

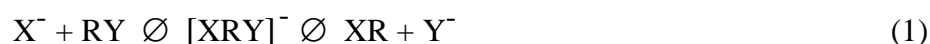
- Teilprojekt A5: **Negativ geladene Aggregate organischer Moleküle / Energie- und Ladungstransfer nach Elektronenanlagerung**
- Teilprojektleiter: **Prof. Dr. Eugen Illenberger**
- Dienstanschrift: **Freie Universität Berlin, Institut für Physikalische und Theoretische Chemie, Takustrasse 3, D-14195 Berlin**
- Kommunikation: Tel. + 49-30-8385350, Fax: + 49 30 838 6612,
email: iln@chemie.fu-berlin.de
- Fachgebiet und Arbeitsrichtung: **Physikalische Chemie, elektroneninduzierte Reaktionen, Ionen in gasförmiger und flüssiger Umgebung und an Grenzflächen**
- Keywords: **Electron capture by free and bound molecules, negative ions, relaxation processes, S_N2 reactions, electron stimulated desorption of negative ions, substrate enhanced dissociation**

Summary of results in the period 1995-1996

We have studied electron capture processes by molecules at different degrees of aggregation ranging from gas phase molecules under single collision conditions over homogeneous and heterogeneous clusters in molecular beams to molecules adsorbed and condensed on solid surfaces. We have studied how an overall electron attachment reaction is modified in terms of: (a) the *initial formation* of the transient negative ion (preceding inelastic electron scattering events in the environmental medium) (b) the *energy* of the TNI (polarization and electronic exchange interaction with the medium) and (c) the *evolution* of the TNI (additional, effective relaxation pathways and the possibility of post dissociation (ion-molecule) reactions). In the period 1995-1998 we have concentrated on ion-molecule reactions in binary van der Waals clusters following electron capture and the study of negative ion desorption following low energy electron interaction with adsorbed and condensed molecules.

A. Ion-molecule reactions in binary clusters following electron capture

We have studied bimolecular nucleophilic displacement (S_N2) reactions of the form



in binary clusters by means of a crossed electron/molecular beam experiment equipped with a mass spectrometric detection system. The idea is to generate the nucleophile X⁻

via dissociative attachment (DA) from one component of the cluster at the particular resonance energy. X^- can then react with the second component (RY) of the mixed cluster. The measured quantity is the mass spectrometric detection of the leaving group Y^- and the involved ion-molecule complexes (e. g. $[XRY]^-$) as a function of the primary electron energy.

While in solution educts and products are separated by an activation barrier, a collinear S_N2 reaction proceeds through a double minimum potential /1-4/. In the absence of solvation, the much lower activation barrier results in a dramatic increase of the rate constant for an S_N2 reaction which can be as high as 15 orders of magnitude (!) /5,6/. On the other hand a gas phase S_N2 reaction reveals the intrinsic behaviour of the involved ions and molecules which are usually hidden by the solvation effects. In the present case we deal with a finite system represented by a gas phase cluster containing several molecules. The *total* energy of the reacting system (on the basis of the underlying thermodynamics) is uniquely controlled by the energy of the attaching electron. In addition, in many molecules the *translational* energy of the nucleophile can be varied over a large range within the negative ion resonance from which it is generated. This offers the possibility to study the energy dependence of the corresponding reaction. So far we have studied S_N2 reactions für die model systems X,Y = halogen atom and R = CH_3 , CF_3 /LMI 97, LeI 98/.

B. Electron stimulated desorption of fragment ions

We have studied reactions in adsorbed and condensed molecules which are initiated by the interaction of low energy electrons at a defined primary energy (0-20 eV) and reasonable energy resolution (0.1-0.2 eV). At low energies, transient negative ions (TNIs) can be generated with appreciable cross sections. These resonances can often be correlated to the corresponding states known from the gas phase /7,8, IWI 96/. We have applied the (partly) complementary techniques (i) mass spectrometric detection of desorbed fragment ions and (ii) registration of the charge accumulation cross section, both as a function of the primary energy.

The energy of a TNI at or near the surface is usually red-shifted since the attractive polarization interaction dominates over the repulsive electronic exchange interaction. However, the energy profile of a desorbed fragment ion arising from the decomposition of a TNI at or near the surface (the *desorption resonance*) can also be blue-shifted as the energy dependence of the desorption probability may overcompensate the primary red shift. Generally the cross section for fragment ion desorption is much lower than the

corresponding gas phase DA reaction as (i) desorption of an ion requires a minimum of energy to overcome the polarization energy (ii) the excess energy can easily be dissipated at the surface and (iii) desorption of a particular fragment ion is constraint by the orientation of the molecule at the surface. However, coupling to the environment can also *increase* the autodetachment lifetime of a TNI which in turn can increase the DA cross section at the surface.

We illustrate here a particular strong effect in the case of an electronically excited TNI. Figure 1 compares DA in gas phase CF₃I for the fragments F⁻ and CF₃⁻ and desorption of the same fragments in terms of absolute count rates. It is obvious that the desorption intensity of CF₃⁻ exceeds the gas phase intensity by many orders of magnitude. An estimation in terms of the corresponding cross sections reveals that the CF₃⁻ desorption cross section exceeds the CF₃⁻ gas phase DA cross section by about 3 orders of magnitude. This is explained (apart from structural effects) by the conversion of a short lived *core excited open channel* resonance into a long lived *closed channel Feshbach* resonance under solvation /LHA 98/.

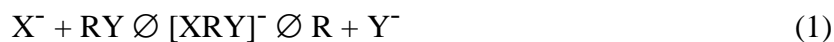
Übersicht der Ergebnisse aus den Jahren 1995-1998

Im Teilprojekt wurden Elektroneneinfangreaktionen durch Moleküle bei verschiedenem Grad der Aggregation studiert. Die generelle Fragestellung zielt darauf ab, wie eine durch Elektroneneinfang stimulierte Reaktion in einem Molekül bei Ankopplung an eine Umgebung modifiziert wird. Die betrifft: (i) den primären Prozeß der *Anlagerung*, d. h. Lokalisierung des Exzelelektrons (vorgeschaltete inelastische Elektronenstreuprozesse im umgebenden Medium) (ii) die *Anlagerungsenergie* (Polarisations- und Austauschwechselwirkung mit der Umgebung) und (iii) die *Evolution* des transienten negativen Ions (effektive Wege der Energiedissipation und Möglichkeit des Auftretens von Ionen – Molekülreaktionen).

Die Arbeitsgruppe konzentrierte sich im Berichtszeitraum auf das Studium von Ionen-Molekülreaktionen in binären molekularen Aggregaten nach Elektroneneinfang sowie von Desorptionsprozessen negativ geladener Fragmentionen nach Wechselwirkung niederenergetische Elektronen mit adsorbierten und kondensierten Molekülen.

A. Ionen–Molekül Reaktionen in gemischten Aggregaten nach Elektroneneinfang

Es wurden nucleophile Austausch (S_N2) - Reaktionen der Form



untersucht, die durch Elektroneneinfang in binären van der Waals-Clustern im Molekularstrahl induziert werden. Die Idee ist, das Nucleophil X^- in der *einen* Komponente des Clusters bei der entsprechenden Resonanzenergie via dissoziativer Anlagerung (DA) zu erzeugen. X^- kann dann mit der zweiten Komponente (RY) des Clusters reagieren. Gemessen wird die Bildung des Nucleofugs Y^- (und der involvierten Ionen-Molekülkomplexe, z. B. $[XRY]^-$) in Abhängigkeit von der primären Elektronenenergie.

Während in Lösung Edukte und Produkte durch eine Aktivierungsbarriere getrennt sind, verläuft eine Gasphasen- S_N2 -Reaktion über ein Doppelminimum-Potential /1-4/. Bei Abwesenheit von Solvation bewirkt die erheblich erniedrigte Aktivierungsbarriere einen dramatischen Anstieg der Ratenkonstanten einer S_N2 -Reaktion, wobei Erhöhungen von mehr als 15 Größenordnungen (!) keine Seltenheit sind /5,6/. Andererseits spiegelt eine Gasphasen- S_N2 -Reaktion die *intrinsischen* Eigenschaften der beteiligten Ionen und Moleküle wider, die andererseits in Lösung durch die hinzukommenden Lösungsmittelleffekte überlagert werden. Im vorliegenden Fall läuft die Reaktion in einem finiten System ab, bestehend aus wenigen Molekülen in der Gasphase. Dabei wird die *totale* Energie des Systems (auf der Basis der zugrundeliegenden Thermodynamik der Reaktion) einzig durch die Energie des primären Elektrons festgelegt. Damit läßt sich die Energieabhängigkeit der Reaktion ermitteln. Neben dem "nackten" Nucleofug Y^- können im vorliegenden Clusterexperiment durch Relaxationsprozesse die involvierten und stoßstabilisierten Ionen-Molekülkomplexe $[XRY]^-$ beobachtet werden. Im Berichtszeitraum wurden S_N2 Reaktionen für die Modellsysteme $X, Y = \text{Halogenatom}$ und $R = \text{CH}_3, \text{CF}_3$ untersucht /LMI 97, LeI 98/.

