

Technische Universität München
Institut für Physikalische und Theoretische Chemie
Lehrstuhl I

**Anionen - Massenspektrometrie und - Photoelektronenspektroskopie
umweltrelevanter Molekülsysteme:
Chlor- und Nitroverbindungen, Aromate und deren molekulare
Cluster**

Christoph Ueberfluß

Vollständiger Abdruck der von der Fakultät für Chemie
der Technischen Universität München zur Erlangung des akademischen Grades
eines
Doktors der Naturwissenschaften
genehmigten Dissertation.

Vorsitzender : Univ.-Prof. Dr. O. Nuyken
Prüfer der Dissertation: 1. apl. Prof. Dr. U. Boesl - von Grafenstein
2. Univ.-Prof. Dr. E. Nolte

Die Dissertation wurde am 28.10.2004 bei der Technischen Universität München
eingereicht und durch die Fakultät für Chemie am 25.11.2004 angenommen.

Danksagung

Die vorliegende Arbeit wurde unter Anleitung von Herrn Prof. Dr. Ulrich Boesl - von Grafenstein am Institut für Physikalische und Theoretische Chemie der Technischen Universität München, Garching, im Zeitraum von Oktober 2000 bis Oktober 2004 angefertigt.

Mein besonderer Dank gilt Herrn Prof. Dr. Ulrich Boesl - von Grafenstein für die interessante Aufgabenstellung, die freundschaftliche Betreuung und Unterstützung und die Möglichkeit in einem hohen Maß selbstständig arbeiten zu können.

Ich danke meinen Arbeitskollegen in der Boesl Gruppe, Herrn Ronald Weishäupl, Herrn Martin Tschurl, Herrn Alexander Bornschlegl und Herrn Rares Vintan, die einem jederzeit mit Rat und Tat zur Seite standen.

Bedanken möchte ich mich auch bei Herrn Volker Distelrath, der mich in die Arbeit an der Anionen-PD-PES Apparatur eingeführt hat.

Herzlich bedanken möchte ich mich auch beim Personal der Mechanik- und Elektronikwerkstatt für die Anfertigung zahlreicher angefertigter Teile und Geräte, die schnelle Reparatur derselben und die große Hilfsbereitschaft beim Auftreten technischer Probleme.

Schließlich möchte ich mich noch bei meinen Eltern bedanken, die mich jederzeit unterstützt und gefördert haben.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Grundlagen und Methodik	7
2.1	Der Photodetachmentprozeß	9
2.1.1	Photoinduzierte Prozesse im Anion	12
2.1.2	Spektroskopische Methoden	15
2.2	Photodetachment - Photoelektronenspektroskopie	16
2.2.1	Wirkungsquerschnitt	19
2.2.2	Polarisationsabhängigkeit	20
2.2.3	PD-PES für die Triplett spektroskopie	22
2.2.4	Photodissoziation	23
2.2.5	Elektronenaffinität	24
2.3	Anionen-ZEKE-Spektroskopie	28
3	Experimenteller Aufbau	31
3.1	Die Apparatur im Überblick	32
3.2	Vakuumerzeugung	33
3.3	Ionenquelle und Anionenerzeugung	35
3.4	Massenspektrometer	39
3.5	Elektronenflugzeitspektrometer	42
3.6	Anionen-ZEKE-Spektrometer	50
3.7	Lasersysteme	51
3.8	Messtechnik	52
4	Nitrobenzol und Nitrobenzolcluster	59
4.1	Nitrobenzol	59
4.2	ortho-Chlornitrobenzol	73
4.3	Nitrobenzol- und Chlornitrobenzol-Wasser	80
4.4	Fragmentation von Nitrobenzol	88

5	Fluortrichlormethan und Tetrachlorkohlenstoff	93
5.1	Trichlorfluormethan	93
5.2	Tetrachlorkohlenstoff	99
6	Chlor Cluster	105
6.1	Trichlorfluormethan-Chlor	105
6.2	Tetrachlorkohlenstoff-Chlor	109
6.3	Benzol-Chlor	112
6.4	Acetylen-Chlor	118
6.5	Zusammenfassung der Ergebnisse für die M-Chlor-Cluster	121
7	Chlor- Nitroxiverbindungen	123
7.1	Nitryl Chlorid	123
7.2	Chlordioxid-Stickstoffdioxid	131
8	Polyzyklische Aromatische Kohlenwasserstoffe	135
8.1	Anthracen	135
8.2	Pyren	140
9	Stickstoffdioxid Dimer	145
10	Zusammenfassung	151

1. Einleitung

Die Natur stellt ein fragiles System dar, welches durch eine Vielzahl von Prozessen im Gleichgewicht gehalten wird. Die moderne Gesellschaft stört dieses Gleichgewicht teilweise empfindlich, zum Beispiel durch den Schadstoffausstoß von Kraftfahrzeugen und industriellen Anlagen und den Gebrauch oder die unsachgemäße Entsorgung von Chemikalien. Die Menschheit wird sich, da sie die Folgen unmittelbar zu spüren bekommt (Ozonloch, Artensterben, Wasserverschmutzung, Klimaveränderungen), dessen immer mehr bewußt und versucht daher, Stoffe die nicht umweltverträglich sind, als solche zu identifizieren und ihre Einsatzgebiete bzw. ihre Produktion zu reduzieren.

Die Fluorchlorkohlenwasserstoffe (FCKW's) sind ein gutes Beispiel, um diese Entwicklung zu verdeutlichen. Sie wurden früher vielseitig als Kältemittel in Kühlschränken und Klimaanlage, als Treibgas in Spraydosen und auch als Lösungsmittel in der chemischen Reinigung eingesetzt. Heutzutage, da ihr schädigender Einfluß für die Ozonschicht in der Stratosphäre bekannt ist, sind sie dagegen praktisch von der Bildfläche verschwunden.

Die Erforschung von Stoffen, mit denen wir bewusst oder auch unbewusst täglich in Kontakt stehen, und eine frühzeitige Klärung von Einflüssen dieser Stoffe auf unser Ökosystem ist deshalb für viele Wissenschaftler ein wichtiges Anliegen.

Manchmal erschließt sich einem dabei sofort, inwiefern die neuesten Forschungsgebiete mit unserem Alltag zusammenhängen. Im Bereich der Grundlagenforschung ist dies jedoch im Normalfall nicht ohne weiteres möglich. So wird oft und ausführlich, vor allem natürlich ausserhalb wissenschaftlicher Einrichtungen, über den Sinn der Grundlagenforschung diskutiert. Es zeigt sich aber immer wieder, dass Erkenntnisse, die früher in der Grundlagenforschung gewonnen wurden, zu einem späteren Zeitpunkt weitreichenden Einfluß in den verschiedensten Bereichen des alltäglichen Lebens und der Forschung erreichten. Zum Zeitpunkt ihrer Entdeckung wurde ihnen aber wenig Aufmerksamkeit zuteil, da ihnen entweder nur eine geringe Bedeutung zugemessen wurde oder ihre Umsetzung und Anwendung utopisch erschien.

Diese Arbeit beschäftigt sich mit Systemen, die alle mehr oder weniger stark, zumindest nach heutigem Kenntnisstand, unsere Umwelt beeinflussen.

Nitrobenzol, zum Beispiel, wird bei vielen chemischen Prozessen in der Industrie eingesetzt und kommt zum Großteil durch industrielle Abwässer in unsere Umwelt. Es ist stark toxisch und kann durch die Haut und die Schleimhäute aufgenommen werden. Es ist, als einfachster Vertreter aus der Gruppe der aromatischen Nitroverbindungen, ein ideales Untersuchungsobjekt, das Rückschlüsse auf viele andere aromatische Nitroverbindungen zulässt.

Die schon erwähnten FCKW's können, wenn sie in die Stratosphäre gelangen, photolytisch gespalten werden. Die dabei freiwerdenden Chlornradikale stören den Ozonkreislauf und tragen zum Ozonabbau in der Stratosphäre bei.

ClNO_2 entsteht in der Stratosphäre durch die Reaktion von gasförmigem N_2O_5 und in Eis gelöstem HCl an der Oberfläche von PSC's (Polar Stratospheric Clouds). Es wird durch Sonnenlicht photolysiert und erzeugt dabei ebenfalls, wie die FCKW's, atomares Chlor, welches den Ozonabbau in der Stratosphäre vorantreibt.

Die Photochemie der Nitrooxide stellt einen weiteren kritischen Faktor in der Atmosphärenchemie dar. Das untersuchte NO_2 Dimer nimmt zwar nicht unmittelbar an den katalytischen Kreisläufen der Ozonchemie teil, da es aber im thermischen Gleichgewicht mit NO_2 vorliegt, tritt es zumindest indirekt bei diesen Prozessen in Erscheinung.

Clusterverbindungen, die ebenfalls im Rahmen dieser Arbeit untersucht wurden, stellen ein wichtiges Forschungsgebiet im Bereich der physikalischen Chemie dar. Als Cluster oder Komplexe bezeichnet man Aggregate, die aus einigen wenigen bis zu einigen tausend Atomen bzw. Molekülen bestehen. Viele dieser Cluster werden durch intermolekulare Wechselwirkungen zusammengehalten und stellen eine wichtige Schnittstelle zwischen der gasförmigen und der flüssigen/festen Phase von Atomen und Molekülen dar. In Form von Nitrobenzol-Wasser, ortho-Chlornitrobenzol-Wasser und Chlor-X-Verbindungen ($X = \text{CCl}_3\text{F}$, CCl_4 , C_2H_2 und C_6H_6) wurden in dieser Arbeit Messungen an Clustern durchgeführt. Molekül-Wassercluster tragen dabei hauptsächlich zum Verständnis von Solvat-

ationseffekten bei. Bei den Untersuchungen der Cl-X-Cluster war vor allem von Interesse, wie sich die von uns meßbaren Eigenschaften, wie die Elektronenaffinität, elektronische Zustände und Schwingungen im Vergleich zum reinen Molekül X unterscheiden, des weiteren ob sich die gewonnenen Erkenntnisse auf andere Molekül / Molekülclustersysteme ausweiten lassen.

Die Methode der Anionen-PD-PES (Anionen-Photodetachment -Photoelektronenspektroskopie) bietet einem die Möglichkeit, an ausgewählten Molekülen massenselektiv Spektroskopie durchzuführen und dabei Informationen, wie die Elektronenaffinität oder die Energie elektronisch und schwingungsangeregter Zustände eines Moleküls, zu erhalten. Im weiteren ermöglichen einem diese Informationen Rückschlüsse auf Molekülsymmetrien, die Lage und Verteilung des zusätzlichen Elektrons am und Bindungsabstände im Molekül.

Die Elektronenaffinität¹ spielt eine wichtige Rolle in zahlreichen Gebieten, die sich von der Chemie über die Erforschung von Halbleitermaterialien, der Entwicklung von Flachbildschirmen und der Findung neuer Polymere und Methoden zu deren Einsatz als LED's erstreckt.

Was elektronisch angeregte Zustände eines Moleküls betrifft, so sind die ansonsten schwer zugänglichen Triplettzustände, aufgrund ihrer langen Lebensdauer von sehr großem Interesse für die Photochemie.

Auch Symmetrie und Symmetrieunterschiede zwischen Anion und neutralem Molekül eines Stoffes lassen sich aus der Struktur der Anionen - PD - PE - Spektren entnehmen. In schwingungsaufgelösten Spektren, lassen sich zusätzlich Schwingungen im neutralen Molekül aber auch im Anion bestimmen und zuordnen.

Der Name Anionen-PD-PES verführt zu der Vorstellung, dass die Hauptintention dieser Methode in der Erforschung anionischer Moleküle läge. Aber auch wenn dies tatsächlich möglich ist, so ist doch das Hauptinteresse der Anionen-PD-PES die Bestimmung von Eigenschaften und Zuständen neutraler Systeme.

¹in dieser Arbeit handelt es sich - falls nicht explizit darauf eingegangen wird - um die adiabatische Elektronenaffinität

Der Vorteil, der sich ergibt, wenn man dies über den „Umweg“ der Anionen unternimmt, gliedert sich in mehrere Aspekte. Zum Einen lassen sich die unterschiedlichen Moleküle und molekularen Systeme wegen ihres Ladungszustandes vor der Spektroskopie trennen, zum Anderen gehen sie bei dieser Spektroskopiemethode in ihren neutralen Zustand über, und es lassen sich so Informationen über das neutrale Molekül erhalten. Im Gegensatz zu anderen Spektroskopiemethoden, mit denen sich neutrale Zustände untersuchen lassen, bietet die Anionen-PD-PES außerdem die Möglichkeit, mehrere elektronisch angeregte Zustände gleichzeitig zu untersuchen. So sind, mit entsprechenden Laserwellenlängen, mit einem einzigen Experiment gleichzeitig der Grundzustand und einer oder mehrere elektronisch angeregte Zustände eines Systems zugänglich, vor allem auch solche mit unterschiedlichen Multiplizitäten wie Singulett- und Triplettzustand. Ein weiterer Vorteil der Anionen-PD-PES ist die Möglichkeit, instabile und reaktive Systeme, die meist nur in komplexen Mischungen als kurzlebige Zwischenprodukte vorhanden sind, zu untersuchen.

Bei der Anionen-PD-PES, wie sie bei der Durchführung dieser Arbeit betrieben wurde, steht am Anfang jedes Zyklus des gepulsten Experiments die Erzeugung von Anionen durch Anlagerung langsamer Elektronen in der Ionenquelle.

Die *langsamen Elektronen* werden erzeugt, indem über den photoelektrischen Effekt mittels eines Lasers Elektronen aus einer Metalloberfläche ausgelöst werden. Viele Moleküle sind äußerst sensibel, wenn es darum geht Elektronen anzulagern. Ein großes Problem bei der Anlagerung eines zusätzlichen Elektrons ist dabei die Abführung der zusätzlichen Energie, die dem System durch die Anlagerung zugeführt wird. Viele Molekülsysteme entziehen sich schon dadurch einer weiteren Untersuchung, dass sie bei der Anlagerung eines zusätzlichen Elektrons dissoziieren. Die kinetische Energie des Elektrons, welches am Molekül angelagert werden soll, muss daher möglichst gering sein. Andererseits ist es interessant, resonante Zustände des Anions, bei denen Elektronen mit einer bestimmten kinetischen Energie hervorragend angelagert werden können, zu untersuchen. Ist es möglich, die kinetische Energie der anzulagernden Elektronen in kleinen Bereichen zu verfahren, so lassen sich Resonanzen abtasten.

Unsere Methode der Anionenerzeugung erlaubt eine Variation der kinetischen Energie der Elektronen zum Einen durch die Wahl des Metallmaterials aus dem

die Elektronen ausgelöst werden und zum Zweiten durch die Variation der eingestrahnten Laserwellenlänge.

Im *Überschallmolekularstrahl* können sich die langsamen Elektronen dann an die neutralen Moleküle anlagern. Zusätzlich findet ein Kühlungsprozeß der Moleküle statt. Unter Kühlung versteht man dabei eine Reduzierung der im Molekül angeregten Freiheitsgrade (Translation, Rotation, Schwingung). Wird eine sehr gute Kühlung erreicht, dann befinden sich die erzeugten Anionen, wenn sie die Ionenoptik erreichen, in ihrem niedrigsten vibronischen Zustand.

In der *Ionenoptik* werden sie senkrecht in ein Flugzeit-Massenspektrometer abgezogen. Das Flugzeit-Massenspektrometer dient zur Trennung und eindeutigen Identifikation der Moleküle, an denen Photodetachment durchgeführt werden soll. Im zweiten Schritt, dem Photodetachment, werden die zuvor angelagerten Elektronen mit einem (Detachment) Laser vom selektierten Molekül abgetrennt und in einem Elektronen - Flugzeitspektrometer nachgewiesen. Entsprechend der Differenz zwischen der Energie der eingestrahnten Photonen und dem Zustand in dem das neutrale Molekül bei diesem Detachmentprozeß zurückbleibt, wird die Überschussenergie als kinetische Energie auf das Elektron übertragen. Die verschiedenen schnellen Elektronen werden im Flugzeitspektrometer getrennt und über ihre Flugzeit kann die Energie, mit der sie am Molekül gebunden waren, bestimmt werden. Durch Variation der eingestrahnten Detachmentlaserwellenlänge ist es möglich, entweder kleinere Energiebereiche mit höherer Auflösung, oder große Bereiche mit geringerer Auflösung aufzunehmen.

Die Anionen-ZEKE (Anionen-Zero-Kinetic-Energy) -Spektroskopie stellt eine zusätzliche, hochauflösende Photodetachmentmethode dar, bei der die Zustände des neutralen Moleküls resonant, durch kontinuierliche Veränderung der Laserwellenlänge, abgefahren werden.

2. Grundlagen und Methodik

Ziel der Anionen-Photodetachment-Photoelektronenspektroskopie ist die Bestimmung von neutralen und anionischen Elektronen- und Schwingungszuständen eines Moleküls. Sie liefert dabei Informationen, die aus der konventionellen Spektroskopie an positiv geladenen Ionen (Kationen) und neutralen Systemen nicht gewonnen werden können. Im Gegensatz zur Spektroskopie an neutralen Molekülen ist bei der Anionen-Photoelektronenspektroskopie der Ausgangszustand das negativ geladene Ion und der Endzustand das neutrale Atom bzw. Molekül. Die Anionen-Photoelektronenspektroskopie ermöglicht eine sehr genaue Bestimmung der Elektronenaffinität und einen Zugang zu Zuständen des neutralen Systems, der durch Neutral \leftarrow Neutral Übergänge nicht möglich ist.

Die energetische Situation von elektronischen Zuständen kann auf verschiedene Arten dargestellt werden. Zum einen über einfache Energieniveauschemen (Jablonski-Diagramme), welche durch die Verwendung von Potentialkurvenschemen auch Schwingungsniveaus und Geometrieinflüsse berücksichtigen können, zum anderen über das Molekülorbitalschema, falls die Kenntnis der Elektronenbesetzung der Molekülorbitale notwendig ist.

Abbildung 2.1 zeigt die wichtigsten neutralen und anionischen Zustände eines Moleküls mit abgeschlossener Schale. Dem Energieniveauschema (links) ist jeweils das entsprechende Molekülorbitalschema (rechts) zugeordnet. Das oberste besetzte Orbital des neutralen Grundzustands (S_0), bezeichnet man als HOMO (Highest Occupied Molecular Orbital), das unterste nichtbesetzte Orbital als LUMO (Lowest Unoccupied Molecular Orbital). Im S_0 Grundzustand sind alle Spins antiparallel orientiert und das Molekül besitzt damit keinen Spin ($S=0$), die Multiplizität ($2S+1$) ist eins (\rightarrow Singulett Zustand). Wird ein Elektron vom HOMO ins LUMO angehoben, unterscheidet man die Zustände je nach Multiplizität in Singulett- und Triplettzustände. Die Triplettzustände sind dabei aufgrund der Austauschwechselwirkung energetisch günstiger, als die entsprechenden Singulettzustände. Der Anionengrundzustand zeichnet sich durch ein zusätzliches Elektron im tiefsten freien Orbital, dem LUMO, aus.

Die Energie des Anionen Grundzustands ist bei positiver Elektronenaffinität gegenüber dem Grundzustand des neutralen Moleküls (S_0) abgesenkt und ermöglicht die Existenz stabiler Anionen.

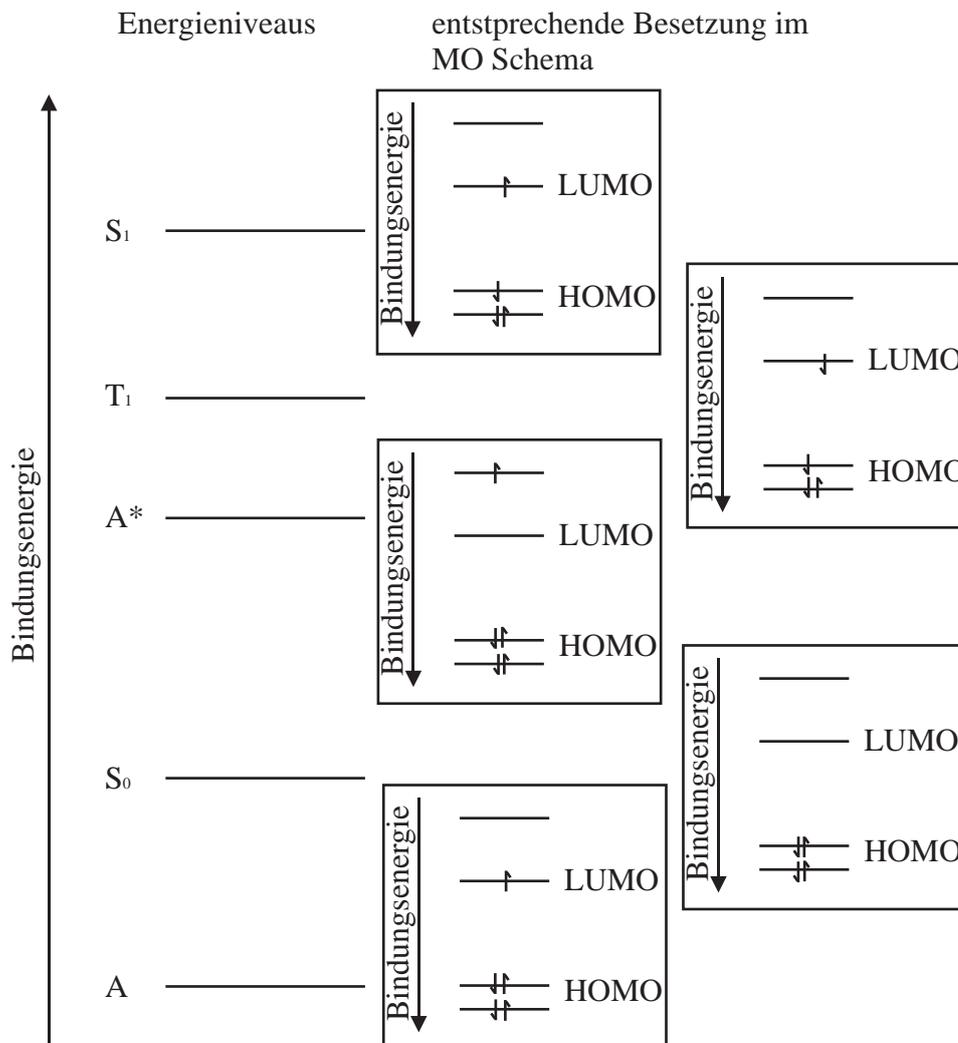


Abbildung 2.1:

links: Energieniveauschema eines Moleküls mit abgeschlossener Schale

A : Anionen Grundzustand

S_0 : Grundzustand des neutralen Moleküls

A^* : angeregter Anionenzustand

T_1 : erster angeregter Triplet-Zustand des neutralen Moleküls

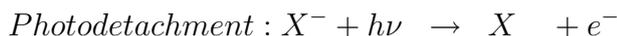
S_1 : erster angeregter Singulett-Zustand des neutralen Moleküls

rechts: Molekülorbitalschemen, welche die Elektronenbesetzung der jeweiligen Energieniveaus zeigen

2.1 Der Photodetachmentprozeß

Der Prozeß der Ablösung des überschüssigen Elektrons von stabilen Anionen durch die Absorption von Licht wird als Photodetachment bezeichnet.

Der Photodetachmentprozeß erfolgt dabei analog zur Ionisation; bei beiden wird dem System durch Lichtabsorption ein Elektron abgelöst



Bei der Ionisation entsteht ein positives Kation und ein Elektron, die ihre Coulombanziehung überwinden müssen. Beim Photodetachment dagegen, entsteht ein neutrales Molekül und ein Elektron. Um das Elektron abzulösen, reicht dabei eine Energie aus, die der Elektronenaffinität entspricht. Der Photodetachmentprozeß ermöglicht die Bestimmung der Elektronenaffinität, die Messung von Energien und Übergangswahrscheinlichkeiten vom Anion in neutrale Zustände von Atomen, Molekülen und Clustern und auch von Grund- und angeregten Zuständen der anionischen Systeme.

Durch die Tatsache, dass die Anionen schon vor der Spektroskopie eine Ladung besitzen, können sie zum Beispiel in einem Flugzeitspektrometer massenselektiert werden. Dadurch ist eine eindeutige Zuordnung der Spektren zum richtigen System möglich.

Methoden zur Bestimmung der Elektronenaffinität und neutraler Zustände

Für die Bestimmung von Elektronenaffinitäten und neutraler Zustände existieren eine ganze Reihe von Methoden. Die wichtigsten von Ihnen werden im folgenden Abschnitt kurz vorgestellt.

Zu den „einfachsten“ Methoden, die es erlauben, die Lage **neutraler Zustände** zu bestimmen, zählen die Fluoreszenz-, die Phosphoreszenz-, die Absorptions- und die Raman-Spektroskopie. Dabei wird durch die Messung von emittiertem (Fluoreszenz-, Phosphoreszenzspektroskopie), absorbiertem (Absorptionsspektroskopie) oder gestreutem Licht (Raman Spektroskopie) die Energiedifferenz zwischen rovibronischen oder elektronischen Zuständen bestimmt.

Spektroskopiemethoden, die den Elektronennachweis zur Bestimmung der Energiedifferenzen benutzen, sind der PD-Prozeß (Photodetachment-Prozeß) und Elektronenstoß-Experimente. Die letzteren lassen sich unterteilen in die Elektronentransmissionsspektroskopie¹ und die „Electron Energy Loss Spectroscopy“². Die dissoziative Elektronenanlagerung ist eine weitere Methode; allerdings werden bei ihr die dissoziierten Moleküle und nicht die Elektronen nachgewiesen.

Die Methoden bei denen über die Einstrahlung und den Nachweis von Licht die Zustände bestimmt werden, haben den Nachteil, dass sie den entsprechenden optischen Auswahlregeln unterworfen sind. Ganz anders ist es beim Photodetachment Prozeß. Er bietet ideale Voraussetzungen für eine einfache Bestimmung neutraler Zustände. Ein Wermutstropfen ist die Beschränkung der untersuchbaren Systeme auf solche, die stabile Anionen bilden.

Von den Spektroskopiemethoden, die über den Nachweis von Molekülen arbeiten, sind besonders die hervorzuheben bei denen die Moleküle ionisiert werden. Infolge der positiven Ladung der entstehenden Kationen kann dabei das Ionensignal massenselektiv aufgezeichnet werden. Mit der Methode der REMPI (Resonance Enhanced Multi Photon Ionization)[1] ist es möglich durch Variation der Anregungswellenlänge optisch zugängliche elektronisch angeregte Zustände im Neutralen zu vermessen.

Elektronenaffinitäten können mit einer Vielzahl von Methoden ermittelt werden, die genaueste ist aber der PD-Prozeß. Bei der PDS (Photodetachmentspektroskopie) und der PD-PES (Photodetachment - Photoelektronenspektroskopie) wird die Elektronenaffinität durch die Bestimmung der Energie ermittelt, die mindestens nötig ist, um das überschüssige Elektron vom Anion zu entfernen. Sie eignen sich hervorragend zur Bestimmung positiver Elektronenaffinitäten.

Auch durch die Variation der kinetischen Energie der Elektronen, die an einem Molekül angelagert werden sollen, kann die Elektronenaffinität bestimmt werden.

¹die Zahl der transmittierten Elektronen wird in Abhängigkeit von der Energie der einfallenden Elektronen gemessen

²die Anzahl der definiert in eine Richtung gestreuten Elektronen wird in Abhängigkeit von ihrem Energieverlust bestimmt

Die Energie der „anzulagernden“ Elektronen wird dabei variiert und das Entstehen der Anionen durch ein Anionensignal im Massenspektrum nachgewiesen.

Andere Methoden, wie zum Beispiel die „Charge Transfer“ Methode (CT), kamen besonders in früheren Jahren zum Einsatz. In den Anfängen wurde dabei nur beobachtet ob beim Zusammenstoß eines Anions und eines neutralen Moleküls Ladung auf den Stoßpartner wechselt oder nicht [2]. Bei bekannter Elektronenaffinität des Anions lassen sich so Rückschlüsse auf die Elektronenaffinität des Stoßpartners machen (Ion Molecule Reaction Equilibrium(IMRE))

Die Methode des IMRB (Ion Molecule Reaction Bracketing) erlaubt die Abschätzung der Elektronenaffinität durch die Beobachtung von Parametern wie das Vorkommen und der Ratenkonstante bei der Reaktion des ausgesuchten Moleküls mit einer Reihe ausgewählter Systeme, bei denen die thermochemisch wichtigen Parameter, wie die Ionisierungsenergie, die Elektronenaffinität..., verändert werden[3].

Bei der NBIE (Neutral Beam Ionization Energy) bzw. NBAE (Neutral Beam Appearance Energy) Methode wird die Elektronenaffinität bestimmt, indem neutrale Systeme niedrigen Ionisationspotentials (zum Beispiel Alkaliatome)mit kinetischen Teilchen beschossen werden. Findet dabei ein Elektronentransfer statt, so erhält man ein Kation und ein Anion. Die Elektronenaffinität errechnet sich aus der Differenz der Translationsenergie des neutralen Teilchens und dessen Ionisationsenergie[3].

Die „Thermal Charge Transfer“Methode [4, 5] bei der das thermische Gleichgewicht zwischen Anionen und Neutralteilchen bzw. freien Elektronen bestimmt wird und auch „Endoergic³ Charge Transfer “(ECT) [6] , „Colissional Ionization “ [7, 8], „Charge Transfer by Excited Rydberg Atoms “ [9, 10] erlauben die Bestimmung der Elektronenaffinität.

Der Electron Capture Detector (ECD) wurde besonders bei der Ermittlung von Elektronenaffinitäten vom aromatischen Kohlenwasserstoffen eingesetzt [11, 12, 13]. Dabei wird der Elektronentransmissionskoeffizient der Probensubstanz in einer dem Gaschromatographen nachgeschalteten Detektorzelle abhängig von der Temperatur gemessen. Über ein kinetisches Modell mit gewissen Näherungen läßt

³Reaktion die durch Energieabsorption abläuft

sich dann die Elektronenaffinität bestimmen.

Beim Photodetachment Modulated Electron Capture Detector (PD-ECD) wird in die Detektorzelle zusätzlich ein durchstimmbarer Laser eingestrahlt und zum Beispiel die bei einer direkten Schwingungsanregung auftretende Veränderung im Elektronenabsorptionsquerschnitt des Moleküls beobachtet[14].

Eine weitere Variation ist der PDM-ECD, der Photodetachment-Modulated Electron Capture Detector. Bei dieser Art der Messung wird der ECD nicht im DC-Betrieb (Gleichstrombetrieb) betrieben, sondern gepulst. Der gepulste Betrieb erlaubt dabei, die dynamischen Abläufe, die im Ionisationsvolumen ablaufen, besser zu verstehen[15].

2.1.1 Photoinduzierte Prozesse im Anion

Abbildung 2.2 zeigt einen Überblick der möglichen Prozesse und konkurrierenden Mechanismen beim Photodetachment-Prozeß. Die Jablonski-Diagramme zeigen die wichtigen Zustände, Anregungen und Übergänge bzw. Reaktionskanäle.

- a) Photodetachment aus dem Grundzustand eines valenzgebundenen Anions in den neutralen Grundzustand: Durch das absorbierte Licht wird das Anion ins PD-Kontinuum angeregt und zerfällt in ein Neutralteilchen und ein freies Elektron. Die kinetische Energie des Elektrons wird bestimmt durch die Energie des eingestrahlten Lichts, die Lage des Grundzustands des Anions und des Neutralen.
- b) PD aus dem Grundzustand des dipolgebundenen Anions in den Grundzustand des Neutralen: Dipolgebundene Anionen entstehen im Gegensatz zu valenzgebundenen Anionen nicht durch die Aufnahme eines zusätzlichen Elektrons in das Molekülorbital sondern durch eine Bindung des Elektrons im Potential des Dipols. Die Bindungsstärke ist bei dipolgebundenen Anionen sehr gering (< 100 meV [16]).
- c) PD aus dem Anionengrundzustand in angeregte Niveaus des neutralen Moleküls. Mit ausreichend hoher Photonenenergie ist es möglich, angeregte Niveaus des neutralen Moleküls ($T_1, S_1..$) zu erreichen.
- d) PD in einen dissoziativen neutralen Endzustand: Ist der Endzustand beim Photodetachment dissoziativ, dann hat er keine diskreten Energie-

niveaus. Die Folge ist eine starke Verbreiterung der Photoelektronen im Spektrum

- e) Erzeugung eines ladungsgetrennten Zustandes: In manchen Fällen kann, anstatt des PD-Prozesses, eine Ionisation stattfinden. Da die Ladungen im Molekül bzw. Cluster örtlich separiert sind, spricht man von ladungsgetrennten (charge transfer) Zuständen.
- f) Resonante Anregung innerhalb des Anions mit anschliessendem Autodetachment: Mit der richtigen Photonenenergie ist es möglich, statt des PD-Prozesses höhere elektronische oder vibronische Anionenzustände resonant anzuregen. Liegen diese Zustände oberhalb der Photodetachmentschwelle, dann gibt das Anion seine Ladung in einem Autodetachmentprozeß ab.
- g) Resonante Anregung eines dissoziativen Anionenzustands: Trifft man resonant einen dissoziativen Anionenzustand, dann fragmentiert das Anion, ohne die Ladung abzugeben. Das entstehende negativ geladene Fragment kann aber am PD-Prozeß teilnehmen und das Elektron abgeben.

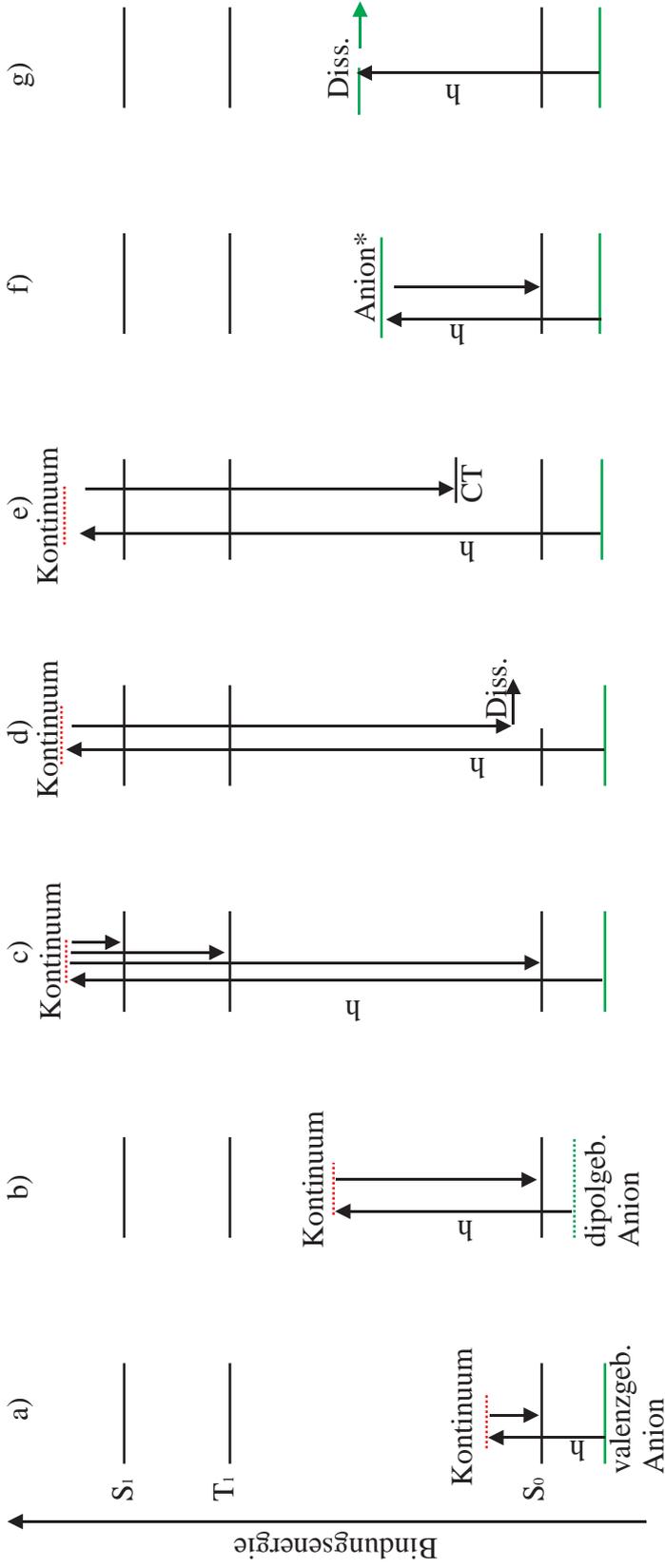


Abbildung 2.2: Jablonski-Diagramme der verschiedenen Zustände, Anregungsmechanismen, Übergänge und Reaktionskanäle, die im Zusammenhang mit dem Photodetachmentprozess auftreten.

- Photodetachment aus valenzgebundenem Anionengrundzustand in den neutralen Grundzustand
- Photodetachment aus dipolgebundenem Anionengrundzustand in den neutralen Grundzustand
- Photodetachment aus Anionengrundzustand in elektronisch angeregte Neutralenzustände
- Photodetachment in einen dissoziativen neutralen Endzustand
- Erzeugung eines ladungstrennten (charge transfer(CT)) Zustandes
- Resonante Anregung innerhalb des Anions mit nachfolgendem Autodetachment
- Resonante Anregung eines dissoziativen Zustandes

2.1.2 Spektroskopische Methoden

Für die Untersuchung elektronischer und vibronischer Zustände gibt es, wie in den vorherigen Abschnitten beschrieben, eine Reihe von Möglichkeiten. Beschränkt man diese auf den Nachweis, der bei der massenselektiven Spektroskopie aus dem Neutral \leftarrow Anion Übergang freiwerdenden Elektronen, so verbleiben noch drei.

Am Anfang des Experiments steht dabei jeweils die Erzeugung des Anions, daran anschließend, die aufgrund der Ladung mögliche Massenselektion, und dann der Beschuss des selektierten Moleküls mit Laserlicht.

Die verbleibenden Methoden unterscheiden sich abhängig vom Einsatz der Lasersysteme und damit dem Gebrauch durchstimmbarer oder fester Wellenlängen in Photodetachment - Spektroskopie (PDS), Photodetachment - Photoelektronenspektroskopie (PD-PES) und Anionen-ZEKE Spektroskopie (Anionen-ZEKE).

