

Kapitel 1

Einleitung

Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit Elektroneneinfangprozessen bei isolierten Molekülen und deren van der Waals-Aggregate. Dazu wird ein Strahl wohldefinierter Elektronen (Energie/Intensität) mit einem Molekularstrahl zur Wechselwirkung gebracht und die entstehenden Anionen massenspektrometrisch analysiert. Der Molekularstrahl enthält Monomere (Effusivstrahl) oder Aggregate (Überschall-Düsenstrahl). In geeigneten Fällen erlauben Flugzeitmessungen von einzelnen Fragmentanionen eine detaillierte Analyse der Energieverteilung des assoziierten unimolekularen Zerfalls.

Elektronenprozesse spielen in vielen Bereichen der Grundlagen- und Anwendungsforschung eine herausragende Rolle. Beteiligt sind dabei sowohl (primäre) freie Elektronen als auch sekundäre Elektronen in gebundener Form. Zur ersten Gruppe gehören z. B. Prozesse in jedem in der Materialforschung und -bearbeitung beteiligten Plasma [1, 2]. Zu Prozessen mit sekundären Elektronen zählen u. a. die substratinduzierte Photochemie adsorbierter Moleküle, wo der lichtinduzierte Transfer von Substratelektronen auf das Adsorbat die entscheidende Triebfeder der gesamten Reaktion darstellen kann [3, 4] sowie Reaktionen, die bei der molekularen Beschreibung von Strahlenschäden in biologischem Material [5, 6] oder bei der Wirkungsweise von Strahlensensibilisatoren bei der Tumorthherapie von entscheidender Bedeutung sind [7, 8]. Einen weiteren Punkt betrifft die Manipulation von

Adsorbaten in der Tunnelmikroskopie (Molecular Engineering: Desorption, selektive Bindungsbrüche, chemische Reaktionen). Hier werden Elektronenstreuprozesse (elastisch, inelastisch) sowie (dissoziative) Anlagerung der tunnelnden Elektronen an Substratmolekülen diskutiert [9, 10, 11, 12, 13].

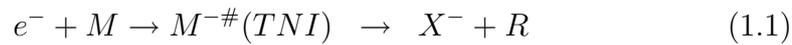
Elektronenanlagerungsexperimente an Moleküle in der Gasphase werden schon seit Jahrzehnten systematisch untersucht [14]. Die dort ablaufenden Prozesse sind aber nicht ohne weiteres auf flüssige und kondensierte Medien übertragbar. Als Brücke zwischen dem isolierten Teilchen und der flüssigen Phase dienen (gasförmige) molekulare Cluster (van der Waals-Cluster). Sie werden häufig als Modellsysteme verwendet, wenn es darum geht, die sich ändernden Eigenschaften eines Systems beim Übergang vom einzelnen zum Kollektiv von Teilchen zu beschreiben. Der unmittelbare Vergleich der Prozesse in isolierten Molekülen und in den van der Waals-Clustern erlaubt einen Einblick in das System, wenn der Umgebungseinfluss noch nicht die Ausmaße der kondensierten Phase erreicht hat, und kann somit auch einen Beitrag zum Verständnis der komplexen Dynamik in der kondensierten Phase liefern.

Im ersten Teil der vorliegenden Arbeit wird die Wechselwirkung freier niederenergetischer Elektronen (0–20 eV) mit den halogenierten Ethanderivaten C_2F_5I und C_2F_5Br sowie den ungesättigten Verbindungen C_2F_3I und $C_3F_3H_3$ und im zweiten Teil mit den Freonen $CHFCl_2$ und CHF_2Cl sowie CF_2Cl_2 , CF_2BrCl und CF_2Br_2 untersucht.

Hinsichtlich der folgenden Aspekte werden die Elektronenanlagerungsreaktionen studiert und diskutiert:

Von zentraler Bedeutung ist der Punkt, wie sich die Reaktivität der Verbindungen gegenüber langsamen Elektronen beim Übergang von isolierten Molekülen zu Aggregaten ändert. Der resonante Elektroneneinfang eines isolierten Teilchens führt zunächst zur Bildung eines thermodynamisch instabilen negativen Ions, welches auf Grund fehlender Stabilisierungsmöglichkeiten in der Regel sehr schnell zerfällt. Daher kommt auch die Bezeichnung als *tem-*

poräres negatives Ion (TNI). Die Relaxation des TNIs wird von den miteinander konkurrierenden Prozessen: (a) Autoionisation, d. h. die Wiederabgabe des angelagerten Elektrons und (b) dissoziativem Zerfall (1.1) gemäß:



bestimmt, wobei die Energie des Precursorions (TNI) vollständig durch die Energie des anlagernden Elektrons kontrolliert wird. Dieser Umstand gestattet es, im vorliegenden Experiment den Mechanismus des unimolekularen Zerfalls nach (1.1) detaillierter zu beschreiben. Aus der Bestimmung der kinetischen Energie des negativ geladenen Fragmentes über die Messung der Flugzeit lässt sich die Verteilung der gesamten im TNI vorhandenen überschüssigen Energie auf die Freiheitsgrade beider Produkte zurückverfolgen. Hier wird am Beispiel von C_2F_5I der elektronenstimulierte unimolekulare Zerfall analysiert und quantifiziert, wie sich die im Precursor vorhandene Überschussenergie auf die zur Verfügung stehenden Bewegungsfreiheitsgrade (Translation, Rotation und Schwingung) der Produkte verteilt.

Anders als das isolierte Teilchen, ist das Molekül im van der Waals-Cluster M_m nicht mehr unabhängig, sondern an eine Umgebung gekoppelt. Durch diese Anbindung an eine Umgebung existieren effektive Stabilisierungsmechanismen, die das Relaxationsverhalten des TNIs ganz entscheidend beeinflussen können. Hierzu zählen:

1. der Energietransfer durch intermolekulare Stöße im Aggregat ermöglicht die Bildung undissoziierter Muttermolekülanionen M^- im Grundzustand (*assoziative oder evaporative Elektronenanlagerung*),
2. die Lebensdauer eines sehr kurzlebigen TNIs kann sich infolge der Solvatationswirkung des Mediums soweit verlängern, dass der Wirkungsquerschnitt des dissoziativen Zerfalls gegenüber der Autoionisation erheblich ansteigt (z. B. wird in der kondensierten Phase *oberflächenverstärkte Desorption* bei höherenergetischen Zuständen beobachtet [15]) und

3. der dissoziative Elektroneneinfang nach (1.1) liefert solvatisierte Anionen (Ionen-Molekül-Komplexe) der Form $X^- \cdot M_n$ und der korrespondierende assoziative Prozess M_n^- .

Ein Vergleich der beiden konkurrierenden Relaxationskanäle des TNIs, Dissoziation in $X^- \cdot M$ und Stabilisierung des Muttermolekülanions M^- , kann als Maß für die thermodynamische oder die kinetische Kontrolle der Reaktion dienen. Vom thermodynamischen Gesichtspunkt aus betrachtet, ist die Entstehung stabilisierter Muttermolekülanionen bevorzugt. Wie auch in dieser Arbeit gezeigt wird, dominiert aber in den überwiegenden Fällen die Dissoziation. Mit C_2F_3I wird aber auch eine Verbindung vorgestellt, die im aggregierten Zustand eine sehr effektive Stabilisierung des Muttermolekülanions erfährt.

Ist die Reaktivität einer Verbindung gegenüber den gebildeten negativen Ionen hoch genug, so können auch Ionen-Molekül-Reaktionen ausgelöst werden. Innerhalb eines Waals-Clusters induzierte S_N2 -Reaktionen sind bereits mehrfach beobachtet worden, wenn im Aggregat die Nucleophil-liefernde Substanz und deren Reaktionspartner gemeinsam vorliegen [16, 17, 18]. Polymerisationsreaktionen im Cluster wurden bei verschiedenen Alkenyl-Kationen nachgewiesen [19]. Am Beispiel der ungesättigten Verbindungen C_2F_3I und $C_3F_3H_3$ wird hier gezeigt, dass die Anwesenheit einer negativen Ladung ebenfalls Additionsreaktionen innerhalb des Clusters auslöst (*ladungsinduzierte Intracuster-Polymerisation*).

Die van der Waals-Aggregate werden mittels adiabatischer Expansion ins Vakuum erzeugt, wobei das expandierende Gas neben der zu untersuchenden Verbindung ein einatomiges Trägergas im Überschuss enthält. Die Verwendung unterschiedlicher Trägergase übt einen Einfluss auf das Nukleationsverhalten der Moleküle im Düsenstrahl aus. Anhand der Moleküle $C_3F_3H_3$ und CHF_2Cl wird verdeutlicht, dass die Expansion im schwereren Argon zu einer wesentlich breiteren initialen Clustergrößenverteilung führt als im leichten Helium.