

Kapitel 5

Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wurden die Ethanderivate C_2F_5I und C_2F_5Br , die Olefine C_2F_3I und $C_3F_3H_3$ sowie die Freone CHF_2Cl und $CHFCl_2$ bzw. CF_2Cl_2 , CF_2BrCl und CF_2Br_2 hinsichtlich ihrer Wechselwirkung mit langsamen Elektronen im Energiebereich 0–20 eV untersucht. Die Elektronenanlagerungsreaktionen wurden einerseits an den isolierten Molekülen und andererseits an den entsprechenden van der Waals-Aggregaten durchgeführt und miteinander verglichen.

Elektronenanlagerung an C_2F_5X mit $X=I, Br$:

Die Moleküle C_2F_5I und C_2F_5Br zerfallen infolge des resonanten Elektroneneinfangs nahe 0 eV mit 100%iger Selektivität in I^- bzw. Br^- und C_2F_5 . Höherenergetische Resonanzen liegen bei 2.5, 3.8 und 5.4 eV im C_2F_5I , während sie im C_2F_5Br etwas zu höherer Energie hin verschoben sind. Das Ion F^- tritt beim C_2F_5I aus den drei höherenergetischen Zuständen und beim C_2F_5Br fast ausschließlich aus der *shape*-Resonanz um 2.5 eV auf.

Die Flugzeitmessungen von I^- , gebildet aus dem unimolekularen Zerfall von $C_2F_5I^{-\#}$ nahe 0 eV zeigen eine *quasi-diskrete* Verteilung der Translationsenergie. Die kinetische Energie des Ions beträgt (250 ± 20) meV. Bezogen auf die gesamte im Precursor vorhandene Überschussenergie von (790 ± 30) meV, ergibt sich ein Translationenergieanteil für die Fragmente I^- und

C_2F_5 gemeinsam von 66%. Die verbleibenden 34% verteilen sich entsprechend auf interne Bewegungsfreiheitsgrade des neutralen Radikals. Hierbei entfallen 15% auf Rotationsfreiheitsgrade, und die übrigen 19% werden in niederfrequente Schwingungsmoden transferiert. Im Gegensatz dazu weisen F^- und I^- aus dem unimolekularen Zerfall der Resonanz um 2.5 eV eine *quasi-thermische* Verteilung der Translationsenergie auf. Die mittlere Translationsenergie beträgt nur ca. 100 meV.

Im van der Waals-Cluster entstehen solvatisierte Anionen der Form $X^- \cdot M_n$ mit $X=I, Br, X^- \cdot Ar_k$ sowie $F^- \cdot M_n$ aus den entsprechenden Resonanzen unter Einzelstoßbedingungen. Ferner entstehen auch ternäre Komplexe der Zusammensetzung $X^- \cdot M_n \cdot Ar_k$, wenn der Argonüberschuss in der Expansionsmischung sehr hoch wird. Zusätzlich können im Aggregat nahe 0 eV das Muttermolekülanion M^- und höhere Homolge M_n^- stabilisiert werden. In beiden Clustern dominiert im direkten Vergleich der Ionen-Molekül-Komplex $X^- \cdot M$ mit $X=I, Br$ das entsprechende Assoziat M^- . Dies spiegelt die Dynamik des Systems im Femto- bis Picosekundenzeitfenster nach dem Elektroneneinfang wider: das System bevorzugt die schnelle Dissoziation vor der Stabilisierung durch die Verdampfung von Clusterbestandteilen. Als nicht zu vernachlässigendes Kriterium stellt sich hierbei der Partialdruck der Substanz in der Argonmischung heraus, da mit stark steigender Verdünnung ein Zuwachs an M^- bis auf das Niveau des korrespondierenden $X^- \cdot M$ zu verzeichnen ist.

Bei höheren Elektronenenergien treten im $(C_2F_5I)_m$ -Cluster Strukturen bei I^- bzw. I^-M auf, die auf *selfscavenging*-Prozesse zurückzuführen sind, wohingegen beim F^- sowie generell im $(C_2F_5Br)_m$ -Cluster die Unterdrückung der Dissoziation über die *core excited*-Resonanzen eintritt. Die *shape*-Resonanz um 2.5 eV zeigt eine Energierotverschiebung mit steigender Clustergröße. Daraus lässt sich die Energieerniedrigung der initialen Resonanz infolge des Solvatationseffektes der umgebenden Moleküle ableiten.