- Photodetachment - Spektroskopie (PDS)
Bei der Photodetachment Spektroskopie wird die Wellenlänge des eingestrahlten Lichts variiert und der totale Elektronenstrom gemessen. Immer, wenn ein Energieniveau erreicht wird, ergibt sich durch die Steigerung des totalen Photodetachment-Wirkungsquerschnitts ein höherer Elektronenstrom und somit eine Stufe im PD-Spektrum.
- Photodetachment-Photoelektronenspektroskopie (PD-PES)
Die Photodetachment-Photoelektronenspektroskopie arbeitet mit festfrequentem Laserlicht. Über einen energiewahlweisen Nachweis der abgelösten Elektronen erhält man Informationen über die einzelnen Energiezustände des Moleküls. Die Messung kann sich dabei über große Energiebereiche erstrecken und erlaubt so die gleichzeitige Aufnahme mehrerer elektronischer Zustände eines Moleküls. Einerseits erlaubt die Methode die Aufnahme von Übersichtsspektren, bei Erniedrigung der Photonenergie, damit einer Annäherung an die Detachmentschwelle, aber auch sehr gut aufgelöste Spektren einzelner Zustände.
- Anionen-ZEKE-Spektroskopie (Anionen-ZEKE)
Bei der Anionen-ZEKE-Spektroskopie wird ein durchstimmbarer Laser mit einem energiewahlweisen Nachweis der Elektronen gekoppelt. Immer, wenn die Photonenergie resonant mit einem der neutralen Zustände ist, werden

Elektronen mit verschwindend geringer kinetischer Energie erzeugt (zero kinetic energy (ZEKE)electrons) und anschliessend von den kinetischen räumlich und zeitlich diskriminiert.

2.2 Photodetachment - Photoelektronenspektroskopie

Mit der Methode der PD-PES ist es möglich, elektronische und vibronische Zustände von neutralen Systemen wie Atomen, Molekülen und Clustern in der Gasphase zu untersuchen. Das Anion wird dazu mit Licht einer festen Wellenlänge und einer Photonenergie beschossen, die größer als die Elektronenaffinität ist. Das überschüssige Elektron wird durch diese Energiezufuhr vom System abgelöst und fliegt mit einer Geschwindigkeit weg, die davon abhängt in welchem Zustand es das neutrale System zurückläßt. Die Elektronen bzw. der Anteil Elektronen, der limitiert durch räumliche Begrenzungen, den Detektor erreicht, wird energie-selektiv nachgewiesen und ergibt das PD-Photoelektronenspektrum.

Um übersichtliche Spektren zu erhalten, bei denen sich die einzelnen Peaks eindeutig zuordnen lassen, ist es notwendig die Anionen zu kühlen (Kapitel 3.3). Dadurch wird erreicht, dass die Anionen sich idealerweise alle im Grundzustand befinden und keine Schwingungen irgendwelcher Art angeregt sind. Dieser definierte Anfangszustand erleichtert die eindeutige Zuordnung der Peaks, da die Elektronen vom selben Zustand aus starten und unterschiedliche Energien direkt Energien des neutralen Systems zugeordnet werden können.

Der Anionengrundzustand nimmt aus diesem Grund in dieser Arbeit den Energienullpunkt ein und aus

$$E_{Neutral} = E_{Anion} + h\nu - E_{Elektron} \quad (2.1)$$

wird

$$E_{Neutral} = h\nu - E_{Elektron} \quad (2.2)$$

Da die Photonenergie des eingestrahnten Lichts bekannt ist, lassen sich durch die Messung der kinetischen Energie der Elektronen die Energieniveaus des neutralen Systems ermitteln. Es muß allerdings darauf hingewiesen werden, dass die Anionen nicht immer vollständig gekühlt werden können und im Spektrum

dann weitere Übergänge auftreten, sogenannte „hot-bands“. Manchmal wird auch gezielt die Kühlung verschlechtert, und zwar dann, wenn das Hauptinteresse darin liegt, Schwingungszustände des Anions zu bestimmen. Prinzipiell verringert eine gute Kühlung aber die Anzahl der Peaks im Spektrum und damit die Gefahr, dass sich die vielen Signale überlagern und so eventuell überhaupt keine Zuordnung möglich ist.

Abbildung 2.3 zeigt den Ablauf des Photodetachment-Prozesses innerhalb einer Reaktionskoordinate. Auch hieraus ist ersichtlich um wieviel komplexer sich ein Spektrum gestaltet, wenn zusätzlich angeregte Anionenzustände existieren, denn mit jeder angeregten Schwingung des Anions, sind eine Reihe weiterer Übergänge möglich. Die Abbildung zeigt die Potentialkurven von einem Anion und einem neutralen Molekül mit den dazugehörigen Schwingungsniveaus. Das Potential des Anions liegt tiefer als das des Neutralen, da es für die Bildung stabiler Anionen in der Gasphase eine positive Elektronenaffinität besitzen muss. Da das zusätzliche Elektron normalerweise auch die Geometrie des Systems beeinflusst, ist die Gleichgewichtslage entlang einer willkürlichen Reaktionskoordinate verschoben.

Der optisch angeregte elektronische Übergang ist ein sehr schneller Prozess. Es wird deshalb davon ausgegangen, dass sich die Atome des untersuchten Moleküls während des Übergangs in Ruhe befinden und der Übergang im Potentialschema wird deshalb vertikal eingezeichnet. Die Annahme des schnellen Übergangs führt dann zum **Frank-Condon-Prinzip** [17], welches eine große Hilfe bei der Interpretation von Spektren im allgemeinen und von PD-PES Spektren im speziellen darstellt. Laut Frank-Condon Prinzip hängt das Übergangsmoment M vom Überlappintegral der Schwingungswellenfunktion ψ_{ab} :

$$M \sim \int_{-\infty}^{+\infty} \psi_v \cdot \psi_{v'} d\tau \quad (2.3)$$

M = Übergangsmoment

ψ_v = Schwingungswellenfunktion des Anfangszustandes

$\psi_{v'}$ = Schwingungswellenfunktion des Endzustandes

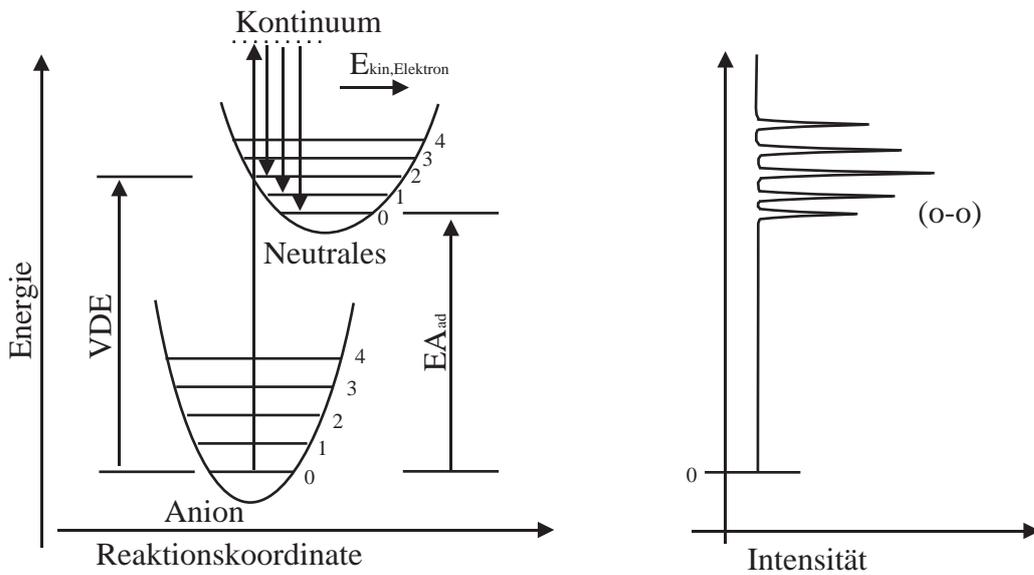


Abbildung 2.3: Potentialkurvenschema zur PD-PES: Durch Einstrahlung von Laserlicht wird das Anion in einem 1-Photonenschritt ins PD-Kontinuum angeregt. Die Energie der Elektronen ist abhängig vom Zustand in dem das neutrale Molekül zurückgelassen wird. Die adiabatische Elektronenaffinität - die tatsächliche Bindungsenergie des Elektrons am neutralen Molekül - ist definiert als die Energiedifferenz zwischen der Energie des Grundzustands des Anions und des Grundzustands des neutralen Moleküls. Die vertikale Detachmentenergie beschreibt den Übergang in der Gleichgewichtslage des Anions
die **linke Seite** zeigt ein typisches PD-Spektrum mit einer Intensitätsverteilung der einzelnen Peaks, die sich aufgrund der Frank-Condon-Faktoren ergibt

Das Quadrat dieses Integrals wird als Frank-Condon-Faktor bezeichnet und ist ein Maß für den Überlapp der beiden Schwingungswellenfunktionen. Die Intensität eines (erlaubten) Übergangs ist proportional zum Frank-Condon-Faktor. Unterscheiden sich Anion und neutrales Molekül signifikant in ihrer Geometrie, wie es beispielhaft auch in [Abbildung 2.3](#) der Fall ist, so führt dies zu geringeren Frank-Condon-Faktoren und damit zu geringeren Intensitäten der entsprechenden Übergänge im Spektrum. Sind die Geometrien mehr oder weniger identisch, dann nimmt das Überlappintegral ($v'_0 \leftarrow v''_0$) ein Maximum ein und damit auch die Intensität des Übergangs. Der Übergang vom Grundzustand des Anions in den Grundzustand des neutralen Moleküls, der (0-0)-Übergang ist dann zum Beispiel im Spektrum als sehr prägnanter Peak zu sehen. Der Ursprung des schematischen Spektrums in [Abbildung 2.3](#) (rechte Seite) entspricht dem (0-0)-Übergang, dem Übergang vom Grundzustand des Anions in

den Grundzustand des Neutralen. Dieser Übergang entspricht der adiabatischen Elektronenaffinität, der tatsächlichen Bindungsenergie des Elektrons im Anion. Die Energiedifferenz, die sich beim vertikalen Übergang vom Anion ins Neutrale errechnet, wird als vertikale Detachmentenergie bezeichnet. Ist der Geometrieunterschied zwischen Anion und neutralem Molekül sehr stark, so kann es sein, dass die Frank-Condon-Faktoren für den (0-0)-Übergang so klein werden, dass es nicht mehr möglich ist, die adiabatische Elektronenaffinität zu bestimmen.

2.2.1 Wirkungsquerschnitt

Der Wirkungsquerschnitt oberhalb einer gegebenen Schwelle⁴ ist energieabhängig. Eine allgemeine Theorie dieser Abhängigkeit wurde erstmals von Wigner [18] vorgeschlagen (\rightarrow Wigner'sche Schwellengesetze). Die für den PD-Prozeß wichtigen Aspekte sind in einem Übersichtsartikel von Rau [19] dargestellt. Danach hängt der Wirkungsquerschnitt eines Prozesses, bei dem zwei Teilchen entstehen, von der Wechselwirkung mit der größten Reichweite ab. Da beim PD-Prozeß ein neutrales Teilchen und ein Elektron entstehen, besteht zwischen den Teilchen keine Coulombwechselwirkung und somit ist die Drehimpulswechselwirkung ausschlaggebend für den Wirkungsquerschnitt.

$$\sigma \sim (E - E_{th})^{l+1/2} \quad (2.4)$$

σ = Detachmentwirkungsquerschnitt

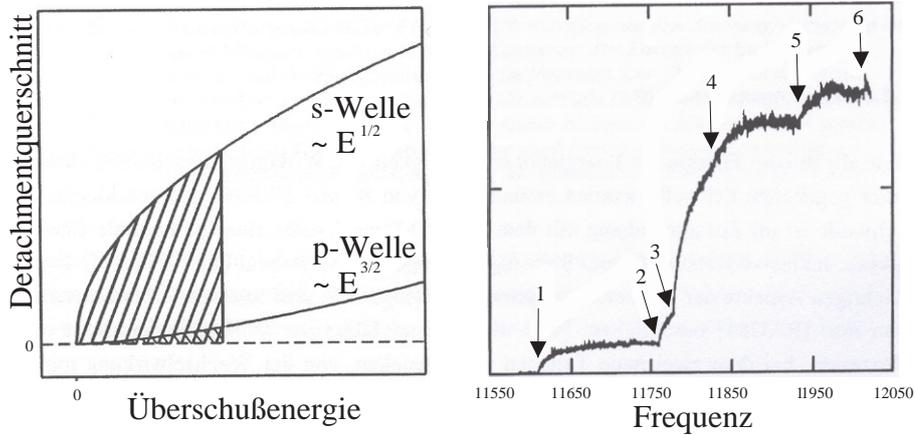
E = Photonenenergie

E_{th} = Schwellenenergie

l = Bahndrehimpulsquantenzahl

Das freiwerdende Elektron bestimmt durch den Drehimpuls, den es mitnimmt, den Detachmentwirkungsquerschnitt. Entsprechend einem Drehimpuls von $l=0,1,2,\dots$ spricht man von s,p,d-Wellendetachment. Abbildung 2.4 zeigt, wie sich der Detachmentquerschnitt für die Fälle des s- und p-Wellendetachment, in Abhängigkeit von der Überschußenergie ($E - E_{th}$), entwickelt. Für die Photodetachment - Photoelektronenspektroskopie ist dabei vor allem der Bereich knapp über der Schwelle sehr interessant da sich dort s- und p-Welle sehr stark unterscheiden.

⁴Als Schwelle gilt dabei jedes neutrale Energieniveau inklusive Rotationen und Schwingungen

**Abbildung 2.4:**

links: Abhängigkeit des Detachmentquerschnittes von der Überschussenergie ($E - E_{th}$) für s- und p-Wellendetachment

rechts: PD-Spektrum von O^- [20]

Für die PD-PE-Spektroskopie bringt der Energieabhängige Detachmentwirkungsquerschnitt beim p-Wellendetachment starke Einflüsse mit sich. Der Anstieg ist äußerst flach und insgesamt ist der Detachmentquerschnitt sehr niedrig. Auf der rechten Seite der Abbildung ist ein PD-Spektrum von O^- [20] wiedergegeben, welches s-Wellendetachment zeigt. Die Pfeile markieren die einzelnen Schwellen.

2.2.2 Polarisationsabhängigkeit

Die meisten der für die PD-PE-Spektroskopie eingesetzten Lasersysteme liefern polarisiertes Licht und beeinflussen damit den differentiellen Detachmentquerschnitt. Nach Cooper und Zare [21] ist der differentielle Wirkungsquerschnitt durch folgenden Ausdruck gegeben:

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} \sim \frac{\sigma_{total}}{4\pi} [1 + \beta \cdot P_2(\cos\Theta)] \quad (2.5)$$

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \text{differentieller Detachmentquerschnitt}$$

$$\sigma_{total} = \text{Gesamtdetachmentquerschnitt}$$

$$\beta = \text{Anisotropie Parameter}$$

$$P_2(\cos\Theta) = 1/2(3 \cos^2 \Theta - 1) \text{ Legendre Polynom 2-ter Ordnung}$$

$$\Theta = \text{Winkel zwischen Polarisations Ebene des einfallenden Lichts und der Auslaufrichtung des emittierten Elektrons}$$

Der Detachmentquerschnitt wird demnach bei Einsatz polarisierten Lichts winkelabhängig, wobei die Winkelabhängigkeit durch den Anisotropieparameter β bestimmt wird. Der Anisotropieparameter wiederum ist vom Drehimpuls abhängig (Gleichung 2.6) und nimmt Werte zwischen 2 ($\rightarrow \frac{d\sigma}{d\Omega} \sim \cos^2 \Theta$) und -1 ($\rightarrow \frac{d\sigma}{d\Omega} \sim \sin^2 \Theta$) an. Abbildung 2.5 zeigt die Situation für horizontal polarisiertes Laserlicht. Die Pfeile zeigen die Wahrscheinlichkeit an, dass die Elektronen in eine bestimmte Richtung emittiert werden. Ist $\beta = 0$, so gibt es keine Winkelabhängigkeit für die Emission der Elektronen von der Polarisation des eingestrahnten Laserlichts; die Emission der Elektronen erfolgt isotrop.

$$\beta = \frac{L(L-1) \cdot \sigma_{L-1}^2 + (L+1)(L+2) \cdot \sigma_{L+1}^2 - 6L(L+1) \cdot \sigma_{L+1} \sigma_{L-1} \cdot \cos(\delta_{L+1} - \delta_{L-1})}{(2L+1) \cdot [L \cdot \sigma_{L-1}^2 + (L+1) \cdot \sigma_{L+1}^2]} \quad (2.6)$$

$$\begin{aligned} \delta_L &= \text{Phasenshift der L-ten Partialwelle} \\ \sigma_{L\pm 1} &= \int_0^\infty R_{nL} \cdot r \cdot R_{kL\pm 1} dr \quad \text{Dipol-Radial-Matrixelement} \end{aligned}$$

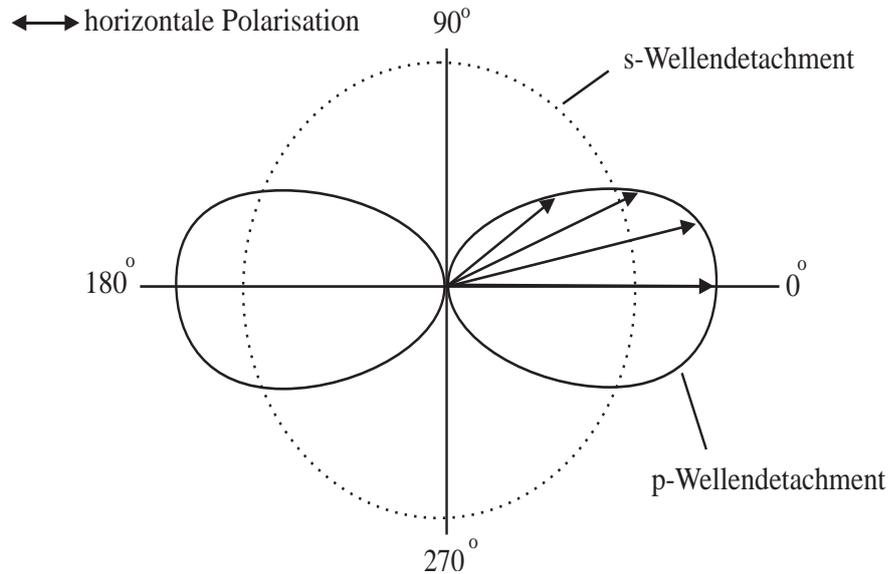


Abbildung 2.5: Abhängigkeit des Detachmentquerschnitts von dem Winkel zwischen der Polarisation des eingestrahnten Laserlichts und der Nachweisrichtung der Elektronen für $\beta=2$ (durchgezogene Linie) und $\beta=0$ (gestrichelte Linie)

Ebenso, wenn das eingestrahlte Licht mit einem Winkel von 54.7° (dem magischen Winkel) polarisiert ist, denn dann wird das Legendre Polynom 2-ter Ordnung aus Gleichung 2.5 Null. Für $\beta = 2$ ergibt sich eine keulenförmige Abstrahlcharakteristik, die zur Folge hat, dass zum Beispiel in einem Detektionswinkel von 90° im Verhältnis zur Polarisation des eingestrahnten Lichts, die Wahrscheinlichkeit für eine Elektronenemission nahezu Null ist.

Im Experiment ist der Detektor meist an einem festen Platz angebracht, in unserem Fall senkrecht zur Anionenflugrichtung. Durch Variation der Polarisationsrichtung des eingestrahnten Laserlichts und eine Interpretation der Spektren für unterschiedliche Polarisationsrichtungen, sind Rückschlüsse auf Orbitalsymmetrien möglich[22, 23].

2.2.3 PD-PES für die Triplett spektroskopie

Triplett-Zustände sind aufgrund ihrer beiden ungepaarten Elektronen und ihrer langen Lebensdauer von besonderem Interesse für die Photochemie.

Bei Substanzen mit abgeschlossener Schale (Grundzustand S_0) ist der erste angeregte Zustand der Triplett-Zustand. Die Elektronen erreichen in diesem Zustand die geringstmögliche Abstossung. Die Austauschwechselwirkung macht die Triplett-Zustände energetisch günstiger als die entsprechenden Singulett-Zustände. Da die beiden Zustände unterschiedliche Spinnultiplizität besitzen, sind Übergänge zwischen ihnen eigentlich verboten, treten aber dennoch auf, da sie infolge der Spin-Bahn-Wechselwirkung schwach miteinander koppeln. Der $S_0 \leftarrow T_1$ Übergang wird als Phosphoreszenz bezeichnet und besitzt in der Gasphase typische Lebensdauern von 10^{-4} - 10^2 s [17, 24]. Oft wird der unterste Triplett-Zustand durch sogenanntes „inter system crossing“, einen strahlungslosen Übergang $T_1 \leftarrow S_1$ besetzt.

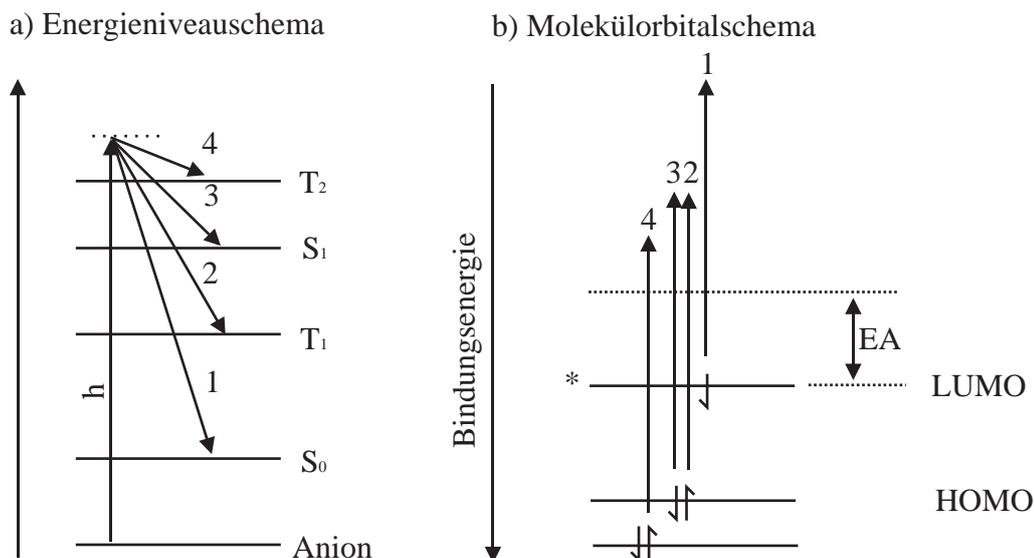


Abbildung 2.6: Energieniveauschema (a) und Molekülorbitalschema (b) zur Veranschaulichung der PD-PE-Spektroskopie elektronisch angeregter Zustände von Molekülen mit abgeschlossener Schale. Bei ausreichender Detachmentenergie können auch Elektronen aus tieferen Molekülorbitalen über die Detachmentsschwelle angehoben werden. Abhängig davon, welches Elektron entfernt wird, befindet sich das neutrale Molekül nach dem Detachment im $S_0(1)$, im $T_1(2)$, im $S_1(3)$ oder im $T_2(4)$...Zustand.

Die PD-PES Methode eignet sich hervorragend, solche Triplett-Zustände zu untersuchen. Entfernt man aus einem Molekül ein Elektron, so ändert sich der Gesamtspin S um $\pm 1/2$ und die Spinmultiplizität $2S+1$ um 1 oder -1. Anionen von Molekülen mit abgeschlossener Schale sind Dubletts ($S=1/2$) deshalb können beim Photodetachment sowohl Singulett- ($S=0$) als auch Triplett-Zustände ($S=1$) erreicht werden.

Die Intensität der Übergänge zu Triplett-Zuständen ist im Vergleich mit solchen zu Singulett-Zuständen im PD-PE-Spektrum stärker. Grund hierfür ist die 3-fache Entartung der Triplett-Zustände, dadurch erhöht sich die Wahrscheinlichkeit für Übergänge in den Triplett-Zustand.

2.2.4 Photodissoziation

Ein Konkurrenzprozeß zur PD-PES, bei dem zumindest nicht direkt ein Elektron freigesetzt wird, ist die Photodissoziation des Anions in ein Fragment und ein oder mehrere neutrale Fragmente. Das Anion wird dabei in einen Zustand angeregt

der repulsiv ist und dissoziiert.

Bei ausreichend langen Laserpulsdauern, Intensitäten und ausreichender Photonenenergie ist es möglich, ein PD-Photoelektronen-Spektrum des geladenen Fragments aufzunehmen. Voraussetzung dafür ist, neben den gerade genannten, dass die Dissoziation auf einer kürzeren Zeitskala erfolgt als der Laserpuls lang ist (typisch 6 - 10ns). Nur dann kann anschliessend an die Dissoziation überhaupt Photodetachment an dem negativ geladenen Fragment stattfinden. Beispiele für diesen Prozeß finden sich in dieser Arbeit bei der Untersuchung der Chlor-Nitroxiverbindungen. Bei der Aufnahme von PD-PE-Spektren ist aus diesem Grund immer darauf zu achten, ob eventuell Photoelektronen aus dem Detachment eines Fragments des ursprünglichen Moleküls das Spektrum überlagern.

2.2.5 Elektronenaffinität

Die Elektronenaffinität bezeichnet die Energiedifferenz zwischen einer ungeladenen Substanz und ihrem negativ geladenen Ion. Sie ist eine wichtige Eigenschaft von Atomen, Molekülen und Clustern und resultiert aus der Anlagerung eines zusätzlichen Elektrons an neutrale Systeme.

Die Elektronenaffinität, die die Energiedifferenz beim Übergang vom Grundzustand des Anions in den Grundzustand des neutralen Moleküls beschreibt, ist die adiabatische Elektronenaffinität. Im PD-PE-Spektren wird dieser Übergang bzw. das Photoelektronensignal dieses Übergangs als ($0 - 0$) Übergang bezeichnet. Ist die adiabatische Elektronenaffinität experimentell nicht ermittelbar, zum Beispiel wegen geringer Frank-Condon-Faktoren, kann nur die vertikale Detachmentenergie bestimmt werden (siehe hierzu auch Abbildung 2.7 und Kapitel 2.2).

Da es keine einfachen, allgemeingültigen Regeln für die Vorhersage von Elektronenaffinitäten gibt, ist es sehr schwierig, diese zu bestimmen. Für alle, ausser den kleinsten Molekülen hat sich die Genauigkeit von 0.1 - 0.2eV mit der sich die Elektronenaffinität theoretisch bestimmen läßt, im letzten Jahrzehnt nicht verändert. Für größere Moleküle mit mehreren Atomen sind die momentan angewandten Methoden zur exakten Berechnung der Elektronenaffinität sehr rechenintensiv[25]. Schaut man auf die einfachsten Systeme, die Atome, wird einem schnell bewußt wie komplex sich die Bestimmung der Elektronenaffinität gestalten kann. Da

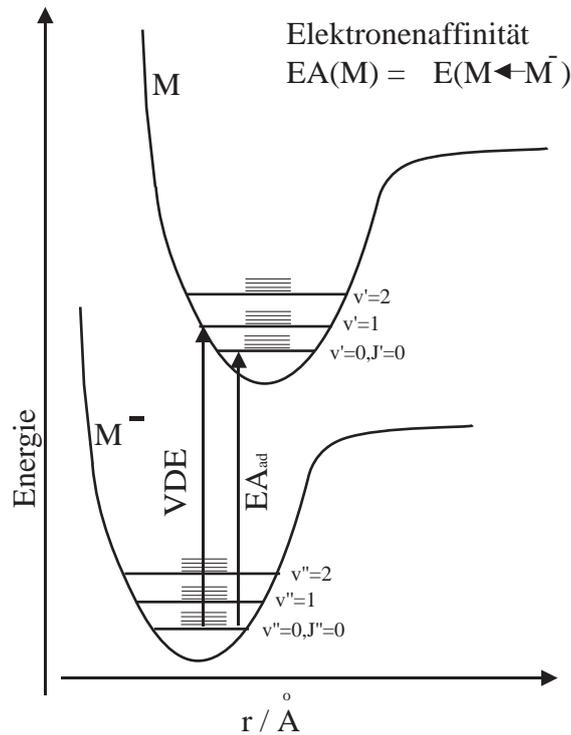


Abbildung 2.7: Potentialkurvendiagramm für ein anionisches und ein neutrales Molekül. Die eingezeichneten Pfeile beschreiben die adiabatische Elektronenaffinität (EA_{ad}) und die vertikale Detachment-Energie (VDE)

es für die Atome energetisch am günstigsten ist, ihre äußerste Schale zu füllen und möglichst die Edelgaskonfiguration zu erreichen, gilt als grobe Faustregel, dass die Elektronenaffinität im Periodensystem von links nach rechts zunimmt. Halogene besitzen also eine sehr hohe Elektronenaffinität. Die Edelgase können aufgrund ihrer abgeschlossenen Schalen kein zusätzliches Elektron aufnehmen. Schon bei diesen einfachsten Systemen existieren Ausnahmen: bei den Elementen der V-ten Hauptgruppe (N, P, ...) ist die Elektronenaffinität deutlich abgesenkt. Da diese Atome über halbvolle p-Schalen verfügen, führt die Aufnahme eines zusätzlichen Elektrons zu einer doppelten Besetzung in einem der p-Orbitale und damit zu einer Elektronen-Abstossung[26]. In Molekülen verkompliziert sich die Situation dadurch, dass mehrere Atome miteinander wechselwirken, indem sie Bindungen eingehen und Elektronen teilen. Zwei Grenzfälle, der lokale und der globale Effekt, welche die Bildung einer positiven Elektronenaffinität bewirken können, lassen sich bei der Abschätzung, ob ein Molekül eine positive EA besitzt, zu Rate ziehen[26].

- Der lokale Effekt

Ein Zentralatom mit positiver Elektronenaffinität kann für ein ganzes Molekül eine Erhöhung der EA zur Folge haben. Das zusätzliche Elektron ist in diesem Fall stark an diesem Zentralatom lokalisiert[26]. Dieser Effekt tritt zum Beispiel auch bei den in Kapitel 4.1 und 4.2 gemessenen Elektronenaffinitäten von Nitrobenzol und Chlornitrobenzol auf. Im Chlornitrobenzol wird dabei ein Wasserstoffatom durch ein Chloratom mit hoher EA ersetzt. Dieses Chloratom stellt dann das positive Zentralatom dar und erhöht die Elektronenaffinität.

- Der globale Effekt

Im Falle konjugierter Kohlenwasserstoffe wird durch eine Delokalisierung des Elektrons über das π System dessen Anion stabilisiert und gleichzeitig die EA erhöht[26]. Wird die Ladung dabei auf möglichst viele Atome verteilt, so muß jedes einzelne nur einen Bruchteil der Ladung aufnehmen und das Molekül kann die negative Ladung besser behalten.

Realistisch betrachtet, sind die meisten Moleküle natürlich komplexe Systeme, auf die keiner der beiden Grenzfälle ausschließlich anwendbar ist.

In welchen Bereichen ist die Elektronenaffinität eines Stoffes von Interesse?

Die Bedeutung der Elektronenaffinität wird klar, wenn man sich die vielfältigen Gebiete betrachtet, in denen sie eine wichtige Rolle spielt. Die folgende Auflistung enthält dazu einige Beispiele von Bereichen, in denen dies der Fall ist. Dazu gehören neben den rein chemischen Gebieten auch solche wie Materialwissenschaften und die Umweltchemie

- Halbleiter [27, 28, 29, 30]

Bei Halbleitermaterialien, die durch ihren Einsatz in elektrischen und lichttechnischen Geräten weit verbreitet sind, ist vor allem interessant, wie sich die Elektronentransfer-Effizienz verändern bzw. steuern läßt. Moleküle, deren Eigenschaften sich systematisch verändern lassen, und die auf einer Halbleiteroberfläche chemisorbieren, ermöglichen es, die elektronischen Eigenschaften eines Halbleiters vielseitig und reproduzierbar zu ändern. Zu den entscheidenden Merkmalen eines Halbleiters gehören die

Oberflächenpotentiale, die Oberflächenzustände, die Austrittsarbeit, die Elektronenaffinität und Bandverschiebungen[27].

- Molekulare Cluster [31, 32, 33, 34]

Die Anionensolvatation auf mikroskopischem Level ist stark beeinflusst vom negativ geladenen Anion und den ersten „angelagerten“ Atomen oder Molekülen. Die Untersuchung von Anion-Molekül-Komplexen ist deshalb von großer Bedeutung für das Verständnis von Ion - Solvations - Phänomenen.

- Stratosphärenchemie [35]

Halogenoxide spielen beim Ozonabbau in der Stratosphäre eine bedeutende Rolle. Durch die Untersuchung der Elektronenaffinitäten dieser Systeme ist es möglich, deren Einfluss und Beteiligung in den jeweiligen Prozessen abzuschätzen.

- Fulleren-Chemie [36]

In der Fullerenchemie ist ein interessanter Gesichtspunkt, wie sich die Elektronenaffinität beteiligter Stoffe mit der Größe des Fulleren verändert. Zum Beispiel wird bei Metallfullerenen durch Messung der Elektronenaffinität untersucht, wie der „charge-transfer“ Prozeß vom Metall-Atom zum Fulleren von der Größe des Fullerenkäfigs abhängt[36]

- Photolumineszenz von Polymeren [37, 38, 39]

Um zum Beispiel die Performance von organischen LED's (Light emitting diode's) zu verbessern, ist es notwendig, die Injektionsrate von Elektronen und Löchern von den entgegengesetzten Elektroden im Gleichgewicht zu halten. Es ist dabei von Interesse, zusammengehörende Polymere zu erhalten, die beide Funktionen in einer Lage von LED's besitzen [37]. Die Messung der Elektronenaffinität trägt dabei zur Bestimmung der Differenz zwischen dem HOMO (Highest Occupied Molecular Orbital) und dem LUMO (Lowest Unoccupied Molecular Orbital) bei und spielt so eine wichtige Rolle bei der Findung neuer Materialien.

- Entwicklung von Flachbildschirmen [40]

Feldemissions-Displays enthalten Materialien, die, wenn sie auf ein schwaches negatives Potential gelegt werden, Elektronen emittieren. Die freigesetzten Elektronen stimulieren dann eine Lichtemission vom/am

Phosphorschirm. Um billige Dünnschichtkathoden herzustellen, werden deshalb Materialien gesucht, die beim Anlegen eines schwachen Feldes einen merklichen Elektronenstrom emittieren. Eine geringe Elektronenaffinität ist also eine Voraussetzung, die diese Materialien mitbringen müssen.

- Bestimmung von biochemischen Abläufen im Zusammenhang mit Elektronentransfer, Photosynthese, oxidativer Phosphorylierung und oxidativer Beanspruchung [41, 42, 43, 44, 45, 46, 47]

Elektronen-Transfer-Reaktionen stehen im Zentrum vieler biochemischer Prozesse und auch der Reaktionen die im photosynthetischen Reaktionszentrum ablaufen. Die meisten Elektron-Transfer-Reaktionen beinhalten spezielle Chromophore die mit den relevanten Proteinen verbunden sind. Die Kenntnis der Redoxpotentiale, der Ionisierungspotentiale und der Elektronenaffinität der unterschiedlichen Chromophore ist deshalb äusserst wichtig für das Verständnis der Elektronentransfer-Mechanismen [45].

Historisch gesehen hat sich die experimentelle Bestimmung der Elektronenaffinität als schwer erwiesen. Vor 1970 waren die Messungen meist indirekt und unzuverlässig [25]. Die frühen Methoden des Anionen-Photodetachments, bei der konventionelle Lichtquellen benutzt wurden, sind von Branscomb et. al. 1953 zur direkten Bestimmung der Elektronenaffinität eingeführt worden [48]. Die Entwicklungen der Lasertechnik hat die experimentelle Situation aber schnell verbessert. 1970 hat Lineberger erstmals durchstimmbare Farbstofflaser für die Bestimmung der Elektronenaffinität über die Methode der PD-Schwellspektroskopie eingesetzt [49]. Die Photodetachment-Spektroskopie und die Photodetachment-Photoelektronenspektroskopie haben sich dabei als die Methoden erwiesen, mit denen die genaueste Bestimmung der Elektronenaffinität möglich ist. Diese und eine Reihe weiterer nützlicher Informationen, zum Beispiel von über 1000 Elektronenaffinitäten verschiedener Moleküle, die über Photoelektronenexperimente bestimmt wurden, sind in einem Artikel von Ellison und Schaefer [25] zusammengefasst. Auf weitere Übersichtsartikel von Lineberger [50] und Kebarle [51] sei zusätzlich hingewiesen.

2.3 Anionen-ZEKE-Spektroskopie

Die Anionen-ZEKE-Spektroskopie (**Z**ero **K**inetic **E**nergy) ist eine Weiterentwicklung der PD-PE-Spektroskopie mit der im Vergleich zur PD-PES höhere

Auflösungen erzielt werden können.

Bei dieser Methode wird während der Messung die Wellenlänge des Detachmentlasers kontinuierlich verändert. Stimmt die Wellenlänge mit der Lage eines Zustandes im Molekül überein, so findet resonantes Elektronendetachment statt. Die resonant freigesetzten Elektronen besitzen nahezu keine kinetische Energie und verharren demzufolge, im Idealfall, am Ort des Detachments während sich Elektronen mit kinetischer Energie vom Detachmentort entfernen.

Zum Zeitpunkt wenn ein zeitlich abgestimmter Spannungspuls angelegt wird, befinden sich die Elektronen also an unterschiedlichen Stellen im Potential des Abzugsfeldes und werden damit unterschiedlich schnell zum Detektor hin beschleunigt. Elektronen mit „Nullenergie“ werden zeitlich mit Hilfe von elektronischen Gates und räumlich durch eine Blendenanordnung von kinetischen Elektronen getrennt. Sind die zeitlichen Separationsgates richtig eingestellt, so erhält man, wenn die Laserwellenlänge resonant mit der Lage eines Zustandes übereinstimmt, ein Signal das von den Nullkinetischen Elektronen stammt. Die Bindungsenergie, die diese Elektronen im Molekül hatten, ergibt sich dann direkt über die Wellenlänge des zu diesem Zeitpunkt eingestrahlt Laserlichts.

