

Kapitel 2

Allgemeines

In diesem Kapitel werden die zur Interpretation und Diskussion der im Rahmen dieser Arbeit erzielten experimentellen Ergebnisse relevanten theoretischen Grundlagen behandelt.

Während der erste Teil dem Verhalten von Molekülen und Elektronen unter Einzelstoßbedingungen gewidmet ist, wird im zweiten Abschnitt die Erzeugung der van der Waals-Cluster erläutert. Der dritte Teil beschäftigt sich mit der Erörterung der Bindungsverhältnisse sowohl im neutralen als auch im geladenen Cluster.

2.1 Elektronenanlagerung an freie Moleküle

Trifft ein Elektron auf ein ungeladenes Molekül, kann es auf zwei Wegen mit ihm in Wechselwirkung treten: durch *direkte* oder durch *resonante* Streuung.

2.1.1 Direkte Streuprozesse

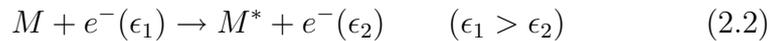
Die direkten Streuprozesse sind durch die nur kurzzeitige Wechselwirkung des ankommenden Elektrons e^- mit dem Molekül M gekennzeichnet. Die Dauer des Kontakts entspricht der Zeit, die das Elektron benötigt, die Moleküldimension zu durchqueren; sie ist erheblich kürzer als eine Schwingungsperiode. Klassifizieren lassen sie sich nach:

1. direkte *elastische* Streuung:



Das Elektron wird elastisch am Molekül gestreut, wenn es seine Flugrichtung ändert, ohne dass innere Freiheitsgrade des Moleküls angeregt werden. Der Bruchteil transferierter Energie gemäß dem Impulserhaltungssatz ist gegeben durch das Verhältnis der Massen m_e/m_M und in den meisten Fällen vernachlässigbar klein.

2. direkte *inelastische* Streuung:



Bei der inelastischen Streuung verliert das freie Elektron seine Gesamtenergie (oder einen Teil davon) an das Molekül unter dessen elektronischer Anregung. Aufgrund der geringen Masse des Elektrons ist der Energietransfer auf Rotations- und Schwingungsfreiheitsgrade des Moleküls normalerweise nicht möglich. Das angeregte Teilchen M^* kann über folgende Kanäle relaxieren:

- (a) Photorelaxation:



- (b) Homolytische Bindungsspaltung:



- (c) Dipolare Dissoziation:



- (d) Autoionisation:



Bei Elektronenenergien jenseits des Ionisierungspotentials (IP) von M kann die durch die Kollision mit dem freien Elektron übertragene Energie ausreichen, um einen angeregten Zustand im Ionisationskontinuum zu erzeugen oder

(e) direkte Ionisation (Stoßionisation):



In verschiedenen spektroskopischen Methoden finden diese inelastischen Streuprozesse ihren Niederschlag, so z.B. bei der *Electron Energy Loss Spectroscopy* (EELS) oder bei der *Threshold Electron Excitation Spectroscopy* (TEES). Bei der massenspektrometrischen Detektion von positiven Ionen wird der Prozess in Gl. 2.7 ausgenutzt.

Allen direkten Prozessen (2.1–2.7) ist gemein, dass das freie Elektron sich vor und nach der Streuung im energetischen Kontinuum befindet.

2.1.2 Resonante Streuprozesse

Resonante Streuung kann dann auftreten, wenn das Elektron eine deutlich längere Zeit am Molekül verweilt, als es bei den direkten Streuprozessen der Fall ist. Dies bedeutet, dass das Elektron, aus dem Kontinuum kommend, in einen *diskreten* Energiezustand eingefangen werden kann, wobei ein *temporäres, negatives Ion (TNI)* gebildet wird, dessen Lebensdauer im Bereich molekularer Schwingungsperioden oder darüber liegt:



In Gl. 2.8 wird die Anlagerung eines Elektrons e^- an ein Grundzustandsmolekül M , d. h. $M(n=0, v=0)$ gezeigt. Das folglich entstehende TNI befindet

sich aber nicht notwendigerweise im elektronischen Grundzustand. Das Symbol $\#$ bezeichnet das durch den Franck-Condon-Übergang erzeugte Anion. Da das Elektron nur einen sog. *quasi*-gebundenen Zustand besetzt (vgl. 2.1.3), der thermodynamisch nicht stabil ist, kommt es zum Zerfall des TNIs. Hierzu stehen folgende Wege offen:

1. Autoionisation (Autodetachment AD):



Das TNI verliert sein *quasi*-gebundenes Elektron wieder, und zurück bleibt das Molekül im Grundzustand möglicherweise auch in einem angeregten Zustand (symbolisiert durch $*$). Die mittlere Lebensdauer der Autoionisation τ_A variiert im Bereich von 10^{-15} s für kleine Moleküle bis hin zu 10^{-3} s für polyatomare Moleküle. Zu den langlebigen Anionen gehören u. a. SF_6^- [20, 21] und C_{60}^- [22].

2. Dissoziative Elektronenanlagerung (DEA):



Es kommt zur Bindungsspaltung unter Entstehung eines oder mehrerer neutraler Fragmente R sowie eines thermodynamisch stabilen, negativ geladenen Teilchens X^- . Diese Reaktion spielt sich in einem Zeitfenster $\tau_D \simeq 10^{-14}$ s (direkte Dissoziation entlang einer rein repulsiven Potentialkurve [23, 24]) bis $\tau_D \simeq 10^{-12}$ s (elektronische und Schwingungsprädissoziation [23]). Als Beispiel für eine kurzlebige Spezies sei $\text{CCl}_4^{-\#}$ mit einer Lebensdauer von 7.5 ps genannt, bevor es zur Abspaltung von Cl^- kommt [25].

3. Optische Relaxation:



Das Muttermolekülanion M^- kann durch Aussendung eines Photons energetisch stabilisiert werden. Die Lebensdauer bezüglich dieses Prozesses liegt im Bereich $> 10^{-9}$ s.

Anhand der Größenordnung der mittleren Lebensdauern der einzelnen Zerfallsreaktionen ist unschwer zu erkennen, dass AD und DEA unmittelbare Konkurrenzprozesse darstellen. Aufgrund ihrer zentralen Bedeutung im Rahmen der Elektronenanlagerung, werden sie näher im Kapitel 2.1.4 erörtert. Die Photorelaxation ist vergleichsweise zu langsam, um eine wesentliche Rolle zu spielen.

2.1.3 Klassifizierung von Resonanzen

Da die Bildung eines TNIs nur bei bestimmten Energien des freien Elektrons möglich ist, wird das TNI auch als *Resonanz* bezeichnet. Entsprechend ihres Entstehungsmechanismus können die Resonanzen in zwei Hauptkategorien unterteilt werden: in Einteilchen- oder *one particle*-Resonanzen und in Mehrteilchen- oder *core excited*-Resonanzen. Erstere ist die Bezeichnung für TNIs, in denen das Elektron ein virtuelles Molekülorbital (MO) besetzt, ohne die übrige Elektronenkonfiguration des neutralen Grundzustandes zu beeinflussen, während letztere Resonanzen bezeichnet, bei denen der Elektreneinfangprozess mit einer elektronischen Anregung des neutralen Moleküls einhergeht. Darauf aufbauend, lassen sich noch folgende Unterscheidungen treffen:

shape Resonanz: Wird von einem Atom oder einem kugelsymmetrischen Molekül ausgegangen (ohne permanentes Dipolmoment), so verursacht ein sich näherndes Elektron auf dem Teilchen eine Ladungsverschiebung, welche wiederum mit der Induzierung eines Dipols verbunden ist. Dieser Dipol seinerseits wirkt anziehend auf das Elektron, so dass sich für das Wechselwirkungspotential V_e schreiben lässt:

$$V_e = -\frac{\alpha' e^2}{2r^4} \quad (2.12)$$

wobei α' das Polarisierbarkeitsvolumen des Moleküls M , e die Elementarladung und r der Abstand des Elektrons zum Molekülschwerpunkt ist. Abstoßend hingegen wirkt das Zentrifugalpotential V_z :

$$V_z = \frac{\hbar^2 \ell(\ell + 1)}{2r^2 m_e} \quad (2.13)$$

mit $\hbar = h/2\pi$ und h dem Planckschen Wirkungsquantum, m_e der Elektronenmasse, ℓ der Drehimpulsquantenzahl. Für große Abstände r ergibt sich das effektive Potential V_{eff} aus der Addition von 2.12 und 2.13 zu:

$$V_{eff}(r) = -\frac{\alpha' e^2}{2r^4} + \frac{\hbar^2 \ell(\ell + 1)}{2r^2 m_e} \quad (2.14)$$

Für Drehimpulse $\ell \neq 0$, beispielsweise p -, d - oder f -Partialwellen, entsteht im Potentialverlauf eine Barriere, welche in Abb. 2.1 für das $e^- - O_2$ -System wiedergegeben wird. Die Resonanz kommt dadurch zu Stande, dass das Elektron die Drehimpulsbarriere durchtunnelt und einen *quasi*-gebundenen Zustand im Anion besetzen kann, vorausgesetzt das virtuelle MO und der Drehimpuls des Elektrons gehören zur gleichen Symmetrierasse und die Energien beider stimmen überein. Die Tunnelwahrscheinlichkeit selbst hängt von der Höhe und der Breite des Potentialwalls sowie der Energie des Elektrons ab.

