

Kapitel 4

Ergebnisse und Diskussion

In den kommenden Kapiteln sollen die Resultate aus den Reaktionen von monochromatischen niederenergetischen Elektronen (0 bis ca. 20 eV) mit van der Waals-Clustern in der Gasphase vorgestellt und diskutiert werden. Im Mittelpunkt stehen die Stabilisierung von Muttermolekülanionen, die unter Einzelstoßbedingungen nicht zugänglich sind, sowie die Ausbildung solvatisierter Ionen und Molekülkomplexe. Der Vergleich mit den Ergebnissen, gewonnen unter effusiven Bedingungen, spielt insofern eine wesentliche Rolle, dass er einen Aufschluss über den Umgebungseinfluss auf die Resonanzen und deren Schicksal geben kann (sog. *Clustereffekte*).

Der erste Teil beschäftigt sich mit den Elektronenanlagerungsreaktionen an halogenierte Ethane und kleine olefinische Systeme. Der zweite Teil widmet sich einigen Freonen, wobei es sich einerseits um Wasserstoff-haltige, andererseits um durchweg Fluor-, Chlor- oder Brom-substituierte Methanderivate handelt. Zur Bildung der *homogenen* van der Waals-Cluster dieser Substrate wird die *seeded beam*-Technik unter Verwendung von Ar oder He als Trägergas eingesetzt. In einem kurzen Ausblick am Ende des Kapitels wird noch auf die Elektronenanlagerung an einen *heterogenen* Cluster eingegangen.

4.1 Haloethane und -olefine

Im vorliegenden Teil werden die Ergebnisse aus den Untersuchungen der Elektroneneinfangreaktionen der Ethanderviate Pentafluorethyliodid C_2F_5I und -bromid C_2F_5Br sowie der ungesättigten Verbindungen Iodtrifluorethen C_2F_3I und 3.3.3-Trifluorpropen $C_3F_3H_3$ diskutiert.

Die Photodissoziationsreaktion der Alkyljodide und -bromide allgemein ist schon seit Jahrzehnten Gegenstand umfangreicher Untersuchungen [77, 78]. Die Kenntnis der Dynamik des unimolekularen Zerfalls von C_2F_5I und dessen Energieverteilung sind besonders durch das gestiegene Interesse an Iodlasern von Bedeutung. Ein weiteres Anwendungsgebiet eröffnet sich mit dem Plasmaätzen von SiO_2 , wo C_2F_5I und C_2F_5Br zunehmend eine Rolle spielen. Hierbei wird ausgenutzt, dass die im Ultra-Hochfrequenz-Plasma verfügbare Energie nur zur Dissoziation der energieärmeren C–X-Bindung ausreicht, wodurch sich mit hoher Selektivität CF_3 bzw. CF_2 -Radikale bilden [79]. Für die Selektivität ist vor allem die Wechselwirkung der im Plasma vorhandenen langsamen Elektronen mit den Molekülen verantwortlich (siehe unten). Bedingt durch ihre sehr kurze Lebensdauer in der Atmosphäre, bieten sie, vom ökologischen Standpunkt aus betrachtet, eine Alternative zu den üblicherweise eingesetzten perfluorierten Verbindungen CF_4 oder C_2F_6 . Die relativ labile C–I-Bindung im C_2F_3I lässt sich photolytisch sehr effektiv unter Bildung von C_2F_3 -Radikalen spalten [80].

Das $C_3F_3H_3$ ist auf vielfältige Weise nutzbar. Häufig wird es bei der Darstellung von Copolymeren [81, 82], u. a. auch mit thermoplastischen und elastischen Eigenschaften [83] verwendet. In der Form seines Oligomers findet $C_3F_3H_3$ Anwendung als elektrisch isolierendes Beschichtungsmittel (z. B. von Leiterplatten [84]). Ferner kann es, in der Mischung mit weiteren Fluoralkylen, ein zu R 12 alternatives, Ozon-schonendes Kühlmittel eingesetzt werden [85]. Desweiteren dient $C_3F_3H_3$ als Synthesebaustein bei *elektrophilen Additionen* oder auch bei der elektrochemischen Synthese fluorierter organischer Verbindungen [86].

4.1.1 Dissoziative Anlagerung an isoliertem C_2F_5I : Ladungs- und Energieverteilung beim unimolekularen Zerfall

Zunächst wird die Anlagerung langsamer Elektronen an C_2F_5I unter effusiven Bedingungen vorgestellt. Im Anschluss daran gibt die Analyse der kinetischen Energie der entstehenden Ionen mittels durchgeführter Flugzeitmessungen Aufschluss über die Energieverteilung im System beim unimolekularen Zerfall.

Während aus der Literatur nur ein einziges Schwarmexperiment mit C_2F_5I bekannt ist, liegen vom kleineren Homologen CF_3I detaillierte Studien vor [87, 64]. Es dissoziiert in der Gasphase bei 0 eV ausschließlich in I^- und CF_3 , und aus einer Resonanz bei 3.8 eV bilden sich F^- , FI^- und CF_3^- . Der Anlagerungsquerschnitt für thermische Elektronen wird mit $\sigma \approx 5 \times 10^{-14} \text{ cm}^2$ angegeben [88]. Sunagawa *et al.* ermitteln die Geschwindigkeitskonstante für die Reaktion von C_2F_5I mit thermischen Elektronen zu $k_T = 2 \times 10^{-8} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ [89]. Die Geschwindigkeitskonstante k_T und der Querschnitt $\sigma(v)$ hängen wie folgt miteinander zusammen:

$$k_T = \int f_T(v) v \sigma(v) dv \quad (4.1)$$

worin $f_T(v)$ die normierte Geschwindigkeitsverteilung und v die Geschwindigkeit der Elektronen bei der Temperatur T ist. Mit den gemittelten Größen \bar{v} und $\bar{\sigma}$ erhält man die einfache Beziehung:

$$k_T = \bar{v} \bar{\sigma} \quad (4.2)$$

Unter der Voraussetzung einer der Maxwell-Boltzmann-Geschwindigkeitsverteilung für die Elektronen ist die mittlere Geschwindigkeit gegeben durch:

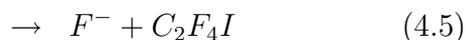
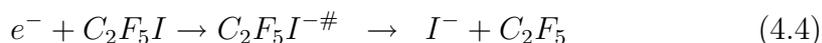
$$\bar{v} = \sqrt{\frac{8kT}{\pi m}} \quad (4.3)$$

mit einem Wert von $1.08 \times 10^7 \text{ cm s}^{-1}$ bei $T=300 \text{ K}$. Eingesetzt in Gl. 4.2 lässt sich der mittlere Einfangquerschnitt mit $\bar{\sigma} = 2 \times 10^{-15} \text{ cm}^2$ abschätzen [90]. Er liegt damit eine Größenordnung niedriger als beim CF_3I .

4.1.1.1 Selektiver Bindungsbruch bei niedriger Elektronenenergie

Die Abb. 4.1 stellt zunächst die Ionenausbeutespektren der DEA-Produkte I^- und F^- in Abhängigkeit der Elektronenenergie dar. Die intensivste Resonanz liegt nahe 0 eV, aus welcher ausschließlich das Iodid gebildet wird. Ein wesentlich schwächerer resonanter Beitrag von I^- tritt um 2.3 eV auf, der erst durch den Multiplikationsfaktor in Abb. 4.1 a deutlich sichtbar wird. Das Verhältnis der Intensitäten $I^-(0 \text{ eV})/I^-(2.3 \text{ eV})$ liegt bei etwa 70 : 1. Das breite, strukturierte Signal von F^- lässt die Überlappung dreier verschiedener Resonanzen erkennen (verdeutlicht durch die gestrichelten Kurven in Abb. 4.1 b. Das Maximum des ersten Peaks bei 2.5 eV stimmt gut mit der Lage der schwachen I^- -Resonanz überein. Ein Blick auf das Intensitätsverhältnis $F^-:I^-$ von 8 : 1 spiegelt die Dominanz von F^- bei dieser Energie wider. Weitere Peakmaxima liegen bei 3.8 und 5.4 eV. Das intensitätsschwache F^- -Signal bei 0 eV sollte aus thermodynamischer Sicht nicht mit einem DEA-Prozess an C_2F_5I im Zusammenhang stehen, sondern ist wahrscheinlich auf das Ablaufen einer Sekundärreaktion zurückzuführen. Die stabilen mehratomigen Fragmente CF_3^- oder $C_2F_5^-$, beobachtbar aus C_2F_6 [91, 92], lassen sich aus C_2F_5I nicht detektieren.

Für den resonanten Elektronenanlagerungsprozess, der durch den dissoziativen Zerfall zur Beobachtung der Anionen I^- und F^- führt, lassen sich folgende Reaktionsgleichungen formulieren:



Die thermodynamischen Auftrittsschwellen der Reaktionen (4.4) und (4.5) können mit Hilfe der in Tab. 4.1 aufgelisteten Daten bestimmt werden. Ein Wert für die Bindungsenergie von $F-C_2F_4I$ ist aus der Literatur nicht verfügbar. Da aber die Abweichung der Dissoziationsenergien $D(X-C_2F_5)$ und $D(X-CF_3)$ mit $X=F, Cl$ und Br nur 2-3% beträgt (Daten in Ref. [93]), kann für $D(F-C_2F_4I)$ näherungsweise der Wert von $D(F-CF_2I) = (4.9 \pm$

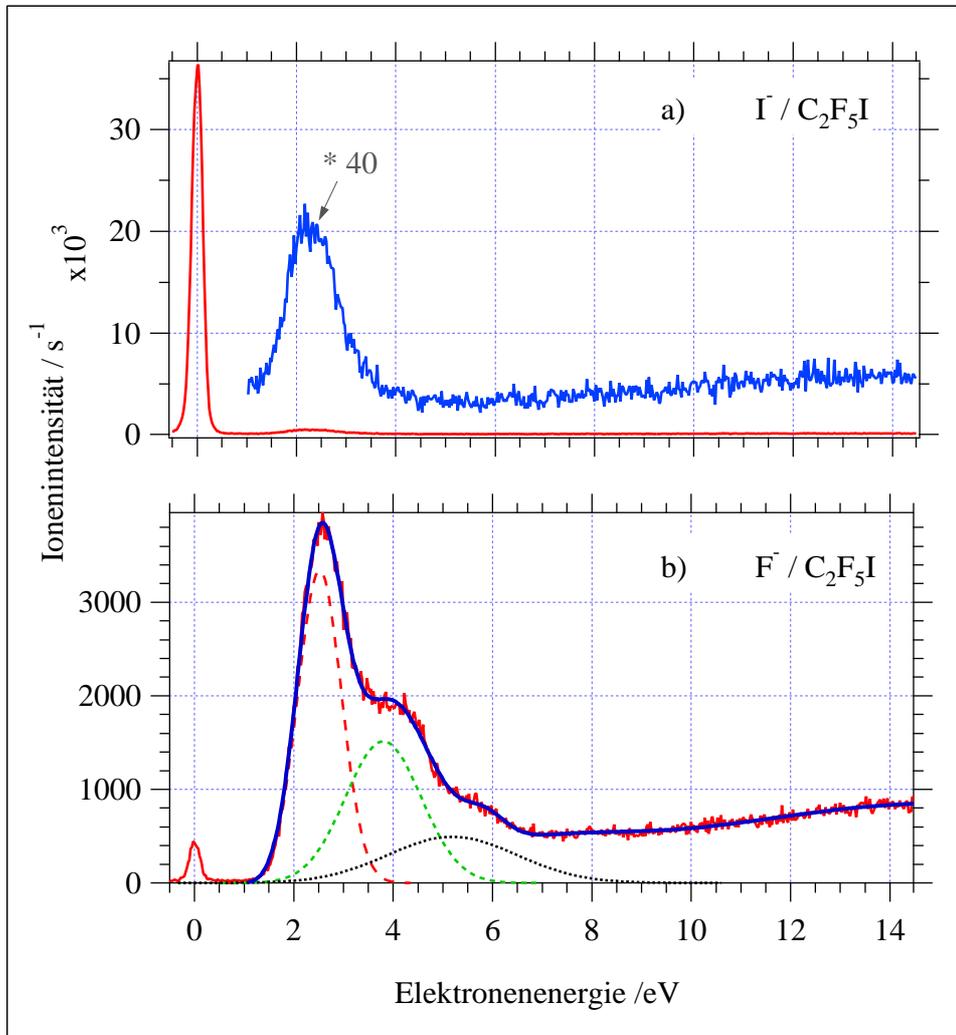


Abbildung 4.1: Bildung von a) I⁻ und b) F⁻ in Abhängigkeit von der Elektronenenergie aus dem effusiven Strahl von C₂F₅I bei einem Hintergrunddruck von 2×10^{-6} mbar. Die gestrichelten Gauß-Kurven in b) stellen die drei überlappenden Resonanzen in der F⁻-Ausbeute dar.

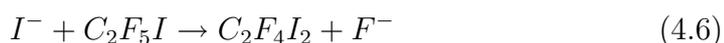
0.3) eV [64] eingesetzt werden ¹. Unter Verwendung von Gl. 2.17 erhalten

Tabelle 4.1: Aufstellung der thermodynamischen Größen, entnommen aus [93], zur Berechnung der Schwellenenergie der beobachteten Fragmente.

	C ₂ F ₅	C ₂ F ₄	I	F
$\Delta H_f^0/\text{kJmol}^{-1}$	-892.9 ± 4	-658.9	106.76 ± 0.04	79.38 ± 0.30
EA/eV			3.06	3.40
D(R-X)/eV			2.27 ± 0.03	4.9 ± 0.3

wir für die Reaktionsenthalpie von (4.4) $\Delta H_o(I^-) = (-0.79 \pm 0.03)$ eV, d. h. dieser Prozess ist exotherm. Die benötigte Mindestenergie zur Beobachtung von F⁻ ergibt sich dann zu $\Delta H_o(F^-) = (1.5 \pm 0.3)$ eV.

Die Endothermizität von Reaktion (4.5) deutet schon darauf hin, dass die Bildung von F⁻ bei 0 eV nicht aus einer Primärreaktion langsamer Elektronen mit dem Substrat C₂F₅I herrührt. Obwohl Zerfallsprodukte aus endothermen DEA-Prozessen in Verbindung mit schwingungsangeregten Zuständen nahe 0 eV beobachtet wurden [95], so ist es angesichts der Höhe des Wertes relativ unwahrscheinlich, einen derartigen Mechanismus für das Auftreten von F⁻ verantwortlich zu machen. Ebenso wenig eignet sich als Erklärung das Ablaufen einer Ionen-Molekül-Reaktion gemäß:



Diese Reaktion bleibt energetisch unerreichbar, da ihre Endothermizität mit ≈ 2.3 eV (s. Tab.) noch höher ist als der resonante Prozess nach (4.5). Ein plausibler Sekundärprozess unterdessen wäre die Zersetzung eines Teil des Substrats unter Entstehung von molekularen Fluor an der heißen Oberfläche des Filaments [90]. F₂ seinerseits besitzt eine intensive *shape*-Resonanz bei 0 eV, welche sehr effektiv in F⁻-Ionen dissoziiert [96]. Diese Annahme wird ebenfalls durch die Ergebnisse aus dem Clusterexperiment gestützt (s. Kap. 4.1.2).

¹Bemerkung: Im angegebenen Fehlerintervall liegt gerade noch die in Ref. [94] extrapolierte Bindungsenergie von $D(X-C_2F_5) = 5.2$ eV.

Werden die Moleküle $\text{C}_2\text{F}_5\text{I}$ und CF_3I hinsichtlich ihres Verhaltens gegenüber langsamen Elektronen verglichen, so zeigen beide eine sehr intensive I^- -Resonanz bei 0 eV, wobei der Anlagerungsquerschnitt $\bar{\sigma}$ beim CF_3I eine Größenordnung höher liegt als beim $\text{C}_2\text{F}_5\text{I}$. Wahrscheinlich ist, dass der Einfangprozess im $\text{C}_2\text{F}_5\text{I}$ wie im CF_3I unter Beteiligung einer *one particle shape*-Resonanz mit ausgeprägtem σ^* (C–I)-Charakter verläuft. Im CF_3I hat das die direkte Dissoziation entlang der repulsiven C–I-Potentialfläche zur Folge, wobei 85 % der aufgenommenen Überschussenergie in Form von Translationsenergie in den entstehenden Fragmenten F^- und CF_3 wiederzufinden ist [64]. An dieser Stelle sei bereits vorweggenommen, dass ein impulsiver Ausstoß von I^- , wenn auch mit deutlich verringerter Translationsenergie, ebenfalls beim $\text{C}_2\text{F}_5\text{I}$ zu beobachten ist. Der ausführlichen Behandlung dieses Punktes widmet sich ein gesondertes Kapitel (s. Kap. 4.1.1.2).

CF_3I besitzt noch eine weitere Resonanz, gelegen um 3.8 eV. Sie zerfällt in CF_3^- , nicht aber in I^- , und wird als eine *core excited*-Resonanz interpretiert, in die der erste elektronisch angeregte Zustand des CF_3I involviert ist. Diese Konfiguration wird durch den Übergang eines nichtbindenden, am Iodatom lokalisierten Elektrons in das antibindende σ^* (C–I)-MO erreicht. Diese Situation lässt sich mit dem Bild eines "positiv" geladenen Jodrumpfes und zwei Elektronen im σ^* -MO veranschaulichen. Dadurch wird die Lokalisierung beider σ^* -Elektronen am I und folglich der Zerfall in I^- erheblich erschwert. Das erklärt einerseits die auftretende hohe Translationsenergie des abgespaltenen CF_3^- und andererseits die Abwesenheit von I^- [64].

$\text{C}_2\text{F}_5\text{I}$ hingegen zeigt ein anderes Verhalten. CF_3^- wird nicht beobachtet, und das F^- -Signal setzt sich aus drei überlappenden Resonanzen zusammen, wobei nur aus dem niederenergetischen Zustand um 2.5 eV sowohl F^- als auch I^- auftreten. Auf Grund der sehr ähnlich gelegenen Energie des ersten elektronisch angeregten Zustandes in CF_3I und $\text{C}_2\text{F}_5\text{I}$ [97, 98] kann davon ausgegangen werden, dass es sich bei 3.8 eV um eine (*open* oder *closed channel*) *core excited*-Resonanz mit Beteiligung des ersten elektronisch angeregten Zustands im $\text{C}_2\text{F}_5\text{I}$ handelt. Demzufolge ist die Resonanz um 2.5 eV

einem Einteilchenprozess zuzuordnen (Elektroneneinfang in ein energetisch über dem LUMO liegenden, unbesetzten MO). Die Resonanz bei 5.4 eV steht wahrscheinlich mit einem elektronisch höherangeregten Zustand von $\text{C}_2\text{F}_5\text{I}$ in Verbindung.

4.1.1.2 Detaillierte Analyse der Energieverteilung des unimolekularen Zerfalls

Ein Einblick in die Dynamik und den ablaufenden Mechanismus des dissoziativen Zerfalls des TNIs infolge des Elektroneneinfangs kann mit der Kenntnis um die Aufteilung der Energie auf die internen und Translationsfreiheitsgrade der entstehenden Fragmente gewonnen werden. Es gilt nun, anhand der durchgeführten TOF-Experimente die kinetische Energieverteilung der aus dem unimolekularen Zerfall stammenden Ionen zu bestimmen und daraus die im TNI gespeicherte Gesamtüberschussenergie zu ermitteln. Unter Zuhilfenahme eines klassischen Modells lässt sich eine Aussage darüber treffen, wie die im neutralen Fragment verbleibende Energie auf die Bewegungsfreiheitsgrade verteilt ist. Hierbei wird zum einen die Zerfalldynamik der intensiven Resonanz nahe 0 eV, aus welcher ausschließlich I^- -Ionen hervorgehen, und zum anderen die gleichzeitig entstehenden Produkte I^- und F^- aus der schwächeren Resonanz um 2.5 eV verfolgt.

Die Abb. 4.2 stellt die TOF-Spektren von I^- bei unterschiedlichen Ionenabziehungsfeldern \vec{E}_1 (s. Abb. 3.4) vor, gemessen bei einer Elektronenenergie von 0 eV unter effusiven Bedingungen. Die Spektren zeigen jeweils zwei getrennte Peaks, welche mit steigendem Abziehungsfeld immer weiter zusammenrücken, bis schließlich die Trennung der Vorwärts- und Rückwärtsflieger durch die nachlassende Diskriminierung der Querflieger aufgehoben wird (nicht abgebildet). Bei niedrigen Abziehungsfeldern bis $E_1 = 0.75 \text{ Vcm}^{-1}$ erkennen wir die *quasi-diskrete* Anfangsenergieverteilung der Ionen, welche sich in den zeitlich versetzten Ankunft der Vorwärts- und Rückwärtsflieger widerspiegelt. Auf der Basis von Gl. 3.6 wird aus einer Reihe von Energieverteilungen die mittlere Translationsenergie von I^- zu $E_T^i = (250 \pm 20) \text{ meV}$ ermittelt. Da bei

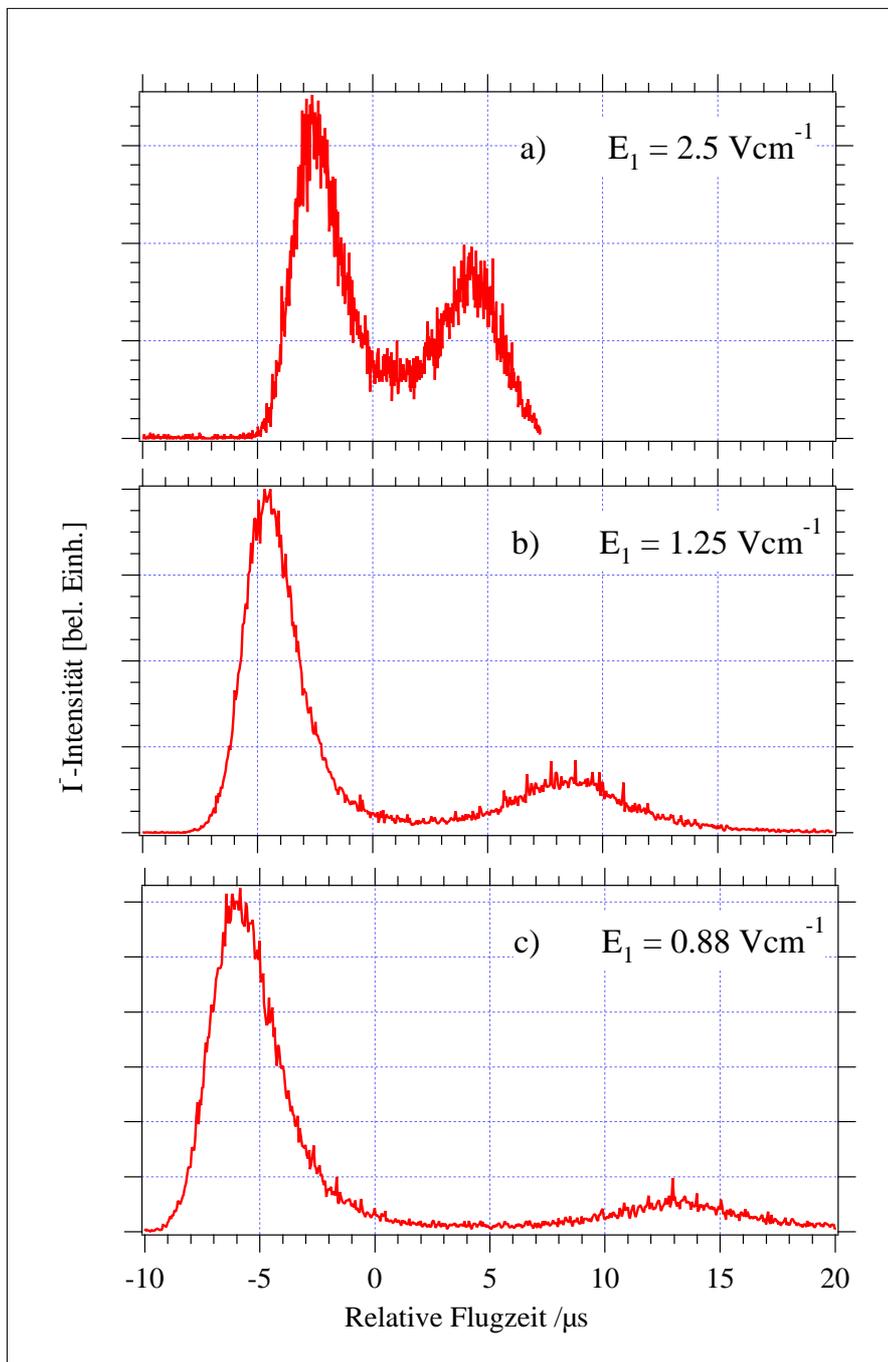


Abbildung 4.2: Flugzeitmessungen des I^- -Ions in Abhängigkeit des Ausziehungsfeldes E_1 unter effusiven Bedingungen bei einem Hintergrunddruck von $p_h = 2 \times 10^{-5}$ mbar.

0 eV Elektronenenergie nur zwei Teilchen entstehen können (I^- und C_2F_5), lässt sich aus der Translationsenergie des Ions E_T^i via Impulserhaltung die Translationsenergie beider Fragmente E_T bestimmen:

$$E_T = E_T^i \frac{M}{m_r} \quad (4.7)$$

worin M die Masse des Molekülanions $C_2F_5I^-$ mit $M=246$ amu und m_r des ungeladenen Radikals C_2F_5 mit $m_r=119$ amu ist. Somit berechnet sich ein Wert für die Translationsenergie von $E_T = (517 \pm 41)$ meV. Die Differenz zwischen dem Auftrittspotential $AE(I^-) = 0$ eV und der Reaktionsenthalpie $\Delta H_o(I^-) = (-790 \pm 30)$ meV ergibt die im TNI gespeicherte Überschussenergie mit $E^* = (790 \pm 30)$ meV. Demzufolge schlägt sich $(66 \pm 7) \%$ der gesamten zur Verfügung stehenden Überschussenergie als Translationsenergie im System nieder ($E_T/E^* = 0.66 \pm 0.07$). Ein Vergleich hierzu: im CF_3I -Molekül wird 85% der E^* in E_T umgewandelt [64].

Auf der Grundlage der statistischen Behandlung der unimolekularen Reaktionen wird ein deutlich niedriger Wert erwartet. In dieser Näherung wird davon ausgegangen, dass die Energie statistisch im Übergangszustand verteilt wird und die relative Translationsenergie der Produkte aus der (zufällig) in der Reaktionskoordinate konzentrierten kinetischen Energie stammt. Die einfachste Lösung der RRKM-QET-Betrachtung liefert die Beziehung [99, 100]:

$$E_T = \frac{E^*}{N} \quad (4.8)$$

wobei N die Anzahl der Normalschwingungen im Übergangszustand bezeichnet. E_T stellt in diesem Fall die mittlere Translationsenergie einer Verteilungsfunktion $f(E_T)$ dar, deren Maximum bei 0 liegt und mit steigender Energie kontinuierlich abfällt.

Das intensive Studium der unimolekularen Zerfallsprozesse sowohl von Kationen als auch von Anionen hat gezeigt, dass Gl. 4.8 nur dann den Zerfall bezüglich E_T einigermaßen richtig beschreibt, wenn N durch die Zahl der effektiven Schwingungsmoden $N_{eff} = \alpha N$ mit $\alpha = 0.44$ ersetzt wird [99, 100, 64]. Im vorliegenden Molekül C_2F_5I stehen $N=18$ Schwingungsfreiheitsgrade

zur Verfügung, wobei sich dann ein Wert für $N_{\text{eff}} = 7.92$ errechnet. Gl. 4.8 liefert damit für das Verhältnis $E_T/E^* = 0.13$ einen Wert, welcher zu unserem experimentell ermittelten beträchtlich differiert.

Das Auftreten erheblicher Translationsenergie mit einer Verteilung, deren Maximum deutlich über 0 liegt (*quasi-diskrete* Energieverteilung) legt den Schluss nahe, dass das statistische Modell zur Beschreibung des unimolekularen Zerfalls von $\text{C}_2\text{F}_5\text{I}^{-\#}$ inadäquat ist. Wir können vielmehr davon ausgehen, dass das Precursor-Ion direkt entlang der der repulsiven C–I-Koordinate zerfällt (impulsiver Zerfall). Im vorangegangenen Abschnitt wurde schon die Besetzung des in der C–I-Bindungsachse lokalisierten σ^* -MOs durch das überzählige Elektron bei einer Elektronenenergie von 0 eV diskutiert. Der Zerfall wird mithin durch die in der C–I-Achse lokalisierten Ladung und Energie bestimmt. Demzufolge kann die statistische Behandlung des unimolekularen Zerfalls auch keine befriedigende Lösung bieten.

Um die Energieverteilung im Sinne des Modells der *impulsiven* Dissoziation verstehen zu können, werden zunächst zwei Grenzfälle betrachtet. Zum einen handelt es sich um das *soft radical limit* und zum anderen um das *rigid radical limit* [101, 77]. Beim *soft radical limit* wird davon ausgegangen, dass das I^- mit der gesamten Überschussenergie vom α -C-Atom zurückprallt, und letzteres unter Anregung interner Bewegungsmoden (Rotation und Schwingung) in den vorhandenen Radikalrest hineinläuft. Es lässt sich daher der maximale Energiebetrag voraussagen, welcher auf das neutrale Fragment für den Fall der komplett lokalen Anregung übertragen wird. Die Endtranslationsenergie ist dann nur noch bestimmt durch die Energie- und Impulserhaltung:

$$\frac{E_T}{E^*} = \frac{\mu(\text{C-I})}{\mu(\text{R-I})} \quad (4.9)$$

mit $\mu(\text{C-I})$ der reduzierten Masse des rückstoßenden α -C-Atoms und I^- sowie $\mu(\text{R-I})$ der reduzierten Masse des Radikals C_2F_5 und I^- . Das *soft radical limit*, angewendet auf den Zerfall des Precursor-Anions $\text{C}_2\text{F}_5\text{I}^{-\#}$ mit $\mu(\text{C-I})=10.4$ amu und $\mu(\text{R-I})=61.4$ amu, sagt voraus, dass nur 17% der Gesamtüberschussenergie als kinetische Energie der Fragmente auftritt [102]. Im

Vergleich hierzu liefert dieses Modell für CF_3I einen Anteil von 23% [102]. Beide Werte liegen zwar in jedem Falle höher als die nach der statistische Behandlung ermittelten aber dennoch weit unterhalb der experimentell bestimmten Daten.

Das *rigid radical limit* betrachtet das Radikal als starres Teilchen ohne Energietransfer in Schwingungsmoden. Folglich bleibt dem Radikalrest als Bewegungsform neben der Translation nur die Rotation. Hiermit liefert das *rigid radical limit*-Modell die untere Grenze der im neutralen Fragment gespeicherten inneren Energie. Das Resultat des vorliegenden Experiments, das Auftreten von 66% der Gesamtenergie in Form von Translationsenergie, lässt bereits vermuten, dass sich das System eher dem *rigid radical limit* entsprechend verhält. Wahrscheinlich ist die C–I-Abstoßung, verglichen mit der C–F-Wechselwirkung, nicht stark genug, um eine effektive Kopplung an Schwingungsmoden im Radikalrest innerhalb der kurzen Dissoziationszeit von einigen 10 fs hervorzurufen.

Die C_{3v} -Symmetrie des ausführlich untersuchten CF_3I -Moleküls impliziert, dass die im ungeladenen Radikal verbleibende Energie nur in Form von Schwingungsenergie auftreten kann. Im Gegensatz dazu, muss eine impulsive Dissoziation von $\text{C}_2\text{F}_5\text{I}^{-\#}$ notwendigerweise zu einer Anregung von Rotationsfreiheitsgraden im C_2F_5 -Radikal führen (s. Abb 4.3). Ein ähnliches Verhalten zeigt ein Vergleich der Energieverteilungen beim Photodissoziationsprozess von CH_3I und $\text{C}_2\text{H}_5\text{I}$. Der Zerfall von CH_3I lässt sich relativ gut mit dem *soft radical limit* in Übereinstimmung bringen, während sich $\text{C}_2\text{H}_5\text{I}$ durch die Abwesenheit von niederfrequenten Deformationsschwingungsmoden auszeichnet und eher dem *rigid radical limit* gehorcht [101].

Wird das C_2F_5 -Radikal als starrer Rotator behandelt, so muss bei der Dissoziation von $\text{C}_2\text{F}_5\text{I}^{-\#}$ in I^- und C_2F_5 der lineare Impuls $\vec{p} = m\vec{v}$ erhalten bleiben:

$$m_i v_i = m_r v_r \quad (4.10)$$

Hier markieren die Indizes i und r das *Ion* (I^-) bzw. das *Radikal* (C_2F_5).

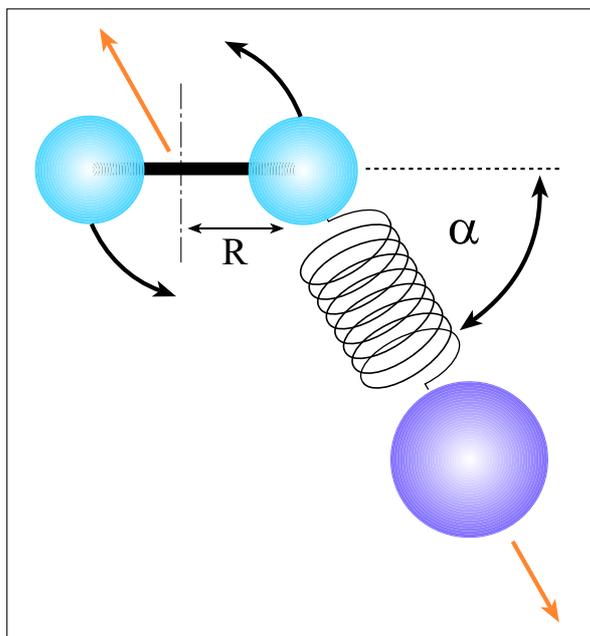


Abbildung 4.3: Darstellung der impulsiven Dissoziation von $\text{C}_2\text{F}_5\text{I}^{-\#}$ nach dem Modell des starren Rotators. Die F-Atome sind der Übersichtlichkeit halber weggelassen. α ist der Winkel zwischen Schwerpunkt Hauptdrehachse des Moleküls. Es werden Rotationsfreiheitsgrade angeregt, ohne dass es zu Kopplungen mit Schwingungsmoden kommt.

Ferner gilt der Erhalt des Drehimpulses:

$$| m_i \vec{v}_i \times \vec{R} | = m_i v_i R \sin \alpha = \theta \omega \quad (4.11)$$

worin R der Abstand der Rotationsachse (bzw. des Schwerpunktes im Radikals) vom α -C-Atom bezeichnet (siehe Abb. 4.3). Der Symmetrie des Radikals gemäß liegt der Schwerpunkt aber nicht genau in der C-C-Achse. α ist der Winkel zwischen R und der Hauptdrehachse des Moleküls (C-I-Achse), θ das Gesamtträgheitsmoment des Radikals und ω die Winkelgeschwindigkeit. Umformen der Gl. 4.11 nach ω ergibt:

$$\omega = \frac{m_i v_i R \sin \alpha}{\theta} \quad (4.12)$$

Schließlich muss noch der Energieerhaltungssatz beachtet werden:

$$E^* = E_T^i + E_T^r + E_{rot}^r = \frac{1}{2} m_i v_i^2 + \frac{1}{2} m_r v_r^2 + \frac{1}{2} \theta \omega^2 \quad (4.13)$$

mit der aus der Thermodynamik bekannten Überschussenergie E^* , welche sich aus der Translationsenergie beider Dissoziationsprodukte $E_T = E_T^i + E_T^r$

und Rotationsenergie des neutralen Fragments E_{rot}^r zusammensetzt. Durch das Einsetzen von Gl. 4.12 und 4.10 in 4.13 kann nach dem Umformen und der Einführung der reduzierten Masse μ des Systems I-C₂F₅ das Verhältnis von Rotationsenergie E_{rot}^r zur Gesamtüberschussenergie E^* angegeben werden als [101]:

$$\frac{E_{rot}^r}{E^*} = \left(1 + \frac{\theta}{\mu R^2 \sin^2 \alpha} \right)^{-1} \quad (4.14)$$

Unter Zugrundelegung einer C-C-Bindungslänge von $r_{CC} = 1.50 \text{ \AA}$, errechnet sich ein Wert von $R = 0.9 \text{ \AA}$. Mit einem C-F-Bindungsabstand von $r_{CF} = 1.30 \text{ \AA}$ und einem Winkel $\sphericalangle(\text{CCF}) = 120^\circ$ für jedes der 5 F-Atome erhält man ein Gesamtträgheitsmoment von $\theta = 205 \text{ \AA}^2 \text{ amu}$. Dies entspricht einer Rotationskonstante $B = 0.08 \text{ cm}^{-1}$. Alle Größen zuzüglich $\mu = 61.4 \text{ amu}$ in Gl. 4.14 eingesetzt, ergeben schließlich $E_{rot}^r/E^* = 0.15$. Das ist gleichbedeutend mit dem Speichern von 15% der gesamten im TNI vorhandenen Überschussenergie in Form von Rotationsenergie. Nach dem Modell des starren Rotators käme dieses Ergebnis einem Verhältnis von $E_T/E^* = 0.85$ gleich. Das liegt zwar höher als der experimentell ermittelte Wert von 0.66, tendiert aber eher in Richtung *rigid radical limit* als zum *soft radical limit*. Der Rotator ist demnach nicht ganz starr und erlaubt einen Teil der Energie in Schwingungsbewegungen zu transferieren. Es ist anzunehmen, dass synchron zur Rotationsanregung weiche Normalmoden im C₂F₅-Radikal angeregt werden können, z. B. Biegeschwingungen der CF_x-Gruppen. Der Anteil für die Vibrationsanregung im C₂F₅ ergibt dann 19% der Gesamtüberschussenergie. In der Tab. 4.2 sind die Ergebnisse noch einmal zusammengestellt:

Tabelle 4.2: Aufteilung der verfügbaren Energie auf die einzelnen Freiheitsgrade bei der impulsiven Dissoziation von C₂F₅I

	E^*	E_T^i	E_T^r	E_{rot}^r	E_{vib}^r
in meV	790 ± 30	250 ± 20	267 ± 41	122 ± 30	150 ± 61
E / E^*	1.00	0.32	0.34	0.15	0.19

Interessanterweise zeigt auch das UV-Photodissoziationsexperiment bei 248 nm eine ähnlich hohe Impulsivität der Dissoziation in I und C₂F₅, wobei 51% der verfügbaren Energie als Translationsenergie der Produkte auftritt [77]. Das Iodatombefindet sich hierbei nur im angeregten Zustand ²P_{1/2}. Bei 266 nm erscheinen 52% der Gesamtenergie als kinetische Energie, wenn I im ²P_{1/2}- und 44% wenn I im ²P_{3/2}-Grundzustand entsteht [103]. Die mit der Masse der Atome zunehmende Spin-Bahn-Kopplung führt beim Iod zu einer Aufspaltung des elektronischen Grundzustandes in einen ²P_{3/2}- und einen spinangeregten ²P_{1/2}-Zustand, deren Energieunterschied E(²P_{1/2}–²P_{1/2}) ca. 1 eV beträgt [104]. Der HOMO-LUMO-Übergang in den Alkyljodiden allgemein geht mit der elektronischen Anregung eines Elektrons aus einem nichtbindenden, am Iodatombelokalisierten π-Orbital in das antibindende σ*(C–I)-MO einher. Es liegt hier somit eine zur Elektroneneinfangreaktion vergleichbare Situation vor.

Wird die Zerfalldynamik der um 2.5 eV liegenden *shape*-Resonanz anhand der kinetischen Energieverteilung der Fragmente I[–] und F[–] betrachtet, so stellt man fest, dass trotz der höheren Elektronenenergie die beiden Fragmente mit nur thermischer (oder *quasi*-thermischer) Verteilung der Translationsenergie entstehen. Dies drückt sich qualitativ durch einen Peak im TOF-Spektrum aus. In der Abb. 4.4 sind die dazugehörigen Spektren gezeigt, aufgenommen unter Bestrahlung von Elektronen mit ε = 2.2 eV (I[–]) bzw. 2.5 eV (F[–]), den entsprechenden Intensitätsmaximas der Anionen. Unter der Annahme, dass keine Diskriminierung von Ionen mit einer Geschwindigkeitskomponente senkrecht zur Flugbahn stattfindet, entspricht die Maxwell-Boltzmann-Geschwindigkeitsverteilung einer Gaußschen Glockenkurve, deren Halbwertsbreite ΔT_{1/2} mit der mittleren kinetischen Energie ⟨E_Tⁱ⟩ in folgender Beziehung steht [28]:

$$\langle E_T^i \rangle = \frac{(\Delta T_{1/2} q E_1)^2}{3.69 m_i} = \frac{3}{2} kT \quad (4.15)$$

Die Auswertung der TOF-Spektren gemäß Gl. 4.15 ergibt für beide Fragmente eine mittlere kinetische Energie von ca. 100 meV. Auf eine detaillierte

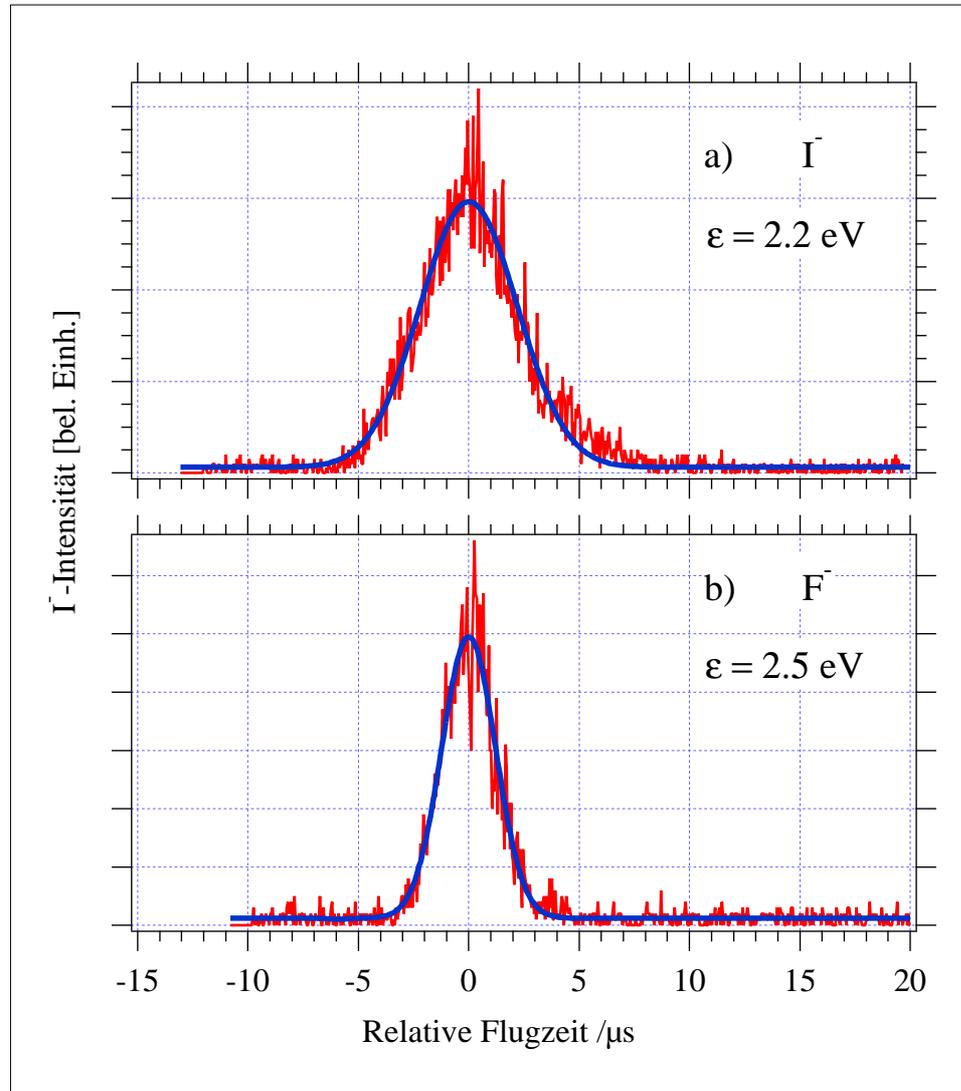
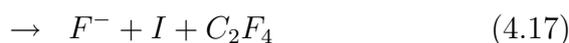
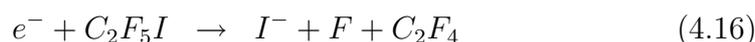


Abbildung 4.4: Flugzeitmessungen von a) I $^-$ bei einer Elektronenenergie $\epsilon = 2.2 \text{ eV}$ und b) F $^-$ bei $\epsilon = 2.5 \text{ eV}$ und konstantem Ausziehfeld $E_1 = 1.25 \text{ V cm}^{-1}$ unter effusiven Bedingungen bei einem Druck von $p_h = 2 \times 10^{-5} \text{ mbar}$.

quantitative Analyse der Spektren wird an dieser Stelle verzichtet, da auf Grund der Geometrie des Experiments bei den verwendeten Ausziehungsfeldern bereits Diskriminierungseffekte der Querflieger auftreten.

