

# Electron-Induced Chemical Reactions at Different States of Aggregation

Dissertation zur Erlangung des akademischen Grades des  
Doktors der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.)

eingereicht im Fachbereich Biologie, Chemie, Pharmazie  
der Freien Universität Berlin

vorgelegt von

**Isabel Martin**

aus Wertheim am Main

Berlin, Oktober 2007

1. Gutachter: Prof. Dr. Eugen Illenberger
2. Gutachter: Prof. Dr. Eckart Rühl

Disputation am: 17.12.2007

Die vorliegende Arbeit wurde im Zeitraum Mai 2004 bis Oktober 2007 am Institut für Chemie und Biochemie - Physikalische und Theoretische Chemie der Freien Universität Berlin unter der Leitung von Prof. Dr. Eugen Illenberger angefertigt.

An erster Stelle möchte ich mich bei Prof. Dr. Eugen Illenberger für die freundliche Aufnahme in seine Arbeitsgruppe, die Bereitstellung eines sehr interessanten Themas und die gute Betreuung ganz herzlich bedanken. Seine Hilfsbereitschaft wie auch die stete Diskussionsbereitschaft haben sehr zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen. Die Arbeit in einem aktiven, internationalen Forschungsumfeld hat mir viel Spaß gemacht.

Herrn Prof. Dr. Eckart Rühl danke ich für die Übernahme der Zweitbegutachtung.

Ein besonderer Dank geht an Dr. Judith Langer, die mich in alle möglichen (und unmöglichen) Tücken der Clusterapparatur eingewiesen hat und von deren großer Erfahrung mit diesem Experiment ich profitieren durfte. Vielen Dank für die nette gemeinsame Zeit im und auch außerhalb des Labors. An dieser Stelle sei auch Dr. Hassan Abdoul-Carime gedankt, der mich bei meinen ersten Schritten mit dem neuen Experiment begleitet hat. Des Weiteren danke ich für die gute Zusammenarbeit an der Clusterapparatur Prof. Dr. Grzegorz Karwasz.

Pendant cette thèse j'ai eu la possibilité de travailler quelques mois au Laboratoire des Collisions Atomiques et Moléculaire à Orsay, France. Je voudrais remercier Dr. Roger Azria, Dr. Anne Lafosse et Dr. Mathieu Bertin pour cette coopération productive et un séjour très sympa à Paris. Je suis très contente d'avoir eu l'opportunité de travailler avec vous.

Im Rahmen einer Kooperation mit der Comenius Universität Bratislava, Slowakei, hatte ich die Möglichkeit einige Experimente am dortigen Institut für Physik durchzuführen. Dafür sei Prof. Dr. Stefan Matejcik und Dr. Michal Stano gedankt.

Meinen Kollegen Ilko Bald, Dr. Sascha Gohlke, Dr. Richard Balog, Constanze König-Lehmann, Dr. Iwona Dabkowska, Mario Orzol und Dr. Tihomir Solomun möchte ich für die angenehme Arbeitsatmosphäre in der Arbeitsgruppe danken.

Für die Unterstützung bei technischen Problemen und die Konstruktion einer neuen Clusterquelle danke ich Erwin Biller.

Den Organisatoren des Graduiertenkollegs GRK 788 "Wasserstoffbrücken und Wasserstofftransfer" sei für die Möglichkeit eines interdisziplinären Wissensaustauschs gedankt.

Ganz besonders möchte ich mich bei Daniel und meiner Familie bedanken, die mich stets in jeglicher Hinsicht unterstützt haben.

# Contents

<b>1</b>	<b>Introduction</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>Theoretical Considerations</b>	<b>5</b>
2.1	Electron-molecule interaction . . . . .	6
2.1.1	Direct scattering . . . . .	6
2.1.2	Resonant interactions . . . . .	7
2.1.3	Negative ion resonances . . . . .	8
2.1.4	Dissociative electron attachment (DEA) . . . . .	12
2.2	Molecular aggregates . . . . .	16
2.2.1	Intermolecular interactions . . . . .	16
2.2.2	Preparation of molecular clusters . . . . .	20
2.3	Electron attachment to molecular clusters . . . . .	24
2.3.1	Collective interaction of the electron with the cluster . . . . .	24
2.3.2	Local electron-molecule interaction . . . . .	25
2.3.3	Interaction of the TNI with the molecular surrounding . . . . .	26
2.4	Electron interaction with molecular films . . . . .	29
<b>3</b>	<b>The Experiment</b>	<b>31</b>
3.1	Study of single molecules and molecular clusters . . . . .	32
3.1.1	Experimental setup . . . . .	32
3.1.2	Trochoidal electron monochromator . . . . .	34
3.1.3	Ion detection and measurement categories . . . . .	36

3.2	Study of molecular films . . . . .	38
3.2.1	Experimental setup . . . . .	38
3.2.2	Thin film preparation . . . . .	39
3.2.3	Irradiation of the prepared films . . . . .	40
3.2.4	High resolution electron energy loss spectroscopy (HREELS)	40
<b>4</b>	<b>Results and Discussion</b>	<b>43</b>
4.1	Alcohols . . . . .	44
4.1.1	Simple bond cleavage in ethanol . . . . .	45
4.1.2	Abstraction of stable molecules from trifluoroethanol . . .	47
4.1.3	Differences in electron attachment to fluorinated and non- fluorinated alcohols . . . . .	51
4.2	Carboxylic acids . . . . .	53
4.2.1	Site selective hydrogen abstraction from single formic acid	54
4.2.2	Formation of water in clusters of formic acid . . . . .	57
4.2.3	Complex chemical reactions in clusters of trifluoroacetic acid . . . . .	66
4.2.4	Electron induced reactivity in molecular films of trifluoroacetic acid . . . . .	77
4.2.5	Common reaction tendencies for simple organic acids . . .	86
4.3	Carboxylic acid esters . . . . .	88
4.3.1	Formation of the carboxylate anion in isolated ester molecules	89
4.3.2	Formation of halocarbons in clusters of trifluoroacetic acid esters . . . . .	99
4.3.3	General conclusions for electron attachment to carboxylic acid esters . . . . .	105
4.4	Ketones . . . . .	107
4.4.1	The loss of hydrogen in clusters of acetone . . . . .	107
4.4.2	Formation of cyclic products in clusters of trifluoroacetone . . . . .	110
4.4.3	Self-scavenging processes in clusters of hexafluoroacetone .	115
4.4.4	General tendencies for electron attachment to acetones . . . . .	118

<i>CONTENTS</i>	III
<b>5 Conclusion</b>	<b>119</b>
<b>Bibliography</b>	<b>123</b>
<b>A Abstract</b>	<b>137</b>
<b>B Zusammenfassung</b>	<b>139</b>
<b>C DEA to isolated ketone molecules</b>	<b>143</b>
C.1 1,1,1-Trifluoroacetone . . . . .	144
C.2 Hexafluoroacetone . . . . .	149
<b>D Publications</b>	<b>151</b>
<b>E Conference contributions</b>	<b>153</b>