Die Anionen-ZEKE-Spektroskopie besticht durch die hohe Auflösung, die sie ermöglicht. So wurde bei der Anionen-ZEKE-Spektroskopie an FeC_2 eine Auflösung von 0.2meV erreicht[52]. Auflösungen von 1.5meV können bei Messungen im „Routinebetrieb“ erreicht werden.

Die Tatsache, dass weltweit nur drei Experimente dieser Art realisiert sind⁵, zeigt aber wie aufwendig und komplex sich diese Art der Anionen-Spektroskopie gestaltet.

⁵Neumark [53], Ganteför [54],Boesl[52]

3. Experimenteller Aufbau

Innerhalb dieses Kapitels wird auf die technischen Aspekte der für diese Arbeit eingesetzten Apparatur und die für die Messung angewandten Methoden genauer eingegangen und ihre Funktionsweise beschrieben. Die kombinierte Anionen- / Photodetachment-Photoelektronen-Flugzeit Apparatur gliedert sich in drei große Teilbereiche:

- die Ionenquelle
- die Massenselektion im Anionen ToF (Time of Flight) Spektrometer
- der energieselektive Nachweis im Elektronen ToF Spektrometer

Ausserdem wird in einem Unterkapitel noch auf die eingesetzten Lasersysteme und die zur Vakuumerzeugung benutzten Systeme eingegangen werden. Für weitere, detaillierte Beschreibungen des Experimentaufbaus wird auf die Arbeiten von Bäßmann [55] und Drechsler [56] hingewiesen.

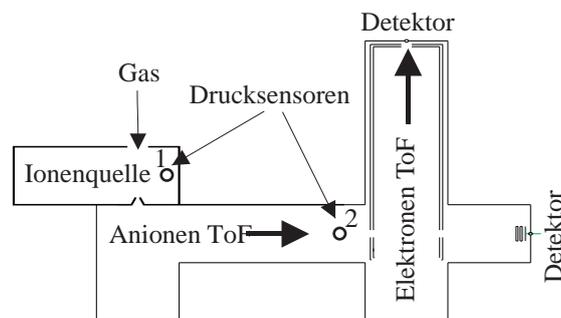


Abbildung 3.1: Stark vereinfachtes Schema des Anionen-PD-Photoelektronenspektrometers

3.1 Die Apparatur im Überblick

Abbildung 3.2 bietet einen Überblick über die gesamte Apparatur mit ihren einzelnen Elementen, wie sie für die massenspektrometrischen und photoelektronischen Messungen dieser Arbeit eingesetzt wurde.

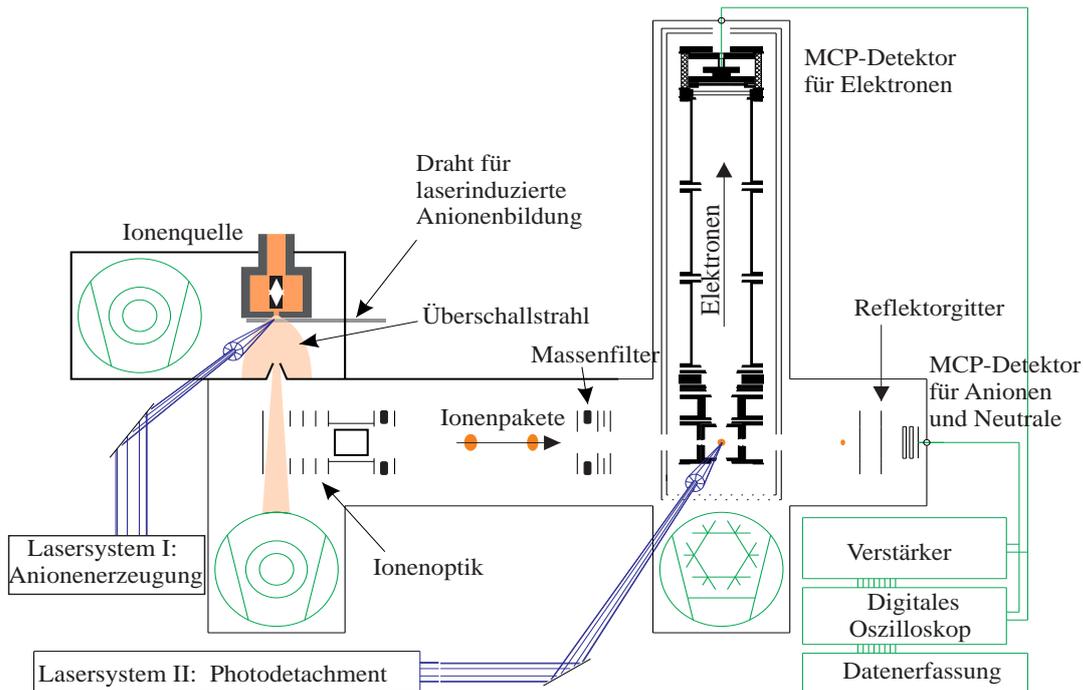


Abbildung 3.2: Schematische Darstellung des Aufbaus des Anionen - PD - Photoelektronenspektrometers

Die Anionenerzeugung findet in der ersten Phase des Experiments statt. Dort werden mittels laserinduzierter Elektronenanlagerung in der Ionenquelle geladene Moleküle erzeugt. Ein kurzer Laserlichtpuls wird dazu auf einen in der Ionenquelle angebrachten Draht fokussiert, um über den photoelektrischen Effekt aus diesem Elektronen auszulösen. Die erzeugten freien Elektronen können sich dann im Überschallmolekularstrahl an atomaren und molekularen Systemen anlagern und negativ geladene Ionen bilden. Über einen Skimmer gelangt der Kernstrahl der Moleküle in den Bereich der gepulsten Ionenoptik, in welchem die Ionen senkrecht zu ihrer Eintrittsrichtung in das Massen-Flugzeitspektrometer abgezogen werden. Auf ihrem Weg passieren sie zuerst eine Ablenkeinheit und eine Elek-

tronenlinse. Diese ermöglichen es, Korrekturen an der Strahllage durchzuführen, dann folgt eine weitere Elektronenlinse, mit der sich der Ionenstrahl räumlich auf den Detachmentort fokussieren / defokussieren läßt und schliesslich ein Massensfilter, das es erlaubt, selektiv einzelne Massen oder Massengruppen passieren zu lassen. Im Ortsfokus des Massenspektrometers können dann, zeitlich abgestimmt mit dem Detachmentlaser, die ausgewählten Anionen photoneutralisiert werden. Am Ende des Anionen-ToF befindet sich ein Multi-Channel-Plate Detektor für die Detektion der Anionen und Neutralen. Ein Teil der im Ortsfokus mit dem Detachmentlaser abgelösten Elektronen fliegt in das zweite, senkrecht angebrachte Flugzeitspektrometer und wird dort ebenfalls von einem MCP Detektor aufgezeichnet.

3.2 Vakuumerzeugung

An die unterschiedlichen Bereiche der Apparatur werden, was den dort vorherrschenden Druck betrifft, unterschiedliche Bedingungen gestellt. Im Bereich der Ionenquelle ist es in erster Linie wichtig, einen ausreichenden Druckunterschied zwischen dem Hintergrundgasdruck und dem Druck in der Ionenquelle zu erhalten. Damit wird gewährleistet, dass die Moleküle im sogenannten 'jet' (Überschallmolekularstrahl) eine ausreichende Kühlung erfahren und in einem möglichst niedrigen rovibronischen Zustand vorliegen. Für eine effiziente Anionenerzeugung ist aber gleichzeitig ein hoher Gasfluß sinnvoll; dieser verursacht aber eine hohe Gaslast im Bereich der Ionenquelle und somit eine schlechtere Kühlung im jet. Im Vergleich zu früheren Arbeiten wurden deshalb weitere Pumpen angebracht um so entweder den Gasfluß bei gleichen Druckverhältnissen wie bisher zu erhöhen oder durch einen größeren Druckunterschied eine bessere Kühlung der Moleküle zu erreichen. Zusätzlich zu einer Leybold Turbomolekularpumpe mit einem Saugvermögen von 360 l/s wurde eine weitere Turbomolekularpumpe mit einem Saugvermögen von 210 l/s an der Ionenquelle angebracht. Diese Maßnahme erlaubte eine Verringerung des Drucks in der Ionenquelle, der bisher im mittleren bis oberen 10^{-4} mbar Bereich lag, auf bis zu $2 \cdot 10^{-5}$ mbar bei gleichzeitiger Steigerung der Gaslast durch den Einsatz größerer Düsenöffnungen.

Die erste Stufe des Massenspektrometers, die Ionenoptik, wird durch einen Skimmer von der Ionenquelle getrennt. Der Skimmer hat dabei zwei grundlegende Funktionen; zum einen schneidet er aus dem Ionenstrahl einen Anteil mit annähernd gleichen kinetischen Geschwindigkeitskomponenten heraus, zum

anderen dient er als Druckreduzierstufe zwischen Ionenquelle und Ionenoptik. Die Ionenoptik wird von einer weiteren Turbomolekularpumpe mit einer Saugleistung von 170 l/s gepumpt. Den größten Einfluß auf das Gelingen des Photoelektronenexperimentes haben die Vakuumbedingungen im Bereich des Elektronen-ToF. Vor allem beim Einsatz von energiereichem Detachmentlaserlicht im Ultravioletten Bereich spielen Restgasanteile eine wichtige Rolle. Kohlenwasserstoffe zum Beispiel, besitzen bei diesen Photonenenergien einen sehr hohen Wirkungsquerschnitt für die Multiphotonenionisation und emittieren somit Elektronen, die das eigentliche Photoelektronenspektrum stören oder sogar überdecken können. Auch die Anionen, die mit kinetischen Energien von über einem keV diesen Bereich passieren, können über Stoßdetachment mit dem Restgas unerwünschte Elektronen freisetzen. Experimente die mit niedrigeren kinetischen Energien der Anionen durchgeführt wurden (600eV), verursachten aber in dem von uns erreichten Druckbereich (Sensor 2: $1 \cdot 10^{-7}$ mbar) keine merkliche Änderung des Hintergrundsignals .

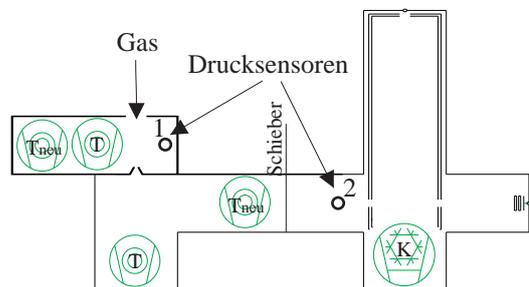


Abbildung 3.3: Lage der Pumpen und Drucksensoren T: Turbomolekularpumpe, K: Kryopumpe

Drucksensor 2 ist relativ weit vom eigentlichen Detachmentort und der Kryopumpe entfernt¹. Der tatsächliche Druck am Detachmentort liegt bei einem maximal von der Kryopumpe erreichbaren Druck von $1 \cdot 10^{-11}$ mbar wesentlich unter dem gemessenen Druck am Sensor.

Um den Restgasdruck so niedrig wie möglich zu halten, wurde im Bereich der freien Driftstrecke eine zusätzliche Turbomolekularpumpe mit einem Saugvermögen

¹da der Meßkopf ebenfalls Elektronen emittiert welche die Messung beeinflussen könnten

von 210 l/s angebracht, um die Gaslast für den Hochvakuumbereich des Elektronen-Flugrohrs mit der direkt unter diesem angebrachten Kryopumpe mit 1600 l/s Saugvermögen zu entlasten.

3.3 Ionenquelle und Anionenerzeugung

Die größere Komplexität der Anionen-Massenspektrometrie im Vergleich zur Massenspektrometrie an Kationen zeigt sich schon bei der Bildung des erwünschten Ladungszustandes selber und im Falle der negativen Ladung auch noch durch die Beschränkung der Systeme auf solche mit positiver Elektronenaffinität. Bei der Massenspektrometrie von Kationen können diese in ungeladenem Zustand in die Ionenoptik gebracht und dort ionisiert und abgezogen werden. Bei der Massenspektrometrie von Anionen muss an erster Stelle eine geeignete Methode gefunden werden, wie sich Anionen ausreichend und zudem stabil erzeugen lassen. Die stabile Erzeugung bezieht sich dabei sowohl auf die Lebensdauer des erzeugten Anions - bei Anlagerung eines Elektrons an ein Molekül muss nämlich zuerst einmal die frei werdende Bindungsenergie effektiv abgeführt werden - als auch auf ein konstantes Anionensignal im Massenspektrometer. Denn nur niederenergetische Elektronen lagern sich gut an einem Molekül an. Für diesen Wirkungsquerschnitt lässt sich nach Wigner ein $\sigma \sim E_{kin}^{-1/2}$ Verhalten ermitteln²[18]. Bei Elektronenenergien von einigen 100meV nimmt dieser Wirkungsquerschnitt schon deutlich ab. Ausnahme ist die resonante Anlagerung von Elektronen, bei der der Wirkungsquerschnitt für die Anlagerung bei bestimmten Energien stark ansteigt.

Um Anionen zu erzeugen, stehen eine Reihe von Methoden zur Verfügung; bei den wichtigsten handelt es sich um

- Elektronenanlagerung (electron attachment)
- Plasmaquellen
- dissoziative Elektronenanlagerung (dissociative electron attachment)
- Ionen bzw. Molekülreaktionen bei denen Anionen entstehen

In unserem Fall wurde die Methode der Elektronenanlagerung eingesetzt. Die Vielzahl an Möglichkeiten zur Erzeugung freier Elektronen und die anschliessende

² E_{kin} = kinetische Energie der Elektronen

Anlagerung bietet einem eine Reihe von Variationsparametern die diese Methode sehr interessant machen. Die Elektronen können dabei entweder direkt (unsere Methode) angelagert werden, oder es werden, zum Beispiel bei der sehr gängigen Methode der Ionisierung des Gases mit kinetischen Elektronen (keV Bereich), langsame Sekundärelektronen erzeugt, die sich am neutralen Molekül anlagern können. Die zweite Methode ist diejenige, [57, 16] die von den meisten Gruppen die mit gepulsten Überschallmolekularstrahlen arbeiten, eingesetzt wird.

Bei unserer Methode der Elektronenanlagerung werden die Moleküle in einem Überschallmolekularstrahl (Jet) in die Ionenquelle expandiert. Typische Drücke des Hintergrundgases (Gaszuleitungen) bewegen sich dabei in einem Bereich von 1 - 4 atm und der Druck in der Ionenquelle zwischen 0.5 und $7 \cdot 10^{-4}$ atm. Die Düsenöffnung, über die das Gasgemisch mit einer Frequenz von 20Hz in die Ionenquelle eingelassen wird, beträgt dabei zwischen 150 und 400 μm . Direkt hinter der Düsenöffnung, unterhalb der Düse, ist ein dünner Metalldraht beweglich angebracht. Laserlicht aus einem Nd:YAG Laser wird über eine Linse auf diesen Draht fokussiert und löst über den photoelektrischen Effekt nach Gleichung 3.1 Elektronen aus.

$$W_{kin} = h\nu - W_0 \quad (3.1)$$

W_{kin} = kinetische Energie der ausgelösten Elektronen

ν = Energie des eingestrahlteten Lichtquants

h = Plank'sches Wirkungsquantum

W_0 = Austrittsarbeit der Elektronen

Diese Elektronen können sich dann im Überschallmolekularstrahl an die Moleküle anlagern und Anionen bilden. Die Anionenbildung hängt dabei in hohem Maße von einer konstanten Elektronenerzeugung ab. Daher wird der Metalldraht³ täglich möglichst glatt geschliffen um so für die gesamte Messzeit gleichmäßige Bedingungen für die Anionenerzeugung zu gewährleisten.

Je nach Anforderung kann sowohl der Metalldraht als auch die Laserwellenlänge, mit der auf den Draht geschossen wird, variiert werden. So lassen sich die kinetischen Energien der Elektronen, die zur Anionenerzeugung zur Verfügung

³während dieser Arbeit meist aus Hafnium $W_{O,Hafnium}$ (Austrittsarbeit) = 3.9eV

stehen sollen, verändern und zum Beispiel auch Dissoziationsgrenzen von Molekülen bestimmen oder gezielt höhere Anionenzustände anregen (siehe auch Kapitel 4.1,4.4).

Auch die Position des Drahts unter der Düse hat großen Einfluß auf die Effizienz und die Gleichmäßigkeit der Anionenerzeugung. Abbildung 3.4 zeigt den modifizierten Aufbau des von Schlicht [34] entwickelten Systems, der für diese Arbeit eingesetzt wurde. Durch die weitgehende Entkopplung des Drahts vom Antrieb, der für die Bewegung des Drahts sorgt, bewegt sich dieser bei diesem Aufbau sehr ruhig und gleichmäßig hin und her. Da die Position des Drahts unter der Düse bei ausgebautem System festgelegt wird, können die experimentellen Randbedingungen bei der Anionenerzeugung sehr gut, zum Beispiel nach dem Schleifen der Nadel, wieder eingestellt werden.

Für Systeme bei denen die Einlaßdüse beheizt werden musste, konnte diese Anordnung wegen zu großer Wärmeleitung nicht eingesetzt werden. Für diese Fälle wurde eine Anordnung gewählt bei der der Metalldraht direkt an eine senkrecht zur Gaszuführung angebrachten Lineardurchführung befestigt wurde (Kapitel 4.2).

Die Kühlung im Überschallmolekularstrahl kann durch ein Strömungsmodell beschrieben werden [58]. Die Expansion findet in einem so kurzen Zeitraum statt, dass praktisch kein Wärmeaustausch mit der Umgebung stattfindet. Die Enthalpie pro Mol des adiabatisch expandierenden Gases bleibt also erhalten. In der Gaszuleitung bzw. dem Gasreservoir hat das Gas einen konstanten Druck p_0 , die Temperatur T_0 und ein Volumen V_0 . Die Gesamtenergie des Systems setzt sich zusammen aus innerer Energie $U = U_{trans} + U_{rot} + U_{vib}$, der Kompressionsenergie und der Strömungsenergie $1/2 Mu^2$. Wegen der Energieerhaltung gilt für die Größen vor und nach der Expansion folgende Gleichung:

$$U_0 + p_0 \cdot V_0 + \frac{1}{2}Mu_0^2 = U + pV + \frac{1}{2}Mu^2 \quad (3.2)$$

Ist nun die durch die Öffnung abfließende Gasmenge klein gegenüber der Menge im Reservoir, dann herrscht im Reservoir ein thermisches Gleichgewicht und es ist $u_0=0$. Im Vakuum ist nach der Expansion p sehr klein und kann näherungsweise gleich 0 gesetzt werden. Gleichung 3.2 sieht dann folgendermaßen aus

$$U_0 + p_0 \cdot V_0 = U + 1/2Mu^2 \quad (3.3)$$

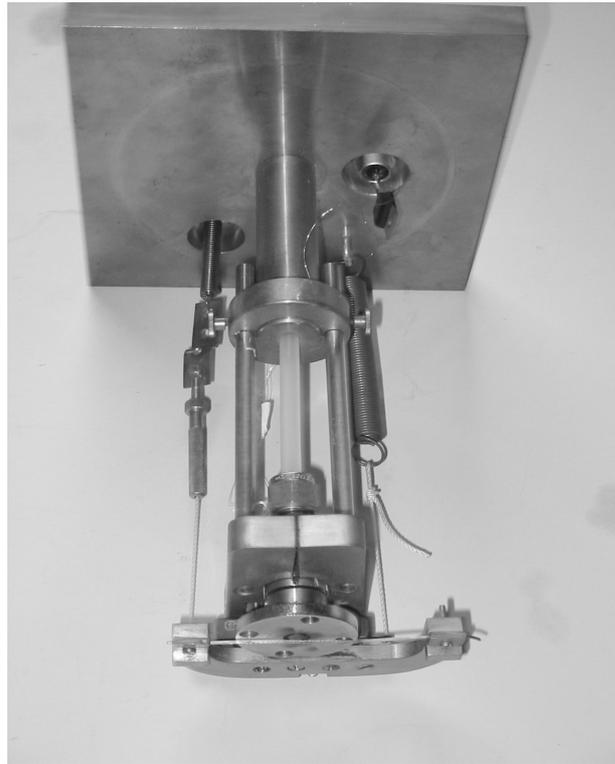


Abbildung 3.4: Aufbau für die Anionenenerzeugung

Einen kalten Molekularstrahl, also ein möglichst kleines U , erhält man damit genau dann, wenn die Energie der expandierenden Strömung auf Kosten der inneren Energie U groß wird. Also dann, wenn die gesamte Energie eines Volumenelements des Gases im Reservoir nach der Expansion in gerichtete Strömungsenergie umgewandelt wird.

Im atomaren Modell kann man sich diese Verringerung der Relativgeschwindigkeiten derart erklären, dass die schnelleren Atome, die vor ihnen fliegenden, langsameren Atome stoßen und ihnen dabei Translationsenergie übertragen. Dieser Vorgang findet so lange statt, bis die Relativgeschwindigkeiten so klein geworden sind, dass sie aufgrund der schnell abnehmenden Dichte nicht mehr vorkommen. Da die Wirkungsquerschnitte σ für den Energietransfer der inneren Energie für U_{trans} , U_{rot} und U_{vib} in kinetische Energie sich unterscheiden und $\sigma_{vib-trans}$ oder $\sigma_{vib-rot}$ im allgemeinen kleiner sind als $\sigma_{rot-trans}$ wird die Schwingungsenergie weit weniger effektiv gekühlt als die Rotationsenergie. Die kleinen Relativgeschwindigkeiten der Atome bzw. Moleküle bieten dann auch sehr gute Voraussetzungen für die Clusterbildung bzw. die Bildung von schwach gebundenen van-der-Waals Komplexen; denn die Wahrscheinlichkeit für die Clusterbildung steigt mit sinken-

den Relativgeschwindigkeiten in Anwesenheit eines Stoßpartners, der genügend Überschußenergie abführen kann, um das System zu stabilisieren [59].

3.4 Massenspektrometer

Der Nachweis der anionischen Systeme erfolgt bei diesem Experiment über ein lineares Flugzeit-Massenspektrometer. Das Massenspektrometer besteht aus drei differentiell gepumpten Vakuumkammern. Die erste (vordere) Kammer beinhaltet die Ionenoptik, die zweite die freie Driftstrecke und die dritte (hintere) Kammer ein Massenfilter und einen MCP Detektor für die Aufzeichnung von Anionen- und Neutralensignalen.

Ionenoptik

Die in der Ionenquelle erzeugten Anionen, werden zeitlich abgestimmt in der Ionenoptik beschleunigt und mit Hilfe eines Multi-Channel-Plate Detektors am Ende der Flugstrecke nachgewiesen. Im Gegensatz zum Nachweis kationischer Systeme, werden dabei die Atome oder Moleküle nicht direkt in der Ionenoptik ionisiert, sondern in der bereits beschriebenen Ionenquelle. Die Folge ist, dass zum einen die Moleküle in einer recht großen 'Wolke' am Abzugsort vorliegen und sie ausserdem bei senkrechtem Abzug eine Geschwindigkeitskomponente quer zur Ausbreitungsrichtung besitzen.

Die gepulste Ionenoptik besteht aus einem Repeller und einer Anordnung von fünf weiteren Blenden, die über eine Widerstandskette miteinander verbunden sind. Das Massenspektrometer wird wie die anderen Bestandteile des Experiments mit einer Frequenz von 20 Hz gepulst betrieben. Die einzelnen Komponenten der Anionenerzeugung und die Spannungen an Repeller und Abzugsblende (bzw. den Abzugsblenden über die Widerstandskette) werden mit Hilfe von Delaygeneratoren zeitlich aufeinander abgestimmt.

Am Repeller liegt zeitlich mit der Ankunft der Ionen am Abzugsort synchronisiert ein $17\mu\text{s}$ langer Spannungspuls von -1200V , an der Widerstandskette ein im Verhältnis der Widerstände abgestufter Spannungspuls von -1080V an. Die volle Spannung liegt dabei innerhalb von 20ns vollständig an den Blenden an. Der Einsatz mehrerer Blenden, die über die Widerstandskette verbunden sind und das damit verbundene langsame und relativ homogene Abfallen des elektrischen

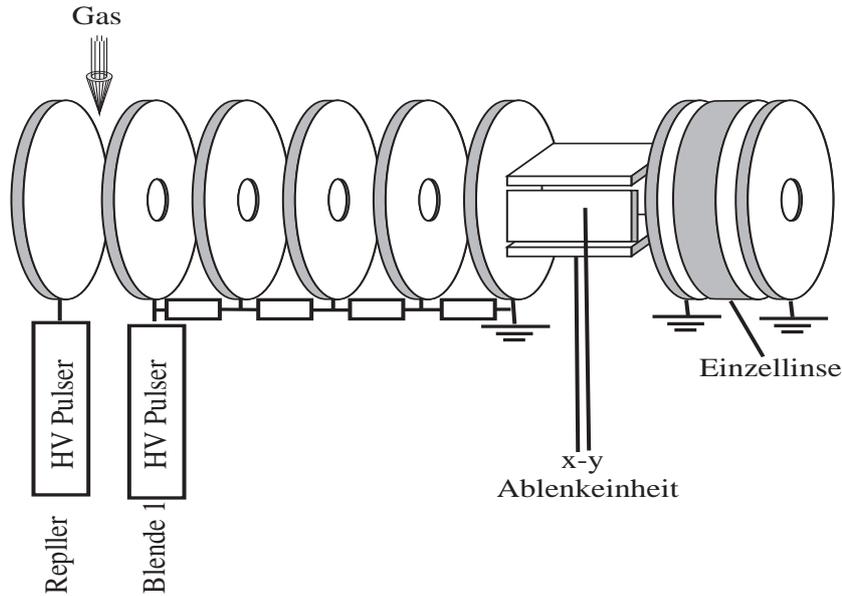


Abbildung 3.5: Ionenoptik des linearen Flugzeit Massenspektrometers

Feldes im Bereich der Beschleunigungsstrecke der Anionen sorgt dafür, dass die Anionen möglichst gleichmäßig auf den Detektor am hinteren Ende des Massenspektrometers beschleunigt werden.

Am Ende der Ionenoptik angebrachte Ablenkplatten ermöglichen eine Kompensation der Lage des Ionenstrahls, der hauptsächlich durch die Jetausbreitungsrichtung senkrecht zur Abzugsrichtung der Ionen verursacht wird. Eine Einzellinse ermöglicht zusätzlich, auf die Divergenz des Ionenstrahls Einfluss zu nehmen. So kann zum Beispiel im Ortsfokus der Ionenoptik - gleichzeitig der Ort an dem das Photodetachment stattfindet - ausser dem zeitlichen (longitudinalen) Fokus, falls erwünscht, auch noch ein radialer Fokus bewerkstelligt werden.

Massenfilter

Am Ende der freien Driftstrecke befindet sich eine weitere Einzellinse und ein Massenfilter. Das Massenfilter, das ebenfalls gepulst und zeitlich abgestimmt mit Spannung versorgt werden kann, erlaubt die gezielte Ausblendung einzelner Atom- oder Molekülgruppen. Das Massenfilter kommt dann zum Einsatz, wenn

- aufgrund von Sättigung des MCP Detektors Signale im Massenspektrum unterdrückt werden
- es durch Massensignale, die beim Photodetachment knapp vor der eigentlich zu spektroskopierenden Masse vorhanden sind, zu Störungen im Photoelektronenspektrum kommt (zum Beispiel durch Stöße mit dem Restgas)
- die Gegenspannungsmethode (Kapitel 7.1) zum Nachweis von Fragmentationsprodukten beim Photodetachment eingesetzt wird, dabei sollte nur ein einziges Massensignal das Massenfilter passieren

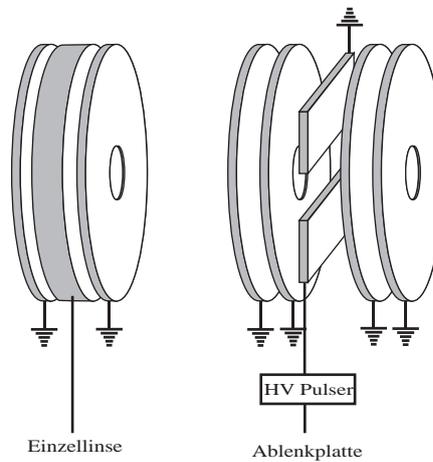


Abbildung 3.6: Hintere Einzellinse und Massenfilter des Massenspektrometers

Detektor

Die Detektion der Signale findet in einem zweistufigen Multi-Channel-Plate-Detektor (MCP Detektor) statt. Auf die Detektoroberfläche auftreffende Teilchen lösen an den Oberflächen der schmalen Kanäle der Multichannel-plate einzelne Elektronen aus, die durch Anlegen einer Spannung von $\approx 1000\text{V}$ bzw. einer Potentialdifferenz von $\approx +1000\text{V}$ durch die schrägen Kanäle beschleunigt werden und weitere Elektronen auslösen und somit das Signal verstärken. Da dieser Detektor zum Nachweis von Anionen eingesetzt wird, kann anders als bei Detektoren zum Kationennachweis, die Vorderseite des Detektors nicht auf eine negative Spannung gelegt und die Beschleunigung der Elektronen über das Abfallen des negativen Potentials erzielt werden. Ganz im Gegenteil wird die

Vorderseite des Detektors beim Anionendetektor auf Masse gelegt und die entstehenden Elektronen durch ein positives Potentialgefälle beschleunigt. Dies hat zur Folge, dass die Abschlussplatte des Detektors auf einem hohen positiven Potential liegt (je nach Anzahl der MCP's auf mehreren kV) und das Signal über den Einbau eines Kondensators von dieser Hochspannung entkoppelt werden muss. Das nunmehr entkoppelte Signal wird mit einem Oszilloskop dargestellt und anschliessend auf den PC übertragen und die Flugzeitspektren nach Gleichung 3.4 in Massenspektren konvertiert.

$$M[u] = \left(\frac{t[\mu s] - b}{a} \right)^2 \quad (3.4)$$

$$a = \frac{t_1[\mu s] - t_2[\mu s]}{\sqrt{m_1[u] - m_2[u]}} \quad (3.5)$$

$$b = t_1[\mu s] - a \cdot \sqrt{m_1[u]} \quad (3.6)$$

$m_1; m_2$ = Massen zweier bekannter Systeme in atomaren Masseneinheiten

$t_1; t_2$ = die entsprechenden Flugzeiten der bekannten Systeme

3.5 Elektronenflugzeitspektrometer

Im Schnittpunkt des Anionen-ToF und des Elektronen-ToF befindet sich der Ortsfokus des Massenspektrometers. An diesem Punkt wird der für das Photodetachment eingesetzte Laser eingestrahlt, um die ausgesuchten Moleküle zu neutralisieren. Das Prinzip der beiden Spektrometer ist das gleiche; Teilchen werden aufgrund ihrer unterschiedlichen Flugzeit voneinander getrennt. Im Falle des Ionenspektrometers geht man davon aus, dass die Atome oder Moleküle einfach geladen sind, sie in der Ionenquelle bei annähernd gleichem Potential starten und deshalb für alle die gleiche potentielle Energie - durch das elektrische Feld am Abzugsort - die sie in diesem Punkt besitzen, in kinetische Energie umgewandelt wird. Abhängig von ihrer Masse sind sie dann natürlich unterschiedlich schnell unterwegs. Beim Nachweis und der Auftrennung der bei der Photodetachment-Photoelektronenspektroskopie abgelösten Elektronen gelten folgende Bedingungen: Die abgelösten Elektronen besitzen alle die gleiche Masse, annähernd den gleichen Entstehungsort und unterschiedliche kinetische Energien aufgrund des Zustandes, in dem sie das Molekül, von dem sie stammen, zurücklassen. Diese

unterschiedlichen Energien führen zu unterschiedlichen Flugzeiten im Spektrometer aus welchen, über die Kenntnis der Energie des eingestrahlten Laserlichts, die Bindungsenergie des Elektrons am System berechnet werden kann.

Zusammengefasst:

Tof	Energie	Masse	gemessene Größe
Anionen	fest	unterschiedlich	Flugzeit
Elektronen	unterschiedlich	eine Masse m_e	Flugzeit

Im Gegensatz zum Anionen-Massenspektrometer hat man es jetzt mit sehr viel leichteren und damit auch wesentlich einfacher durch elektrische oder magnetische Felder oder durch die Anwesenheit anderer Atome störbaren Systemen zu tun. Aus diesem Grund werden an das Elektronen - Flugzeit - Spektrometer wesentlich höhere Ansprüche gestellt als an das Anionen - Spektrometer. Dem wird Rechnung getragen durch die Verwendung einer Kryopumpe mit einem, für das zu pumpende Volumen, hohen Saugvermögen von 1600 l/s, die das Flugrohr auf Drücke bis $5 \cdot 10^{-8}$ mbar evakuiert und somit Restgasanteile soweit möglich reduziert. Durch die Abschirmung des Flugrohres von Magnetfeldern mittels eines doppelwandigem μ -Metall Zylinders sollen störende Einflüsse durch das Erdmagnetfeld und durch magnetische Felder zum Beispiel der verschiedenen Spannungsversorgungen vermieden werden. Im Inneren des μ -Metall Zylinders befinden sich über die gesamte Flugstrecke vergoldete Kupferzylinder, die auf der einen Seite als Linsen eingesetzt werden können und andererseits, wenn sie auf Masse gelegt sind, Oberflächenpotentiale vermeiden sollen. Die eingebauten Blenden sollen Elektronen herausfiltern, die an den Randflächen reflektiert werden .

Zur Detektion der Elektronen kommt ein dreistufiger Multi-Channel-Plate Detektor zum Einsatz, dessen aktive Fläche einen Durchmesser von 40mm hat. Das Signal wird entkoppelt an einen Verstärker weitergeleitet und dann in ein Oszilloskop eingespeist. Der Detektor befindet sich 402mm entfernt vom Detachmentort und somit können die Elektronen, die in einem Abstrahlwinkel von $\pm 3^\circ$ in Richtung des Detektors fliegen, dort auch tatsächlich detektiert werden. Durch diese Geometrie limitiert sich der Anteil der Elektronen, die prinzipiell den Detektor erreichen können, auf ≈ 0.15 % der beim Detachment erzeugten Elektronen.

Der Startpunkt der Messung wird durch das Signal einer schnellen Photodiode

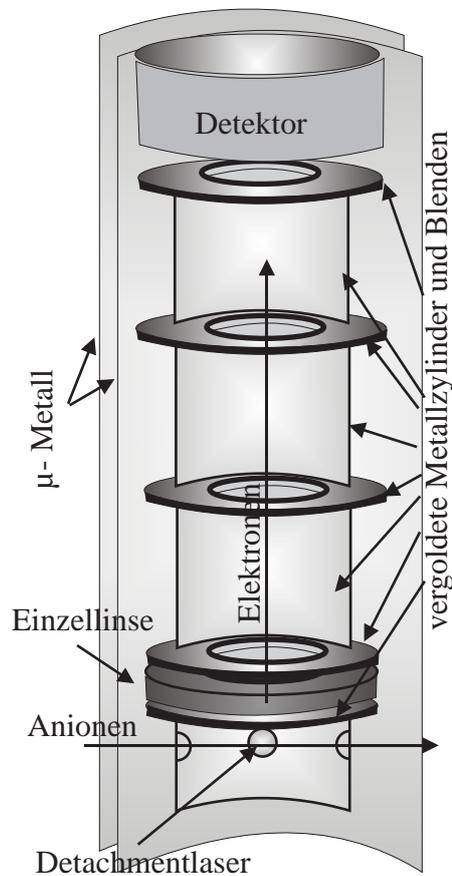


Abbildung 3.7: Schnitt durch das Elektronen Flugrohr

gegeben, die der Laserstrahl nach dem Photodetachment trifft. Fehler durch Signalverarbeitungszeiten und Signallaufzeiten in den Verbindungskabeln werden durch Eichmessungen an Systemen mit bekannter Elektronenaffinität eliminiert. Das Photodetachment selber findet im Ortsfokus des Ionen-ToF statt. Der für das Photodetachment ausgewählte Laser wird, wie in Abbildung 3.7 eingezeichnet, senkrecht zur Flugrichtung der Anionen eingestrahlt und trifft diese mittig unter dem Elektronen-Flugrohr.

Die Synchronisation des Detachmentlasers und des Ionenstrahls erfolgt über ein vor dem Detektor angebrachtes Reflektorgitter. Zur Einstellung der optimalen Detachmentzeit wird an diesem Gitter eine negative Spannung angelegt, die höher ist als die kinetische Energie der Ionen. Trifft der Laserstrahl eine Molekülwolke und neutralisiert einen Teil der Anionen, so können die erzeugten neutralen Moleküle, von der Reflektorspannung unbeeinflusst, den Detektor erreichen. Da

sich die Flugzeit der erzeugten Neutralen und der ursprünglichen Anionen durch den Masseverlust des Elektrons nur geringfügig unterscheiden, treffen sie bei praktisch gleichen Flugzeiten auf den Detektor. Beim blockieren des Laserstrahls muss der Neutralepeak verschwinden, so läßt sich eindeutig feststellen von welcher Molekülgruppe das Elektron abgelöst wurde.