Andererseits lässt sich aus dem Erscheinen eines einzigen Peaks in der Geschwindigkeitsverteilung schlussfolgern, dass die Dissoziation nicht mehr impulsiver Natur ist und sich somit das statistische Modell eventuell eher eignet, den Mechanismus zu beschreiben. Außerdem ist nicht ausgeschlossen, dass bei höheren Elektronenenergien die Dissoziation des TNIs nur unter Brechung einer einzigen Bindung verläuft, sondern dass es ebenfalls zur Mehrfachfragmentation des Moleküls kommen kann. Die energetisch niedrigsten zugänglichen DEA-Kanäle unter Entstehung von I^- und F^- sind:



Die benötigte Mindestenergie für die Beobachtung dieser beiden Prozesse liegt jeweils um die Bindungsenergie von C_2F_4-F bzw. C_2F_4-I höher als die entsprechenden Reaktionen (4.4) und (4.5). Wird davon ausgegangen, dass die Spezies C_2F_4 kein Diradikal ist, sondern durch Bindungsrekombination zum thermodynamisch stabilen Tetrafluorethylen reagiert, kann die Trennung von C_2F_4-X ($X=F,I$) energetisch deutlich niedriger liegen, als die gewöhnliche Dissoziationsenergie einer $C-X$ -Bindung, wie das Beispiel $C_2F_4Cl_2$ zeigt. Hier beträgt die Abspaltungsenergie des ersten Cl-Atoms 3.4 eV und die des zweiten Cl-Atoms (aus C_2F_4-Cl) nur noch 2.0 eV. [102]. Die erste Cl-Dissoziationsenergie liegt um den Faktor 1.7 höher als die zweite. Wird aus den gut zugänglichen thermodynamischen Daten [93] die Abspaltung zweier F-Atome nacheinander aus dem Molekül C_2F_6 berechnet und miteinander verglichen, so ergibt sich das gleiche Verhältnis. Die Energie der F-Abstraktion aus dem C_2F_5 -Verband $D(C_2F_4-F)=3.25 \text{ eV}^2$ kann direkt benutzt werden, um die Auftrittsschwelle des I^- in Reaktion (4.16) zu berech-

²Die Bindungsenergie wird aus den in Tab. 4.1 angegebenen Standardbildungsenthalpien der beteiligten Teilchen an Reaktion $C_2F_5 \rightarrow F + C_2F_4$ berechnet.

nen. Das Ergebnis lautet dann $\Delta H_o = 2.46 \text{ eV}$. Damit wird die Mehrfachfragmentierung nach (4.16) bei der zum TOF-Spektrum gehörigen Elektronenenergie (2.2 eV, Abb. 4.4 a) ausgeschlossen. Dagegen kann sie im höherenergetischen Teil der I^- -Ionenausbeutekurve (Abb. 4.1 a), d. h. für Elektronenenergien $\epsilon > 2.46 \text{ eV}$, durchaus zum I^- -Signal beitragen.

Für die Reaktionsenthalpie des Prozesses (4.17) wird die unbekannt Dissoziationsenergie $D(\text{I}-\text{C}_2\text{F}_4)$ benötigt. Aus einigen thermodynamischen Überlegungen lässt sie sich mit $D(\text{C}_2\text{F}_4-\text{I})=0.61 \text{ eV}$ abschätzen³. Das stimmt nicht mit dem Ergebnis von Krajnovich *et al.* überein, die eine Dissoziationsenergie nahe 0 eV angeben [77]. Die Reaktionsenthalpie von (4.17) beträgt $\Delta H_o = 2.1 \text{ eV}$. Aus thermodynamischer Sicht ist es daher möglich, dass im TOF-Spektrum von F^- bei einer Elektronenenergie $\epsilon = 2.5 \text{ eV}$ (Abb. 4.4 b) bereits Beiträge aus der Mehrfachfragmentierung nach (4.17) auftreten.

4.1.2 Relaxationsprozesse in $(\text{C}_2\text{F}_5\text{I})_m$ -Clustern

4.1.2.1 Dissoziation versus Assoziation

Abb. 4.5 zeigt die Ionenausbeutekurven von I^- , $\text{I}^- \cdot \text{M}$ und $\text{I}^- \cdot \text{Ar}$, die aus der Elektronenanlagerung an $\text{C}_2\text{F}_5\text{I}$, gemischt in Ar im Verhältnis 1:100 und expandiert ins Vakuum unter einem Stagnationsdruck von 1 bar, entstehen. Das I^- -Profil aus dem Cluster stimmt im wesentlichen mit dem unter Einzelstoßbedingungen gemessenen überein. Es zeigt ein intensives Signal bei 0 eV und ein wesentlich schwächeres um 2.3 eV. Das Verhältnis von $\text{I}^- (0 \text{ eV})/\text{I}^- (2.3 \text{ eV})$ weicht mit 61:1 im Cluster nur geringfügig von jenem unter Einzelstoßbedingungen ab. Dennoch kann ein Unterschied beobachtet werden: ein sehr schwacher, erst in der Vergrößerung von Abb. 4.5 a erkennbarer Beitrag um 5.8 eV erscheint im Aggregat. An dieser Stelle sei darauf hingewiesen, dass keine Aussage darüber getroffen werden kann, ob das

³Aus der Tab. 4.1 lässt sich zunächst einmal $\Delta H_f^0(\text{C}_2\text{F}_5\text{I}) = \Delta H_f^0(\text{I}) + \Delta H_f^0(\text{C}_2\text{F}_5) - D(\text{C}_2\text{F}_5-\text{I}) = (-1004.94 \pm 6.94) \text{ kJmol}^{-1}$ bestimmen. Anschließend berechnet sich daraus $\Delta H_f^0(\text{C}_2\text{F}_4\text{I}) = D(\text{F}-\text{C}_2\text{F}_4\text{I}) + \Delta H_f^0(\text{C}_2\text{F}_5\text{I}) - \Delta H_f^0(\text{F}) = (-611.35 \pm 7.24) \text{ kJmol}^{-1}$ und dann $D(\text{I}-\text{C}_2\text{F}_4) = \Delta H_f^0(\text{I}) + \Delta H_f^0(\text{C}_2\text{F}_4) - \Delta H_f^0(\text{C}_2\text{F}_4\text{I}) = (59.18 \pm 7.28) \text{ kJmol}^{-1}$.

I^- ursprünglich aus einem Streuprozess am Hintergrundgas bzw. an einem im Strahl fliegenden Monomer oder einem Molekül im Cluster stammt. Die Ionen-Molekül- und Ionen-Edelgas-Komplexe $I^- \cdot M$ ($M=C_2F_5I$) bzw. $I^- \cdot Ar$ hingegen sind zweifelsfrei Produkte einer DEA-Reaktion im Aggregat.

Die Energieprofile von $I^- \cdot Ar$ und $I^- \cdot M$ ähneln einander sehr. Bei 0 eV befindet sich die intensivste Resonanz, und im Bereich jenseits von 0 eV erscheinen neben der Resonanz um 2.3 eV deutlich sichtbare Beiträge um 4 und 5.5 eV, wobei dieser Effekt wesentlich deutlicher beim $I^- \cdot M$ ausgeprägt ist (s. Verstärkungsfaktoren in Abb. 4.5). Die energetische Lage steht in guter Übereinstimmung mit den F^- -Maxima. Weiterhin fällt die Verschiebung des Peakmaximums um 0.5 eV bezüglich der Resonanz bei 2.3 eV in Richtung niedriger Energie beim $I^- \cdot M$ auf. Das Verhältnis von $I^- \cdot M$ bei 0 eV und 1.8 eV liegt hier nur noch bei 16:1. Im höher solvatisierten Teilchen wie $I^- \cdot M_2$ gewinnen diese Strukturen zwischen 3 und 6 eV weiter an Intensität, so dass sie sich einem Verhältnis von 2:1 annähern. Die Herkunft dieser Beiträge zur Ionenausbeute lässt sich auf inelastische Streuprozesse im Cluster zurückführen.

Wie bereits im Kap. 2.4.2 besprochen, wird hierbei ein schnelles Elektron ($\epsilon > 0$ eV) inelastisch an einem Molekül gestreut und das gebremste Elektron von einem anderem Molekül im selben Cluster wieder eingefangen. Die Voraussetzung, einen hohen Anlagerungsquerschnitt für langsame Elektronen seitens des Moleküls oder des Clusters zu besitzen, erfüllt das C_2F_5I . Somit handelt es sich um einen *selfscavenging*-Prozess. Diese Streuprozesse, welche zur Entstehung der beobachteten Ionen $I^- \cdot M_n$ oder $I^- \cdot Ar_n$ führen, lassen sich alternativ mit Hilfe folgender Mechanismen formulieren⁴:

1. Direkte inelastische Streuung des ankommenden Elektrons mit der Anfangsenergie ϵ_1 von einem Molekül:



⁴Die Anwesenheit der Ar-Atome im Cluster wird aus Übersichtlichkeitsgründen im Reaktionsschema vernachlässigt.

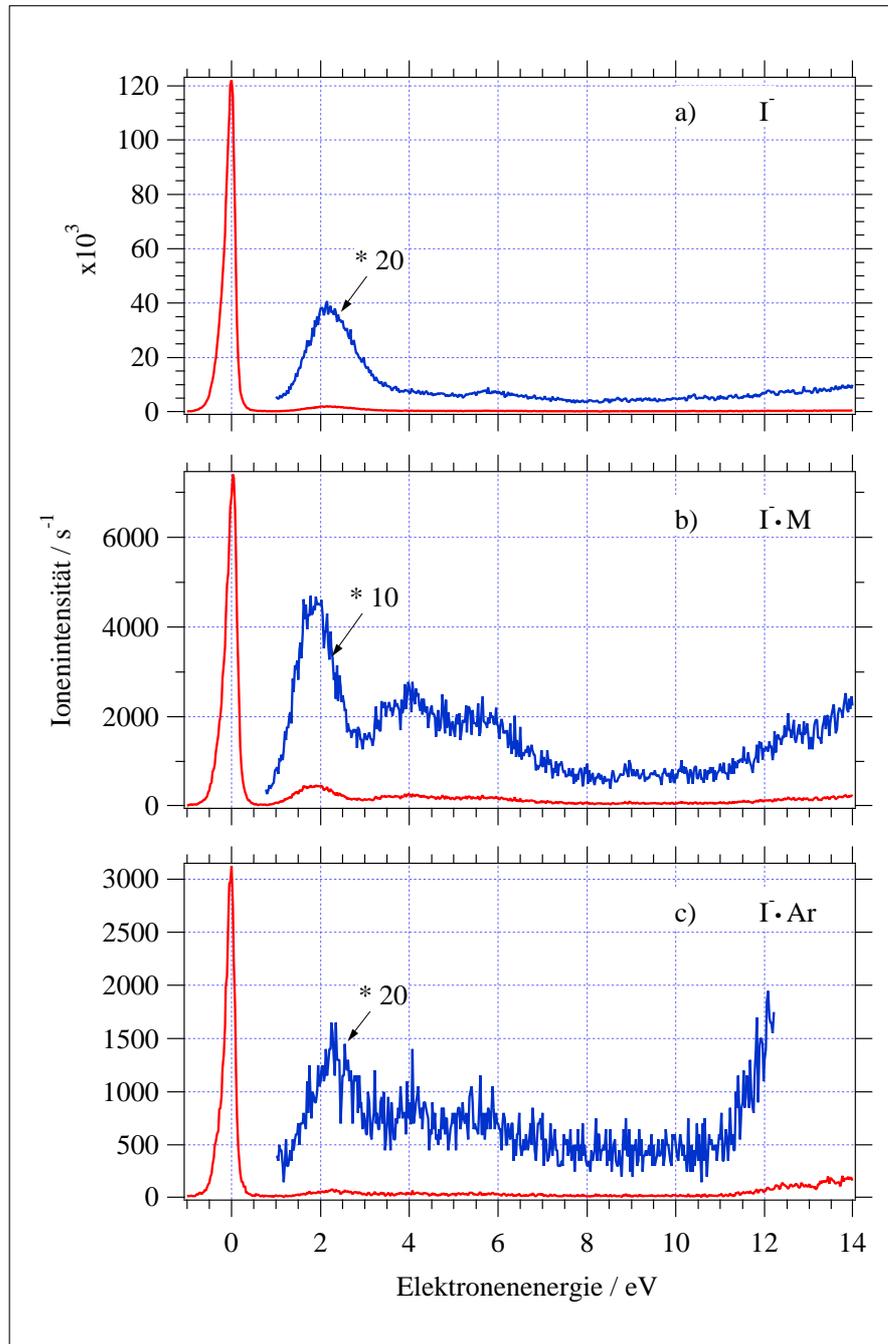
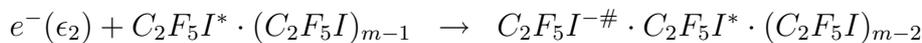
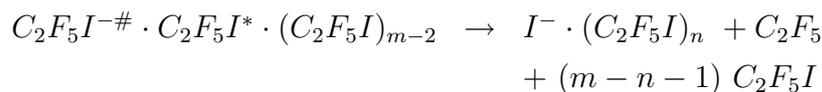


Abbildung 4.5: Bildung von a) I^- , b) $\text{I}^- \cdot \text{M}$ sowie c) $\text{I}^- \cdot \text{Ar}$ in Abhängigkeit von der Elektronenenergie aus einer Mischung M in Ar 1:100 mit $\text{M} = \text{C}_2\text{F}_5\text{I}$ unter einem Stagnationsdruck von 1 bar.

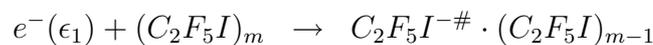
und Einfang des gestreuten Elektrons mit $\epsilon_2 \approx 0$ eV durch ein weiteres Molekül:



und schließlich der Dissoziation des TNIs in die Produkte:



2. Resonanter Elektroneneinfang von einem Molekül im Cluster:



und der Elektronentransfer auf ein zweites Molekül im Cluster unter Bildung eines angeregten neutralen Teilchens und eines Muttermolekülanions im Grundzustand:



Der Zerfall des Clusters erfolgt wie unter 1. beschrieben.

Die Streuprozesse bei $\epsilon_1 = 4$ eV bzw. 5.5 eV können sowohl als inelastischer Prozess unter elektronischer Anregung des neutralen Moleküls (1.) oder über die Ausbildung von *core excited* Resonanzen (2.) verbunden mit einem Ladungstransfer verstanden werden.

Die Negativ-Ionen-Massenspektren (NIM) in Abb. 4.6 sollen einen Überblick über die Vielfalt der Fragmente aus den van der Waals-Clustern vermitteln. Sie wurden aus einer Mischung M in Ar von 1:100 unter einem Stagnationsdruck von 2 bzw. 2.5 bar sowie einer bei Elektronenenergie von 0 bzw. 2.5 eV aufgenommen. Unter diesen Umständen können nahe 0 eV eine Serie Argon-haltiger Anionen-Molekül-Komplexe der Zusammensetzung $I^- \cdot Ar_k$ mit $n=1-16$ und ternäre Komplexe der Form $I^- \cdot M \cdot Ar_n$ mit $n=1-10$ sowie $I^- \cdot M_2 \cdot Ar_n$ mit $n=1-3$ detektiert werden. Zusätzlich treten bei $\epsilon = 2.5$ eV die Argon-freien Solvate $F^- \cdot M_n$ mit $n=1-3$ auf. Es wird angenommen, dass

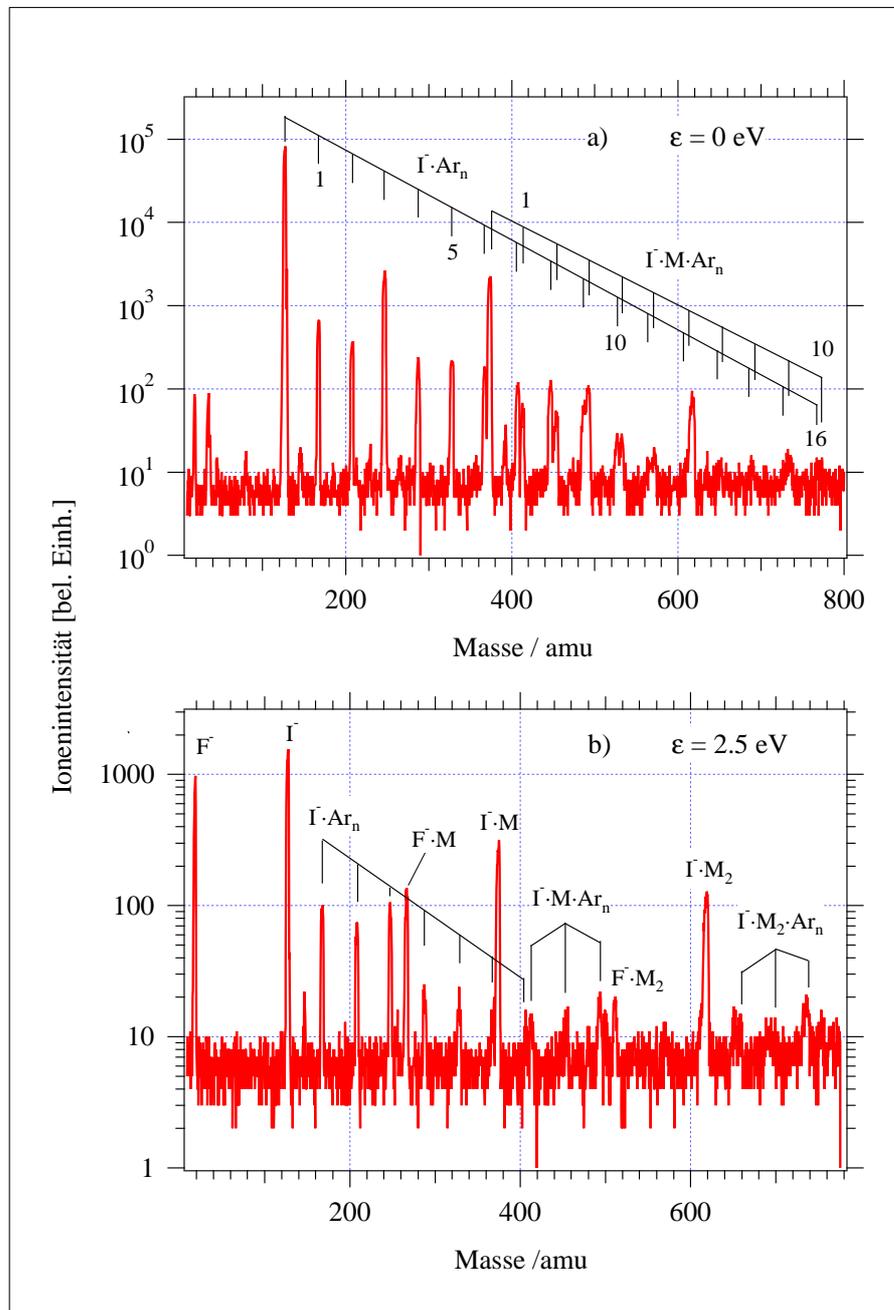


Abbildung 4.6: NIM-Spektren aus der adiabatischen Expansion einer Mischung von M in Ar 1:100 a) bei einer Elektronenenergie $\epsilon = 0 \text{ eV}$ und unter einem Stagnationsdruck $p_s = 2 \text{ bar}$ sowie b) einer Elektronenenergie $\epsilon = 2.5 \text{ eV}$ und einem Stagnationsdruck $p_s = 2.5 \text{ bar}$ mit $\text{M} = \text{C}_2\text{F}_5\text{I}$.

die negative Ladung in den $X^- \cdot M_n$ -Komplexen mit ($X=F, I$) auf Grund der höheren Elektronenaffinität am Halogenatom lokalisiert ist.

In der Reihe $I^- \cdot Ar_n$ fällt ein plötzlicher Anstieg der Intensität des Fragments mit $n=3$ ins Auge. Unter diesem Signal verbergen sich zwei verschiedene Spezies: $I^- \cdot Ar_3$ (247 amu) und M^- (246 amu). Da diese Messungen mit dem älteren QMG 511 durchgeführt wurden, konnte die Massendifferenz von einem amu nicht mehr aufgelöst werden. Folglich können die Fragmente $I^- \cdot Ar_n$ ($n > 3$) mit dem korrespondierenden Teilchen $M^- \cdot Ar_{n-2}$ überlagern. Der nahe 370 amu im Massenspektrum auftauchende teils aufgelöste Doppelpeak geht auf die Bildung von $I^- \cdot Ar_6$ (367 amu, Maximum des niederen Peaks), $M^- \cdot Ar_3$ (366 amu, unaufgelöst) und $I^- \cdot M$ (373 amu, höchster Peak) zurück. Die sich anschließende Reihe von Doppelpeaks ergibt sich dann aus der schrittweisen Addition von weiteren Argoneinheiten. Zum Signal bei 490 amu können u. a. die Komplexe $I^- \cdot Ar_9$ (497 amu), M_2^- (492 amu) sowie $I^- \cdot M \cdot Ar_3$ (493 amu) beitragen. Das letzte Signal nennenswerter Intensität um 610 amu enthält die Teilchen $I^- \cdot Ar_{12}$ (607 amu), $I^- \cdot M \cdot Ar_6$ (613 amu) sowie $I^- \cdot M_2$ (619 amu). Die beiden Massenpeaks bei 19 amu und 35/37 amu gehören zu F^- bzw. Cl^- , wobei letzteres aus einer chlorhaltigen Verunreinigung stammt. Das niedrige Signal bei 146 amu wird von SF_6^- , der Kalibrierungssubstanz, verursacht. In Frage käme auf Grund der gleichen Masse auch das Produkt IF^- , aber die Reaktionsenthalpie für diesen Prozess ist eher mit der F^- -Bildung vergleichbar⁵. Angesichts der niedrigen Elektronenenergie ist es unwahrscheinlich, dass das Signal von IF^- verursacht wird.

Das Massenspektrum, aufgenommen bei $\epsilon = 2.5$ eV, zeigt die wachsende Intensität von F^- und das Erscheinen der Solvate $F^- \cdot M_n$ bei gleichzeitigem Rückgang der Anzahl und Ausbeute von $I^- \cdot Ar_n$. Dies stimmt mit den bereits vorgestellten Ionenausbeutespektren in Abhängigkeit der Elektronenenergie überein. In Abb. 4.6 äußert sich das nun im Auftreten von $I^- \cdot Ar_6$ als schwache Schulter des dominierenden $I^- \cdot M$. In der Reihe $F^- \cdot M_n$ mit $n=0-2$ wird ein logarithmischen Abfall der Intensität mit steigendem n verzeichnet. Komple-

⁵mit $\Delta H_f^\circ (IF) = (-0.98 \pm 0.04)$ eV und $EA(IF) \geq (1.0 \pm 0.2)$ eV [105] $\rightarrow \Delta H_o \leq 1.59$ eV

xe der Form $F^- \cdot Ar_n$, wie sie aus einem Elektronenanlagerungsexperiment aus einer Expansion von NF_3 in Ar bekannt sind [18], können nicht nachgewiesen werden.

Die Produktion Argon-haltiger Ionen-(Molekül)-Komplexe wird durch die Reduzierung des Argonpartialdruckes in der Expansionsmischung stark unterdrückt. Das kann anhand des Massenspektrums in Abb. 4.7 demonstriert werden, welches aus einer Substrat-Ar-Mischung von 1:33 bei $\epsilon = 0$ eV und unter einem Stagnationsdruck von 1 bar aufgenommen wurde. Die Serie von $I^- \cdot Ar_n$ verkürzt sich nun auf $n=1-5$. Die Bildung des Muttermolekülanions ist vermutlich schwächer ausgeprägt als in der stärker verdünnten Mischung, so dass die vorherige, auffällige Diskontinuität der Intensität des Peaks von $I^- \cdot Ar_3 \rightleftharpoons M^-$ nicht mehr sichtbar ist. Jenseits der Masse 340 amu entstehen nur noch I^- -Solvat-Komplexe der Form $I^- \cdot M_n$ mit $n=1-3$. Es ist noch anzumerken, dass diese Mischung beim Stagnationsdruck $p_s = 1$ bar ihre maximale Clusterverteilung aufweist, bei höherem Druck werden kaum noch Clusterfragmente detektiert.

Schießlich ist das Ergebnis der Expansion in He aus einer Mischung 1:100 unter einem Stagnationsdruck von 2.5 bar in Abb. 4.7 dem gegenübergestellt. Der Einbau von Heliumatomen in den Clusterverband wird nicht beobachtet, und auch die Bildung von $I^- \cdot M_n$ -Clusterionen erweist sich als sehr wenig effektiv, verglichen mit Ar als Trägergas. Das einzig detektierbare Ion-Molekül-Komplex ist $I^- \cdot M$.

Während die Ausbeute von I^- in der Ar und He-Mischung unter vergleichbaren Bedingungen noch in der selben Größenordnung liegt, so sinkt der Anteil von $I^- \cdot M$ bezüglich I^- beim Wechsel des Trägergases von Ar nach He von 2.7% auf nur noch 0.09%. Andererseits beweist das (wenn auch sehr schwache) Signal bei der Masse $m=246$ amu eindeutig die Existenz des stabilisierten Muttermolekülanions. Die EA von C_2F_5I ist nicht bekannt. Für die EA(CF_3I) findet man in der Literatur Werte zwischen 1.4 und 2.2 eV [64], so dass von einem ähnlichen Wert für C_2F_5I ausgegangen werden kann. Die Detektion des Muttermolekülanions ist somit aus thermodynamischer Sicht

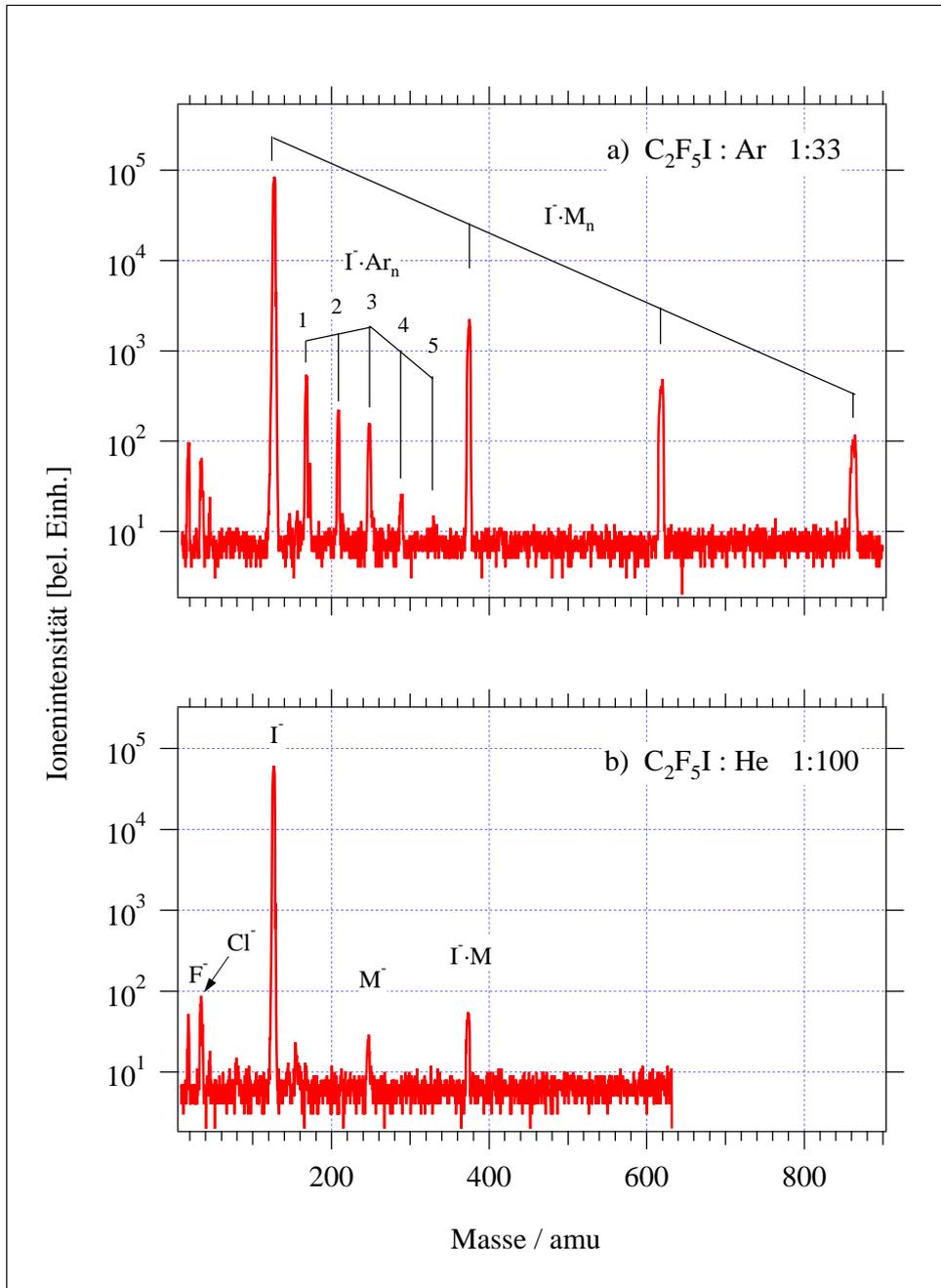
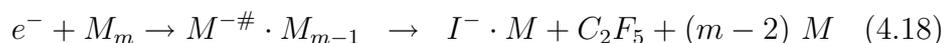


Abbildung 4.7: NIM-Spektren bei einer Elektronenenergie $\epsilon = 0$ eV aus einer Mischung von a) M in Ar 1: 33 und unter einem Stagnationsdruck $p_s = 1$ bar sowie b) M in He 1:100 und einem Stagnationsdruck $p_s = 2.5$ bar mit $M=C_2F_5I$.

möglich.

Bei der Betrachtung der Spektren, aufgenommen aus den Expansionsmischungen in Ar 1:10, 1:24 und 1:33 oder in He, fällt auf, dass das undissoziierte Teilchen M^- immer in wesentlich niedrigerer Ausbeute gebildet wird, als das solvatisierte Fragmentanion $I^- \cdot M$. Dieses Verhalten ist vom Stagnationsdruck unabhängig. Die Reaktionen, die der Entstehung der beiden Teilchen gerecht werden, lassen sich unter Vernachlässigung der Ar-Atome wie folgt ausdrücken:



Der Energiegewinn des ersten Kanals besteht in der Summe aus der Enthalpie der Reaktion (4.4) und der Bindungsenergie des $I^- \cdot M$ -Komplexes. Die freiwerdende Energie bei der Bildung von M^- ist durch die $EA(M)$ gegeben, so dass sich die Energetik beider Prozesse nicht wesentlich voneinander unterscheidet. Dementsprechend kann das energetische Kriterium nicht als Argument der Bevorzugung von Reaktion (4.18) gegenüber (4.19) dienen. Diese Beobachtung spiegelt vielleicht eher die Kinetik des Systems im Femto- bis Picosekundenzeitfenster nach der Elektronenlokalisierung wider. Ist das TNI im Cluster erst einmal gebildet, vollzieht es lieber die Bindungstrennung (Kanal I. in Abb. 4.8), bevor es durch Stöße seine Energie auf die Umgebung übertragen kann und so in einen Zustand unter die Dissoziationsgrenze gelangt (Kanal II.). Die impulsive Dissoziation dominiert daher gegenüber dem Käfigeffekt des Clusters.

Die Situation erweist sich als nicht mehr eindeutig, sobald sich der Ar-Partialdruck in der Mischung auf 1:100 wächst. Das Signal von M^- ist etwa um den Faktor 2 größer als von $I^- \cdot M$. Allerdings ist an dieser Stelle auch ein höherer Anteil an $I^- \cdot Ar_3$ zu erwarten, als es in den weniger verdünnten Mischungen der Fall ist. Ob die Ausbeute tatsächlich höher liegt ist schwer zu sagen, aber in Anbetracht der vergleichsweise geringen Intensitäten von $I^- \cdot Ar$ $I^- \cdot Ar_2$ wäre es durchaus denkbar. In jedem Fall bleibt festzuhalten, dass sich

ein hoher Verdünnungsgrad auf die Stabilisierung des Muttermolekülanions offenbar günstig auswirkt.

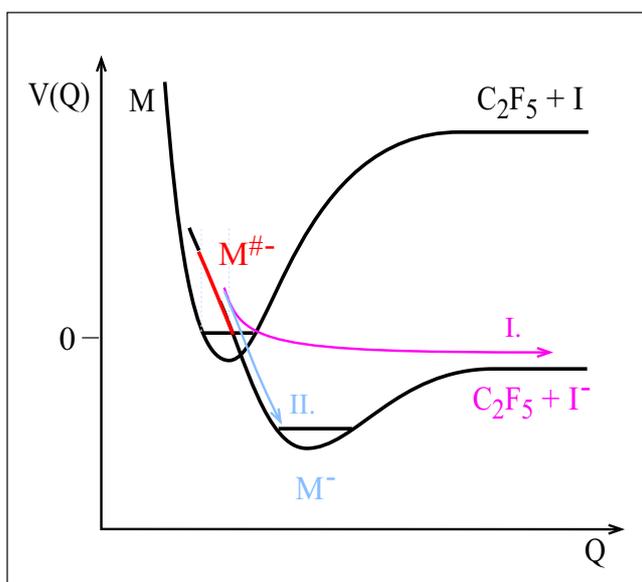


Abbildung 4.8: Schematische Potentialkurve zur Illustration der Relaxation von $C_2F_5I^{-\#}$ im van der Waals-Cluster. Kanal I. repräsentiert den Intracuster-DEA-Prozess, der zu $I^{-}\cdot M$ führt, während Kanal II. die Stoßstabilisierung des Muttermolekülanions durch Verdampfung der neutralen Clusterbausteine ermöglicht ($M=C_2F_5I$).

Abb. 4.9 zeigt die energieabhängige Bildung der F^{-} und $F^{-}\cdot M$ im van der Waals-Cluster aus einer C_2F_5I -Ar-Mischung von 1:33 bei einem Stagnationsdruck von 0.5 bar. Während das F^{-} -Profil jenem im isolierten Molekül gleicht, beobachten wir im Solvat $F^{-}\cdot M$ nur einen Peak mit dem Maximum bei 2 eV. Wie schon beim Anion I^{-} tragen zur F^{-} -Ausbeute auch Elektronenstreuereprozesse an Monomeren im Hintergrund und im Strahl bei.

Die Abwesenheit des 0 eV-Beitrages bei den solvatisierten F^{-} -Ionen untermauert das Argument, dass der Ursprung des nackten F^{-} bei so niedriger Elektronenenergie nicht im Zerfall der 0 eV-Resonanz von C_2F_5I liegt, sondern, dass dem DEA-Prozess die pyrolytische Zersetzung unter Entstehung von F_2 vorausgeht.

Die Bildung von $F^{-}\cdot M$ wird nicht durch *selfscavenging*-Prozesse nahe 2 eV verursacht, sondern es handelt sich hier um das Produkt einer primären DEA-Reaktion im Cluster. Das Auftreten über *core excited*-Resonanzzustände hingegen wird offensichtlich durch die Clusterumgebung stark unterdrückt, ein

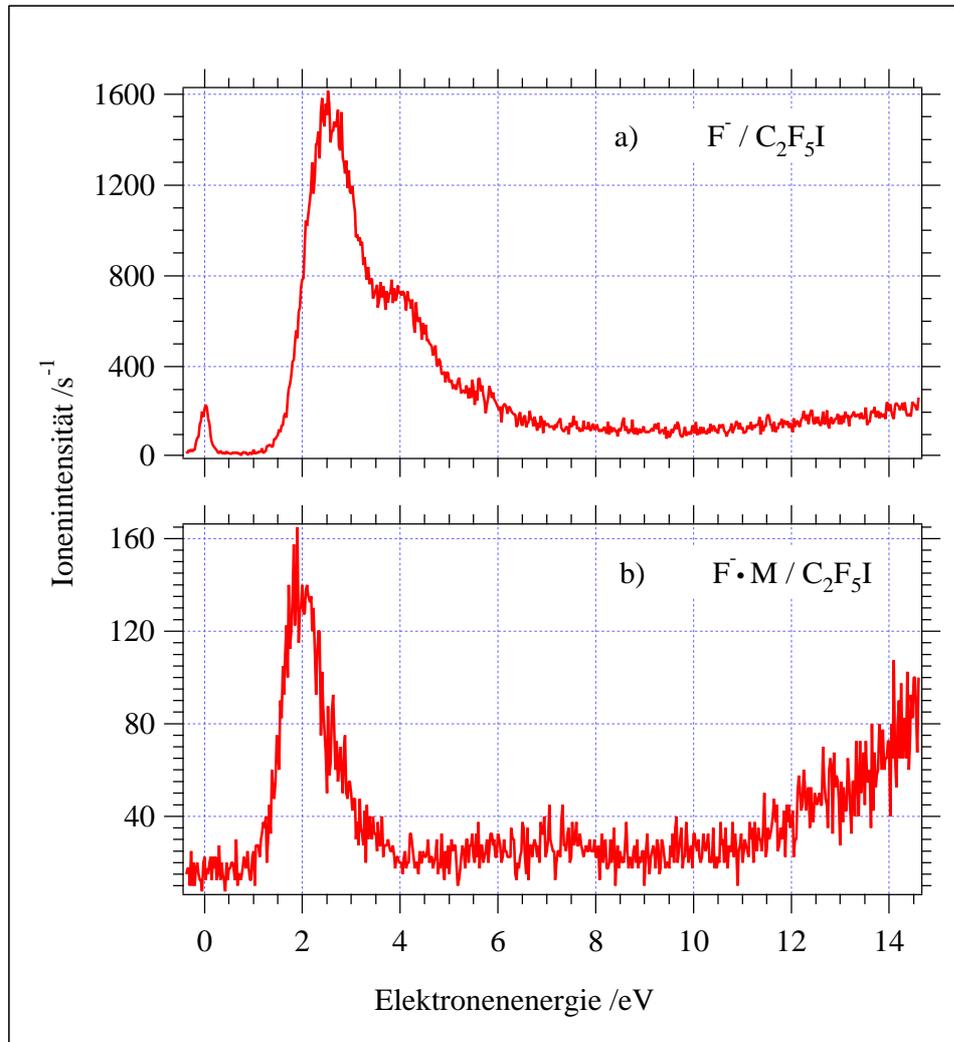


Abbildung 4.9: Energieabhängigkeit der F⁻-Fragmente im van der Waals-Aggregat aus einer Mischung M mit Ar 1:33 bei einem Stagnationsdruck von $p_s = 0.5$ bar mit $M=C_2F_5I$.

Verhalten, das bereits im CF_3Cl beobachtet worden ist [31]. Genau in diesem Energiebereich kommt es zur Zunahme der Ausbeute an $\text{I}^- \cdot \text{M}_n$.

Die bemerkenswerte Rotverschiebung des Peakmaximums der *shape*-Resonanz bei 2.5 eV um fast 0.5 eV kann sowohl auf dem $\text{I}^- \cdot \text{M}_n$ als auch auf dem $\text{F}^- \cdot \text{M}$ beobachtet werden (s. Abb. 4.5 und 4.9). Die Erklärung ist im starken Solvatationseffekt zu suchen, welcher zu einer energetischen Absenkung der initialen Resonanz führt. Interessanterweise ist diese Rotverschiebung der Resonanz auf den $\text{I}^- \cdot \text{Ar}_n$ -Fragmenten nicht erkennbar. Falls dieses Produkt aus einem Zielcluster entsteht, welcher neben *einem* Molekül M nur Ar enthält, dann lässt sich dieses Verhalten auf die geringere Solvatationsenergie im initialen Aggregat zurückführen.

4.1.2.2 Flugzeitmessung

Das im Aggregat gebildete solvatisierte Ion $\text{I}^- \cdot \text{M}$ benötigt erwartungsgemäß wesentlich mehr Zeit, um das Massenspektrometer zu durchqueren als das "nackte" Ion I^- unter Einzelstoßbedingungen. Im Gegensatz zu I^- weist es nur noch eine *quasi-thermische* Verteilung der Translationsenergie auf. Das dazugehörige Flugzeitspektrum ist in Abb. 4.10 dargestellt. Aus der Halbwertsbreite von $\text{I}^- \cdot \text{M}$ mit $\Delta t = 3.8 \mu\text{s}$ kann unter Verwendung der Formel 4.15 die mittlere Translationsenergie des Fragments bei einer Elektronenenergie nahe 0 eV mit ca. 23 meV angegeben werden. Offenbar wird die bei der Dissoziation des TNIs $(\text{C}_2\text{F}_5\text{I})_m^{-\#}$ freigesetzte Energie fast vollständig auf die umgebenden Moleküle im Cluster übertragen.