Durch diese Barriere werden *quasi*-gebundene anionische Zustände erreichbar, die höher liegen als im neutralen Molekül, deren Lebensdauer τ_A von der Rücktunnelwahrscheinlichkeit des Elektrons bestimmt wird. Die Resonanzen liegen energetisch 0–4 eV über dem Zustand der korrespondierenden neutralen Spezies und die typischen Lebensdauern im Bereich 10^{-15} s [14] bis 10^{-10} s oder noch länger [24]. *Shape*-Resonanzen werden hauptsächlich über den Einteilchen-Mechanismus gebildet, können aber auch das Ergebnis eines Mehrteilchen-Mechanismus sein (siehe nächsten Abschnitt).

core excited-Resonanzen: Es können hier zwei Fälle unterschieden werden. Liegt die Energie des TNIs $M^{-\#}$ oberhalb des korrespondierenden Neutrarteilchens M^* , trägt das TNI die Bezeichnung *open channel* bzw. *core excited shape*-Resonanz. Das Elektron ist hier wiederum in einer Drehimpulsbarriere gefangen und besetzt einen *quasi*-gebundenen Zustand. Liegt dage-

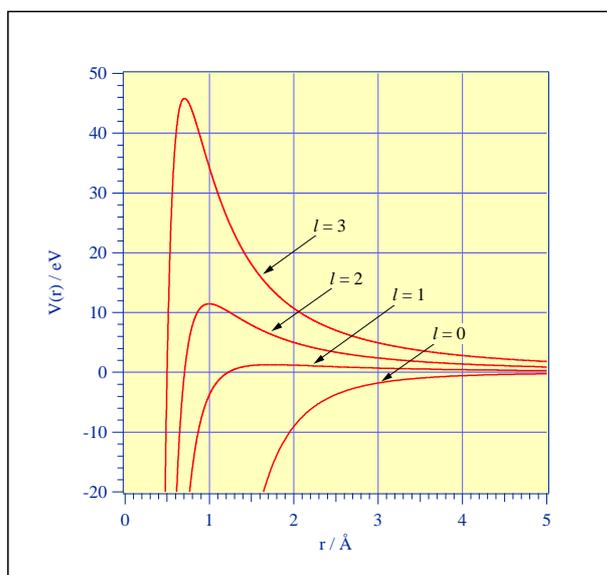


Abbildung 2.1: Die Ausbildung der Drehimpulsbarriere anhand des effektiven Wechselwirkungspotentials eines O_2 -Moleküls mit einem Elektron e^- für $\ell \neq 0$ nach Gl. 2.14. Im Fall $\ell = 0$ gilt Beziehung 2.12, es existieren weder Barriere noch *quasi*-gebundene Zustände.

gen $M^{-\#}$ energetisch tiefer als M^* , wird sie *closed channel* oder auch *Feshbach-Resonanz* genannt. Dieser Resonanztyp gestattet auch eine s-Wellen-Anlagerung. Die *Feshbach-Resonanzen* besitzen Lebensdauern im Bereich von $10^{-13} - 10^{-12}$ s, die bezüglich der Schwingungsperiode eines Moleküls lang sind [24]. Das ist darauf zurückzuführen, dass sie das überzählige Elektron nur unter Änderung der Elektronenkonfiguration des Moleküls emittieren können. Die Energie der Resonanz liegt typischerweise 0–0.5 eV unter der des neutralen Moleküls. Die Abb. 2.2 fasst die beschriebenen Resonanzklassen noch einmal zusammen.

Hinter dem Namen *vibrational excited Feshbach-Resonanz* [26] (früher bezeichnet als *nuclear excited Feshbach* [27]) verbirgt sich eine Art von TNI, die sich im Entstehungsmechanismus von den *shape*- und *Feshbach-Resonanzen* ganz wesentlich unterscheidet. Sie kann beim Einfang von Elektronen mit sehr niedriger Energie und auch mit $\ell=0$ (s-Wellen) beobachtet werden. Aufgrund der Kopplung der Schwingungsbewegung im neutralen Molekül mit dem Elektron liegen die Resonanzzustände jeweils unterhalb des entsprechenden Schwingungsniveaus des neutralen Teilchens.

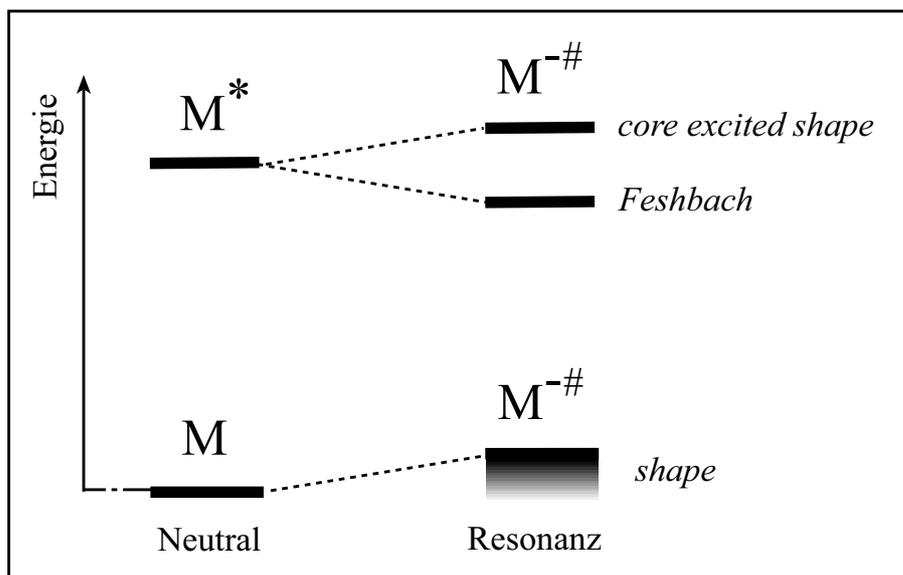


Abbildung 2.2: Klassifizierung der Resonanzen anhand ihrer energetischen Lage

2.1.4 Entstehung und Stabilität des temporären negativen Ions

Verläuft der Elektronenanlagerungsprozess in Gl. 2.8 über eine *shape*- oder *Feshbach*-Resonanz, kann der Mechanismus anhand eines zweiatomigen Moleküls mit Hilfe eindimensionaler Born-Oppenheimer (BO)-Potentialkurven anschaulich erläutert werden [28, 29]. Bei der Betrachtung n -atomiger Teilchen kann das Problem durch einen Schnitt durch die n -dimensionale Potentialhyperfläche entlang der relevanten Kernkoordinate auf zwei Dimensionen eingeschränkt werden.

Anhand der fiktiven Potentialkurven eines Neutramoleküls M und des molekularen Anions M^- in der Abb. 2.3 soll die Entstehung einer Resonanz $M^{-\#}$ illustriert werden, worin sich der Elektronenanlagerungsprozess als vertikaler Übergang von M nach M^- im Bereich R_e gemäß dem Franck-Condon-Prinzip verstehen lässt. Dies fordert die Gültigkeit der BO-Näherung, welche besagt, dass die Kerne während des Elektroneneinfangs ihre Positionen nicht ändern. Demzufolge findet der Übergang vom Schwingungsgrundzustand des

elektronischen Grundzustandes (GZ) von M in den schwingungsangeregten Zustand des elektronischen Grundzustandes des Anions M^- (Ausbildung einer *shape*-Resonanz) oder auch in den vibronisch angeregten Zustand (Ausbildung einer *core excited*-Resonanz) statt. Für ein neutrales Molekül im

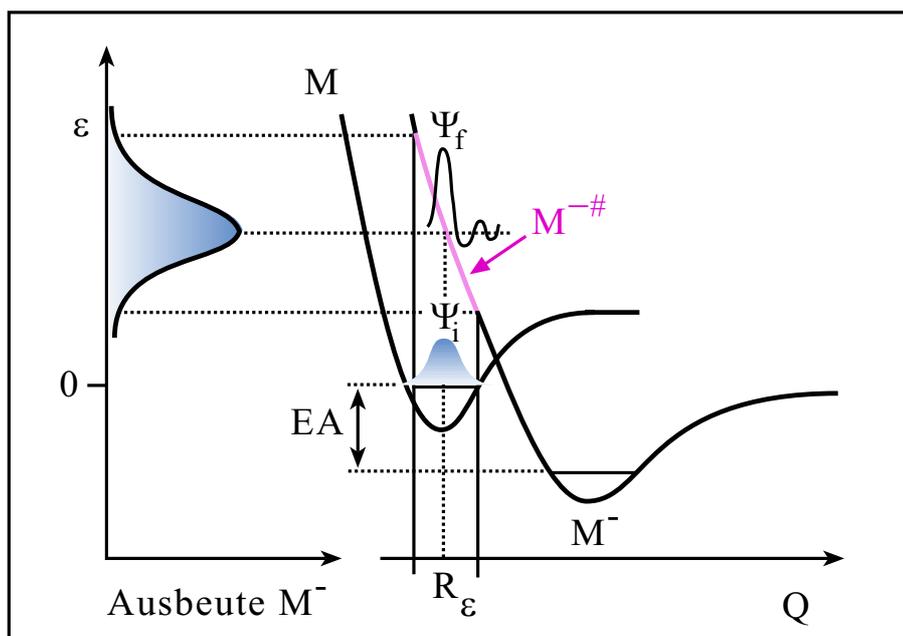


Abbildung 2.3: Eindimensionales Potentialkurvenmodell unter Ausbildung eines beobachtbaren Muttermolekülanions durch Elektronenanlagerung.