B. Elektronenstimulierte Desorption von Fragmentionen bei adsorbierten und kondensierten Molekülen.

Es wurden Reaktionen untersucht, die durch niederenergetische Elektronen (0 - 15 eV) bei definierter Primärenergie und guter Energieauflösung (0.1 – 0.2 eV) in adsorbierten und kondensierten Molekülen induziert werden. Eine herausragende Stellung kommt dabei der Erzeugung und Evolution von *Negativ-Ionen Resonanzen* (NIRs) zu, die auch an Oberflächen durch *freie* Elektronen mit beachtlichen Wirkungsquerschnitten erzeugt werden können. Die Experimente wurden in einer Ultrahochvakuum (UHV) Apparatur durchgeführt, bei der das Adsorbat in definierter Menge entweder direkt auf eine kalte Metalloberfläche oder auf eine Edelgas-Zwischenschicht aufgebracht wird. Mit den beiden z.T. komplementären Methoden (i) massenspektroskopische Registrierung desorbiert Anionen als Funktion der primären Elektronenenergie, und (ii) Registrierung

des Aufladungsgrades des Adsorbates nach Elektronenstrahlexposition konnten interessante Effekte bei der Erzeugung und Evolution von Negativ-Ionen Resonanzen an Oberflächen beobachtet und aufgeklärt werden, z. B. umgebungsverstärkte dissoziative Elektronenanlagerung (DA) an Oberflächen (siehe unten).

Die Erzeugung transients molekularer Anionen (TNIs) an Oberflächen kann oft mit den aus der Gasphase bekannten DA Resonanzzuständen korreliert werden [7,8, IWI 96]. Die Energie einer Desorptionsresonanz kann relativ zur Gasphase rot- oder blauverschoben sein, da die Energieabsenkung infolge Solvatation der primären Resonanz (des Precursorzustandes) durch die Energieabhängigkeit der Desorptionsdynamik (über-) kompensiert werden kann [IWI 96]. Grundsätzlich ist aber die Möglichkeit der Beobachtung einer Resonanz an der Oberfläche via Desorption eines geladenen Fragments eingeschränkt: einmal muß die für die Desorption notwendige kinetische Energie aus dem Zerfall des Prekursorions an der Oberfläche geliefert werden, und zum anderen werden nur solche Orientierungen des Moleküls zu einer hinreichenden Signalintensität führen, bei denen eine möglichst ungehinderte Desorption des Fragments erfolgen

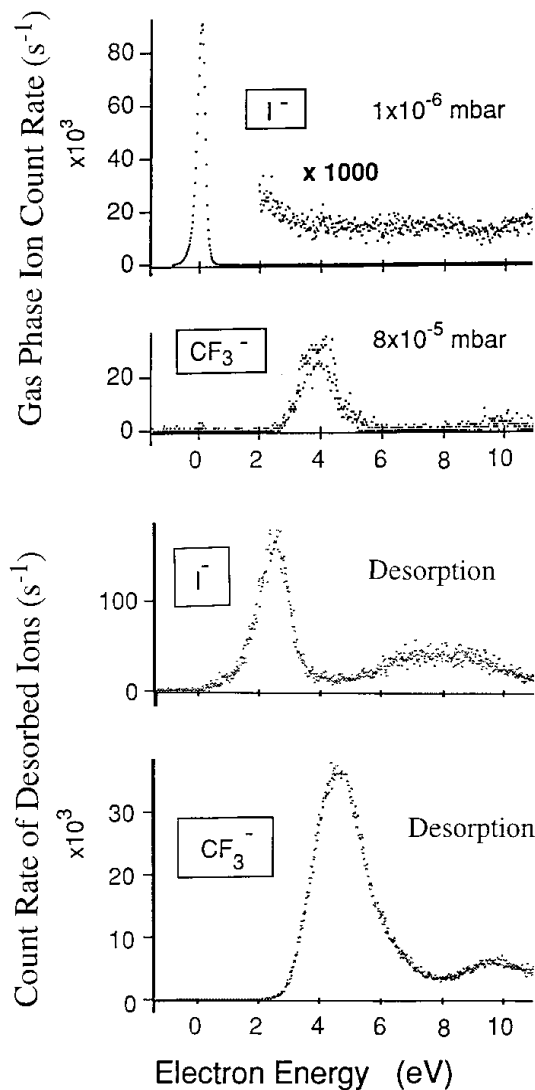


Abb. 1

kann [WIN98,9]. Da zudem die Energie eines Prekursorzustandes an einer Oberfläche leicht dissipieren kann, ist der Querschnitt für die Desorption eines Fragments via DA im allgemeinen um mehrere Größenordnungen *niedriger* im Vergleich zur entsprechenden DA Reaktion in der Gasphase. In bestimmten Fällen kann jedoch der Solvatationsschicht an der Oberfläche zu einer Erhöhung der Lebensdauer einer Resonanz führen, was mit einer erheblichen Erhöhung des DA Querschnitts und sogar des Desorptionssquerschnitts verbunden sein kann. Abbildung 1 illustriert einen sehr

dramatischen Effekt im Falle einer elektronisch angeregten Resonanz: Dargestellt ist ein Vergleich zwischen Gasphase und kondensierter Phase für das System CF_3I für die beiden Fragmente F^- und CF_3^- anhand absoluter Zählraten unter den gegebenen experimentellen Bedingungen /LHA98/. Man sieht, daß die *relative* Intensität von CF_3^- aus der kondensierten Phase um viele Größenordnungen über dem der Gasphase liegt. Eine Abschätzung ergibt, daß der CF_3^- *Desorptionsquerschnitt* um mindestens 2-3 Größenordnungen über dem entsprechenden Gasphasen DA Querschnitt liegt. Dies wird so interpretiert, daß (neben strukturellen Ursachen) eine kurzlebige *core excited open channel Resonanz* unter Solvatisierung in eine langlebige *closed channel Feshbach Resonanz* konvertiert wird /LHA98/.

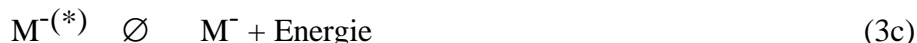
Einzelberichte aus dem letzten Berichtszeitraum (01.01.1995-31.12.1998)

Die Untersuchungen standen in generellem Zusammenhang mit dem Problem, wie sich die Erzeugung und Evolution von Negativ-Ionen Resonanzen verändert, wenn man von isolierten Molekülen in der Gasphase zu molekularen Aggregaten übergeht. Darüberhinaus wurden in den letzten eineinhalb Förderperioden entsprechende Experimente an Oberflächen durchgeführt. Diese Untersuchungen brachten neue und zum Teil überraschende Ergebnisse, die zu Beginn der Arbeiten keineswegs abzusehen waren. Einige davon sollen im Rahmen dieses Berichts vorgestellt werden.

Ein durch *freie* Elektronen erzeugtes transientes negatives Ion (TNI)



kann prinzipiell über folgende Mechanismen zerfallen bzw. relaxieren:



(3a) ist Selbstemission (Autodetachment, AD) (3b) dissoziative Elektronenanlagerung (DA) und (3c) Relaxation in den Grundzustand des molekularen Anions, vorausgesetzt, das Zielmolekül M besitzt eine positive Elektronenaffinität.

Es ist evident, daß sowohl die *Erzeugung* der Resonanz (2) als auch deren *Evolution* (3a-c) davon abhängen wird, ob sie isoliert vorliegt oder an eine Umgebung gekoppelt ist. Bei einer Umgebung erwartet man im Vergleich zum isolierten Molekül neue und effektive Wege der Energiedissipation, es werden aber auch neue Reaktionswege möglich, zum Beispiel können die in (3b) erzeugten Fragmente (Radikale oder Ionen) mit den umgebenden Molekülen weiterreagieren. Auf der anderen Seite können der Bildung eines TNIs (inelastische) Streuprozesse im umgebenden Medium vorgeschaltet sein.