4.1.3 Elektronenanlagerung an $\text{C}_2\text{F}_5\text{Br}$ und $\text{C}_2\text{F}_5\text{I}$ im Vergleich

Dieses Kapitel fasst kurz die Ergebnisse der resonanten Elektronenanlagerung an $\text{C}_2\text{F}_5\text{Br}$ am isolierten Molekül sowie im van der Waals-Aggregat zusammen, insbesondere in Hinblick auf das bereits ausführlich diskutierte $\text{C}_2\text{F}_5\text{I}$. Dieses Molekül ist bereits intensiv in Photodissoziationsexperimenten

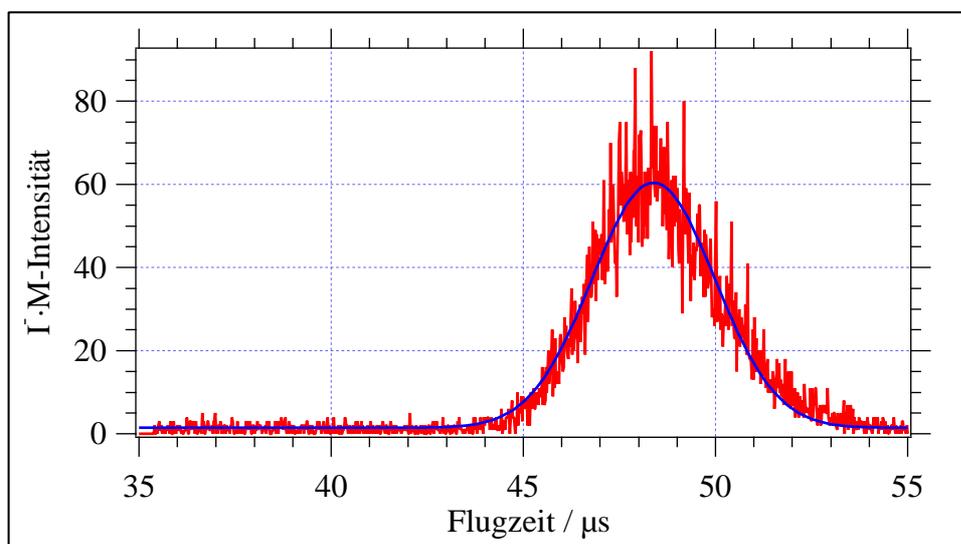


Abbildung 4.10: TOF-Spektrum von $I^- \cdot M$ aus dem van der Waals-Aggregat (M -Ar-Mischung 1:33) bei einem Ionenabziehfeld $E_1 = 1.5 \text{ V cm}^{-1}$ und unter einem Stagnationsdruck von $p_s = 1 \text{ bar}$ mit $M = C_2F_5I$.

untersucht und mit der korrespondierenden Iodverbindung verglichen worden [106, 77].

Gasphase: Analog zum Elektroneneinfangprozess von C_2F_5I lassen sich unter Einzelstoßbedingungen nur die beiden Fragmente Br^- und F^- detektieren. Br^- entsteht erwartungsgemäß über den Zerfall einer sehr intensiven Resonanz nahe 0 eV, während weitere Beiträge um 2.4, 3, 4.1, 5.7, 8 und 11.5 eV zu erkennen sind (vgl. Vergrößerung in Abb. 4.11). F^- wird hauptsächlich aus der Resonanz um 2.7 eV gebildet. Weitere Signalbeiträge mit resonanzartiger Struktur sind bei höheren Energien erkennbar, deren Position in etwa denen von Br^- entspricht.

Der resonante Elektroneneinfang unter Bildung der beobachteten Ionen kann mit Hilfe der folgenden Reaktionsgleichungen beschrieben werden:



Die Reaktionsenthalpie für die Bildung von Br^- nach (4.20) ergibt sich mit $D(\text{C}_2\text{F}_5\text{-Br}) = 2.97 \text{ eV}$ [77] und $\text{EA}(\text{Br}) = (3.363590 \pm 0.000003) \text{ eV}$ [93] zu $\Delta H_o = -0.39 \text{ eV}$. Dieser Reaktionskanal ist ca. 0.4 eV weniger exotherm als die entsprechende Bildung von I^- aus $\text{C}_2\text{F}_5\text{I}$, aber dennoch für die Entstehung von Br^- nahe 0 eV energetisch offen. Die Auftrittsschwelle von F^- hingegen dürfte mit der korrespondierenden Reaktion aus $\text{C}_2\text{F}_5\text{I}$ fast übereinstimmen, da von vergleichbarer C-F-Bindungsstärke in beiden Molekülen ausgegangen werden kann.

Das Verhältnis der Intensitäten von 0 eV und 2.4 eV auf dem Br^- -Kanal ergibt 190:1. Verglichen mit I^- aus $\text{C}_2\text{F}_5\text{I}$ bedeutet dies einen effizienteren Zerfall in Br^- über die niederenergetische Resonanz. Bei der Betrachtung des Dissoziationsprozesses um 2.5 eV in Br^- und F^- verhalten sich Intensitäten beider Ionen praktisch wie 1:1, d. h., der Zerfall der 2.5 eV -Resonanz besitzt keine bestimmte Vorzugsrichtung ($\text{I}^-/\text{F}^- = 1:8$).

Die Resonanz, gelegen bei 0 eV , kann wiederum mit dem Einfang des Elektrons in das LUMO $\sigma^*(\text{C-Br})$ beschrieben werden, während in die *shape*-Resonanz bei 2.5 eV wie beim $\text{C}_2\text{F}_5\text{I}$ ein energetisch höherliegendes unbesetztes σ^* -MO involviert ist. Bei den Alkylhalogeniden R-X wird ausgehend von $\text{X} = \text{I} \Rightarrow \text{Cl}$ eine Verschiebung des Peaks des ersten Absorptionskontinuums hin zu kürzerer Wellenlänge beobachtet. Mit wachsender Bindungsstärke von $\text{X} = \text{I} \Rightarrow \text{Cl}$ sollte der Energieabstand zwischen dem bindenden $\sigma(\text{R-X})$ -MO und dem antibindenden σ^* -MO steigen. Ferner sinkt die Bindungsenergie der p-Valenzelektronen der Halogenatome in der Folge $\text{Cl} \Rightarrow \text{I}$. Diese beiden Effekte führen zu einer Verschiebung des $n \rightarrow \sigma^*$ -Überganges hin zu höherer Energie. Ausgehend von $\text{C}_2\text{F}_5\text{I}$ lässt sich die um 4.1 eV sichtbare Resonanz entsprechend einer *core excited*-Resonanz zuordnen, die mit dem ersten angeregten Zustand korreliert. Die folgenden Beiträge bei 5.7 und 8 eV stehen dann wahrscheinlich mit höher angeregten Zuständen des Moleküls in Verbindung.

Das Massenspektrum, gemessen bei einer Elektronenenergie von ca. 50 eV bei Raumtemperatur, liefert die folgenden positiven Ionen (Reihenfolge

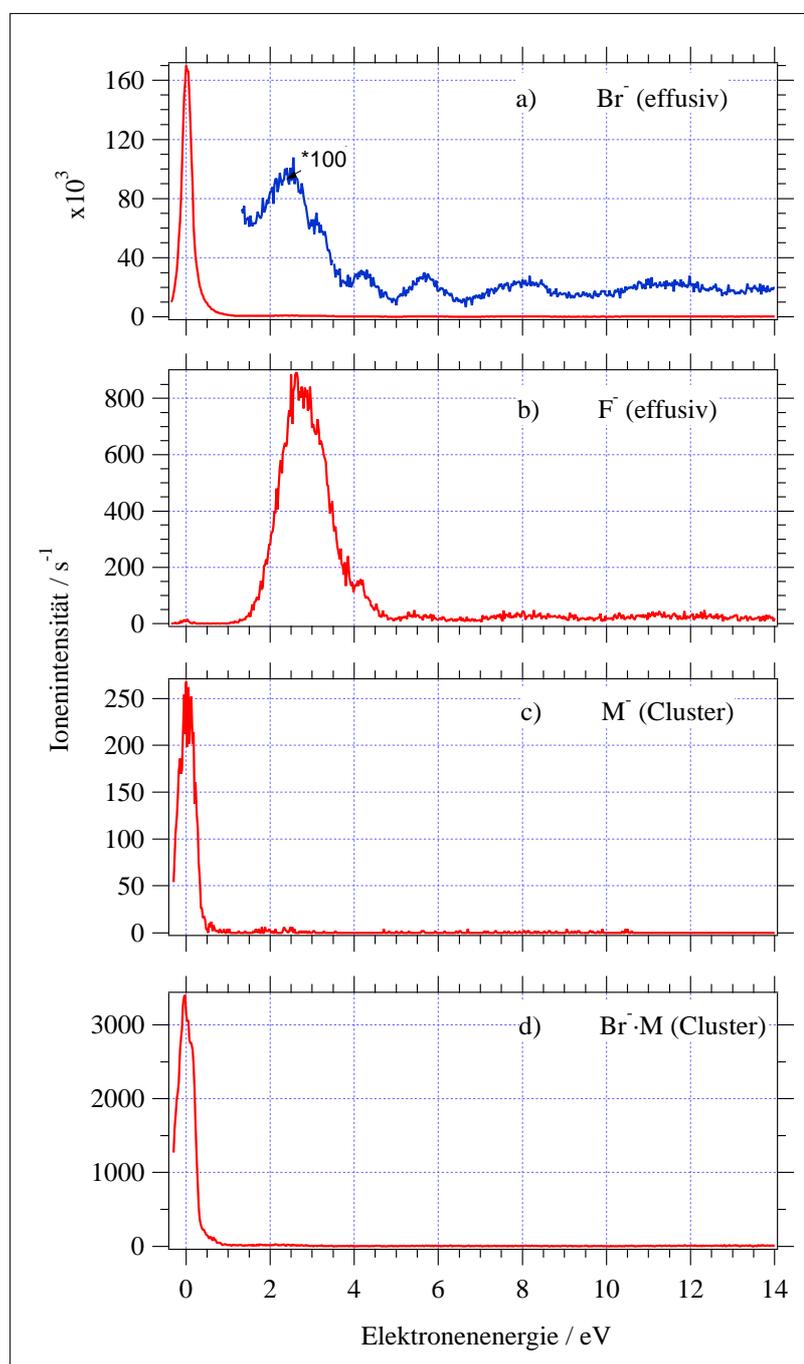


Abbildung 4.11: Ionenausbeutekurven von $\text{C}_2\text{F}_5\text{Br}$ a) und b) aus dem isolierten Molekül bei $p_h = 6 \times 10^{-6}$ mbar sowie c) und d) aus dem Cluster (Mischung $\text{M}:\text{Ar}=1:100$ mit $\text{M}=\text{C}_2\text{F}_5\text{Br}$) bei $p_s = 1.5$ bar.

nach abnehmender Intensität, in Klammern die Masse/amu): $C_2F_5^+$ (119), CF_3^+ (69), CF^+ (31), CF_2Br^+ (129/131), CF_2^+ (50), M^+ (198/200), $C_2F_4Br^+$ (179/181), $C_2F_4^+$ (100), Br^+ (79/81) und F^+ (19).

van der Waals-Aggregat: Die Elektronenanlagerungsreaktion an Clustern aus einer M-Ar-Mischung 1:100 bzw. 1:250 liefert bei $\epsilon = 0$ eV die Ionen-Molekül-Komplexe der Form $Br^- \cdot M_n$ mit $M=C_2F_5Br$ und $n=0-3$, $Br^- \cdot Ar_k$ sowie undissoziierte Muttermolekülanionen M_n^- mit $n=1,2$. Auch $F^- \cdot M_n$ mit $n=1,2$ lässt sich bei höherer Elektronenenergie detektieren. Die Energieprofile der Fragmente stimmen annähernd mit denen der "nackten" Ionen, gemessen unter Einzelstoßbedingungen, überein. Unterschiede lassen sich aber bei den Intensitätsverhältnissen $Br^-(0 \text{ eV})/Br^-(2.3 \text{ eV})$ und $Br^-(2.3 \text{ eV})/F^-(2.7 \text{ eV})$ feststellen. Während ersteres von 190:1 auf ca. 60:1 fällt, steigt letzteres von 1:1 auf 3:1 an. *Selfscavenging*-Prozesse wie in C_2F_5I spielen hier offenbar keine Rolle. Höherenergetische Resonanzen, die im isolierten Molekül sichtbar sind, werden im Cluster sogar unterdrückt. In der Abb. 4.11 wird deshalb auf die Darstellung der Reaktionsprofile von Br^- und F^- im Cluster verzichtet. Aus dem Aggregat werden stellvertretend M^- und $Br^- \cdot M$ abgebildet.

Das Massenspektrum in Abb. 4.12 zeigt die bei niedriger Energie entstehenden Teilchen aus der Mischung in Ar 1:100 bei $p_s = 1.5$ bar auf einen Blick. Bei der Analyse der vorhandenen Massen stellt sich heraus, dass es mehrfach zu "Koinzidenzen" bei der Zuordnung von Massenzahlen kommt. Da Br zwei Isotope besitzt (^{79}Br und ^{81}Br im Verhältnis 1:1) führt dies trotz guter Massenauflösung zu verbreiterten Peaks im Spektrum. Die erste Überlagerung tritt bei $Br^- \cdot Ar_k \Leftrightarrow M_n^- \cdot Ar_{k-3}$ mit $n \geq 1$ und $k \geq 3$ auf (hierzu ein Bsp.: das Signal um 200 amu setzt sich zusammen aus $Br^- \cdot Ar_3$ mit $m=199/201$ amu und M^- mit $m=198/200$ amu). Oberhalb der Masse 277 amu kommt es zu folgenden Massenkoinzidenzen $Br^- \cdot Ar_k \Leftrightarrow M_n^- \cdot Ar_{k-3} \Leftrightarrow Br^- \cdot M_n \cdot Ar_{k-5}$ mit $n \geq 1$ und $k \geq 5$ (Bsp.: das Signal um 280 amu besteht möglicherweise aus den Ionen $Br^- \cdot Ar_5$ mit $m=279/281$ amu, $M^- \cdot Ar_2$ mit $m=278/280$ amu und $Br^- \cdot M$ mit $m=277/279/281$ amu).

Die Intensität von $Br^- \cdot M_n$ zeigt ebenso wie $I^- \cdot M_n$ bis zu einem Stagna-

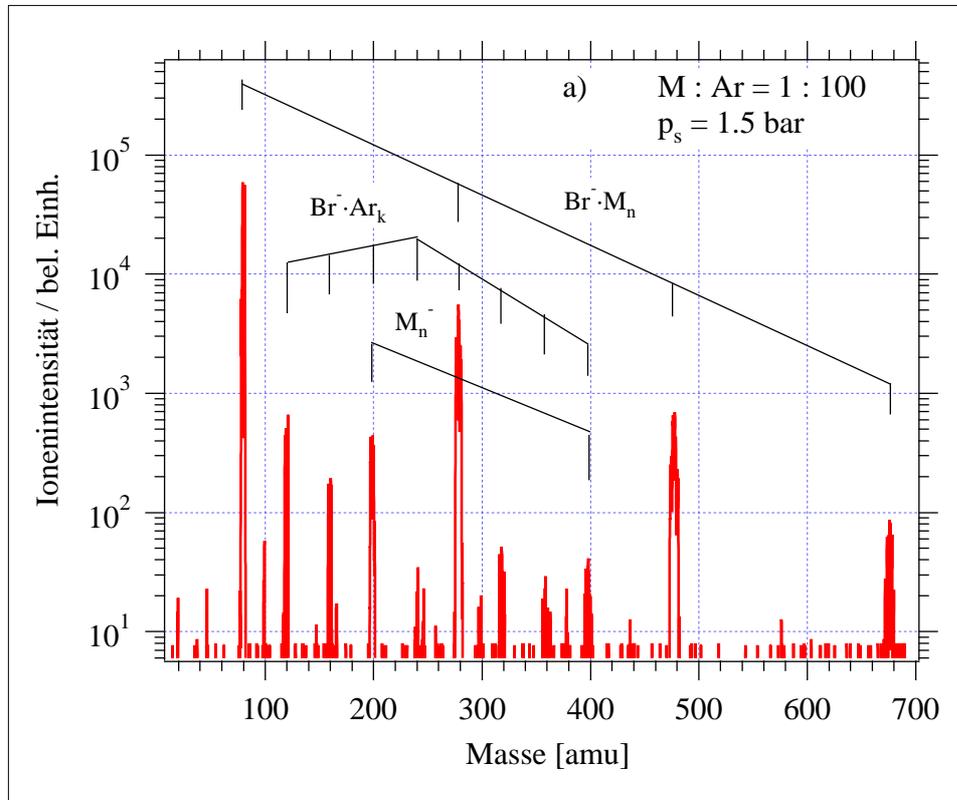
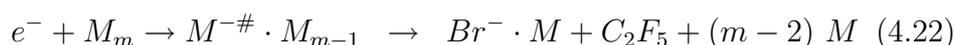


Abbildung 4.12: Negativ-Ionen-Massenspektrum einer C_2F_5Br/Ar -Expansion im Mischungsverhältnis 1:100 unter einem Stagnationsdruck $p_s = 1.5$ bar und $\epsilon = 0$ eV.

tionsdruck $p_s = 1.5$ bar nahezu einen logarithmischen Abfall mit zunehmenden n . Aus Abb. 4.12 lässt sich die Existenz eines Muttermolekülanions nicht zweifelsfrei beweisen, da der Peak bei 200 amu -wie oben erwähnt- auch dem Komplex $Br^- \cdot Ar_3$ zugeordnet werden kann. Die Entstehung von $C_2F_5Br^-$ ist jedoch eindeutig bei einer He-Expansion 1:20 nachweisbar (ohne Bild).

Das Ion mit der Masse $m=99$ amu kann nicht mit einem Fragment aus C_2F_5Br in Verbindung gebracht werden. Das fehlende natürliche Isotopenverhältnis des Br-Atoms schließt dessen Anwesenheit aus. Bei $m=100$ amu wäre das Fragment $C_2F_4^-$ denkbar, aber vermutlich handelt es sich um eine Verunreinigung.

Aus dem NIM-Spektrum bzw. aus den Ionenausbeutekurven ist ebenfalls beim C_2F_5Br ersichtlich, dass vorzugsweise solvatisierte Br^- -Ionen im Vergleich zu undissoziierten Molekülanionen gebildet werden. In Analogie zu C_2F_5I lassen sich die Reaktionsgleichungen formulieren:



Das Intensitätsverhältnis vom solvatisierten Teilchen zum Muttermolekülanion ist vom Stagnationsdruck abhängig. Mit zunehmendem Druck entstehen relativ zu $Br^- \cdot M$ mehr undissoziierte molekulare Anionen, es überwiegt aber stets die Bildungsrate des Solvat-Komplexes⁶. Die Situation ist vergleichbar mit jener bei C_2F_5I : Das System bevorzugt die schnelle Dissoziation vor der Stoßstabilisierung von M^- . Der relative Zuwachs von M^- zeigt aber, dass mit steigender Clustergröße der Reaktionskanal (4.23) an Bedeutung gewinnt. Steigt der Ar-Partialdruck in einer Mischung mit M auf 1:250, ist die Intensität des Signals von M^- höher als jenes von $Br^- \cdot M$ ⁷.

Die Abb. 4.13 zeigt ein Positiv-Ionen-Massenspektrum des Clusterstrahls, aufgenommen bei einer Elektronenenergie von 50 eV. Die Intensität ist jedoch vergleichsweise sehr gering. Zugeordnet werden können die Kationen, die sich hinsichtlich ihrer chemischen Zusammensetzung beschreiben lassen als (Reihenfolge in abnehmender Intensität, in Klammern Masse / amu): $[M_2]^+$ (396/398/400), $[C_4F_7]^+$ (181), $[BrM]^+$ (277/279/281), $[C_2F_4BrM]^+$ (377/279/381), $[C_2F_5M]^+$ (317/319), $[CF_2BrM]^+$ (327/329/331), $[CF_3M]^+$ (267/269), $[CFM]^+$ (229/231) und $[C_2F_4M]^+$ (298/300). Die strukturelle Identität, die Bindungsverhältnisse und die Lokalisierung der positiven Ladung ist nicht ohne weiteres klar. Hervorzuheben ist, dass hier die undissoziierten Ionen dominierend sind.

4.1.4 Elektronenanlagerung an $F_2C=CFI$

Zum ungesättigten Gegenstück des bereits vorgestellten C_2F_5I sind kaum experimentelle Daten verfügbar. Unter Standardbedingungen ist es eine Flüssig-

⁶Beträgt das Verhältnis bei $p_s = 0.5$ bar noch 1:20, so steigt es bei $p_s = 2$ bar auf 1:9.

⁷Es gelten die gleichen Einschränkungen wie bei C_2F_5I .

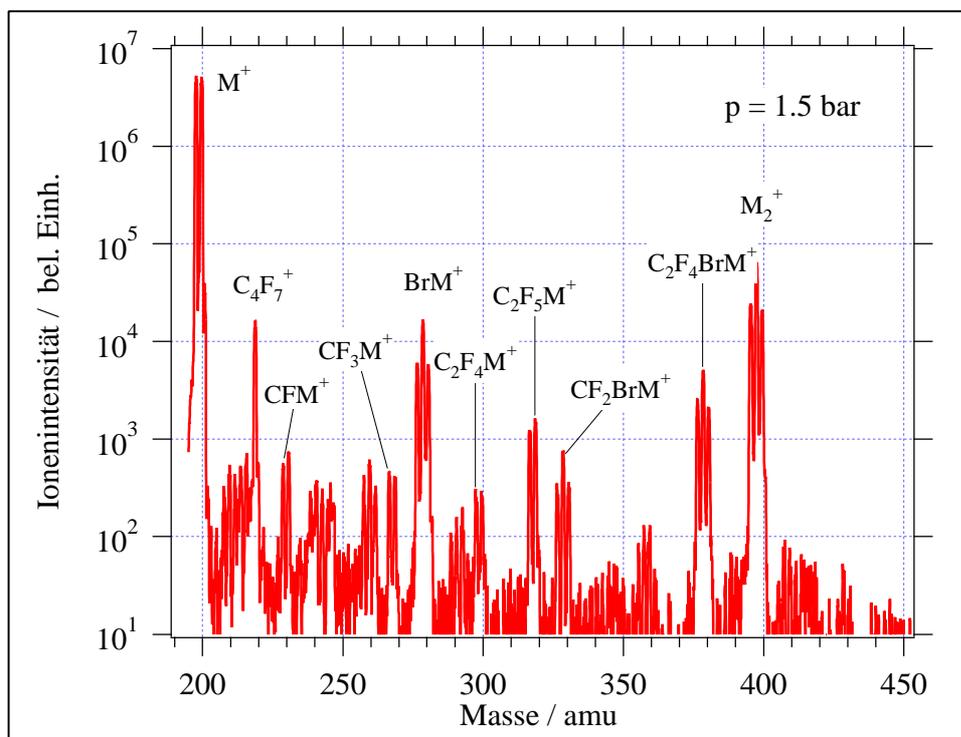


Abbildung 4.13: Positive Ionen aus dem C_2F_5Br -Cluster, erhalten aus einer Mischung in Ar 1:100 unter $p_s = 1.5$ bar bei $\epsilon = 50$ eV mit $M=C_2F_5Br$.

keit, die auf Grund der vorhandenen Doppelbindung und der nucleophilen Substituenten stark zur Polymersierung neigt. Es wird u. a. als Nebenprodukt beim Elektronenbeschuss (100 eV) von adsorbiertem CF_3I auf einer $Ag(111)$ -Oberfläche gebildet [107]. Weder Schwarm- noch Strahlexperimente von C_2F_3I sind bekannt.

4.1.4.1 Unimolekularer Zerfall mit hohem Wirkungsquerschnitt beim isolierten Molekül

Die Abb. 4.14 zeigt die Ionenausbeutekurven in Abhängigkeit der Elektronenenergie von C_2F_3I unter Einzelstoßbedingungen. Wie bereits im C_2F_5I , liegt eine sehr intensive nahe 0 eV Resonanz, welche ausschließlich in I^- zerfällt. Die Intensität des Ions ist bereits bei einem Hintergrunddruck $< 10^{-6}$ mbar

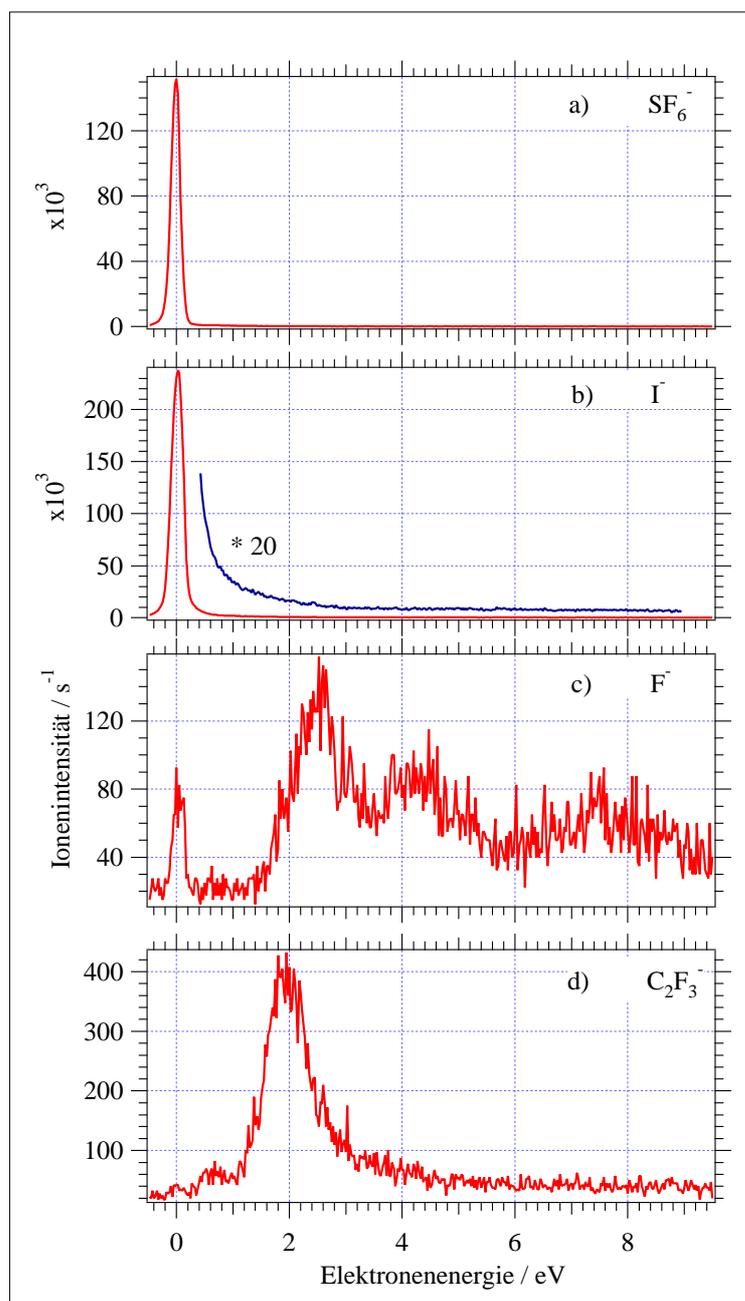
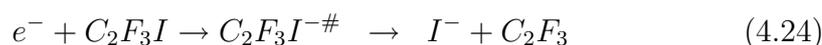


Abbildung 4.14: Ionenausbeutekurven vom isolierten $\text{C}_2\text{F}_3\text{I}$: die Kalibrierung mit a) SF_6^- und b) I^- werden bei einem Hintergrunddruck von $p_h = 10^{-7}$ mbar aufgenommen, während c) F^- und d) C_2F_3^- erst bei $p_h \geq 10^{-6}$ mbar detektierbar sind.

so hoch, dass es zu Sättigungserscheinungen am Detektor kommt. In wesentlich geringerer Ausbeute werden die Fragmente C_2F_3^- und F^- gebildet. Ersteres erscheint überwiegend aus einer Resonanz bei 2 eV mit einem kleinen Beitrag bei ca. 0.6 eV. Das Energieprofil von F^- lässt wiederum drei verschiedene Resonanzen erkennen. Auch hinsichtlich der Lage gibt es einige Ähnlichkeiten zwischen F^- aus $\text{C}_2\text{F}_3\text{I}$ und $\text{C}_2\text{F}_5\text{I}$: das erste Peakmaximum liegt mit 2.5 eV an gleicher Position, während das zweite mit 4.3 eV leicht zu höherer Energie verschoben ist. Das dritte erscheint dann bei ca. 7.8 eV. Das nahe 0 eV auftretende Signal kann hier ebensowenig wie im Fall des $\text{C}_2\text{F}_5\text{I}$ mit einer DEA-Reaktion an das $\text{C}_2\text{F}_3\text{I}$ in Verbindung gebracht werden. Die geringe der Intensität von C_2F_3^- und F^- zeigt sich nicht zuletzt darin, dass der Hintergrunddruck im Rezipienten mehr als eine Größenordnung über dem Sättigungsbereich von I^- liegen muss, um die Fragmente überhaupt zu detektieren. Das Bildungsverhältnis $\text{I}^-:\text{C}_2\text{F}_3^-:\text{F}^-$ mit 1600:3:1 spiegelt das anschaulich wider.

Es ist möglich, den dissoziativen Elektroneneinfangquerschnitt $\sigma_D(\text{I}^-)$ bei 0 eV über den Vergleich der absoluten Zählraten abzuschätzen, wenn der der Anlagerungsquerschnitt der Eichsubstanz SF_6 bekannt ist ($\sigma_0 = 2.07 \times 10^{-14} \text{ cm}^2$ [14]). In dieser Näherung bleiben aber einige experimentell bedingte Parameter unberücksichtigt. So muss z. B. davon ausgegangen werden, dass die Transmissions- und Detektionswahrscheinlichkeit für SF_6^- sowie I^- gleich groß sind. Praktisch unterliegen die durch den Massenfilter fliegenden Ionen mit zunehmender Masse höheren Diskriminierungseffekten, deren Ausmaß u. a. mit dem vom Spektrometer bedienten Massenbereich zusammenhängt. Desweiteren wird die Ausbeute an SF_6^- von der Auflösung der Elektronenenergie beeinflusst, wobei der Anlagerungsquerschnitt selbst von der Elektronenenergie abhängt. Gemessen an der Ausbeute von SF_6^- übertrifft der Querschnitt für die Bildung von I^- mit $\bar{\sigma}_D(\text{I}^-) \approx 3 \times 10^{-14} \text{ cm}^{-2}$ den Wert für den Elektroneneinfangquerschnitt von SF_6 (die betreffenden Ionenausbeutekurven befinden sich in Abb. 4.14). Verglichen mit dem Molekül $\text{C}_2\text{F}_5\text{I}$ liegt $\bar{\sigma}_D(\text{I}^-)$ aus $\text{C}_2\text{F}_3\text{I}$ mindestens eine Größenordnungen höher.

Da in der Literatur über die Verbindung C_2F_3I keinerlei Dissoziationsenergien zur Verfügung stehen, können die Auftrittsschwellen der beobachteten Fragmente nur grob angenähert werden. Die energetisch niedrigsten Reaktionskanäle, die zur Beobachtung der Ionen I^- , F^- und $C_2F_3^-$ führen, lassen sich wie folgt beschreiben:



Für $D(I-C_2F_3)$ wird ein Wert von ca. 2.5 eV angenommen, basierend auf einem Vergleich der C-I-Bindungsenergien in aliphatischen F_2CI- bzw. H_2CI- Gruppen und dem allylischen Gegenstück $=CHI$. Die Dissoziation der C-F-Bindung wird mit $D(F-C_2F_2I) = 5$ eV abgeschätzt. Die Elektronenaffinität mit $EA(C_2F_3) \approx (2.2 \pm 0.2)$ eV ist sowohl experimentell bestimmt [108, 109], als auch theoretisch berechnet [110] worden. Mit Hilfe dieser Daten und den bekannten Werten $EA(I)$ und $EA(F)$ lassen sich die Reaktionsenthalpien der dissoziativen Zerfallskanäle wie folgt abschätzen: für (4.24) $\Delta H_o = (-0.56 \pm 0.20)$ eV, für (4.25) $\Delta H_o = (0.38 \pm 0.20)$ eV und schließlich für (4.26) $\Delta H_o = 1.5$ eV. Die Bildung von I^- ist ein exothermer Prozess, während die beiden anderen erwartungsgemäß endothermer Natur sind. Die tatsächlichen Auftrittspotentiale der negativen Ionen, abgesehen vom F^- nahe 0 eV, stimmen mit diesen thermodynamischen Schwellenwerten gut überein.

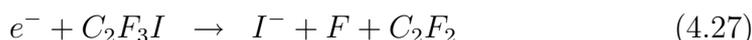
Die intensive Resonanz bei 0 eV, aus welcher nur I^- hervorgeht, kann mit der Besetzung des LUMOs, ein MO mit $\pi^*(C=C)$ - und $\sigma^*(C-I)$ -Anteilen [111], durch das überschüssige Elektron interpretiert werden. Die Entstehung des Fragments $C_2F_3^-$ erfordert ebenfalls den Bruch der C-I-Bindung, da aber die $EA(C_2F_3)$ deutlich niedriger ist als $EA(I)$, bleibt die Bildung von I^- bei der Elektronenenergie von 0 eV der einzige, energetisch erreichbare Reaktionskanal.

Bei ca. 1.8 eV liegt die niederenergetische Resonanz des Ethens, dessen Ausbildung mit dem Einfang eines Elektrons in das leere π^* -MO kor-

reliert wird [112, 113]. Das Auftreten von F^- aus einem π^* -Zustand ist aber aus Symmetriegründen nicht gestattet. Theoretische Berechnungen sagen eine Änderung der Gleichgewichtsgeometrie (planar \Rightarrow gewinkelt z. B. beim $C_2F_4^-$ [110]) beim Übergang vom neutralen Molekül zum Anion vorher. Dadurch kommt es zur Wechselwirkung des energetisch tief liegenden π^* -MOs mit dem höher liegenden $\sigma^*(C-F)$ -MO und ermöglicht die Dissoziation in F^- . In dieser Weise wird auch die Resonanz um 2.5 eV von C_2F_3Cl , aus welcher die Produkte Cl^- , $C_2F_3^-$ und F^- auftreten, behandelt [114]. Es liegt daher nahe, die Resonanz um 2.5 eV bei C_2F_3I ebenfalls in diesem Sinne zu interpretieren und entsprechend als *shape*-Resonanz zu klassifizieren.

Die Klassifizierung der höherenergetischen Zustände bleibt spekulativ: Die auf F^- sichtbare Resonanz um 4 eV kann als Ergebnis eines Einteilchenprozesses betrachtet werden, wobei das überschüssige Elektron ein höher liegendes σ^* -MO besetzt. Die um 7.8 eV liegende Resonanz lässt als *core excited*-Resonanz auffassen, in die entweder der elektronische Übergang eines am Iod lokalisierten $5p$ -Elektrons in das $6s$ -Rydberorbital oder die Anregung eines Elektrons von $5p \rightarrow \sigma^*$ involviert ist.

Auch beim C_2F_3I sind Mehrfachfragmentationskanäle denkbar:



Die Reaktion (4.27) ist oberhalb 2.4 eV und (4.28) ab 2.1 eV energetisch erreichbar⁸. Da bei den I^- -Ionen keine Beiträge jenseits 0 eV erkennbar sind, tritt (4.27) offensichtlich nicht auf. Die F^- -Ausbeute hingegen zeigt hingegen zahlreiche Strukturen bei $\epsilon > 2.1$ eV, die möglicherweise (4.28) zugeordnet werden können.

⁸Die Bindungsenergie $D(C_2F_2-F) = \Delta H_f^0(F) + \Delta H_f^0(C_2F_2) - \Delta H_f^0(C_2F_3)$ ergibt sich mit $\Delta H_f^0(F) = 79.38 \text{ kJmol}^{-1}$ [93], $\Delta H_f^0(C_2F_2) = (20.9 \pm 20.9) \text{ kJmol}^{-1}$ [115] und $\Delta H_f^0(C_2F_3) = (-191.8 \pm 8.4) \text{ kJmol}^{-1}$ [115] zu $(3.0 \pm 0.3) \text{ eV}$. Aus der Summe der beiden Bindungsenergien $D(C_2F_3-I)$ und $D(C_2F_2-F)$ abzüglich $EA(X)$ mit jeweils $X=F, I$ werden die oben genannten Werte berechnet.

4.1.4.2 Effektive Stabilisierung des Muttermolekülanions im Cluster

Die Ionen F^- und $C_2F_3^-$ sind aus dem Aggregat im Mischungsverhältnis 1:800 auch bei Erhöhung des Stagnationsdruckes kaum noch detektierbar. Das Energieprofil gleicht weitgehend jenem unter effusiven Bedingungen. Neben I^- treten auch die solvatisierten Ionen der Zusammensetzung $I^- \cdot M_n$ und $I^- \cdot Ar_n$ sowie molekulare Anionen M_n^- mit $M=C_2F_3I$ in Erscheinung. In den Abb. 4.16 und 4.15 werden einige dieser Teilchen, detektiert aus einer C_2F_3I -Ar-Mischung von 1:800, expandiert unter einem Stagnationsdruck von 1 bar, dargestellt.

Die solvatisierten I^- -Ionen sowie die Muttermolekülanionen entstehen über eine schmale, sehr intensive Resonanz bei 0 eV. Bemerkenswert ist die hohe Ausbeute des unter Einzelstoßbedingungen nicht entstehenden M^- . Sie übertrifft sogar noch jene von I^- . Beide Profile gleichen I^- aus dem isolierten Molekül. Bei den Fragmenten $I^- \cdot M$ und $I^- \cdot Ar$ tritt ein neuer Beitrag von geringer Intensität um 1.6 eV hinzu (erkennbar in der Vergrößerung von Abb. 4.15). Ein Peak im gleichen Energiebereich taucht beim Fragment I^- erst auf, wenn sich der Stagnationsdruck auf 2 bar erhöht. Dieser Beitrag kann unter isolierten Bedingungen nicht beobachtet werden. Deshalb muss die Herkunft dieser Ionen um 1.6 eV auf inelastische Streuprozesse im Cluster zurückgeführt werden. In diesem Energiebereich existieren keine elektronisch angeregten Zustände des Neutralteilchens, offensichtlich ermöglicht erst die Wechselwirkung des Elektrons mit einem Aggregat eine effektive Kopplung des Elektrons an das System. Es ist nicht ausgeschlossen, dass eine solche Kopplung auch durch eine Verunreinigung von N_2 hervorgerufen wird. In diesem Fall agiert ein N_2 im Cluster als Elektronenakzeptor (im Energiebereich 1.5–2 eV) über eine effektive $N_2^- (^2\Pi_g)$ -Resonanz. Der anschließende dissoziative Elektronentransfer auf C_2F_3I erzeugt I^- und ein schwingungsangeregtes N_2 Molekül. Solche Prozesse sind detailliert an den Systemen O_2/N_2 [116] und SF_6/N_2 [66] untersucht worden. In jedem Fall ist die Entstehung der Struktur bei 1.6 eV (sichtbar auf den Produkten $I^- \cdot Ar$ und $I^- \cdot M$,

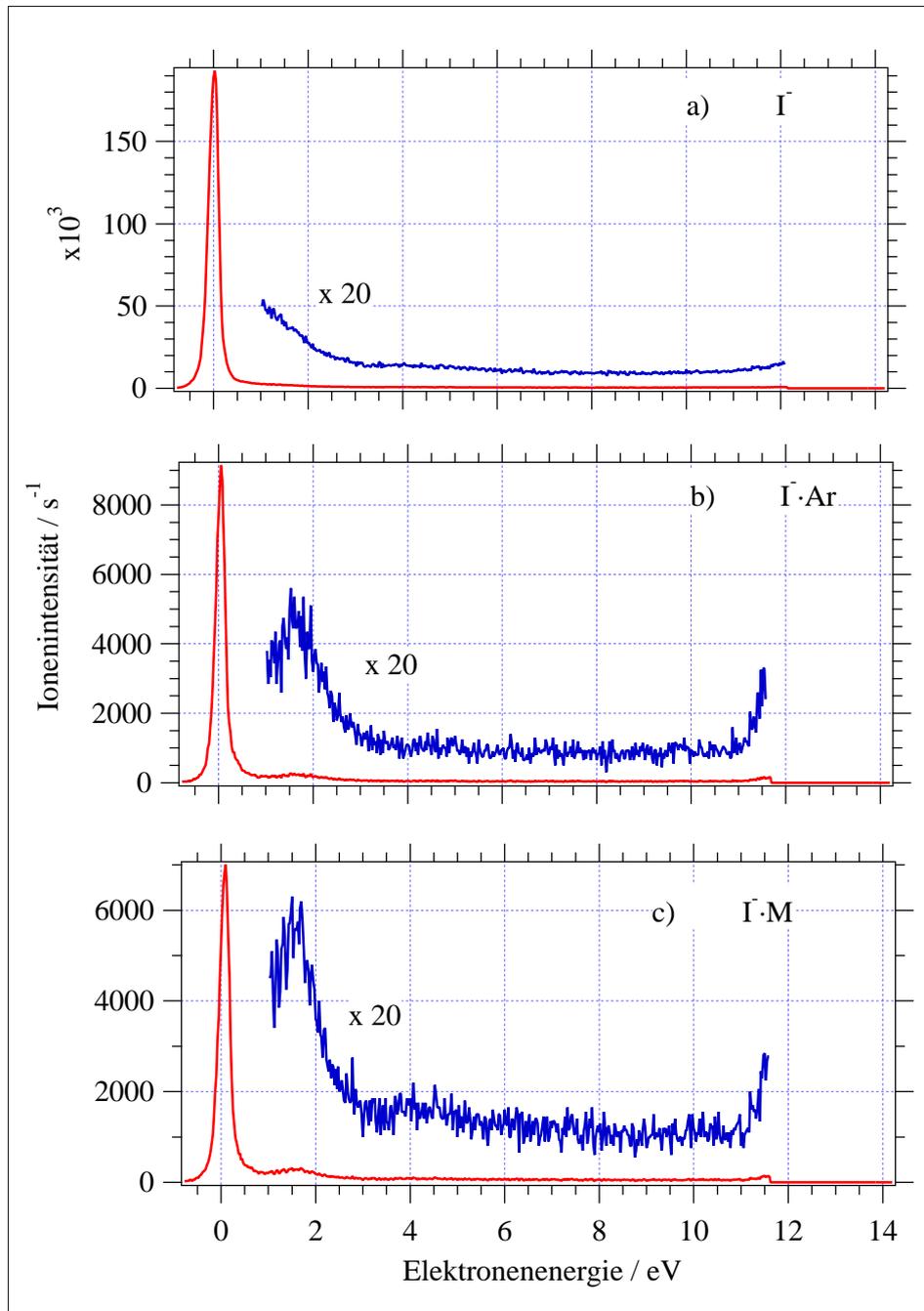


Abbildung 4.15: Elektronenenergieabhängigkeit der Bildung von I^- , $\text{I}^- \cdot \text{Ar}$ und $\text{I}^- \cdot \text{M}$ im van der Waals-Aggregat, erhalten aus einer M-Ar-Mischung 1:800 mit $\text{M}=\text{C}_2\text{F}_3\text{I}$ bei einem Stagnationsdruck von 1 bar.