GZ lässt sich die Übergangswahrscheinlichkeit mit Hilfe des Franck-Condon-Faktor (FCF) beschreiben. Er ist gegeben durch das Quadrat des Überlappungsintegrals der Schwingungswellenfunktion im GZ von M Ψ_i und der Wellenfunktion des Endzustandes Ψ_f :

$$FCF = \langle \Psi_i | \Psi_f \rangle \quad (2.15)$$

Die zu erwartende Ionenausbeutekurve von M^- im linken Teil der Abb. 2.3 reflektiert das Quadrat der Grundzustandsschwingungswellenfunktion Ψ_i^2 von M (sog. *Reflexionsprinzip* [28, 30]).

Für die Bildung eines thermodynamisch stabilen Muttermolekülanions ist eine positive adiabatische Elektronenaffinität (EA) von Nöten. Die EA

wird definiert als die Differenz der Energien der Grundzustände von neutraler sowie negativ geladener Spezies. Eine positive EA bedeutet, dass der GZ des Anions energetisch niedriger als der des neutralen Moleküls liegt. Der Abb. 2.3 ist ferner zu entnehmen, dass die Entstehung eines TNIs im GZ trotz positiver EA unter isolierten Bedingungen nicht auf direktem Wege möglich ist, da der Einfang des Elektrons zunächst immer zu einem anionischen Zustand führt, dessen energetische Lage sich oberhalb des neutralen Grundzustandsniveaus befindet. Ist das TNI allerdings in der Lage, diese Überschussenergie auf im Molekül vorhandene Oszillations- und Rotationsfreiheitsgrade zu verteilen, so können die gebildeten Anionen Lebensdauern bis zum massenspektrometrischen Nachweis erreichen, da die erneute Konzentration der dissipierten Energie auf den für die Emission des Elektrons relevanten Schwingungsfreiheitsgrad entropisch erschwert ist.

Da die Transmission eines Ions durch den Massenfilter ein Zeitfenster von μs beansprucht, ist sehr leicht einsehbar, dass die Detektion des negativen Teilchen ganz entscheidend von seiner Lebensdauer abhängt. Stehen dem TNI keine anderweitigen Zerfallskanäle zur Verfügung bleibt die Autoionisationsrate allein für die Überlebensdauer maßgebend. Beispiele für stabile beobachtbare Anionen sind SF_6^- [20] das C_6F_6^- [31].

Da τ_A exponentiell mit der Energie abfällt, ist die Mehrzahl der Muttermolekülanionen auf nur auf der niederenergetischen Flanke der Resonanz beobachtbar. Allerdings kann das Vorhandensein hoher Schwingungszustandsdichten (z.B. in Fullerenen) dazu führen, dass sie auch bei höheren Elektronenenergien eine zur Detektion ausreichend hohe Lebensdauer besitzen [22].

An dieser Stelle sei noch darauf hingewiesen, dass die Ausbildung einer *vibrational Feshbach*-Resonanz nicht mit dem Bild der lokalisierten BO-Potentialkurven vereinbar ist. Nach einer theoretischen Arbeit von Teillet-Billy und Gauyaqc [32] nähert sich hier das Elektron dem Molekül an und tauscht durch eine nicht-adiabatische Wechselwirkung mit der Schwingungsbewegung der Kerne Energie aus. Entfernen sich die Kerne weit genug voneinander und existiert ein elektronischer Bindungszustand, dann wird das

Elektron direkt in diesen Zustand gefangen. Modellrechnungen auf der Basis nichtlokaler Potentiale zur Beschreibung der Kopplung von elektronischer und Kernbewegung wurde für die Halogenwasserstoffe HCl [33], HBr [34] und HI [35] durchgeführt. Die Existenz der *vibrational Feshbach*-Resonanzen in HCl wird u.a. durch die Arbeit von Knoth *et al.* experimentell bestätigt [36].

Die Präsenz von Stoßpartnern, wie es in molekularen Aggregaten, in kondensierten Filmen oder auch einfach in der Gasphase jenseits von Einzelstoßbedingungen der Fall ist, ermöglicht eine Stabilisierung des Muttermolekülanions durch Energieübertragung auf andere Teilchen in der Umgebung. Stellvertretend hierfür sei das CS₂ genannt, welches unter Einzelstoßbedingungen dissoziiert, aber bei Anwesenheit eines Puffergases CS₂⁻ nachweisbar wird. [37].

2.1.5 Dissoziativer Zerfall des temporären negativen Ions

Entgeht das TNI dem Schicksal der Autoionisation und zerfällt in ein thermodynamisch stabiles Anion sowie ein oder mehrere neutrale Fragmente laut Gl. 2.10, wird von *dissoziativer Elektronenanlagerung (DEA)* gesprochen. Auch hier lässt sich der Mechanismus unter Zuhilfenahme der BO-Potentialkurven und der Anwendung des Franck-Condon- bzw. des Reflexionsprinzips verdeutlichen. Eine Situation, wo das temporäre negative Ion via Dissoziation relaxiert, wird in Abb. 2.4 veranschaulicht. Die Potentialkurve des molekularen Anions M⁻ beschreibt im vorliegenden Fall einen stark repulsiven Verlauf, der direkt zur Dissoziation entlang der Reaktionskoordinate Q in die Fragmente R und X⁻ führt. Ein solch repulsiver Zustand bedeutet im Sinne der MO-Theorie die Besetzung eines Orbitals mit antibindenden Charakter durch das zusätzliche Elektron. Bis zur Überquerung des Schnittpunktes (R_c) der Potentialkurven M⁻ und M kann das TNI via Autoionisation (AD) in den neutralen Zustand zurückkehren. Hingegen nach der Überschreitung von R_c besteht nur noch die Möglichkeit der Dissoziation. Die zur DEA in Konkurrenz stehende AD ist für die Energieunschärfe Γ_A

auf der Potentialkurve M^- verantwortlich. In Abb. 2.4 wird dies angedeutet mit der Energieunschärfe Γ_A als Maß für die Autoionisationswahrscheinlichkeit des TNIs und der damit verbundenen Erniedrigung der Ausbeute an M^- mit einer Verschiebung des Peakmaximums zu niedriger Energie (*survival probability shift*). Die Auftretensenergie AE des thermodynamisch stabilen

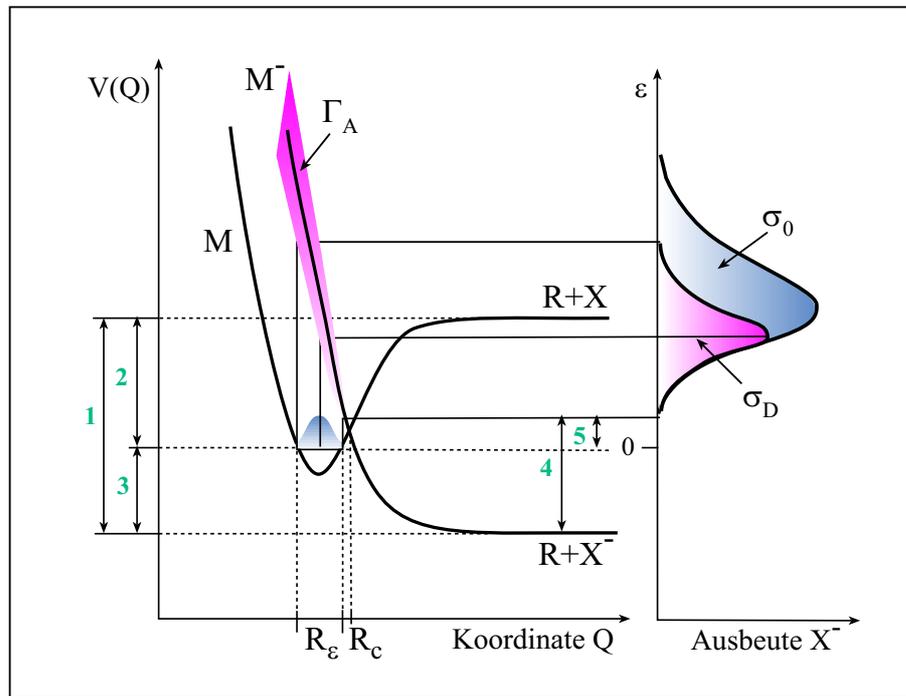


Abbildung 2.4: Born-Oppenheimer-Potentialkurvenmodell für einen DEA-Prozess, hier entlang eines repulsiven anionischen Zustandes. Rechts dargestellt sind die Querschnitte für den Anlagerungsprozess σ_0 und die DEA σ_D in Abhängigkeit der Elektronenenergie. Die thermodynamischen Größen 1–5 haben die folgende Bedeutung: 1= $EA(X)$, 2= $D(R-X)$, 3= ΔH_o , 4= E_{min}^* und 5= $AE(X^-)$.