Desweiteren muß die Lokalisierung des Exzeßelektrons nicht an ein individuelles Molekül gekoppelt sein, sondern kann auch durch die kollektiven Eigenschaften der Moleküle des Mediums ermöglicht werden (solvatisierte Elektronen) /10/.

1. Elektronenanlagerung an molekulare Aggregate

1a. Relaxationsprozesse

Während bei isolierten Molekülen im Zeitfenster der massenspektrometrischen Beobachtung in der Regel dissoziative Anlagerung beobachtet wird, verändert sich in Aggregaten durch das Vorhandensein von Stoßpartnern das Verzweigungsverhältnis im

allgemeinen in Richtung assoziative Anlagerung, (Reaktion (3c)).

Bei Molekülen des Typs $C_6F_5X^-$ ($X =$ Halogenatom) ist ein besonders ausgeprägter Solvatationseffekt nach Elektronenanlagerung zu beobachten /TLI 96, Teil 98/ der hier kurz vorgestellt werden soll. Moleküle dieses Typs besitzen eine adiabatische Elektronenaffinität die im Bereich um 1 eV liegt. Sie besitzen außerdem eine ausgeprägte niederenergetische Resonanz,

die (mit Ausnahme von Perfluorben-

zen) in die bezüglich der Ladung komplementären Dissoziationskanäle

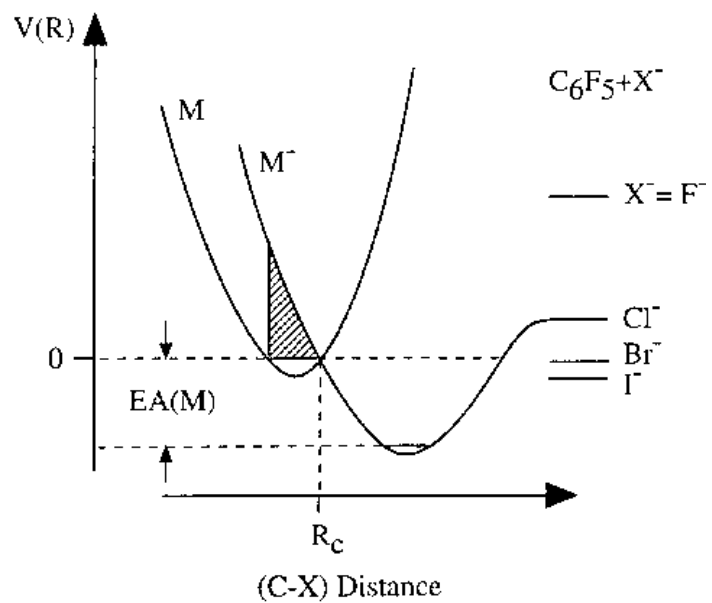


Abb. 2



zerfällt. Die zugrundeliegenden Verhältnisse für den Kanal (4a) sind stark vereinfacht in dem Potentialdiagramm in Abb. 2 illustriert.

In Abb. 3 ist die Ionenausbeute als Funktion der primären Elektronenenergie am Beispiel des isolierten Molekül C_6F_5I dargestellt. Man sieht, daß die bei weitem überwiegende Intensität bei niedrigen Energien auf den komplementären Kanälen (4a) und (4b) beobachtet wird. Es tritt zwar noch eine höherenergetische Resonanz mit einem Maximum bei ca. 4 eV auf, die aber vergleichsweise wenig intensiv ist.

Die Verhältnisse verändern sich völlig im Falle von C_6F_5I Clustern. Abb. 4 zeigt einige Produkte, die bei einem Stagnationsdruck von 1 bar registriert

wurden. Das mit Abstand dominierende Produkt ist jetzt das stabilisierte Mutteranion welches durch, Abdampfen des Zielclusters entstanden ist. Es werden daneben noch höhere undissoziierte Polymere beobachtet, die in Abb. 4 nicht dargestellt sind. Diese Verhältnisse ändern sich bei Variation des Stagnationsdruckes (und mithin der durchschnittlichen Größe der Clusterverteilung) nur insofern, als bei wachsendem Stagnationsdruck der Anteil der Polymere zunimmt, der Anteil der Fragmente jedoch auch bei sehr niedrigen Stagnationsdrucken im Vergleich zu den undissoziierten Produkten klein bleibt. Es kann mithilfe von Flugzeitanalysen tatsächlich gezeigt werden, daß die registrierten Fragmente ausschließlich Produkte von DA Reaktionen aus dem Hintergrundgas sind

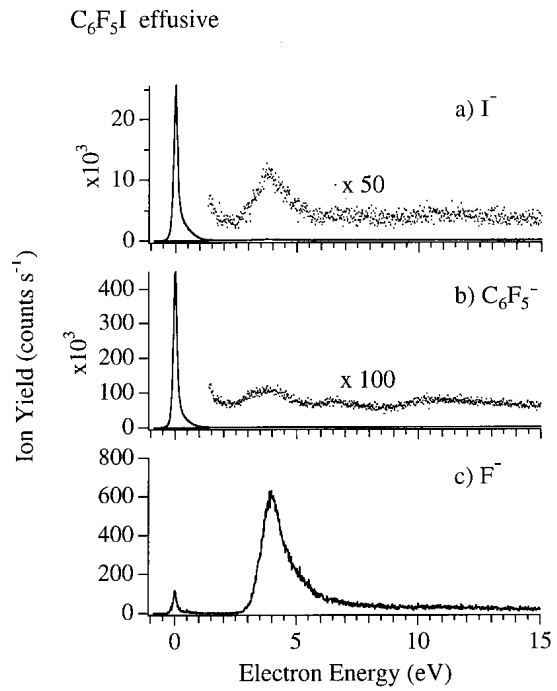


Abb. 3

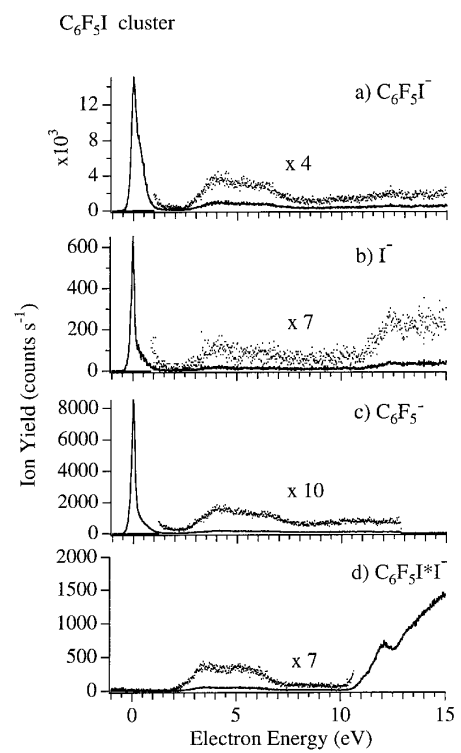


Abb. 4

/LeI 98/. Dies zeigt, daß in Clustern bei dieser Klasse von Molekülen die *chemische Fragmentierung vollständig unterdrückt wird*.

/LeI 90/. Dies zeigt, daß in Clustern bei dieser Klasse von Molekülen die *chemische Fragmentierung vollständig unterdrückt wird*.

Interessant in diesem Zusammenhang ist die Registrierung der solvatisierten Fragmentationen $C_6F_5^- \cdot C_6F_5I$ oder $I^- \cdot C_6F_5I$. Abb. 4d zeigt, daß diese Komplexe nicht bei niedriger Energie gebildet werden. Dies beweist, daß sogar *interne* dissoziative Anlagerung unter Bildung solvatisierter Fragmentationen quantitativ unterdrückt wird. Da dieser Prozess energetisch günstiger ist als die Emmission eines *nackten* Fragments ist es einsichtig, daß die vergleichsweise geringe Zählrate *nackter* Fragmentationen ausschließlich Einfangreaktionen an Hintergrundmolekülen zugeordnet wird.

Die auf vergrößerter Skala in Abb. 4a sichtbare Monomerenintensität im Bereich um 5 eV ist das Ergebnis von inelastischen Elektronenstreuprozessen (*selvscavenging*): ein schnelles Elektron wird via inelastische Streuung im Zielcluster abgebremst und lagert sich unter Verdampfung des Zielclusters an ein Monomer an. Die Strukturen um 5 eV repräsentieren mithin die im Streuprozess angeregten elektronischen Zustände der *neutralen* C_6F_5I Moleküle im Cluster.