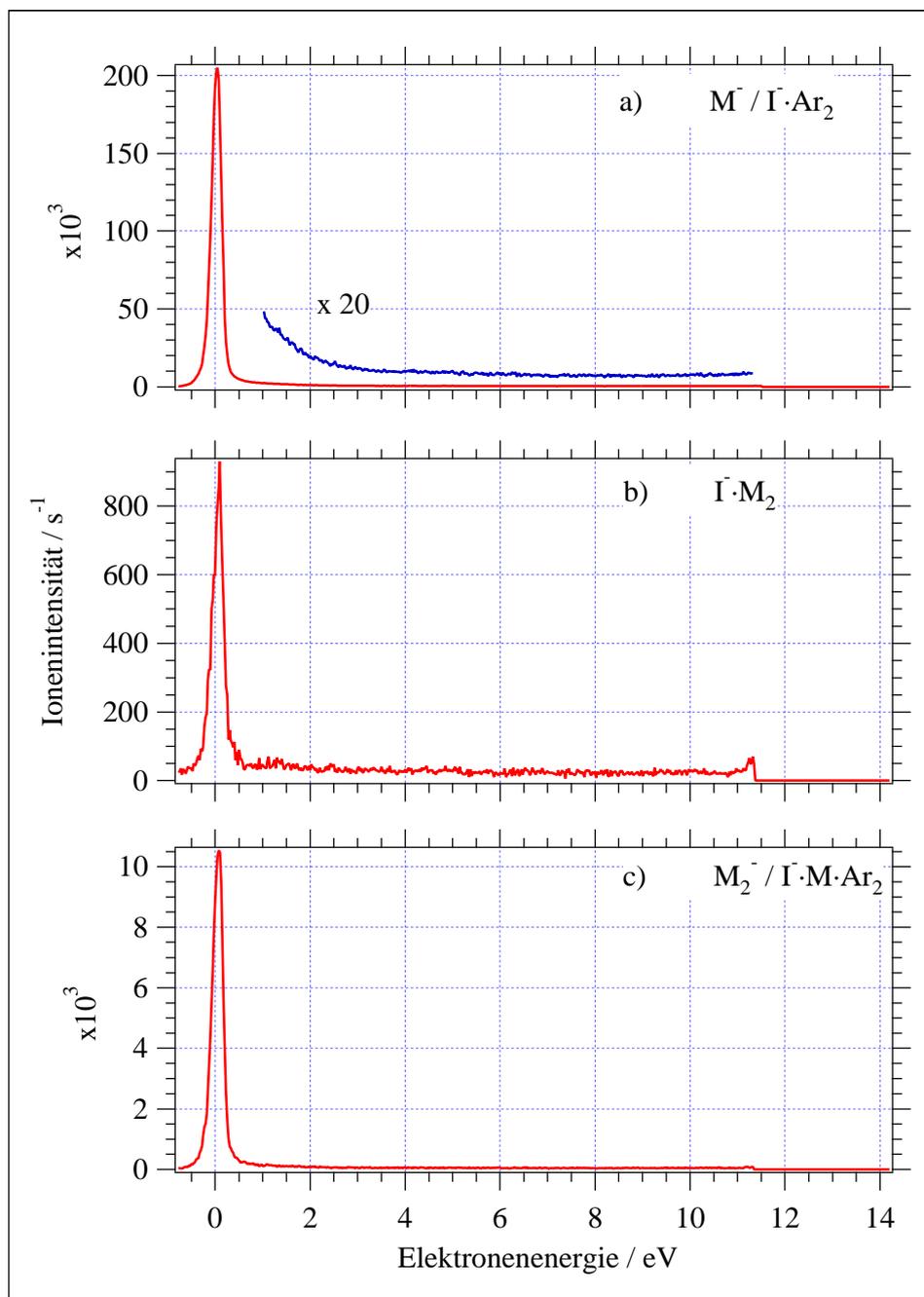


Abbildung 4.16: Ionenausbeutekurven von M^- , $I^- \cdot M_2$ und M_2^- erhalten aus einer Mischung C_2F_3I in Ar 1:800 bei einem Stagnationsdruck von 1 bar.

die aus einem Aggregat stammen müssen) ein klarer Hinweis auf einen Prozess, der das Elektron im System hält und elektronische Energie in interne Energie des Clusters (Wärme) umwandelt.

Die Massenspektren in Abb. 4.17 zeigen die Clusterverteilung bei einer konstanten Elektronenenergie $\epsilon = 0\text{ eV}$ in zwei verschiedenen Mischungsverhältnissen mit Argon mit (a) 1:300 und (b) 1:800. Ähnlich wie beim $\text{C}_2\text{F}_5\text{I}$ werden auch beim $\text{C}_2\text{F}_3\text{I}$ aus der Mischung 1:300 Ionen unterschiedlichen Solvationsgrades der Zusammensetzung $\text{I}^- \cdot \text{M}_n$ mit $n=1-4$, $\text{I}^- \cdot \text{Ar}_k$ mit $k=1-6$ und ternäre Teilchen der Form $\text{I}^- \cdot \text{M} \cdot \text{Ar}_k$ mit $k=1-8$ bzw. $\text{I}^- \cdot \text{M}_2 \cdot \text{Ar}_k$ mit $k=1-3$ gebildet. Außerdem treten intakte (Cluster)Anionen M_n^- mit $n=1-4$, welche ebenfalls Ar enthalten, auf.

Zu den Ionen, welche nur durch eine Masseneinheit voneinander getrennt sind und daher mit dem vorhandenen Spektrometer nicht mehr zu unterscheiden sind, gehören die Serien $\text{M}_n^- \cdot \text{Ar}_k \Leftrightarrow \text{I}^- \cdot \text{M}_{n-1} \cdot \text{Ar}_{k+2}$ mit $n \geq 1$ und $k \geq 0$ an. Dementsprechend ist das kleinste nicht mehr eindeutig zu bestimmende Fragment $\text{I}^- \cdot \text{Ar}_2$ (207 amu), überlagert vom Signal des Muttermolekülanions M^- . Die Addition weiterer Ar-Einheiten liefert die obengenannten Reihen. Eindeutig identifizierbar bleiben hingegen die Ionen-Molekül-Komplexe der Form $\text{I}^- \cdot \text{M}_n(\cdot \text{Ar})$.

Das auffällige Intensitätsverhältnis von $\text{M}^- \Leftrightarrow \text{I}^- \cdot \text{Ar}_2$ zu $\text{I}^- \cdot \text{Ar}$ (ca. 10:1) bzw. zu $\text{I}^- \cdot \text{Ar}_3 \Leftrightarrow \text{M}^- \cdot \text{Ar}$ (ca. 100:1) weist schon darauf hin, dass der überwiegende Beitrag zur Ionenintensität vom undissoziierten Molekülanion M^- stammt. Das gleiche trifft auch für die anderen molekularen Clusteranionen M_n^- zu. Im Stagnationsdruckbereich von 0.25 bis 1 bar wird ein besonders steiler Anstieg des Signals von M^- , gemessen an I^- , verzeichnet. $\text{I}^- \cdot \text{M}$ nimmt ebenfalls bis 0.5 bar sehr stark zu, bleibt dann aber bis 1 bar nahezu unverändert. Die Bildungsrate von $\text{I}^- \cdot \text{Ar}$ hingegen beginnt, bereits bei $p_s > 0.5$ bar zu Gunsten der Entstehung höhersolvatisierter Ionen-Molekül-Komplexe zu sinken. Allgemein lässt sich daraus ableiten, dass die Erhöhung des Stagnationsdruckes zur Bildung immer größerer Aggregate führt, die in höhersolvatisierte Ionen zerfallen.

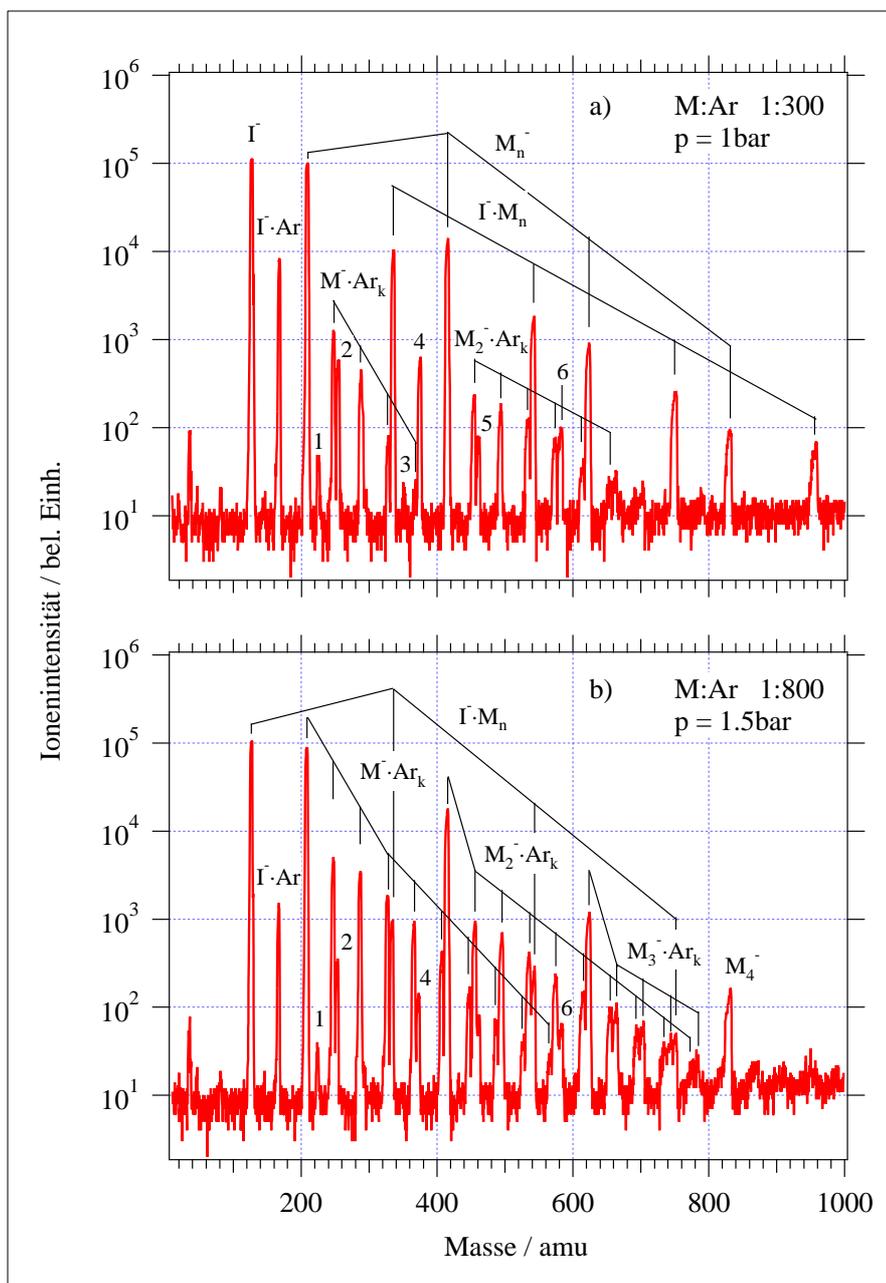
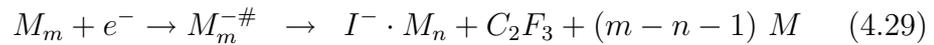


Abbildung 4.17: NIM-Spektren bei einer Energie $\epsilon = 0$ eV aus a) einer Mischung in Ar von 1:300 unter einem Stagnationsdruck von 1 bar mit $n, k \geq 1$ und b) einer Mischung in Ar von 1:800 unter einem Stagnationsdruck von 1.5 bar mit $n, k \geq 0$. M steht jeweils für C₂F₃I. Die angegebenen Zahlen werden den folgenden Anionen zugeordnet: 1 = C₆F₈⁻, 2 = I₂⁻, 3 = C₆F₈I⁻, 4 = I⁻·M·Ar, 5 = I₂⁻·M und 6 = I⁻·M₂·Ar.

Abb. 4.17 b demonstriert, wie sich die starke Verdünnung der Substanz sowie die Erhöhung des Stagnationsdruckes auf die Vervielfältigung der auftretenden Argon-haltigen Fragmente auswirkt. Während in (a) die Serie $I^- \cdot Ar_k$ von $k=1-6$ zu beobachten ist, reicht sie in (b) von $k=1-11$. Ähnlich verhält es sich mit $I^- \cdot M \cdot Ar_k$. Dies führt zur gleichen Situation wie beim C_2F_5I : mit zunehmender Masse verschmelzen immer mehr Clusterionen verschiedener (systematischer) Zusammensetzung zu einem nicht mehr auflösbaren Peak, so z. B. können sich hinter dem Signal um 535 amu die Ionen $I^- \cdot Ar_{10}$ (527 amu), $M^- \cdot Ar_8$ (528 amu), $I^- \cdot M \cdot Ar_5$ (537 amu), $M_2^- \cdot Ar_3$ (536 amu) und $I^- \cdot M_2$ verbergen. Interessanterweise bleibt die Ausbeute der Serie M_n^- trotz der hohen Verdünnung im Vergleich zur Mischung 1:300 fast konstant, während die Intensität von $I^- \cdot M_n$ um eine Größenordnung reduziert wird.

Bei der Betrachtung der Ionenausbeuten der Fragmente $I^- \cdot M_n$ und M_n^- verhält sich C_2F_3I nicht wie das abgesättigte C_2F_5I . Das Signal von M^- ist in allen Spektren, unabhängig vom Stagnationsdruck, viel intensiver als $I^- \cdot M$. Mit steigendem Stagnationsdruck entsteht außerdem verhältnismäßig mehr M^- als $I^- \cdot M$, und bei Erhöhung des Partialdruckes an Ar wird die Bildung der $I^- \cdot M$ -Komplexe noch wirkungsvoller zu Gunsten der undissoziierten Moleküle unterdrückt. Die Reaktionskanäle, die zu den beiden Produkten führen, ohne die Berücksichtigung der beteiligten Ar-Atome, lassen sich formulieren nach:



Offenbar wird hier durch die Clusterumgebung die Dissoziation des Moleküls in I^- und C_2F_3 verhindert, indem die Überschussenergie schnell durch Verdampfung von Komponenten des Clusters verteilt wird. So existiert ein effektiver Stabilisierungsmechanismus, der zur Beobachtung des stabilen Muttermolekülanions führt. Dieser Mechanismus scheint, eine besonders hohe Effizienz in einer stark verdünnten Mischung (wie 1:800) zu besitzen. Wird diese Situation mit Hilfe der für C_2F_5I erstellten schematischen Potentialkurve in

Abb. 4.8 interpretiert, entspricht sie der Bevorzugung von Mechanismus II. vor I. Damit verhält sich das System analog zum Molekül $C_2F_4Cl_2$ [102].

4.1.4.3 Komplexe Reaktionen: Polymerisierung im Aggregat

Die Massenspektren in Abb. 4.17 zeigen noch ein anderes bemerkenswertes Teilchen. Das Signal bei $m=254$ amu wird mit dem Fragment I_2^- identifiziert und ist aus dem isolierten Molekül nicht beobachtbar. Daraus lässt sich schlussfolgern, dass hier offenbar eine Intracusterreaktion stattfindet. Das dazugehörige Ionenausbeutespektrum zeigt, dass das Ion nur nahe 0 eV gebildet wird (in Abb. 4.18).

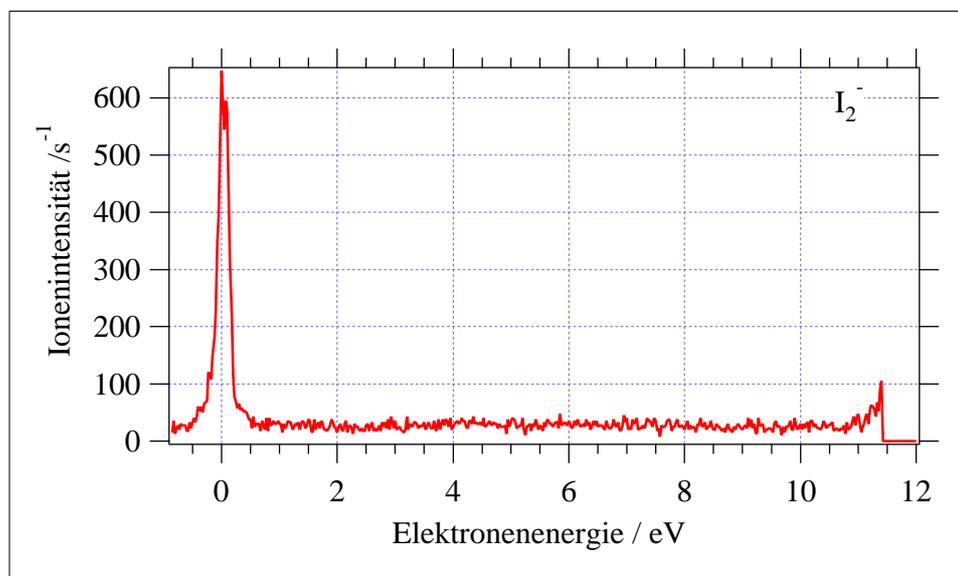
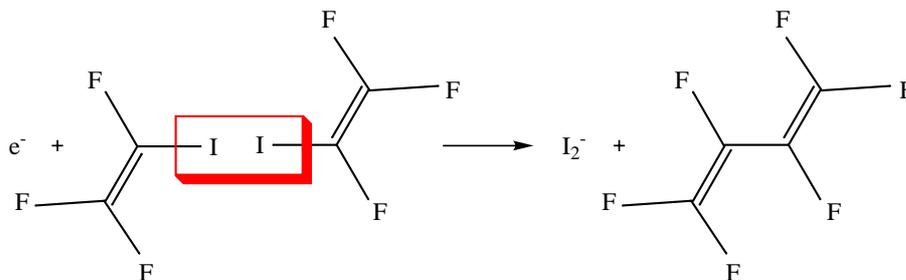


Abbildung 4.18: Ionenausbeutespektrum von I_2^- aus einer C_2F_3I -Ar-Mischung im Verhältnis 1:800 unter einem Stagnationsdruck von 1 bar.

Die Elektronenaffinität von I_2 liegt mit $EA(I_2) = (2.55 \pm 0.1) \text{ eV}$ [93] um 0.5 eV niedriger als $EA(I)$. Die Bindungsenergie beträgt ca. $D(I-I) = 1.565 \text{ eV}$ (berechnet aus [93]). Daher kann die mit $\Delta H_o \approx 0.8 \text{ eV}$ erheblich endotherme Reaktion gemäß:



das Auftretspotential des Produktes bei 0 eV nicht erklären. Energetisch möglich wird die Bildung von I_2^- auf der Basis einer synchron verlaufenden *elektroneninduzierten Dimerisierung* innerhalb des Clusters:

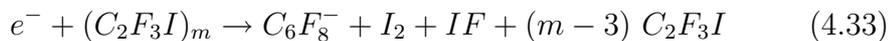


Die Energiebilanz dieser Reaktion kann mit der C–C-Bindungsenergie und der Formel:

$$\Delta H_o = 2D(C - I) - D(I - I) - D(C - C) - EA(I_2) \quad (4.32)$$

verknüpft und abgeschätzt werden. Da für die Dissoziationsenergie von $F_3C_2-C_2F_3$ keine tabellierten Werte existieren, wird der Energieinhalt der konjugierten C–C-Bindung mit $D(C-C) \approx 3.8 \text{ eV}$ angenommen. Für die Reaktionsenthalpie in der Gasphase ohne Berücksichtigung der Solvatisierungseffekte, ergibt sich dann $\Delta H_o \approx -2.9 \text{ eV}$! Das Produkt mit der Masse 462 amu kann dem Komplex $I_2^- \cdot M$ zugeordnet werden.

Der kleine Beitrag bei 224 amu wird vom Fragment $C_6F_8^-$, hervorgegangen aus einer Polymerisationsreaktion von drei Einheiten C_2F_3 , verursacht. Da auch dieses Ion nicht unter Einzelstoßbedingungen auftritt, liegt hier vermutlich wieder ein elektroneninduzierter Prozess im Aggregat vor:

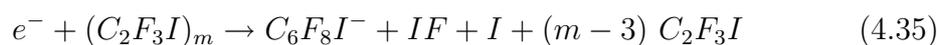


Da die $EA(C_6F_8)$ und die Struktur des Teilchens unbekannt sind, kann die Energiebilanz dieser Reaktion mit Hilfe der Dissoziationsenergien nicht aufgestellt werden. Mit $D(I-F) \leq 2.813 \text{ eV}$ [93] und der folgenden Beziehung:

$$\Delta H_o = 3 D(CI) + D(CF) - 2 D(CC) - D(II) - D(IF) - EA(C_6F_8) \quad (4.34)$$

lässt sich aber aussagen, dass für $EA(C_6F_8) > 0.5 \text{ eV}$ die Reaktion vom thermodynamischen Gesichtspunkt aus möglich wäre. Ein Vergleich mit den Elektronenaffinitäten von C_6F_{10} und C_6F_6 mit $> 1.4 \text{ eV}$ bzw. 0.52 eV [93] zeigt, dass diese Reaktion (4.33) thermodynamisch möglich ist und sich dazu eignet, den Ursprung von $C_6F_8^-$ zu erklären. Das $C_6F_8^-$ ist nicht unterhalb des Stagnationsdruckes von 1.5 bar detektierbar, so dass diese Reaktion offenbar erst ab einer bestimmten Clustergröße abläuft (Vergleich hierzu: $I^- \cdot M_2$ entspringt einem Cluster, der wenigstens 3 Moleküle C_2F_3I enthalten muss, und existiert bereits bei $p=0.5 \text{ bar}$).

Das zur Masse 351 amu zugehörige Ionensignal entspricht z. B. einem Teilchen der Summenformel C_6F_8I . An der Zusammensetzung ist erkennbar, dass der Elektronenanlagerungsprozess mit einer Polymerisationsreaktion einhergegangen sein muss, z.B.:



Wiederum sind Struktur und $EA(C_6F_8I)$ nicht bekannt, aber für den Fall, dass die Spezies $C_6F_8I^-$ die Identität $I^- \cdot C_6F_8$ hat, kann diese Reaktion als exotherm eingestuft werden ($\approx -0.9 \text{ eV}$ unter Vernachlässigung der Ion-Molekül-Bindungsenergie).

4.1.5 Elektronenanlagerung an $CF_3CH=CH_2$

Der Elektronenanlagerungsprozess von Hexafluorpropen (C_3F_6) ist in mehreren Schwarmexperimenten eingehend untersucht worden [117]. Ist die Substanz in einem Puffergas (Ar, N_2) gemischt, finden infolge des dissoziativen Zerfalls der Resonanz Nukleationsreaktionen der negativen Ionen mit dem Substrat statt. Zwei aktuelle Arbeiten beschäftigen sich speziell mit der Reaktivität ausgewählter positiver bzw. negativer Ionen gegenüber C_3F_6 [118] und C_3H_6 . Von der Verbindung $C_3F_3H_3$ hingegen ist nur ein Elektronenstrahlexperiment unter isolierten Bedingungen von Schmale durchgeführt worden [119]. Die im vorliegenden Experiment erzielten Ergebnisse stimmen im wesentlichen mit den früheren überein und werden im folgenden Kapitel

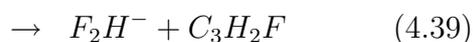
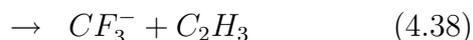
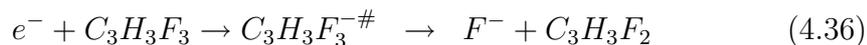
zusammengestellt, um sie im Anschluss daran mit den erstmaligen Untersuchungen im van der Waals-Aggregat zu vergleichen. An dieser Stelle sei noch vermerkt, dass $C_3F_3H_3$ sowohl unter effusiven Bedingungen als auch im van der Waals-Cluster einerseits mit dem alten experimentellen Aufbau (Detektor in Achse mit dem Analysator) und andererseits mit der derzeitigen Anordnung (Detektor in 90° off axis Geometrie zum Analysator) untersucht worden ist.

4.1.5.1 Unterdrückung der Dissoziation im niederenergetischen Bereich

Das isolierte Molekül liefert nach dem Elektronenstoß eine ganze Reihe unterschiedlicher Fragmente. Geordnet nach abnehmender Intensität lassen sich F^- , $C_2F_2^-$, CF_3^- , F_2H^- und sehr schwach $C_2F_3H^-$, $C_3F_2^-$ sowie C_2H^- detektieren. Ferner finden wir C_3F^- , das in der Untersuchung von Schmale nicht beobachtet wurde. Einige Produkte werden in der folgenden Abb. 4.19 vorgestellt, während das F^- -Profil erst im nächsten Kapitel bei der Gegenüberstellung mit dem Ergebnis aus dem Aggregat in Abb. 4.21 zu sehen ist.

Eine charakteristische Resonanz tritt bei allen Fragmenten um 9.7 eV auf. Weitere liegen etwa bei 5.8 und 7.5 eV, die besonders ausgeprägt bei F^- aber auch bei F_2H^- sind. CF_3^- zeigt einen nicht aufgelösten Doppelpeak, wobei sich die Maxima bei 7.5 und um 8.8 eV befinden. Das Profil von C_3F^- sieht diesem ähnlich, soweit sich das auf Grund der schwachen Intensität sagen lässt. Deutlich erkennbar, im Gegensatz zu den anderen Fragmenten, ist ein niederenergetischer Beitrag um 1 eV.

Die thermodynamischen Auftrittsschwellen der abgebildeten Fragmente (außer C_3F^-) können gemäß folgender Zerfallskanäle nach dem resonanten Elektroneneinfang abgeschätzt werden:



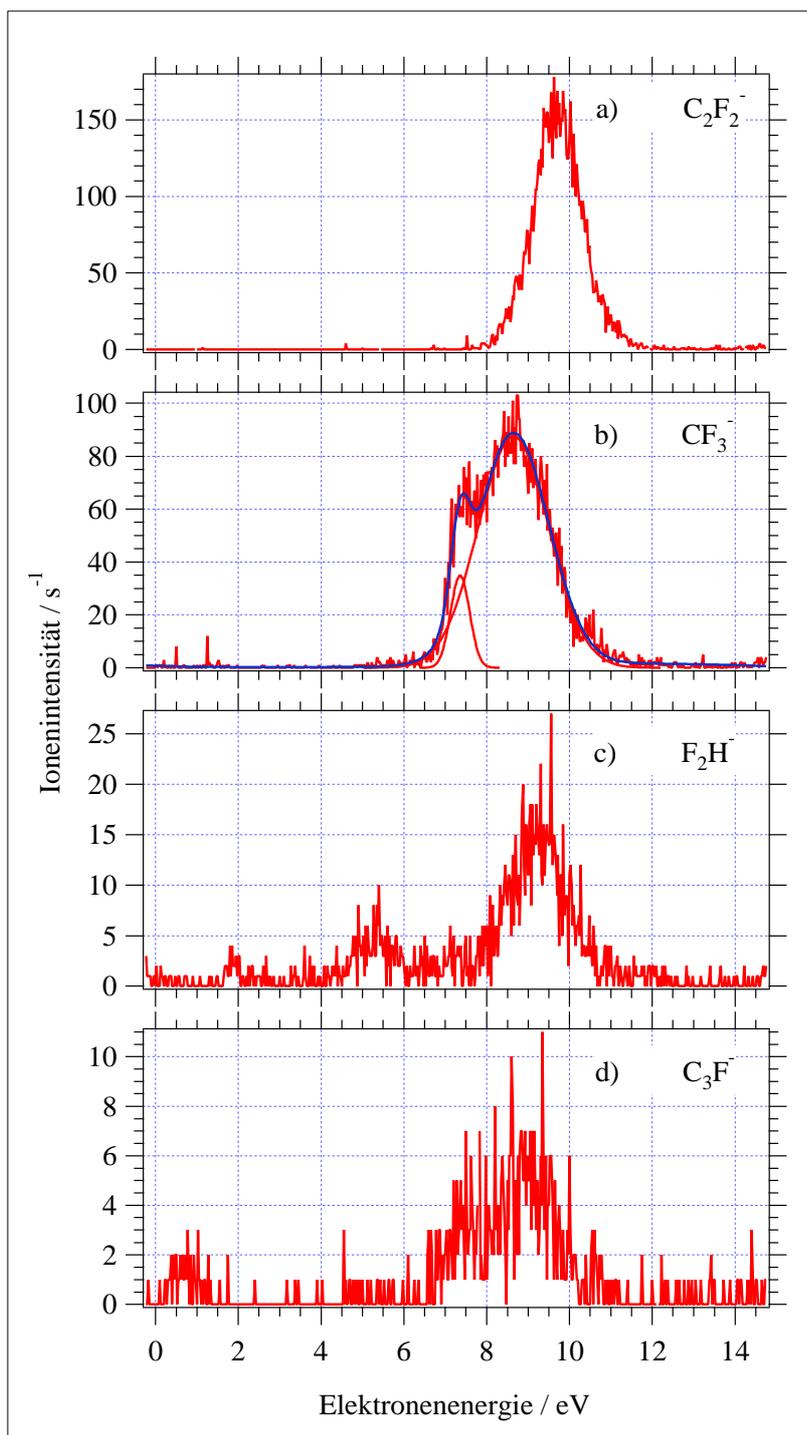


Abbildung 4.19: Ausgewählte Fragmente, gemessen unter effusiven Bedingungen bei einem Hintergrunddruck von 2×10^{-5} mbar. Bei b) ist der nichtaufgelöste Doppelpeak mit zwei Gauß-Funktionen angepasst worden, woraus sich die Maxima bei 7.5 bzw. 8.8 eV ergeben.

Tabelle 4.3: Aufstellung der thermodynamischen Größen, entnommen aus [93] bzw. ^a aus Ref. [115], ^b aus Ref. [120, 121], ^c aus Ref. [110], ^d aus Ref. [119] und ^e aus Ref. [122] zur Berechnung der Auftrittspotentiale der beobachteten Fragmente. Von [‡] existieren zwei verschiedene Strukturen, der angegebene Wert bezieht sich auf die Vinylidenstruktur (Carben).

	C ₃ F ₃ H ₃	CF ₃	C ₂ H ₃	C ₂ F ₂ [‡]
$\Delta H_f^0/\text{kJmol}^{-1}$	-614.2	-467.4±15.1	300.0±3.4	122.5±4.6 ^a
EA/eV	-	1.78(1.82±0.05) ^b	-	1.26 ^c
	F	CH ₃ F	F ₂ H	HF
$\Delta H_f^0/\text{kJmol}^{-1}$	79.38	-232.4±8.4 ^a	-	-273.3
EA/eV	3.4	3.4	≥ 4.8 ^e	-
D(R-X)/eV	5.1 ^d	5.1 ^d	≥ 1.5 ^e	5.9

Für Reaktion (4.36) wird $\Delta H_o = 1.7 \text{ eV}$ angegeben [119] und liegt somit wesentlich niedriger als das hier beobachtete Auftrittspotential des Ions. In diesem Energiebereich befinden sich die niederenergetischen *shape*-Resonanzen ungesättigter Verbindungen, die, wie bereits im Kap. 4.1.4.1 diskutiert, mit der Elektroneneinfangreaktion in das LUMO (mit beträchtlichem π^* -Charakter) verknüpft sind. Der Arbeit von Schmale zufolge tritt eine sehr schwache niederenergetische F⁻- und F₂H⁻-Resonanz bei 1.7 eV auf [119], deren Intensitätsverhältnis zur höherenergetischen bei 9.7 eV ca. 1:100 beträgt. In der vorliegenden Studie läge die dann zu erwartende Ausbeute bereits unterhalb der Detektionsgrenze. Die Unterdrückung der Bildung von F⁻ bei 1.7 eV kann mit der sehr kurzen Lebensdauer der *shape*-Resonanz begründet werden, d. h. der zur Dissoziation des TNIs konkurrierende Autoionisationsprozess verläuft wesentlich schneller.

Anhand der thermodynamischen Daten in Tab. 4.3 können die Schwellenenergien der anderen Fragmente bestimmt werden. Vom C₂F₂ sind zwei Strukturisomere denkbar: Difluorvinyliden und Difluoracetylen. Das thermo-

dynamisch stabilere neutrale Teilchen ist das Acetylderivat, dessen Elektronenaffinität allerdings negativ ist [123]. Beim anionischen Zustand erweist sich das Vinyliden als thermodynamisch günstigere Struktur [110]. Dementsprechend geschieht die Abschätzung der Auftrittsschwelle für (4.37) auf Basis der Bildung des Carbens und führt so zum Ergebnis von $\Delta H_o = (2.9 \pm 0.3)$ eV. Für die Entstehung von CF_3^- nach (4.38) ergibt sich $\Delta H_o = (4.0 \pm 0.3)$ eV.

Das Teilchen F_2H^- ist das Produkt eines komplizierten Dissoziationsprozesses (formal dreifacher Bindungsbruch und zweifache -neuknüpfung). Die thermodynamische Schwellenenergie kann unter Zuhilfenahme der Dissoziationsenergien aus Tab. 4.3 und mit $D(C-H) = 4.7$ eV (typische C-H-Bindung) nach:

$$\Delta H_o = 2 D(C-F) + D(C-H) - D(H-F) - D(HF-F) - EA(F_2H) \quad (4.40)$$

zu $\Delta H_o = 2.7$ eV abgeschätzt werden. Die Berücksichtigung der Bindungsrekombination im Radikalrest, etwa durch die Entstehung des Allylradikals $F\dot{C}=C=CH_2$, erniedrigt die angegebene thermodynamische Schwellenenergie weiter um die freiwerdende π -Bindungsenergie.

Zusammenfassend ist festzustellen, dass die Auftrittspotentiale der Fragmente deutlich über den ermittelten Schwellenwerten liegen. Daraus lässt sich schlussfolgern, dass die jeweiligen DEA-Reaktionen mit erheblicher Überschussenergie ablaufen. Diese tritt in Form von Translations- und interner Energie der Fragmente in Erscheinung.

Zunächst soll die auf F^- und F_2H^- erkennbare Resonanz zwischen 4.0 und 6.5 eV betrachtet werden. In Analogie zum Fluorethen kann sie mit der Anlagerung des freien Elektrons in das energetisch über dem π^* (LUMO) liegende σ^* MO interpretiert werden [87].

Vom 3.3.3-Trifluorpropen stehen keine photoelektronenspektroskopische Daten zur Verfügung, so dass auf die Erkenntnisse von Ethen (C_2H_4), Propen (C_3H_6) und Fluorethen (C_2FH_3) zurückgegriffen wird. Aus Ref. [124] ist ersichtlich, dass die Anregungsenergien für entsprechende elektronische Übergänge im Ethen und Fluorethen keine großen Differenzen aufweisen. Die

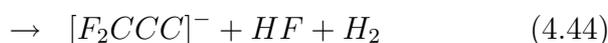
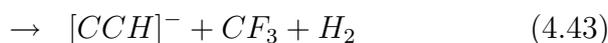
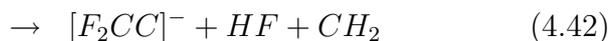
Einführung einer zusätzlichen Alkylgruppe (Propen) verursacht in Bezug auf Ethen eine signifikante Rotverschiebung der Übergangsenergien. Wird diese Verschiebung als untere Grenze angenommen, steht die zwischen 7 und 8 eV gelegene Resonanz (sichtbar auf F^- und CF_3^-) vermutlich mit der Anregung eines Elektrons des neutralen Moleküls in den ($3p$) Rydberg-Zustand in Zusammenhang und kann somit als *core excited* Resonanz klassifiziert werden. Die Resonanz um 9.7 eV, aus welcher nahezu alle beobachteten Fragmente hervorgehen, befindet sich nahe des 1. IPs des Moleküls (10.9 eV [93]). Sie dürfte demnach mit einem Rydberg-Zustand des Neutralmoleküls korrelieren.

Bisher sind von den mit der alten experimentellen Anordnung erzielten Resultate nur die in die Betrachtung eingeflossen, welche sich mit dem jüngeren Aufbau bestätigen bzw. weiter vertiefen lassen. Das hat aber den Nachteil, dass insbesondere die sehr intensitätsschwachen Fragmente mit der neuen 90° off-axis Geometrie unter die Detektionsgrenze fallen. Die Massenauflösung des QMG 511 war wiederum nicht befriedigend genug, um bestimmte Fragmente voneinander zu unterscheiden. So z. B. wird um 9.7 eV das Anion $C_3F_3^-$ detektiert, während bei Schmale dieses Teilchen zusätzlich ein H-Atom trägt [119]. Das $C_3F_3^-$ ist bereits in Elektronenanlagerungsreaktionen an perfluorierten Verbindungen von Sauers *et al.* beobachtet worden [125], sie können aber keine Aussage über die Struktur dieses Anions geben. Denkbar sind sowohl zyklische als auch lineare Isomere. In der Form des offenkettigen Carbanions $CF_3C\equiv C^-$ repräsentiert es ein stabiles Teilchen, welches Salzverbindungen mit Alkalimetallen eingeht. Ausgeschlossen scheint es nicht, dass dieses Fragment tatsächlich auftritt.

Ferner kann Schmale in ihrem Experiment eindeutig die Produkte $C_3F_2^-$ und $C_3F_2H^-$ voneinander trennen [119]. $C_3F_2^-$ zeigt ein breites Signal von 7 bis 12 eV, während das Fragment $C_3F_2H^-$ überwiegend aus der schmalen Resonanz bei 7.8 eV gebildet wird mit kleinen Beiträgen bei 6 eV und oberhalb von 9 eV. Der Vergleich beider Energieprofile mit dem hier gemessenen zeigt eine Übereinstimmung hinsichtlich der Resonanzlage und -breite mit

dem $C_3F_2^-$ und weist daher auf dessen Auftreten hin.

Mit wachsender Elektronenenergie steigt auch die Wahrscheinlichkeit der Mehrfachfragmentation. Für die Anionen F^- und $C_2F_2^-$ sowie den Teilchen $C_2F_3^-$ und C_2H^- (ausschließlich über Multifragmentierungsreaktionen erreichbar), kommen u. a. folgende Zerfälle in Frage:



Die benötigte Mindestenergie für den Ablauf von Reaktion (4.41) wird mit $\Delta H_o = 5.6 \text{ eV}$ angegeben [119]. Somit ist dieser Reaktionskanal für die Bildung von F^- bei 5.8 eV energetisch verfügbar. Mit Hilfe der Angaben in Tab. 4.3 und $\Delta H_f^0(CH_2) = (390.4 \pm 4) \text{ kJmol}^{-1}$ [93] lässt sich die Enthalpie des Prozesses (4.42) mit 7.6 eV ⁹ bestimmen. Die Entstehung von $C_2F_2^-$ über die Eliminierung von HF und die Spaltung der Doppelbindung $C=CH_2$ bei 9 eV kann daher ebenfalls in Betracht kommen. Für (4.43) ergibt sich mit $\Delta H_f^0(C_2H) = (566.1 \pm 2.9) \text{ kJmol}^{-1}$ und $EA(C_2H) = (2.969 \pm 0.006) \text{ eV}$ [93] zu $\Delta H_o = 4.4 \text{ eV}$. Die tatsächliche Auftrittsenergie des C_2H^- liegt mit 8 eV beträchtlich höher als die thermodynamische Schwelle. Die Abschätzung von (4.44) scheitert an der unbekanntenen $EA(C_3F_2)$.

4.1.5.2 Verlängerung der Resonanzlebensdauer im Aggregat

Viele der aus der Gasphase bekannten Anionen erscheinen auch aus den van der Waals-Clustern. Sie treten als "nackte" Ionen oder solvatisiert von $C_3F_3H_3$ -Molekülen auf. Anhand des Massenspektrums in Abb. 4.20, aufgenommen aus einer M-He-Mischung 1:10 mit $M=C_3F_3H_3$ bei einer Elektronenenergie von $\epsilon = 9.6 \text{ eV}$ und einem Stagnationsdruck $p_s = 1 \text{ bar}$, lässt sich das sehr einfach veranschaulichen. Das Spektrum dominieren die Ionen-

⁹Das Ergebnis bezieht sich auf CH_2 im Triplett-Zustand.

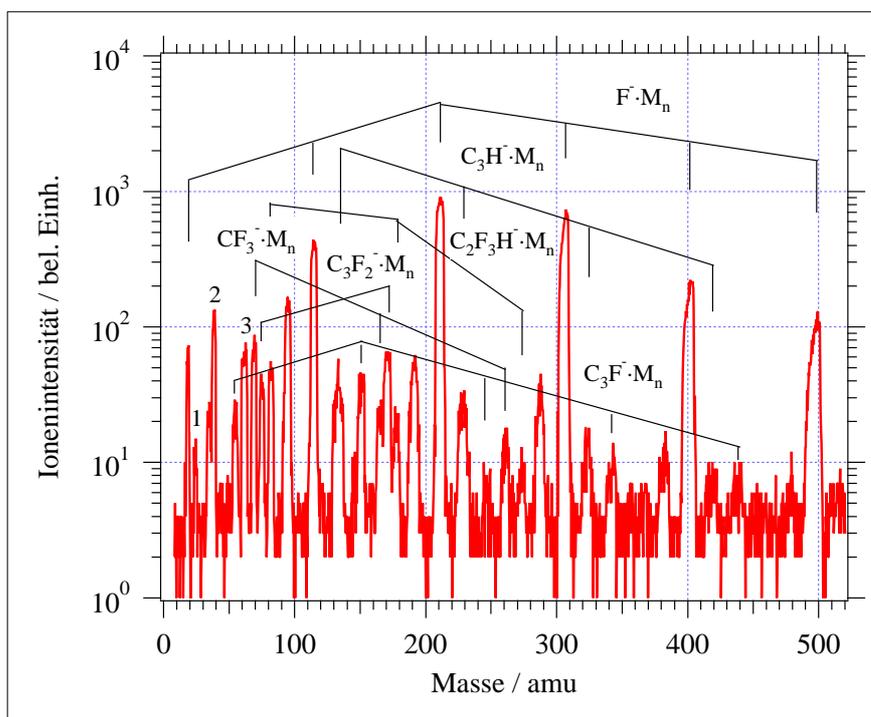
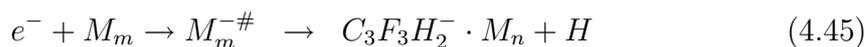


Abbildung 4.20: NIM-Spektrum von $C_3F_3H_3$ im Clusterstrahl bei $\epsilon = 9.6$ eV und $p_s = 1$ bar aus einer Mischung in He 1:10 ($M=C_3F_3H_3$ bzw. $n \geq 0$, ausgenommen bei C_3H^- $n \geq 01$). Den Zahlen werden folgende Fragmente zugeordnet: 1 = C_2H^- , 2 = F_2H^- , 3 = $C_2F_2^-$.

Molekül-Komplexe $F^- \cdot M_n$ mit $n=0-7$ (hier nur bis $n=5$ dargestellt). Desweiteren treten $CF_3^- \cdot M_n$ mit $n=0-2$, $C_3F_2^- \cdot M_n$ mit $n=0-1$, $C_2F_3H^- \cdot M_n$ mit $n=0-2$ sowie $C_3F^- \cdot M_n$ mit $n=0-3$ auf. Keine Solvate hingegen sind von den Ionen C_2H^- und $C_2F_2^-$ detektierbar.