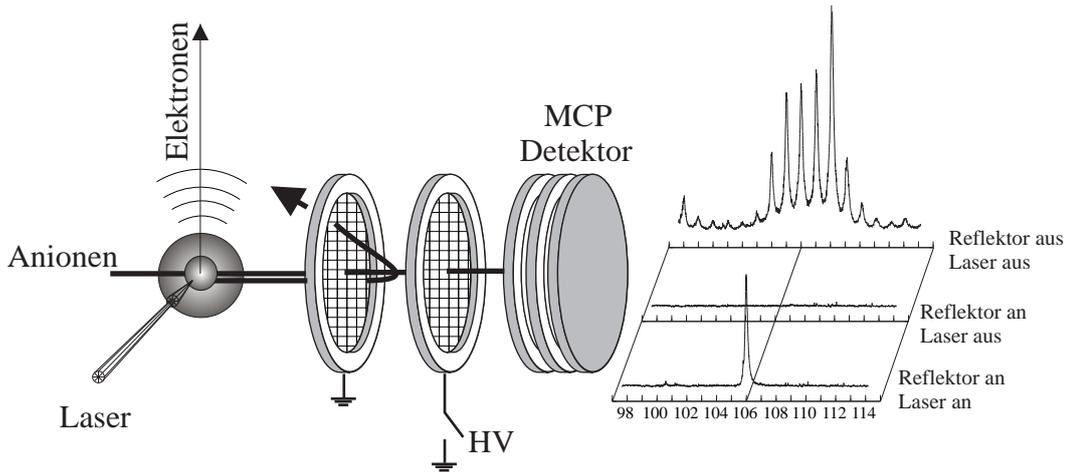


Abbildung 3.8: Prinzip des massenselektiven Photodetachments

Bestimmung der Bindungsenergien aus den Flugzeitspektren

Die Bindungsenergie der Elektronen ergibt sich aus der Differenz der Energie des eingestrahlten Laserlichts und der kinetischen Energie der Elektronen [60].

$$E_B = E_{h\nu} - E_{kin,El} \quad (3.7)$$

E_B = Bindungsenergie

$E_{h\nu}$ = Photonenenergie

$E_{kin,El}$ = kinetische Energie der Elektronen

Da die Elektronen von einem sich in Bewegung befindenden System abgelöst werden, muss dies zur Berechnung der Bindungsenergie der Elektronen am System berücksichtigt werden. Die kinetische Energie der Elektronen im Laborsystem beträgt

$$E_{kin,Lab} = \frac{1}{2} \cdot m_e \cdot \left(\frac{L}{T}\right)^2 \quad (3.8)$$

$E_{kin,Lab}$ = kinetische Energie im Laborsystem

m_e = Masse des Elektrons; L = Flugstrecke; T = Flugzeit

für die Berechnung der Bindungsenergie benötigt man die kinetische Energie der Elektronen im Inertialsystem der Anionen [50].

$$E_{kin,Inert.} = E_{kin,Lab} + \frac{m_e}{M} \cdot W - 2 \cdot \sqrt{\frac{m_e \cdot E_{kin,Lab} \cdot W}{M}} \cdot \cos\phi \quad (3.9)$$

$E_{kin,Inert.}$ = kinetische Energie im Inertialsystem

$E_{kin,Lab}$ = kinetische Energie im Laborsystem

m_e = Masse des Elektrons; M = Masse des Anions

W = kinetische Energie des Anions

Im Experiment werden die Elektronen senkrecht zur Anionenflugrichtung nachgewiesen und der Winkel ist $\phi = 90^0$. Gleichung 3.9 vereinfacht sich dadurch zu

$$E_{kin,Inert.} = E_{kin,Lab} + \frac{m_e}{M} \cdot W \quad (3.10)$$

und die Bindungsenergie ergibt sich zu

$$\begin{aligned} E_B &= E_{h\nu} - E_{kin,Inert.} \\ &= E_{h\nu} - \frac{1}{2} \cdot m_e \cdot \left(\frac{L}{T}\right)^2 - \frac{m_e}{M} \cdot W \end{aligned} \quad (3.11)$$

Die Wurzel in Gleichung 3.9 fällt durch den senkrechten Nachweis der Elektronen nicht wirklich weg. Aufgrund der Detektorgröße versteckt sich in ihr ein Flugzeitfehler, der durch den Akzeptanzwinkel von $\phi \pm 3^0$ verursacht wird. Für die durchgeführte Spektroskopie konnte dieser vernachlässigt werden, da die Auflösung durch die Laserpulsbreite der eingesetzten Laser begrenzt wurde (siehe nachfolgender Abschnitt: Fehlerquellen).

Für eine korrekte Konvertierung der Flugzeit- in Energiespektren ist ausserdem darauf zu achten, dass die Fläche eines Zeitintervalls dt der Fläche des

entsprechenden Energieintervalls dE entsprechen muss.

$$h_t \cdot dt = h_E \cdot dE \quad (3.12)$$

h_t = Höhe bzw. Intensität des Photoelektronensignals im Zeitintervall

h_E = Höhe bzw. Intensität des Photoelektronensignals entsprechenden Energieintervall

Fehlerquellen

In Abbildung 3.9 sind nochmals alle Komponenten dargestellt, die bei der Durchführung des Anionen - PD - Photoelektronen - Experiments zum Einsatz kommen. Diverse Delaygeneratoren regeln den zeitlichen Ablauf des Experiments. Der Trigger des Abzugspulses gibt den Startpunkt für die Flugzeitmessung der Anionen und der Detachmentlaser über eine Photodiode den Startpunkt für die Flugzeitmessung der Elektronen. Zur Beurteilung der Qualität der durchgeführten Messungen werden hier die fehlerinduzierenden Größen aufgeführt und deren Einflüsse abgeschätzt. Die apparativen Fehler lassen sich in drei Gruppen einteilen:

- Geometrische Einflüsse
Die Berechnung der Energie der Elektronen erfolgt über deren Flugzeit. Wegunterschiede, die die Elektronen, wie bereits beschrieben, über den Akzeptanzwinkel und über Ungenauigkeiten in der Lage des Detachmentlaserspots, also dem Detachmentort besitzen, führen zu Verbreiterungen oder gar Verschiebungen der Peaks im Energiespektrum. Das bewegte Bezugssystem der Anionen kann diesen Einfluß noch verstärken.
- Zeitliche Einflüsse
Die Genauigkeit des Startpulses (Photodiode) und der Ankunft des Signals am Oszilloskop spielen die elementare Rolle bei der Flugzeitmessung der Elektronen. Der Startpunkt kann durch das Signal der schnellen Photodiode (Anstiegszeit $< 1\text{ns}$) sehr genau festgelegt werden. Das Elektronensignal wird aber durch Verarbeitungszeiten (Detektor, Verstärker) und Laufzeiten (Signalkabel) beeinflusst.

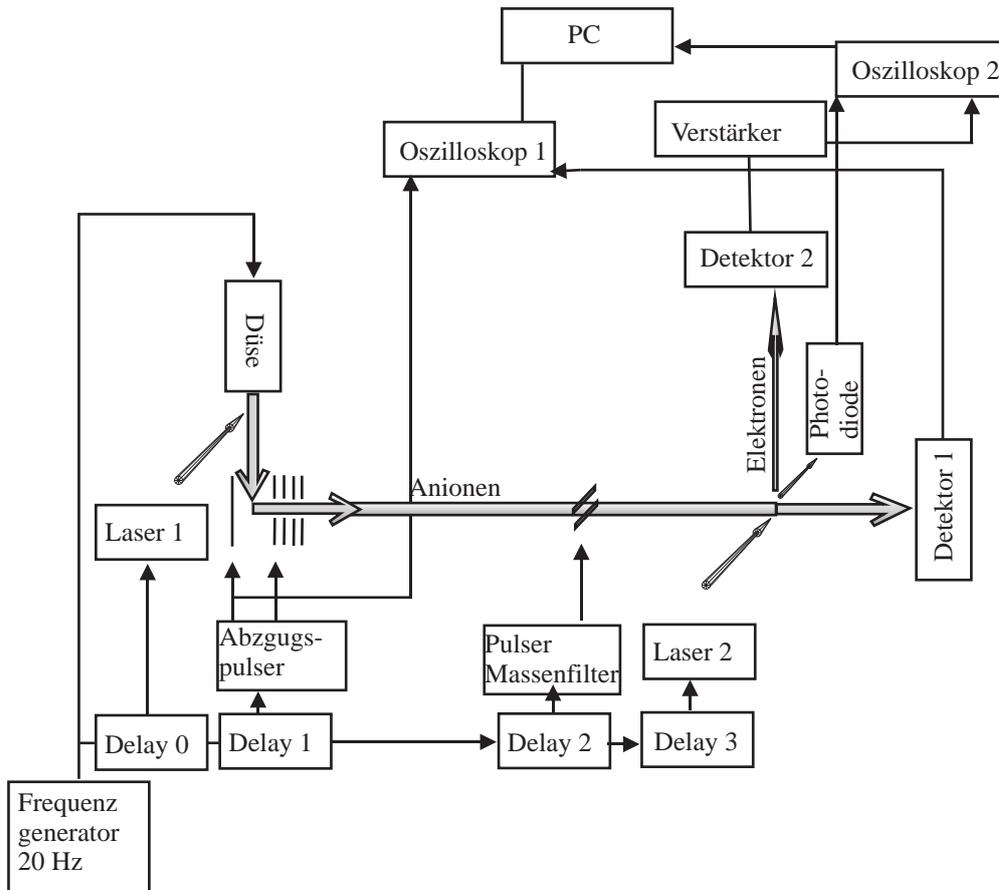


Abbildung 3.9: Schema der bei der Aufzeichnung von PD-PE-Spektren beteiligten Komponenten

- Energetische Einflüsse

Diese Einflüsse treten dann auf, wenn die kinetische Energie der Elektronen direkt beeinflusst wird. Dies passiert zum Beispiel über eine Ungenauigkeit in der Bestimmung der Laserwellenlänge oder durch elektrische Felder im Flugrohr, die durch Raumladungen (Anionenwolke), Felddurchgriffe (Detektor) oder Oberflächenbelegung verursacht werden.

Um die zeitlichen Einflüsse zu reduzieren wurden für jede Messung Eichspektren an Systemen aufgenommen, deren Elektronenaffinität sehr genau bekannt ist. Die dadurch errechneten Flugzeitkorrekturen wurden dann für die 'neu' spektroskopierten Systeme übernommen. Kontaktspannungen werden durch die Vergoldung aller, sich im Flugrohr befindenden Komponenten vermieden. Felddurchgriffe am Detektor werden durch den Einbau zweier Gitter vor dem Detektor vermieden. Zur Abschirmung von magnetischen Feldern dient eine zweifache

Ummantelung des Flugrohres mit μ -Metall Zylindern. Zusätzlich läßt sich das Flugrohr bis auf 100°C aufheizen, wodurch vermieden wird, dass Restgas- oder Probenmoleküle die Oberflächen belegen und Kontaktspannungen verursachen.

Mit Hilfe der Gaußschen Fehlerfortpflanzung läßt sich ermitteln, wie einzelne Faktoren die Auflösung der gemessenen Spektren beeinflussen. In Gleichung 3.13 ist dies in Abhängigkeit von der kinetischen Energie der Elektronen wiedergegeben.

$$\Delta E_{kin} = 2E_{kin} \cdot \sqrt{\frac{\Delta x^2}{s^2} + \frac{\Delta t_{LP}^2}{t_E^2} + \frac{\Delta t_{Osz}^2}{t_E^2} + \frac{\Delta t_{Korr.}^2}{t_E^2}} \quad (3.13)$$

ΔE_{kin}	=	Auflösungsbegrenzung: kin. Energie
E_{kin}	=	Elektronenenergie
Δx	=	Fehler durch Wegunterschiede ($\pm 1\text{mm}$)
s	=	Flugstrecke (402mm)
Δt_{LP}	=	Laserpulsdauer (8ns)
$t_{E_{kin}}$	=	Flugzeit in Abhängigkeit von der kinetischen Energie
Δt_{Osz}	=	Fehler durch die Auflösungsbegrenzung des Oszilloskops (2ns)
$\Delta t_{Korr.}$	=	Fehler bei der Bestimmung der Korrekturzeit

Abbildung 3.10 zeigt abhängig von der kinetischen Energie der Elektronen, wie die einzelnen Ungenauigkeiten das Auflösungsvermögen beschränken. Die Grafik zeigt, dass die Breite des Laserpulses den dominanten Beitrag zur apparativen Gesamtauflösung leistet. Es läßt sich bei einer angesetzten Pulsbreite von 8ns und einer Energie der Elektronen von 1eV für Chlor eine apparativ bedingte Energieauflösung von ca. 15meV erreichen. Aus der Grafik ist ausserdem ersichtlich, dass es ratsam ist, die Laserwellenlänge für das Photodetachment so zu wählen, dass die kinetische Energie der Elektronen weniger als 1eV beträgt. Sie sollte aber auch nicht zu stark erniedrigt werden, da elektrische und magnetische Störfelder auf langsamer fliegende Elektronen länger einwirken können und ihnen durch eine mögliche Veränderung der Flugzeit falsche kinetische Energien zugeordnet werden.

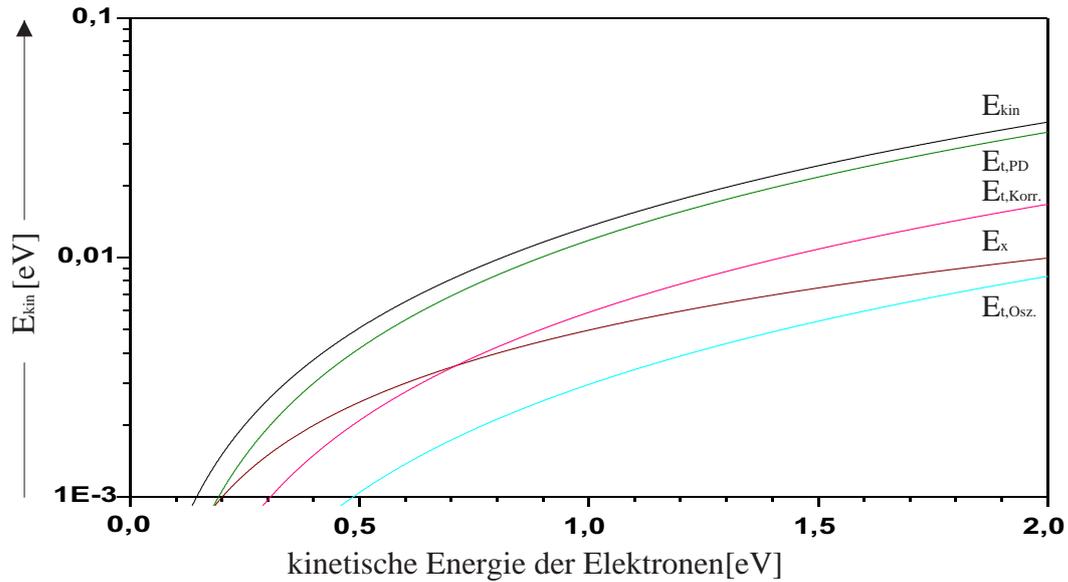


Abbildung 3.10: Einfluss der einzelnen Fehlerquellen auf die Gesamtauflösung ΔE_{kin} in Abhängigkeit von der kinetischen Energie der Photoelektronen

ΔE_{kin} = Fehler in der kinetischen Energie der Elektronen

$\Delta E_{t_{PD}}$ = Energiebeitrag durch die Laserpulsbreite

$\Delta E_{t_{Korr.}}$ = Energiebeitrag, der durch Fehler bei der Zeitkorrektur auftritt

ΔE_x = Energiebeitrag durch Ungenauigkeiten in der Flugstrecke (Strahllage)

$\Delta E_{t_{Osz}}$ = Energiebeitrag durch das begrenzte Auflösungsvermögen des Oszilloskops

3.6 Anionen-ZEKE-Spektrometer

Um Anionen-ZEKE-Spektroskopie durchzuführen sind im Vergleich zur PD-PE-Spektroskopie an unserer Apparatur nur wenige Änderungen notwendig.

Aus dem Vergleich von Abbildung 3.7 und 3.11 ist ersichtlich, dass für die ZEKE-Messung der untere Zylinder des Aufbaus für die PD-PES Messung durch zwei Boxen ersetzt wurde. Der Aufbau der Boxen erlaubt es, an den verschiedenen Blenden Spannungen anzulegen. Die äußeren Blenden der Boxen liegen alle auf Massepotential. An der inneren oberen und unteren Blende der ZEKE-Box wird beim Experiment der Abzugspuls zur Beschleunigung der Elektronen, die beim Detachment entstehen, angelegt. An der inneren vorderen und hinteren

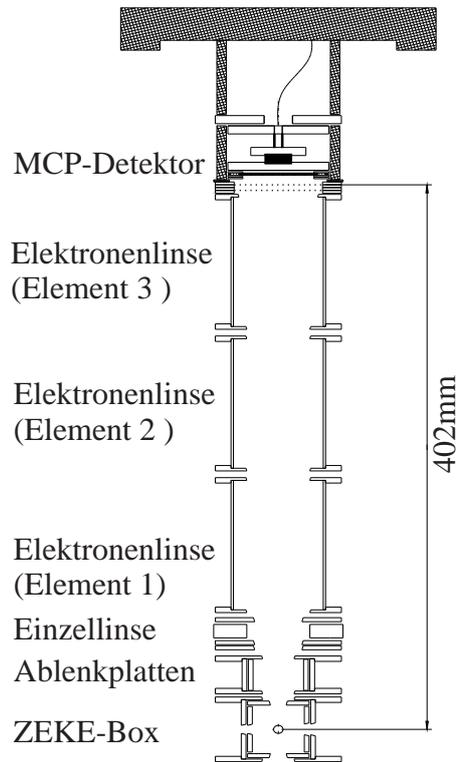


Abbildung 3.11: Anordnung für die Anionen-ZEKE-Messung

Blende wird der Stoppuls angelegt, der die Energie der Elektronen die sie aus dem bewegten Anionensystem mitbringen, kompensieren soll. Distelrath hat mit Hilfe von SIMION Simulationen herausgefunden, welche Spannungen an Element ② der Elektronenlinse angelegt werden muss, damit die ZEKE-Messung positiv beeinflusst wird [35]. Ausserdem können seiner Arbeit die Zusammenhänge zwischen Ionengeschwindigkeit, Abzugspulsdelay und Höhe des Abzugspulses sowie die vorzunehmenden Einstellungen bei der Durchführung eines Anionen-ZEKE-Experiments an unserer Apparatur entnommen werden. Auf deren Wiederholung wird hier verzichtet.

3.7 Lasersysteme

In Abbildung 3.12 sind die verschiedenen Lasersysteme eingezeichnet, die für das Anionen-PD-PES Experiment eingesetzt wurden. Bei Laser ① handelt es sich um einen Nd:YAG Laser der Firma Lumonics. Die vierte Harmonische von 1064nm

(266nm) wird in der Anionenquelle zur Erzeugung freier Elektronen eingesetzt (Kapitel 3.3); die Laserpulsdauer beträgt dabei ca. 12ns und die Energie $\approx 1\text{mJ}$. Laser ③ ist ein Nd:YAG Laser der Firma Spectra Physics, mit den zur Verfügung stehenden Wellenlängen von 532nm⁴ und 355nm⁵ wird er als Pumplaser für das Farbstofflasersystem der Firma Lambda Physik eingesetzt. Über Anordnung ④ werden die jeweils unbenötigten Wellenlängen mit Hilfe von wellenlängenselektiv reflektierenden Spiegeln ausgeblendet. Der Farbstofflaser ⑤ liefert mit entsprechenden Farbstoffen Licht im Bereich von $\approx 400\text{nm}$ bis zu 900nm. Durch den Einbau entsprechender Verdopplerkristalle kann auch der Wellenlängenbereich von 220nm bis 400nm abgedeckt werden. Die Energie des Laserlichts erreicht dabei (abhängig von der Pumpenergie, dem Zustand der Farbstoffe und dem Einsatz von Verdopplerkristallen) zwischen 0.5mJ und 25mJ. Laser ⑥ ist ein gesiedeter Nd:YAG Laser der Firma Spectron. Er wird mit einer Wellenlänge von 355nm⁶ als Pumplaser für das Farbstoff-gesiedete OPO System ⑦ der Firma GWU eingesetzt. Das OPO System liefert Wellenlängen zwischen 220nm und 1.8 μm mit Energien zwischen 1 mJ und 15mJ. Laser ⑧ ist ein Nd:YAG Laser der Firma Continuum, der sich vor allem durch sehr kurze Pulse (3ns) und eine sehr gute Pulsform und ausserdem durch die Möglichkeit auszeichnet, die Repititionsrate der Laserpulse zwischen 1Hz und 100Hz beinahe stufenlos zu variieren.

Der Farbstofflaser, das OPO-System und der Nd:YAG Laser werden für das Photodetachment der Elektronen eingesetzt. Der Nd:YAG Laser dient zur Aufnahme von Spektren mit den Wellenlängen 532nm, 355nm und 266nm und die nicht festfrequenten Systeme um die Überschussenergie bei den Photodetachmentexperimenten zu verringern. Die durchstimmbaren Systeme werden ausserdem für die höherauflösende Variante der Photoelektronenspektroskopie, der ZEKE (ZEro Kinetic Energy) Elektronen Spektroskopie eingesetzt. Vor allem das neu am Experiment aufgebaute und in die bestehende Mess-Routine integrierte OPO System soll in Zukunft für diesen Zweck eingesetzt werden.

3.8 Messtechnik

Die fast endlose Zahl an Einstellmöglichkeiten und die dadurch recht umfangreiche Suche nach möglichen Fehlern 'wenn es mal nicht funktioniert' die das

⁴bis zu 250mJ

⁵bis zu 100mJ

⁶100mJ

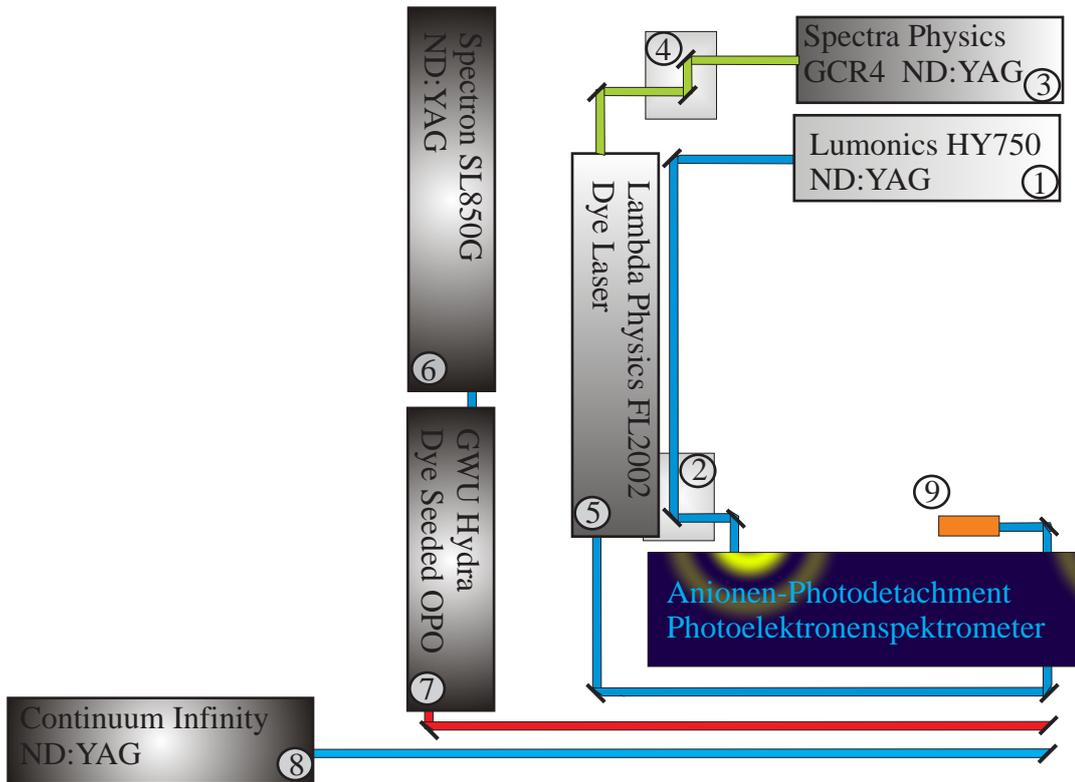


Abbildung 3.12: Aufbau der diversen Lasersysteme am Experiment

Experiment bietet, lassen es sinnvoll erscheinen, kurz auf die für die Durchführung von Messungen an der Anionen - Photodetachment - Apparatur typischen Einstellungen und die Vorgehensweise bei einer Messung einzugehen.

Zeitliche Abstimmung des Experiments

Mit Ausnahme des Farbstoff-gesiedeten OPO Systems wird das komplette Experiment mit einer Frequenz von 20 Hz betrieben. Für die zeitliche Abstimmung der einzelnen Komponenten kommen von der Elektronikabteilung des Instituts entwickelte Delaygeneratoren zum Einsatz, die TTL Pulse mit sehr kurzen Anstiegszeiten ($< 1\text{ns}$) liefern. Um exakte Messungen durchführen zu können, läßt das Experiment nur minimale zeitliche Schwankungen zu; Vor allem der Zeitpunkt, zu dem das Laserlicht des Detachmentlasers abgefeuert wird, muss möglichst synchron mit der Anionenerzeugung verlaufen. Ansonsten ergeben sich Schwankungen im Detachment- und damit im Photoelektronen-

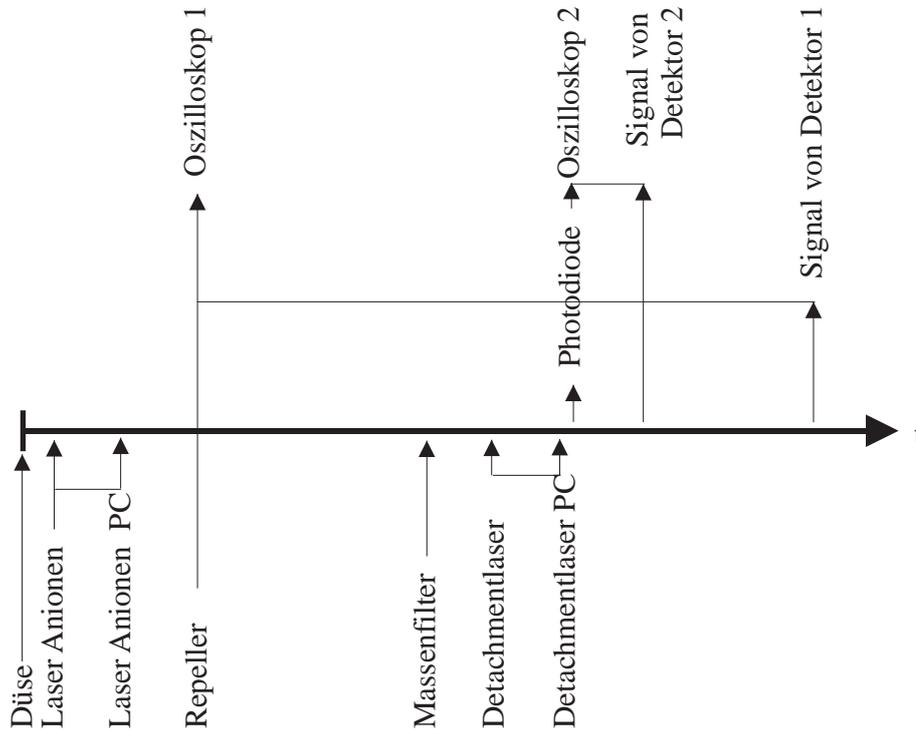


Abbildung 3.13: Zeitliche Abstimmung des Experiments
 BL = Blitzlampe, PC = Pockelszelle)

signal. Da der Zeitpunkt, an dem der Laserpuls den Laser verläßt, bei interner Ansteuerung im Laser Schwankungen unterliegt, wird die Pockell's Zelle des jeweiligen Lasers von den Delaygeneratoren angesteuert. Im Ablaufschema aus Abbildung 3.13 kommt dies durch zwei zeitlich versetzte Pfeile (BL(Blitzlampe) und Pockels Zelle (PC)) zum jeweiligen Laser zum Ausdruck. Den Startzeitpunkt des Experiments markiert der Triggerpuls, der die Einlassdüse ansteuert. Dann werden die Blitzlampen des Lasers angetriggert, der in der Anionenerzeugung eingesetzt wird. Benutzt man Laser mit sehr großem inneren Delay zwischen Blitzlampe und Pockels Zelle, kann es aber auch nötig sein, diese Reihenfolge zu verändern. Nach dem Abfeuern des Laserlichts (Ansteuerung der Pockels Zelle) werden der Repeller und die Abzugsblenden der Ionenoptik mit Spannung versorgt. Dies ist gleichzeitig der Startpunkt für die Flugzeitmessung der Anionen. Im zeitlichen Ablauf erfolgt nun die erste Ansteuerung des Detachmentlasers noch vor der Triggerung des Massenfilters. Nach dem Massenfilter wird der Detachmentlaser zum zweiten mal angesteuert (Pockels Zelle) und damit der Lichtpuls abgefeuert. Ungefähr 1 ns (abhängig vom Ort an dem die Photodiode steht) nach-

dem das Detachment stattgefunden hat, trifft der Laserstrahl auf eine schnelle Photodiode (Signalanstiegszeit $<1\text{ns}$) deren Signal als Startpunkt für die Messung der Flugzeit der Photoelektronen dient.

Anionenerzeugung

Die gepulste General Valve Düse (Series 9) funktioniert, indem ein Metallstößel mit aufgesetzter Spitze aus Teflon oder Vespel durch anlegen eines Spannungspulses an einer Spule die Düsenöffnung schließt und öffnet. Das Düseninnere muss regelmäßig gereinigt werden, da durch Ablagerungen und Reaktionen mit den chemischen Substanzen sonst eine gleichmäßige Anionenerzeugung nicht zu bewerkstelligen ist. Hauptsächlich die kleine Düsenöffnung ($150 - 400 \mu\text{m}$) verstopft gerne. Auch wenn dabei nur die Öffnung reduziert wird, ist es möglich, dass sich dadurch Parameter, wie der zeitliche Versatz zwischen eingestrahlem Laserpuls zur Erzeugung freier Elektronen und dem Öffnen der Düse stark ändern, und so das Signal auch mal während einer Messung komplett verschwindet.

Ionenoptik

Nach einer Zeitspanne zwischen $0.3\mu\text{s}$ bis zu $500\mu\text{s}$ wird über einen Pulser für einen Zeitraum von $17\mu\text{s}$ am Repeller eine Spannung von -1200V und an der Abzugsblende eine Spannung von -1080V angelegt. Bei der Einstellung der Spannungen an den Einzellinsen und den Ablenkplatten ist vor allem mit der Ablenkplatte vorsichtig umzugehen, die die vertikale Geschwindigkeitskomponente der Anionen kompensieren soll. Verstellt man deren Wert zu stark, hat dies mit hoher Wahrscheinlichkeit einen Verlust des kompletten Ionensignals zur Folge. Sobald ein Signal auf dem Oszilloskop zu erkennen ist, können alle Werte langsam optimiert werden. Dazu gehören auch der Hintergrundgasdruck und die Position des Lasers auf der Nadel bei der Anionenerzeugung. Am Detektor liegt eine Spannung von -2kV an, das Signalkabel muss sowohl beim Ein- als auch beim Ausschalten vom Oszilloskop abgezogen sein, da sonst durch Spannungspitzen der Eingangswiderstand des Oszilloskops zerstört werden kann. Ausserdem muss das Kabel, wenn es nicht angeschlossen ist, immer mit einer Massebrücke geerdet sein, da sich sonst Ladungen ansammeln können die beim Anschliessen des Signalkabels an das Oszilloskop Zerstörungen verursachen können. Funktioniert das Ganze mal nicht, dann sind folgende Dinge meist nicht in Ordnung:

- Vakuumschieber in der freien Flugstrecke geschlossen

- ungenaue Position des Lasers auf der Nadel / Fokus schlecht eingestellt
- senkrechte Ablenkspannung falsch eingestellt
- Position Düsenöffnung, Nadel schlecht
- Pulser Repeller, Abzugsblende defekt → fließenden Strom prüfen
- keine Spannung an den Channelplates

Massenfilter

Für den Einsatz des Massenfilters wird das Oszilloskop mit dem gleichen Signal getriggert, wie die Repellerblende. Das Signal des Pulsers für das Massenfilter kann dann über einen Abschwächer am Oszilloskop grob eingestellt werden (Größe und Breite anfangs ca. $500\text{V} / 5 \mu\text{s}$). Anschliessend kann der Delay für das Massenfilter langsam optimiert werden indem man gleichzeitig das Anionensignal beobachtet. Hat man den richtigen Bereich gefunden, sind dann nur noch die Größe und Breite des Pulses zu optimieren.

Photodetachment

Um die Delayzeiten für das Photodetachment optimal einzustellen muss zuerst eine mathematische Abschätzung der zu erwartenden Delayzeit erfolgen (Labview-Applikation). Der Laserpuls wird dann auf diesen Zeitpunkt eingestellt der auf dem 'Anionenoszilloskop' (Oszilloskop1) vor dem ausgewählten Massesignal kommt. Jetzt wird die Spannung am Reflektor vor dem Detektor auf -1200V geregelt und damit verhindert, dass negativ geladene Atome/ Moleküle weiterhin den Detektor erreichen können. Nun wird in kleinen Schritten (10ns) der Laser zeitlich verfahren bis bei der Flugzeit des ausgewählten Moleküls wieder ein Signal auftaucht, welches jetzt dem Signal der neutralisierten Moleküle entspricht. Das Detachment wird optimiert, indem man die Spannung an den Einzellinsen, den zeitlichen Delay des Detachmentlasers und die Lage des Detachmentstrahls (idealerweise aber nur minimal in der Vertikalen) variiert.

Elektronen-ToF

Startpunkt der Flugzeitmessung für die durch Photodetachment erzeugten Elektronen ist das Signal, das der Detachmentlaser beim Auftreffen auf die Photodiode auslöst. Parameter wie die Laserwellenlänge, die Laserintensität, die Pulsdauer

und die Position des Laserstrahls auf der Photodiode sollten zwischen der eigentlichen Messung und der Eichmessung nicht verändert werden. Bei konstanter Triggerschwelle am Oszilloskop variiert nämlich durch die geänderte Pulsform des Photodiodensignals der Startpunkt der Messung. Über die Eichmessung werden die Signalverarbeitungszeiten des Detektors wie zum Beispiel die Laufzeit der Signale in den Kabeln eliminiert. Ausserdem muss darauf geachtet werden, dass die Photodiode nicht in der Sättigung arbeitet.

Ist der Fehler bei der Bestimmung der kinetischen Energie der Elektronen hauptsächlich durch die Pulslänge des Detachmentlasers limitiert (s. Abbildung 3.10), so kann die Laserpulsbreite für eine Abschätzung des erreichbaren Auflösungsvermögens herangezogen werden. Dazu wird der Laserpuls in ein Flugzeit-Photoelektronenspektrum übertragen und zwar zu dem Zeitpunkt, zu welchem das Auflösungsvermögen bestimmt werden soll. Dann wird dieses Flugzeitspektrum in ein Energiespektrum konvertiert und das (durch den Laser bedingte) Auflösungsvermögen bestimmt.

4. Nitrobenzol und Nitrobenzolcluster

4.1 Nitrobenzol

Nitrobenzol, $C_6H_5NO_2$, ist der einfachste Vertreter aus der Gruppe der aromatischen Nitroverbindungen, zu der zum Beispiel auch Trinitrotoluol, besser bekannt unter der Bezeichnung TNT, gehört. Die Untersuchung elektronischer Eigenschaften, angeregter Zustände und dynamischer Prozesse von Nitrobenzol sind Gegenstand diverser Forschungsarbeiten. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen lassen Rückschlüsse auf viele andere aromatische Nitroverbindungen zu.

Nitrobenzol wird bei vielen Prozessen in der chemischen Industrie eingesetzt und tritt dort meist als Zwischenprodukt in Erscheinung. Es wird zur Herstellung von Farbstoffen verwendet¹, aber auch in der Gummierzeugung, der Produktion von Pestiziden, in der Pharmaindustrie und in Schuh- und Bodenputzmitteln kommt es zum Einsatz. In unsere Umwelt kommt Nitrobenzol zum größten Teil über Abwasser aus industriellen Anlagen, aber auch über die Nitrierung von Benzol in der Atmosphäre.

Sowohl der Nachweis, als auch die Untersuchung der Eigenschaften von Nitrobenzol haben große Relevanz für Mensch und Umwelt. Nitrobenzol, ein mit NO_2 substituiertes Benzol, welches bei Zimmertemperatur als gelbliche Flüssigkeit vorliegt und einen mandelartigen Geruch verbreitet, hat stark toxische Eigenschaften. Es kann durch die Haut und die Schleimhäute aufgenommen werden und sich bei Erhitzung explosionsartig zersetzen.

Methoden wie REMPI-MS (Resonance Enhanced Multiphoton Ionisation), die eine schnelle Analyse ermöglichen, haben bei Nitroverbindungen den Nachteil, dass die Anregung resonanter Zwischenzustände zu einer beinahe vollständi-

¹Durch Hydrierung wird Nitrobenzol zu Anilin an welches sich Diazoniumsalze gut ankopeln. Die dabei entstehenden Azofarbstoffe werden z.Bsp zur Färbung von Kleidung eingesetzt

gen Fragmentierung führt und so ein Nachweis nur indirekt, über die Fragmente, möglich ist [61, 62, 63, 64]. Laser im Femtosekunden-Bereich, die inzwischen Einzug in die Labore gehalten haben, ermöglichen die Photoionisation in einem Zeitintervall, das wesentlich kürzer ist als typische Molekülzerfallzeiten [61]. Eine Fragmentation bei der Ionisierung kann so verringert werden. Die Methode der Anionen Massenspektrometrie, wie sie von uns eingesetzt wird, bietet einen Weg, Nitrobenzol fragmentfrei darzustellen und zusätzlich mit Hilfe der PD-Photoelektronenspektroskopie Informationen über das System zu erhalten.

Für eine Untersuchung von Atomen/Molekülen in einem ToF-Massenspektrometer ist es erforderlich, dass die zu untersuchende Substanz in der Gasphase vorliegt. Aufgrund seines Dampfdrucks von 0.019 atm bei 20°C [65], ist es einigermaßen unkompliziert, dies für Nitrobenzol zu bewerkstelligen. Eine geringe Menge flüssiges Nitrobenzol wurde dazu mit einer Pipette direkt in die Einlassdüse gegeben und als Hintergrundgas, Argon, mit einem Druck von 3 atm durch diese hindurchgeleitet. Gleichzeitig wurde, wie in Kapitel 3.3 beschrieben, Laserlicht ($\lambda = 266\text{nm}$) auf einen, unter der Düse angebrachten Draht fokussiert, um aus diesem Elektronen auszulösen. Diese Elektronen konnten sich dann im Überschallmolekularstrahl an die neutralen Nitrobenzolkügel anlagern und im ToF nachgewiesen werden.