Fragmentions X^- kann wie folgt bilanziert werden:

$$AE(X^-) = D(R-X) - EA(X) + E^* \quad (2.16)$$

$D(R-X)$ bezeichnet die Dissoziationsenergie der $R-X$ -Bindung, $EA(X)$ die Elektronenaffinität des Teilchens X und E^* die Überschussenergie. Die

mindestens notwendige Energie zur Bildung von X^- wird thermodynamische Auftritts- oder Schwellenenergie ΔH_o genannt:

$$\Delta H_o(X^-) = D(R - X) - EA(X) \quad (2.17)$$

Ist ΔH_o bekannt, ist die Überschussenergie einfach über die experimentelle Bestimmung von $AE(X^-)$ zugänglich:

$$E^* = AE(X^-) - \Delta H_o(X^-) \quad (2.18)$$

Im Fall von zweiatomigen Molekülen unter Ausschluss elektronischer Anregung kann E^* nur in Form von Translationsenergie der Fragmente auftreten. Sie kann mit Hilfe von Flugzeitmessungen in der Gasphase und im Molekularstrahl bestimmt werden [38, 39].

Der DEA-Querschnitt σ_D ist abhängig von der Elektronenenergie und kann näherungsweise ausgedrückt werden als [40]:

$$\sigma_D(\epsilon) = \sigma_0 P \quad (2.19)$$

σ_0 repräsentiert den Querschnitt für die Bildung der Resonanz und P ihre Überlebenswahrscheinlichkeit hinsichtlich AD. Letztere wiederum steht mit der mittleren Lebensdauer τ_A und der Zeit τ_D , die das Molekül zur Dissoziation benötigt, in folgender Beziehung:

$$P = \exp\left(-\frac{\tau_D}{\tau_A}\right) \quad (2.20)$$

mit

$$\tau_D = \int_{R_\epsilon}^{R_c} \frac{1}{v(R)} dR \quad (2.21)$$

R_ϵ stellt hier den Kernabstand zur Zeit des Übergangs vom Neutralteilchen zum Anion, d. h. im Franck-Condon-Bereich, und $v(R)$ die Radialgeschwindigkeit zwischen R und X^- dar. Sie hängt mit R_ϵ zusammen:

$$v(R) = \sqrt{\frac{2}{\mu} [E^* - V_{M^-}(R)]} \quad (2.22)$$

wobei μ die reduzierte Masse von R und X^- , E^* die Überschussenergie und V_{M^-} die potentielle Energie des Anions M^- sind. Die AD-Lebensdauer wird über die Energieunschärfe angegeben als:

$$\tau_A = \frac{\hbar}{\Gamma_A} \quad (2.23)$$

Die möglichen Übergänge im Franck-Condon-Bereich R_ϵ weisen eine unterschiedliche Überlebenswahrscheinlichkeit P auf. Dies ist zum einen dadurch bedingt, dass τ_A des TNIs mit steigender Elektronenenergie sinkt, während es gleichzeitig eine längere τ_D überstehen muss, um den Kreuzpunkt R_ϵ zu passieren und schließlich zu dissoziieren. Aus Gl. 2.20 ist ersichtlich, dass beide Effekte die Dissoziation des TNIs mit zunehmender Energie unwahrscheinlicher werden lassen. Dies schlägt sich in der Erniedrigung des dissoziativen Anlagerungsquerschnittes σ_D des Ions X^- mit einer Verschiebung des Peakmaximums hin zu niedriger Energie (*survival probability shift*) nieder (s. Abb. 2.4). Die niederenergetische Resonanz von CF_3Cl ist ein Beispiel dafür, wo die Autoionisation zu Ungunsten der Dissoziation den Zerfall des TNIs dominiert [41].

Der eingezeichnete energieabhängige Elektroneneinfangquerschnitt σ_0 ergibt sich wiederum aus der Spiegelung der Grundzustandswellenfunktion des Neutralteilchens M nach dem Reflexionsprinzip [28, 30]. Der Einfangquerschnitt sinkt generell mit steigender Elektronenenergie. Für sehr niedrige Energien (an der Schwelle) wird hierbei eine Abnahme gemäß $\sigma(\epsilon, \ell = 0) \propto \epsilon^{-1/2}$ angegeben [42, 43, 44], während bei höheren Elektronenenergien ein reziproker Zusammenhang $\sigma(\epsilon) \propto \epsilon^{-1}$ besteht [42].

Außerdem können die Position der Potentialkurven zueinander, die Steifheit des Oszillators von M und die Repulsivität von M^- die Lage und das Profil von σ_D stark beeinflussen.

Angemerkt sei noch, dass die anionischen Zustände, die zu einer Dissoziation führen nicht notwendigerweise repulsiver Natur sein müssen. Ferner können die Umlagerung des TNIs sowie Prädissoziation ebenfalls in einer Dissoziation des Anions münden.

2.2 Van der Waals-Cluster

Unter der Bezeichnung Cluster werden grundsätzlich Gebilde zusammengefasst, die aus mehreren Atomen oder Molekülen aufgebaut sind und deren Zusammenhalt auf attraktiven Wechselwirkungskräften basiert [45]. Diese reichen von schwachen induzierten Dipol-Dipol-Kräften (z.B. Ar_n) über Wasserstoffbrückenbindungen (z.B. im $(\text{HF})_n$) bis hin zu Valenzbindungen (z.B. C_{60}) und ionischen Bindungen (z.B. $(\text{NaCl})_n$) [46]. Die Dissoziationsenergien variieren entsprechend zwischen 0.3 eV und 4 eV. Den Molekülclustern wird hierbei die bedeutende Rolle als Bindeglied zwischen den freien Molekülen in der Gasphase und der flüssigen Phase zugeschrieben.

In der vorliegenden Arbeit werden schwerpunktmäßig Elektroneneinfangreaktionen bei Molekülen und molekularen Aggregaten untersucht. In den folgenden Abschnitten soll daher auf die Wechselwirkung zwischen neutralen Molekülen und zwischen einem Ion und einem Molekül im van der Waals-Cluster näher eingegangen werden.

2.2.1 Intermolekulare Wechselwirkungen

Die van der Waals-Kräfte lassen sich in drei Gruppen unterteilen, die sich getrennt voneinander behandeln lassen:

1. elektrostatische Wechselwirkung:

Sie beschreibt die potentielle Energie $V_{\mu\mu}$, die zwischen zwei polaren Molekülen auftritt:

$$V_{\mu\mu} = \frac{\mu_1\mu_2}{4\pi\epsilon_0 r^3} (2 \cos \vartheta_1 \cos \vartheta_2 - \sin \vartheta_1 \sin \vartheta_2 \cos \varphi) \quad (2.24)$$

μ bezeichnet das (permanente) Dipolmoment der Teilchen 1 und 2, ϵ_0 die elektrische Feldkonstante und r den Abstand der Masseschwerpunkte. Der Klammerausdruck beschreibt die relative Orientierung der Dipole zueinander: ϑ_1 und ϑ_2 bezeichnen den Winkel zwischen den Dipolvektoren $\vec{\mu}_1$ bzw. $\vec{\mu}_2$ und der durch r festgelegten Achse und φ den Winkel zwischen den Dipolen senkrecht zu dieser Achse.

Dem Streben nach der energetisch günstigsten Orientierung der Dipole entgegengerichtet, ist die Wärmebewegung der Teilchen. Dieser Temperatureinfluss wird durch die Boltzmann-Verteilung berücksichtigt und in alle Raumrichtungen gewichtet, so dass sich dann das effektive Potential ermitteln lässt als:

$$V_{\mu\mu} = -\frac{2}{3kT} \left(\frac{\mu_1\mu_2}{4\pi\epsilon_0} \right)^2 r^{-6} \quad (2.25)$$

worin k die Boltzmann-Konstante und T die Temperatur angeben. Die Gl. 2.25 verliert sowohl bei hohen als auch niedrigen Temperaturen ihre Gültigkeit. Bei hohen Temperaturen überwindet die thermische Bewegung der Teilchen die anziehenden Kräfte und $V_{\mu\mu}$ addiert sich zu Null. Das Einfrieren der Rotation bei sehr niedrigen Temperaturen verursacht eine Abhängigkeit $V_{\mu\mu} \propto r^{-3}$.