Vergleichsmessungen mit hoher Massenaufösung liefern den Nachweis, dass die Signale bei den Massen 95, 191, 287, 383 bzw. 479 amu von jeweils zwei verschiedenen Ionen bzw. Ionen-Molekül-Komplexen verursacht werden. Zunächst handelt es sich um das Teilchen der Zusammensetzung $C_3F_3H_2^- \cdot M_n$ mit $n=0-4$, das unter effusiven Bedingungen ($n=0$) nicht beobachtet wird. Entsprechend zwei Masseneinheiten niedriger liegen das Fragment $C_3F_3^- \cdot M_n$,

dessen Existenz im isolierten Teilchen mit $n=0$ nicht ganz geklärt ist. Das erste Fragment entsteht durch die Abstraktion eines H-Atoms aus dem ursprünglichen Molekül, während beim zweiten alle H-Atome abgespalten werden:



Mit Hilfe der von Sauers *et al.* angegebenen Bildungsenthalpie $\Delta H_f^0(C_3F_3^-) = -4.4 \text{ eV}$ [125] kann die thermodynamische Schwelle der Reaktion 4.46 unter Vernachlässigung der Solvatationseffekte ($m,n=0$) zu 4.2 eV bestimmt werden.

Im van der Waals-Aggregat zeigt sich aber noch ein anderer wesentlicher Unterschied. Es wird eine enorme Intensitätszunahme von Reaktionsprodukten beobachtet, welche bei bedeutend niedrigerer Elektronenenergie als unter Einzelstoßbedingungen entstehen. Zunächst soll die Aufmerksamkeit auf den unmittelbaren Vergleich von F^- unter Einzelstoßbedingungen (Einlaß der reinen Substanz über die Düse mit einem Hintergrunddruck $p_h = 3 \times 10^{-6} \text{ mbar}$) und aus dem molekularen Aggregat (Mischung in He 1:10 mit $p_s = 1.5 \text{ bar} \approx p_h = 10^{-5} \text{ mbar}$) gelenkt werden. Die Abb. 4.21 stellt die gemessenen Energieprofile einander gegenüber. In beiden F^- -Reaktionsprofilen (a) und (b) werden die erkennbaren Resonanzen durch die einzelnen Gauß-Kurven in Abb. 4.21 beschrieben.

Beim Vergleich der Energieabhängigkeit der Bildung von F^- fällt besonders im van der Waals-Cluster der nennenswerte niederenergetische Beitrag um 0.8 eV auf, welcher unter isolierten Bedingungen nicht erscheint. Eine deutliche Zunahme an F^- lässt sich auch beim Dissoziationsprozess um 5.8 eV im Cluster beobachten. Ferner ist eine Verschiebung des Resonanzmaximums um ca. 0.4 eV auf 5.4 eV festzustellen. Darauf folgt im Aggregat ein breites, strukturiertes Signal, unter dessen höherenergetischen Teil sich die Resonanz um 9.7 eV verbirgt. Sie bleibt bezüglich der Messungen am isolierten Molekül an der gleichen Position. Unter der niederenergetischen Flanke liegt ein

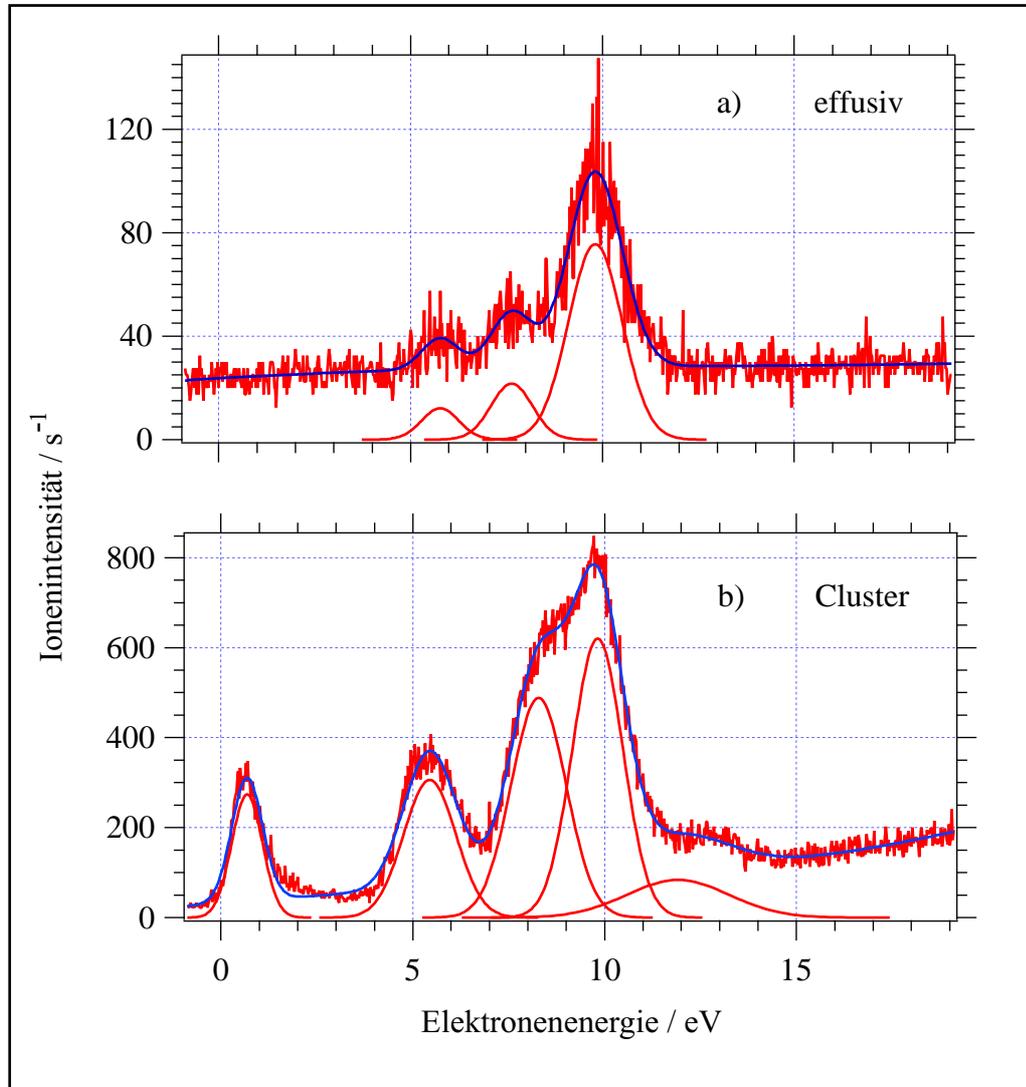


Abbildung 4.21: Energieprofile von F^- aus $C_3F_3H_3$ a) unter effusiven Bedingungen mit $p_h = 3 \times 10^{-6}$ mbar und b) im Clusterstrahl bei $p_s = 1$ bar aus einer Mischung in He 1:10. Die in a) und b) eingezeichneten, einzelnen Peaks unter den Kurven stammen aus einer Anpassungsprozedur mit Gauß-Funktionen, und aus der Summe der einzelnen Peaks ergibt sich die Funktion, welche durch die durchgezogene Linie in der Ausbeutekurve beschrieben wird.

Zustand mit dem Peakmaximum bei 8.2 eV. Auch dieser Dissoziationskanal wird im van der Waals-Aggregat verstärkt zur Bildung von F^- genutzt. Die Betrachtung der relativen Ionenausbeuten der unterschiedlichen Zustände bezüglich des intensivsten Signals bei 9.7 eV, liefert für das isolierte Teilchen mit fallender Elektronenenergie das Verhältnis 1 : 0.38 : 0.25 : 0 und im Cluster 1 : 0.63 : 0.44 : 0.48. Offenbar ermöglicht die Clusterumgebung zunehmend den Zerfall in F^- über die niederenergetische Resonanz.

Noch wesentlich deutlicher wird dieses Verhalten anhand der energieabhängigen Messungen aus einer Serie der Ionen-Molekül-Komplexe $F^- \cdot M_n$, die aus einer Mischung M:He von 1:10 mit $M=C_3F_3H_3$ unter einem Stagnationsdruck von 1 bar gewonnen und in Abb. 4.22 dargestellt werden. Die Produkte der DEA-Reaktion im van der Waals-Cluster $F^- \cdot M_n$ bilden sich ausnahmslos aus dem Zerfall der niederenergetischen Resonanz um 1 eV. Bei einem Stagnationsdruck $p \geq 1$ bar steigt die Ionenintensität mit der Erhöhung des Solvatationsgrades, erreicht ihr Maximum bei $n=3$ mit Ar als Trägergas bzw. $n=2$ mit He und fällt dann wieder ab (s. a. Abb. 4.23). Bei geringem Druck verschiebt sich die maximale Ausbeute hin zum Fragment mit $n=2$. Die Entstehung der Ionen über die Resonanz um 5 eV kann auch hier beobachtet werden, und ein weiterer Peak liegt um 8 eV.

Der DEA-Querschnitt steigt an, wie in Gl. 2.19 beschrieben, wenn sich die Überlebenswahrscheinlichkeit des TNIs erhöht. Nach Gl. 2.20 ist diese mit der Autoionisationslebensdauer τ_A verknüpft, die mit steigender Elektronenenergie stark zunimmt. Das bedeutet, dass die höchsten Querschnitte bei niedrigen Elektronenenergien zu erwarten sind. Da unter isolierten Verhältnissen im niederenergetischen Bereich keine bzw. kaum F^- -Ionen beobachtet werden können, ist die Erklärung für den drastischen Zuwachs im Aggregat wahrscheinlich darin zu suchen, dass die Ankopplung des TNIs an die Clusterumgebung zu einer erheblichen Verlängerung der Resonanzlebensdauer gegenüber der Emission des Elektrons (AD) führt. Damit wächst die Wahrscheinlichkeit für die Dissoziation.

Die Verschiebung des Peakmaximums der Produkte $F^- \cdot M_n$ mit $n=1-6$

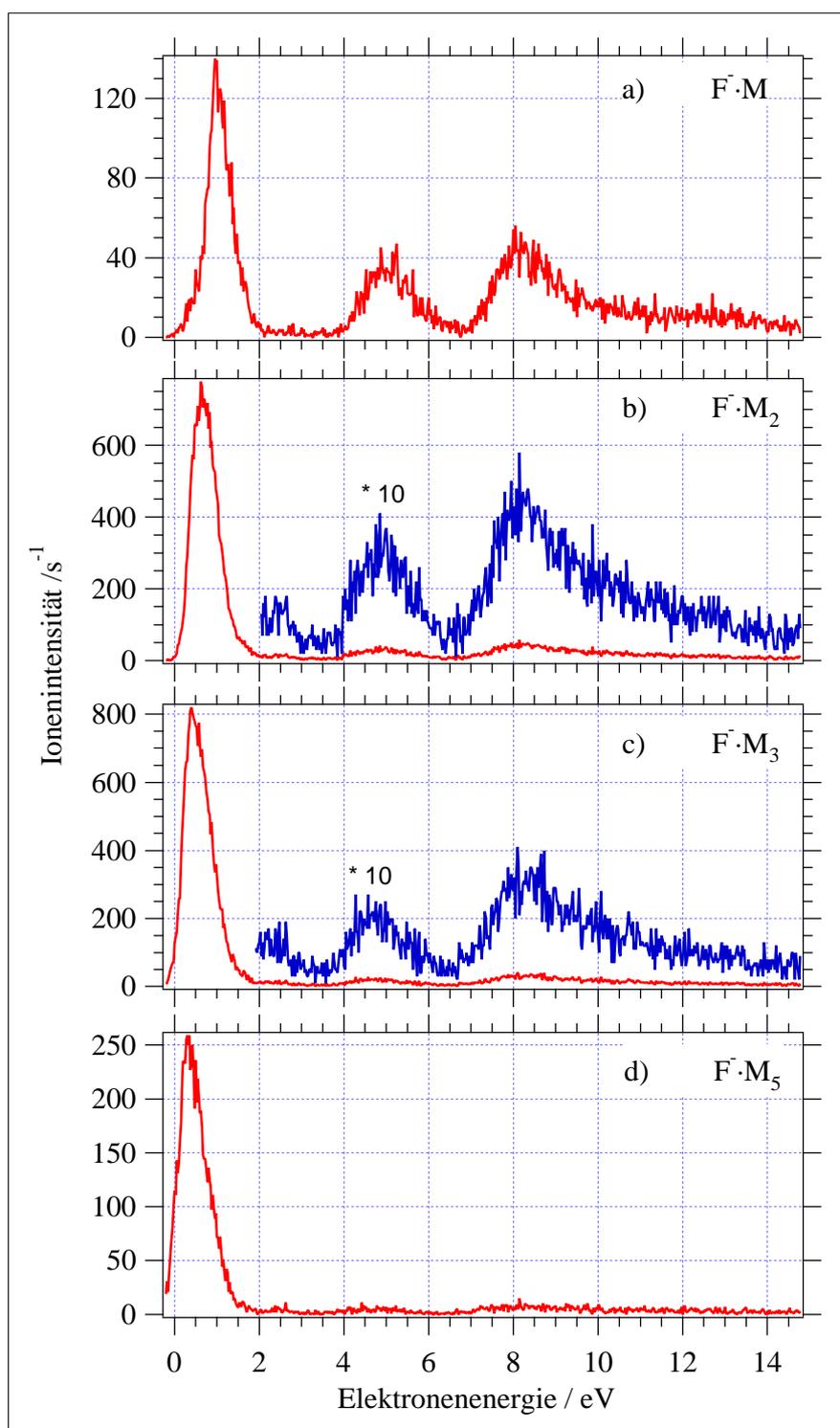


Abbildung 4.22: F⁻-Ionen unterschiedlichen Solvationsgrades, aufgenommen aus einer M-He-Mischung 1:10 mit M=C₃F₃H₃ unter einem Stagnationsdruck p = 1 bar.

hin zu niedriger Energie von 1.1 bis auf 0.3 eV deutet darauf hin, dass die initiale Resonanz $(C_3F_3H_3)_m^-$ mit wachsender Clustergröße energetisch abgesenkt wird. Auch die höherenergetischen Resonanzen um 5.4 und 8.2 eV (F^-) erfahren mit Erhöhung des Solvatationsgrades ebenfalls eine Rotverschiebung. Die erste wandert insgesamt um 0.6 eV, wobei sich der deutlichste Sprung beim Übergang von F^- zu $F^- \cdot M$ vollzieht (Verschiebung um 0.4 eV), die zweite hingegen nur um 0.2 eV.

Ein Blick auf die Intensitäten der unterschiedlichen $F^- \cdot M_n$ verdeutlicht die extrem niedrige Ausbeute des nackten F^- im Vergleich zu den solvatisierten Ionen. Bereits bei einem Stagnationsdruck von $p_s \geq 0.5$ bar überragt die Intensität der Solvate in Ar mit $n=1-6$ die von F^- , bei $p_s \geq 1$ bar liegt die Ausbeute von $F^- \cdot M_3$ (in He von $F^- \cdot M_2$) bereits drei Größenordnungen höher als von F^- . Es zeigt sich daran die ausgeprägte Fähigkeit des Moleküls $C_3F_3H_3$ zur Aggregation unter Entstehung auch relativ großer Cluster. Dementsprechend liefert der dissoziative Elektroneneinfang dieser Objekte unter Verdampfung neutraler Clusterbestandteile bevorzugt solvatisierte F^- -Ionen.

Die Betrachtung der Spektren hinsichtlich des Trägergases kann eine Auskunft über das Nukleationsverhalten im Überschallstrahl geben. Beispielsweise unter einem Stagnationsdruck von 1 bar ist die Intensität höher solvatisierter $F^- \cdot M_n$ mit $n=3-7$ in Ar größer als unter den gleichen Expansionsbedingungen in He. Bei letzterem liegen allerdings die Ausbeuten der schwächer solvatisierten Ionen $F^- \cdot M_n$ mit $n=1-2$ um eine Größenordnung höher als in Ar. Eine ähnliche Größenverteilung wird bei M_n^- beobachtet. Die Verbindung in Ar expandiert, liefert eine Reihe von undissoziierten Clusteranionen mit $n=2-7$, wohingegen stabilisierte Muttermolekülanionen M^- kaum detektierbar sind. In He verhält es sich etwas anders. Hier entstehen bevorzugt kleine M_n^- mit $n=1-3$ und in wesentlich höherer Ausbeute als in Ar.

Die Ursache ist wahrscheinlich in der unterschiedlichen initialen Clustergrößenverteilung zu sehen, d. h. im Moment der Elektronenkollision sind die in He getriebenen Cluster vorzugsweise klein, während in Ar offenkundig auch

größere Aggregate reagieren. Das kann damit erklärt werden, dass durch die höhere kinetische Energie der Teilchen in He auf der Flugstrecke zum Reaktionsraum seltener effektive Stöße vollzogen werden können. In Ar bleiben den Molekülen schlichtweg mehr Zeit, um größere (stabilere) Aggregate zu bilden. Diese Situation spiegelt den starken Anstieg in der Intensität von kleinen solvatisierten Anionen in He im Vergleich zu Ar sowie das Auftreten höhersolvatisierter negativer Teilchen in Ar unter gleichen Bedingungen wider.

Das Resonanzmaximum des F^- liegt mit 0.8 eV bemerkenswerterweise fast 1 eV tiefer als die thermodynamische Schwelle für die Bildung von F^- in der Gasphase. Die energetische Absenkung der Resonanz infolge des Solvationseffektes im Cluster sollte daher nicht als alleinige Ursache in Erwägung gezogen werden. Wie bereits in Kap. 2.1.3 behandelt, wird die Bildung des TNIs normalerweise mit dem Wechselwirkungspotential des ankommenden Elektrons und dem neutralen Teilchen nach Gl. 2.14 beschrieben. Die Energie des resultierenden Anions im *quasi*-gebunden Zustand innerhalb der Drehimpulsbarriere (oder die vertikale Anlagerungsenergie) ist weitgehend durch die Polarisierbarkeit der neutralen Komponente bestimmt. Besitzt der Cluster eine größere Polarisierbarkeit als das Einzelmolekül oder liegen spezifische Strukturen im Aggregat vor, auf welche dies zutrifft, kann das überschüssige Elektron bei niedrigerer Energie eingefangen werden.

In Kap. 2.4.1 ist ebenfalls erörtert worden, dass im Aggregat auf Grund der Größe der intermolekularen Abstände gegenüber den Bindungslängen in einem Molekül, zunächst die Elektronenlokalisierung an einem individuellen Molekül im Cluster stattfindet. Das auf diese Weise entstandene $M^{-\#}$ befindet sich in einem elektronischen Zustand, der durch die anwesenden Nachbarmoleküle nicht wesentlich beeinflusst wird. Anders verhält es sich aber, wenn Cluster oder Substrukturen innerhalb des Aggregats existieren, bei denen die Ladungsverteilung durch kollektive Wechselwirkung mit dem freien Elektron eine Rolle spielt. Dieser Fall ermöglicht die Elektronenanlagerung bei niedrigerer Energie.

Das Auftreten zusätzlicher niederenergetischer Resonanzen, die im van der Waals-Aggregat auf einen neuen elektronischen Zustand schließen lassen, werden auch bei den ungesättigten Verbindungen C_2F_4 [91] und C_2F_3H [28] jeweils auf dem Produkt M_2^- beobachtet. Die entsprechenden abgesättigten Moleküle zeigen kein derartiges Verhalten, so dass für diesen Effekt das π -System verantwortlich gemacht wird. Die Ursache der niedrigen Auftretensenergie des F^- aus aggregiertem $C_3F_3H_3$ könnte so in der Lokalisierung des Elektrons auf einer dimeren möglicherweise auch trimeren $C_3F_3H_3$ -Einheit liegen. Mit anderen Worten ausgedrückt: das ankommende Elektron polarisiert benachbarte Moleküle im Cluster und kann so ein TNI mit niedriger Energie bilden. Die in der Folge eintretende Additionsreaktion bzw. Polymerisation hilft dann das F^- hinauszubefördern. Es entstehen auch noch weitere Produkte, die mit dem Ablauf von Polymerisationsreaktionen innerhalb des van der Waals-Aggregates zu interpretieren sind. Das wird Gegenstand des folgenden Abschnittes sein.

4.1.5.3 Ladungsinduzierte Polymerisation im Cluster

Die F^- -Komplexe sind nicht die einzigen, die im van der Waals-Aggregat bei niedriger Elektronenenergie entstehen. Die Massenspektren, aufgenommen bei $\epsilon = 0.8$ eV in Abb. 4.23 bieten hier erstmals die Möglichkeit, die Ergebnisse von alter und neuer Anordnung zu vergleichen.

Im Spektrum 4.23 a findet sich neben der deutlich dominierenden Reihe von $F^- \cdot M_n$ mit $n=1-9$ auch das Ion F_2H^- in relativ hoher Ausbeute wieder, gefolgt von C_3F^- und M_n^- . Die regelmäßige Wiederholung des "Peakmusters" im Abstand von etwa 96 amu gibt zunächst den Anlass, von der Beobachtung der entsprechenden solvatisierten Ionen auszugehen.

Die mit dem alten experimentellen Aufbau detektierten $C_3F^- \cdot M_n$ mit $n=0-6$ sind im NIM-Spektrum (b) nicht mehr beobachtbar. Im Gegensatz dazu können in den energieabhängigen Untersuchungen aber auch mit dem neuen Spektrometer das "nackte" und einfach solvatisierte C_3F^- bzw. $C_3F^- \cdot M$ nachgewiesen werden. C_3F^- stammt vorwiegend aus der niederenergetischen

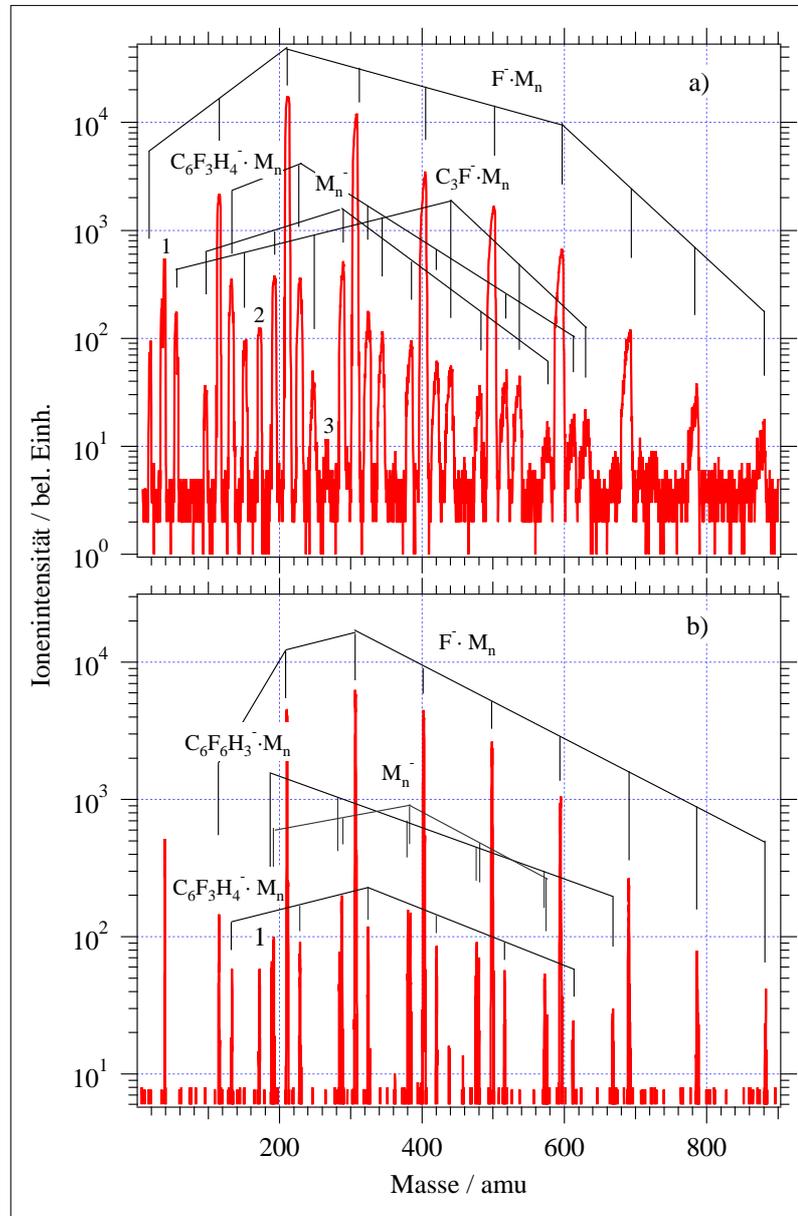


Abbildung 4.23: NIM-Spektren von $C_3F_3H_3$, aufgenommen bei $\epsilon = 0.8$ eV und a) einer M-He-Mischung 1:10 unter einem $p_s = 1.5$ bar mit dem älteren QMG 511 und dem SEV in der Analysatorachse liegend bzw. b) einer M-Ar-Mischung 1:10 unter einem $p_s = 1$ bar mit dem neueren QMS 422 und dem SEV in der 90° off axis-Geometrie. Es gelten $n \geq 0$ in a) (Ausnahme M_n^- : $n \geq 1$) und in b) $n \geq 0$ für $C_6F_3H_4^- \cdot M_n$, $C_6F_6H_3^- \cdot M_n$, $n \geq 1$ für $F^- \cdot M_n$, und $n \geq 2$ für M_n^- ($M = C_3F_3H_3$, 1 = F_2H^- , 2 = $C_3F_2H_2^-$ und 3 = $C_6F_5H_5^-$).

Resonanz, gefolgt von zwei schwächeren Beiträgen um 5.5 und 8.5 eV.

Die präzise Massenanalyse in 4.23 b bietet die Möglichkeit, das Bild weiter zu differenzieren. Eine eingehendere Beleuchtung verdienen zunächst die Fragmente, die zu den Massen 133, 172 sowie 189 amu gehören. Durch das Auftreten des Peaks bei $m=133$ amu muss die vorzeitige Zuordnung zum $F_2H^- \cdot M$ ($m=135$ amu) revidiert werden. In Betracht käme hierfür $C_3H^- \cdot M$. Interessanterweise ist das unsolvatisierte Ion ($m=37$ amu) unter isolierten Bedingungen und in den vorliegenden NIM-Spektren nicht detektierbar.

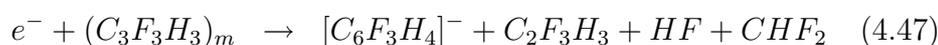
Der neutralen Spezies C_3H wird eine Schlüsselrolle zum Verständnis des Entstehungsmechanismus von langkettigen Kohlenstoffmolekülen in interstellaren Wolken zugeordnet [126] und die EA mit 1.858 eV angegeben [93]. Modellrechnungen sagen für die stabilste Konfiguration dieses Anions eine zyklische Struktur mit C_{2v} -Symmetrie vorher, die das Aromatizitätskriterium von $(4n+2) \pi-e^-$ gemäß $n=0$ erfüllt [126]. Das zu lösende Problem ist hier nicht das Auftreten des C_3H^- an sich sondern die niedrige Energie. Aufgrund fehlender Daten kann die Schwelle nicht bestimmt werden, aber sie dürfte zweifelsfrei wesentlich höher liegen als die experimentell beobachtete Auftrittsenergie.

Ein ähnlicher Irrtum konnte bei der Massenanalyse der vermeintlichen Muttermolekülanionen M_n^- geklärt werden. Aus Abb. 4.23 b ist ersichtlich, dass sich zwei verschiedene Ionen hinter dem Signal um 190 amu verbergen. Zum einen handelt es sich um ein Ion mit der Summenformel $C_6F_6H_3^-$ ($m=189$ amu) und zum anderen um M_2^- (192 amu). Naheliegender ist, den ersten Peak mit dem Ionen-Molekül-Komplex $C_3F_3^- \cdot M$ zu verbinden. Aber auch an diesem Beispiel fällt es schwer, die Abstraktion dreier H-Atome bei derartig niedrigen Elektronenenergien zu verstehen. Selbst Umlagerungs- und/oder Cyclisierungsreaktionen in stabile Isomere sind nicht geeignet, den Energiebedarf befriedigend zu decken. Der Umstand, dass das "nackte" $C_3F_3^-$ bei niedrigen Elektronenenergien nie beobachtet wird¹⁰, lässt eher den Schluss

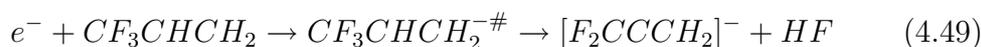
¹⁰Aus den komplementären Messungen in He kann gezeigt werden, dass nur M^- aber kein $C_3F_3^-$ entsteht.

zu, dass hier eine andere Spezies vorliegt.

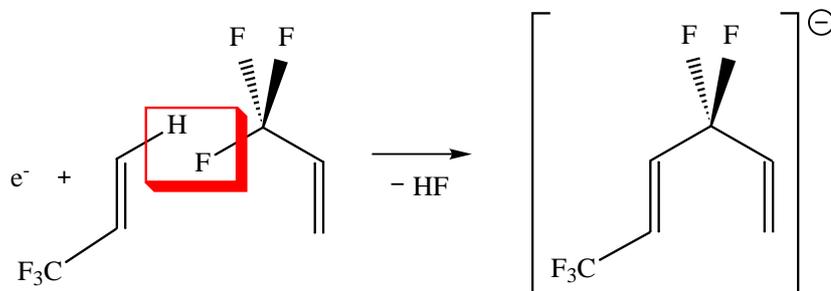
Die Partikel mit den Massen 133 bzw. 189 amu lassen sich sinnvoller mit den Anionen $C_6F_3H_4^-$ und $C_6F_6H_3^-$ als Produkte einer *ladungsinduzierten Polymerisierung* im van der Waals-Cluster interpretieren. Obgleich über die Struktur nur spekuliert werden kann, gibt es keinen Anlaß anzunehmen, dass die entsprechenden neutralen radikalischen Fragmente keine positive Elektronenaffinität besitzen (Bsp. Pentadienyl-Radikal mit $EA = 0.91 \pm 0.03$ eV [127]). Reaktionen, die zu den erwarteten Produkten führen können, sind mit $m=3$ bzw. $m=2$:



Das Signal bei $M=172$ amu lässt sich dem Fragment der Summenformel $C_6F_5H_5^-$ zuschreiben. Möglicherweise handelt es sich um das 1.1-Difluorallen-Anion $[F_2C=C=CH_2]^-$ solvatisiert von einem Molekül M. Es kann durch die Eliminierung von HF aus dem Precursor-Zustand gebildet werden:



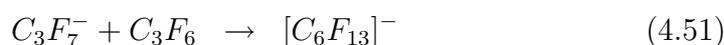
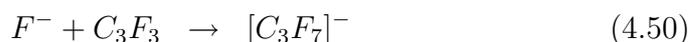
Weder in den Messungen unter effusiven Verhältnissen noch im Aggregat ist das unsolvatisierte Teilchen aus (4.49) nachgewiesen worden. Es ist daher auch möglich, dass der Elektroneneinfangprozess mit einer Polymerisierung der Substranz einhergeht. Energetisch zugänglich bei niedrigen Elektronenenergien ist die Reaktion:



Basierend auf den Dissoziationsenergien von $D(\text{C-H})$, $D(\text{C-F})$, $D(\text{C-C})$ und $D(\text{H-F})$ sowie eines positiven Wertes der adiabatischen EA für 1.1.1-Trifluor-4.4-difluorhexa-2.5-dien ist die Reaktion als exotherm einstuftbar.

Die Addition weiterer Einheiten M führt allgemein ausgedrückt zur Beobachtung der Reihen $\text{C}_6\text{F}_3\text{H}_4^- \cdot \text{M}_n$, $\text{C}_6\text{F}_6\text{H}_3^- \cdot \text{M}_n$ bzw. M_{n+2}^- mit $n=1-5$. Es lässt sich auch verfolgen, dass das Verhältnis beider letztgenannter Ionen mit steigendem Solvatationsgrad nicht konstant bleibt, sondern dass bei $n=0$ mehr und $n=1$ viel mehr intakte Molekülanionen gebildet werden als das entsprechende $\text{C}_6\text{F}_6\text{H}_3^- \cdot \text{M}_n$. Bei $n=2$ liegen die Intensitäten sehr nahe beieinander, mit weiter wachsenden n verliert M_{n+2}^- gegenüber $\text{C}_6\text{F}_6\text{H}_3^- \cdot \text{M}_n$ stark an Intensität, bis schließlich bei $n=5$ kein korrespondierendes undissoziiertes Teilchen mehr entsteht. Ferner kann im Spektrum bei $m=268$ amu das $[\text{F}_2\text{C}=\text{C}=\text{CH}_2]^- \cdot \text{M}_2$ identifiziert werden.

Eine ioneninduzierte Polymerisation wird beispielsweise beim Molekül C_3F_6 in einem Puffergas (Ar , N_2) in Gegenwart von F^- , C_3F_5^- sowie C_3F_6^- beobachtet werden [118]. Der Ladungstransfer geschieht vom starken Nucleophil F^- auf das elektrophile $\beta\text{-C}$ des C_3F_6 . Durchgeführte *ab initio*-Rechnungen sagen für die Struktur des Teilchens C_s -Symmetrie voraus, wobei sich das ursprüngliche F^- zu einem Substituenten am C-Gerüst gewandelt hat. Die Nucleophilie des entstehenden Produktes verursacht einen weiteren Polymerisationsschritt, diesmal unter einer C-C-Bindungknüpfung:



Die Reaktionsenthalpie für den ersten Schritt wird mit 1.958 eV und für den zweiten mit 0.848 eV angegeben [118]. Im Gegensatz dazu erweist sich C_3H_6 bezüglich einer Anionen-induzierten Polymerisation als inert, es bilden sich aber Clusterionen mit einer Bindungsenergie zwischen Halogenid und Molekül < 0.433 eV [128]. Die hohe Reaktivität von C_3F_6 gegenüber F^- -Ionen im Vergleich zu C_3H_6 wird mit der energetischen Absenkung des π^* -MOs infolge des Perfluoreffektes [129] interpretiert [118].

Das vorliegende Molekül $C_3F_3H_3$ liegt hinsichtlich seines Fluorierungsgrades zwischen C_3H_6 und C_3F_6 . Ob in diesem Fall die Fragmente der Zusammensetzung $F^- \cdot M_n$ als polymerisierte Clusteranionen oder als solvatisierte F^- -Ion zu betrachten sind, kann nur die unbekannte Bindungsenergie zwischen Ion und Molekül klären. Die Reaktivität von $C_3F_3H_3$ gegenüber negativen Ionen sollte in Bezug auf C_3H_6 höher aber im Vergleich zu C_3F_6 niedriger ausfallen, auch wenn die sterische Hinderung beim nucleophilen Angriff auf das elektrophile α -C-Atom hier geringer ist. Ein Elektronenstreuexperiment unter effusiven Bedingungen, durchgeführt an der sonst für den Clusterstrahl verwendeten M:Ar-Mischung, ergibt keinen Hinweis auf das Auftreten von Anionen der Form $F^- \cdot M_n$, die mit $M=C_3F_6$ bei Jarvis *et al.* beobachtet werden [117]. Das kann aber auch mit der eventuell zu hohen Temperatur von $T=300$ K sowie der Ineffizienz der Bildung von F^- unter effusiven Verhältnissen zusammenhängen.

Die niedrige Auftrittenergie des F^- im Aggregat wird mit der Polarisierung des van der Waals-Clusters durch das sich nähernde Elektron erklärt, verbunden mit dem Auslösen einer Polymerisierung von Monomeren. Die Lokalisierung des Elektrons erfolgt nicht mehr an einem individuellen $C_3F_3H_3$ -Molekül, sondern an einer Subeinheit des Clusters. Die hierbei freiwerdende Energie reicht aus, um das F^- deutlich unterhalb der thermodynamischen Auftrittsschwelle aus dem Aggregat herauszulösen.

Die sehr hohen Ausbeuten von $F^- \cdot M_n$ stehen unmittelbar mit dem Vorhandensein der Clusterumgebung in Verbindung. Aufgrund der Blauverschiebung von $F^- \cdot M$ bezüglich F^- wird vermutet, dass hier der Elektroneneinfangprozess an einem individuellen Molekül des Clusters zu Grunde liegt. Die durch die Umgebung bewirkte Verlängerung der Resonanzlebensdauer erlaubt den effizienten Zerfall in F^- , welches als solvatisiertes Teilchen $F^- \cdot M$ erscheint. Möglicherweise handelt es sich aber auch um ein kovalent gebundenes Clusterion $[MF]^-$.

Die Produkte $C_6F_6H_3^-$ und $C_6F_3H_4^-$ werden ebenfalls auf eine Intraclusterreaktion zurückgeführt. Eine Antwort auf die Frage, ob diese Polymerisa-

tion innerhalb des Clusters von dem sich nähernden Elektron ausgelöst oder durch die Anwesenheit eines vorab gebildeten Anions hervorgerufen wird, kann diese Studie nicht geben. (Hinweis: Ionen-Molekül-Reaktionen, die zweifelsfrei innerhalb des Clusters stattfinden, können anhand von nucleophilen Substitutionen nachgewiesen werden [17, 18]).

4.2 Elektronenanlagerung an Freoncluster

Den Fluorchlorkohlenwasserstoffen (FCKW) gilt seit der Kenntnis um ihr Ozon-vernichtendes Potential und ihren Beitrag zur Verstärkung des Treibhauseffektes [130] großes Interesse. Zu den am häufigsten in der Atmosphäre angetroffenen Verbindungen gehört das auf Grund seiner Ungiftigkeit, chemischen Inertheit und Nichtentflammbarkeit als Kälte- und Treibgas eingesetzte Freon CF_2Cl_2 (R12). Der Aufstieg der FCKWs in die Stratosphäre und die dort stattfindende photolytische Spaltung durch UV-Strahlung ($\lambda=190\text{-}220\text{ nm}$) führt zur Erzeugung von aktiven Chlorradikalen. Diese wiederum initiieren eine Radikalkettenreaktion, den ClO_x -Zyklus, welcher für den Ozonabbau verantwortlich ist [131, 132]. Zudem kann die mittlere Lebensdauer in der Atmosphäre, abhängig von der Substanz, zwischen 65 (CFCl_3) und 120 (R12) Jahren betragen [130]. Auch in die Atmosphäre eingeschleppte bromierte Substanzen sind in der Lage die Ozonzerstörung sehr effektiv zu katalysieren. Die Zersetzung erfolgt analog dem Prozess mit Cl. Mit dem entstehenden Halon BrO^- ist hier zusätzlich noch eine Dunkelreaktionskette möglich, die in ihrer Wirksamkeit hinsichtlich des Ozonabbaus die FCKWs noch um ein Vielfaches übertreffen [130, 132].

Mittlerweile werden einige FCKWs u. a. durch Wasserstoff-haltige, sog. "weiche" HFCKWs ersetzt, die sich durch die Reaktion mit OH-Radikalen deaktivieren lassen [133, 134]. Die OH-Radikale entziehen der Verbindung ein Wasserstoffatom, und das Chlor-haltige (Rest)Radikal wird durch die Reaktion mit Sauerstoff deaktiviert [135, 136]. Dieser Mechanismus reduziert die Aufenthaltsdauer der Verbindungen in der Atmosphäre auf wenige Jahre.

CHF_2Cl wird als Kühlmittel verwendet und spielt als Intermediat bei der Produktion von fluorierten Olefinen eine wichtige Rolle [137]. Ferner finden die halogenierten Methanderivate als gasförmige Dielektrika [138] und als Plasmen beim Oberflächenätzen [139] Anwendung. CF_2Br_2 wird u.a. in der organischen Synthese als Bromierungsreagenz verwendet. CF_2BrCl ist eines der weitverbreitetsten Feuerlöschmittel in Flugzeugen und auf Flughäfen (um die Konsequenz des Einsatzes dieses Mittels einmal zu verdeutlichen: eine Studie in Hyderabad (Indien) aus dem Jahr 1994 ergab, dass in dieser Region CF_2BrCl die zweitgrößte Quelle für Bromradikale in der Tropopause zwischen 10 und 25 km darstellt [140]).

Elektroneneinfangreaktionen halogener Methane sind schon seit geraumer Zeit von großem Interesse. Sie bilden im niederenergetischen Bereich (0–10 eV) effektiv Halogenide [14, 38, 141], wobei der Wirkungsquerschnitt für die Reaktion in Abhängigkeit vom Halogenierungsgrad des betreffenden Moleküls extrem unterschiedliche Werte aufweisen kann. Die Betrachtung von CH_3Cl und CCl_4 zeigt mit $\sigma_o(\text{CH}_3\text{Cl}) < 10^{-23} \text{ cm}^2$ bei $\epsilon = 2.2 \text{ eV}$ [142, 143] bzw. $\sigma_o(\text{CCl}_4) \approx 10^{-14} \text{ cm}^2$ bei $\epsilon = 0 \text{ eV}$ [144, 145] eine enorme Zunahme des Elektronenanlagerungsquerschnittes um neun Größenordnungen.

Der Elektroneneinfangprozess von isolierten Teilchen CHFCl_2 und CHF_2Cl sowie von kondensierten Molekülen auf einer Au(111)-Oberfläche ist bereits von Brüning [146] und Tegeder [15] untersucht worden (s.a. [147, 148]). Die Reaktivität gegenüber langsamen Elektronen in der "Zwischenstufe" beider Aggregatzustände, im van der Waals-Cluster, soll Gegenstand des nächsten Kapitels sein.

4.2.1 Elektroneneinfang von homogenen Aggregaten aus CHFCl_2 und CHF_2Cl

CHFCl_2 : Die Reaktion langsamer Elektronen mit CHFCl_2 -Clustern liefert überwiegend Cl^- -Ionen und einen wesentlich niedrigeren Anteil an F^- -Ionen. Die Resonanz, aus welcher das Cl^- dissoziativ hervorgeht liegt um 0.5 eV. Im höherenergetischen Bereich ist eine sehr breite Resonanz zwischen 6 und

10 eV zu sehen. F^- erstreckt sich von 1.5 bis 5 eV mit dem Maximum um 2.5 eV. Diese Beobachtungen stimmen gut mit den Ergebnissen unter Einzelstoßbedingungen überein [146]. Desweiteren können die Clusterprodukte in Form der solvatisierten Ionen $Cl^- \cdot M_n$ mit $n=1-6$ und $M=CHFCl_2$ gefunden werden. Die Abb. 4.24 zeigt die Ionenzählraten ausgewählter Cl^- -Clusterfragmente und F^- als Funktion der Elektronenenergie. $F^- \cdot M_n$ mit $n=1-4$ wurde nur mit dem alten experimentellen Aufbau detektiert (ohne Abb.).

Das Ausbeuteverhältnis der Ionen Cl^-/F^- kann zu ungefähr 200:1 bestimmt werden und bleibt im betrachteten Bereich $p_s = 0.5 - 2$ bar vom Stagnationsdruck nahezu unbeeinflusst. Im Vergleich zur Gasphase steigt somit das Verhältnis von 100:1 auf das Doppelte.