Abbildung 4.1 zeigt das aufgenommene Massenspektrum, in welchem ausser Nitrobenzol (123amu²) und Nitrobenzolwasser auch noch zwei Massen, die den Chlorisotopen ³⁵Cl und ³⁷Cl zugeordnet wurden und ein kleines Massensignal von NO₂ zu sehen sind. Die Chlorsignale stammen aus vorherigen Messungen an chlorhaltigen Substanzen und werden zur Eichung der Massenskala benutzt. Ob das Auftauchen des NO₂ Signals mit einer nicht absolut fragmentfreien Darstellung des Nitrobenzolanions zusammenhängt, wird in Kapitel 4.4 genauer diskutiert.

²amu = atomic mass unit (atomare Masseneinheit)

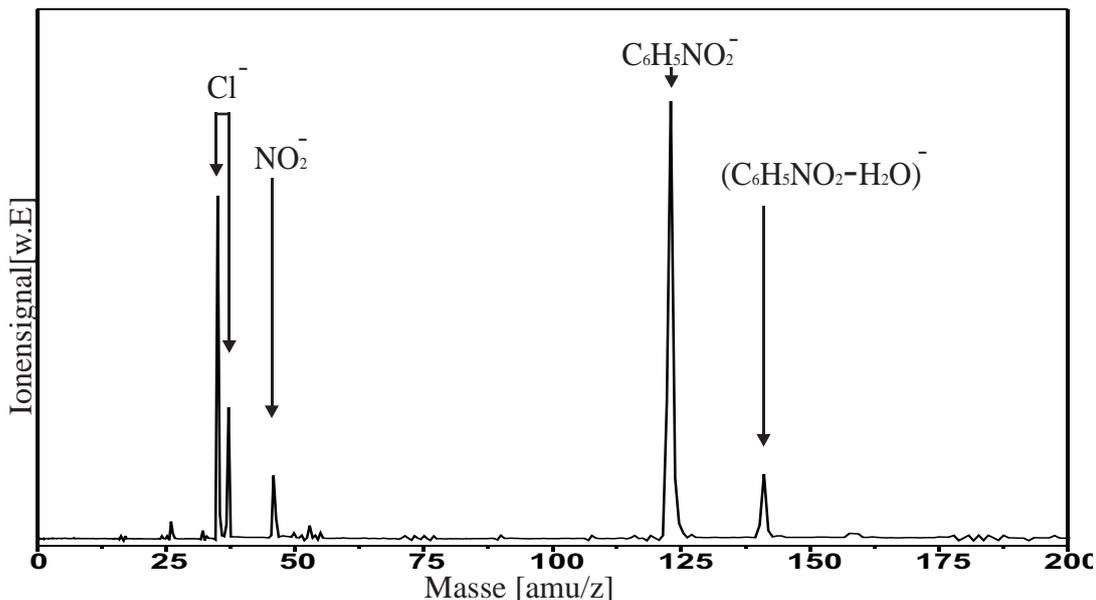
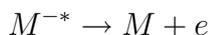


Abbildung 4.1: Massenspektrum des Radikalanions von Nitrobenzol

Die bereits existierenden Ergebnisse für die Elektronenaffinität und die Zustände des Nitrobenzol von Grimsrud (PDM-ECD (Photodetachment-Modulated Pulsed Electron Capture Detector) [66]), Desfrancois (PD-PES (Photodetachment-Photoelektronenspektroskopie) [67]) und Distelrath ((PD-PES) [35]) wurden in diesem Kapitel um neue Messungen ergänzt und miteinander verglichen.

Abbildung 4.2 zeigt ein vereinfachtes Modell für das Photodetachment von Nitrobenzol (links) und ein Photodetachmentspektrum das mit der „Photodetachment Modulated Electron Capture Detector“ Technik (Kapitel 2.1) aufgenommen wurde (rechts). Die Strukturen, die bei höheren Energien im Photodetachmentspektrum auftreten (2.3eV, 3.8 eV), konnten im Vergleich mit einem UV-VIS Absorptionsspektrum keinen angeregten Zuständen des neutralen Moleküls zugeordnet werden [68].

Aus dem Modell ist zu ersehen, dass es für den Photodetachmentprozess verschiedene Möglichkeiten gibt: a) direktes Photodetachment über Prozess 1 und b) resonantes Photodetachment bei dem das Anion durch das eingestrahlte Licht zuerst in einen angeregten Zustand übergeht (Prozess 2), um dann über Prozess 4 (Autodetachment)



das Elektron abzugeben.

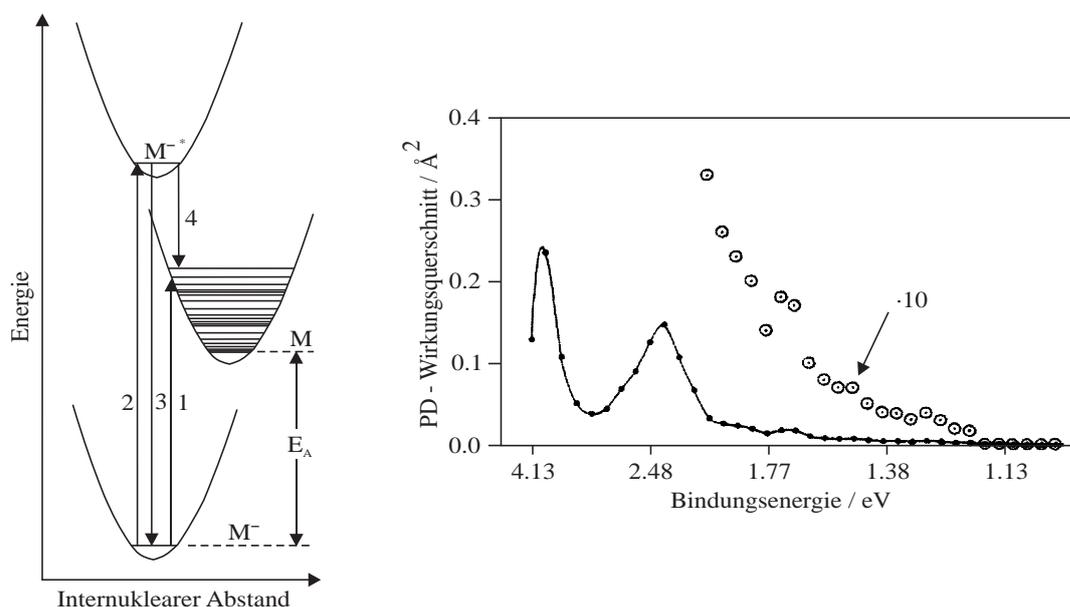


Abbildung 4.2: Modell für das Elektron Photodetachment von nitroaromatischen Anionen(links)und ein Elektronen Photodetachment Spektrum aufgenommen mit PDM-ECD (rechts) [66]

Durch Molekül-Orbital-Berechnungen gelang es Iwata die Strukturen bei 2.3 und 3.8eV angeregten Zuständen des Anions zuzuordnen [69]. Existieren bei einem Molekül solche angeregten Anionenzustände, so ist es möglich, dass bei geeigneter Energie des Laserlichts (resonante Anregung $A^{-*} \leftarrow A^-$) im PD-PE-Spektrum Auswirkungen bzw. Veränderungen durch diese Anregung zu erkennen sind. Diese Auswirkungen drücken sich zum Beispiel durch eine Änderung der Intensitätsverhältnisse aus und lassen Rückschlüsse auf den angeregten Anionenzustand A^{-*} zu.

Für das Nitrobenzolanion sind drei solcher temporärer angeregter resonanter Anionenzustände bekannt. Einer davon liegt $1.36 \pm 0.25\text{eV}$ (FWHM³) über dem Grundzustand des neutralen Moleküls, ein weiterer bei 0.55eV und der Dritte 4.7eV darüber[67]. Es ist also mit den bei der Messung des Radikalanions in dieser Arbeit verwandten Laserwellenlängen (300nm (4.13eV), 355nm (3.49eV), 532nm (2.33eV), 600nm (2.06eV) und 900nm (1.38eV) unter Umständen möglich, diese Zustände zu erreichen ⁴. Es ist nicht auszuschließen, dass die aufgenommenen

³Full Width Half Maximum (Halbwertsbreite)

⁴Die Elektronenaffinität muss dabei jeweils noch zu der Energie der resonanten Zustände hinzuaddiert werden, da wir die Bindungsenergie der Elektronen am Anion messen

Spektren von Elektronen aus resonanten Photodetachmentprozessen beeinflusst werden. Das Ausmaß, in dem sich Intensitätsverhältnisse im Spektrum ändern, hängt dabei von der genauen Lage und der Lebensdauer der resonanten Anionenzustände ab.

Neben den hier diskutierten Grund- und angeregten Anionenzuständen existiert für Nitrobenzol auch ein dipolgebundener Anionenzustand der ca. 30 meV unter der Detachmentschwelle liegt[67]. Beim Photodetachment mit hoher Photonenenergie sollten Elektronen aus solchen dipolgebundenen Zuständen zu sehr schnellen Elektronen führen und im Spektrum entsprechend bei sehr geringen Bindungsenergien vertreten sein.

Abbildung 4.3 zeigt Photodetachment-Photoelektronenspektren des Radikalanions von Nitrobenzol bei verschiedenen Wellenlängen. Laserlicht mit den Wellenlängen 532nm und 355nm wurde durch Frequenzvervielfachung der fundamentalen Wellenlänge eines Nd:YAG Lasers (Coherent Infinity 1064nm), Licht der Wellenlänge 600nm und 300nm durch Verwendung eines Nd:YAG (Spectra Physics GCR4) gepumpten Farbstofflasers (Lambda 2002) und Licht der Wellenlänge 900nm durch Einsatz eines Farbstofflasergesiedeten OPO Systems (GWU) erzeugt. Um eine Abhängigkeit der Photodetachmentspektren von der Polarisation des eingestrahnten Laserlichts auszuschliessen, wurden die Spektren jeweils mit vertikaler und horizontaler Polarisation (bezüglich der Flugrichtung der Elektronen im Elektronen-ToF) aufgezeichnet. Da für Nitrobenzol keine solche Abhängigkeit festgestellt werden konnte, wurde in den dargestellten Spektren auf eine Unterscheidung verzichtet.

Spektrum 'a' in Abbildung 4.3 wurde von Bowen et al. bei einer Wellenlänge von 514.5nm [67] aufgenommen. Dieses Spektrum konnte sehr gut reproduziert und weitere interessante Aspekte durch unsere Messungen erarbeitet werden.

Das Radikalanion von Nitrobenzol existiert sowohl in einem Valenz- als auch in einem dipolgebundenen Zustand. Weder im Spektrum von Desfrancois, noch in unseren PD-PE-Spektren tauchen jedoch, die für dipolgebundene Zustände typischen, meist scharfen Signale bei kleinen Bindungsenergien ($<100\text{meV}$ [16]) auf. Wahrscheinlich wird bei den im Überschallstrahl erzeugten Anionen die Bildung des stabilsten Anions bevorzugt.

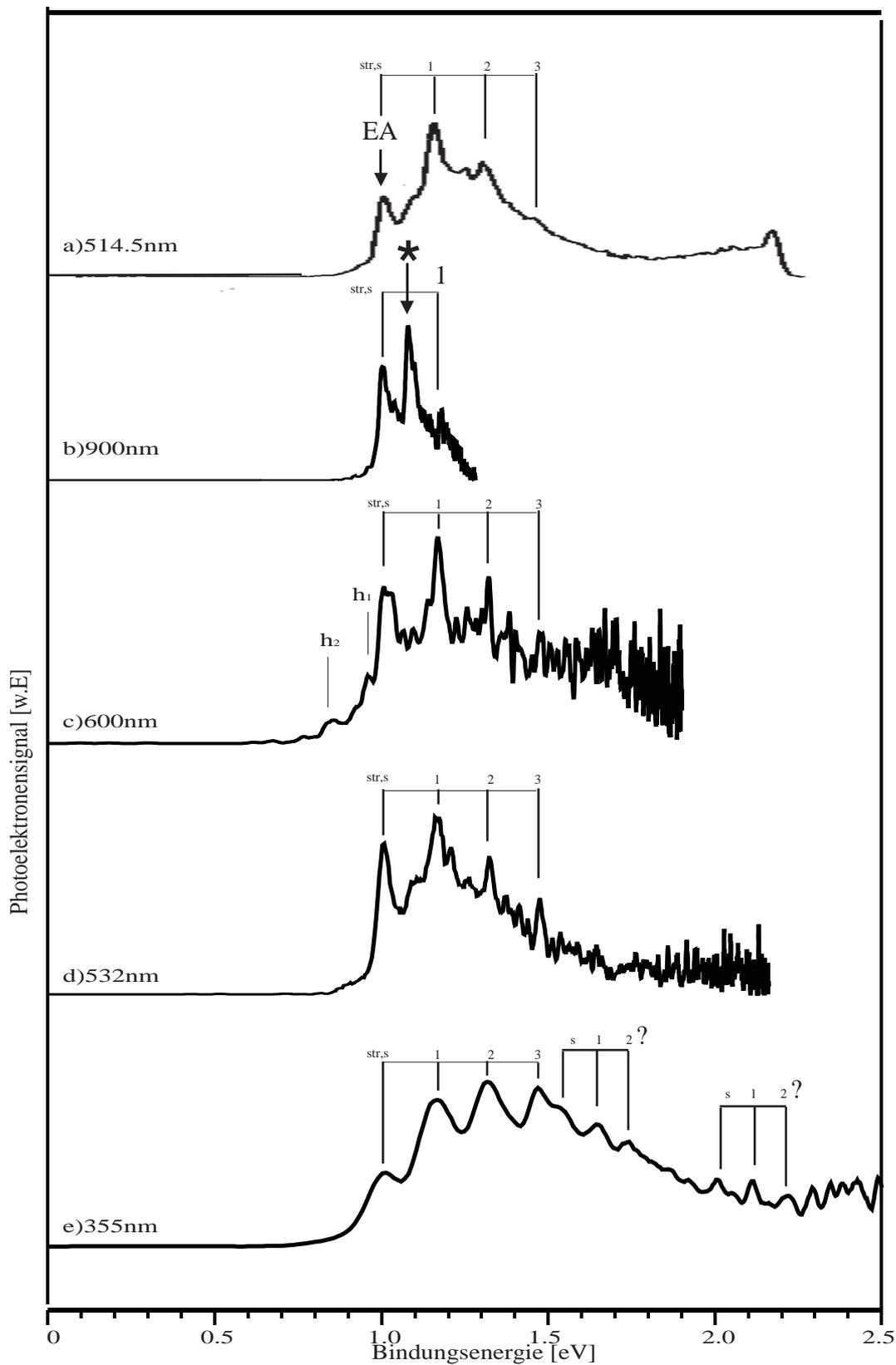


Abbildung 4.3: Photoelektronenspektren des Radikalions von Nitrobenzol bei verschiedenen Photodetachmentwellenlängen; Spektrum a) Bowen [67]

Die aufgenommenen Spektren zeigen einen einigermaßen steilen Anstieg beim ersten Elektronensignal und eine daran anschliessende Struktur, die als Schwingungsprogressionen gedeutet werden.

Der Übergang vom Anionen Grundzustand in den neutralen Grundzustand, der (0-0) Übergang, definiert die adiabatische Elektronenaffinität (EA_{ad}), also die tatsächliche Bindungsenergie des Elektrons im Anion (siehe hierzu Kapitel 2.7). Ist der Geometrieunterschied zwischen Anion und Neutralem zu stark, so kann der Frank-Condon-Faktor für den (0-0)-Übergang so gering werden, dass die Bestimmung der EA_{ad} sehr erschwert wird.

Ein unterdrückter (0-0) Übergang im Spektrum ist ein häufiges Merkmal kleinerer Systeme[16]. Bei ihnen ist die Anzahl der bindenden Orbitale gering und der Einfluss jedes besetzten Orbitals auf die molekulare Struktur daher groß, was zu verringerten Frank-Condon-Faktoren führen kann. Das zusätzliche Elektron befindet sich dabei meist in antibindenden Orbitalen und seine Anlagerung führt zu einer Änderung der Bindungsabstände und -winkel. Eine solche Änderung der Geometrie zwischen Anion und Neutralem wirkt sich im Photodetachment-Spektrum derart aus, dass der (0-0)-Übergang stark unterdrückt wird.

Für größere Systeme dagegen hat man meist geringe Geometrieänderungen zwischen dem anionischen und dem neutralen Zustand. Im konjugierten System lässt sich dies dadurch erklären, dass hier große π Systeme vorliegen auf die sich das zusätzliche Elektron verteilen kann. Die Strukturänderung zwischen dem anionischen und dem neutralen System ist dabei minimal und man erwartet einen steilen Anstieg beim (0-0) Übergang.

Die in Abbildung 4.3 wiedergegebenen Spektren lassen einen ersten Hinweis auf eine nicht zu starke Änderung der Geometrie zwischen Anion und Neutralem von Nitrobenzol zu. Die Elektronenaffinität wurde durch unsere Messungen zu $EA = 1.004 \pm 0.005\text{eV}$ bestimmt und liefert eine sehr gute Übereinstimmung mit den existierenden Daten. In Tabelle 4.1 sind die verschiedenen Werte für die Elektronenaffinität von Nitrobenzol aufgeführt.

Elektronenaffinität	Methode	Referrenz
$< 1.180 \pm 0.05$ eV	PD	Grimsrud [66]
1.00 ± 0.06 eV	TDA _s	Wentworth [5]
1.01 ± 0.01 eV	PD-PES	Desfrancois et al [67]
1.004 ± 0.005	PD-PES	diese Arbeit

Tabelle 4.1: Vergleich der Messergebnisse für die Elektronenaffinität dieser Arbeit mit Ergebnissen anderer Gruppen

Im folgenden werden die Spektren aus Abbildung 4.3 diskutiert

Die verschiedenen Signale in Abbildung 4.3 werden, wie in Tabelle 4.2 angegeben, verschiedenen Schwingungen zugeordnet. Die Schwingungsprogression hat einen Abstand - am deutlichsten zu erkennen in dem mit 355nm (3.49eV) aufgenommenen Spektrum (e) - von 1322cm^{-1} zum (0-0) Übergang und wird der symmetrischen NO_2 Valenz-Streckschwingung zugeordnet (Literaturwert: 1350cm^{-1} [70]).

Berechnungen und verschiedene Experimente haben gezeigt, dass Nitrobenzol sowohl im neutralen Grundzustand als auch als Anion eine planare C_{2v} Symmetrie besitzt [71, 72, 73, 74]. Begründet wird dies mit der Konjugation der p-Orbitale des Sauerstoffatoms mit den π Orbitalen des aromatischen Rings.

Diese Einschränkung der Freiheitsgrade für die Lage von NO_2 am Nitrobenzol bewirkt, dass das zusätzliche Elektron, wenn es am NO_2 angelagert ist, hauptsächlich eine Verlängerung der N-O Bindungen verursacht. Beim Photodetachment des Elektrons wird dann primär die NO_2 Streckschwingung angeregt.

Die Signale, die in Spektrum (c) unterhalb des (0-0) Übergangs (1.004eV) auftreten und mit h_x bezeichnet sind ($x=1,2$), werden 'hot-bands' zugeordnet. Es handelt sich dabei um Übergänge aus schwingungsangeregten Zuständen des Anions ins Neutrale. Da sie nicht in allen Spektren in gleichem Maße auftreten, ist davon auszugehen, dass zum Zeitpunkt der Aufnahme von Spektrum (c) die Kühlung im Überschallmolekularstrahl nicht optimal war. Der Abstand der hot-bands beträgt 307cm^{-1} und 1194cm^{-1} .

Die beiden Schwingungsprogressionen die bei 1.543 eV und 2.009eV beginnen, haben Werte von 814 bzw 815cm^{-1} was im Bereich der NO_2 Biegeschwingung β_s mit 852cm^{-1} [70]liegt. Sie treten in einem Abstand von 4348 und 8107cm^{-1} zum Grundzustand des neutralen Moleküls auf und können durch eine kombinierte Schwingung der Art $n \cdot \nu_1 + \beta_s$ ($n=1,2$) erklärt werden. Für eine solche

Interpretation spricht auch, dass die zweite Progression ungefähr doppelt so weit vom Grundzustand entfernt ist wie die erste. Die Vermutung liegt also nahe, dass die beiden Progressionen mit einer weiteren Schwingung in der angegebenen Form gekoppelt sind. Bisher konnte jedoch für diese Schwingung keine Zuordnung gefunden werden. Die Interpretation der Signale als Kombinationsschwingung aus $\nu + \beta_s$ ist somit noch mit einem Fragezeichen versehen.

Peak	BE[eV]	$ \Delta E $ [meV] (Peak-EA)	$ \Delta E $ [cm^{-1}] (Peak-EA)		Zuordnung
h2	0.856	148	1194		hot-band
h1	0.966	38	307		hot-band
EA	1.004	0	0	0	Elektronenaffinität
*	1.085	81	653		γ_s Kippschwingung
1	1.168	164	1322	Peak- $\nu_{str,1}$ [cm^{-1}]	$\nu_{str(s)}$
2	1.323	319	2573	1250	$\nu_{str(s)}$ Progression
3	1.471	467	3766	2444	$\nu_{str(s)}$ Progression
0	1.543	539	4348	4348	$\nu?$
				Peak- $\nu?$ [cm^{-1}]	
1	1.644	640	5162	814	$\nu? + \beta_s$
2	1.743	739	5960	1576	Progression
0	2.009	1.005	8106		$2 \cdot \nu?$
				Peak- $2 \cdot \nu?$ [cm^{-1}]	
1	2.110	1.106	8921	815	$2 \cdot \nu? + \beta_s$
2	2.212	1.208	9744	1638	Progression

Tabelle 4.2: Positionen und Versuch der Zuordnung der PD-PES Signale des Radikalanions von Nitrobenzol aus Abbildung 4.3

Bei weiterer Betrachtung der Spektren erweist sich das Verhalten des zweiten prägnanten Peaks in Spektrum (b) (mit einem Stern gekennzeichnet) als sehr auffällig. Er ist der dominante Peak in diesem mit 900nm aufgenommenen Spektrum und ist, in den mit anderen Wellenlängen aufgenommenen Spektren, nur sehr schwach ausgeprägt.

Wie in Kapitel 2.2.2 beschrieben, ist der differentielle Detachmentquerschnitt

polarisationsabhängig. Das bedeutet für zum Beispiel in l-Wellendetachment auslaufende Elektronen, dass diese nur bei richtiger Wahl der Polarisation des eingestrahlten Laserlichts den Detektor erreichen können. Prinzipiell könnte ein Intensitätsunterschied, wie er für den zweiten Peak in Spektrum (b) im Vergleich zu den anderen Spektren auftritt, also seine Ursache in einer unterschiedlichen Polarisation der verschiedenen eingesetzten Lasersysteme haben. Um dies zu überprüfen, wurden die Spektren des Nitrobenzolanions jeweils mit horizontaler und vertikaler Polarisation des Laserlichts aufgenommen. Eine Polarisationsabhängigkeit konnte dabei nicht festgestellt werden. Damit ist gesichert, dass der Intensitätsunterschied, den das zweite Signal in Spektrum (b) im Vergleich zu den anderen Spektren aufweist, nicht von der Polarisation des Laserlichtes beeinflusst wird. Ausserdem ist damit erwiesen, dass es sich beim Photodetachment des Nitrobenzolanions um s-Wellendetachment handelt ((Kapitel 2.2.2)).

Einen anderen Erklärungsansatz liefert die Möglichkeit einer resonanten Anregung des Anions in einen elektronisch angeregten Zustand und eine daraus resultierende mögliche Intensitätsveränderung des Spektrums. Stimmt die Geometrie des angeregten Anionenzustandes mit einem Zustand, zum Beispiel einem schwingungsangeregten, des neutralen Moleküls gut überein, so ist es möglich, dass im PD-PE-Spektrum die Intensität des Übergangs in diesen Zustand durch gute Frank-Condon-Faktoren zwischen dem elektronisch angeregten Anionenzustand und schwingungsangeregten Zustand des neutralen Moleküls verstärkt wird.

Spektrum (b) wurde mit einer Wellenlänge von 900nm (1.377eV) aufgenommen und die angeregten Anionenzustände des Nitrobenzolanions liegen 0.55eV, 1.36 (FWHM 0.5eV) und 4.7 eV über dem Grundzustand des neutralen Nitrobenzols [67]. Mit dem bei der Aufnahme von Spektrum (b) eingestrahlten Laserlicht mit 900nm (1.377eV) wäre es folglich möglich, den untersten angeregten Zustand ($VDE=1.004+0.55\pm 0.25$ eV) zu erreichen.

Die Änderung der Intensitätsverhältnisse zugunsten des zweiten Signals in Spektrum (b) hat also möglicherweise ihre Ursache im elektronisch angeregten Zustand des Nitrobenzolanions. Der Peak hat einen Abstand von 82meV (661cm^{-1}) zum Grundzustand des neutralen Moleküls und liegt damit im Bereich der γ_s Kipperschwingung von Nitrobenzol (704cm^{-1} [70]). Der Grundzustand des

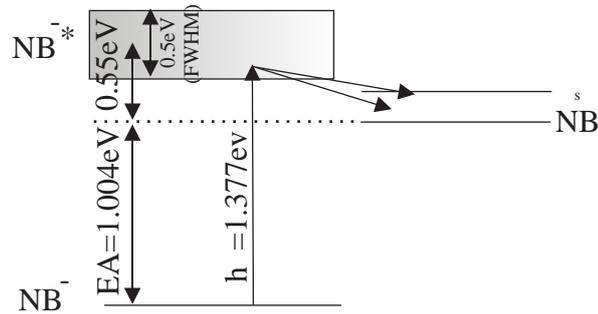


Abbildung 4.4: Schema zur Anregung des ersten angeregten Zustandes im Nitrobenzolanion: Der angeregte Zustand liegt 0.55eV über dem Grundzustand des neutralen Moleküls ($VDE=1.004+0.55\pm 0.25\text{ eV}$); eingestrahelte Wellenlänge: $900\text{nm}(1.377\text{eV})$

neutralen Nitrobenzols besitzt C_{2v} [71, 72, 73, 74] Symmetrie. Der angeregte Anionenzustand hat vermutlich eine Symmetrie, bei der die Frank-Condon-Faktoren mit dem γ_S schwingungsangeregten Molekül ein Maximum erreichen. Dadurch verstärkt sich die Intensität des entsprechenden Signals dieses Übergangs im PD-PE-Spektrum.

Abbildung 4.5 zeigt das mit 900nm aufgenommene PD-PE-Spektrum, in welchem die auffällige Intensitätsänderung des zweiten Peaks auftrat und eine Anionen-ZEKE-Messung im Bereich dieses Peaks, die es ermöglicht, seine Lage mit einer verbesserten Auflösung von $EB=1.084\pm 0.003\text{eV}$ zu bestimmen.

Spektroskopie des Triplettzustandes

Mit einer Photodetachmentwellenlänge von 300nm (4.13 eV) konnte zusätzlich der erste Triplettzustand T_1 von Nitrobenzol bestimmt werden.

Swiderek und Mitarbeiter haben die Lage des T_1 Zustandes durch ab initio Kalkulation zu 3.31eV bestimmt und mit der Methode der 'electron energy loss' Spektroskopie experimentell den Wert auf einen Bereich zwischen 3 und 4 eV eingegrenzt [75].

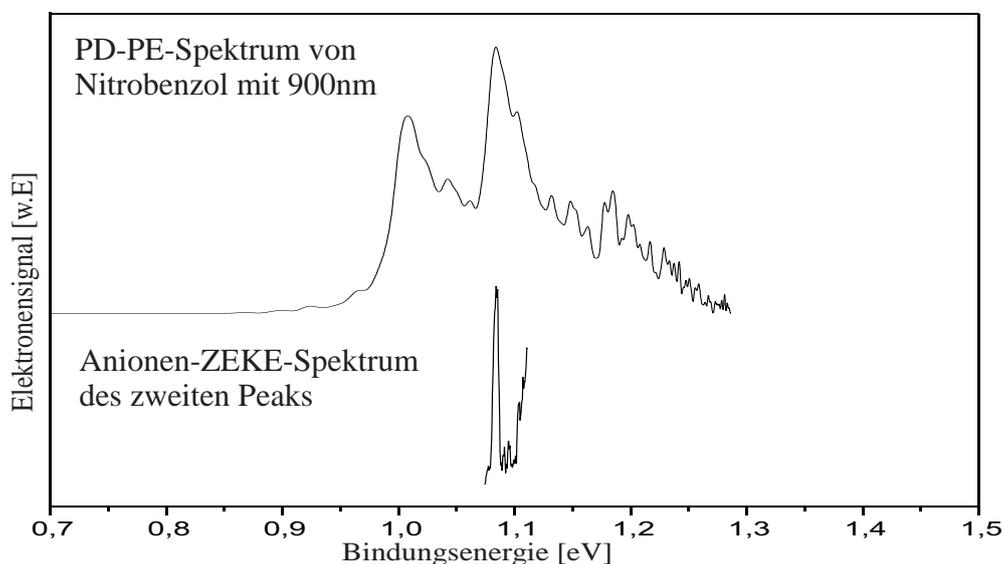


Abbildung 4.5: *PD-PE-Spektrum von Nitrobenzol im Vergleich mit einem Anionen-ZEKE-Spektrum im Bereich des zweiten Peaks*
 oben: *PD-PES-Spektrum mit einer Wellenlänge von 900nm*
 unten: *Anionen-ZEKE-Spektrum*

Lage des T_1 Triplett Zustandes [eV]	Methode	Referenz
3.31	energy loss spectroscopy	Swiderek [75]
3-4	CASPT2 (Berechnung)	Swiderek [75]
3.00(6)	PD-PES	diese Arbeit

Tabelle 4.3: *Vergleich von Messergebnissen / Berechnungen für die Lage des Triplettzustandes T_1*

Im Gegensatz zur C_{2v} Symmetrie des Grundzustandes wurde für den ersten Triplett-Zustand von Kato über CAS-SCF Rechnungen eine C_S Symmetrie berechnet [71](Abbildung 4.6).

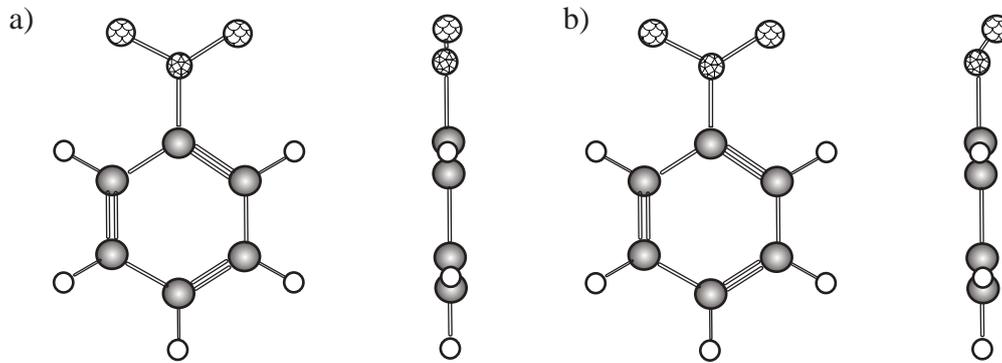


Abbildung 4.6: a) C_{2v} Symmetrie des S_0 Zustandes b) C_S Symmetrie des T_1 Zustandes [71]

Mit der sehr genauen Methode der PD-PES, die für diese Arbeit verwendet wurde, erhält man einen Wert von 4.010eV für die Lage des Triplett-Zustands über dem Grundzustand des Anions. Die gemessene Elektronenaffinität muss davon natürlich noch abgezogen werden, damit die Lage des Triplett-Zustands relativ zum Grundzustand des neutralen Moleküls als Ergebnis vorliegt.

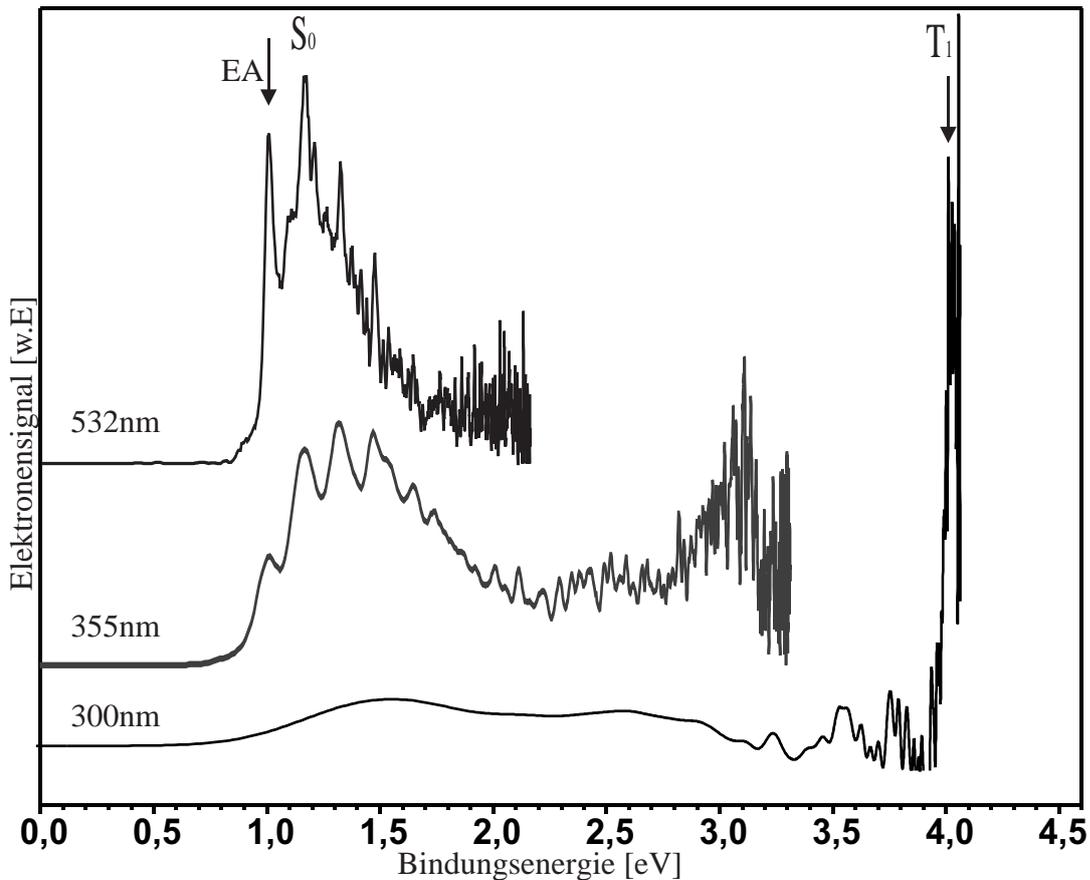
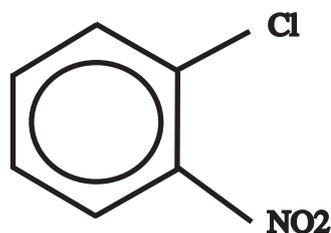


Abbildung 4.7: Photoelektronenspektrum des Radikalanions von Nitrobenzol mit einer Photodetachmentwellenlänge von 300nm (4.133eV)

Die Lage des T_1 Triplettzustandes läßt sich aus der in Abbildung 4.7 wiedergegebenen Messung ermitteln und ergibt $4.010 - 1.004\text{eV} = 3.006\text{eV}$. Der Abstand zur nächsten Struktur bei 4.053eV , die in diesem Spektrum zu erkennen ist, beträgt $\sim 40\text{meV}$ und liegt deutlich unter dem im S_0 Bandensystem gemessenen Abstand zum zweiten Peak von 168meV (der symmetrischen Valenzstreckschwingung). Es ist also nicht die Valenzstreckschwingung, die im Triplett-Zustand angeregt wird, sondern eventuell eine „out-of-plane“-Kippschwingung, wie im Falle von Spektrum (b) in Abbildung 4.3. Dies ist ein weiterer Hinweis darauf, dass der T_1 Triplett-Zustand nicht die gleiche Symmetrie besitzt, wie der S_0 Zustand (C_{2v}) sondern eine C_s -Symmetrie. Durch eine Messung mit höherenergetischem Laserlicht sollte es möglich sein, weitere Informationen über die Struktur des Triplett-Zustandes zu erhalten.

4.2 *ortho*-Chlornitrobenzol



Ortho-Chlornitrobenzol ist ein weiterer Vertreter der Gruppe der aromatischen Nitroverbindungen. Vor allem seine Schädlichkeit und sein Vorkommen in Wasser macht es für Untersuchungen interessant. Es hat für Mensch und Tier sowohl beim Einatmen, beim Verschlucken als auch bei Berührung stark giftige Wirkung.

Chlornitrobenzol wird hauptsächlich in der chemischen Industrie und dort bei der Erzeugung von Farbstoffen eingesetzt. Auch bei der Herstellung von Gummi, Medikamenten und photographischen Chemikalien wird es benötigt.

O-Chlornitrobenzol liegt bei Zimmertemperatur in kristalliner Form vor. Für die Darstellung im Massenspektrometer musste es daher zuerst in die Gasphase gebracht werden. Die Einlassdüse wurde zu diesem Zweck mit einem Heizdraht umwickelt, was ein Aufheizen der Düse auf maximal 200 °C ermöglicht⁵(Abbildung 4.8). Da die nur 200 μm große Düsenöffnung sehr leicht verstopft, ist es zu vermeiden, dass die Stoffe in der Düse schmelzen. Sie wurde deshalb nur auf 50° aufgeheizt. Bei einem Dampfdruck von 0.6kPa bei 20°C von Chlornitrobenzol reichte dies aber aus, um ausreichend Chlornitrobenzol-Anionen zu erhalten. Als Trägergas kam Stickstoff mit einem Druck von 2.5 bar zum Einsatz.

Im Massenspektrum (Abbildung 4.9) wurden die Signale bei 157 und 159amu *ortho*-Chlornitrobenzol, entsprechend $C_6H_4^{35}ClNO_2$ und $C_6H_4^{37}ClNO_2$, zugeordnet. Das Massenspektrum zeigt, dass es möglich ist, *ortho*-Chlornitrobenzol als Anion fragmentfrei darzustellen. Die Signale des atomaren und molekularen Iod dienen zur Eichung des Massenspektrums.

