N. J. Mason, E. Illenberger, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 7 (2005) 685
- [55] E. Illenberger, *Surf. Sci.* 528 (2003) 67
- [56] I. Le Coat, N. M. Hedhili, R. Azria, M. Tronc, O. Ingolfsson, E. Illenberger, *Chem. Phys. Lett.* 296 (1998) 208
- [57] A. Pelc, T. D. Märk, P. Scheier, *Vacuum* 81 (2007) 1180
- [58] I. Dabkowska, M. Orzol, I. Bald, J. Langer, E. Illenberger, *Chemical Physics Letters*, 455 (2008), 139
- [59] P. G. Wenthold, J. Hu, R. R. Squires, *J. Am. Soc.*, 118 (47) (1996), 11865
- [60] M. Heni and E. Illenberger, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Proc.* 73 (1986) 127
- [61] W. Sailer, A. Pelc, P. Lima-Vieira, N. J. Mason, J. Limtrakul, P. Scheier, M. Probst and T. D. Märk, *Chem. Phys. Lett.* 381 (2003) 216
- [62] J. Langer, I. Dabkowska, Y. Zhang and E. Illenberger, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 10 (2008) 1523
- [63] I. Martin, J. Langer, M. Stano, E. Illenberger, *International Journal of Mass Spectrometry* (2009), 280 (1-3), 107
- [64] R. Balog, J. Langer, S. Gohlke, M. Stano, H. Abdoul-Carime, E. Illenberger, *International Journal of Mass Spectrometry* (2004), 233 (1-3), 267
- [65] J. Langer, S. Matt, M. Meinke, P. Tegeder, A. Stamatovic, E. Illenberger, *Journal of Chemical Physics* (2000), 113 (24), 11063
- [66] J. Langer, I. Dabkowska, Y. Zhang, E. Illenberger, *Physical Chemistry Chemical Physics: PCCP* (2008), 10(11), 1523
- [67] I. Dabkowska, H. D. Flosadottir, M. Orzol, S. Ptasinska, I. Bald, O. Ingolfsson and E. Illenberger, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, (2009), 11, 5323

- [68] R. Balog, M. Stano, P. Lima-Vieira, C. König, Bald I., M. Nigél, E. Illenberger *Journal of Chemical Physics* (2003), 119 (19), 10396
- [69] F. Weik, E. Illenberger *Journal of Chemical Physics* (1995), 103 (4), 1406
- [70] F. Weik, E. Illenberger, K. Nagesha, L. Sanche, *Journal of Physical Chemistry B* (1998), 102 (5), 824
- [71] F. Weik, E. Illenberger *Journal of Chemical Physics* (1998), 109 (14), 6079
- [72] O. Ingolfsson, E. Illenberger, *International Journal of Mass Spectrometry and Ion Process* (1995), 149/150, 79
- [73] J. Langer, I. Martin, G. Karwasz, E. Illenberger, *International Journal of Mass Spectrometry* (2006), 249/250, 477
- [74] M. Orzol, T. Sedlacko, R. Balog, J. Langer, G. Karwasz, E. Illenberger, A. Lafosse, M. Bertin, A. Domaracka, R. Azria, *International Journal of Mass Spectrometry* (2006), 254 (1-2), 63
- [75] J. Kopyra, C. König-Lehmann, I. Szamrej and E. Illenberger, *International Journal of Mass Spectrometry* (2009), 285(3), 131
- [76] T. G. Clements and R.G. Continetti, *J. Chem. Phys.* 115 (2001) 5345
- [77] T. G. Clements and R.G. Continetti and J. S. Francisco, *J. Chem. Phys.* 117 (2002) 6478
- [78] M. Fenzlaff and E. Illenberger, *Chem. Phys.* 136 (1989) 443
- [79] P. Sulzer, F. Rondino, S. Ptasinka, E. Illenberger, T.D. Märk and Paul Scheier, *Int. J. Mass Spectrom.* 271 (2008) 149
- [80] P. Sulzer, A. Mauracher, S. Denifl, M. Probst, T.D. Märk, P. Scheier and E. Illenberger, *Int. J. Mass Spectrom.* 266 (2007) 138
- [81] L. G. Christophorou, D.L. McCorkle and A.A. Christodoulides, *Electron Attachment Process, in Electron-Molecule Interactions and Their Applications*, edited by L.G. Christophorou, Academic Press, Orlando, 1984
- [82] L. G. Christophorou, J.G. Carter and A.A. Christodoulides, *Chem. Phys. Lett.* 3 (1969) 237

- [83] C. D. Cooper, W.T. Naff and R.N. Compton, *J. Chem. Phys.* 63 (1975) 2752
- [84] J. Allan, *Chem. Phys.* 81 (1983) 3235
- [85] Y. V. Vasil, V.A. Mazunov and E.R. Nazirov, *Org. Mass Spectrom.* 26 (1991) 739
- [86] O. G. Khvostenko and G.M. Tuimedov, *Rapid Comm. Mass Spectrom.* 20 (2006) 3699
- [87] R. J. Jensen and G. C. Pimentel, *J. Phys. Chem.* 71 (1967) 1803
- [88] J. S. Francisco and W.A. Ghoul, *Chem. Phys.* 157 (1991) 89
- [89] R. Balog, J. Langer, S. Gohlke, M. Stano, H. Abdoul-Carime, E. Illenberger, *Int. J. Mass Spectrom.* 233 (2004) 267
- [90] I. Hahndorf and E. Illenberger, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Proc.* 167/168 (1997) 87
- [91] M. Orzol, T. Sedlacko, R. Balog, J. Langer, G. Karwasz, E. Illenberger, A. Lafosse, M. Bertin, A. Domaracka, R. Azria, *International Journal of Mass Spectrometry* (2006), 254(1-2), 63
- [92] J. Langer, I. Martin, G. Karwasz, E. Illenberger, *International Journal of Mass Spectrometry* (2006), 249/250, 477
- [93] P. Tegeder, E. Illenberger, *Physical Chemistry Chemical Physics*, (1999), 1(22), 5197
- [94] F. Bruning, P. Tegeder, J. Langer, E. Illenberger, *International Journal of Mass Spectrometry*, (2000), 195/196, 507
- [95] P. Tegeder, P. Kendall, M. Penno, N. Mason, E. Illenberger, *Physical Chemistry Chemical Physics*, (2001), 3(13), 2625
- [96] P. Tegeder, E. Illenberger, *Chemical Physics Letters*, (2005), 411(1-3), 175
- [97] P. Tegeder, E. Illenberger, *Journal of Physics, Conference Series*, (2007), 86