Die vollständige Unterdrückung der dissoziativen Kanäle bereits bei kleinen Clustern ist überraschend und wird bei anderen Clustersystemen nicht in solch ausgeprägter Weise beobachtet. Dieses Verhalten ist jedoch auf der Basis der vorliegenden energetischen Verhältnisse gemäß Abb. 2 intuitiv einsichtig: Anlagerungsenergie und Dissoziationslimit liegen bei diesem Typ von Molekülen auf vergleichbarer Höhe, dazwischen liegt jedoch ein ausgeprägtes Potentialminimum, welches für eine effektive Umverteilung der Energie sorgt. In der Tat ist schon bei den isolierten Molekülen der unimolekulare Zerfall langsam, so daß in einigen Fällen ($X=Cl$) ein metastabiles Mutterion registriert wird. Jede, auch schwache, dissipative Kopplung wird damit die Dissoziation effektiv unterdrücken.

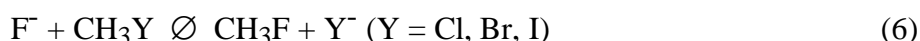
1b. Ionen-Molekül Reaktionen in binären Clustern, ausgelöst durch dissoziative Elektronenanlagerung

Eine wichtige Klasse von Ionen-Moleküleaktionen sind die nucleophilen Substitutionsreaktionen, die schon lange eine bedeutende Rolle bei der Entwicklung von Konzepten im Bereich der physikalisch-organischen Chemie spielen /1,2/. S_N2 Reaktionen finden z. B. in der organischen Synthese mit aliphatischen Verbindungen vielseitige Verwendung.

S_N2 -Reaktionen werden in der Gasphase seit etwa 2 Dekaden untersucht. Als experimentelle Methoden werden vor allem Ionen-Cyclotron-Resonanz (ICR)-Massenspektrometrie [3,4,11], Hochdruck-Massenspektrometrie [12] sowie verschiedene Flowing Afterglow (FA)- bzw. Drifttechniken eingesetzt [13-15]. Das Ziel solcher Untersuchungen ist die Ermittlung von Reaktionsratenkonstanten im Zusammenhang mit RRKM-Rechnungen, um Informationen über die Energiebarriere (Energie des Übergangszustandes) zu erhalten.

An dieser Stelle seien noch neuere Untersuchungen in Clustern erwähnt: Beobachtung von S_N2 -Reaktionen in gemischten kationischen Komplexen nach resonanter Multiphotonen-Ionisation [11] sowie dynamische Untersuchungen des photoangeregten Komplexes $[I \cdot CH_3I]^{*-}$, der mit dem Übergangszustand der entsprechenden S_N2 -Identitätsreaktion zusammenhängt [12].

Klassische S_N2 in molekularen Aggregaten wurden erstmalig im Rahmen dieser Untersuchungen studiert [LMI 98, LeI 98]. Es soll hier stellvertretend die Austauschreaktion



kurz beschrieben werden. Abbildung 5 zeigt zunächst die Energieprofile der 3 *Substrat-*

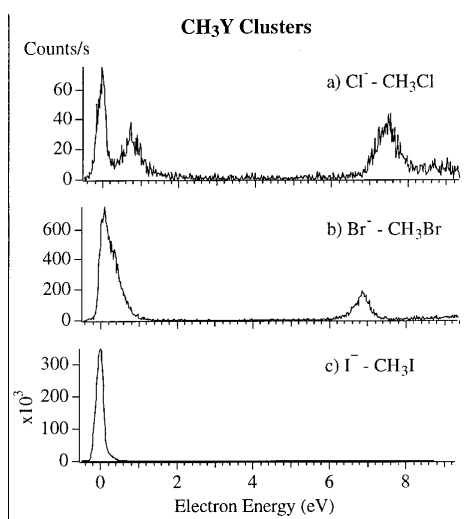


Abb. 5

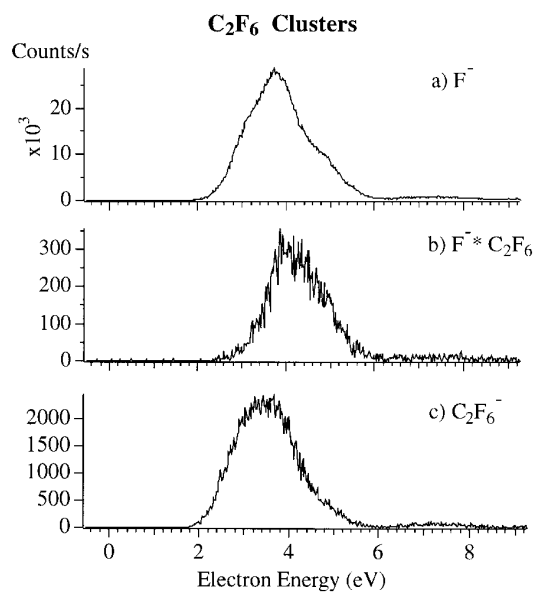
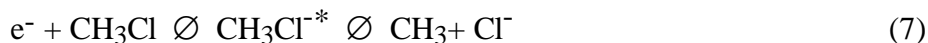


Abb. 6

moleküle die alle im Bereich von ca. 2-6 eV praktisch transparent in Bezug auf DA sind. Das relative schwache Cl^- Signal aus CH_3Cl ist mit Sicherheit einer geringfügigen Verunreinigung zuzuschreiben, da der Querschnitt für den DA Prozeß



nach neueren Untersuchungen im Bereich $< 10^{-23} \text{ cm}^{-2}$ liegt /LeI98/ und damit bei den vorliegenden experimentellen Bedingungen weit unterhalb der Nachweisgrenze.

Wir haben C_2F_6 als Nucleophil-liefernde Komponente gewählt da das Nucleophil in einem Energiebereich erzeugt wird (Abb 6) in dem die Substratmoleküle transparent sind. Bei der Elektronenanlagerung an C_2F_6 Cluster werden noch die stabilisierten Komplexe $(\text{C}_2\text{F}_6)_n^-$ inclusive des Monomeren sowie solvatisierte Ionen der Form $\text{F}^- \cdot (\text{C}_2\text{F}_6)_n$ gebildet (Abb.6).

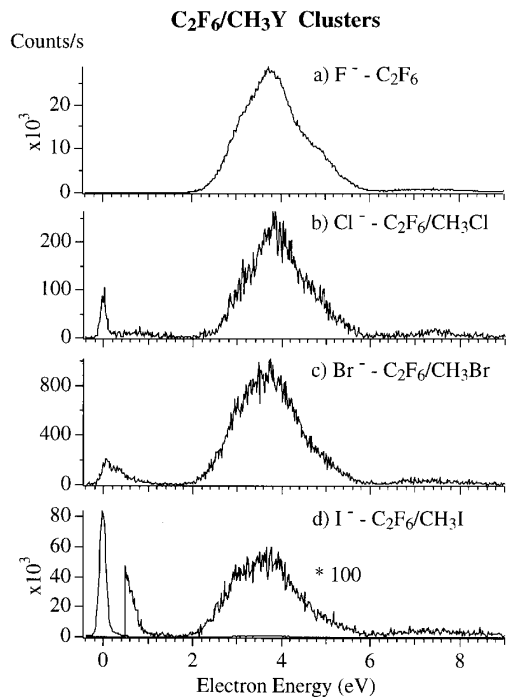


Abb. 7

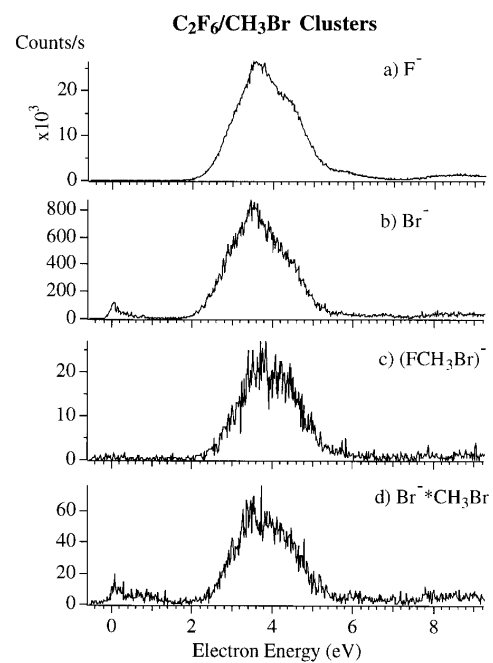


Abb. 8

In Abb.7 sind die Ionenausbeuten der Abgangsgruppe für die gemischten $\text{C}_2\text{F}_6/\text{CH}_3\text{Y}$ Expansionen dargestellt. Die Hauptintensität von Y^- wird jetzt innerhalb eines Resonanzbereichs um 3.8 eV registriert, also einem Energiebereich, in dem das Nucleofug erzeugt wird. Demzufolge wird dieses Signal als Ergebnis der jeweiligen $\text{S}_{\text{N}}2$ Reaktion (6) zugeschrieben. Es wurde dabei sichergestellt /LeI 98/ daß das Y^- Signal nicht (a) Resultat einer Austauschreaktion im gestreuten Hintergrundgas und (b) eines inelastischen Streuprozesses im Zielcluster (*selfscavenging*) ist. In den gemischten Clustern kann noch eine Reihe von stabilisierten Ionen-Molekülkomplexen beobachtet werden. Abb. (8) z. B. zeigt das Energieprofil von Ionen der stöchiometrischen Zusammensetzung $(\text{FCH}_3\text{Br})^-$ und $(\text{BrCH}_3\text{Br})^-$ zusammen mit dem Nucleophil F^- und