Von Chlornitrobenzol $C_6H_4ClNO_2$ existieren bisher nur wenige Messungen

⁵Bei höheren Temperaturen schmilzt die Isolierung des Spulendrahtes der Einlassdüse

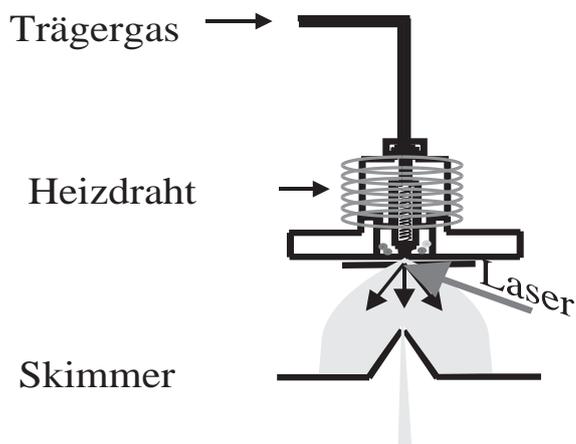


Abbildung 4.8: Schema des beheizten Düsensystems das bei der Erzeugung von Chlornitrobenzol zum Einsatz kam

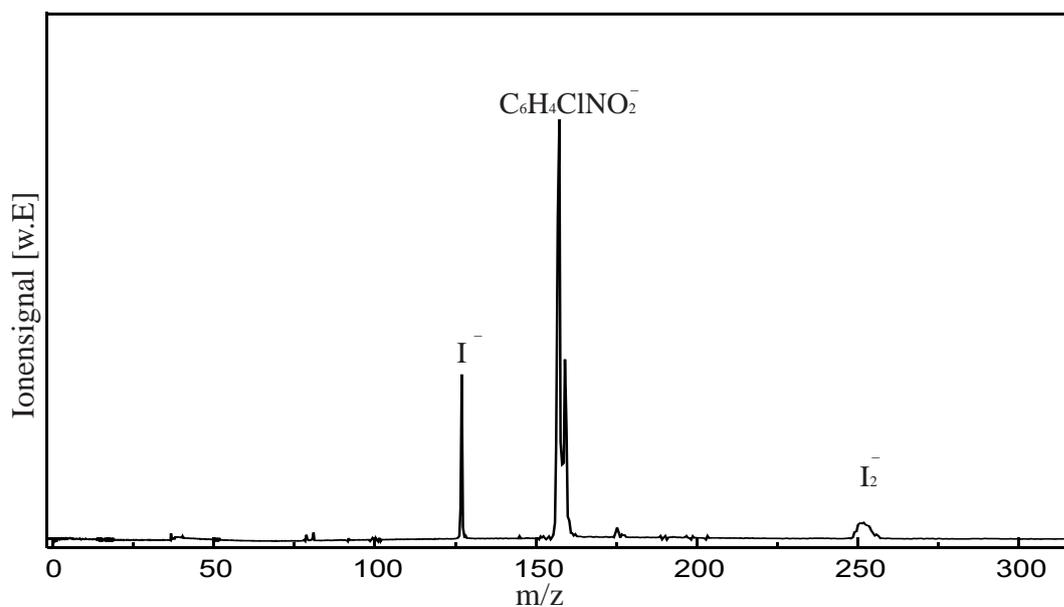


Abbildung 4.9: Massenspektrum von Chlornitrobenzol

zur Bestimmung der Elektronenaffinität. Die neuesten sind von Kang [76] und Grimsrud [66] und werden innerhalb dieses Kapitels bei der Diskussion der PD-PE-Spektren in Tabelle 4.4 unserem Ergebnis gegenübergestellt.

Das von Grimsrud [66] mit PDM-ECD (Photodetachment Modulated Electron Capture Detector (Kapitel 2.1)) aufgenommene Spektrum zur Bestimmung der Elektronenaffinität ist in Abbildung 4.10 wiedergegeben.

Die Photodetachment-Photoelektronenspektren in Abbildung 4.11 und 4.12 wurden mit frequenzvervielfachtem Licht eines Coherent Infinity Nd:YAG Lasers mit 1064nm aufgenommen. Die Pulslänge des Laserlichts war 6ns. Die Laserleistung variierte bei der Aufnahme der verschiedenen Spektren in Abhängigkeit von der Laserwellenlänge von 10 mJ (532nm) zu 2mJ (355nm) und 0.5mJ (266nm), da die Laserenergie immer auf ein optimales Signal-Rausch Verhältnis beim Photodetachmentsignal hin optimiert wurde.

Das von Grimsrud aufgenommene Spektrum von *ortho*-Chlornitrobenzol weist ähnliche [66] Strukturen auf, wie dasjenige, das er von Nitrobenzol aufgenommen hat. Im Gegensatz zu Nitrobenzol existieren aber für Chlornitrobenzol keine Informationen über angeregte elektronische Zustände. Stammen wie bei Nitrobenzol die Strukturen bei höheren Energien (2.2, 3.8eV) von angeregten Anionenzuständen so ist es wiederum, wie in Kapitel 4.1 bei Nitrobenzol, möglich, dass sich bei bestimmten Wellenlängen des Detachmentlasers mehrere Photodetachmentprozesse überlagern und dies zu unterschiedlichen Intensitäten in den Spektren führt.

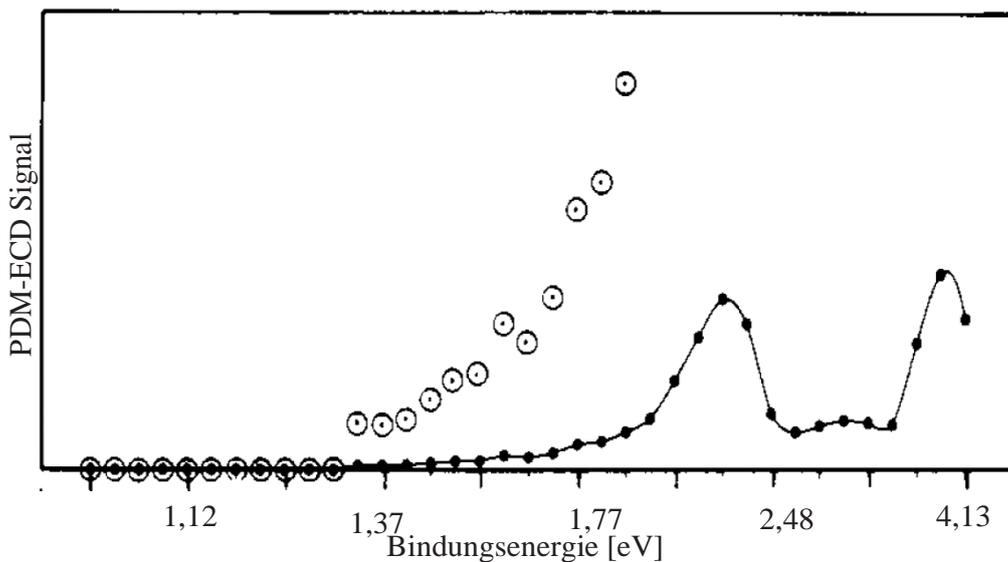


Abbildung 4.10: PDM-ECD Messung von Grimsrud [66]

Interpretation der Spektren

Abbildung 4.11 zeigt die von ortho-Chlornitrobenzol aufgenommenen PD-PE-Spektren in einer Übersicht und Abbildung 4.12 die Messung mit einer Wellenlänge von 532nm, in welcher eine Zuordnung der verschiedenen Schwingungen des Grundzustandes unternommen wird.

Der erste Peak im mit 532nm aufgenommenen Spektrum wird als (0-0) Übergang interpretiert und die adiabatische Elektronenaffinität damit aus Abbildung 4.11 mit $EA_{ad} = 1.264 \pm 0.015\text{eV}$ bestimmt. Der Wert liegt zwischen den in Tabelle 4.4 wiedergegebenen Werten von Kebarle und Grimsrud. Unsere Messung ist aber mit einem deutlich kleineren Fehler behaftet und sollte die Elektronenaffinität für o-Chlornitrobenzol genauer repräsentieren.

Elektronenaffinität	Methode	Referenz
$1.16 \pm 0.10 \text{ eV}$	IMRE	Kebarle [77]
$<1.340 \pm 0.05 \text{ eV}$	PD	Grimsrud [66]
1.264 ± 0.015	PD-PES	diese Arbeit

Tabelle 4.4: Vergleich von gemessenen Elektronenaffinitäten für Chlornitrobenzol

Im Vergleich der Spektren, die bei verschiedenen Wellenlängen aufgezeichnet wurden, ist sehr schön zu erkennen, wie die Auflösung unseres Spektrometers von der Überschussenergie der Photoelektronen abhängt. Im Spektrum, das mit 266nm (4.66eV) aufgenommen wurde, ist der S_0 -Zustand nur durch einen Anstieg des Signals zu erkennen. Im Spektrum mit 355nm (3.49eV) ist er schon wesentlich stärker ausgeprägt und läßt erste Strukturen erkennen, welche im Spektrum mit 532nm dann deutlich hervortreten. Man sieht aber auch, das wenn man nur mit geringer Überschussenergie misst, eine Reihe an Informationen verloren geht. Das Spektrum, welches mit 532nm aufgenommen wurde, ermöglicht zwar eine genauere Bestimmung der Elektronenaffinität und gibt Hinweise darauf, welche Schwingungen beim Photodetachment im neutralen Molekül angeregt werden, aber der Triplett-Zustand taucht nicht auf. Die Lage der einzelnen Signale und ein Versuch der Zuordnung wird in Tabelle 4.5 und Abbildung 4.12 vorgenommen.

In Spektrum (b) aus Abbildung 4.11, welches mit 355nm aufgenommen wurde, beginnt bei ca. 2.25eV eine Struktur, die exklusiv bei dieser Photonenenergie

auftritt⁶. Als Erklärung für das Auftreten dieser Struktur ist folgender Ansatz

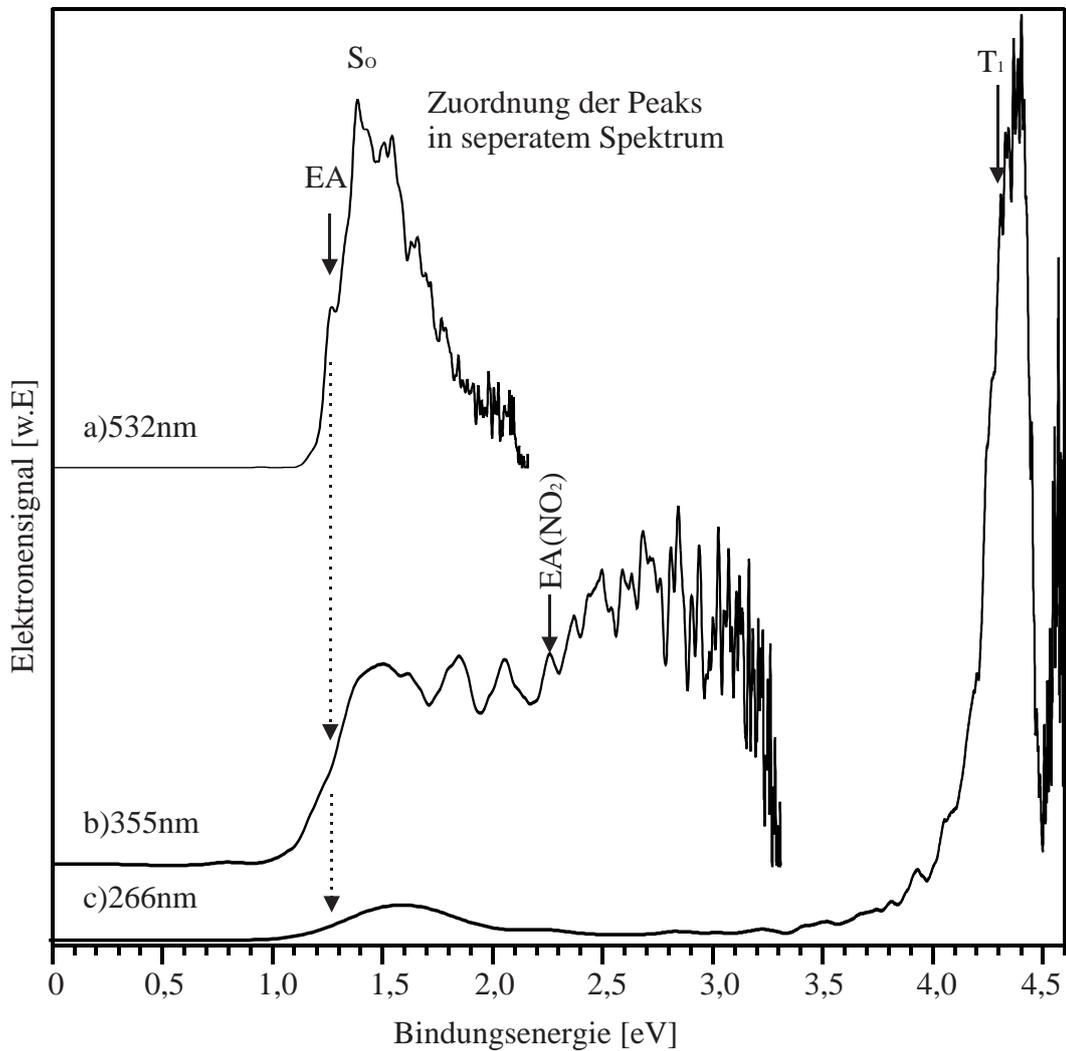


Abbildung 4.11: Photodetachment-Photoelektronenspektren von Chlornitrobenzol bei verschiedenen Laserwellenlängen

denkbar: Zuerst können die Elektronen, die zu der zweiten Struktur in Spektrum (b) führen, Photoelektronen aus negativ geladenen NO₂⁻-Fragmenten zugewiesen werden. Die Tatsache, dass die Schwingungsstruktur und die Bindungsenergie mit denen von PD-PE-Spektren des NO₂⁻ übereinstimmen, untermauert diese Zuordnung. Es bleibt also die Frage zu klären, wieso diese Elektronen nicht auch in dem mit 266nm aufgenommenen Spektrum erscheinen. Bei einem Dissoziationsprozeß sollte bei höheren Photonenergien die Fragmentation

⁶bei den von uns eingesetzten Wellenlängen

eher noch verstärkt werden und somit noch mehr NO_2^- Fragmente entstehen. Wird dagegen ein dissoziativer Anionenzustand resonant angeregt, dann ist es möglich, dass in einem Wellenlängenbereich nur bei Einstrahlung von bestimmten Wellenlängen eine Dissoziation stattfindet. Von den bei diesem Prozeß entstehenden geladenen Fragmenten können dann PD-PE-Spektren aufgenommen werden, wenn gleichzeitig die Dissoziation in einem Zeitraum abläuft, der kürzer als die Laserpulsdauer des Detachmentlasers ist. Damit wäre auch erklärt, wieso beim Detachment mit 266nm keine solche Dissoziation stattfindet, da nämlich bei dieser anderen Wellenlänge vermutlich keine resonante Anregung stattfindet. Stattdessen lassen sich im Falle von Chlornitrobenzol mit 266nm höhere elektronisch angeregte Zustände des neutralen Moleküls spektroskopieren.

Die Strukturen, die im Spektrum von Grimsrud auftreten, liegen bei 2.2 und 3.8eV. Mit einer Photonenenergie von 3.49 eV (355nm) ist man in der Nähe von 3.8eV und so ist es eventuell möglich das ortho-Chlornitrobenzol resonant anzuregen.

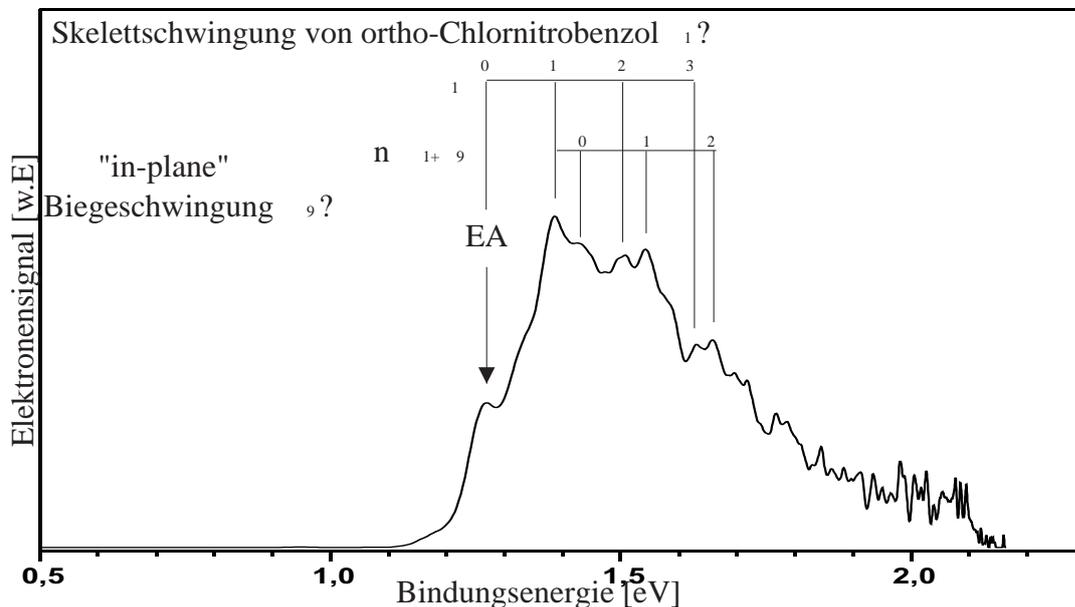


Abbildung 4.12: Photodetachment-Photoelektronenspektren von Chlornitrobenzol bei 532nm

Die Schwingungen die in [Abbildung 4.12](#) zu sehen und deren Werte in [Tabelle 4.5](#) wiedergegeben sind, liegen im Bereich der radialen Skelettschwingung ν_1 von

Chlornitrobenzol, die in der Literatur mit 1055cm^{-1} [70] angegeben ist. Die zweite eingezeichnete Progression stammt möglicherweise von einer Kombinationsschwingung aus Skelett ν_1 - und „in-plane“-Biegeschwingung ν_{9b} (Literaturwert: 303cm^{-1}) [70].

Abs.pos. [eV]	ΔEA [meV] Peak-EA	ΔEA [cm^{-1}] Peak-EA	ν_{9b} [cm^{-1}]	Zuordnung
1.264	0	0		Elektronenaffinität
1.386	122	984		ν_1 Skelettschwingung
1.427	163	1315	331	$\nu_1 + \nu_{9b}$ in-plane
1.502	238	1919		Progr. Skelettschw.
1.545	278	2242	323	$2 \cdot \nu_1 + \nu_{9b}$
1.621	375	2879		Progr. Skelettschw.
1.666	399	3218	291	$3 \cdot \nu_1 + \nu_{9b}$

Tabelle 4.5: *Position und Zuordnung der Chlornitrobenzolpeaks*

Wie in Abbildung 4.11 zu erkennen ist, konnte ausserdem noch der erste Triplett-Zustand T_1 , zu dem bisher noch keine Werte bekannt sind, mit einer Photodetachmentlaserwellenlänge von 266nm erreicht werden. Er liegt bei 4.3 eV über dem Anionen Grundzustand, was einer Lage von 3.036eV über dem Grundzustand des neutralen Moleküls entspricht.

4.3 Nitrobenzol- und Chlornitrobenzol-Wasser

Molekulare Cluster stellen einen Zwischenzustand zwischen atomaren/molekularen Substanzen in der Gasphase und festen bzw. flüssigen Stoffen dar. Untersuchungen von Bindungen und Strukturen von Clustern tragen daher wertvolle Erkenntnisse zum Verständnis der Eigenschaften der Stoffe in beiden Phasen bei. Für die Untersuchung von Solvatationseffekten kommt vor allem den Wasser-Clustern eine grosse Bedeutung zu. Ein besonders interessanter Aspekt ist wie sich die Bindungsenergien in Abhängigkeit von der Clustergröße bzw. der Anzahl der geclusterten Wassermoleküle verhalten.

Bei reinen Wasserclustern treten zum Beispiel Diskontinuitäten im Massenspektrum auf, bei denen sich besonders stabile Cluster bilden [78][79]. Ausserdem gibt es eine Reihe von Anionen, die in isolierter Form instabil, aber in kondensierter stabil sind. Diese Anionen existieren in Lösungen und in Kristallgittern meist nur aufgrund energiestabilisierender Effekte durch die Umgebung, wie zum Beispiel von Lösungseffekten oder durch die Anwesenheit anderer Ionen. Als Beispiel sei hier Naphtalin angeführt, das isoliert nicht als Anion auftritt, dessen Elektronenaffinität aber durch Extrapolation der Elektronenaffinitäten von Naphtalin - Wasser - Clustern bestimmt werden konnte [80].

Für einen weiteren und tieferen Einblick in die Anwendungen und Forschungsschwerpunkte der Cluster-Chemie sei auf einen Übersichtsartikel von Castleman verwiesen, der sich ausführlich mit ionischen Clustern beschäftigt [81].

Nitrobenzol-Wasser

Bei der Erzeugung der Nitrobenzol-Wasser-Cluster galten die gleichen experimentellen Randbedingungen wie für die Erzeugung des Nitrobenzolanions (Kapitel 4.1). Wasserrückstände, die sich durch Kondensation an den Gasleitungen und in der Einlassdüse bildeten, reichten meist schon aus, um genügend Nitrobenzol-Wasser-Cluster zu erzeugen. Damit eine konstante Menge an Wassermolekülen zur Verfügung stand wurde aber zusätzlich ein Behälter mit Wasser über ein T-Stück an die Gasleitung angeschlossen, um die Bildung von Wasserclustern zu verstärken.

Das aufgezeichnete Massenspektrum in Abbildung 4.13 ist identisch mit Abbildung 4.1, in welchem neben einem Signal des Nitrobenzolanions auch das eines Nitrobenzol-Wasser Clusters zu sehen ist.

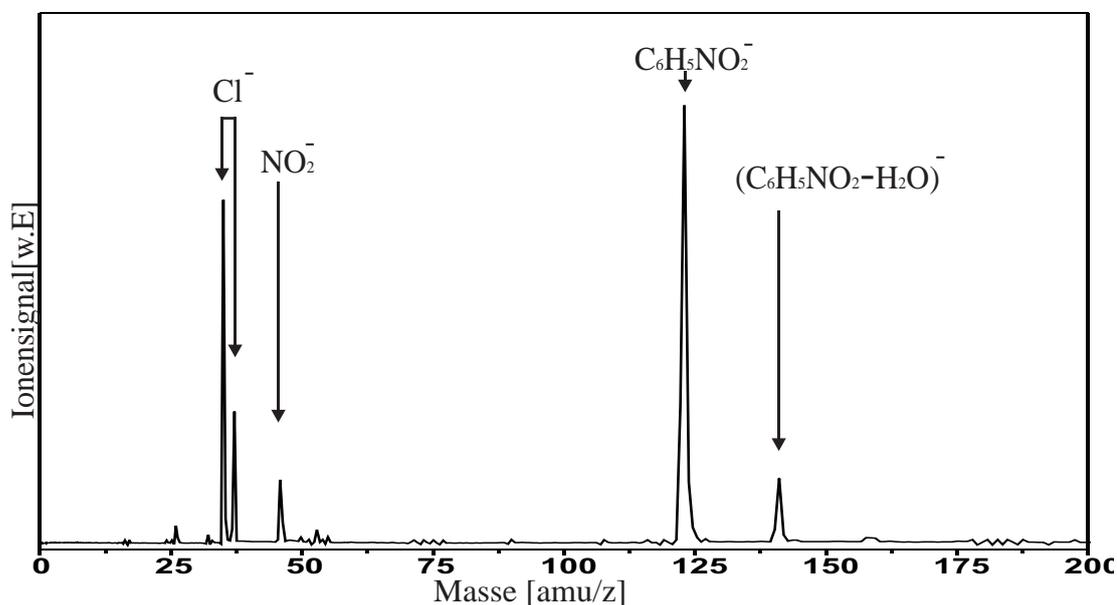


Abbildung 4.13: Massenspektrum von Nitrobenzol und Nitrobenzolwasser

In Abbildung 4.14 sind PD-PE - Spektren von Nitrobenzolwasser und Nitrobenzol einander gegenübergestellt. Bei beiden betrug die Photodetachmentwellenlänge 600nm.

Weinkauff hat an Photoelektronenspektren anderer aromatischer Moleküle gezeigt, dass die Intensitätsverhältnisse und relativen Peakabstände der aromatischen Moleküle für kleine Clustergrößen $X-(H_2O)_n$ ($X =$ aromatische Moleküle wie Azulene, Bitiophene) erhalten bleiben [80]. Das bedeutet, dass zum Beispiel Schwingungsprogressionen, die im aromatischen Molekül auftreten, auch im Molekül-Wasser-Cluster zu sehen sind.

Für das Nitrobenzol / Nitrobenzol-Wasser Paar ist dies nicht der Fall. Tatsächlich kann die prägnante Schwingungsprogression, die das Nitrobenzolspektrum aufweist, im Nitrobenzol-Wasser Spektrum nicht wiedergefunden werden. Entscheidender Unterschied zwischen den von Weinkauff beschriebenen aromatischen Systemen [80] und Nitrobenzol ist folgender: Bei den ersten ist das zusätzliche Elektron über das ganze Molekülsystem delokalisiert, während dies für Nitrobenzol nicht gilt. Die Photoelektronenspektren von Nitrobenzol haben nämlich gezeigt, dass die Ladungsdichte des zusätzlichen Elektrons an der NO_2 -Gruppe am größten ist.

Im Anion des Nitrobenzol-Wasserclusters ist das zusätzliche Elektron offensichtlich stärker delokalisiert als im Nitrobenzol-Anion, aber gleichzeitig auch nicht so stark wie bei den, von Weinkauff untersuchten, aromatischen Systemen. Nur so kann das deutlich andere Aussehen der PE-Spektren der Cluster erklärt werden.

Für den Nitrobenzol-Wasser Cluster konnte die Elektronenaffinität mit 1.422eV bestimmt werden. Die Änderung (Verschiebung) der Elektronenaffinität beträgt damit bei Anlagerung eines Wasser-Moleküls an das Nitrobenzolanion 0.418eV.

Spektrum	Bindungsenergie [eV]	Zuordnung
$C_6H_5NO_2$	1.004	EA
$C_6H_5NO_2 - H_2O$	1.422	EA

Tabelle 4.6: Elektronenaffinitäten von Nitrobenzol und dem Nitrobenzol-Wasser-Cluster

Die Signale bei Bindungsenergien von ca. 0.8 bis 1.4eV, die im Spektrum des Nitrobenzol-Wasserclusters auftreten, stammen vermutlich aus der Dissoziation des Clusters in Wasser und negativ geladenem Nitrobenzol, wobei an den entstehenden Nitrobenzolanionen Photodetachment stattfindet.

$C_6H_5NO_2 - H_2O$				
Sig.Nr.	Abs.pos. [eV]	ΔE [meV]	ΔE [cm^{-1}]	Zuordnung
0	1.422	0	0	EA
1	1.494	72	581	
2	1.528	110	887	
3	1.590	172	1387	
4	1.665	247	1992	
5	1.713	295	2379	
6	1.801	383	3089	

Tabelle 4.7: Positionen der Peaks im PD-PE-Spektrum von Nitrobenzolwasser

Die Abstände der Signale im Nitrobenzol-Wasser Spektrum stimmen nicht mit denen des Nitrobenzols überein.

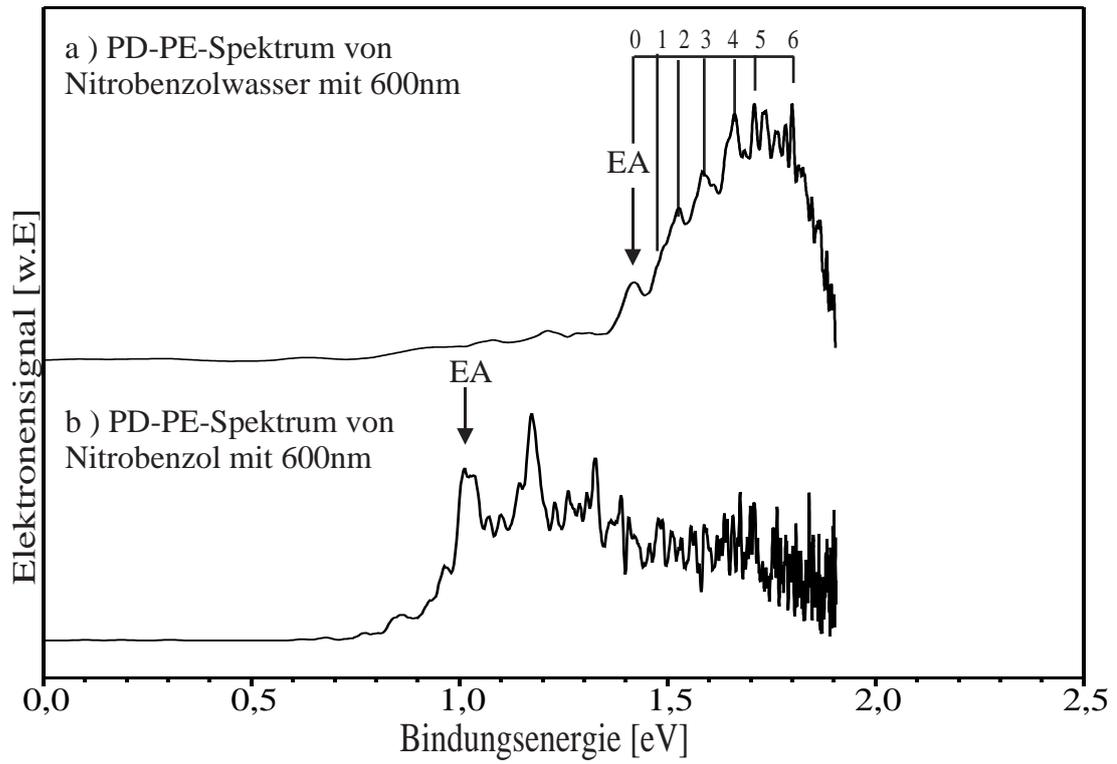


Abbildung 4.14: PD-PES Spektren bei einer Photodetachmentwellenlänge von 600nm; a) Nitrobenzol-Wasser b) Nitrobenzol

ortho-Chlornitrobenzol-Wasser

Ortho-Chlornitrobenzolwasser wurde wie in Kapitel 4.2 dargestellt, indem zusätzlich ein Wasserreservoir, wie in Abbildung 4.15 abgebildet, angebracht wurde.

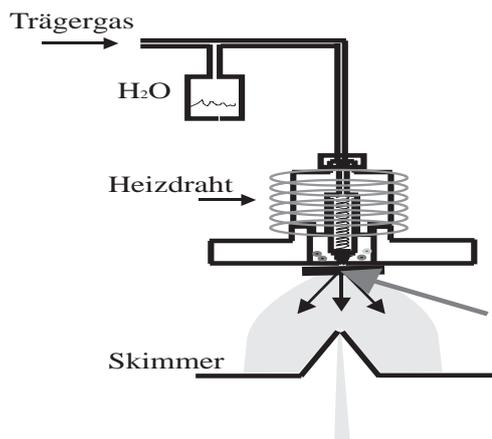


Abbildung 4.15: Erzeugung von Chlornitrobenzol-Wasser-Clustern

Auch beim ortho-Chlornitrobenzol wird die Elektronenaffinität durch die Anlagerung eines Wassermoleküls verändert. Vergleicht man die Spektren von ortho-Chlornitrobenzol und ortho-Chlornitrobenzol-Wasser in Abbildung 4.16, dann scheint es auf den ersten Blick so, als ob zwischen den beiden wenig Gemeinsamkeiten bestehen würden. Die Elektronenaffinität vergrößert sich auf $EA = 1.498 \pm 0.015$ meV und es ergibt sich eine Differenz der Elektronenaffinitäten von Chlornitrobenzol und Chlornitrobenzol-Wasser von 234meV.

Spektrum	Abs.pos. [eV]	Zuordnung
$C_6H_4ClNO_2$	1.26(4)	EA
$C_6H_4ClNO_2 - H_2O$	1.498	EA

Tabelle 4.8: Elektronenaffinität von Chlornitrobenzol und dem Chlornitrobenzol-Wasser-Cluster

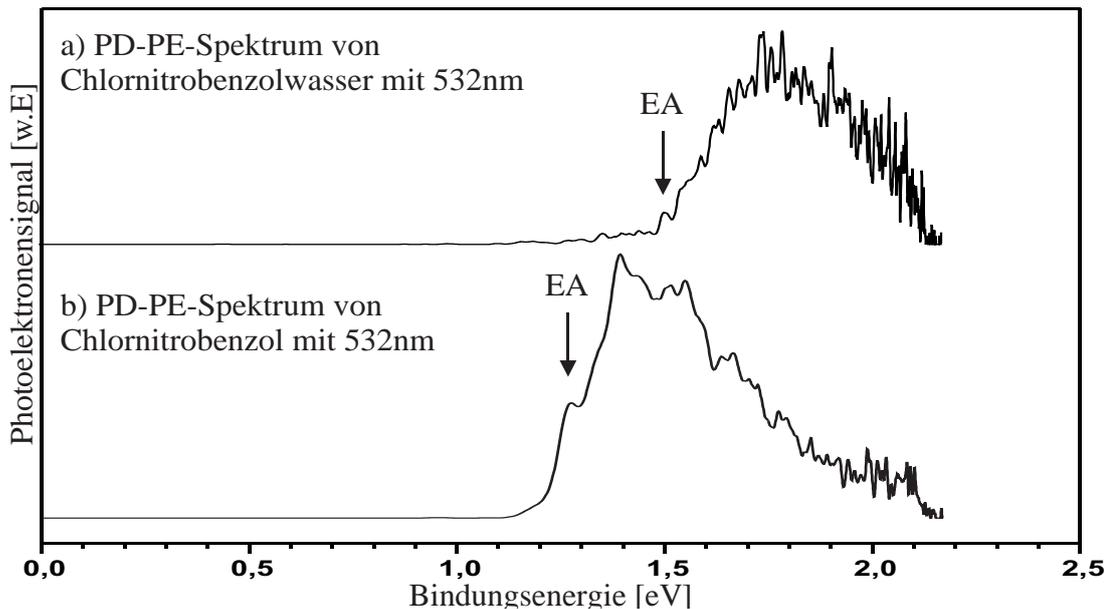


Abbildung 4.16: Photoelektronenspektren von Chlornitrobenzol und Chlornitrobenzol-Wasser

Für Chlornitrobenzol ergibt sich also bei Anlagerung eines Wassermoleküls ein nur etwa halb so großer Shift in der Elektronenaffinität wie bei Nitrobenzol (418meV). Bei genauerer Betrachtung der ortho-Chlornitrobenzol und ortho-Chlornitrobenzol-Wasserspektren wird deutlich, dass der vermeintliche Unterschied, in den Signalintensitäten und Abständen nicht so groß ist, wie ursprünglich angenommen. Um dies zu verdeutlichen, ist in [Abbildung 4.17](#) das ortho-Chlornitrobenzolwasser um die Differenz der Elektronenaffinitäten zwischen ortho-Chlornitrobenzol und ortho-Chlornitrobenzolwasser zu kleineren Energien hin verschoben. Es ist zu erkennen, dass die Spektren sich in ihrer Struktur tatsächlich sehr ähnlich sind.

Vergleich von Nitrobenzol und Nitrobenzol-Wasser mit Chlornitrobenzol und Chlornitrobenzol-Wasser

Es gilt nun zu klären, wieso sich die Spektren von Nitrobenzol und Nitrobenzolwasser und die Verschiebung der Elektronenaffinitäten im Vergleich zu Chlornitrobenzol und Chlornitrobenzolwasser so stark unterscheiden.

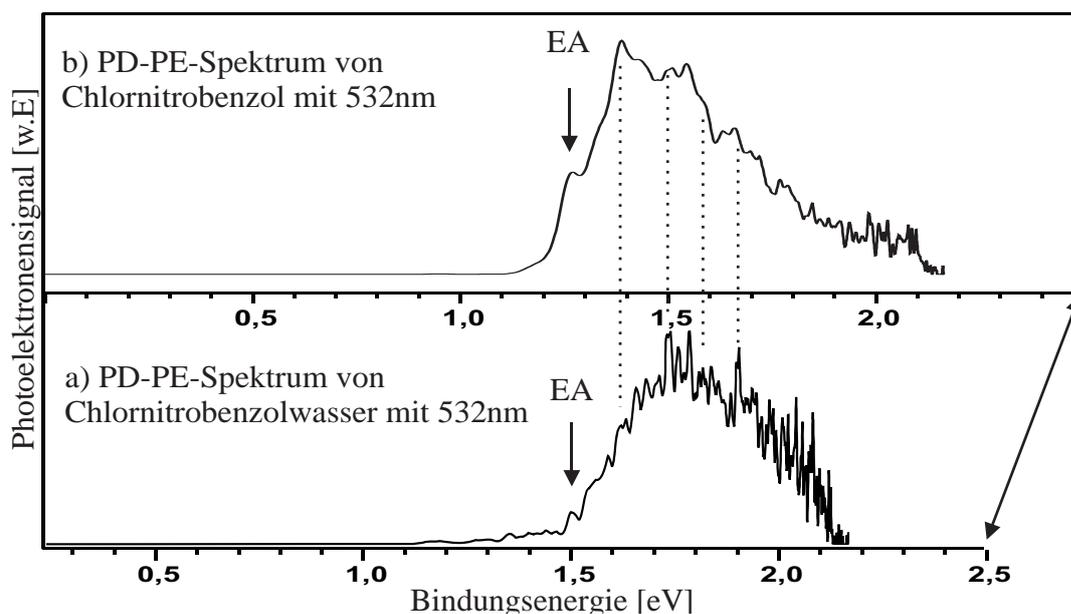


Abbildung 4.17: Photoelektronenspektren von Chlornitrobenzol und Chlornitrobenzolwasser; das Chlornitrobenzol-Wasser Spektrum ist um 0.234eV verschoben (s.Skala)

Für Systeme mit ähnlich großen delokalisierten π -Orbitalen hat Weinkauff[82] beobachtet, wie am Anfang des Kapitels beschrieben, dass Intensitätsverhältnisse und Schwingungen, die beim System ohne angeclusteres Wasser auftauchen, auch im Spektrum mit geclustertem Wasser zu sehen sind. Gleichzeitig erfahren sie eine ähnliche Veränderung der EA bei Anlagerung eines Wassermoleküls.