Die aus dem isolierten Teilchen in äußerst geringer Ausbeute auftretenden Produkte CCl_2^- und $CFCl^-$ können im Clusterexperiment nicht beobachtet werden. Die Ursache ist sicher darin zu suchen, dass der dissoziative Anlagerungsquerschnitt für CCl_2^- und $CFCl^-$ so klein ist, dass er in diesem Experiment unter das Detektionslimit fällt (Vgl. aus der Gasphase bei einem Hintergrunddruck von $p_h = 3 \times 10^{-5}$ mbar: $Cl^-/CCl_2^- \approx 3700:1^{11}$; im Clusterstrahl aus einer 1:10 Mischung bei $p_s = 1$ bar: $Cl^-/s^{-1} \approx 3000$).

Aus Elektronenschwarmexperimenten mit $CHFCl_2$ werden für den Elektronenanlagerungsprozess Geschwindigkeitskonstanten in der Größenordnung $k_T = 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ bei thermischen Elektronenenergien ermittelt [149, 150]. Den dissoziativen Elektronenanlagerungsquerschnitt $\bar{\sigma}_D$ können Tegeder *et al.* durch den Vergleich mit der Intensität von SF_6^- (s. Kap. 4.1.4.1) für Cl^- aus der Resonanz bei 0.56 eV mit $\bar{\sigma}_D(Cl^-) \approx 10^{-16} \text{ cm}^2$ und für F^- aus der Resonanz um 2.6 eV mit $\bar{\sigma}_D(F^-) \approx 10^{-18} \text{ cm}^2$ grob abschätzen [147]. Diese Werte stehen in guter Übereinstimmung mit den Angaben von Aflatooni und Burrow mit $\bar{\sigma}_D(0.55 \text{ eV}) = 5.22 \times 10^{-17} \text{ cm}^2$ und $\bar{\sigma}_D(2.61 \text{ eV}) = 5.63 \times 10^{-19} \text{ cm}^2$ [151].

Der resonante Elektroneneinfang, welcher zur Beobachtung von Cl^- und

¹¹entnommen aus den den Abbildungen in Ref. [147]

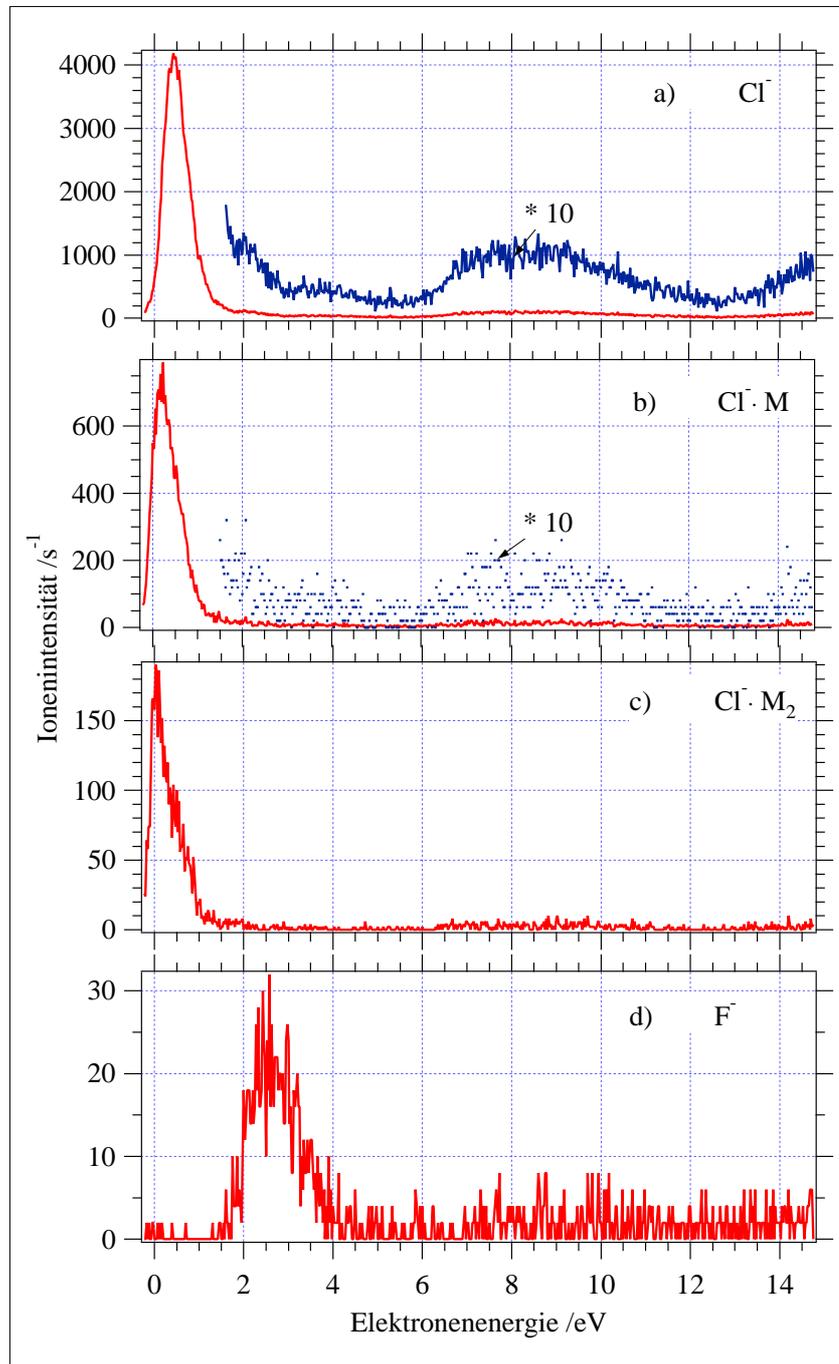
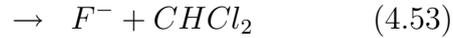
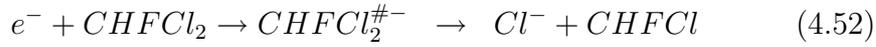


Abbildung 4.24: Energieabhängigkeit der Fragmente aus dem van der Waals-Cluster $\text{Cl}^- \cdot \text{M}_n$ mit $n=0-2$ und $\text{M}=\text{CHFCl}_2$ und F^- aus einer $\text{M}-\text{He}$ -Mischung 1:13 bei einem Stagnationsdruck von $p_s = 2$ bar.

F^- führt, lässt sich mit den folgenden Reaktionsgleichungen formulieren:



Die thermodynamischen Auftrittsschwellen beider Anionen lassen sich aus den in Ref. [93] tabellierten Daten berechnen. Für Reaktion (4.52) ergibt sich mit $D(C-Cl) = (3.67 \pm 0.12) \text{ eV}$ und $EA(Cl) = 3.62 \text{ eV}$ die Auftrittsschwelle $\Delta H_o(Cl^-) = (0.05 \pm 0.2) \text{ eV}$. Für die Reaktion (4.53) wird $D(C-F)$ über die Summe der Standardbildungsenthalpien der beteiligten Neutralteilchen bestimmt. Mit $\Delta H_f^0(CHCl_2) = (1.02 \pm 0.05) \text{ eV}$, $\Delta H_f^0(F) = 0.83 \text{ eV}$ und $\Delta H_f^0(CHFCl_2) = (-2.93 \pm 0.13) \text{ eV}$ [152] errechnet sich $D(C-F) = (4.7 \pm 0.2) \text{ eV}$. Mit $EA(F) = 3.40 \text{ eV}$ erhält man dann $\Delta H_o(F^-) = (1.3 \pm 0.2) \text{ eV}$. Aus diesen Werten ist ersichtlich, dass die Cl^- -Abspaltung insgesamt ein nahezu thermoneutraler Prozess ist, während die F^- -Erzeugung erwartungsgemäß Energie benötigt. Die experimentell gefundenen Auftrittsennergien der beiden Ionen stehen im Einklang mit dieser thermodynamischen Betrachtung.

Die Elektronentransmissionsmessungen (ETS) von Burrow *et al.* liefern zwei Resonanzzustände, gelegen bei 0.96 und 2.81 eV [153]. Die hier beobachteten Maxima hingegen sind mit 0.5 und 2.5 eV rotverschoben. Dieses Verhalten spiegelt die Dynamik des Zerfalls des gebildeten TNIs wider: mit steigender Elektronenenergie nimmt die Autoionisationslebensdauer gegenüber der Dissoziation τ_A so stark zu ($\tau_A \gg \tau_D$), dass nach Gl. 2.20 die Überlebenswahrscheinlichkeit des TNIs bis zum Überschreiten des Schnittpunktes der Potentialkurven (s. Abb. 4.25) sehr klein wird. Insgesamt äußert sich dies in der Verschiebung des Maximums von σ_D bezüglich σ_0 hin zu niedrigerer Energie (*survival probability shift*). Das Born-Oppenheimer-Potentialkurven-Modell in Abb. 4.25 illustriert diese Situation.

Die niederenergetischen Resonanzen sind bei den FCKWs generell durch den Einfang des Elektrons in das $\sigma^*(C-Cl)$ -MO gekennzeichnet. Es handelt sich wieder um einen Einteilchen-Prozess (*shape-Resonanz*). Die Na-

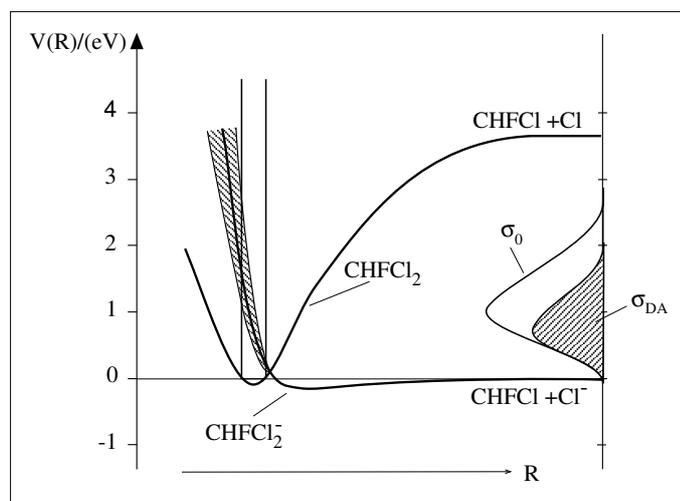


Abbildung 4.25: BO-Potentialkurven-Modell der dissoziativen Elektronenanlagerung von CHFCl_2 , übernommen aus [15]. Die schraffierte Fläche stellt ein Maß für die Resonanzlebensdauer τ_A in Abhängigkeit der Elektronenenergie dar und führt zur Verschiebung von σ_D (hier bezeichnet als σ_{DA}) bezüglich σ_0 .

tur des Zustandes um 2.6 eV bleibt spekulativ. Eine Resonanz, die im isolierten Teilchen nur sehr schwach beobachtet wird, tritt beim "nackten" und den solvatisierten Cl^- -Ionen um 8.5 eV auf. Das Intensitätsverhältnis $\text{Cl}^-(0.5 \text{ eV})/\text{Cl}^-(8.5 \text{ eV})$ liegt im isolierten Molekül ungefähr bei 80:1 und sinkt im Cluster auf 40:1. In diesem Energiebereich besitzt das neutrale Teilchen intensive Absorptionsbanden, hervorgerufen durch die elektronische Anregung in Rydbergzustände [154]. Es ist daher naheliegend, dieses Signal als eine mit Rydbergzuständen assoziierte *core excited*-Resonanz zu charakterisieren. Das Oberflächenexperiment von Tegeder, welches das *elektronenstimulierte* Desorptionsverhalten von CHFCl_2 untersucht, zeigt eine enorme Verstärkung der Resonanz um 8 eV, während das niederenergetische Signal vollständig unterdrückt wird. Der Grund ist darin zu sehen, dass die Polarisationswechselwirkung des Moleküls mit der Umgebung so stark wird, dass die ursprünglich kurzlebige *core excited shape*-Resonanz in eine langlebige *Feshbach*-Resonanz übergeht [147].

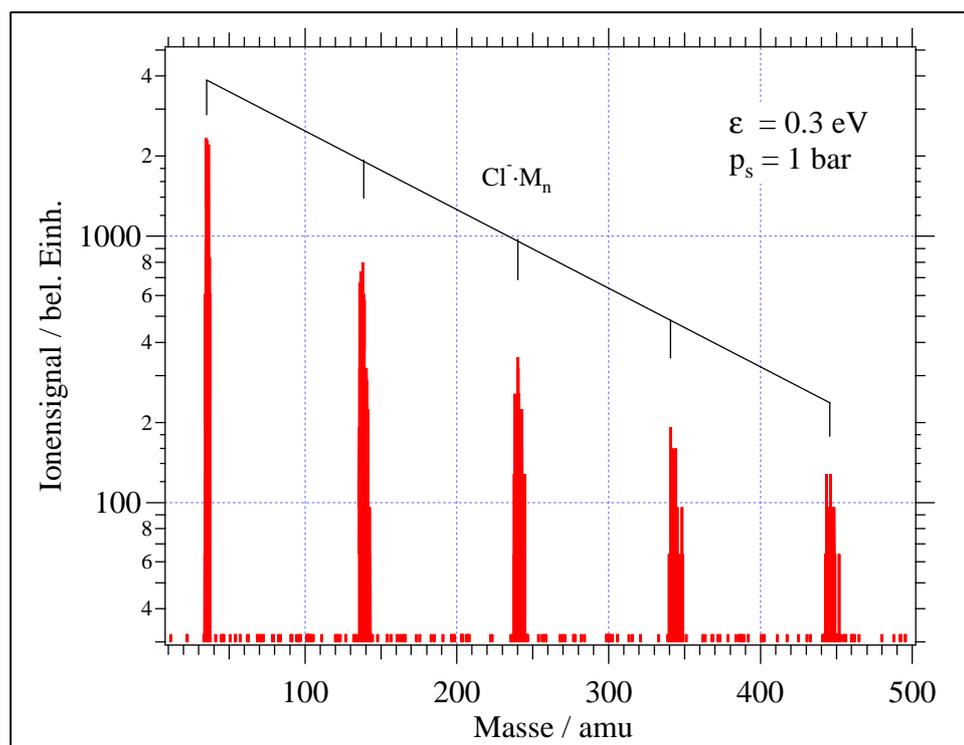


Abbildung 4.26: Massenspektrum bei $\epsilon = 0.5 \text{ eV}$, erhalten aus einer Mischung von M in He mit 1:13 unter einem Stagnationsdruck $p_s = 1 \text{ bar}$ mit $\text{M} = \text{CHFCl}_2$ liefert nur solvatisierte Cl^- -Ionen bis $n=4$.

Im Elektronenschwarmexperiment (jenseits von Einzelstoßbedingungen) von Jarvis *et al.* wird als einziger Ionen-Molekül-Komplex $\text{Cl}^- \cdot \text{M}$ beobachtet, welcher aus der Assoziationsreaktion des gebildeten Cl^- mit einem Molekül CHFCl_2 bei Anwesenheit eines Puffergases (Ar , N_2) hervorgegangen ist [150]. Stabilisierte Muttermolekülanionen lassen sich nicht detektieren. Der dissoziative Elektroneneinfangprozess vom van der Waals-Aggregat zeigt, dass noch höher solvatisierte Anionen $\text{Cl}^- \cdot \text{M}_n$ mit $n=1-4$ entstehen, sich aber keine intakten Molekülanionen nachweisen lassen (Abb. 4.26). Dazu sollte an dieser Stelle festgehalten werden, dass die gute Massenaufösung in Abb. 4.26 zur drastischen Diskriminierung der Ionen führt, insbesondere bei höheren Massen. Der Vergleich der Intensitäten mit guter und der schlechte-

sten Auflösung des Spektrometers führt zu einem Verlust von etwa 78 % der Cl^- -Ionen, welcher bei $\text{Cl}^- \cdot \text{M}_2$ auf 93 % ansteigt. Die Spektren, aufgenommen mit schlechter Auflösung oder mit dem älteren QMG 511 lassen sehr schwache Signale nahe der für die molekularen Anionen M_n^- erwarteten Massen erkennen, die aber leicht in Richtung niedrigerer Masse verschoben sind (ohne Abb.).

Anhand der Ausbeutekurven der Ionen-Molekül-Komplexe $\text{Cl}^- \cdot \text{M}_n$ ist die sukzessive Rotverschiebung des Peakmaximums von 0.5 auf fast 0 eV in Abb. 4.24 zu erkennen. Das lässt sich wieder auf die energetische Absenkung des TNIs infolge der Solvatationswechselwirkung der benachbarten Moleküle im van der Waals-Cluster zurückführen.

CHF_2Cl : Wie bei CHFCl_2 bilden sich auch bei CHF_2Cl hauptsächlich Cl^- und dessen Assoziat $\text{Cl}^- \cdot \text{M}_n$ nach der Wechselwirkung mit niederenergetischen Elektronen. Hier treten aber im Unterschied zu CHFCl_2 neben dem "nackten" F^- dessen solvatisierte Ionen $\text{F}^- \cdot \text{M}_n$ mit bedeutend höherer Intensität auf. Ferner wird auch das Interhalogenanion ClF^- detektiert. Die Energieprofile der Ionen Cl^- bzw. $\text{Cl}^- \cdot \text{M}$ sowie F^- und $\text{F}^- \cdot \text{M}$ aus einer Expansionsmischung in He 1:10 sind in Abb. 4.27 dargestellt, wobei sich die energetische Lage der Resonanzmaxima beim isolierten Molekül und im Cluster nicht wesentlich unterscheiden: die intensive Resonanz liegt bei ca. 1.4 eV (Cl^-) und eine weitere bei 3.3 eV (F^-). Der scharfe, auf Cl^- sichtbare Peak bei 0 eV stammt vermutlich aus einer Verunreinigung. Das Ion H^- , welches im isolierten Teilchen sehr schwach und in der kondensierten Phase relativ intensiv auftritt, kann im van der Waals-Aggregat nicht detektiert werden.

Die relativen dissoziativen Anlagerungsquerschnitte der Bildung von Cl^- und F^- sind für CHF_2Cl von Büning ebenfalls über die absolute Zählrate und $\sigma_0(\text{SF}_6^-)$ abgeschätzt worden. Daraus ergeben sich Werte von $\bar{\sigma}_D(\text{Cl}^-) \approx 2 \times 10^{-18} \text{ cm}^2$ bei $\epsilon = 1.2 \text{ eV}$ und $\bar{\sigma}_D(\text{F}^-) < 1 \times 10^{-18} \text{ cm}^2$ [146, 148]. Aus Schwarmexperimenten ohne Massenselektion sind Einfangquerschnitte bei thermischen Elektronenenergien ermittelt worden, die noch deutlich unterhalb dessen liegen: $\sigma_0 < 1.6 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$ [155] bzw. $< 3.5 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$ [156].

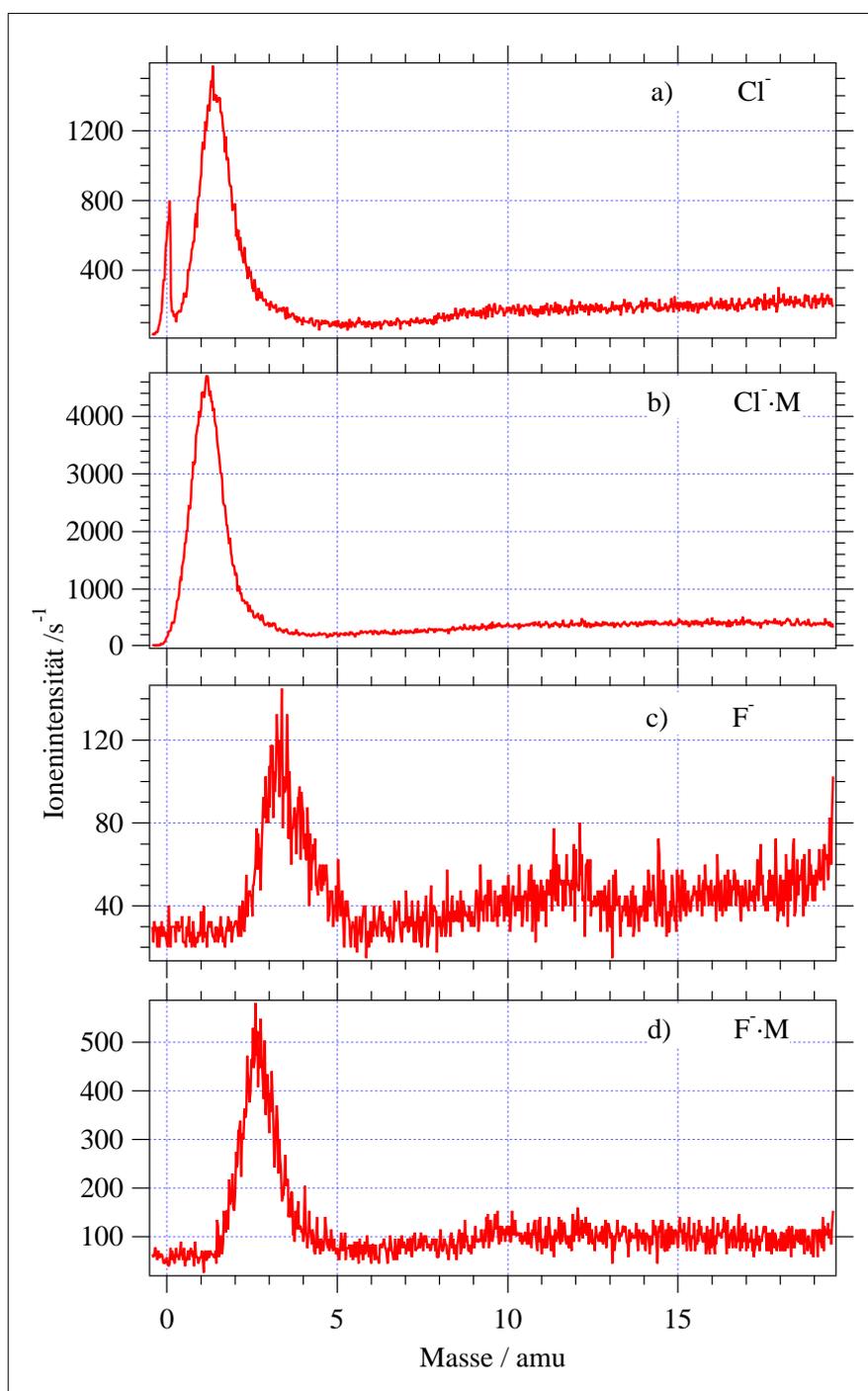
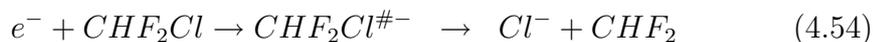


Abbildung 4.27: Energieprofile "nackter" und solvatisierter Ionen aus dem CHF₂Cl-Cluster, expandiert aus einer He-Mischung 1:10 unter $p_s=1$ bar. Die schmale Resonanz bei 0 eV, nur sichtbar auf Cl⁻, ist wahrscheinlich von einer Verunreinigung verursacht worden.

Jarvis *et al.* finden in ihrem Schwarmexperiment ein breites Signal mit dem Maximum bei 2 eV und bestimmen hierfür $\sigma_o = 4.8 \times 10^{-19} \text{ cm}^2$ [150]. Die Höhe des Querschnittes liegt zwar im Rahmen des von Brüning ermittelten, aber die energetische Lage stimmt mit den hier gefundenen Resonanzen nicht überein. Hierzu sollte erwähnt werden, dass im Gegensatz zum Strahllexperiment in der Schwarmstudie die Elektronenenergie nicht direkt bestimmt werden kann, so dass sich die Signalpositionen manchmal stark voneinander unterscheiden.

Die niederenergetischen Reaktionskanäle, aus welchen die Ionen Cl^- und F^- hervorgehen, lassen sich formulieren als:



Die zur Bestimmung der thermodynamischen Auftrittsschwellen benötigten Daten stehen wiederum aus Ref. [93] zur Verfügung. Mit $\Delta H_f^o(\text{CHF}_2) = (-2.48 \pm 0.04) \text{ eV}$, $\Delta H_f^o(\text{Cl}) = 1.26 \text{ eV}$ sowie $\Delta H_f^o(\text{CHF}_2\text{C}) = -5.00 \text{ eV}$ ergibt sich $D(\text{C-Cl}) = (3.78 \pm 0.04) \text{ eV}$, und mit $\text{EA}(\text{Cl}) = 3.62 \text{ eV}$ erhält man schließlich $\Delta H_o(\text{Cl}^-) = (0.16 \pm 0.04) \text{ eV}$. Die Berechnung der Schwellenenergie der Reaktion (4.55) erfolgt über $D(\text{C-F}) = 4.82 \pm 0.10) \text{ eV}$ bzw. $\text{EA}(\text{F}) = 3.40 \text{ eV}$ mit dem Ergebnis von $\Delta H_o(\text{F}^-) = (1.42 \pm 0.1) \text{ eV}$. Beide Reaktionen verlaufen somit endotherm.

Der Elektroneneinfang, der zur Entstehung von Cl^- führt, geschieht vermutlich wie beim CHFCl_2 in das antibindende $\sigma^*(\text{C-Cl})$ -LUMO. Wie im isolierten Molekül wird auch im van der Waals-Aggregat eine starke Abnahme des Cl^- -Signals beim Vergleich von CHFCl_2 und CHF_2Cl festgestellt. Das ist nicht weiter überraschend, da das "nackte" Cl^- nicht aus dem Cluster stammen muss, sondern DEA-Prozesse an Molekülen im Hintergrundgas oder Monomeren im Strahl einen beträchtlichen Beitrag zur Ionenausbeute liefern können. Das Verhalten von Cl^- entspricht den Erwartungen, dass der dissoziative Anlagerungsquerschnitt auf Grund seiner reziproken Energieabhängigkeit mit steigender Resonanzenergie ($0.5 \text{ eV} \Rightarrow$

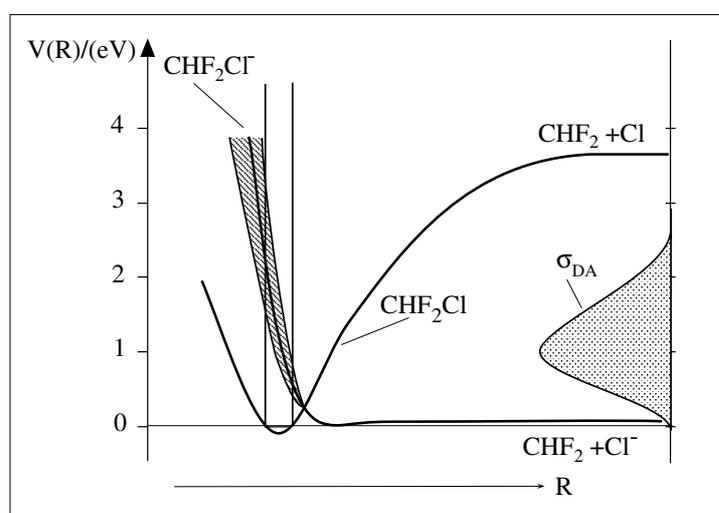


Abbildung 4.28: Schematisches BO-Potentialkurvendiagramm, entnommen aus [15], zur Erläuterung des dissoziativen Elektronenanlagerungsprozesses an CHF_2Cl . Die anionische Potentialkurve ist stark repulsiv und weist nur ein sehr schwaches Minimum auf.

1.2 eV) abnimmt ($10^{-16} \text{ cm}^2 \Rightarrow 10^{-18} \text{ cm}^2$). Die Resonanzenergie wiederum steigt, wenn im Molekül ein schwereres Halogenatom durch ein leichteres ($\text{Cl} \Rightarrow \text{F}$) ausgetauscht wird. Das ist mit der energetischen Anhebung des $\sigma^*(\text{C}-\text{Cl})$ -LUMO des neutralen Moleküls auf Grund der Erhöhung der Dissoziationsenergie $D(\text{C}-\text{Cl})$ von 3.67 eV \Rightarrow 3.82 eV erklärbar. Diese Situation wird im Potentialkurven-Diagramm in Abb. 4.28 illustriert. Die energetische Anhebung der anionischen Potentialkurve hat zur Folge, dass die Autoionisationsbreite im Franck-Condon-Bereich größer und somit die Dissoziationswahrscheinlichkeit des TNIs immer geringer wird ($\tau_A \gg \tau_D$). Dies spiegelt sich in einem niedrigen Querschnitt σ_D wider.

Ein etwas modifiziertes Verhalten zeigen im van der Waals-Aggregat die Intensitäten der solvatisierten Ionen $\text{Cl}^- \cdot \text{M}_n$. Während die Ausbeuten der Clusterprodukte $\text{Cl}^- \cdot \text{M}_n$ mit steigendem n bei CHFCl_2 kontinuierlich fallen, durchlaufen sie bei CHF_2Cl ein stagnationsdruck- und trärgasabhängiges Maximum (s. Abb. 4.29). Einen ähnlichen Verlauf beschreiben auch die Pro-

dukte $F^- \cdot M_n$ aus der Resonanz um 3.5 eV (ohne Abb.).

Eine signifikante Rotverschiebung des Resonanzmaximums mit zunehmenden Solvatationsgrad n wird bei den Produkten $X^- \cdot M_n$ mit $X=F, Cl$ beobachtet, wobei sie mit $X=F$ bemerkenswerte 0.7 eV beim Übergang $n = 0 \Rightarrow 1$ erreicht, während sie bei $X=Cl$ mit 0.2 eV deutlich schwächer ausfällt. Mit wachsendem n verschieben sich die Peakmaxima weiter in Richtung niedrigerer Energie. Das deutet auf eine signifikante energetische Absenkung des TNIs im van der Waals-Cluster hin.

Es gibt zwei Effekte, die am Anstieg der Intensitäten der solvatisierten Ionen beteiligt sein können, ein energetischer und ein dynamischer:

- die Dissoziation in solvatisierte Ionen ist energetisch gegenüber der Bildung "nackter" Ionen energetisch begünstigt, da letzteres die Solvatationsenergie überwinden muss, um den Clusterverbund zu verlassen und
- je größer der Cluster ist, desto höher wird die energetische Absenkung der anionischen Potentialkurve. Dadurch verschiebt sich der Schnittpunkt der neutralen mit der anionischen Kurve zu niedrigerer Energie hin, die Lebensdauer der Resonanz gegenüber der Autoionisation verlängert sich und die Dissoziationswahrscheinlichkeit des TNIs steigt an.

In der kondensierten Phase wird ein Lebensdauerereffekt nicht bei den niederenergetischen, sondern bei der *core excited*-Resonanz um 10 eV beobachtet [15].

Weder die Ionenausbeutekurven noch die Massenspektren von CHF_2Cl liefern einen Hinweis auf die Existenz stabilisierter Muttermolekülanionen. Das lässt auf eine rein repulsive Potentialkurve oder ein nur sehr flaches Minimum schließen (s. Abb. 4.28).

Abschließend soll der Einfluss des Trägergases auf das Nukleationsverhalten im van der Waals-Aggregat anhand der Massenspektren in Abb. 4.29, aufgenommen bei einer Elektronenenergie $\epsilon = 1.0$ eV, veranschaulicht werden.

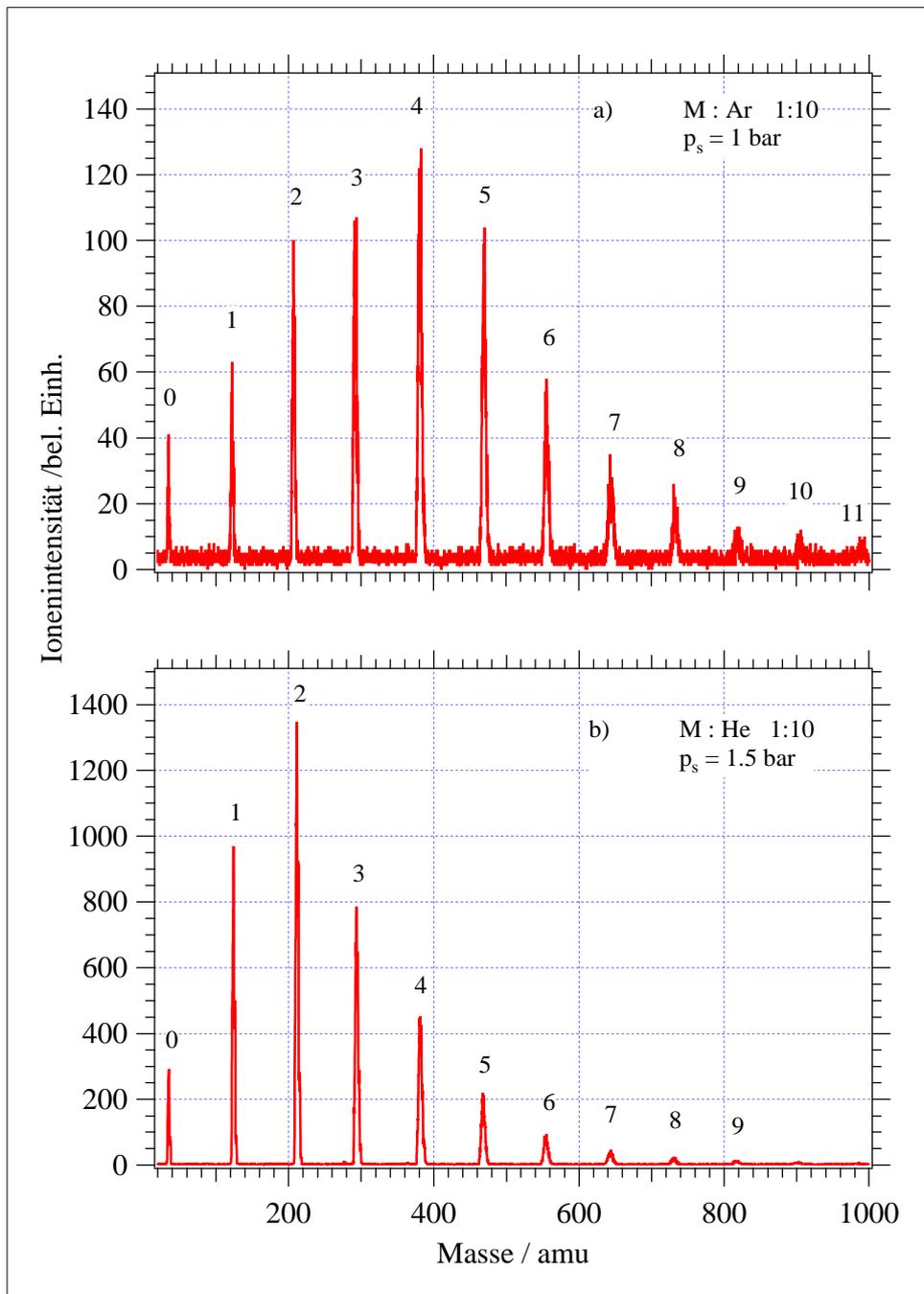


Abbildung 4.29: NIM-Spektren von CHF₂Cl im van der Waals-Cluster bei $\epsilon = 1.0$ eV a) in einer Ar 1:10 unter p_s=1 bar und b) in He 1:10 unter p_s=1.5 bar. Es treten nur die Fragmente Cl⁻·M_n auf. Die Nummern bezeichnen die Anzahl der assoziierten Muttermoleküle n.

In der M-Ar-Mischung 1:10 unter einem Stagnationsdruck $p_s = 1$ bar ist eine relativ breite Verteilung der $\text{Cl}^- \cdot \text{M}_n$ -Ionen von $n=0$ –11 mit dem Maximum bei $n=4$ zu beobachten. Im Gegensatz dazu dominieren unter Verwendung von He als Trägergas im gleichen Mischungsverhältnis kleine Ionen-Molekül-Komplexe das Spektrum. Das Maximum von $\text{Cl}^- \cdot \text{M}_n$ beim Stagnationsdruck $p_s = 1.5$ bar liegt bei $n=2$. Die He-Mischung, expandiert bei $p_s = 1$ bar (nicht abgebildet), liefert nur noch solvatisierte Cl^- -Ionen bis $n=4$, wobei sich das Maximum hin zu $n=1$ verschiebt. Die Ausbeute des intensivsten Ions $\text{Cl}^- \cdot \text{M}$ beträgt dort ca. das Vierfache des $\text{Cl}^- \cdot \text{M}_4$ aus Ar. Der Blick auf die absoluten Intensitäten lässt eine besonders effiziente Bildung kleiner Aggregate in He erkennen, während in Ar offenbar bevorzugt größere Cluster aber in deutlich niedrigerer Ausbeute entstehen. Da aber die Transmissionswahrscheinlichkeit der Ionen im Massenspektrometer mit steigender Masse abnimmt, gibt das Spektrum nie die tatsächliche Clustergrößenverteilung wider. Die vorrangige Bildung kleiner Aggregate in He lässt sich, wie im Fall von $\text{C}_3\text{F}_3\text{H}_3$ diskutiert, auf die kürzere Nukleationszeit der Moleküle durch die höhere Geschwindigkeit im Vergleich zum Ar-Strahl zurückführen.

Wie sich der Elektroneneinfang von isolierten Molekülen und Clustern gestaltet, wenn an Stelle der Substitution von $\text{F} \Rightarrow \text{Cl}$ der Austausch von $\text{Cl} \Rightarrow \text{Br}$ im Molekül vorgenommen wird, soll das nächste Kapitel anhand der halogenierten Methanderivate CF_2Cl_2 , CF_2ClBr und CF_2Br_2 näher beleuchten.

4.2.2 Elektronenanlagerung an CF_2Cl_2 , CF_2BrCl und CF_2Br_2 : Eine vergleichende Darstellung

Sunagawa et al. bestätigen mit ihrem Pulsradiolyse-Mikrowellenexperiment, dass die Substitution der Cl-Atome in CF_2Cl_2 durch das schwere Halogen Br zu einer Erhöhung des dissoziativen Anlagerungsquerschnitts führt [141]. Besonders interessant in diesem Zusammenhang ist die Elektronenanlagerung an das Molekül CF_2ClBr , da hierzu keinerlei experimentelle Daten zur Verfügung stehen. Die Reaktivität der drei Substanzen im van der Waals-

Aggregat ist bisher noch nicht untersucht worden. Das folgende Kapitel soll nun dazu dienen, die dissoziativ verlaufenden Elektronenanlagerungsprozesse von CF_2Cl_2 , CF_2ClBr und CF_2Br_2 unter Einzelstoßbedingungen miteinander zu vergleichen. Im Anschluss daran werden die Resultate der drei Verbindungen im van der Waals-Aggregat präsentiert.

4.2.2.1 Dissoziative Elektronenanlagerung unter Einzelstoßbedingungen

Der resonante Elektroneneinfangprozess von CF_2Cl_2 , CF_2BrCl sowie CF_2Br_2 (allgemein bezeichnet als CF_2XY mit $\text{X}=\text{Y}=\text{Cl}, \text{Br}$ bzw. $\text{X}=\text{Br}$ und $\text{Y}=\text{Cl}$) liefert eine ganze Reihe unterschiedlicher negativ geladener Fragmente, die aus Gründen der Übersichtlichkeit in Tab. 4.4 mit Angabe der entsprechenden Resonanzenergien (Peakmaxima) ϵ_P zusammengefasst sind. Allen drei Verbindungen ist eine sehr intensive niederenergetische Resonanz < 2 eV gemein, aus welcher Fragmente hervorgehen, die durch die Spaltung der C–X- oder/und C–Y-Bindung entstehen können. Eine weitere Resonanz liegt um 3 eV. Sie liefert überwiegend die Ionen, welche mit der Dissoziation einer C–F-Bindung gekoppelt sind (s. Tab. 4.4). Zustände jenseits von 3 eV besitzen nur CF_2BrCl um 10.5 eV (BrF^- , ClF^- , CF_2Br^-) und CF_2Br_2 um 8.5 eV (F^- , Br_2^-). Die entsprechenden Ionenausbeutekurven als Funktion der Elektronenenergie befinden sich in den Abb. 4.30–4.34.

Die energetisch niedrigsten Zerfallskanäle der Resonanz $\text{CF}_2\text{XY}^{-\#}$, welche zur Entstehung der beobachteten Anionen führen, können in einem all-

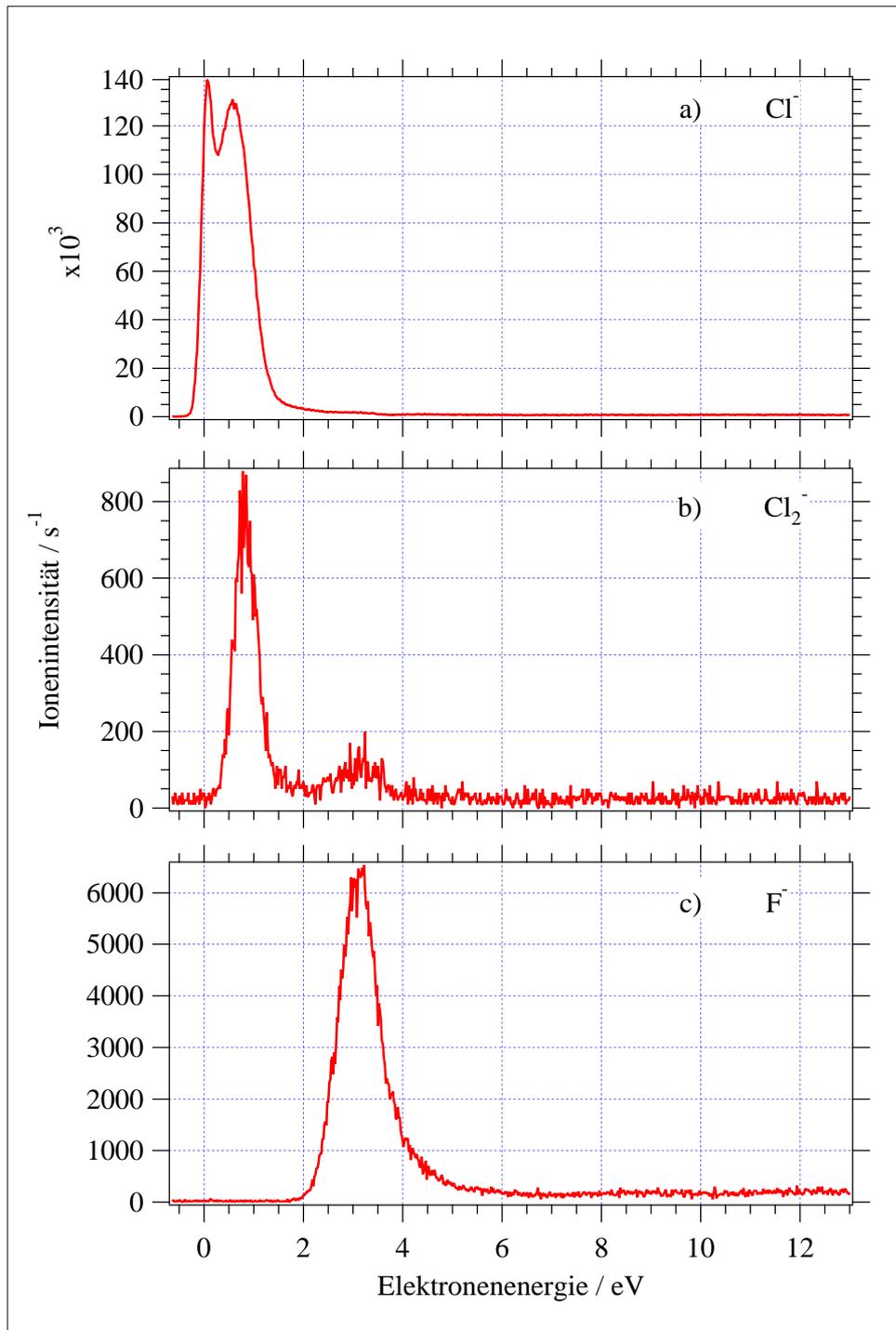


Abbildung 4.30: Ionenzählraten der Fragmente Cl^- , Cl_2^- und F^- aus CF_2Cl_2 in Abhängigkeit der Elektronenenergie unter Einzelstoßbedingungen bei einem Hintergrunddruck von $p_h = 10^{-5}$ mbar.