der *nackten* Abgangsgruppe Br^- . Für beide Komplexe ist über Massenspektrometrie allein die Lokalisierung der Überschußladung *a priori* nicht eindeutig. Im Falle von $(\text{BrCH}_3\text{Br})^-$ ist es aus Gründen der hohen Elektronenaffinität von Br eher $\text{Br}^- \cdot \text{CH}_3\text{Br}$ als $\text{Br} \cdot (\text{CH}_3\text{Br})^-$. Auf der anderen Seite repräsentiert das Ion $(\text{FCH}_3\text{Br})^-$ entweder den Komplex *vor* ($\text{F}^- \cdot \text{CH}_3\text{Br}$) oder *nach* der $\text{S}_{\text{N}}2$ Reaktion ($\text{FCH}_3 \cdot \text{Br}^-$).

Die Abhängigkeit der Reaktion von der totalen Energie läßt sich grundsätzlich aus dem Vergleich der Linienprofile Y^-/F^- extrahieren, was eine mit zunehmender Energie abnehmende Effektivität ergibt /LeI 98/. Man muß jedoch einschränkend bemerken, daß sich eine so ermittelte Energieabhängigkeit auf das Intensitätsverhältnis Nucleofug /Nucleophil in ihrer jeweils "nackten" Erscheinungsform bezieht. Tatsächlich werden (siehe oben) auch Produkte der Zusammensetzung $[\text{FCH}_3\text{Br}]^-$ registriert, deren Energieabhängigkeit strenggenommen mit berücksichtigt werden muß.

2. Erzeugung und Evolution von Negativ-Resonanten an Oberflächen

Das Interesse am Studium von Negativ-Ionen-Resonanzen (NIRs) an adsorbieren Molekülen ist begründet zum einen in der Erkenntnis, daß die Photochemie adsorbierter Moleküle entscheidend durch den photoinduzierten Transfer von Elektronen aus dem Substrat beeinflußt sein kann, wobei die (mehr oder weniger) kurzzeitige Erzeugung von NIRs die entscheidende Triebfeder für den beobachteten photochemischen Prozess (Dissoziation, Desorption) repräsentiert /17-19/. Zum anderen spielen vergleichbare Zustände und Prozesse bei anderen, in der Oberflächenforschung etablierten Methoden eine Rolle (z. B. *shape* Resonanzen und Elektronenübertragungsprozesse bei der Photoemission /20/, Röntgenabsorption /21/, der inversen Photoemission /22/, oder dem oberflächenverstärkten Ramaneffekt /23/.

Wir haben in der letzten Förderperiode Experimente zur Desorption negativ geladener Fragmente und zur Ladungsakkumulation nach Elektronenstrahlexposition durchgeführt. Ein Experiment zur Identifizierung der Reaktionsprodukte im Adsorbat (Infrarot-Reflexions-Absorptions Spektroskopie (IRAS)) wurde aufgebaut.

2a. Desorption von Fragmentionen in Abhängigkeit der Elektronenenergie

Wie oben bereits erwähnt, kann unter bestimmten Voraussetzungen die Dissoziation eines an der Oberfläche gebildeten TNIs zur Desorption eines Fragmentions führen. Es wurde bereits ein Beispiel dargestellt (Abb. 1), in dem die Solvatisierung des Zustandes zu einer dramatischen Vergrößerung des Querschnitt für die Dissoziation und sogar für die Desorption führt. Neben strukturellen Ursachen (bevorzugte Orientierung des

Moleküls an der Oberfläche) wird hier ein für Negativ-Ionen-Resonanzen charakteristischer Effekt besonders wirksam: unser Modell /LHA

98/ geht davon aus, daß die vergleichsweise geringe Intensität des CF_3 Fragments in der Gasphase seine Ursache vor allem darin hat, daß das Precursorion in der Gasphase hauptsächlich unter Elektronenemission in einen assoziierten, elektronisch angeregten Neutralzustand zerfällt. In kondensierter Phase verschiebt sich durch die Polarisation die Energie der Resonanz unter die des angeregten Neutralmoleküls. Die Solvatisierung konvertiert mithin eine kurzlebige (open channel) Resonanz in eine

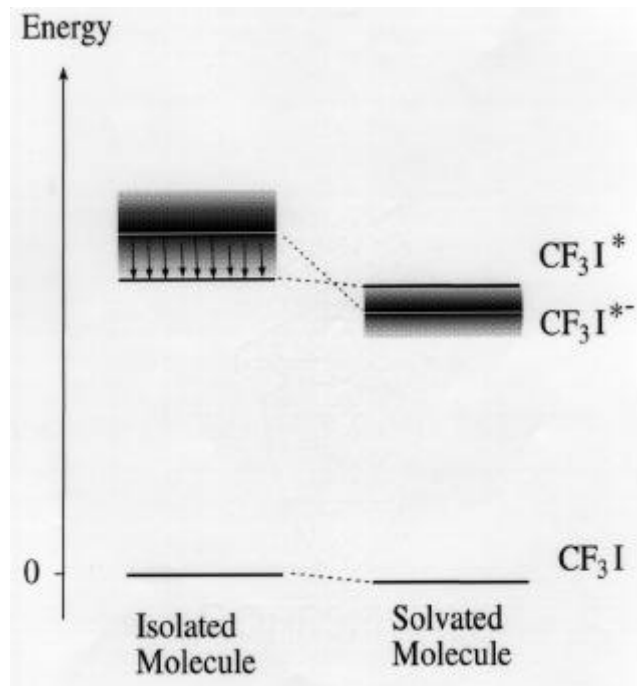
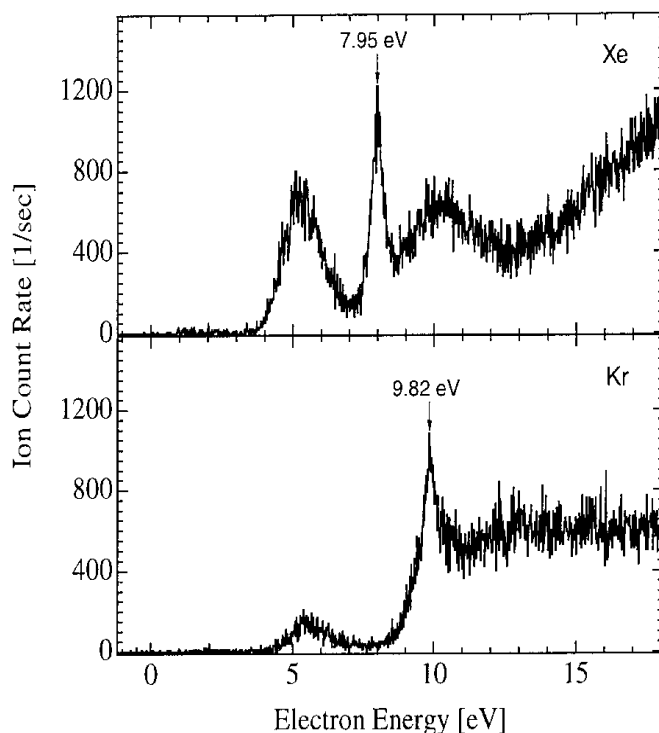


Abb. 9

langlebige "Feshbach" Resonanz (Abb. 9). Da letztere nur über einen Zweielektronenprozeß in das neutrale System zerfallen kann, wird jetzt die Dissoziation zum dominierenden Zerfallskanal. Abbildung 10 illustriert einen weiteren bemerkenswerten substrat-induzierten Prozeß: die Elektronen-induzierte Desorption von F^- aus SF_6 , welches in weniger als einer Monolage auf einem Kr bzw. Xe Substrat adsorbiert ist,

Abb. 10



zeigt charakteristische, substratspezifische, schmale Resonanzen bei den bezeichneten

Energien. Dieses Phänomen wird der Bildung eines "Elektron-Exziton-Komplexes" zugeschrieben [196, 198]. Das Elektron passender Energie erzeugt zunächst ein Exziton und wird an diesem gebunden. Dieser (eventuell langlebige) Resonanzzustand transferiert Ladung *und* Energie auf ein SF₆ Molekül. Das so gebildete, hochangeregte SF₆*- Ion dissoziiert, was bei diesem Experiment im Desorptionssignal von F⁻ sichtbar wird. Diese Edelgas-"Exzitonresonanzen" stellen das Analogon zu den wohlbekannteren Feshbach Resonanzen der Edelgasatome in der Gasphase dar. Letztere liegen energetisch wenige hundert meV unter dem assoziierten, elektronisch angeregten Zustand des neutralen Atoms.