Die „ähnliche“ Verschiebung der Elektronenaffinität bei diesen Systemen läßt sich folgendermaßen erklären: Die zusätzliche Ladung ist bei diesen Molekülen über das gesamte System delokalisiert. Das Wassermolekül tritt, in Abhängigkeit vom Abstand, in Wechselwirkung mit den negativen Partiaalladungen des Systems. Wegen des $1/r$ Coulombpotentials trägt die negative Ladungsdichte des Systems am meisten zur Bindung(senergie) mit dem Wassermolekül bei. Ist also die Ladungsdichte der Systeme ähnlich groß, so sollte auch die Änderung der Bindungsenergie bei Anlagerung eines Wassermoleküls ähnlich groß sein. Auch die Abnahme der Bindungsenergie für größer werdene Anionenkerne läßt sich so erklären: Je größer das System wird, desto schwächer wird die Bindung des Wassermoleküls.

Für Nitrobenzol ist, nach den Überlegungen aus Kapitel 4.1, das Elektron nicht gleichmäßig auf das ganze Molekül verteilt, sondern am stärksten an der NO_2 -Gruppe lokalisiert. Mit den gerade gemachten Überlegungen überrascht es also nicht, dass beim Nitrobenzol-Wasser weder die Intensitäten noch die Abstände der Signale mit denen des Nitrobenzols übereinstimmen.

Für Chlornitrobenzol liefern die Spektren von Chlornitrobenzol-Wasser dagegen einen Hinweis darauf, dass eine solche starke Lokalisierung im Chlornitrobenzol nicht vorhanden ist. Chlornitrobenzol und Chlornitrobenzol-Wasserspektrum zeigen deutliche Übereinstimmungen. Es ist also möglich, dass das zusätzliche Elektron, wie bei den von Weinkauff untersuchten Molekülen, über das gesamte System delokalisiert ist. Auch der Shift der Elektronenaffinität von 0.234 eV, bei Anlagerung eines Wassermoleküls, liegt beim Chlornitrobenzol genau in dem gleichen Bereich, in dem er sich für die von Weinkauff untersuchten Systeme wie Bitiophen-(0.20eV), Azulen-(0.21eV) und Naphtalin-(0.23eV) Wasser-Cluster bewegt. Dadurch wird die Vermutung noch verstärkt, dass das zusätzliche Elektron im Chlornitrobenzol, ähnlich wie bei diesen Systemen, delokalisiert ist.

System	Elektronenaffinität [eV]	Δ EA[eV]
Bitiophen	0.049	0.20
Azulen	0.790	0.21
Naphtalin	-0.100	0.23
Chlornitrobenzol	1.26(4)	0.23
Nitrobenzol	1.004	0.41

Tabelle 4.9: Elektronenaffinitäten der besprochenen Systemen und die Verschiebung bei Anlagerung eines Wassermoleküls

4.4 Fragmentation von Nitrobenzol

Zur Charakterisierung unserer Anionenquelle wurde in einem weiteren Experiment die kinetische Energie der Elektronen, die für die Anionenerzeugung genutzt werden, anhand der Fragmentation von Nitrobenzol bei Beschuss mit kinetischen Elektronen bestimmt.

Wegen des photoelektrischen Effekts erhält man, wie in Kapitel 3.3 beschrieben, bei Einstrahlung von Laserlicht auf Metalloberflächen freie Elektronen. Dabei muss die Bedingung

$$h\nu_{\text{Laserlicht}} > E_{A_{\text{Metall}}}$$

$h\nu_{\text{Laserlicht}}$ = Energie des Laserlichts

$E_{A_{\text{Metall}}}$ = Austrittsarbeit der Elektronen aus dem jeweiligen Metall

erfüllt sein.

Mit der „resonant electron capture“ Methode hat Deinzer Resonanzen für die NO_2 Gruppe von Nitrobenzol bestimmt, bei denen Nitrobenzol dissoziiert[83]. Bei diesem Experiment sollte nun durch eine Änderung der Laserwellenlänge die kinetische Energie der Elektronen, die durch Anlagerung an neutralen Molekülen in unserer Ionenquelle Anionen bilden, variiert werden. Über den massenspektrometrischen Nachweis von Nitrobenzolfragmenten -in diesem Fall von NO_2^- - die durch dissoziative Elektronenanlagerung entstehen, konnte dann die kinetische Energie der Elektronen durch Kenntnis der Austrittsarbeit und der Dissoziationsschwelle bestimmt werden.

Wie in Kapitel 4.1 beschrieben, wurde Nitrobenzol ins Vakuum expandiert. Allerdings wurde anstatt des normalerweise eingesetzten Lasers für die Anionenerzeugung (4-te Harmonische eines Nd:YAG; 266nm) ein durchstimmbarer Farbstofflaser benutzt. Um den für uns interessanten Wellenlängenbereich zwischen $220\text{nm} < \lambda < 240\text{nm}$ zu erreichen, wurde der Farbstofflaser mit Coumarin120 betrieben und anschliessend frequenzverdoppelt. Als Elektronenquelle diente ein dünner Hafniumdraht, auf den das Laserlicht mit ca. $300 \mu\text{J}$ Pulsenergie fokussiert wurde. Durch Abstimmen der eingestrahnten Laserwellenlänge konnte die kinetische Energie, der aus dem Draht ausgelösten Elektronen variiert und im Massenspektrum über ein Ansteigen des NO_2^- Signals eine zunehmende Fragmentation nachgewiesen werden.

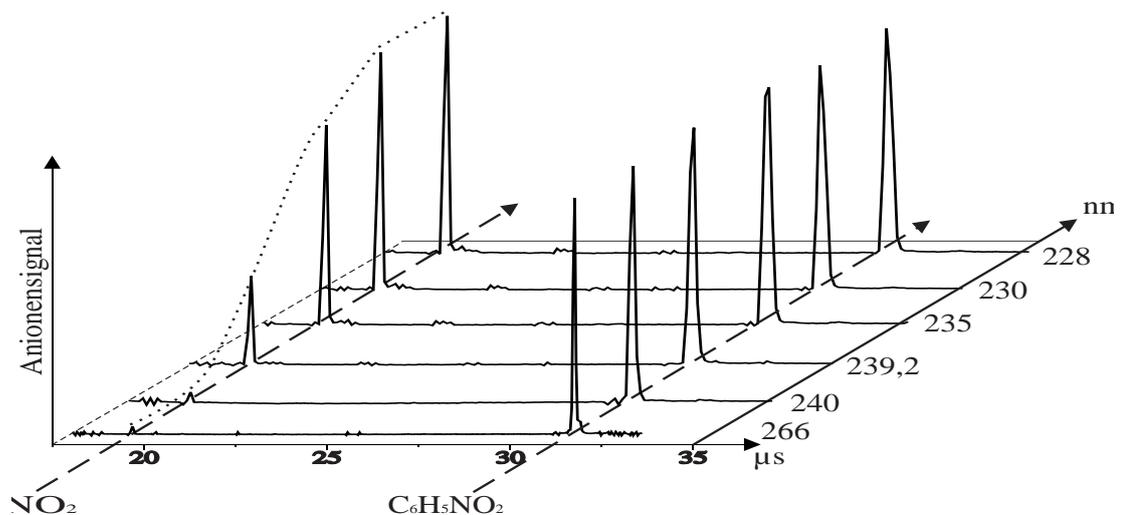


Abbildung 4.18: Fragmentation von Nitrobenzol bei Anlagerung von Elektronen unterschiedlicher kinetischer Energie; links: NO_2^- rechts: $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2^-$

Abbildung 4.18 zeigt die erhaltenen Massenspektren. Es ist deutlich zu erkennen, wie das NO_2^- Signal mit abnehmender Wellenlänge, also zunehmender Elektronenenergie größer wird.

Da die Ergebnisse jeweils auf Nitrobenzol normiert wurden, hat das Nitrobenzolsignal dabei immer die gleiche Intensität. So wurde der Einfluß von Signalschwankungen, die bei der Anionenerzeugung in der Ionenquelle auftraten, minimiert. Da die Elektronik für einen automatischen Scan des Farbstofflasers zum Zeitpunkt dieser Messungen ausgefallen war, wurde der Farbstofflaser per Handverfahren; deshalb konnten nur diskrete Messpunkte aufgenommen werden.

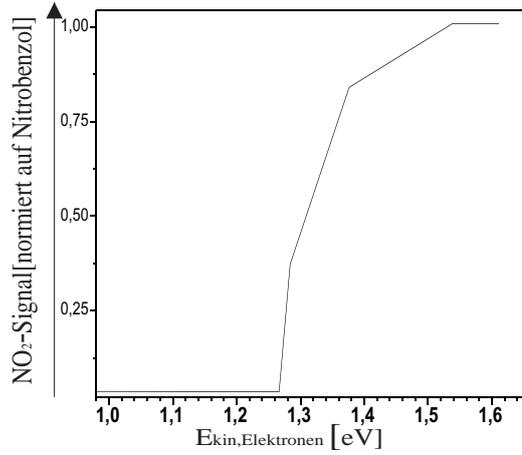


Abbildung 4.19: Anionensignal des NO_2 - Fragmentes aufgetragen gegen die kinetische Energie der in unserer Quelle erzeugten Elektronen in eV

Mit diesen Messpunkten kann bei einer Austrittsarbeit der Elektronen aus dem Hafniumdraht von $3.9 \pm 0.1 \text{ eV}$ [84] und einer Dissoziationsschwelle von Nitrobenzol bei Anlagerung kinetischer Elektronen von $E_{kin} > 1.2 \pm 0.10 \text{ eV}$ [83] die Überschußenergie der für die Anionenbildung erzeugten Elektronen mit

$$E_{kin, Elektronen} = h\nu_{Laser} - E_{A, Hf} - E_{DS, Nitrobenzol} \quad (4.1)$$

$$E_{kin, Elektronen} = \text{kinetische Energie der Elektronen}$$

$$h\nu_{Laser} = \text{Energie des eingestrahlt Laserlichts}$$

$$E_{A, Hf} = \text{Austrittsarbeit der Elektronen aus dem Hafniumdraht}$$

$$E_{DS, Nitrobenzol} = \text{Dissoziationsschwelle von Nitrobenzol}$$

berechnet werden.

Es stellt sich heraus, dass die Ungenauigkeit, die bei der Austrittsarbeit der Elektronen aus dem Hafniumdraht auftritt, den limitierenden Faktor für die Charakterisierung der Elektronenenergien unserer Anionenquelle darstellt.

Wäre die Dissoziationsschwelle von Nitrobenzol, die von Deinzer auf $\pm 100 \text{ meV}$ angegeben wird, exakter bestimmt, dann könnte man, da die Wellenlänge des Lasers auf Picometer genau eingestellt werden kann, die Energie der Elektronen auf meV genau errechnen. So kann aber nur ein Abschätzung auf einen Wert mit einer Ungenauigkeit von $\pm 100 \text{ meV}$ Bereich gemacht werden.

Als Ergebnis der Untersuchung kann folgendes festgehalten werden:

- Die resonante Dissoziation von Nitrobenzol wurde mit unserer Methode zu $1.26 \pm 0.1 \text{ eV}$ bestimmt.
- Dissoziationsschwellen können bei Messungen an der Anionen-ToF-Anlage durch Variation der Laserwellenlänge bei der Anionenerzeugung momentan mit einer Genauigkeit von $\pm 100 \text{ meV}$ bestimmt werden.
- Bei der normalerweise von uns eingestrahnten Wellenlänge von 266 nm für die Anionenerzeugung, haben die Elektronen kinetische Energien von $0.7 \pm 0.1 \text{ eV}$.

Die kinetische Energie der Elektronen kann durch den Einsatz des Farbstofflasers so variiert werden, dass Moleküle gezielt dissoziiert oder nicht dissoziiert werden. Es ist damit möglich, einerseits eine experimentelle Bestimmung der Dissoziationsenergie durchzuführen, oder Resonanzen für den Elektroneneinfang bestimmter Moleküle zu bestimmen und andererseits den Dissoziationsprozess gezielt zu unterdrücken.

Es müssen noch weitere Experimente durchgeführt werden, um vor allem die Austrittsarbeit der Elektronen aus dem Hafniumdraht genauer zu bestimmen. Dann lassen sich noch wesentlich exaktere Aussagen über die kinetische Energie der Elektronen bzw. von Dissoziationsschwellen und Resonanzen machen.

5. Fluortrichlormethan und Tetrachlorkohlenstoff

5.1 CCl₃F

Die vielseitigen Einsatzgebiete der Fluorchlorkohlenwasserstoffe, zum Beispiel als Kältemittel in Kühlschränken und Klimaanlage, als Treibmittel in Spraydosen und auch als Lösemittel in der chemischen Reinigung trugen zu einer weitreichenden Verbreitung der Fluorchlorkohlenwasserstoffe (FCKW's) im letzten Jahrhundert bei. Da diese - auch als Freone bekannten Stoffe - ausserdem vergleichsweise weniger giftig sind, schien nichts dagegen zu sprechen, sie für vielfältige Zwecke einzusetzen. FCKW's sind sehr stabil, nicht brennbar, haben einen niedrigen Siedepunkt, hohe Dichten und geringe Viskositäten. Leider aber auch, was zu einer drastischen Reduzierung und zu einem Verbot für die Herstellung der meisten FCKW's Ende des letzten Jahrhunderts führte, einen negativen Einfluss auf den Reaktionskreislauf des Ozons. Fluorchlorkohlenwasserstoffe können durch kurzwelliges Licht photolytisch gespalten werden. Die dabei freiwerdenden Chlorradikale stören den Ozonkreislauf in der Stratosphäre und begünstigen damit den Ozonabbau. Dies hat schwerwiegende Folgen für die Menschen und die Natur auf diesem Planeten. Denn mit fortschreitendem Ozonabbau nimmt auch die Filterwirkung weiter ab, die die Ozonschicht für UV Licht der Sonne hat und die somit einen Großteil des UV Lichts am Erreichen der Erdoberfläche hindert.

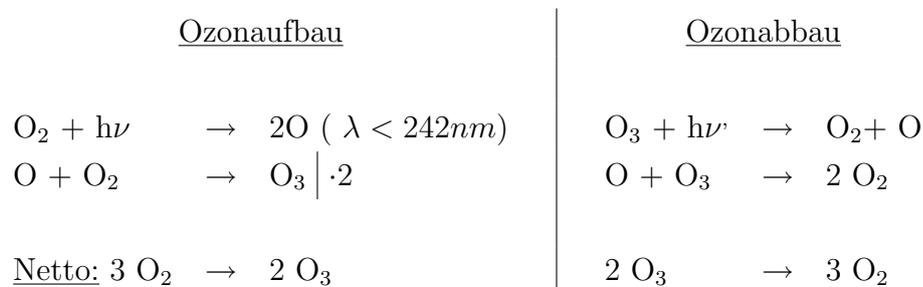
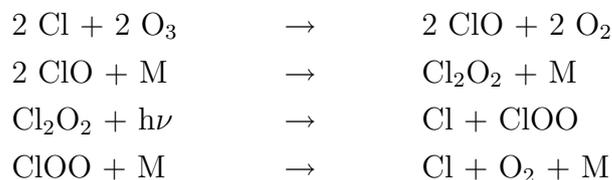


Tabelle 5.1: Auf- und Abbaureaktionen von Ozon im Gleichgewicht in der Stratosphäre

Durch vorhandene Chlorradikale in der Stratosphäre wird dieser Kreislauf gestört und es kommt zu einer weiteren Abbaureaktion



CCl_3F hat einen Siedepunkt von 23.7°C bei Atmosphärendruck. Zur Darstellung als Anion im Flugzeitmassenspektrometer wurde eine Ar/O_2 Gasmischung mit einem Druck von 1.5 atm über flüssiges CCl_3F geleitet. Mit einer Laserwellenlänge

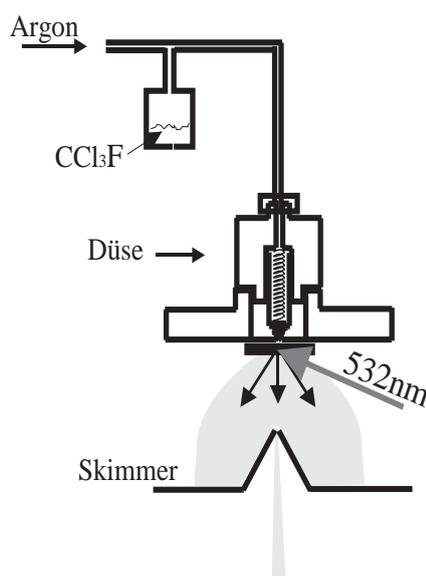


Abbildung 5.1: Schema zur Anionenerzeugung von CCl_3F^-

von 266nm , die bei der Anionenerzeugung für die Erzeugung freier Elektronen eingesetzt wurde, war es nicht möglich, CCl_3F als Anion darzustellen. Dies kann entweder daran liegen, dass

- CCl_3F bei Einstrahlung energiereichen Lichts zerfällt
- CCl_3F bei Anlagerung kinetischer Elektronen zerfällt

Um CCl_3F als Anion darstellen zu können wurde deshalb der Laser für die Anionenerzeugung auf 532nm (2.49eV) umgestellt. Das bedeutet, dass nun für die Auslösung eines Elektrons aus dem Hafniumdraht¹ 2 Photonen benötigt wurden.

Durch den Wechsel der Laserwellenlänge wird aber nur die Energie der eingestrahnten Photonen verändert, nicht die kinetische Energie der aus dem Draht - nun eben mit 2 Photonen - ausgelösten Elektronen. Von CCl_3F^- weiss man ausserdem, dass es bei Bestrahlung mit energiereicher Strahlung nicht stabil ist. In der Atmosphäre zerfällt CCl_3F durch die Bestrahlung mit Sonnenlicht, wie oben beschrieben, und trägt so indirekt als Chlorlieferant zum Ozonabbau bei. Im Massenspektrum drückt sich dies derart aus, dass eine große Menge an Cl^- Ionen auftreten, die aus der Fragmentation von CCl_3F in der Anionenquelle stammen, und welche zum Teil mit Wassermolekülen Clusterverbindungen eingehen. Die gleichzeitig entstehenden neutralen CCl_2 Moleküle konnten im Anionen-ToF nicht nachgewiesen werden, da neutrale Teilchen in der Ionenoptik nicht beschleunigt werden.

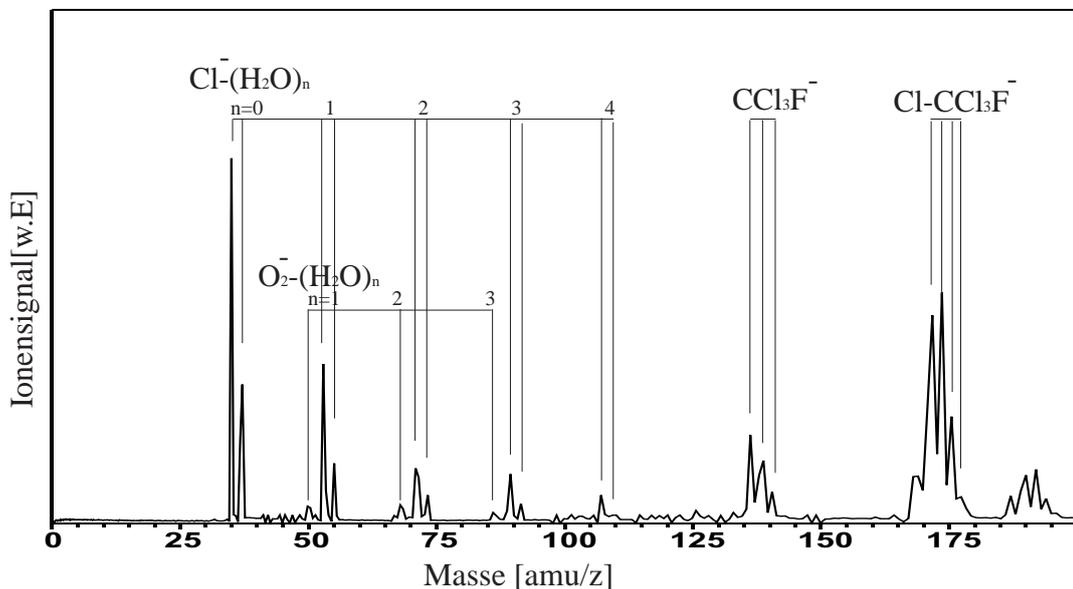


Abbildung 5.2: Massenspektrum von CCl_3F ; Laserwellenlänge für die Erzeugung freier Elektronen: 532nm (2.33ev)

¹ $E_A(\text{Hafnium})=3.9$ eV

In einer theoretischen Arbeit von Takayanagi werden für die Anlagerung eines Elektrons an CCl_3F als Zerfallskanäle CCl_2 und Cl^- bestimmt [85]. Die starken Chlorsignale, die in unserem Massenspektrum auftauchen, stammen also wahrscheinlich aus einer Überlagerung zweier Prozesse: dem Zerfall von CCl_3F^- bei Bestrahlung mit energiereichem Licht und bei Anlagerung kinetischer Elektronen. Um eine noch bessere Effizienz bei der Darstellung des Trichlorfluormethans zu erreichen, müsste also noch die kinetische Energie der Elektronen wie in Kapitel 4.4 beschrieben reduziert werden.

Takayanagi errechnete zwei stabile Strukturen für CCl_3F^- , eine für eine kurze und eine für eine lange C-Cl Bindung. Er variierte dabei die Bindungslänge einer der drei C-Cl Bindungen, während die anderen durch Gaussian94 optimiert wurden. Die verlängerte C-Cl Bindung stellte bei dieser Simulation die stabilere dar. Für diesen Fall ist die Struktur von CCl_2F innerhalb des CCl_3F^- Anions praktisch die Gleiche wie für neutrales CCl_2F (Abbildung 5.3). Deshalb handelt es sich beim CCl_3F^- Anion wahrscheinlich um einen Ladungs-Dipol gebundenen Komplex der Art $\text{Cl}^- \cdots \text{CCl}_2\text{F}$.

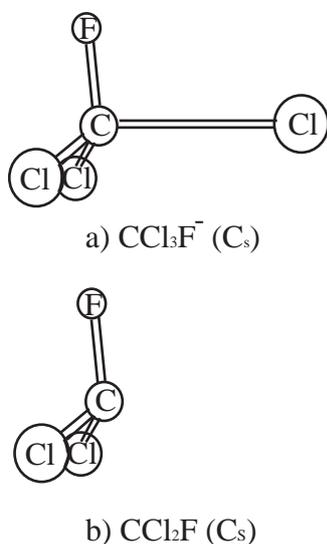


Abbildung 5.3: Molekülgeometrien von a) CCl_3F^- und b) CCl_2F ; [85]

In Spektrum 5.2 sind $\text{Cl}^-(\text{H}_2\text{O})$ Cluster, $\text{O}_2^-(\text{H}_2\text{O})$, CCl_3F^- und ein $\text{CCl}_3\text{F}^- \text{-Cl}$ Cluster in den entsprechenden Isotopenverhältnissen zu sehen.

Für Trichlorfluormethan existieren bisher nur sehr wenige Messungen der Elektronenaffinität, darunter IMRB (Ion Molecule reaction bracketing → Kapitel 2.2) Messungen von Nibbering [86] und NBIE (Neutral beam ionization potentials → Kapitel 2.2) Messungen von Lacmann [87](Tabelle 5.2)

Elektronenaffinität	Methode	Referrenz
1.10 ± 0.30 eV	NBIE	Lacman [87]
< 1.0157 eV	IMRB	Nibbering [86]
0.990 ± 0.040eV	PD-PES	diese Arbeit

Tabelle 5.2: Vergleich der Messergebnisse für die Elektronenaffinität von CCl_3F dieser Arbeit mit Ergebnissen anderer Gruppen

Das PD-PES Spektrum in Abbildung 5.5 wurde mit einer Laserlichtwellenlänge von 355nm aufgenommen(HY1200, 3mJ, 8ns). Die geringe Intensität des Signals an der niederenergetischen Flanke des Spektrums ist ein Hinweis für eine Verschiebung des Maximums der Frank-Condon-Faktoren zu höheren Schwingungen hin. Dies kann begründet werden, durch einen starken Symmetrieunterschied von neutralem Molekül und Anion des CCl_3F . Dies ist dann auch eine weitere Bestätigung der von Takayanagi errechneten Struktur für CCl_3F^- mit verlängertem Bindungsabstand der C-Cl Bindung, die stark von der Struktur des neutralen CCl_3F abweicht.

Die Elektronenaffinität ist aufgrund der langsam ansteigenden Flanke sehr schlecht zu bestimmen. In Grafik 5.4 ist das stark geglättete Elektronensignal der durch Photodetachment abgelösten Elektronen gegen die Flugzeit aufgetragen. Der erste Peak vor dem steilen Anstieg im Flugzeitspektrum wird als (0-0) Übergang interpretiert, welchem nichtaufgelöste Schwingungsprogressionen folgen. Konvertiert man die Flugzeiten in Bindungsenergien, dann erhält man eine Elektronenaffinität von 0.990 ± 0.040 eV. Bei der Konversion der Spektren ist dieser Peak, wegen der in Kapitel 3.5 beschriebenen Flächenerhaltung bei der Konvertierung im Bindungsenergiespektrum, selbst im vergrößerten Spektrum nur als leichter Anstieg zu erkennen.

Für eine solche Zuordnung spricht, dass der ermittelte Wert für die Elektronenaffinität sehr gut mit den vorhandenen Messergebnissen übereinstimmt ².

²Die Auflösung ist wieder durch die Pulslänge des Detachmentlasers begrenzt

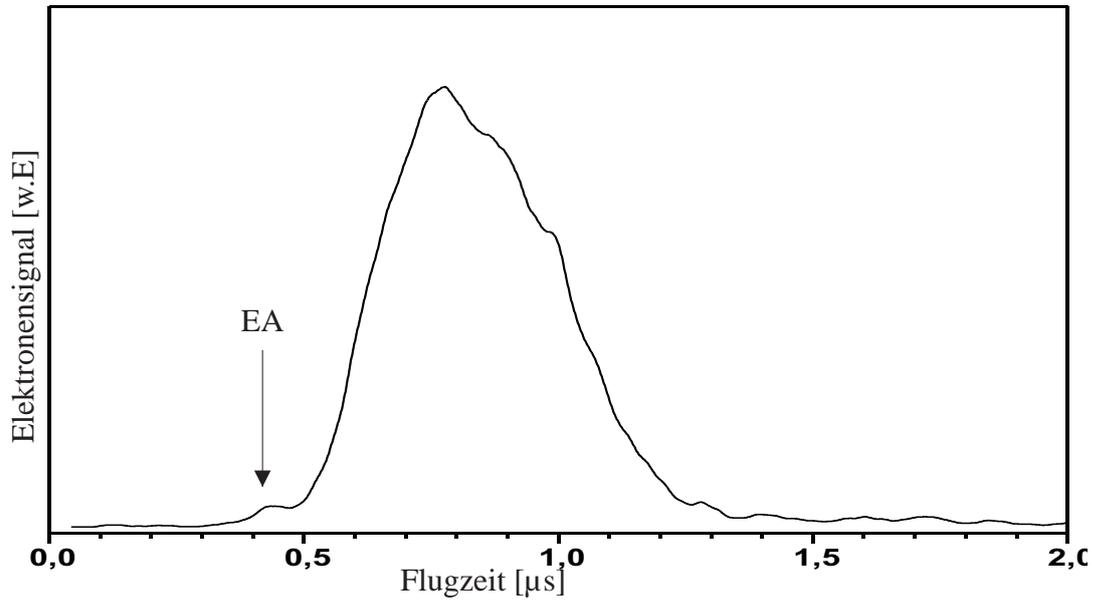


Abbildung 5.4: Photoelektronen-Photodetachment-Flugzeitspektrum von CCl_3F ; Photodetachmentwellenlänge 355nm

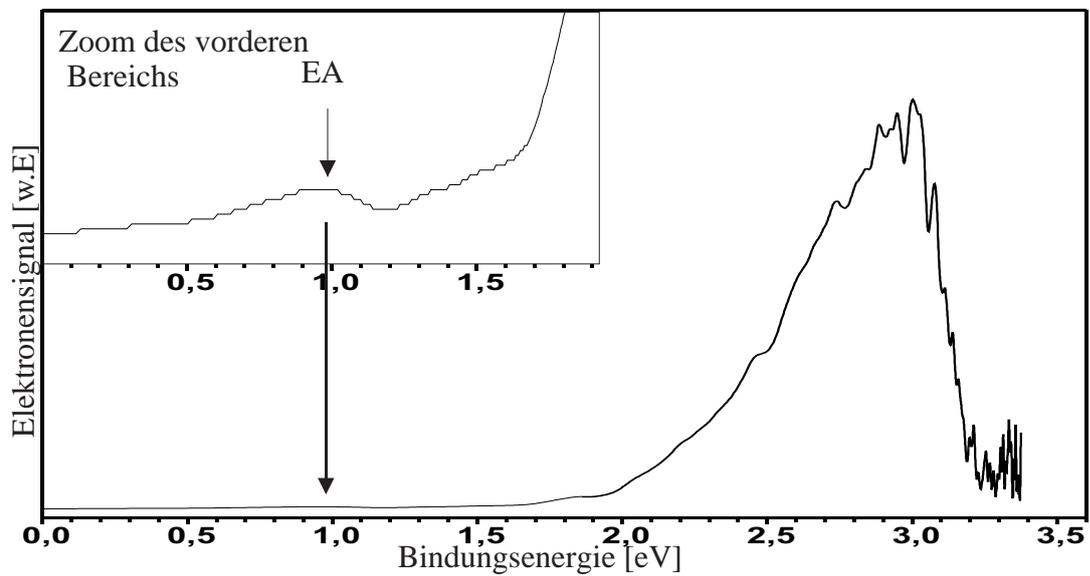


Abbildung 5.5: Photoelektronen-Photodetachmentspektrum von CCl_3F ; Photodetachmentwellenlänge 355nm

5.2 CCl₄

Tetrachlorkohlenstoff, CCl₄, ist bei Zimmertemperatur eine farblose, stark lichtbrechende Flüssigkeit. Wegen seiner Unbrennbarkeit wurde es früher als Feuerlöschmittel verwendet, ist aber als solches heute verboten, da es unter Licht- und Wärmeeinwirkung - und verstärkt in Anwesenheit von Feuchtigkeit - das giftige Phosgen bildet. CCl₄ hat Bedeutung als Löse- und Extraktionsmittel zum Beispiel für Fette und Harze und als Ausgangsstoff zur Herstellung organischer Chlorverbindungen. Tetrachlorkohlenstoff wirkt etwas schwächer narkotisch als Chloroform (Trichlormethan), ist aber viel stärker leber- und nierenschädigend. Es ist ein starkes Zell- und Nervengift und kann bereits in geringen Mengen Ekzeme auf der Haut, Kopfschmerzen und Schwindel hervorrufen und ist krebserregend. Außerdem ist es schädlich für Wasserorganismen und, da es Chlorlieferant ist, für den Abbau der Ozonschicht in der Stratosphäre mitverantwortlich.

Zur Erzeugung von Anionen des Tetrachlorkohlenstoffs (CCl₄) wurde molekularer Sauerstoff als Trägergas mit einem Druck von 2 atm über einen Glaskolben geleitet, in welchen CCl₄ eingefüllt wurde. Tetrachlorkohlenstoff hat einen Dampfdruck von 12.2kPa bei 20°C und war somit ausreichend in der Gasphase vorhanden. Für die Erzeugung freier Elektronen in der Anionenquelle wurde wie bei CCl₃F Laserlicht der Wellenlänge 532nm eingesetzt.

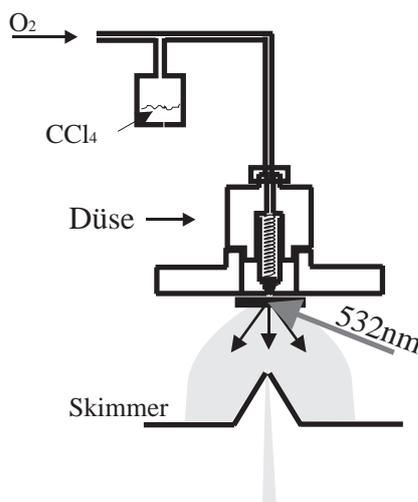


Abbildung 5.6: Massenspektrum von CCl₄

Im Massenspektrum 5.7 sind eine Vielzahl verschiedener Anionensignale zu sehen, darunter sowohl Sauerstoff-Wasser- als auch Chlor-Wasser-Cluster und - im Inset bei verbesserten Einstellungen des ToF-Spektrometers aufgenommen - unter anderen das Anion des Tetrachlorkohlenstoffs mit den entsprechenden Isotopensignalen.

Trotz der geringen Signalstärke war es möglich, PD-PES Spektren des CCl_4^- Moleküls aufzunehmen. Dazu wurde mit einer Photodetachmentwellenlänge von 355nm (Lumonics HY1200) auf das CCl_4^- Ion geschossen.

Das aufgenommene Spektrum erlaubt eine Bestimmung der Elektronenaffinität mit der genauen Methode der PD-PES. Ausserdem können durch Interpretation der Struktur des Spektrums, Rückschlüsse auf die Struktur des Anions bzw. auf Strukturunterschiede zwischen neutralem Molekül und Anion gemacht werden.

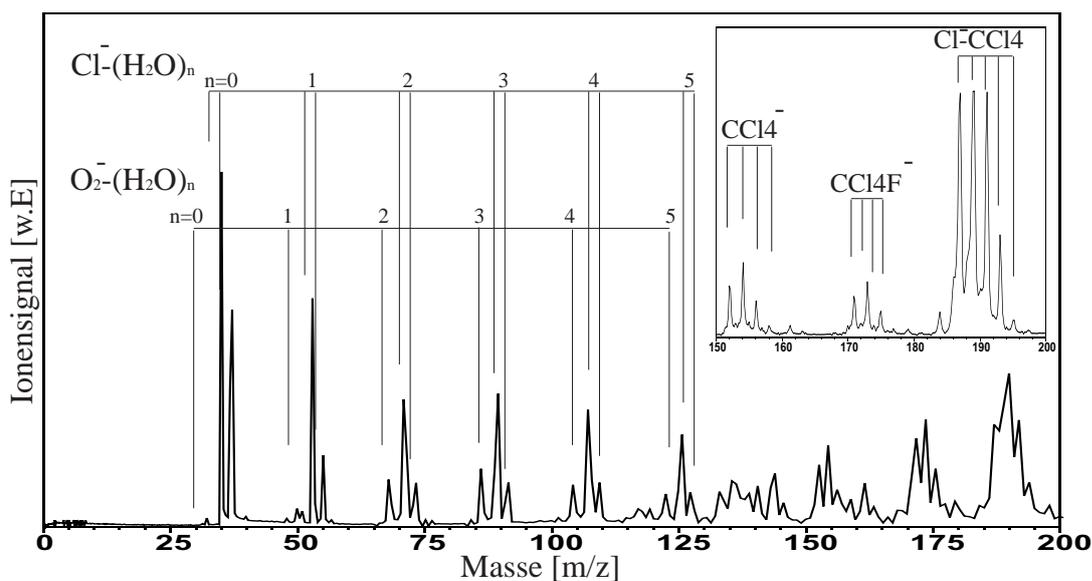


Abbildung 5.7: Massenspektrum von Tetrachlorkohlenstoff

Die Intensität des (0-0) Übergang im PD-PE-Spektrum (Abbildung 5.9) ist sehr gering, was ein Hinweis für geringe Frank-Condon-Faktoren für diesen Übergang ist. Der erste Peak, im Spektrum kaum erkennbar, wird als (0-0) Übergang, also als Übergang vom Grundzustand des Anions in den Grundzustand des neutralen Moleküls interpretiert. Damit ergibt sich für Tetrachlorkohlenstoff eine Elektronenaffinität von 2.050eV mit einem durch die Laserpulsbreite bedingten

Elektronenaffinität	Methode	Referenz
2.12 ± 0.10	SI	Gaines [88]
2.00 ± 0.2	NBIE	Lacmann [87]
0.80 ± 0.34	IMRB	Nibbering [86]
2.050 ± 0.015	PD-PES	diese Arbeit

Tabelle 5.3: Vergleich von gemessenen Elektronenaffinitäten für CCl_4^-

Fehler von $\pm 0.015\text{eV}$.

Der weitere Verlauf des Spektrums wird von Schwingungsprogressionen dominiert. Aufgrund des stark unterdrückten (0-0)-Übergangs im Spektrum kann man folgern, dass sich die Struktur von Anion und neutralem Molekül von CCl_4 stark unterscheiden.

Gutsev kommt in einer Veröffentlichung, in der er die Struktur von CCl_n^- und Cl^- Anionen mit Hilfe von Dichtefunktionalrechnungen berechnet, zu ähnlichen Schlüssen [89]. Er kommt zu dem Ergebnis, dass eines der Chloratome von CCl_4^- wesentlich weiter vom Kohlenstoffatom entfernt ist als die übrigen drei. Im Gegensatz zur T_d -Symmetrie des neutralen Tetrachlorkohlenstoffs ergibt sich damit eine C_{3v} Symmetrie des negativ geladenen CCl_4 , welche auch Bonazolla [90] in ESR (Elektronen-Spin-Resonance) Experimenten für CCl_4^- festgestellt hat.

CCl_4^- ist wohl ähnlich aufgebaut, wie wir es auch für CCl_3F^- im vorigen Kapitel gefunden haben, nämlich über eine schwache Bindung des CCl_3^* Radikals an Cl^- . Ausserdem ist es sehr wahrscheinlich, dass die Schwingungsprogression von der langen C-Cl Streckschwingung herrührt; denn dort befindet sich der Großteil der Ladung des zusätzlichen Elektrons.