Ferner wird gezeigt, dass sich die *quasi-diskrete* Verteilung der Translationsenergie von I^- bei 0 eV im isolierten Molekül in eine *quasi-thermische* von $I^- \cdot M$ im Aggregat umwandelt. Der Transfer der im TNI vorhandenen Über-

schussenergie in die Freiheitsgrade der Translationsenergie wird im Cluster offenbar durch die effektive Energieübertragung auf die Umgebung unterbunden.

Elektronenanlagerung an C_2F_3I :

Das Molekül C_2F_3I dissoziiert mit einem extrem hohen Wirkungsquerschnitt nahe 0 eV in I^- und C_2F_3 . Aus der um 2.5 eV gelegenen Resonanz werden nicht wie beim C_2F_5X die Fragmente X^- und F^- , sondern das komplementäre Ion $C_2F_3^-$ und F^- gebildet. Die Ausbeute beider Produkte ist aber stark vermindert.

Die Elektronenanlagerung an van der Waals-Cluster liefert die Ionen-Molekül- bzw. -Atom-Komplexe $I^- \cdot M_n$ und $I^- \cdot Ar_k$, ternäre Produkte der Zusammensetzung $I^- \cdot M_n \cdot Ar_k$ sowie Muttermolekülanionen und höhere Homologe M_n^- . Anders als in den übrigen untersuchten Aggregaten erfolgt im $(C_2F_3I)_m$ -Cluster eine besonders effektive Stabilisierung des Muttermolekülanions bezüglich der Dissoziation in $I^- \cdot M$. Die Ausbeute an M^- erreicht hierbei die Intensität des "nackten" (!) I^- , welches zum überwiegenden Teil aus Hintergrundprozessen stammt. In Anbetracht der Resultate aus dem Cluster von C_2F_5X muss dem hohen Überschuss an Argon in der Mischung (1:300 bzw. 1:800) beim effektiven Energietransfer vom temporären negativen Ion auf die Umgebung hier eine wichtige Rolle zugeschrieben werden.

Ferner entstehen bei niedriger Elektronenenergie nahe der Schwelle die Anionen I_2^- , $C_6F_8^-$ und $C_6F_8I^-$, die mit komplexeren Reaktionen im Aggregat verbunden sind: das I_2^- ist bei 0 eV thermodynamisch nur dann erreichbar, wenn seine Entstehung von einer C-C-Bindungsknüpfung der beiden radikalischen Fragmente begleitet wird, während sich $C_6F_8^-$ sowie $C_6F_8I^-$ direkt mit dem Ablauf einer *elektroneninduzierten* Polymerisationsreaktion innerhalb des Clusters interpretieren lassen.

Elektronenanlagerung an $C_3F_3H_3$

Die aus dem isolierten $C_3F_3H_3$ -Molekül gebildeten Anionen F^- , $C_2F_2^-$, CF_3^- , F_2H^- , $C_2F_3H^-$, $C_3F_2^-$ sowie C_2H^- und C_3F^- gehen hauptsächlich aus *core excited*-Resonanzen zwischen 7 und 10 eV hervor, welche energetisch recht weit von den thermodynamischen Auftrittsschwellen entfernt sind. Der dissoziative Zerfall der energetisch niedrigsten Resonanz, gelegen um 1.7 eV, wird praktisch nicht beobachtet (F^- ist in diesem Energiebereich abwesend und F_2H^- nur schwach erkennbar), da die Lebensdauer der beteiligten *shape*-Resonanz gegenüber der Dissoziation zu kurz ist, d. h. der Autoionisationsprozess bestimmt die Relaxation des TNIs. Der im Cluster anhand der solvatisierten Anionen $F^- \cdot M_n$ beobachtete Anstieg des dissoziativen Anlageungsquerschnittes aus diesem niederenergetischen Zustand ist deshalb mit der Verlängerung der Lebensdauer des temporären negativen Ions und damit der Erhöhung der Dissoziationswahrscheinlichkeit durch die Kopplung an die umgebenden Clustermoleküle zu erklären. Die starke Solvationswirkung der Umgebung und die damit verbundene energetische Absenkung des TNIs äußert sich in der sukzessiven Rotverschiebung der $F^- \cdot M_n$ -Resonanzen um 0.7 eV. Stabilisierte molekulare Anionen M_n^- treten aus der Resonanz um 1.7 eV ebenfalls in Erscheinung. Die Bildungsrate, verglichen mit den entsprechenden solvatisierten Ionen $F^- \cdot M_n$, ist aber immer deutlich kleiner, so dass die schnelle Dissoziation nach dem Elektroneneinfang in jedem Fall dominiert. Der dissoziative Zerfall der *core excited*-Resonanzen dagegen wird in großen Clustern unterbunden.

