

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Allgemeines	5
2.1	Elektronenanlagerung an freie Moleküle	5
2.1.1	Direkte Streuprozesse	5
2.1.2	Resonante Streuprozesse	7
2.1.3	Klassifizierung von Resonanzen	9
2.1.4	Entstehung und Stabilität des temporären negativen Ions	12
2.1.5	Dissoziativer Zerfall des temporären negativen Ions . .	15
2.2	Van der Waals-Cluster	19
2.2.1	Intermolekulare Wechselwirkungen	19
2.2.2	Ion-Molekül-Wechselwirkungen im Cluster	21
2.3	Erzeugung der van der Waals-Clustern	22
2.3.1	Adiabatische Expansion eines idealen Gases	23
2.3.2	Adiabatische Expansion eines molekularen Gases	25
2.3.3	Clusterbildung und Kondensation im Düsenstrahl	26
2.4	Elektronenanlagerung an Cluster	28
2.4.1	Kollektive Cluster-Elektron-Wechselwirkung	29
2.4.2	Lokale Molekül-Elektron-Wechselwirkung im Cluster .	30
2.4.3	Wechselwirkung des temporären negativen Ions mit der Clusterumgebung	31
3	Experimentelles	35
3.1	Apparativer Aufbau	35

3.1.1	Der Elektronenmonochromator und Reaktionsraum . . .	38
3.1.2	Der Nachweis der Ionen	41
3.1.3	Flugzeitmessungen	43
3.2	Messgrößen	44
4	Ergebnisse und Diskussion	47
4.1	Haloethane und -olefine	48
4.1.1	Dissoziative Anlagerung an isoliertem C_2F_5I : Ladungs- und Energieverteilung beim unimolekularen Zerfall	49
4.1.1.1	Selektiver Bindungsbruch bei niedriger Elek- tronenenergie	50
4.1.1.2	Detaillierte Analyse der Energieverteilung des unimolekularen Zerfalls	54
4.1.2	Relaxationsprozesse in $(C_2F_5I)_m$ -Clustern	64
4.1.2.1	Dissoziation versus Assoziation	64
4.1.2.2	Flugzeitmessung	75
4.1.3	Elektronenanlagerung an C_2F_5Br und C_2F_5I im Vergleich	75
4.1.4	Elektronenanlagerung an $F_2C=CFI$	81
4.1.4.1	Unimolekularer Zerfall mit hohem Wirkungs- querschnitt beim isolierten Molekül	82
4.1.4.2	Effektive Stabilisierung des Muttermoleküla- nions im Cluster	87
4.1.4.3	Komplexe Reaktionen: Polymerisierung im Ag- gregat	93
4.1.5	Elektronenanlagerung an $CF_3CH=CH_2$	95
4.1.5.1	Unterdrückung der Dissoziation im niederener- getischen Bereich	96
4.1.5.2	Verlängerung der Resonanzlebensdauer im Ag- gregat	101
4.1.5.3	Ladungsinduzierte Polymerisation im Cluster	109
4.2	Elektronenanlagerung an Freoncluster	115

4.2.1	Elektroneneinfang von homogenen Aggregaten aus CHFCl_2 und CHF_2Cl	116
4.2.2	Elektronenanlagerung an CF_2Cl_2 , CF_2BrCl und CF_2Br_2 : Eine vergleichende Darstellung	128
4.2.2.1	Dissoziative Elektronenanlagerung unter Ein- zelstoßbedingungen	129
4.2.2.2	Elektroneneinfang im homogenen van der Waals- Cluster	141
4.2.3	Ausblick: Dissoziative Anlagerung an heterogene Clu- ster und die Induzierung chemischer Reaktionen	154
5	Zusammenfassung	157
6	Abstract	165
7	Anhang	187