2b. Ladungsakkumulation im Adsorbat

Elektronenstrahl exposition führt im allgemeinen zu einer Akkumulation von negativen Ladungen im Adsorbat, diese sind entweder an nicht desorbierte Fragmentionen oder relaxierte Mutterionen gebunden. Die elektrostatische Aufladung

(bzw. der Aufladungsquerschnitt) $\times 10^{-17} \text{ cm}^2$

kann über die Verschiebung des Einsatzes der Elektroneninjektionskurve quantifiziert werden. Da der Aufladungsquerschnitt ein Maß für die im Adsorbat verbliebenen Ladungen darstellt, ist er zu einem gewissen Grad komplementär zum Querschnitt der Desorption der Fragmentionen. In Abbildung 11

(unten) ist die Energieabhängigkeit des DA Querschnitts für die Bildung von Cl⁻ aus CF₃Cl in der Gasphase dargestellt. Hier ist bemerkenswert, daß der DA Querschnitt bei 1.4 eV (Einteilchen *shape* Resonanz) niedriger ist als bei 4.8 eV (Zweiteilchen *core excited* Resonanz): Die *shape* Resonanz ist so kurzlebig, daß sie ungeachtet ihres repulsiven Charakters überwiegend via Autodetachment zerfällt (Kanal 3a), so daß nur

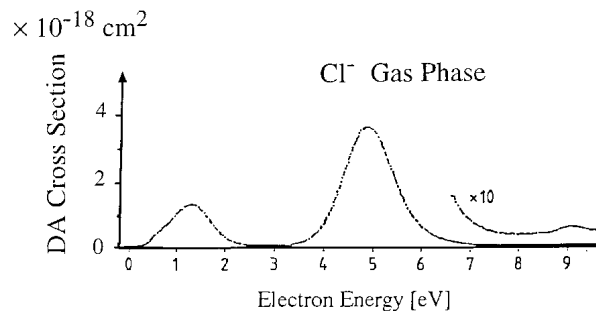
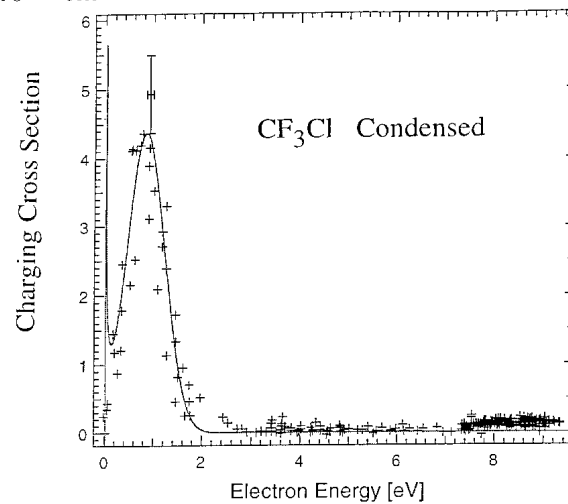


Abb. 11

so daß nur

wenige der ursprünglich erzeugten TNIs die Dissoziation (in $\text{Cl}^- + \text{CF}_3$) überleben /24/. Resonante Desorption von Cl^- wird im Bereich $> 1\text{eV}$ zwar beobachtet, allerdings mit einem für einen repulsiven Zustand unerwartet geringen Querschnitt ($< 10^{-20} \text{cm}^2$). Vermutlich sind die Moleküle an der Oberfläche so angeordnet, daß eine ungehinderte Desorption von Cl^- nicht möglich ist, so daß Desorption nur via *post collision interaction* (PID) mit entsprechend niedrigem Querschnitt erfolgt.

Dieses Bild wird durch die Ermittlung des differentiellen Aufladungsquerschnitts (Abb. 11 (oben)) unterstützt. Die Abbildung zeigt einmal, daß die Aufladung ausschließlich via Resonanzeinfang erfolgt und zum anderen, daß der Aufladungsquerschnitt im Bereich der niederenergetischen Resonanz um mehr als eine Größenordnung über dem Gasphasen DA Querschnitt liegt. Dagegen zeigt sich Aufladung