2. induktive Wechselwirkung:

Sie beschreibt die Wechselwirkung, welche ein permanenter Dipol 1 auf ein unpolares Molekül 2 ausübt. Das elektrische Feld des Dipols bewirkt eine Ladungsverschiebung auf einem unpolaren Teilchen und induziert somit einen Dipol, dessen mittleres attraktives Wechselwirkungspotential V_{ind} mit dem permanenten Dipol lautet:

$$V_{ind} = -\frac{\alpha'_2\mu_1^2}{4\pi\epsilon_0} r^{-6} \quad (2.26)$$

worin α'_2 das Polarisierbarkeitsvolumen des Moleküls 2 ist.

3. Dispersionswechselwirkung:

Die rasche Bewegung der Elektronen in einem unpolaren Molekül 1 kann kurzzeitige Inhomogenitäten der Ladungsverteilung hervorrufen, welche die Ausbildung eines momentanen Dipolmoments μ_1^* zur Folge haben. Das elektrische Feld dieses Dipols seinerseits polarisiert das Molekül 2 und induziert ein Dipolmoment μ_2^* , was zu einer Anziehung

der Moleküle führt. Eine Umorientierung von μ_1^* wird von der entsprechenden Richtungsänderung von μ_2^* begleitet, so dass die anziehende Wechselwirkung V_{disp} immer bestehen bleibt. Sie kann mit Hilfe der *Londonschen* Formel näherungsweise bestimmt werden:

$$V_{disp} = -\frac{3}{2} \frac{\alpha_1' \alpha_2' I_1 I_2}{I_1 + I_2} \quad (2.27)$$

I_1 und I_2 sind die Ionisierungsenergien der betreffenden Moleküle.

Aus den Gl. 2.25–2.27 ist zu erkennen, dass die drei unterschiedlichen intermolekularen attraktiven Wechselwirkungsarten die gleiche Abstandsabhängigkeit von r^{-6} aufweisen. Verringern sich die Abstände der Moleküle, treten zunehmend abstoßende Kräfte der Kerne und Elektronen in Erscheinung. Das empirische *Lennard-Jones*(12,6)-Potential beschreibt annähernd das Gesamtwechselwirkungspotential V :

$$V = -ar^{-6} + br^{-12} \quad (2.28)$$

Die Parameter a und b sind hierbei stoffspezifische Konstanten.

2.2.2 Ion-Molekül-Wechselwirkungen im Cluster

Die Situation ändert sich, wenn die Wechselwirkung eines geladenen Objektes¹ mit einem neutralen Molekül betrachtet wird. Die Anwesenheit der Ladung bzw. des damit verbundenen elektrischen Feldes übt eine wesentlich stärkere Anziehungskraft auf den Dipol des neutralen Teilchen aus.

Beim Wechselwirkungspotential $V_{\mu e}$ einer Ladung mit einem permanenten Dipol finden wir den folgenden Zusammenhang:

$$V_{\mu e} = -\frac{\mu e}{4\pi\epsilon_0} r^{-2} \quad (2.29)$$

Die Wechselwirkung einer Ladung mit einem induzierten Dipol ist bereits in Abschnitt 2.1.3 behandelt worden. Aus Gl. 2.12 ist die r^{-4} -Abhängigkeit von V_{ind} schon bekannt. Diese grundlegenden Beziehungen lassen sich

¹gemeint ist das durch die Elektronenanlagerung gebildete Anion

natürlich nicht ohne weiteres auf Mehrteilchengebilde übertragen, aber als grobe Schätzung der Bindungsenergien im neutralen oder im ionischen van der Waals-Cluster können sie dienen.

Eine andere Form der Beschreibung der Verhältnisse im ionischen Cluster erlaubt die Betrachtung einer Ladung q in einem Dielektrikum (Kontinuum) mit der Dielektrizitätskonstante ε . Befindet sich ein Ion mit $q = ze$ und r_i in einem Dielektrikum mit ε , so kann das sphärische Potential durch $\phi = q/4\pi\varepsilon r_i$ angegeben werden. Wird ein einfach geladenes Teilchen in einem Cluster als Medium betrachtet, so gilt $|q| = e$. Die zum Aufbau von ϕ im Cluster nötige Arbeit W ergibt sich aus der Lösung des Integrals:

$$W = \int_0^e \phi dq = \frac{1}{4\pi\varepsilon r_i} \int_0^e q dq = \frac{e^2}{8\pi\varepsilon r_i} \quad (2.30)$$

Die Freie Solvatationsenthalpie ΔG_{solv}^o des Ions ist die Differenz der geleisteten Arbeit im Vakuum und im Dielektrikum. Mit der Einführung der relativen Dielektrizitätskonstante ε_r aus der Beziehung $\varepsilon = \varepsilon_0 \varepsilon_r$ (im Vakuum gilt $\varepsilon_r = 1$), erhält man die *Born-Gleichung*:

$$\Delta G_{solv}^o = \frac{1}{8\pi\varepsilon_0 r_i} \left(1 - \frac{1}{\varepsilon_r} \right) \quad (2.31)$$

Im neutralen Cluster kann die Verdampfungsenthalpie als (grobes) Maß für die mittlere Bindungsenergie dienen.

2.3 Erzeugung der van der Waals-Clustern

Zur Darstellung von van der Waals-Clustern stehen mehrere Techniken zur Verfügung [47, 48, 49]. Die erstmals von Kantrowitz und Grey [50] theoretisch erarbeitete Idee des Überschalldüsenstrahls ist heute die am häufigsten eingesetzte Clusterquelle. Auch in dieser Arbeit basiert die Erzeugung der Aggregate auf dieser Methode. Daher sollen die grundlegenden Verhältnisse in den folgenden Kapiteln knapp erläutert werden. Detaillierte Abhandlungen finden sich in den angegebenen Referenzen.

2.3.1 Adiabatische Expansion eines idealen Gases

Bei der adiabatischen Expansion eines Gases mit dem Anfangsdruck p_0 auf p durch eine Düse des Durchmessers d , wird ein Teil der ungeordneten Wärmebewegung der Teilchen, bestimmt durch p_0, T_0 , in gerichtete Translationsenergie umgewandelt. Geht man von isentropischen Bedingungen aus, folgt aus dem Energieerhaltungssatz für das ideale Gas vor und nach der Expansion:

$$H_0 + \frac{1}{2}mv_0^2 = H + \frac{1}{2}mv^2 \quad (2.32)$$

H ist die Enthalpie des Gases und $\frac{1}{2}mv^2$ die kinetische Energie der Strömung. Der Index "0" kennzeichnet den Zustand vor der Expansion. Da im thermischen Gleichgewicht vor der Expansion keine Strömungsgeschwindigkeit vorliegt, ist $v_0 = 0$. In Gl. 2.32 kann die Enthalpie durch den Term $H = c_p T$, mit c_p der Wärmekapazität des Gases bei konstantem Druck, substituiert werden:

$$c_p T_0 = c_p T + \frac{1}{2}mv^2 \quad (2.33)$$

Diese Beziehung offenbart, dass mit der Abnahme der Temperatur des Gases durch die adiabatische Expansion eine Zunahme der kinetischen Energie der Atome im Strahl verbunden sein muss. Für den Fall $T = 0$ wäre demnach die maximale kinetische Energie mit $E_{kin}^{max} = c_p T_0 = \frac{5}{2}kT_0$ erreicht.

Mit Festlegung der *Machzahl* M , als Verhältnis der Strömungsgeschwindigkeit v zur lokalen Schallgeschwindigkeit u , erhält man durch Einsetzen von:

$$M = \frac{v}{u} \quad u = \sqrt{\frac{\kappa k_B T}{m}} \quad k_B = c_p - c_v \quad \kappa = \frac{c_p}{c_v}$$

in Gl. 2.33 und Umformen die Beziehung:

$$\frac{T}{T_0} = \left(1 + \frac{\kappa - 1}{2} M^2\right)^{-1} \quad (2.34)$$

Als k_B wird die Boltzmannkonstante und als κ der Adiabatenkoeffizient bezeichnet, welcher das Verhältnis der Wärmekapazitäten bei konstantem Druck c_p und Volumen c_v widerspiegelt. Über die *Poissonschen* Gleichungen

lassen sich die thermodynamischen Variablen Druck p , Temperatur T und Dichte ρ wie folgt miteinander verknüpfen:

$$\frac{T}{T_0} = \left(\frac{p}{p_0}\right)^{\frac{\kappa-1}{\kappa}} = \left(\frac{\rho}{\rho_0}\right)^{\kappa-1} \quad (2.35)$$