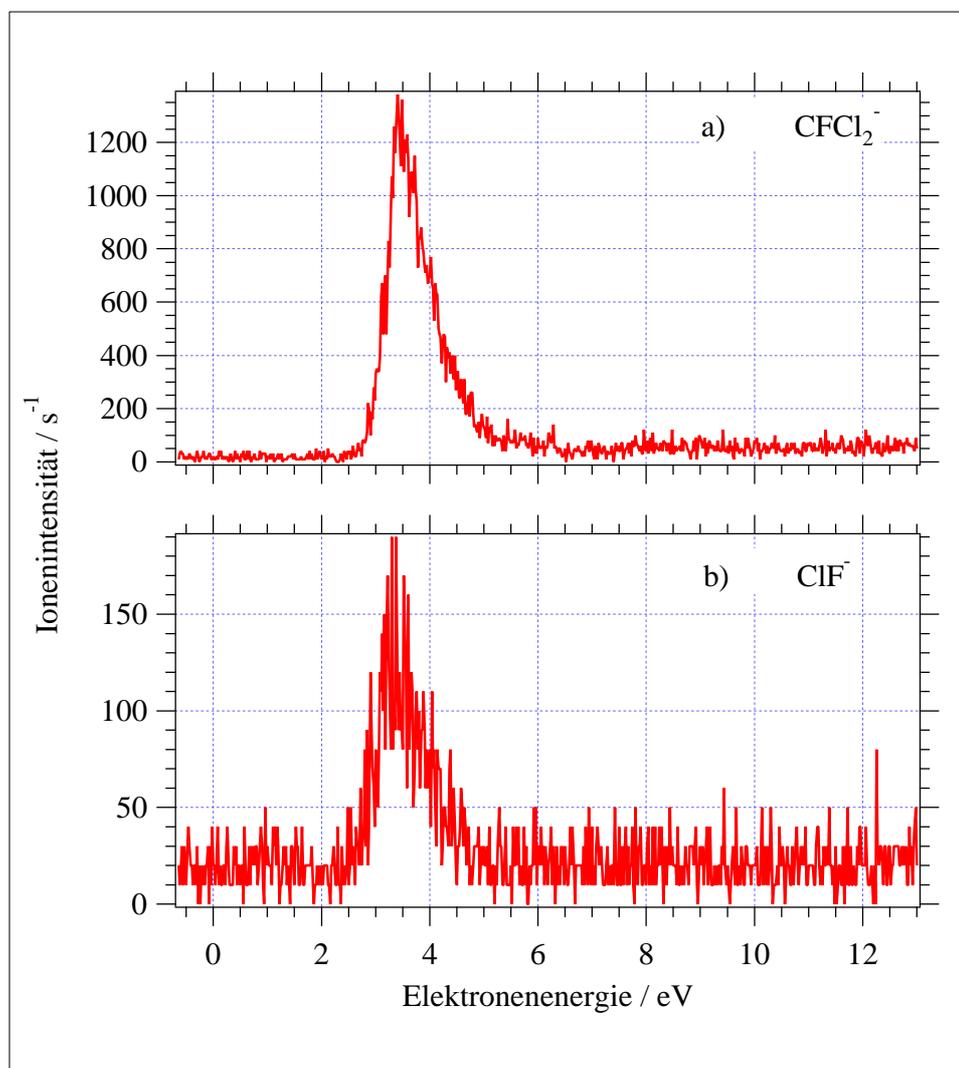


Abbildung 4.31: Ionenzählraten der Fragmente ClF^- und CFCl_2^- aus dem isolierten Molekül CF_2Cl_2 in Abhängigkeit der Elektronenenergie bei einem Hintergrunddruck von $p_h = 10^{-5}$ mbar.

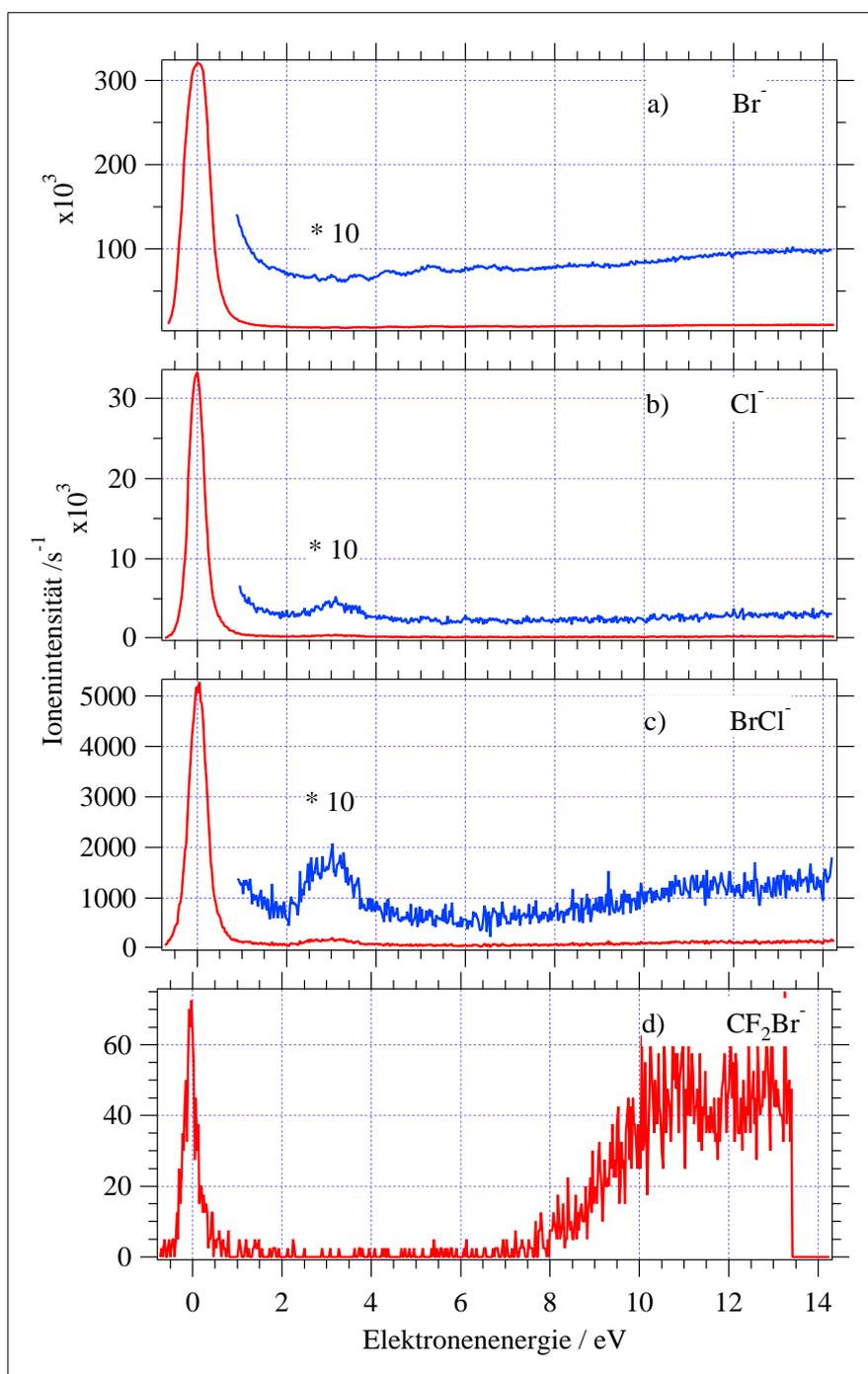


Abbildung 4.32: Ionenzählraten der Fragmente Br⁻, Cl⁻, BrCl⁻ und CF₂Br⁻ aus CF₂BrCl in Abhängigkeit der Elektronenenergie unter Einzelstoßbedingungen bei einem Hintergrunddruck von $p_h = 10^{-6}$ mbar.

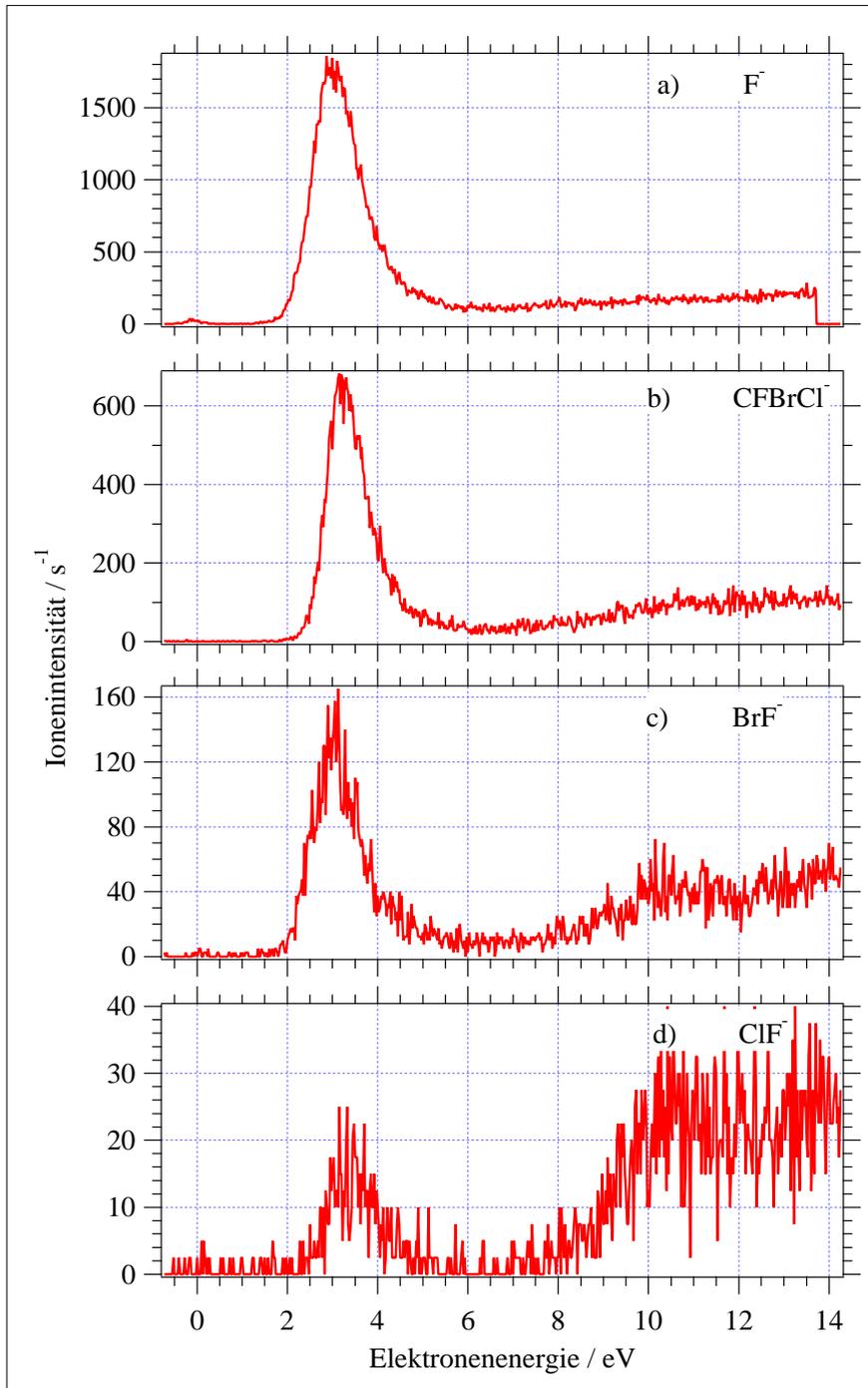


Abbildung 4.33: Ionenzählraten der Fragmente F^- , $CFBrCl^-$, BrF^- sowie ClF^- aus CF_2BrCl in Abhängigkeit der Elektronenenergie unter Einzelstoßbedingungen bei einem Hintergrunderdruck von $p_h = 10^{-6}$ mbar.

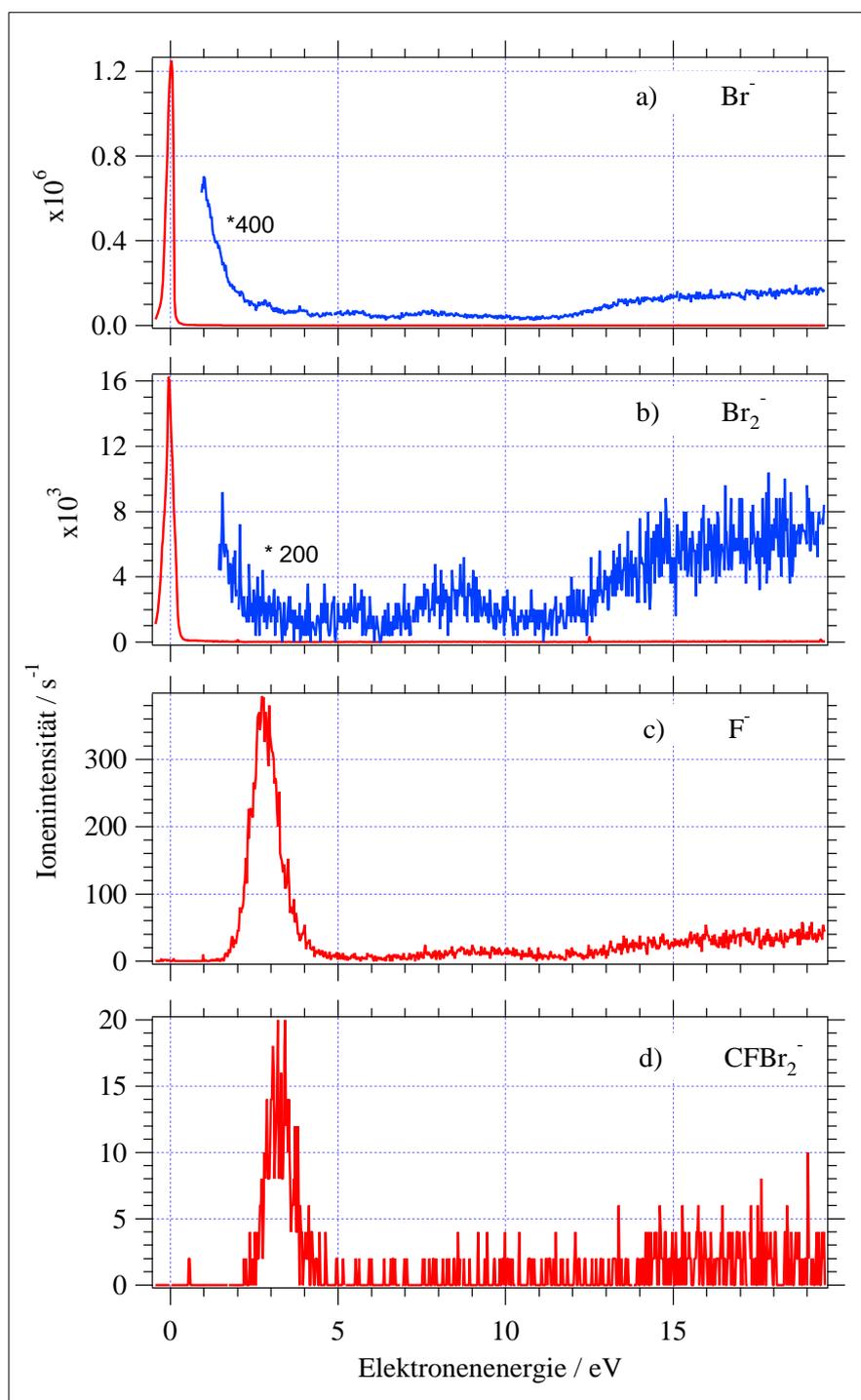
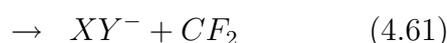
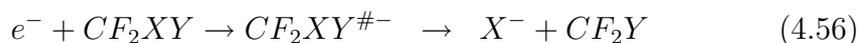


Abbildung 4.34: Ionenzählraten der Fragmente Br^- , Br_2^- , F^- und CFBr_2^- aus dem isolierten Molekül CF_2Br_2 in Abhängigkeit der Elektronenenergie bei einem Hintergrunddruck von $p_h = 6 \times 10^{-6}$ mbar.

gemein formulierten Reaktionsschema wie folgt ausgedrückt werden:



In der Tab. 4.4 werden die beobachteten Anionen aus den drei verschiedenen Substanzen diesen Reaktionsgleichungen systematisch zugeordnet. Während die Reaktionen (4.56)–(4.60) über den Bruch einer einzigen Bindung verlaufen, muss bei (4.61)–(4.63) die Bildung der Bihalogen- bzw. Interhalogen-Anionen von einer Bindungsneuknüpfung begleitet werden.

Die thermodynamische Auftrittsschwelle kann für jedes einzelne Fragment aus der entsprechenden Dissoziationsenergie und der Elektronenaffinität bestimmt werden. Die hierzu benötigten Daten sind in den Tab. 7.2 und 7.1 im Anhang zusammengestellt. Die berechneten thermodynamischen Schwellenwerte der Produkte befinden sich neben den Peakmaxima ebenfalls in Tab. 4.4. Sie stimmen mit den beobachteten Resonanzen mit einer Ausnahme (CF_2Br^-/CF_2BrCl) gut überein.

Die Peakmaxima der niederenergetischen Resonanzen bei den chlosubstituierten Methanen lassen eine sukzessive Rotverschiebung mit zunehmender Anzahl der Cl-Substituenten erkennen gemäß: CF_3Cl 1.3, 1.5 eV (CF_3Cl) [157, 158] > 0.3, 0.55 eV (CF_2Cl_2) [158, 157] > 0, 0.25 eV ($CFCl_3$) [159] > 0 eV (CCl_4) [160], die mit der Abnahme der C–Cl-Dissoziationsenergie und der damit verbundenen energetischen Absenkung des σ^* -LUMO mit steigender Zahl der Cl-Atome zu erklären ist. Analog dazu sollte auch eine derartige Verschiebung mit der Zunahme der Br-Substituenten im Molekül zu erwarten sein. Sie erfolgt aber nicht schrittweise wie im vorab genannten Beispiel,

Tabelle 4.4: Zusammenfassung der gebildeten anionischen Fragmente aus CF_2Cl_2 , CF_2BrCl und CF_2Br_2 gemäß der allgemein formulierten Reaktionsgleichungen (4.56)–(4.63) mit der Angabe der Elektronenenergie am Peakmaximum ϵ_P und deren thermodynamische Auftrittsschwelle ΔH_o .

Reaktion	CF_2Cl_2		CF_2BrCl	
	Ion (ϵ_P/eV)	$\Delta H_o/\text{eV}$	Ion (ϵ_P/eV)	$\Delta H_o/\text{eV}$
(4.56)	–	–	Br^- (0)	(-0.61±0.13)
(4.57)	Cl^- (0; 0.8)	(-0.03±0.14)	Cl^- (0; 3.0)	(-0.23±0.17)
(4.58)	–	–	CF_2Br^- (0.8)	0.96
(4.59)	F^- (3.5)	(1.39±0.10)	F^- (3.0)	(1.39±0.10)
(4.60)	CFCl_2^- (3.5)	(2.55±0.10)	CFBrCl^- (3.2)	2.35
(4.61)	Cl_2^- (0.8; 3.2)	(0.56±0.10)	BrCl^- (0; 3.0)	(-0.41±0.11)
(4.62)	–	–	BrF^- (3.1)	(1.22±0.29)
(4.63)	ClF^- (3.5)	(1.93±0.04)	ClF^- (3.4)	(2.08±0.17)

Reaktion	CF_2Br_2	
	Ion (ϵ_P/eV)	$\Delta H_o/\text{eV}$
(4.56)	Br^- (0)	-0.47
(4.58)	CF_2Br^- (0.8)	0.47
(4.59)	F^- (2.8)	(1.39±0.10)
(4.60)	CFBr_2^- (3.2)	2.23
(4.61)	Br_2^- (0)	(-0.61±0.10)
(4.62)	BrF^- (3.2)	(1.29±0.16)

sondern nach: $0.6\text{ eV (CF}_2\text{Cl}_2) > 0\text{ eV (CF}_2\text{BrCl und CF}_2\text{Br}_2)$. Das stimmt mit der Beobachtung von Sunagawa *et al.* überein, dass **alle** untersuchten bromierten Fluormethane Br^- -Ionen bereits an der Schwelle bilden [141].

Underwood-Lemons *et al.* klassifizieren die niederenergetischen Resonanzen aus den DEA-Reaktionen von CF_2Cl_2 (gelegen bei 0.85 eV) und CF_2Br_2 (gelegen nahe 0 eV) als *shape*-Resonanzen, verbunden mit dem Elektroneneinfang in das LUMO $a_1\sigma^*(\text{C-X,Y})$ mit X,Y=Cl,Br [158]. Das zusätzlich auftretende, intensive Schwellensignal beim $\text{Cl}^-/\text{CF}_2\text{Cl}_2$ ist keine "neue" Resonanz, sondern geht ebenfalls auf den Zerfall des Precursor-Zustands bei 0.6 eV zurück¹². Da aus der niederenergetischen Resonanz von CF_2BrCl sowohl Br^- als auch Cl^- auftreten, besitzt das am Einfangprozess beteiligte σ^* -MO neben (C-Br)-Charakter auch (C-Cl)-Anteile.

Der Zustand um 3.5 eV beim CF_2Cl_2 kann mit dem Einfang des Elektrons in das $a_1\sigma^*(\text{C-F})$ -MO interpretiert werden [158]. Somit handelt es sich um eine *shape*-Resonanz. Das trifft wahrscheinlich auch für die Resonanzen, gelegen um 3.2 bzw. 3 eV , von CF_2BrCl und CF_2Br_2 zu.

Oberhalb 8.5 eV sind intensive Banden, hervorgerufen durch Rydbergübergänge, im Photoelektronenspektrum von CF_2BrCl zu beobachten [162]. Wahrscheinlich ist der höherenergetische Beitrag mit dem Peakmaximum bei 10.5 eV (sichtbar bei ClF^- und BrF^-) auf eine *core excited*-Resonanz unter Beteiligung von Rydbergzuständen des Moleküls zurückzuführen. Beim CF_2Br_2 ist eine sehr schwache Resonanz, gelegen zwischen 6 und 10 eV zu erkennen. In diesem Energiebereich sind elektronisch angeregte Zustände des Moleküls erreichbar, so dass es sich hier vermutlich wieder um eine *core excited*-Resonanz handelt.

Mit Hilfe der absoluten Zählraten und des Anlagerungsquerschnittes der Kalibriersubstanz und den Ionenausbeuten von Cl^- aus CF_2Cl_2 , Br^- aus CF_2BrCl und Br^- aus CF_2Br_2 kann eine grobe Abschätzung des relativen

¹²In einer früheren Studie von Illenberger *et al.* ist dieses Signal an der Schwelle nicht beobachtet worden [157]. Es tritt aber sowohl in der Arbeit von Kiendler *et al.* [161] als auch bei den Messungen der Temperaturabhängigkeit von Cl^- aus CF_2Cl_2 von Hahndorf und Illenberger [95] auf.

dissoziativen Querschnittes für die Bildung von Cl^- und Br^- aus den drei Verbindungen getroffen werden:

$$\text{CF}_2\text{Cl}_2: \quad \bar{\sigma}_D(\text{Cl}^-) \approx 3 \times 10^{-15} \text{ cm}^2 \quad (\epsilon = 0.58 \text{ eV!})$$

$$\text{CF}_2\text{BrCl}: \quad \bar{\sigma}_D(\text{Br}^-) \approx 1 \times 10^{-14} \text{ cm}^2 \quad (\epsilon = 0 \text{ eV})$$

$$\text{CF}_2\text{Br}_2: \quad \bar{\sigma}_D(\text{Br}^-) \approx 8 \times 10^{-14} \text{ cm}^2 \quad (\epsilon = 0 \text{ eV})$$

Diese Werte liegen deutlich über den zur Verfügung stehenden Literaturangaben: Für das Molekül CF_2Cl_2 wird aus dem Elektronenschwarmexperiment ein um eine Größenordnung niedrigerer Anlagerungsquerschnitt von $1.7 \times 10^{-16} \text{ cm}^2$ angegeben, während der Wert von CF_2Br_2 um den Faktor 3 mit $2.43 \times 10^{-14} \text{ cm}^2$ [163] kleiner ist. Über CF_2BrCl gibt es in der Literatur keine Angaben, aber nach Sunagawa *et al.* liegt der Querschnitt der hydrierten Verbindung CH_2Br_2 gegenüber CH_2BrCl eine Größenordnung höher [141]. Eine vergleichbare Relation zeigen die hier ermittelten Werte von CF_2Br_2 und CF_2BrCl . Auch wenn die Literaturwerte stark von den hier abgeschätzten abweichen, so stimmt die tendenzielle Abnahme nach: $\bar{\sigma}_D(\text{CF}_2\text{Br}_2) > \bar{\sigma}_D(\text{CF}_2\text{BrCl}) > \bar{\sigma}_D(\text{CF}_2\text{Cl}_2)$ mit den Überlegungen überein, dass mit der schrittweisen Substitution von Halogenatomen höherer Masse die energetische Lage des negativen Ionenzustandes abgesenkt und der Querschnitt ansteigt.

Das Profil und die Größenordnung des dissoziativen Anlagerungsquerschnittes σ_D kann mit Hilfe der relativen Anordnung der eindimensionalen Born-Oppenheimer-Potentialkurven zwischen dem neutralen Molekül RX und dem entsprechenden Anion in Abb. 4.35 interpretiert werden. Die Lage der anionischen Potentialkurven relativ zur neutralen wird u. a. durch die Bindungsenergie $D(\text{R-X})$ und die $\text{EA}(\text{X})$ des dissoziierenden Halogenatoms bestimmt. Je negativer die Differenz $D(\text{R-X}) - \text{EA}(\text{X})$ wird, desto exothermer ist die Elektronenanlagerungsreaktion (siehe ΔH_o -Werte). Die Höhe der Elektronenaffinität des molekularen Anions legt die Position der Minima beider Potentialkurven zueinander fest. Die Potentialkurve 1 repräsentiert die Situation des Anions CF_2Cl_2^- : Die DEA-Reaktion unter Bildung von Cl^- verläuft nahezu thermoneutral und die Elektronenaffinität des Muttermoleküls be-

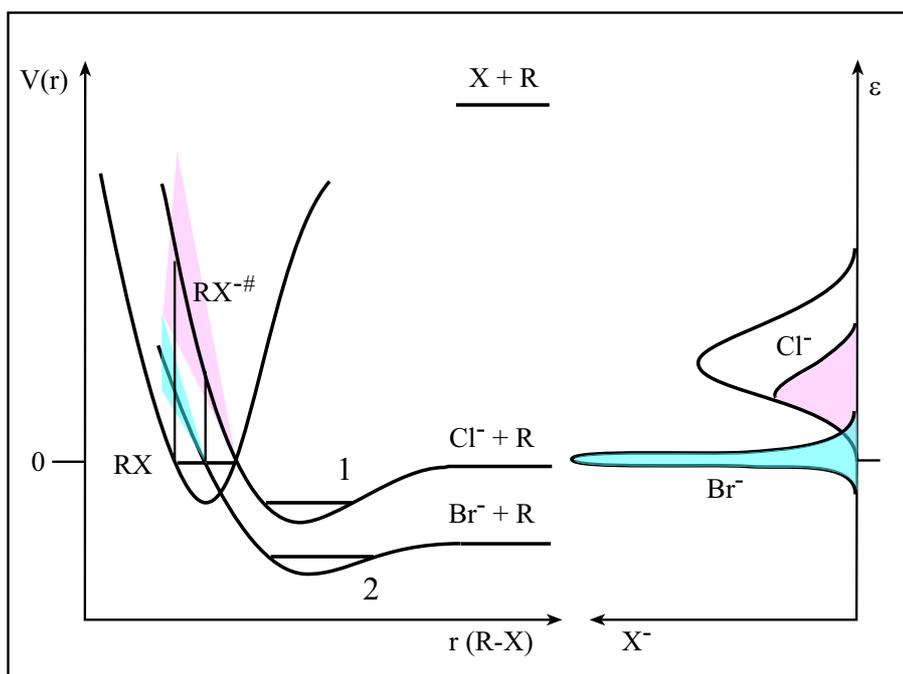


Abbildung 4.35: Eindimensionales schematisches Potentialkurvenmodell zur Beschreibung des dissoziativen Elektroneneinfangs von CF_2Cl_2 und CF_2Br_2 . RX repräsentiert die Potentialkurve des entsprechenden neutralen Moleküls sowie $1=\text{CF}_2\text{Cl}_2^-$ und $2=\text{CF}_2\text{Br}_2^-$.

trägt (0.4 ± 0.3) eV [164]. Entsprechend des Verlaufs der Potentialkurve im Franck-Condon-Bereich findet der wahrscheinlichste vertikale Übergang bei ca. 1 eV statt (entspricht der Energie des LUMO aus dem totalen Elektronenstreuexperiment [165]). Da mit steigender Energie die Autoionisationsrate (schraffierte Fläche) zunimmt, erniedrigt sich die Überlebenswahrscheinlichkeit P des TNIs bis zum Schnittpunkt der Potentialkurven, jenseits dessen nur noch die Dissoziation möglich ist. Dies wiederum hat die Verringerung des dissoziativen Anlagerungsquerschnittes σ_D bezüglich σ_o zur Folge und äußert sich in einer Verschiebung des Peakmaximums hin zu niedriger Energie (siehe *survival probability shift*).

Die Situation ändert sich, wenn man die Cl-Atome durch Br im Molekül ersetzt (Potentialkurve 2). Mit sinkender Dissoziationsenergie $D(\text{R-X})$ wird

auch die Energie des σ^* -LUMO niedriger. Gleichzeitig steigt die Exothermizität der Elektronenanlagerungsreaktion, da $D(\text{R-X})$ stärker abnimmt als $EA(\text{X})$. Das führt qualitativ zu einer Absenkung der anionischen Potentialkurve 2 bezüglich 1¹³. 2 schneidet die neutrale nun im Minimum, wodurch der Elektroneneinfang nahe 0 eV immer wahrscheinlicher wird und zur Erhöhung der Dissoziationswahrscheinlichkeit P der Resonanz führt ($\lim_{\tau_A \rightarrow 0} P = 1$). Aus der reziproken Energieabhängigkeit erklärt sich der starke Anstieg des Anlagerungsquerschnittes bei sehr niedrigen Elektronenenergien (siehe Bild 4.35).

Das Auftreten des Schwellensignals bei CF_2Cl_2 kann auf den Elektroneneinfang von Molekülen zurückgeführt werden, die bei Raumtemperatur bereits besetzte Schwingungszustände in der Nähe des Kreuzungspunktes der Potentialkurven besitzen. Die Dissoziationswahrscheinlichkeit P der Resonanz steigt, und die Energieabhängigkeit des Querschnittes bewirkt die hohe Intensität des Signals an der Schwelle. Dieses Argument wird von den temperaturabhängigen Messungen untermauert [41, 95].

Die Bihalogenanionen Cl_2^- aus CF_2Cl_2 und Br_2^- aus CF_2Br_2 sowie das korrespondierende Interhalogenanion BrCl^- aus CF_2BrCl werden ebenfalls aus der entsprechenden niederenergetischen Resonanz gebildet. Die Exothermizität der Reaktion (4.61) steigt von Cl_2^- über BrCl^- nach Br_2^- an. Dementsprechend befinden sich die Peakmaxima bei 0.8 eV für Cl_2^- und 0 eV für BrCl^- und Br_2^- . Die Intensitäten bezüglich der dominierenden Halogenanionen lassen sich in den folgenden Verhältnissen ausdrücken: $\text{Cl}_2^-/\text{Cl}^-$ 1 : 144, $\text{BrCl}^-/\text{Cl}^-$ 1 : 7 bzw. $\text{BrCl}^-/\text{Br}^-$ 1 : 64 und $\text{Br}_2^-/\text{Br}^-$ 1 : 75. Darin spiegelt sich die Zunahme des dissoziativen Querschnittes mit Abnahme der Reaktionsenthalpie für (4.61) wider (mit Ausnahme von Br_2^-): die Bildung von Cl_2^- ist eine endotherme und von Cl^- eine nahezu thermoneutrale Reaktion, so dass die Resonanz überwiegend in Cl^- dissoziiert. Die Zerfallsselektivität des Systems wird stark beeinträchtigt, wenn die Exothermizität des konkurrierenden Kanals steigt, wie der Fall BrCl^- und Cl^- zeigt. Hier ist die Bildung von BrCl^- exothermer als die von Cl^- , und prompt steigt das

¹³Die EA von CF_2Br_2 ist nicht bekannt, aber sie wird als positiv vorausgesetzt.

Ausbeuteverhältnis auf 1:7. Beim Vergleich von BrCl^- mit Br^- überwiegt wieder wesentlich deutlicher das Produkt der exothermeren Reaktion Br^- (1:64). In diese Argumentation fügt sich allerdings nicht das Verhalten von Br_2^- und Br^- . Hier ist die Entstehung von Br_2^- der exothermere Prozess, was sich aber im Intensitätsverhältnis von 1:75 nicht niederschlägt. In jedem Fall liegt aber das Verhältnis niedriger als im Schwarmexperiment von Smith *et al.* [166] oder Zook *et al.* [167]. Die Ursache könnte darin bestehen, dass ein Teil von Br_2^- mit so hoher Überschussenergie gebildet wird, dass es spontan in Br^- und Br zerfällt [166]. Da im Schwarmexperiment keine Einzelstoßbedingungen herrschen, ist bereits eine gewisse Stoßstabilisierung von Br_2^- zu erwarten. Damit wäre der höhere Anteil an Br_2^- erklärbar. Ob eine effektive Stabilisierung in der Clusterumgebung erfolgt, soll u. a. im folgenden Kapitel diskutiert werden.

4.2.2.2 Elektroneneinfang im homogenen van der Waals-Cluster

In den Abb. 4.36 werden die NIM-Spektren der drei Verbindungen bei niedriger Elektronenenergie dargestellt. Aus einer CF_2Cl_2 -Ar-Mischung 1:10, expandiert ins Vakuum unter einem Stagnationsdruck von 3 bar, treten bei $\epsilon = 0.5 \text{ eV}$ neben den aus dem isolierten Teilchen bekannten Fragmenten Cl^- und Cl_2^- eine Serie von Ionen der stöchiometrischen Zusammensetzung $\text{Cl}^- \cdot \text{M}_n$ mit $n=1-8$ und M_n^- mit $n=1-4$ und $\text{M}=\text{CF}_2\text{Cl}_2$ auf.

Aus dem van der Waals-Cluster von CF_2BrCl in einer Mischung in Ar 1:100 bei einer Elektronenenergie von 0 eV und unter einem Stagnationsdruck von $p_s = 1 \text{ bar}$ sind ebenfalls die aus dem isolierten Molekül bekannten Anionen und eine Reihe solvatisierter Ionen der Zusammensetzung $\text{Br}^- \cdot \text{M}_n$ mit $n=0-3$, $\text{Br}^- \cdot \text{Ar}_k$ mit $k=0-2$ sowie ternäre Ionen der Form $\text{Br}^- \cdot \text{M}_n \cdot \text{Ar}_k$ mit $n=1,2$ und $k=1-3$ und $\text{CF}_2\text{Br}^- \cdot \text{M}_n \cdot \text{Ar}_2$ mit $n=0,1$ detektierbar (Abb. 4.37). Die starke Verbreiterung der Massenpeaks ist hier noch ausgeprägter als beim CF_2Cl_2 , hervorgerufen durch das natürliche Isotopenverhältnis von $^{79}\text{Br}/^{81}\text{Br}$ 1:1 und $^{35}\text{Cl}/^{37}\text{Cl}$ 3:1. Zusätzlich tragen hierzu auch einige Fragmente bei, deren Massen nahe beieinanderliegen. So handelt es sich z. B. beim Signal

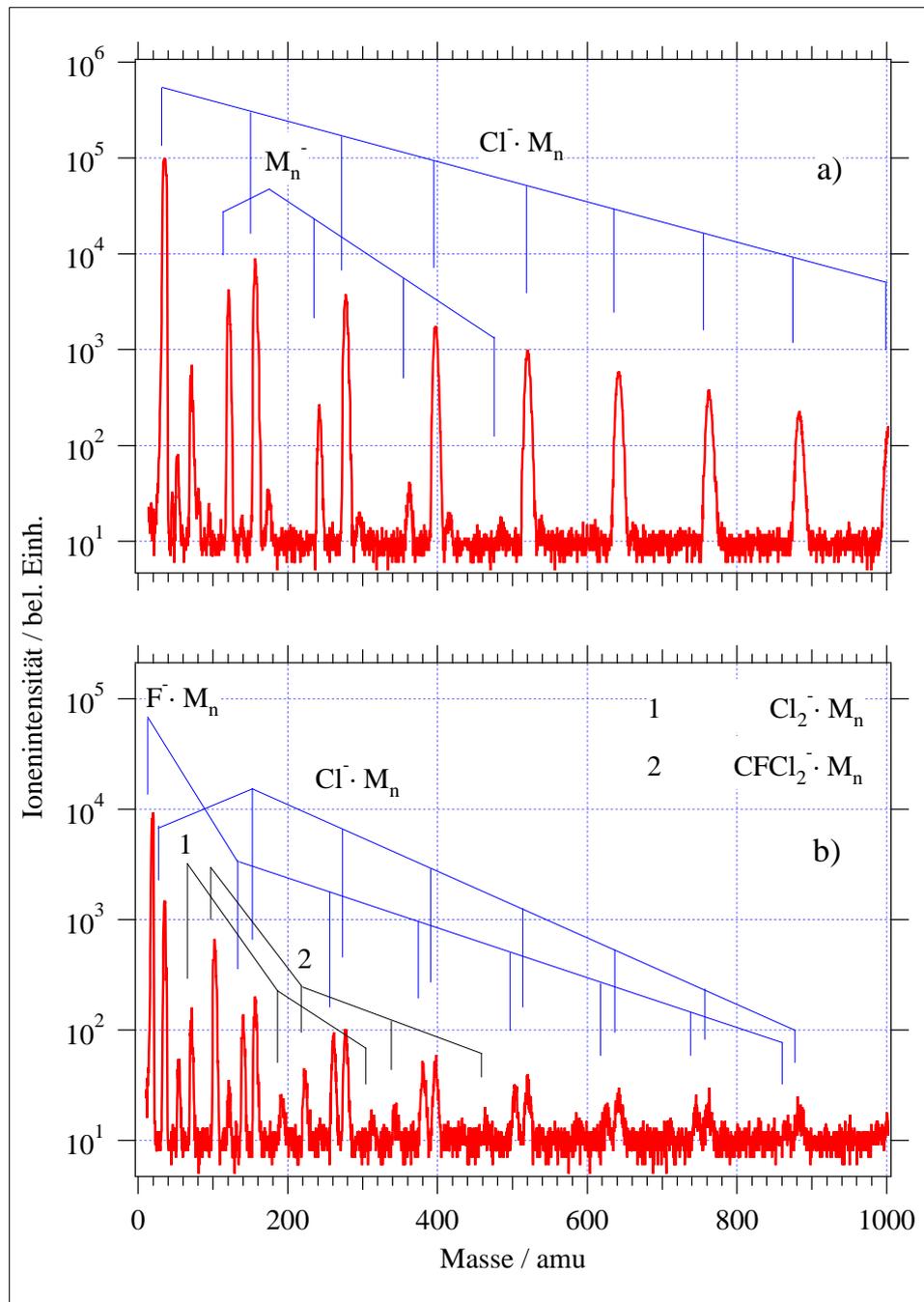


Abbildung 4.36: Massenspektrum negativer Ionen aus einer Mischung $M=CF_2Cl_2$ in Ar 1:10 unter einem Stagnationsdruck von $p_s = 3$ bar bei einer Elektronenenergie a) nahe 0.5 eV und b) 3 eV. Für M_n^- gelten $n \geq 1$ und für $Cl^- \cdot M_n$ bzw. $F^- \cdot M_n$ $n \geq 0$.

mit dem Maximum bei der Masse 119 amu um die Ionen $\text{Br}^- \cdot \text{Ar}$ (119/121)¹⁴ und als Schulter erkennbar um BrCl^- (114/116/118). Der unaufgelöste Peak bei 160 amu enthält die Fragmente $\text{Br}^- \cdot \text{Ar}_2$ (159/161), das Muttermolekülanion M^- (164/166/168) und $\text{CF}_2\text{Br}^- \cdot \text{Ar}$ (169/171). Ferner sind die Massen von $\text{Br}^- \cdot \text{Ar}_3$ (199/201) und $\text{Cl}^- \cdot \text{M}$ (199–205) identisch. Hinter dem Signal um 285 amu können sich die Fragmente $\text{Br}^- \cdot \text{M} \cdot \text{Ar}$ (283–289), $\text{BrCl}^- \cdot \text{M}$ (280–286) und $\text{CF}_2\text{Br}^- \cdot \text{M}$ (293–299) verbergen, und die Addition einer weiteren Einheit Ar führt zu $\text{Br}^- \cdot \text{M} \cdot \text{Ar}_2$ (323–329), $\text{BrCl}^- \cdot \text{M} \cdot \text{Ar}$ (320–326), M_2^- (328–336) und $\text{CF}_2\text{Br}^- \cdot \text{M} \cdot \text{Ar}$ (333–339). Der Doppelpeak um 370 amu setzt sich folglich aus $\text{BrCl}^- \cdot \text{M} \cdot \text{Ar}_2$, $\text{Br}^- \cdot \text{M} \cdot \text{Ar}_3 \Leftrightarrow \text{Cl}^- \cdot \text{M}_2$ (erstes Maximum) und $\text{CF}_2\text{Br}^- \cdot \text{M} \cdot \text{Ar}_2$ (zweites Maximum) zusammen. Die Signale um 450, 490 und 530 amu entsprechen den Anionen, die den Massen 285, 325 und 370 amu zugeordnet werden zuzüglich eines Moleküls M.

Die Identifizierung der Fragmente in Abb. 4.38 aus dem van der Waals-Cluster von CF_2Br_2 , expandiert in einer Mischung in Ar 1:20 unter einem Stagnationsdruck von 1 bar bei einer Elektronenenergie nahe 0 eV, gestaltet sich sehr viel einfacher. Es werden nebst "nackter" Anionen Br^- und Br_2^- nur solvatisierte Ionen der Form $\text{Br}^- \cdot \text{M}_n$ mit $n=1-4$ sowie das Muttermolekülanion M^- beobachtet. Das im Spektrum auftauchende Cl^- stammt von der Kalibriersubstanz CCl_4 .