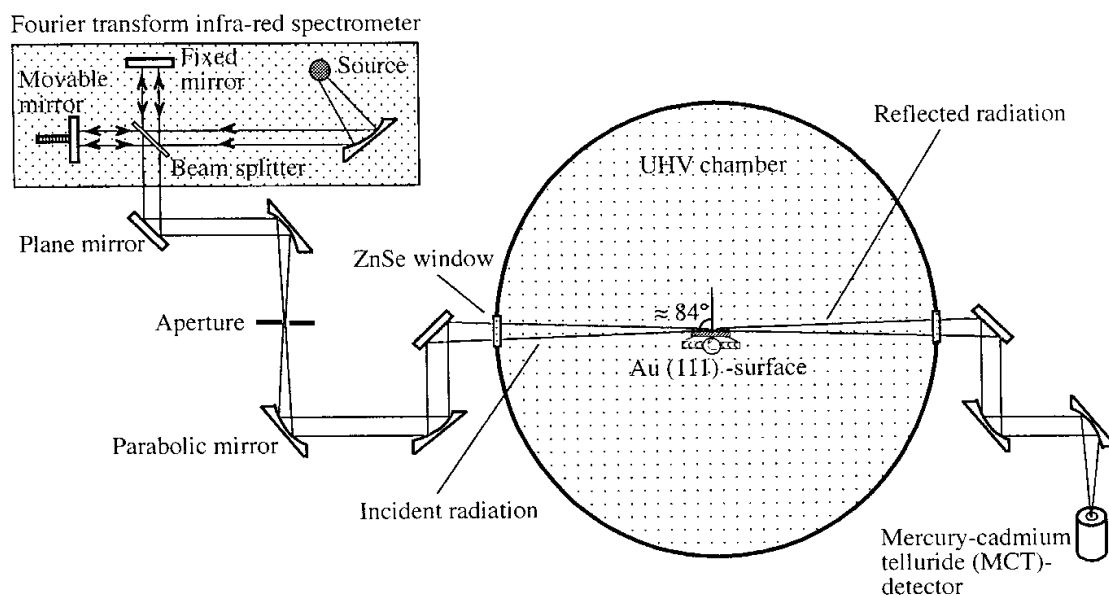


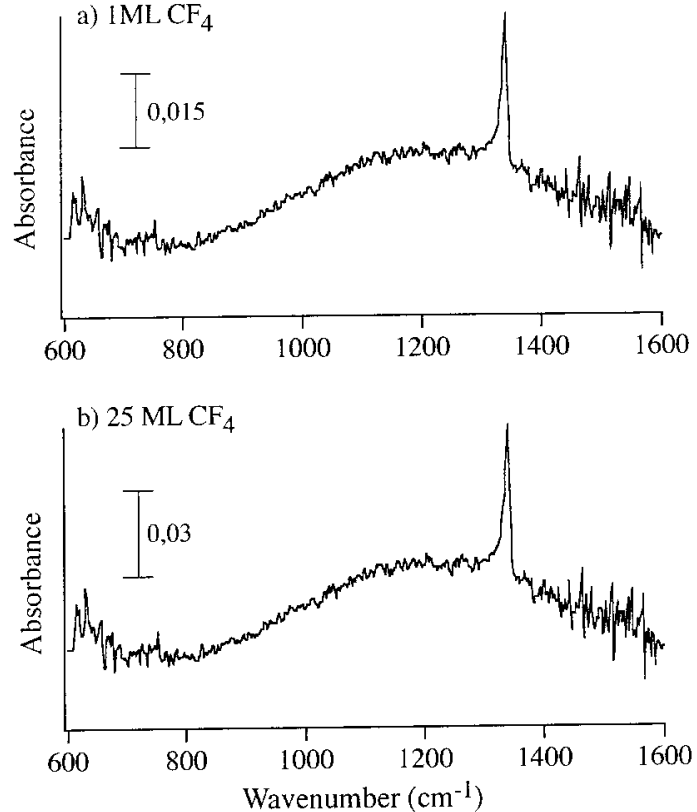
Abb. 12

im Bereich der 2. Resonanz nur als schwache Struktur. Daraus kann man schließen, daß der Elektroneneinfang via *shape* Resonanz an der Oberfläche verstärkt wird, wobei der größte Teil der Ladung im Substrat (lokalisiert an Cl^- oder CF_3Cl^-) verbleibt. Dieses Verhalten läßt sich quantitativ in einem halbklassischen Potentialkurvenmodell beschreiben /24/: Absenkung der anionischen Potentialkurve (Solvationsshift) führt zu einer Verkürzung der Dissoziationszeit in dem für Autodetachment (Kanal (2a)) relevanten Abstandsbereich. Dies führt zu einer Erhöhung der mittleren Lebensdauer der Resonanz und mithin einer Erhöhung des Einfangquerschnitts. Die Peaklage der Aufladungsresonanz (0.8 eV) im Vergleich zur Gasphasen DA Resonanz (1.4 eV)

spiegelt die Solvatationsenergie *und* die Zerfallsdynamik unter dem Einfluß von Autodetachment (*survival probability shift*) wider

2c. Infrarot-Reflexions-Absorptions-Spektroskopie (IRAS)

Abbildung 12 zeigt den schematischen Aufbau der UHV Apparatur mit dem IR Strahlengang. Für die IRAS Untersuchungen steht ein FTIR Gerät für den mittleren IR Bereich zur Verfügung (Biorad FTS 135). Der Strahlengang wird zur Erhöhung der IR Intensität streifend auf die Oberfläche geführt. Der Aufbau ist inzwischen soweit fortgeschritten, daß IR Signale von adsorbierten Molekülen registriert werden können. Abbildung 13 zeigt ein IRAS Spektrum einer 1 ML und 25 ML Monolagen dicken CF_4



Schicht auf polykristallinem

Abb. 13

Gold. Deutlich zu sehen ist die asymmetrische Streckschwingung ν_3 (1344 cm^{-1}) und schwächer die asymmetrische Deformationsschwingung ν_3 (642 cm^{-1}). Allerdings ist die Empfindlichkeit im Bereich einer Monolage noch nicht hoch genug, um damit elektroneneinduzierte Reaktionsprodukte zu identifizieren. Dies liegt vermutlich an dem hohen Hintergrund der Wasserbanden, da der Strahlengang außerhalb des Rezipienten bisher durch Umgebungsluft geführt wird.

Zusammenfassung

Zu Beginn unserer Arbeiten im Rahmen des Sonderforschungsbereiches 337 lagen nur vereinzelte Informationen zur Erzeugung und Evolution von Negativ-Ionen-Resonanzen unter Aggregation vor. Wir haben im Rahmen unserer Untersuchungen systematisch studiert, wie sich die Verhältnisse verändern, wenn man von Molekülen in

der Gasphase unter Einzelstoßbedingungen über höheren Druck zu molekularen Aggregaten übergeht. In den letzten beiden Förderperioden wurden die Arbeiten auf adsorbierte und kondensierte Moleküle ausgedehnt. Während in der kondensierten Phase die extrahierbare Information mit den eingesetzten Methoden beschränkt bleibt, stellen molekulare Aggregat ein ideales Medium dar, die zugrundeliegenden Teilprozesse zu studieren. Dies betrifft die der Lokalisierung vorgeschalteten inelastischen Elektronenstreuungsprozesse im Aggregat, die verschiedenen Relaxationswege der erzeugten Resonanz sowie Reaktionen die nach dem Zerfall der Resonanz im Zielcluster ablaufen. Cluster bieten z. B. die Möglichkeit, stabilisierte Anionen in der Gasphase via *evaporative Anlagerung* in der Gasphase zu erzeugen, die unter isolierten Bedingungen mangels Relaxationsmöglichkeiten nicht beobachtbar sind. Während die dissoziativen Prozesse bei steigendem Grad der Aggregation im allgemeinen in Richtung assoziative Anlagerung verschoben wird, gibt es spezielle Systeme, bei denen die Reaktivität nach Einfang langsamer Elektronen bei Ankopplung an eine Umgebung erhöht wird. Dies kann zu einem dramatischen oberflächenverstärkten DA Effekt führen. Die Arbeiten waren in zahlreiche internationale Kooperationen eingebettet und fanden ihren Niederschlag (neben den Originalpublikationen) in einer Reihe von eingeladenen Review Artikeln.

Literatur

1. C.K. Ingold, *Structure and Mechanism in Organic Chemistry*, Cornell University Press, Ithaca, NY, 1969.
2. A. Pross, *Theoretical and Physical Principles of Organic Chemistry*, Wiley, Chichester, 1995.
3. W.N. Olmstead and J.I. Brauman, *J. Am. Chem. Soc.* 99 (1977) 4219.
4. M.J. Pellerite and J.I. Brauman, *J. Am. Chem. Soc.* 105 (1983) 2672.
5. J.H. Bowie, *Acc. Chem. Res.* 13 (1980) 76.
6. J.M. Riveros, S.M. José and K. Takashima, in *Advances in Physical Organic Chemistry*, ed. by V. Gold and D. Bethell, Academic Press, London, 1985.
7. L. Sanche, *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* 23 (1990) 1597 (Review)
8. R. Azria, I. Le Coat, J.-P. Ziesel, J.-P. Guillotin, B. Mharzi and M. Tronc, *Chem. Phys. Letters* 220 (1994) 417.
9. Y. Le Coat, N. M. Hedhili, R. Azria, M. Tronc, O. Ingólfsson and E. Illenberger *Chem. Phys. Letters* 296 (1998) 208.
10. E. Illenberger, *Chem. Rev* 92 (1992) 1589.
11. S.L. Craig and J.I. Brauman, *J. Am. Chem. Soc.* 118 (1996) 6786.

12. G. Caldwell, T.F. Maguera and P. Kebarle, J. Am. Chem. Soc. 106 (1984) 959.
13. D.K. Bohme, G.I. Mackay and S.D. Tanner, J. Am. Chem. Soc. 102 (1980)407.
14. C.H. De Puy, S. Gronert, A. Mulin and V.M. Bierbaum, J. Am. Chem. Soc. 112 (1990) 8650.
15. B. Brutschy, Chem. Rev. 92 (1992) 1567.
16. D.M. Cyr, C.G. Baily, M.G. Scarton and M.A. Johnson, J. Chem. Phys. 101 (1994) 10507.
17. J. W. Gadzuk, L. J. Richter, S. A. Buntin, D. S. King and R. R. Cavanagh, Surf. Sci. 235 (1990) 317.
18. St. J. Dixon-Warren, E. T. Jensen and J. C. Polanyi, J. Chem. Phys. 98 (1993) 5938.
19. T. Hertel, M. Wolf and G. Ertl, J. Chem. Phys. 102 (1995) 3414.
20. E. W. Plummer and T. Gustafsson, Science 198 (1977) 165.
21. D. P. Woodruff, Rep. Prog. Phys 49 (1986) 683.
22. N. V. Smith and D. P. Woodruff, Prog. Surf. Sci. 21 (1986) 295.
23. A. Otto, T. Borneman, U. Erturk, I. Mrozek and C. Pettenkofer, Surf. Sci 210 (1989) 363.
24. L. Lehr and W. H. Miller, Chem. Phys. Letters 250 (1996) 515.