Ein hoher Kühlungseffekt tritt demnach durch Senkung von T_0 oder Erhöhung von p_0 ein. Durch die Verbindung der Gl. 2.35 mit 2.34 wird ein direkter Zusammenhang von T , p und ρ mit M hergestellt. Außerdem hängt M von der zurückgelegten Flugstrecke x sowie d ab und kann näherungsweise mit $M = \text{const} \cdot (x/d)^{\kappa-1}$ angegeben werden. Ist sie bestimmbar, lassen sich die thermodynamischen Variablen errechnen. Die Abb. 2.5 a skizziert das Verhalten von T , p und ρ in Abhängigkeit des reduzierten Abstands von der Düse (x/d). In 2.5 b sind die *Maxwellsche* Geschwindigkeitsverteilung in Strahlrichtung für einen effusiven ($M=0$) und für einen gerichteten Strahl ($M>0$) abgebildet (beides nach Ref. [49]). Die Graphik verdeutlicht den zu erwartenden

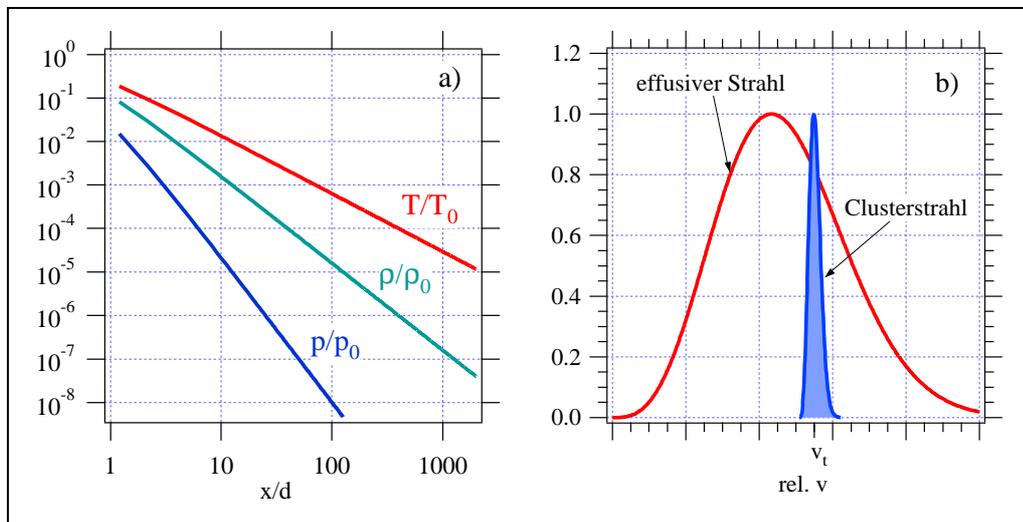


Abbildung 2.5: a) Die Verhältnisse von p , T und ρ bei der adiabatischen Expansion eines idealen Gases in Abhängigkeit des reduzierten Düsenabstandes x/d . b) Die Maxwell-Boltzmann-Geschwindigkeitsverteilung eines effusiven Strahls nach $f(v) \sim v^3 e^{-\frac{v^2}{kT}}$ sowie eines Überschallmolekularstrahls.

den steilen Abfall von p , T und ρ bei der Expansion des Gases ins Vakuum mit zunehmender Entfernung von der Düse, was gleichbedeutend mit dem Anstieg von M ist. Das Wachstum von M dauert bis zum Erreichen der sog. *Endmachzahl* an. Sie gibt an, bei welcher Entfernung von der Düse keine Stöße mehr im Strahl stattfinden und somit p , T und ρ konstant bleiben. Sie wird ausgedrückt als $M_{end} = const \cdot (p_0 d)^{\frac{1-\kappa}{\kappa}}$.

2.3.2 Adiabatische Expansion eines molekularen Gases

Im Unterschied zu den idealen einatomigen Gasen ist das Bewegungsmuster mehratomiger Gase wesentlich komplexer. Rotations- und Vibrationsfreiheitsgrade stehen zur Verfügung, die dazu beitragen, den Adiabatenkoeffizienten zu senken. Er kann bei einem Molekül mit f angeregten Freiheitsgraden für Rotation und Schwingung angegeben werden als:

$$\kappa = \frac{5 + f}{3 + f} \quad \lim_{f \rightarrow \infty} \kappa = 1 \quad (2.36)$$

Der Grenzfall $\kappa = 1$ lässt Gl. 2.34 in $T = T_0$ übergehen, was der Eliminierung des Kühleffektes gleichkommt.

Zur Vermeidung dieses Problems, wird mit der sog. *seeded beam*-Technik gearbeitet. Die zu messende Substanz wird in einem großen Überschuss eines Edelgases (Trärgas) ins Vakuum expandiert. Das ideale Gas übt die Funktion eines Kältebades aus und κ nimmt die Form an:

$$\kappa = 1 + \left[\sum_i \frac{x_i}{\kappa_i - 1} \right]^{-1} \quad (2.37)$$

worin x_i den Molenbruch der Komponenten darstellt. Bei sehr starker Verdünnung der Substanz (Seedgas) ist dessen Strömungsgeschwindigkeit gleich der des idealen Trärgases. Unter Verwendung von Argon errechnet sich mit Hilfe von $v_t = \sqrt{5kT_0/m}$ eine mittlere Geschwindigkeit von ca. 560 ms^{-1} und in Helium von ca. 1770 ms^{-1} .

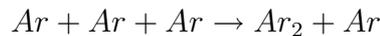
2.3.3 Clusterbildung und Kondensation im Düsenstrahl

Mit Hilfe der *Knudsenzahl* K lassen sich die veränderten Verhältnisse beim Übergang vom effusiven Molekularstrahl zum gerichteten Überschalldüsenstrahl (oder auch Clusterstrahl) beschreiben:

$$K = \frac{\lambda}{d} \quad (2.38)$$

λ ist hier die mittlere freie Weglänge des Gasteilchens vor der Expansion und verhält sich somit umgekehrt proportional zu p_0 . Bei $K > 1$ handelt es sich um einen effusiven Strahl und entsprechend bei $K < 1$ um einen Überschallstrahl.

Bislang wurde nur die Entwicklung der thermodynamischen Variablen während der adiabatischen Expansion beleuchtet, aber noch nicht auf den Mechanismus der Clusterentstehung im Strahl eingegangen. Es ist ein sehr komplexer Prozess, für den es noch keine alles umfassende Theorie gibt. Den kleinsten zu betrachtenden Cluster repräsentiert das dimere Teilchen. Sinkt nun im Düsenstrahl durch die adiabatische Expansion die Temperatur unter die schwache Bindungsenergie des Dimers, ist eine Stabilisierung durch Dreierstöße der Monomere vernünftig. Für das ideale Gas Argon:



haben Milne *et al.* das kinetische Modell geschaffen. Die erzeugten Dime-
re fungieren als Kondensationskeime und initiieren bzw. beschleunigen das
Wachstums des Clusters.

Die theoretische Behandlung der Clusterbildung durch homogene Kon-
densation im Strahl wird von Wegener und Parlange diskutiert [51]. Eine
qualitative Betrachtung dieses Phasenüberganges im Bild eines übersättigten
Gases soll anhand von Abb. 2.6 demonstriert werden. Das zu expandierende
Gas befindet sich zunächst in einem Gleichgewichtszustand, charakterisiert
durch den Punkt p_0, T_0 in Abb. 2.6. Während der Expansion läuft es ent-
lang der Adiabate, schneidet dabei die temperaturabhängige Gleichgewichts-
dampfdruckkurve $p_D(GG)$ im Punkt A und tritt in die Übersättigungszone
(schraffiert) ein. Gelangt es zum auf der Übersättigungsdampfdruckkurve

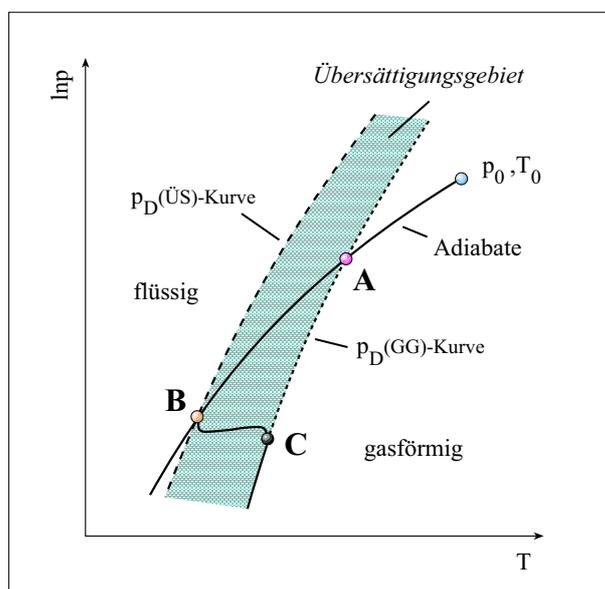


Abbildung 2.6: Schematisches p,T -Diagramm zur qualitativen Beschreibung der homogenen Kondensation im Düsenstrahl. Das Gas bewegt sich zunächst entlang der Adiabate und tritt am Punkt A in das Übersättigungsgebiet ein. Angekommen an B, setzt spontane Kondensation ein, das Gas kühlt sich ab und erreicht C.