Das Auftreten des "nackten" F^- -Ions aus dem Cluster bei 0.8 eV, fast 1 eV unterhalb der thermodynamischen Schwelle von 1.7 eV, wird darauf zurückgeführt, dass die Lokalisierung des überschüssigen Elektrons an einer Subeinheit des Clusters geschieht und nicht mehr an einem einzelnen Molekül innerhalb des Clusters. Die im Zuge dessen induzierte Polymerisierung setzt die für die Emission des Ions benötigte Energie frei. Weitere Produkte, die mit dem Ablaufen von Polymerisierungsreaktionen innerhalb des Clusters in Zusammenhang stehen sind: $[C_6F_3H_4]^-$, $[C_6F_6H_3]^-$ und $[C_6F_5H_5]^-$.

Beim Vergleich der Expansion in Helium und in Argon wird festgestellt, dass sich die Produktverteilung der solvatisierten Ionen ändert. Die Verwendung des schwereren Argons liefert wesentlich größere Cluster als der Einsatz des leichteren Heliums. In Helium andererseits fallen die Ausbeuten dieser kleinen Aggregate deutlich höher aus. Die Ursache für diese unterschiedliche Größenverteilung ist in der Geschwindigkeit der Moleküle im Überschallstrahl zu suchen: auf Grund der höheren Geschwindigkeit im Heliumstrahl steht den Monomeren weniger Zeit zur Verfügung, um effektive Stöße zur Bildung von Clustern auszuführen als im um den Faktor 3 langsameren Argonstrahl.

Elektroneneinfang von $(CHF_2Cl)_m$ und $(CHFCl_2)_m$:

Am Beispiel dieser beiden Moleküle lässt sich der Einfluss des Substitutionsgrades von Cl auf die Resonanzlage und den Anlagerungsquerschnitt verdeutlichen. Die Beobachtungen im van der Waals-Cluster stimmen hierbei relativ gut mit den unter Einzelstoßbedingungen erzielten Ergebnissen überein. Die niederenergetische Resonanz verschiebt sich mit der Zunahme der Cl-Atome im Molekül ($CHF_2Cl \Rightarrow CHFCl_2$) auf Grund der energetischen Absenkung des σ^* -LUMOs hin zu niedrigerer Energie ($1.4 \Rightarrow 0.6$ eV). Dies hat das Anwachsen des dissoziativen Anlagerungsquerschnittes zur Folge.

Im isolierten Molekül $CHFCl_2$ treten sehr schwache höherenergetische Beiträge zwischen 6 und 10 eV auf, die mit dem Elektroneneinfang über *core excited*-Resonanzen in Verbindung stehen. Im Aggregat macht sich eine deutliche Verstärkung dieser Strukturen bemerkbar, die in der kondensierten Phase den einzig beobachtbaren Ausgangskanal für die Desorption von Cl^- darstellen. Dieser Effekt ist mit Verlängerung der Lebensdauer der *core excited*-Resonanz, hervorgerufen durch die Solvatationswirkung der Umgebung, zu erklären.

Ein weiterer grundsätzlicher Unterschied tritt bei der Betrachtung der Clusterverteilung auf: im $(CHFCl_2)_m$ -Aggregat wird, unabhängig vom Stagnationsdruck, eine kontinuierliche fallende Intensität der solvatisierten Ionen $Cl^- \cdot M_n$ mit wachsendem n beobachtet, während im $(CHF_2Cl)_m$ -Cluster ein

stagnationsdruck- und trägergasabhängiges Maximum in der Verteilung auftritt. Hierbei entstehen in Argon bevorzugt größere Aggregate als in Helium, wobei die absolute Intensität in Helium ca. eine Größenordnung höher ist als in Argon. Es spricht somit einiges dafür, dass die effektive Bildung von großen $(\text{CHF}_2\text{Cl})_m$ -Clustern in Helium analog zu $\text{C}_3\text{F}_3\text{H}_3$ eine Problematik des Zeitfensters ist.