Publikationen des Teilprojekts (1995-1998)

Ill 95 E. Illenberger

Anion Formation in Molecules and Clusters: Elementary Processes Induced by Slow Electrons

in: Gaseous Dielectrics VII, edited by L.G. Christophorou and D.R. James, Plenum, New York, 1995, p. 3

InI 95a O. Ingólfsson, E. Illenberger

Effective Intermolecular Relaxation in $(C_6F_6)_n^-$ Clusters. Mechanism of $C_6F_6^-$ Formation on Low Energy Electron Impact

Int. J. Mass Spectrom. Ion Proc. **149/150**, 79 (1995)

(Honour Biography David Smith)

InI 95b O. Ingólfsson, E. Illenberger

Electron Attachment Reactions in Mixed SF_6/N_2 Clusters

Chem. Phys. Lett. **241**, 180 (1995)

MMS 95 St. Matejcik, T. D. Märk, P. Spanel, D. Smith, Th. Jaffke, E. Illenberger

Formation and Decay of C_{60}^- Formed by Free Electron Capture

J. Chem. Phys. **102**, 2516 (1995)

- SSM 95 D. Smith, P. Spanel, St. Matejcik, A. Stamatovic, T.D. Märk, Th. Jaffke, E. Illenberger
Formation of SF₅⁻ in Electron Attachment to SF₆; Swarm and Beam Results Reconciled
Chem. Phys. Lett. **240**, 481 (1995)
- WeI95 F. Weik, E. Illenberger
Interaction of Slow Electrons (0-10 eV) with Gaseous and Condensed Perfluorocompounds
J. Chem. Phys. **103**, 1406 (1995)
- BHS 96 F. Brüning, I. Hahndorf, A. Stamatovic, E. Illenberger
Electron Attachment to XCN (X=Cl, Br). Competition between X⁻ and CN⁻ Formation
J. Phys. Chem. **100**, 19740 (1996)
- IWI 96a O. Ingólfsson, F. Weik, E. Illenberger
Formation and Decay of Negative Ion Resonances in Gaseous and Condensed Molecules
Int. Rev. Phys. Chem. **15**, 133 (1996)
- IWI 96b O. Ingólfsson, F. Weik, E. Illenberger
The Reactivity of Slow Electrons with Molecules at Different Stages of Aggregation: Gas Phase, Clusters and Condensed Phase
Int. J. Mass Spectrom. Ion Proc. **155**, 1 (1996) (Review)
- MCK 96 St. Matejcik, P. Cicman, A. Kiendler, J.D. Skalny, E. Illenberger, T.D. Märk
Low Energy Electron Attachment to Mixed Ozone/Oxygen Clusters
Chem. Phys. Lett. **261**, 437 (1996)
- TLI 96 P. Tegeder, L. Lehmann, O. Ingólfsson, E. Illenberger
Strong Solvation Effects in the Reactivity of C₆F₅X⁻ Anions (X=Cl, Br, I). Competition between Associative and Dissociative Processes
Zeitschr. Phys. Chem. **195**, 217 (1996)
- TAL 96 M. Tronc, R. Azria, Y. LeCoat, E. Illenberger
Three-Fold Differential Electron-Stimulated Desorption Yields of D⁻ Anions from Multilayer Films of D₂O and ND₃ Condensed on Platinum
J. Phys. Chem. **100**, 14745 (1996)
- HaI 97 I. Hahndorf, E. Illenberger
Temperature Effects in Electron Attachment Processes
Int. J. Mass Spectrom Ion Proc. **167/168**, 87 (1997)
Special Issue Chava Lifshitz

- HLA 97 N.M. Hedhili, Y. LeCoat, R. Azria, M. Tronc, F. Weik, E. Illenberger
Kinetic Energy Release of F⁻ Desorption from Condensed CF₄ Following Low Energy Electron Impact
Int. J. Mass Spectrom. Ion Proc. **164**, 231 (1997)
- LMI 97 L. Lehmann, St. Matejcek, E. Illenberger
Observation of the Nucleophilic Displacement (S_N2) Reaction F⁻ + CH₃Br → CH₃F + Br⁻ Induced by Dissociative Electron Attachment in Binary Clusters
Ber. Bunsenges. Phys. Chem. **101**, 287 (1997)
- MCK 97 St. Matejcek, P. Cicman, A. Kiendler, G. Senn, E. Illenberger, T.D. Märk
Electron Transfer Processes in Mixed Clusters via the N₂⁻(²P_g) Resonance
Chem. Phys. Lett. **267**, 329 (1997)
- MKC 97 St. Matejcek, A. Kiendler, P. Cicman, J.D. Skalny, P. Stampfli, E. Illenberger, Y. Chu, A. Stamatovic, T.D. Märk
Electron Attachment to Molecules and Clusters of Atmospheric Relevance: Oxygene and Ozone
Plasma Sources Sci. Technol. **6**, 140 (1997)
- RLM 97 N. Ruckhaberle, L. Lehmann, St. Matejcek, E. Illenberger, Y. Bouteiller, V. Periquet, L. Museur, Ch. Desfrancois, J.-P. Schermann
Free Electron Attachment and Rydberg Electron Transfer to NF₃ Molecules and Clusters
J. Phys. Chem. A **101**, 9942 (1997)
- BMI 98 F. Brüning, St. Matejcek, E. Illenberger, Y. Chu, G. Senn, T.D. Märk
Effects of Temperature on the Dissociative Electron Attachment to N₂O
Chem. Phys. Letters **292**, 177 (1998)
- CSS 98 Y. Chu, G. Senn, P. Scheier, A. Stamatovic, T.D. Märk, F. Brüning, S. Matejcek, E. Illenberger
Dissociative Electron Attachment to NO and NO Clusters
Phys. Rev. A, **57**, R697 (1998)
- HSH 98 Michael Huels, L. Sanche, I. Hahndorf, E. Illenberger
Resonant Dissociation of DNA Bases by Sub-Ionization Electrons
J. Chem. Phys. **108**, 1309 (1998)
- IIS 98 E. Illenberger, B.M. Smirnov
Electron Attachment to Free and Bound Molecules
Physics-Uspexhi **41**, 651 (1998) (Review, Translated Version)

- IIM 98 E. Illenberger, T.D. Märk
Comment on "Detection of New Dissociative Electron Attachment Channels in NO
Phys. Rev. Letters (submitted)
- III 98 E. Illenberger
Electron Attachment Processes in Free and Bound Molecules
in "Photoionization and Photodetachment", Adv. Ser. in Phys. Chem., C.Y.
Ng, ed. (to be published 1999)
- IIS 98 E. Illenberger, B.M. Smirnov
Electron Attachment to Molecules at Surfaces of Rare Gas Films. An Analysis of
Structures Formed upon Adsorption
Chem. Phys. Letters (submitted)
- LLA 98 M. Lachgar, Y. LeCoat, R. Azria, M. Tronc, E. Illenberger
Electron Stimulated Desorption of O⁻ from O₂ Adsorbed on CD₃CN: Substrate
Mediated Low Energy Reaction Pathways
Chem. Phys. Letters (submitted)
- LeI 98 L. Lehmann, E. Illenberger
Nucleophilic Displacement (S_N2) Reactions in Binary van der Waals Clusters
Induced by Resonant Electron Capture
Int. J. Mass Spectrom Ion Proc. (in print)
(Michael Bowers Special Issue)
- LHA 98 I. LeCoat, N.M. Hedhili, R. Azria, M. Tronc, O. Ingólfsson, E. Illenberger
Medium Enhanced, Electron Stimulated Desorption of CF₃⁻ from Condensed CF₃I
Chem. Phys. Letters **296**, 208 (1998)
- MDS 98 D. Muigg, G. Denifl, A. Stamatovic, E. Illenberger
Dissociative Attachment to Cl₂ at Very Low Energies
Chem. Phys. Letters (submitted)
- SCS98 P. Scheier, Y. Chu, G. Senn, P. Stampfli, A. Stamatovic, E. Illenberger, T.D. Märk
Electron Attachment to Oxygen and Nitric-Oxide Clusters with High Energy
Resolution
in: "Physics of Clusters", V.D. Lakhno, ed., World Scientific, Singapore, 1998
- SVK 98 W.F. Schmidt, K.F. Volykhin, A.G. Khrapak, E. Illenberger
Structure and Mobility of Positive and Negative Ions in Non-Polar Liquids (Review)
J. Electrostatics (accepted)

TeI 98 P. Tegeder, E. Illenberger

Competition between Reactivity and Relaxation in Electron Attachment to Molecules. A Case Study in C_6F_5X ($X = F, Cl, Br, I$) under Different Degree of Aggregation

J. Radioanal. Nuclear Chem. **232**, 53 (1998)

WIN 98 F. Weik , E. Illenberger, K. Nagesha, L. Sanche

Dissociative Electron Attachment to Gas and Condensed Phase CF_3Cl : Anion Desorption and Charge Trapping

J. Phys. Chem. **B 102**, 824 (1998)

WeI98 F. Weik, E. Illenberger

Dissociative Electron Attachment and Charging on Condensed SF_6

J. Chem. Phys. **109**, 6079 (1998)

Wissenschaftliche Mitarbeiter

Prof. Eugen Illenberger, Dr. Martina Meinke, Dipl.-Chem., Ina Hahndorf, Dipl.-Phys.

Fritz Weik, Dipl.-Chem. Thomas Jaffke, Dipl.-Chem., Oddur Ingolfson