Das Intensitätsverhältnis von $\text{Cl}^- \cdot \text{M}_n$ und M_n^- aus CF_2Cl_2 fällt mit wachsendem n rasch von 2:1 für $n=1$ auf 200:1 für $n=4$. Auch bei CF_2BrCl und CF_2Br_2 liegen die Verhältnisse von Ionen-Molekül-Komplex $\text{Br}^- \cdot \text{M}$ und Muttermolekülanion M^- auf Seiten der Dissoziationsprodukte mit $\text{Br}^- \cdot \text{M} / \text{M}^-$ 25:1 mit $\text{M}=\text{CF}_2\text{BrCl}$ und 9:1 mit $\text{M}=\text{CF}_2\text{Br}_2$. Was die höher solvatisierten Ionen betrifft, kann M_2^- aus CF_2BrCl nicht identifiziert und aus CF_2Br_2 nicht detektiert werden.

Die Bildung von M_n^- ist im Vergleich zu $\text{X}^- \cdot \text{M}_n$ mit der Dissipation eines höheren Energiebetrages verbunden, da sich der Grundzustand von M_n^- energetisch unterhalb des Niveaus von $\text{X}^- \cdot \text{M}_n$ befindet (siehe anionische Potenti-

¹⁴Die folgenden Angaben in Klammern entsprechen den Massen der Fragmente / amu.

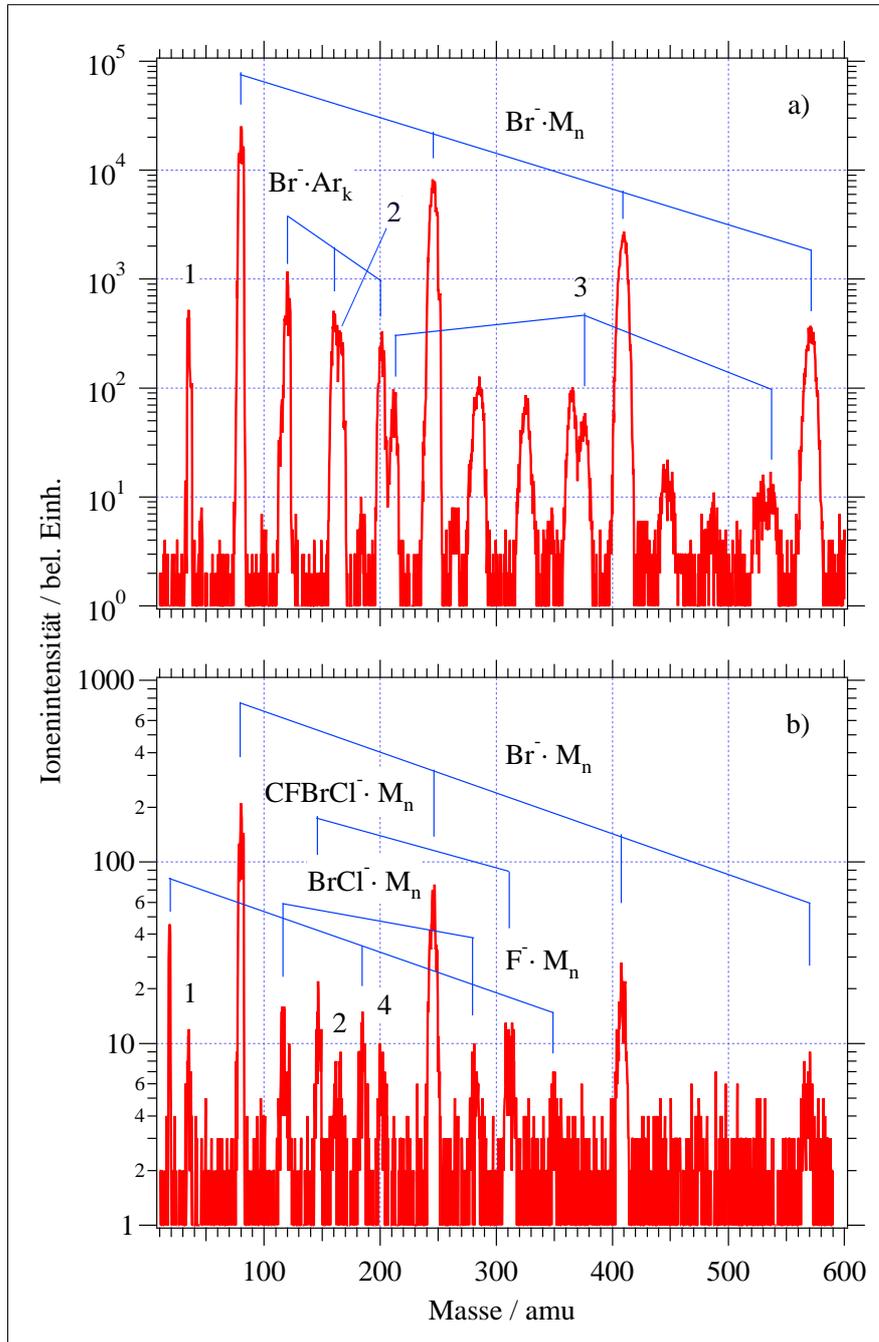


Abbildung 4.37: Massenspektrum negativer Ionen aus einer Mischung $\text{M}=\text{CF}_2\text{BrCl}$ in Ar 1:100 unter einem Stagnationsdruck von $p_s = 1$ bar bei einer Elektronenenergie a) nahe 0 eV und b) 3 eV. Für n und k gelten $n \geq 0$ und $k \geq 1$. Die Zahlen haben die folgende Bedeutung: 1= Cl^- , 2= M^- , 3= $\text{CF}_2\text{Br}^- \cdot \text{M}_n \cdot \text{Ar}_2$ und 4= $\text{Cl}^- \cdot \text{M}$.

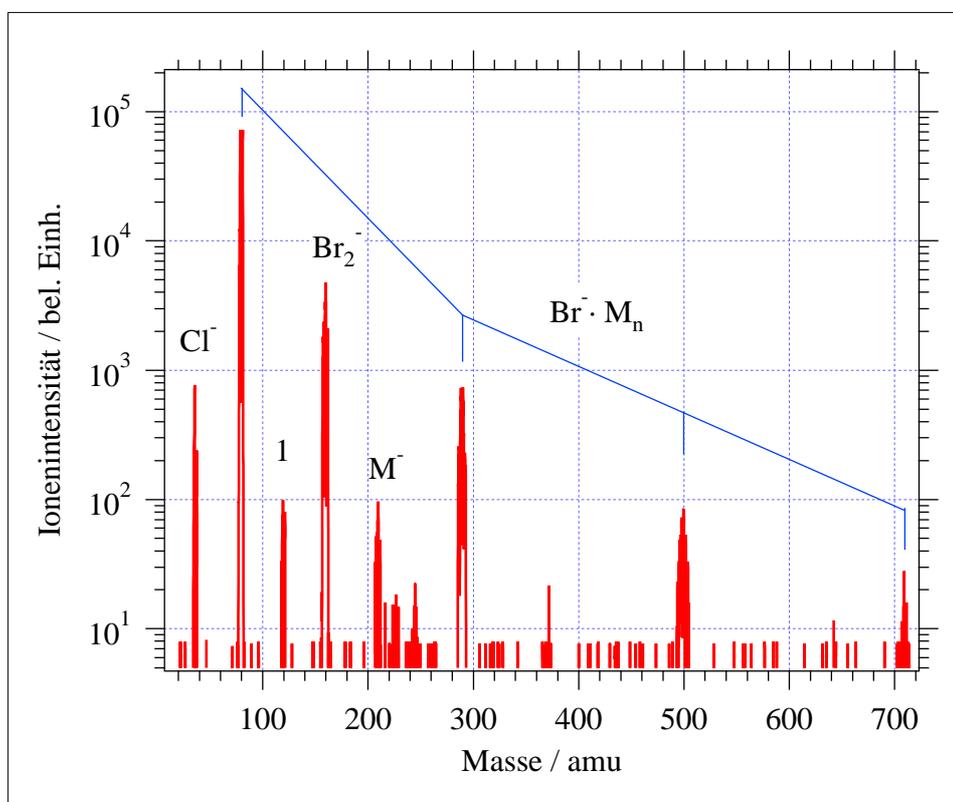


Abbildung 4.38: Massenspektrum negativer Ionen aus einer Mischung $M=\text{CF}_2\text{Br}_2$ in Ar 1:20 unter einem Stagnationsdruck von $p_s = 3$ bar bei einer Elektronenenergie nahe 0 eV. Für die Ionen $\text{Br}^- \cdot M_n$ gilt $n=0-4$. Cl^- stammt wahrscheinlich aus der Eichsubstanz CCl_4 .

alkurve in Abb. 4.35). Diese Differenz entspricht der Summe aus der Elektronenaffinität und der Reaktionsenthalpie $\text{EA}(M) + \Delta H_o(\text{X}^-)$. Bei $M=\text{CF}_2\text{Cl}_2$ und $\text{X}=\text{Cl}$ liegt sie etwa in Höhe der Elektronenaffinität von (0.4 ± 0.3) eV. Da bei den anderen beiden Substanzen die $\text{EA}(M)$ unbekannt ist, lässt sich das nicht sagen.

Speziell am Beispiel von CF_2Cl_2 soll die Konkurrenz zwischen der Dissoziation und der Stabilisierung einmal genauer betrachtet werden. Hierzu gilt die Annahme, dass das Teilchen M_n^- die chemische Identität $M^- \cdot M_{n-1}$ besitzt und dass M^- eine ähnliche Polarisationswirkung auf die Nachbarmoleküle

ausübt wie Cl^- . Daraus lässt sich schlussfolgern, dass z.B. das solvatisierte Anion $\text{Cl}^- \cdot \text{M}_4$ als Produkt einer DEA-Reaktion von CF_2Cl_2 wahrscheinlich aus einem kleineren Ursprungscluster hervorgegangen ist als das assoziativ gebildete M_4^- [168]:



Die höhere Stabilisierungsenergie wird also durch die Verdampfung von vier Einheiten M erreicht. Da die Wahrscheinlichkeit der Verdampfung zweier Monomere größer ist als von sechs Molekülen, wird für den Kanal (4.64) die höhere Ioneneausbeute erwartet. Die Frage, weshalb das Verhältnis mit steigendem n so rasch abfällt, kann aber auf diese Weise nicht beantwortet werden. Offenbar bevorzugt das System mit wachsender Clustergröße die (schnelle) Dissoziation vor der Stabilisierung durch die Verdampfung vom Monomeren. Dieses Problem ist aber auf massenspektrometrischem Wege allein schon deshalb nicht lösbar, da z. B. nicht zwischen dem undissoziierten Komplex M_n^- und einem möglichen Intracluster-DEA-Produkt der Form $\text{Cl}^- \cdot \text{M}_{n-1} \cdot \text{R}$ unterschieden werden kann. Grundsätzlich lässt sich das auch auf die Moleküle CF_2BrCl und CF_2Br_2 übertragen. Dort scheint, die Dissoziation in Br^- noch stärker favorisiert zu sein. Hierzu muss an dieser Stelle bemerkt werden, dass die unterschiedlichen Verdünnungsgrade der Substanzen im Trägergas Ar 1:10 (CF_2Cl_2), 1:100 (CF_2BrCl) und 1:20 (CF_2Br_2) nur ein rein qualitatives Bild wiedergeben können. Hinzu kommt, dass die Messungen mit CF_2Br_2 ausschließlich mit der neuen Konfiguration des Massenspektrometers und jene mit CF_2Cl_2 und CF_2BrCl ausschließlich in der alten Anordnung durchgeführt wurden.

Wie sich das stabilisierte Muttermolekülanion M^- gegenüber der Dissoziation in $\text{Cl}^- \cdot \text{M}$ verhält, kann auf Grund der Massenüberschneidung von $\text{Br}^- \cdot \text{Ar}_3$ und $\text{Cl}^- \cdot \text{M}$ nicht geklärt werden. Die Intensität der Signale ist etwa gleich hoch, so dass hier durchaus die Stabilisierung des Muttermolekülanions die Dissoziation dominieren könnte.

Im Massenspektrum (Abb. 4.36 b), aufgenommen bei 3 eV, werden aus CF_2Cl_2 neben den aus den effusiven Messungen bekannten Ionen auch solvatisierte F^- -Ionen der Form $\text{F}^- \cdot \text{M}_n$ mit $n=1-7$ mit vergleichbarer Intensität wie $\text{Cl}^- \cdot \text{M}_n$ beobachtet. Die absolute Intensität liegt allerdings zwei Größenordnungen niedriger als beim Zerfall der niederenergetischen Resonanz. Ferner werden auch die Ionen-Molekül-Komplexe $\text{CFCl}_2^- \cdot \text{M}_n$ mit $n=1-3$ und $\text{Cl}_2^- \cdot \text{M}_n$ mit $n=1,2$ detektiert. Ähnlich verhält es sich mit CF_2BrCl . Das Massenspektrum in Abb. 4.37 b zeigt die mehrfach solvatisierten Anionen $\text{Br}^- \cdot \text{M}_n$ mit $n=1-3$ und $\text{F}^- \cdot \text{M}_n$ mit $n=1,2$ auf, während von den Teilchen BrCl^- , Cl^- und CFBrCl^- nur die einfach solvatisierten Komplexe gefunden werden. Hier überragen die Intensitäten von $\text{Br}^- \cdot \text{M}_n$ jene der übrigen Fragmente um eine Größenordnung.

Die Abb. 4.39–4.42 zeigen Ionenausbeutekurven ausgewählter Fragmente, die im van der Waals-Aggregat aus allen drei Verbindungen gewonnen werden. Das Reaktionsprofil von Cl^- , aufgenommen aus dem van der Waals-Cluster von CF_2Cl_2 , zeigt ein weniger stark ausgeprägtes Schwellensignal, verglichen mit den Untersuchungen unter Einzelstoßbedingungen (Abb. 4.39). Das deutet auf eine tiefere Schwingungstemperatur entweder im kalten Cluster oder im Monomer im Strahl hin. Da die Signalintensität bei niedriger Energie sehr stark von den experimentellen Parametern beeinflusst wird, darf dieser schwache Effekt nicht überinterpretiert werden. Trotzdem sei darauf verwiesen, dass weder die Resonanzprofile von M^- noch $\text{Cl}^- \cdot \text{M}$ ein Schwellensignal zeigen, sondern nur noch einen Peak bei 0.5 eV. Das deutet an, dass schwingungsangeregte Zustände hier keinen Beitrag mehr zur Ionenausbeute bei niedrigen Elektronenenergien liefern. Die schwache Rotverschiebung des niederenergetischen Signals von $\text{Cl}^- \cdot \text{M}_n$ mit wachsenden n ($1 \rightarrow 5$) spiegelt die Zunahme der Solvatationsenergie im Cluster wider.

Die Ausbeutekurven von Cl_2^- und $\text{Cl}^- \cdot \text{M}$ lassen schwache, aber neue resonante Beiträge zwischen 6 und 10 eV erkennen. Auf Grund der Abwesenheit einer Resonanz nahe 0 eV lassen sich diese Strukturen nicht durch *selfscavenging*-Prozesse innerhalb des Clusters erklären. Die Desorption von Cl^-

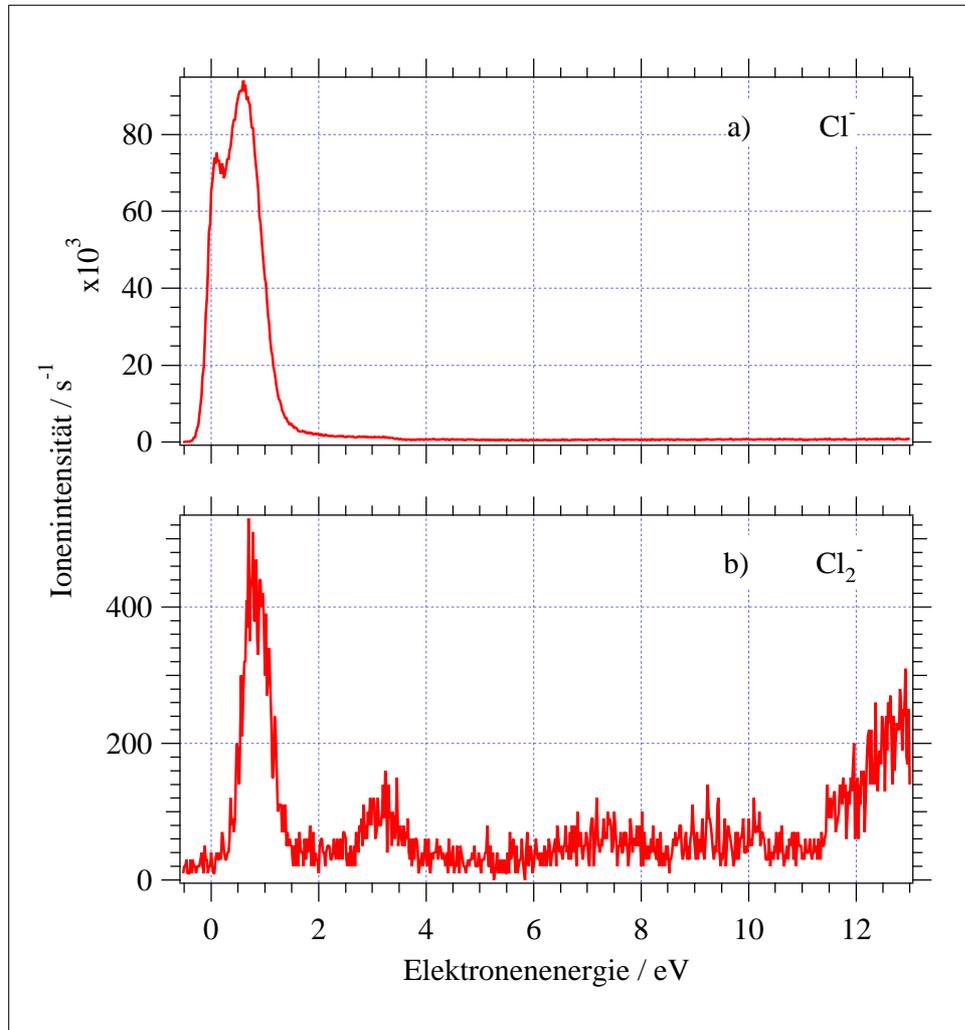


Abbildung 4.39: Ionenausbeuten von Cl^- und Cl_2^- aus dem van der Waals-Aggregat von CF_2Cl_2 im Mischungsverhältnis mit Ar 1:10 unter einem Stagnationsdruck von $p_s = 3$ bar.

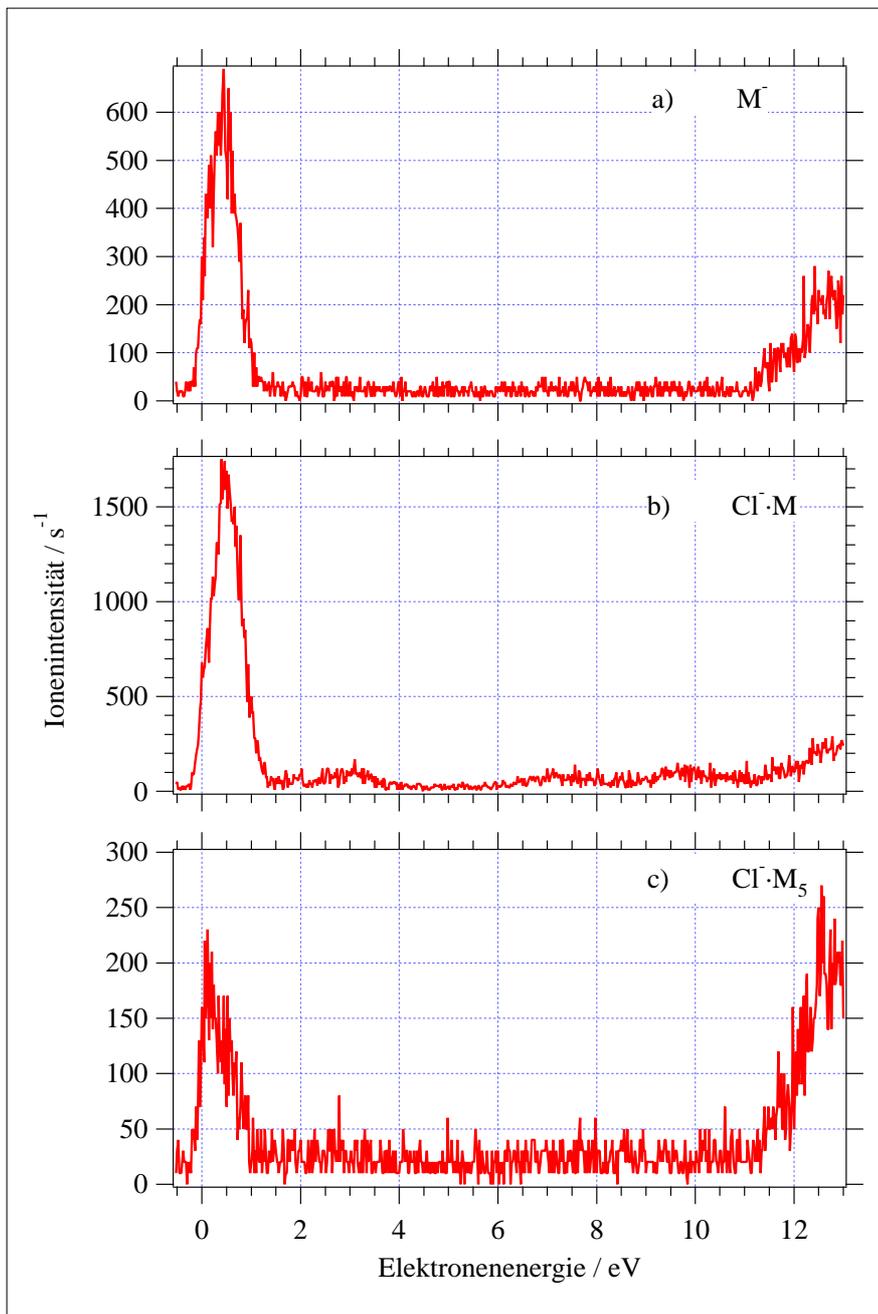


Abbildung 4.40: Ionenausbeutekurven des stabilisierten Muttermolekülanions M^- sowie der solvatisierten Ionen $Cl^- \cdot M$ und $Cl^- \cdot M_5$ aus dem van der Waals-Aggregat von $CF_2Cl_2 = M$ im Mischungsverhältnis mit Ar von 1:10 unter einem Stagnationsdruck von $p_s = 3$ bar.

aus CF_2Cl_2 , kondensiert auf eine Au-Oberfläche, geschieht überwiegend im Energiebereich 6–10 eV über *core excited*-Resonanzen [168]. In der Gasphase ist die Lebensdauer dieser Resonanzen sehr kurz, so dass sie unter Emission eines langsamen Elektrons in einen elektronisch angeregten Zustand des neutralen Moleküls relaxieren. In der kondensierten Phase kann die *core excited*-Resonanz energetisch unter den elektronisch angeregten Zustand des neutralen Moleküls abgesenkt werden (Umwandlung einer *core excited shape*- in eine *Feshbach*-Resonanz). Die daraus resultierende Lebensdauerverlängerung der Resonanz führt in der kondensierten Phase zur enormen Zunahme des Dissoziationsquerschnitts [168]. Die beobachtbaren Strukturen im Cluster können daher mit dem Elektroneneinfang unter Ausbildung von *core excited*-Resonanzen, stabilisiert durch die Polarisationswechselwirkung des TNIs mit den umgebenden Molekülen, verstanden werden. An diesem Beispiel lässt sich zeigen, wie sich die Charakteristik der dissoziativen Elektronenanlagerung beim Übergang vom isolierten Molekül zum kondensierten Teilchen ändert: unter Einzelstoßbedingungen ist der dissoziative Zerfall von *core excited*-Zuständen völlig unterdrückt, in Clustern ist er bei einigen Cl-haltigen Fragmenten schwach erkennbar, und bei der Cl^- -Desorption aus dem kondensierten Teilchen ist es der dominierende Kanal.

Abb. 4.41 zeigt die Ionenausbeutekurven einiger solvatisierter Br^- -Ionen und des stabilisierten Muttermolekülanions aus dem van der Waals-Cluster von CF_2BrCl in Ar im Mischungsverhältnis 1:100 unter einem Stagnationsdruck von 1 bar. Während sich die Resonanzmaxima von Br^- (nicht abgebildet), $\text{Br}^- \cdot \text{Ar}$ und M^- bei 0 eV befinden, wird bei den Ionen-Molekül-Komplexen $\text{Br}^- \cdot \text{M}$ und $\text{Br}^- \cdot \text{M}_2$ eine schwache Verschiebung hin zu höherer Energie beobachtet. Diese Blauverschiebung der DEA-Produkte ist mit der komplexen Zerfallsdynamik des TNIs im van der Waals-Clusters zu erklären, die offenbar in diesem Fall die auf Grund der Solvation hervorgerufene Rotverschiebung der TNIs überkompensiert.

Eine ähnlich schwache Blauverschiebung des niederenergetischen Signals ist ebenfalls bei den solvatisierten Br^- -Ionen aus dem Cluster von CF_2Br_2

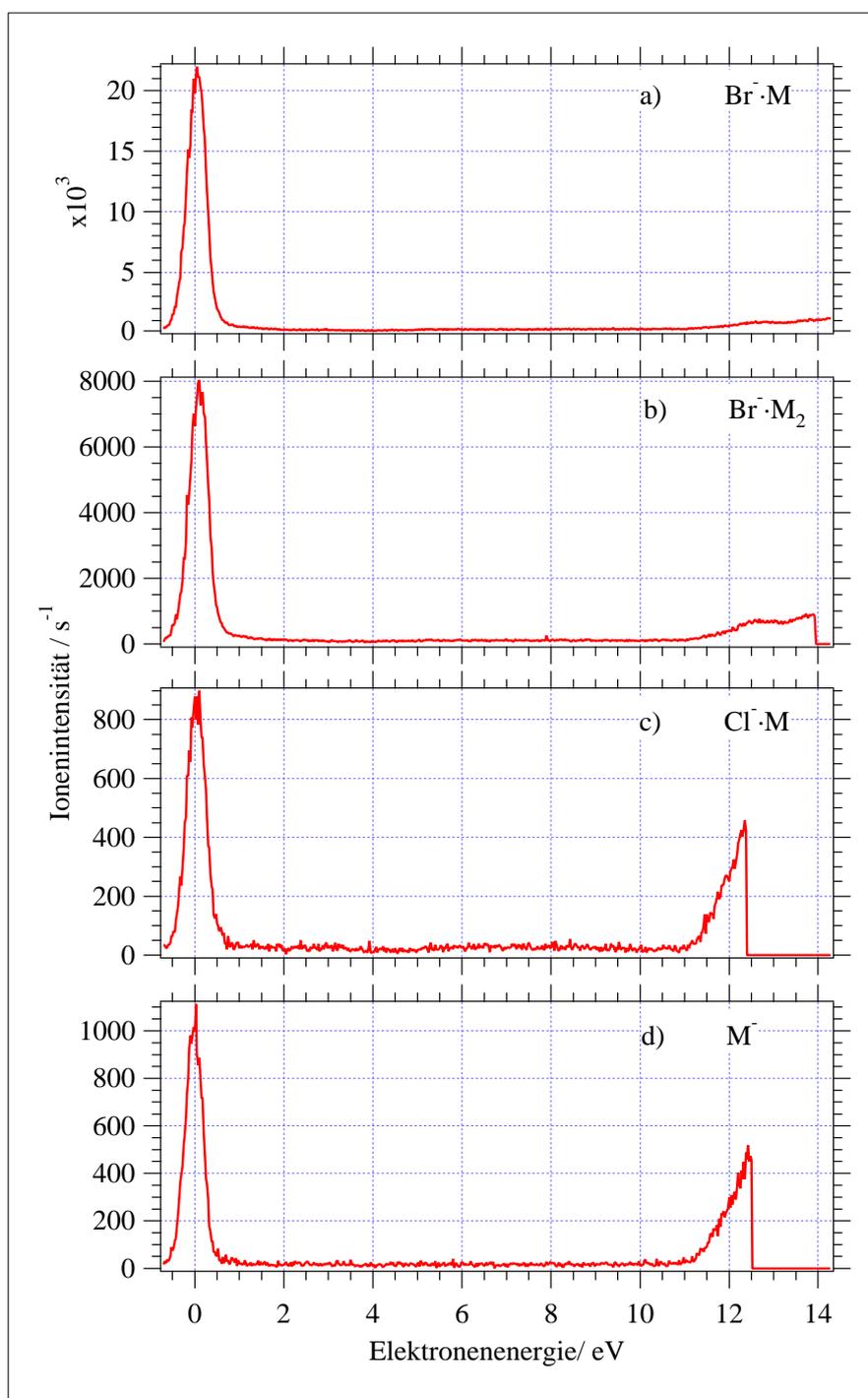


Abbildung 4.41: Ionenausbeutekurven der solvatisierten Ionen $\text{Br}^- \cdot \text{M}$, $\text{Br}^- \cdot \text{M}_2$, $\text{Cl}^- \cdot \text{M}$ sowie des stabilisierten Muttermolekülanions M^- aus dem Aggregat von $\text{M}=\text{CF}_2\text{BrCl}$ im Mischungsverhältnis mit Ar von 1:100 unter einem Stagnationsdruck von $p_s = 0.5$ bar.

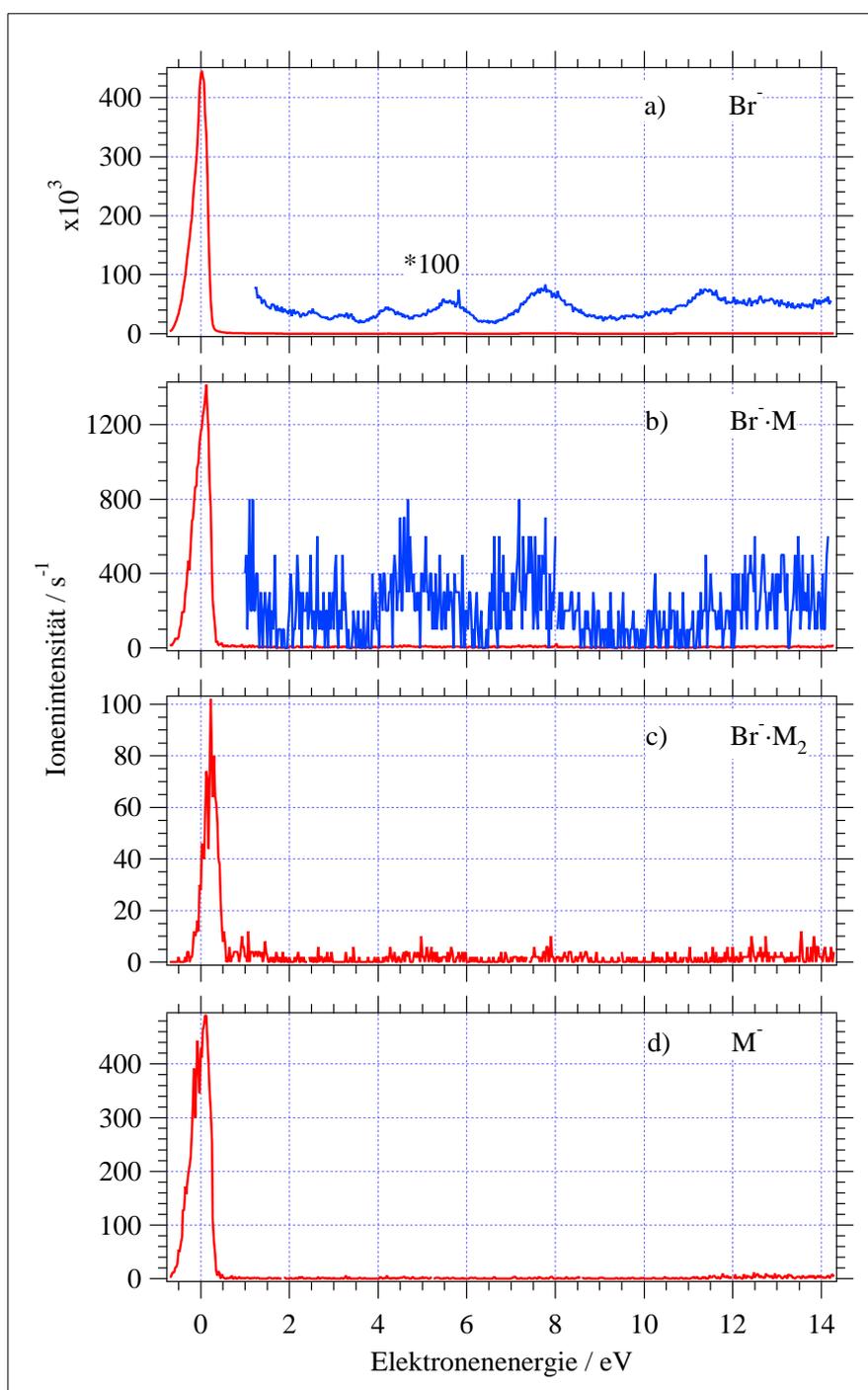


Abbildung 4.42: Ionenausbeutekurven von Br^- , des stabilisierten Muttermolekülanions M^- sowie der solvatisierten Ionen $\text{Br}^- \cdot \text{M}$ und $\text{Br}^- \cdot \text{M}_2$ aus dem van der Waals-Aggregat von $\text{CF}_2\text{Br}_2 = \text{M}$ im Mischungsverhältnis mit Ar von 1:20 unter einem Stagnationsdruck von $p_s = 1$ bar.

beobachtbar (Abb. 4.42). Die Ionenausbeutekurve von Br^- (a) ist im höher-energetischen Bereich mit einem Verstärkungsfaktor von 100 und beim $\text{Br}^- \cdot \text{M}$ (b) mit 20 dargestellt. Die Profile aus der Gasphase und dem Cluster weichen nicht wesentlich voneinander ab. Dennoch soll auf einen signifikanten Unterschied hingewiesen werden: der im isolierten Molekül breite Beitrag zwischen 6 und 10 eV mit dem Maximum bei 8.2 eV erscheint jetzt in einem engeren Energiebereich von 6.5 bis 9 eV mit dem Maximum bei 7.7 bzw. 7.5 eV. Mit steigendem Solvatationsgrad (bei $\text{Br}^- \cdot \text{M}_2$) und beim Muttermolekülanion verschwinden diese Beiträge vollständig. Die Rotverschiebung des Maximums der *core excited*-Resonanz um 8.3 eV über 7.8 nach 7.5 eV ist mit der energetischen Absenkung des elektronisch angeregten Anionenzustandes infolge des Solvatationseffektes erklärbar, die Verringerung der Resonanzbreite könnte vielleicht mit einem flacheren Anstieg der Potentialkurve im Franck-Condon-Bereich zusammenhängen.

Abschließend soll auf die Effizienz der konkurrierenden, in Br_2^- und Br^- mündenden Dissoziationskanäle im Cluster in Abhängigkeit des Stagnationsdruckes eingegangen werden. Smith *et al.* erwarten mit steigendem Druck des Puffergases eine zunehmende Stoßstabilisierung des Br_2^- , welches mit hoher Überschussenergie gebildet wird, und somit ein Anwachsen des Verhältnisses $\text{Br}_2^-/\text{Br}^-$ [166]. Grundsätzlich wird bei den hier vorliegenden Untersuchungen eine relative Zunahme von Br_2^- im Cluster bezüglich der Verhältnisse im isolierten Teilchen beobachtet, aber die Tendenz in Abhängigkeit des Stagnationsdruckes führt zu widersprüchlichen Ergebnissen: CF_2Br_2 , expandiert in He 1:80, führt zu einer leichten relativen Zunahme von Br_2^- bezüglich Br^- mit steigendem Druck. Expandiert in einer Ar-Mischung 1:20 hingegen ist die Tendenz entgegengesetzt und nähert sich mit steigendem Stagnationsdruck dem Verhältnis unter Einzelstoßbedingungen an, während eine Mischung von 1:50 zunächst einen Zuwachs an Br_2^- und bei höherem Druck wieder einen Abfall bezüglich der Br^- -Ausbeute zeigt.

Besonders problematisch ist an dieser Stelle die Ununterscheidbarkeit zwischen Prozessen am Hintergrundgas und an Monomeren bzw. Clustern

im Strahl, die zu Ionenausbeuten von Br_2^- und Br^- beitragen. Es ist aber eindeutig erkennbar, dass offenbar die Art des Trägergases und der Partialdruck der Substanz einen Einfluss auf das Bildungsverhältnis haben. Ein hoher Verdünnungsgrad (gleichbedeutend auch mit kleineren Aggregaten) und nicht zu hohe Stagnationsdrücke (bis 2 bar) scheinen, eine gewisse Stabilisierung von Br_2^- zu erlauben, welche aber mit zunehmender Clustergröße (höherer Stagnationsdruck oder/und Partialdruck) wieder blockiert wird. Die Entstehung "nackter" Ionen aus dem Aggregat ist auf Grund der notwendigen Überwindung der Polarisationswechselwirkung mit der Umgebung gegenüber der Bildung solvatisierter Ionen energetisch nicht beünstigt. Neben $\text{Br}^- \cdot \text{M}_n$ werden aber nahezu keine weiteren solvatisierten Ionen detektiert¹⁵. Wahrscheinlich stammen die beobachteten Br_2^- -Ionen überwiegend aus Monomeren und dem Hintergrundgas und die Bildung größerer Cluster verhindert den Zerfall in Br_2^- zu Gunsten der Entstehung von Dissoziationsprodukten $\text{Br}^- \cdot \text{M}_n$.

4.2.3 Ausblick: Dissoziative Anlagerung an heterogene Cluster und die Induzierung chemischer Reaktionen

Die Studien der *homogenen* van der Waals-Aggregate haben bereits gezeigt, welchen Einfluss die Umgebung auf die Reaktivität eines Teilchens gegenüber langsamen Elektronen haben kann. Der Nachweis der Polymerisationsreaktionen in Aggregaten, die ungesättigte Moleküle enthalten, weist auf ein weiteres interessantes Feld hin: eine elektroneninduzierte chemische Reaktion gezielt innerhalb eines *heterogenen* Clusters zu initiieren. Heterogen bedeutet, dass im Cluster beide potentiellen Reaktionspartner anwesend sind. Im Aggregat ablaufende $\text{S}_{\text{N}}2$ -Reaktionen konnten bereits nachgewiesen werden, indem das Nucleophil F^- *in situ* via dissoziative Elektronenanlagerung z. B.

¹⁵In der Ar-Mischung 1:20 bei $p=2$ bar konnte ein sehr schwacher Beitrag von $\text{Br}_2^- \cdot \text{M}$, dessen Intensitätsverhältnis zu $\text{Br}^- \cdot \text{M}$ nur ca. 1:55 beträgt, beobachtet werden.

an C_2F_6 oder NF_3 gebildet wird und mit dem elektrophilen Zentrum des Partners CH_3X mit $X=Cl, Br, I$ innerhalb des Clusters reagiert [16, 17, 18].

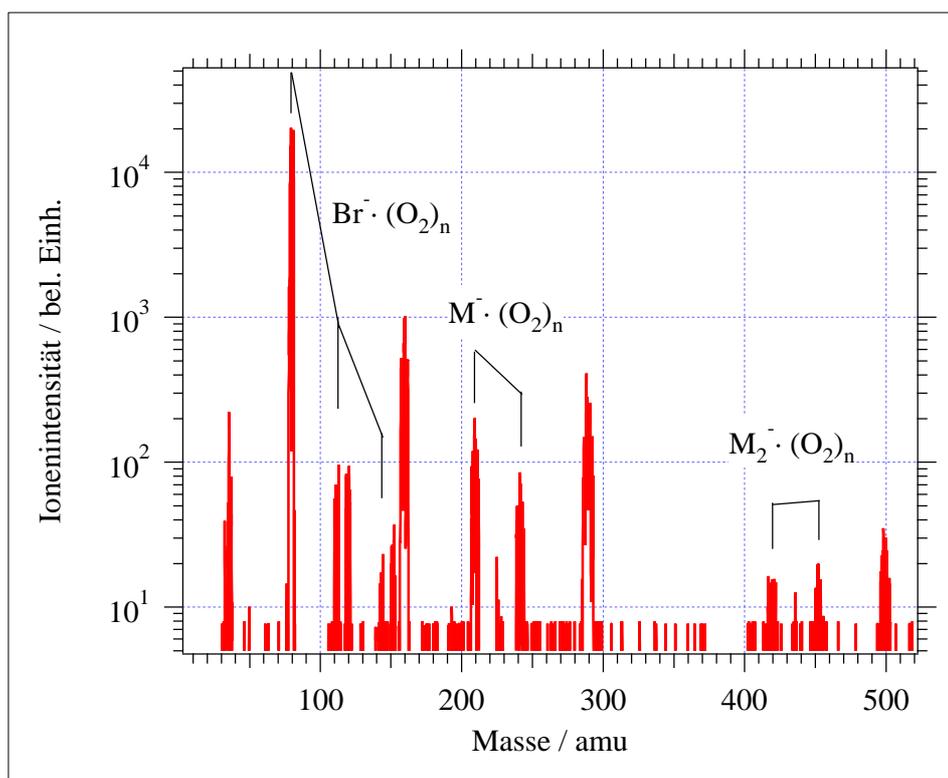


Abbildung 4.43: NIM-Spektrum des heterogenen Clusters aus CF_2Br_2 und O_2 im Mischungsverhältnis mit Ar von 1 : 30 : 50 bei $\epsilon = 0$ eV und einem Stagnationsdruck von $p_s = 3.5$ bar.

In vorliegenden Fall ist die Expansionsmischung aus den folgenden drei Komponenten zusammengesetzt: CF_2Br_2 , O_2 und dem Trägergas Ar. Die Entstehung "gemischter" Fragmente wie z.B. hier $Br^- \cdot O_2$ oder von Reaktionsprodukten wie BrO^- ist in der Regel sensitiv gegenüber dem Partialdruckverhältnis der Komponenten CF_2Br_2 und O_2 sowie dem Stagnationsdruck. In einer Zusammensetzung $CF_2Br_2:O_2:Ar$ im Verhältnis 1:30:50 unter einem Stagnationsdruck von 3.5 bar bei einer Elektronenenergie von 0 eV konnte das in Abb. 4.43 dargestellte Massenspektrum aufgenommen

werden. Die Signale bei der Masse 111 bzw. 113 amu wird dem Teilchen $\text{Br}^- \cdot \text{O}_2$ zugeordnet, und bei $m=143$ bzw. 145 amu erscheinen $\text{Br}^- \cdot (\text{O}_2)_2$. Ferner entstehen ebenfalls binäre undissoziierte Mutter-Komplex-Ionen der Form $[\text{M} \cdot \text{O}_2]^-$ (240/242/244 amu) und $[\text{M}_2 \cdot \text{O}_2]^-$ (448/450/452/454/456 amu) aber keine ternären Fragmente der Zusammensetzung $\text{Br}^- \cdot \text{M} \cdot \text{O}_2$. Produkte, die aus einer chemischen Reaktion zwischen beiden Komponenten des Clusters stammen, wie z. B. BrO^- , konnten aber bislang noch nicht nachgewiesen werden.