Die generelle Bevorzugung der Bildung solvatisierter Cl-Ionen aus dem Aggregat von CHF_2Cl in Bezug auf das "nackte" Ion hat thermodynamische und dynamische Ursachen: zum einen müssen solvatisierte Ionen nicht die Solvatationsenergie überwinden und zum anderen wird die Energie des TNIs infolge der Solvation abgesenkt, was zur Erhöhung der Dissoziationswahrscheinlichkeit führt. Dadurch erhöht sich der Querschnitt für diesen Reaktionskanal. Bei beiden Molekülen kann kein stabilisiertes Muttermolekülanion nachgewiesen werden.

Elektronenanlagerung an die Moleküle CF_2XY mit $X, Y = \text{Cl}, \text{Br}$:

Werden die Resonanzlagen von X^- bzw. Y^- im niederenergetischen Bereich bei CF_2Cl_2 , CF_2BrCl und CF_2Br_2 miteinander verglichen, so stellt man auch hier die erwartete Verschiebung in Richtung niedriger Energie beim Austausch von Cl durch Br fest ($0.6 \Rightarrow 0$ eV). Die Ursache ist wiederum in der energetischen Absenkung des am Elektroneneinfang beteiligten σ^* -LUMO mit zunehmender Ordnungszahl des Halogenatoms infolge der sinkenden Bindungsenergie zu suchen. Der dissoziative Anlagerungsquerschnitt steigt dann in der zu erwartenden Reihenfolge: $\bar{\sigma}_D(\text{CF}_2\text{Cl}_2) < \bar{\sigma}_D(\text{CF}_2\text{BrCl}) < \bar{\sigma}_D(\text{CF}_2\text{Br}_2)$. Weitere nennenswerte Produkte dieser *shape*-Resonanz sind die Bihalogenanionen XY^- : Cl_2^- , BrCl^- und Br_2^- . Das Ausbeuteverhältnis XY^-/X^- bzw. XY^-/Y^- steigt mit zunehmender Exothermizität der entsprechenden Reaktion (Ausnahme: Br_2^-). Bei der Entstehung von Br_2^- ist die Überschussenergie (Reaktion mit höchster Exothermizität) hoch genug, dass der Zerfall in Br und Br^- möglich wird. Aus der um 3 eV gelegenen Resonanz lassen sich die Ionen beobachten, welche durch die Dissoziation einer C-F-Bindung gebildet

werden können.

Im van der Waals-Aggregat bilden sich aus der niederenergetischen *shape*-Resonanz die entsprechenden Ionen-Molekül-Komplexe. Im CF_2Cl_2 erscheinen bei höheren Elektronenenergien um 8 eV Strukturen, die unter Einzelstoßbedingungen abwesend sind. Es liegt eine ähnliche Situation wie bei CHFCl_2 vor: die Lebensdauer der *core excited*-Resonanz verlängert sich auf Grund der Solvatationswirkung der umgebenden Moleküle, wodurch sich die Wahrscheinlichkeit für die Dissoziation erhöht. Auch die niederenergetische *shape*-Resonanz erfährt eine Absenkung, die sich in der schrittweisen Rotverschiebung von $\text{Cl}^- \cdot \text{M}_n$ aus CF_2Cl_2 bemerkbar macht.

Von allen drei Substanzen existieren im van der Waals-Aggregat die stabilisierten Muttermoleküle M^- , beim CF_2Cl_2 dabei treten auch höher solvatisierte M_n^- auf. Den Verbindungen ist gemein, dass das Precursor-Ion die schnelle Dissoziation vor der Stoßstabilisierung der Muttermolekülanions durch Verdampfung des Clusters bevorzugt. Die im Aggregat erwartete Stoßstabilisierung von Br_2^- ist bei kleinen Stagnationsdrücken erkennbar.