$p_D(\ddot{U}S)$ gelegenen Punkt B, setzt spontane Kondensation ein, d. h. die Bildung von Clustern. Die bei jeder Bindungsknüpfung freiwerdende Energie heizt den Cluster schrittweise auf, was zum Abknicken der Expansionskurve von der Adiabate führt. Die Kondensation der Gasmoleküle endet, wenn der Gleichgewichtszustand C hergestellt ist.

Die effiziente Abkühlung des Clusters kann durch das Verdampfen von Bestandteilen eintreten. Folglich sind bereits die am Nachweis- oder Reaktionsort ankommenden Cluster nur noch ein Abbild ihrer ursprünglichen Konfiguration. Das bedeutet, dass sich die durch die Erzeugung bedingte breite Größenverteilung über den gesamten Zeitraum hinweg ständig ändert.

Schließlich beeinflusst die Ionisierung des Clusters selbst die Größenverteilung, da durch den unmittelbaren Energieeintrag in das System eine Fülle von Fragmentierungsreaktionen sowie weitere Verdampfungsprozesse ausgelöst werden. Beispielsweise dauert es in einem kleinen Edelgascluster Ar_7 nach seiner Ionisierung zum positiven Teilchen nur ca. 6 ps, bis das erste Argonatom verdampft wird. 50 ps später haben vier weitere Atome den Cluster verlassen [52].

Die Temperatur des Clusters und die Bestimmung seiner Größe sind zwei wichtige, aber sehr schwierig zu kontrollierende Parameter. Ein detaillierte Studie über den Einfluss der Düsengeometrie auf die Clusterbildung in Abhängigkeit der kontrollierbaren Expansionsparameter p_0 und T_0 und der Versuch, mit Hilfe des empirisch entwickelten Modells der *corresponding jets* Voraussagen für die Clustergröße zu treffen, sind von Hagena und Obert beschrieben worden [53].

Die Temperatur eines großen Clusters ($n > 30$) kann nach Ref. [49] wie folgt abgeschätzt werden:

$$\tau^{-1} = \nu g e^{-\frac{D}{kT}} \quad (2.39)$$

mit τ der durch das Experiment bestimmten Lebensdauer des Clusters, ν der charakteristischen Schwingungsfrequenz, g dem "Entartungsgrad" (entspricht etwa der sich an der Oberfläche des Clusters befindlichen Teilchen $N_s = 4N^{\frac{2}{3}}$ mit N der Gesamtteilchenzahl im Cluster) und D der Dissoziationsenergie. Anhand eines Zahlenbeispiels kann dies verdeutlicht werden: ein $(\text{CO}_2)_{60}^+$ -Cluster fliege durch ein Massenspektrometer und benötige $\tau = 1\mu\text{s}$, um zum Detektor zu gelangen. Unter Vernachlässigung der inneren Freiheitsgrade des Moleküls, mit $\nu \approx 10^{12} \text{ s}^{-1}$ und $g \approx N_s = 39$ erhalten wir für das Verhältnis $D/k_B T \approx 17.48$. Mit $D \approx 0.21 \text{ eV}$ muss der Cluster kälter sein als $k_B T = 12 \text{ meV} \approx 139 \text{ K}$, damit kein Molekül durch Verdampfung auf der Flugstrecke verloren geht. Hat der Cluster 100 CO_2 -Moleküle muss die Temperatur unter 133 K sinken. Genauere Temperaturabschätzungen sind mit einer Erweiterung der Gl. 2.39 von Engelking möglich [54]. Gspann und Klots [55] zeigen einen anderen Weg auf, sich Zugang zur Temperatur im Cluster zu schaffen.

2.4 Elektronenanlagerung an Cluster

Wächst ein isoliertes Molekül (oder Atom) M durch Kondensation weiterer m Teilchen zu einem Cluster M_m heran, so ändern sich durch die aufgebaute Umgebung allmählich seine Eigenschaften. In welchem Ausmaß hängt u. a.

von der Größe m ab. In den folgenden Punkten kann sich dieser Umgebungseinfluss bei den Elektronenanlagerungsreaktionen bemerkbar machen:

- kollektive Eigenschaften im Cluster treten auf
- das freie Elektron kann vor dem Einfang an einzelnen Molekülen gestreut werden
- das Medium stabilisiert das gebildete TNI und nimmt Einfluss auf dessen Schicksal

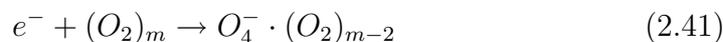
2.4.1 Kollektive Cluster-Elektron-Wechselwirkung

Unter der Berücksichtigung, dass die *de Broglie*-Wellenlänge eines Elektrons mit niedriger Energie in der Größenordnung der intermolekularen Abstände liegt (einem Elektron mit $\epsilon = 1$ eV kann die *de Broglie*-Wellenlänge von 12.4 \AA zugeordnet werden), sind Streuungen bei dieser Energie nicht mehr auf ein Zentrum beschränkt, sondern als gleichzeitige Streuung über mehrere Zentren zu verstehen.

Das freie Elektron verursacht zunächst die Polarisierung des ganzen Clusters. Anschließend erfolgt die Lokalisierung der Ladung entweder an einem individuellen im Cluster anwesenden Molekül:



oder einer Subeinheit des Clusters (Bsp. $(O_2)_m$):



oder dem gesamten Cluster (Bsp. C_{60}):

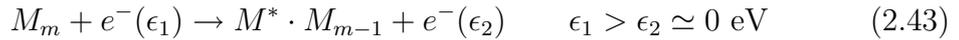


Die Bildung negativer Ionen ist aber nicht mehr nur auf den Elektroneneinfang in lokalisierte MOs beschränkt. Beispielsweise wurde in $(H_2O)_m$ - und $(NH_3)_k$ -Clustern beobachtet, dass beim Überschreiten einer kritischen

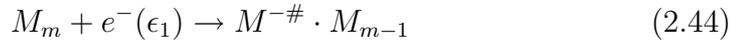
Größe m bzw. k das Elektron kollektiv von den Dipolen der Moleküle gebunden wird [56, 57]. Im Fall von $(\text{H}_2\text{O})_m^-$ können hierbei stabile Cluster mit $m \geq 2$ [58] und von $(\text{NH}_3)_k^-$ mit $k \geq 35$ detektiert werden. Daraufhin beschäftigten sich mehrere theoretische Arbeiten damit, den Bindungszustand des Elektrons im Cluster zu klären. Sie kommen zu dem Ergebnis, dass das Elektron bei $12 \leq m \leq 64$ einen Oberflächenzustand besetzt, während es bei $m \geq 64$ im Inneren lokalisiert wird [59, 60]. Die Resultate des Ammoniaks fallen dagegen weniger eindeutig aus. Nach einem Ansatz von Marchi *et al.* ist der energetisch günstigste Bindungszustand für das Elektron bei $k \geq 35$ an der Oberfläche [61], im Gegensatz dazu soll es sich nach den Simulationen von Barnett *et al.* im Innern des Clusters befinden [62]. Solvatisierte Elektronen sind erstmals bereits 1864 in flüssigem Ammoniak beschrieben worden [63].

2.4.2 Lokale Molekül-Elektron-Wechselwirkung im Cluster

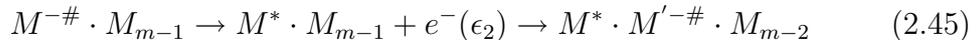
Ein Elektron e^- mit ausreichend hoher kinetischer Energie ϵ_1 kann an einem Molekül M im Cluster M_m inelastisch gestreut werden. Wie in Gl. 2.2 verliert das Elektron einen Teil oder seine gesamte Energie unter elektronischer Anregung von M :



Ein Elektron kann selbstverständlich auch unter Ausbildung einer *shape*- oder *core excited*-Resonanz an M im Cluster temporär eingefangen werden:



Verlässt das Elektron das Molekül M unter Verlust seiner kinetischen Energie, und ist im Cluster ein weiteres Molekül M' anwesend, welches einen hohen Einfangquerschnitt für langsame Elektronen besitzt, kann das abgebremste Elektron $e^-(\epsilon_2 \simeq 0 \text{ eV})$ von M' eingefangen werden:



Handelt es sich beim Donor M und Akzeptor M' um zwei Moleküle der gleichen Substanz, wird der Prozess als *selfscavenging*, bei zwei Molekülen unterschiedlicher Verbindungen als *autoscavenging* bezeichnet. Ausgeprägtes *selfscavenging* zeigen beispielsweise CF_3I [64] und CH_3I [65], *autoscavenging*-Verhalten lässt sich beim System SF_6/N_2 beobachten [66].

2.4.3 Wechselwirkung des temporären negativen Ions mit der Clusterumgebung

Die schwache Bindung im van der Waals-Aggregat hat zur Folge, dass die Potentialkurve eines Moleküls im neutralen Cluster im Vergleich zum isolierten Molekül nur schwach abgesenkt ist. Eine wesentlich stärkere Absenkung, relativ zum Muttermolekülanion unter Einzelstoßbedingungen betrachtet, erfährt auf Grund der größeren attraktiven Wechselwirkung zwischen Ion und (permanentem/induziertem) Dipol das Clusteranion. Im Elektronenanlagerungsprozess äußert sich dies in der Verschiebung der Resonanzen in Richtung niederer Elektronenenergie (sog. *Rotverschiebung*).

Diese Energieerniedrigung kann mehrere hundert meV betragen. Manchmal reicht es aus, die negative EA einiger Moleküle in einen positiven Wert im Cluster wandeln. Einen solchen Sachverhalt findet man beispielsweise beim CO_2 vor. Während keine Detektion von CO_2^- auf Grund der negativen EA von CO_2 (EA= -0.6 ± 0.2 eV) [67]) im Elektronenanlagerungsexperiment möglich ist, kann aber das Dimer $(\text{CO}_2)_2^-$ nachgewiesen werden [68, 69]. Der theoretischen Arbeit von Rossi zufolge, weist das $(\text{CO}_2)_2$ dann eine positive EA auf, wenn das molekulare Anion als Assoziat eines gewinkelten CO_2^- und eines linearen CO_2 vorliegt [70].

Die Auswirkung der Rotverschiebung des TNIs infolge der Energieabsenkung der Potentialkurve auf die energetische Lage des beobachteten DEA-Produktes X^- im Cluster wird in Abb. 2.7 schematisch dargestellt. Die genaue Lage der Potentialkurve ist von der Clustergröße m abhängig.

Andererseits wird das Dissoziationsprodukt X^- infolge des zunehmenden Solvatationsgrades mehr Energie benötigen, um den Clusterverband zu ver-

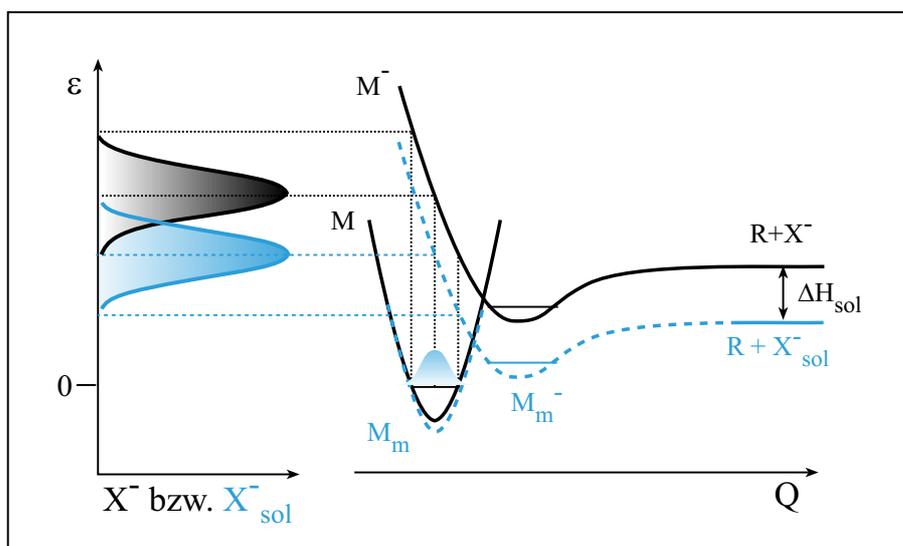
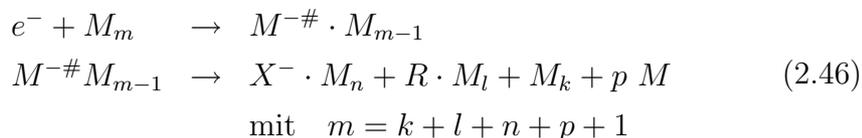


Abbildung 2.7: Illustration der Rotverschiebung von X^- hervorgegangen durch einen DEA-Prozess im Cluster im Vergleich zum isolierten Molekül

lassen, als es beim isolierten Monomer der Fall ist. Dies äußert sich in einer Verschiebung der X^- -Resonanz hin zu höherer Energie (sog. *Blauverschiebung*). Inwieweit sich Blau- und Rotverschiebung gegenseitig kompensieren oder ein Effekt den anderen dominiert, hängt entscheidend mit der Reaktionsdynamik des Systems zusammen.

So können neben stabilen Anionen X^- auch Ionen-Molekül-Komplexe der Zusammensetzung $X^- \cdot M_n$ (auch bezeichnet als solvatisierte Ionen) entstehen. Das gleiche trifft für das oder die neutralen Fragmente und die undissoziierten Moleküle zu. Ein allgemein gehaltenes Fragmentationsmuster unterstreicht die Vielfalt der möglicherweise entstehenden Produkte:



Ein Molekül, welches ein sehr reichhaltiges Spektrum solvatisierter Ionen liefert, ist CF_3Cl . Es stehen die Produkte $X^- \cdot M_n$ mit $X = \text{Cl}, \text{F}, \text{ClF}$ und CF_3 und $n \geq 1$.

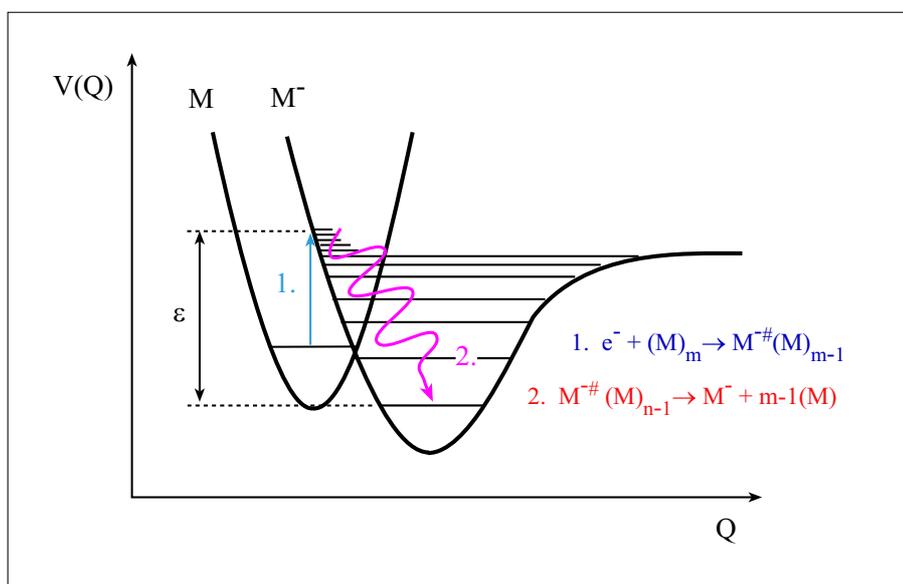


Abbildung 2.8: Schematische Darstellung des Mechanismus der evaporativen Anlagerung. Es wird ein individuelles Molekül im Clusterverbund betrachtet, welches das Elektron lokalisiert. Der Pfeil kennzeichnet die Abgabe der verfügbaren Energie ϵ an die Clusterumgebung unter Verdampfung von Einheiten M.

Eine andere Möglichkeit, die sich für das TNI bietet, ist der Übertragung der aufgenommenen Überschussenergie auf die benachbarten Teilchen im Cluster durch intermolekulare Stöße. Mit der Lokalisierung des Elektrons im bzw. am Cluster wird Energie im System deponiert, deren Folge das rasche Aufheizen des Clusters (nach 1 ps) ist. Diese Temperaturerhöhung führt vermehrt zu intermolekularen Stößen und zum Positionswechsel der Teilchen. Bei einer mittleren Stoßfrequenz von 10^{12} – 10^{10} Hz kann die überschüssige Energie effektiv unter Ausstoß der am schwächsten gebundenen Einheiten transferiert werden, so dass das TNI auch in den Grundzustand des Molekülanions relaxieren kann, sofern dieser stabil ist. Die Verdampfungsprozesse setzen nach einigen ps ein und dauern bis 10 ns an [60]. Dieser Mechanismus wird auch *evaporative Anlagerung* genannt [69]. Manchmal ist für diese Form der Stabilisierung des TNIs die Verdampfung des gesamten Clu-

sters von Nöten, aber nicht selten werden auch höhere Homologe der Form M_n^- beobachtet. Anhand des Potentialkurvenmodells in Abb. 2.8 wird dieser Mechanismus etwas vereinfacht dokumentiert. Die Betrachtung beschränkt sich nur auf das Molekül im Cluster, an welchem das Elektron lokalisiert wird, da anderenfalls die Darstellung unnötig kompliziert ist.

Beispiele für die Detektion von Muttermolekülanionen im van der Waals-Aggregat, welche unter Einzelstoßbedingungen nicht beobachtbar sind, gibt es eine ganze Reihe. An dieser Stelle sei auf O_2 verwiesen. In der Gasphase ist nur der Zerfall via DEA messbar, im Cluster hingegen konnten das O_2^- und Clusteranionen der Form $(O_2)_n^-$ mit $n=1-10$ gefunden werden [71, 72]. Ähnlich verhält es sich mit NF_3 [73] und CF_3I [64].