Die asymmetrische C-Cl Streckschwingung des neutralen CCl_4 -Moleküls wurde von Schweig mit 791.2cm^{-1} berechnet [91]. Für die asymmetrische C-Cl Streck-schwingung des CCl_4^- mit C_{3v} Symmetrie errechnete er einen Wert von $\nu_{as} 732.9\text{cm}^{-1}$. Die Abstände der Schwingungsprogression, die in Tabelle 5.4 wiedergegen sind, liegen bei 75-80meV, was $605\text{-}645\text{cm}^{-1}$ entspricht, und damit unter den von Schweig berechneten Werten.

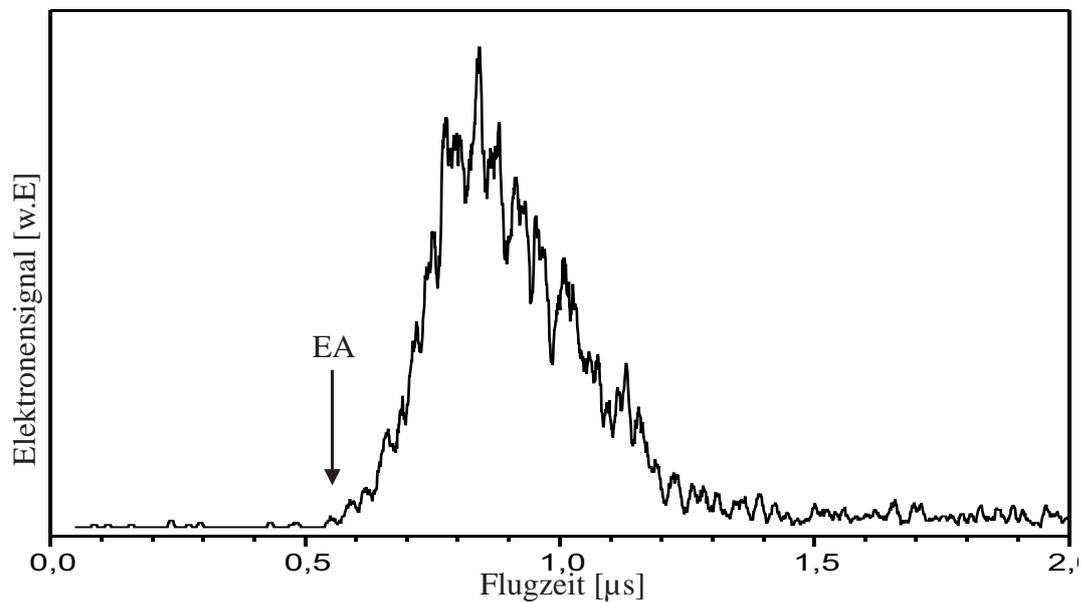


Abbildung 5.8: Photodetachment-Photoelektronenspektrum von CCl_4 in der Flugzeitdarstellung; Photodetachmentwellenlänge 355nm (3.49eV)

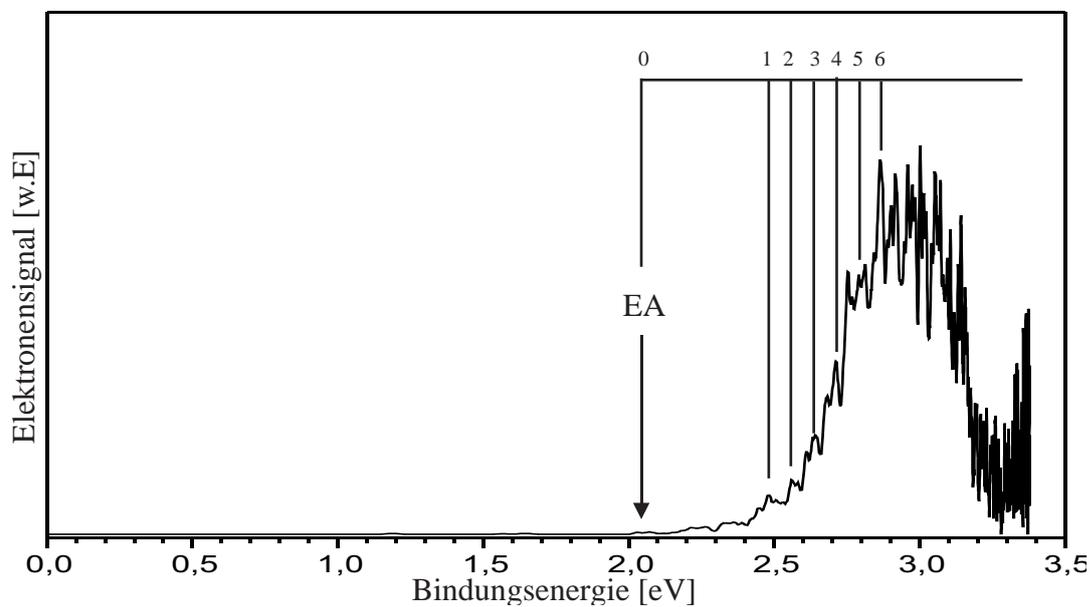


Abbildung 5.9: Photodetachment-Photoelektronenspektrum von CCl_4 ; Photodetachmentwellenlänge 355nm (3.49eV)

Peak	BE [eV]	ΔE [meV] (Peak-EA)	ΔE [cm^{-1}] (Peak-EA)	Zuordnung	
0	2.005	0	0	Elektronenaff.	
1	2.483	478	3855	Peak-Peak1 [cm^{-1}]	
2	2.559	554	4469		
3	2.634	629	5074	1218	Progression von $\nu_{str,as}$?
4	2.712	707	5702	1847	Progression von $\nu_{str,as}$?
5	2.791	786	6340	2484	Progression von $\nu_{str,as}$?
6	2.866	861	6945	3089	Progression von $\nu_{str,as}$?

Tabelle 5.4: Position und Zuordnung der PD-PES Signale von CCl_4^- aus Abbildung 5.9

6. Chlor Cluster

Bei einer ganzen Reihe von Experimenten an unserem Anionen-ToF Photoelektronenspektrometer hat sich gezeigt, dass Chlor für viele Stoffe einen ausgezeichneten Clusterpartner darstellt. Sehr oft wurde beim Versuch, das Anion eines Moleküls zu erzeugen, im Überschallgasstrahl in Gegenwart von Chlor gleichzeitig auch ein Molekül-Chlor Anionencluster erzeugt.

Im Rahmen dieser Arbeit konnte dies für Systeme wie Trichlorfluormethan, Tetrachlorkohlenstoff (welcher selbst auch als Chlorlieferant diente) Benzol und Acetylen beobachtet werden. In anderen Arbeiten fand man zum Beispiel auch den Anthrazen-Chlor-Cluster [35].

Für Halogen-Wassercluster ist die Clusterung mit einer Steigerung der Elektronenaffinität verbunden. Diese Steigerung wird als Stabilisierungsenergie bezeichnet und beschreibt die Differenz, der relativ starken Bindung der anionischen Cluster, gegenüber der schwachen Bindung des neutralen Clusters. Für Iod / Iod-Wasser-Cluster beträgt die Änderung der Elektronenaffinität bei Anlagerung eines Wassermoleküls zum Beispiel (3.059eV / 3.449eV) 0.39eV für Brom / Brom-Wasser (3.364eV / 3.846eV) 0.482eV und für Chlor / Chlor-Wasser konnte die Differenz zu (3.614eV / 4.213eV) 0.599eV bestimmt werden, wobei der letzte Wert noch mit Unsicherheiten behaftet ist [34]. Für die Betrachtung der M-Cl (M = CCl₃F, CCl₄, C₆H₆, C₂H₂) Cluster, die während dieser Arbeit untersucht wurden, ist es daher sehr interessant, wie sich die Elektronenaffinität vom Cluster im Gegensatz zum 'nackten' Molekül ändert und welche Folgerungen sich aufgrund dieser Änderung und aufgrund eines Vergleichs der Photoelektronenspektren der Anion / Anion-Cluster Paare bezüglich der Struktur, der Geometrieänderung und elektronischer Zustände der jeweiligen Paare ergeben und ob sich Tendenzen abzeichnen.

6.1 CCl₃F-Cl

Der anionische Cluster aus Trichlorfluormethan und Chlor wurde erzeugt, indem wie in Kapitel 5.1, flüssiges CCl₃F in einem Glaskolben an die Gaszuleitung angehängt und eine Ar/O₂ Mischung als Trägergas eingesetzt wurde. Reines Argon-

Gas würde zwar im Überschallstrahl eine bessere Kühlung der Moleküle zur Folge haben, aber es hat sich herausgestellt, dass die Anwesenheit von Sauerstoff als möglicher Stoß- oder Elektronenübertragungspartner sowohl die Bildung von CCl_3F^- als auch von $\text{CCl}_3\text{F}-\text{Cl}^-$ -Ionen positiv beeinflusst. Die Laserwellenlänge für die Anionenerzeugung und die anderen experimentellen Randbedingungen waren dieselben wie bei der Erzeugung des Trichlorfluormethan Anions. Abbildung 6.1 zeigt die aufgezeichneten Massensignale.

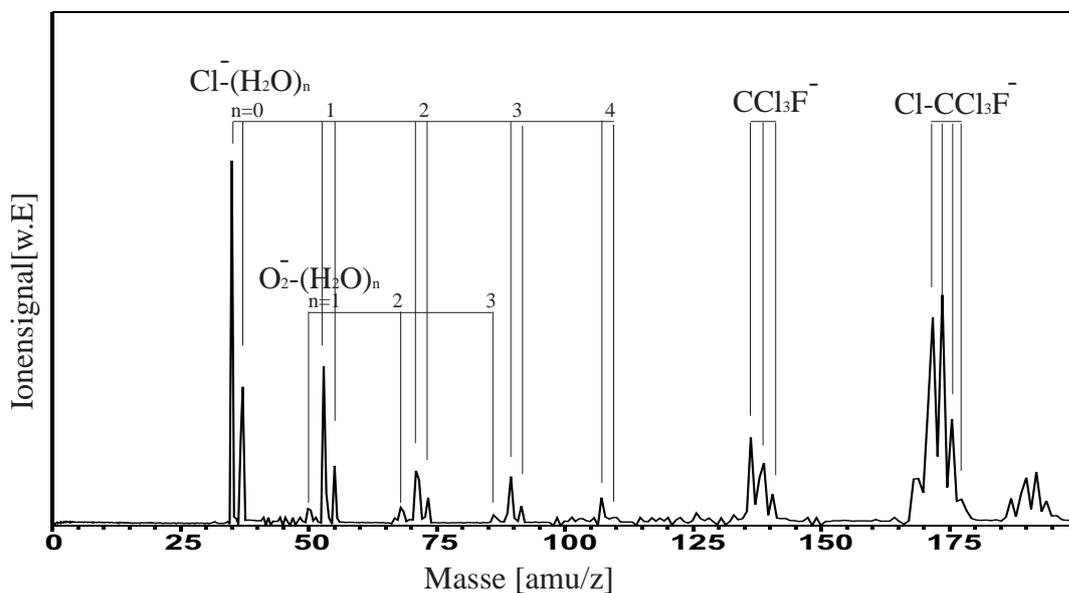


Abbildung 6.1: Massenspektrum von Trichlorfluormethan ($\text{CCl}_3\text{F}-\text{Cl}$)

Das PD-Photoelektronenspektrum in Abbildung 6.2 wurde mit einer Laserwellenlänge von 266nm (4.66eV) und einer Laserpulsenergie von 1mJ aufgenommen. Vergleicht man das Spektrum von $\text{CCl}_3\text{F}-\text{Cl}^-$ mit dem PD Photoelektronenspektrum von CCl_3F^- so fällt auf, dass die gesamte Struktur die Trichlorfluormethan unterhalb von 3.5eV aufweist, nicht erscheint. Auch der Anstieg der Flanke auf der niederenergetischen Seite des Spektrums ist viel steiler, als dies beim CCl_3F^- der Fall ist. Der starke Unterschied deutet darauf hin, dass das zusätzliche Elektron hauptsächlich am geclusterten Chlor Atom lokalisiert ist und nicht am CCl_3F Molekül. Die Geometrie von neutralem und negativ geladenem $\text{CCl}_3\text{F}-\text{Cl}$ scheint sich dagegen nicht stark zu unterscheiden. Dies sollte auch nicht der Fall sein, wenn sich das Elektron tatsächlich am Chlor'ende' des Clusters

befindet; denn dann wird es wenig Einfluss auf die Struktur des gesamten Clusters nehmen. Der erste Peak im Spektrum stammt von Photoelektronen aus dissoziiertem Cl^- , er liegt bei 3.612 eV, was der Elektronenaffinität des Cl-Atoms entspricht. Die Elektronenaffinität wurde aus dem Anionen-ZEKE-Spektrum, welches in Abbildung 6.3 abgebildet ist, bestimmt und beträgt 4.106 eV. Sie ist damit um 494 meV größer als die des atomaren Chlors mit 3.612 eV. Gleichzeitig erhöht sich die Elektronenaffinität von CCl_3F^- durch das zusätzliche Chlor-atom von 0.990 eV um 3.116 eV auf 4.106 eV. Eigentlich sollte im PD-PE-Spektrum auch die Spin-Bahnaufspaltung von Chlor zu sehen sein, wie es im nachfolgenden Kapitel der Fall ist. Vermutlich wird diese aber von Schwingungen zu stark überlagert.

Molekül	Elektronenaffinität[eV]	Methode	Quelle
Cl	3.612	Anionen-ZEKE	Distelrath [35]
CCl_3F	0.990	PD-PES	diese Arbeit
$\text{CCl}_3\text{F-Cl}$	4.106	Anionen-ZEKE	diese Arbeit

Tabelle 6.1: Elektronenaffinität von CCl_3F und $\text{CCl}_3\text{F-Cl}$

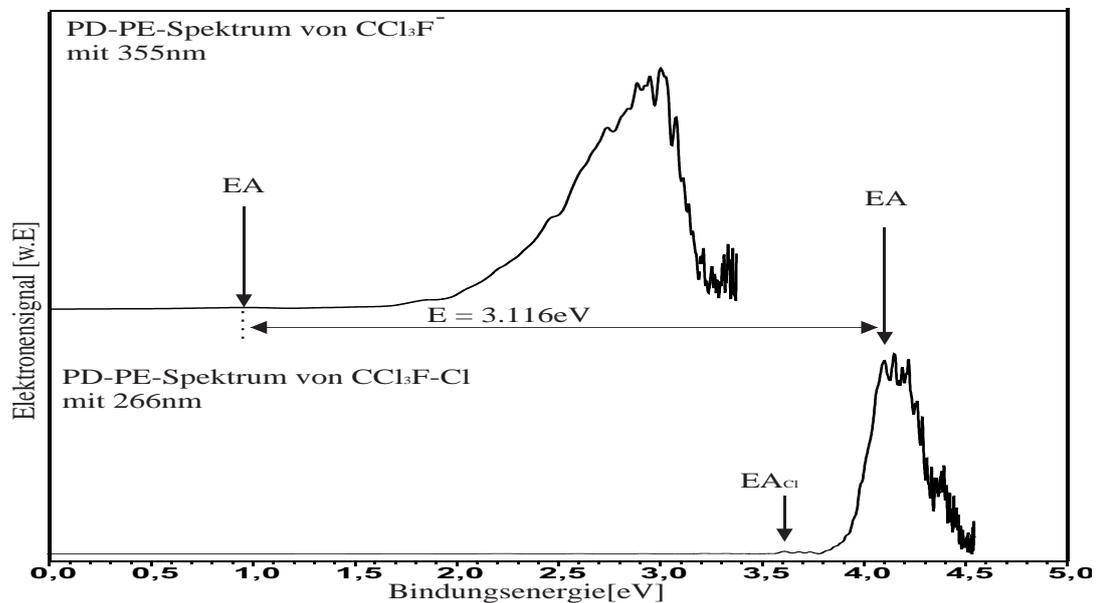


Abbildung 6.2: Photoelektronenspektrum von $\text{CCl}_3\text{F-Cl}$; Photodetachmentwellenlänge 266 nm

Abbildung 6.3 zeigt ausser dem Photoelektronenspektrum von $\text{CCl}_3\text{F-Cl}$ noch

ein Anionen-ZEKE-Spektrum, auf welchem dann doch die Spin-Bahnaufspaltung deutlich zu erkennen ist.

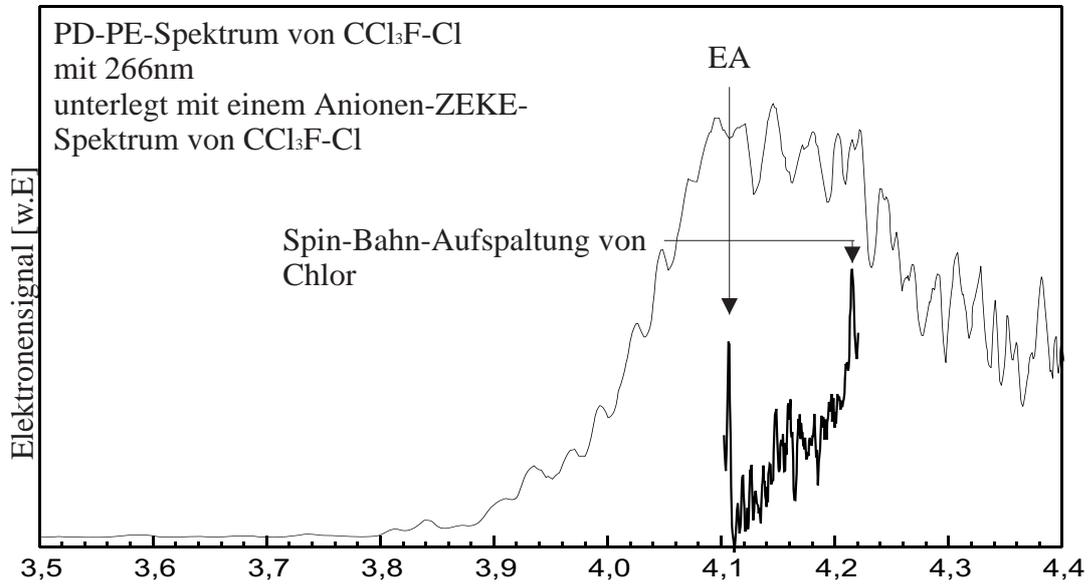


Abbildung 6.3: Vergleich eines Anionen-ZEKE-Spektrums und eines mit 266nm aufgenommenen Photoelektronenspektrums von $\text{CCl}_3\text{F-Cl}$

6.2 CCl₄-Cl

Für die Darstellung des Tetrachlorkohlenstoff-Cl-Clusters galten die gleichen Bedingungen wie in Kapitel 5.2. Wie bei der Darstellung von CCl₃F⁻ auch ein CCl₃F-Cl⁻ Cluster auftrat, so erhielt man auch bei der Darstellung von CCl₄⁻ ein CCl₄-Cl⁻ Cluster. Das zugehörige Massenspektrum ist in Abbildung 6.4 nochmals dargestellt.

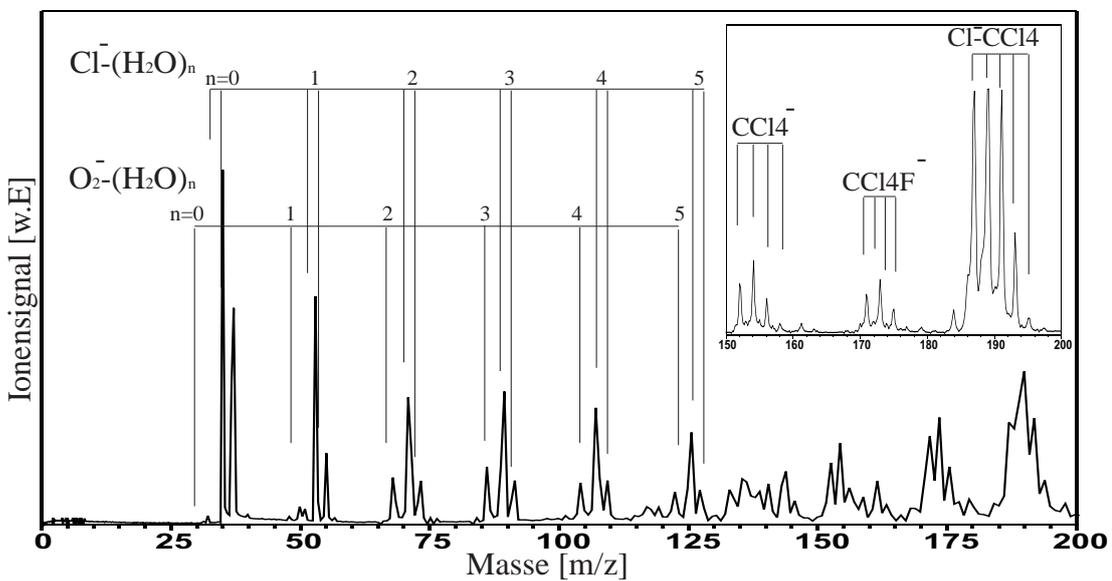


Abbildung 6.4: Massenspektrumenspektrum von CCl₄-Cl(Ausschnitt)

Das Photodetachment Spektrum des Tetrachlorkohlenstoff-Cl-Clusters unterscheidet sich, wie im vorherigen Kapitel CCl₃F von CCl₃F-Cl, ebenfalls sehr deutlich von dem des 'reinen' CCl₄⁻. Die vorderen Signale bei 3.6 und 3.7eV werden Photoelektronen aus dissoziiertem Cl⁻ zugeordnet. Die Elektronenaffinität von CCl₄-Cl wird auf die Spitze der steilen Signalfanke gelegt¹ und ändert sich im Vergleich zu CCl₄ von 2.050eV um 2.01eV auf 4.060eV. Betrachtet man das System vom Chloranion aus, dann ändert sich die Elektronenaffinität von 3.612eV um 448meV auf 4.060 eV.

Im Spektrum sehr schön zu sehen ist die durch Schwingungsüberlagerung stark

¹die ZEKE-Messung hat beim CCl₃F-Cl gezeigt, dass dort die EA anzusiedeln ist

verbreiterte Spin-Bahn-Aufspaltung von Chlor. Neutrales Chlor besitzt zwei energetisch getrennte elektronische Zustände $\text{Cl}(^2\text{P}_{3/2,1/2})$, die bei entsprechender Auflösung im PD-Photoelektronenspektrum sichtbar sind.

Im aufgenommenen Spektrum beträgt die Spin-Bahn-Aufspaltung 884 cm^{-1} (Literaturwert: 882.5 cm^{-1} [3]) die durch die beiden rechten Pfeile gekennzeichnet ist.

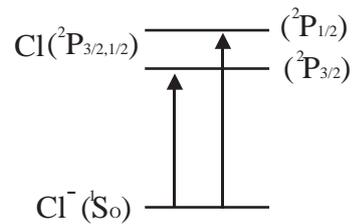


Abbildung 6.5: Schema zur Spin-Bahn-Aufspaltung von neutralem Chlor

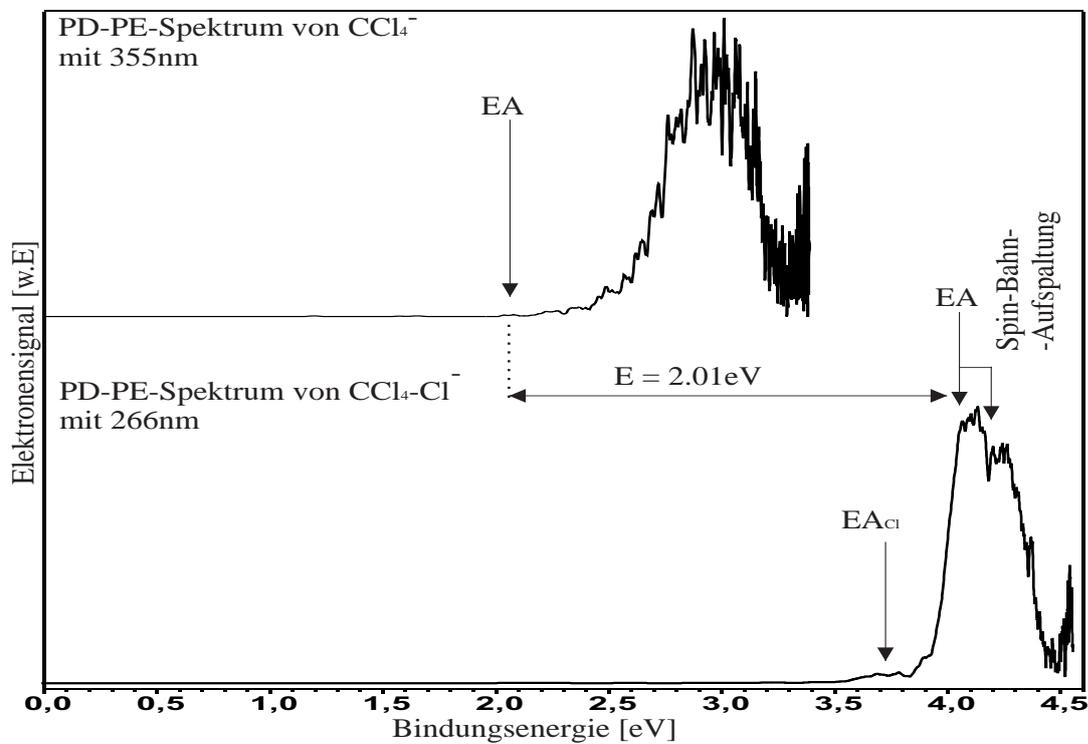


Abbildung 6.6: Vergleich von Photoelektronenspektrum von $\text{CCl}_4\text{-Cl}^-$ und CCl_4^-

Molekül	Elektronenaffinität[eV]	Methode	Quelle
Cl	3.612	Anionen-ZEKE	Distelrath [35]
CCl ₄	2.050	PD-PES	diese Arbeit
CCl ₄ -Cl	4.060	PD-PES	diese Arbeit

Tabelle 6.2: Elektronenaffinität von CCl₄ und CCl₄-Cl

6.3 C₆H₆-Cl

Unter der Vielzahl schwachgebundener Komplexe, die bisher Gegenstand von Untersuchungen waren, sind solche mit Beteiligung aromatischer Moleküle von speziellem Interesse, da sie an einer Vielzahl chemischer und biologischer Prozesse beteiligt sind.

Speziell Benzol-Komplexe, sind Mustersysteme, um molekulare Wechselwirkungen mit Beteiligung von π Orbitalen zu beschreiben und zu verstehen.

Für neutrale Komplexe, in denen der aromatische Ring als Empfänger für Wasserstoffbrückenbindungen fungiert, gibt es eine Reihe von theoretischen und experimentellen Untersuchungen [92][93].

Untersuchungen von nichtkovalenten Wechselwirkungen zwischen Anionen und aromatischen Ringsystemen spielen eine wichtige Rolle in einer Vielzahl chemischer Zusammenhänge, so zum Beispiel bei der Löslichkeit der aromatischen Spezies in heterogenen Substanzen wie Micellen und Bläschen und auch in Reaktionsprozessen. Trotz ihrer Relevanz gibt es aber nur wenig experimentelle Daten für solche Anion-Aromaten Systeme. Die wenigen, die es gibt, stammen aus Photoelektronenexperimenten an O₂⁻-Benzol und NO⁻-Benzolkomplexen [32] und aus HPMS (High Pressure Mass Spectrometry) Studien an Halogen-Benzol Komplexen [94][95][96].

Benzol, stark giftig und in der Industrie im Einsatz als Lösungsmittel und Ausgangsstoff für eine Vielzahl von Verbindungen, liegt bei Zimmertemperatur als farblose Flüssigkeit vor und hat einen Dampfdruck von ≈ 10 kPa bei 20°C [65]. Für die Darstellung des Chlor-Benzol Clusters wurde Argon mit einem Druck von 3 atm über einen Glaskolben geleitet, in dem sich Benzol befand. In einem weiteren Glaskolben war CCl₄, welches als Chlorlieferant diente. Zur Erzeugung freier Elektronen wurde Licht mit einer Laserwellenlänge von 266nm (4.66eV) auf einen Hafniumdraht fokussiert.

Die erzeugten Elektronen konnten sich an neutralen Chloratomen anlagern und diese dann im Überschallstrahl Cl⁻-Benzol Komplexe bilden. Abbildung 6.8 zeigt das aufgezeichnete Massenspektrum mit dem (Cl-C₆H₆)⁻ Komplex bei einer Masse von 113 / 115 amu.

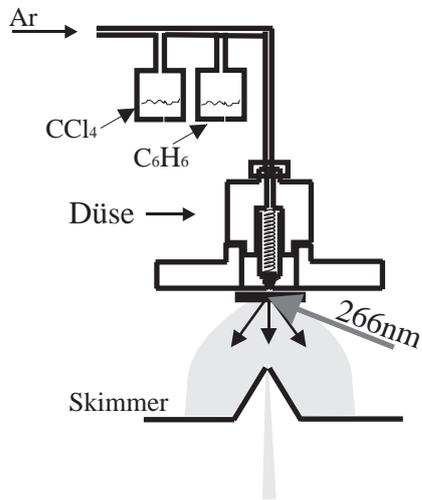


Abbildung 6.7: Schema zur Anionenerzeugung des Cl-Benzol Komplexes

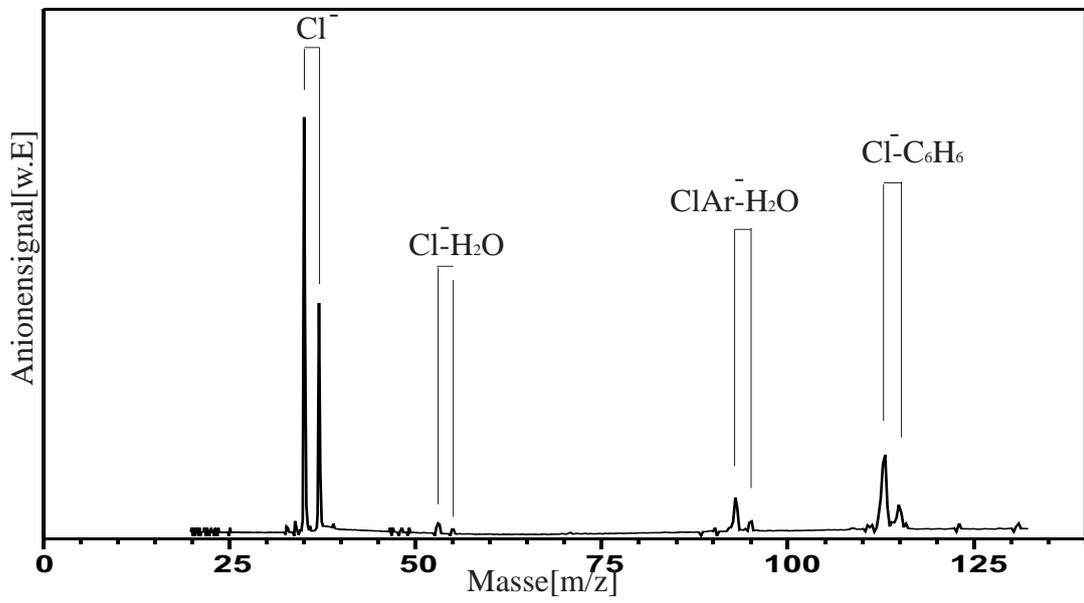


Abbildung 6.8: Massenspektrum des Cl-Benzol Komplexes

Abbildung 6.9 zeigt das mit einer Wellenlänge von 294nm (4.21eV) aufgenommene PD-Photoelektronenspektrum des Chlor-Benzol-Clusters. Zuerst wurden Spektren mit der 4-ten Harmonischen eines Nd:YAG Lasers (266nm) aufgenommen, jedoch war das Signal-Rausch-Verhältnis so schlecht, dass als Alternative ein Farbstofflaser zum Einsatz kam, der frequenzverdoppelt 294nm lieferte.

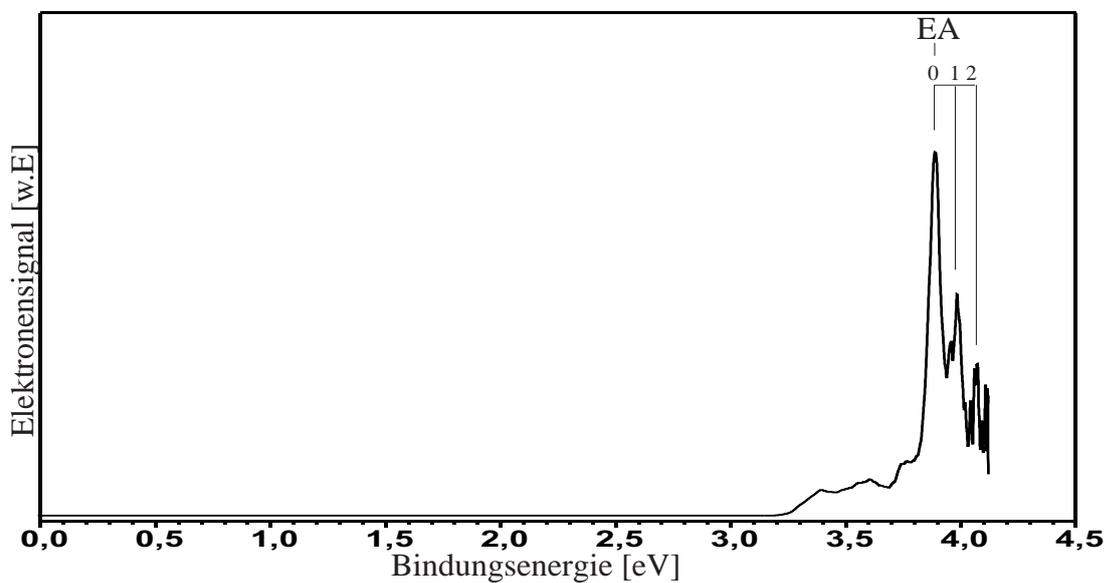


Abbildung 6.9: Photoelektronenspektrum des Cl-Benzol Komplexes

Signal Nr.	Position [eV]	Abstand [meV]	[cm ⁻¹]	Zuordnung
0	3.890	0	0	EA
1	3.975	85	685	ν_6
2	4.062	172	1387	Progr. ν_6

Tabelle 6.3: Peakpositionen und Zuordnung des Cl-Benzol Spektrums

Im Spektrum ist der steile Anstieg bei einer Bindungsenergie der Elektronen von 3.890eV deutlich zu erkennen. Der Abstand zum nächsten Peak beträgt 85 meV (685cm⁻¹) zum übernächsten 87meV (701cm⁻¹). Werte für die Peaks bei niedrigeren Bindungsenergien (3.2 - 3.8eV) konnten nicht exakt ermittelt werden.

Vermutlich überlagern sich dort Photoelektronen, die zum einen aus dissoziiertem Cl^- (bei 3.612eV und 3.729eV) stammen und Photoelektronen, die von Übergängen aus schwingungsangeregten Anionenzuständen kommen.

Bieske [97] hat für den anionischen Chlor-Benzol Komplex durch ab initio Berechnungen zwei mögliche Strukturen bestimmt. Bei beiden Konfigurationen handelt es sich um C_{2v} Geometrien. Bei Struktur (a), in Abbildung 6.10, besteht eine gegabelte Wasserstoffbrückenbindung zwischen Chlor und Benzol, wobei das Chloratom äquidistant zwischen zwei benachbarten Protonen liegt, bei Struktur (b) hingegen ist eine einzelne lineare Wasserstoffbrücke für die Bindung verantwortlich.

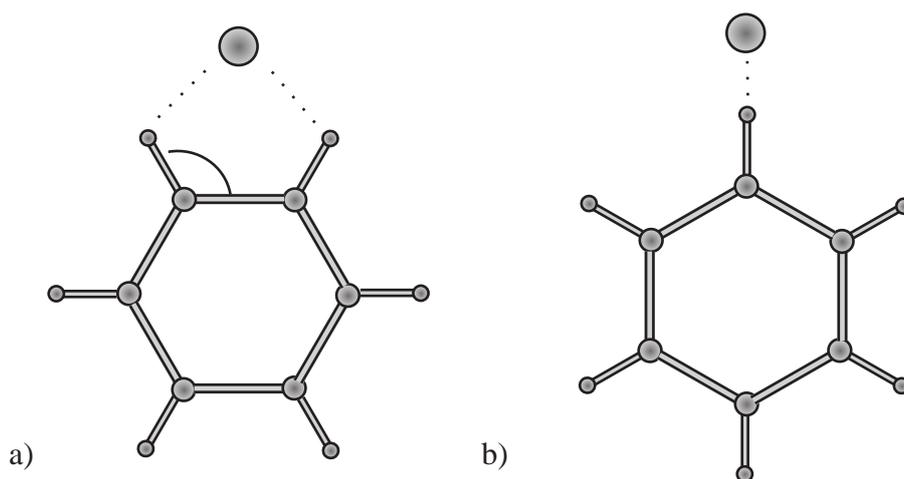


Abbildung 6.10: a) gegabelte und b) lineare Struktur des anionischen Chlor-Benzol Komplexes

Von beiden Strukturen, die ähnliche Bindungsenergien haben, ist diejenige mit der gegabelten (zweifachen) Wasserstoffbrückenbindung die stabilere. Die Länge der $\text{C} \cdots \text{Cl}$ Bindung ist für die beiden Isomere annähernd gleich. Im gegabelten Komplex sind aber, im Vergleich zum Benzol, alle CH Bindungsabstände leicht verlängert. Von diesen wiederum sind die zwei, die an der Cl Bindung beteiligt sind, weniger stark verändert gegenüber den anderen vier. Im linearen Komplex

erfährt die CH Gruppe, die an der Chlor Bindung beteiligt ist, eine starke Verlängerung, wohingegen die anderen CH Bindungslängen nur geringfügig länger werden. Die Bindungswinkel, der an der Bindung beteiligten C-C-H Anordnung, reduzieren sich im gegabelten Komplex um 3° von den 120° in Benzol.

Benzol besitzt eine D_{6h} Symmetrie, welche sich bei Bildung von Komplexen, bei denen sich der Partner in der Mitte über dem Benzol befindet, zu einer C_{6v} Symmetrie reduziert. Dabei findet üblicherweise nur eine geringe Veränderung der IR Benzolfrequenzen statt. Für Halogen-Benzol Komplexe dagegen treten signifikante Änderungen im Spektrum auf, was einen weiteren Hinweis dafür gibt, dass das Chloratom nicht über dem Benzolring liegt.

Die im PD-Photoelektronenspektrum des $\text{Cl-C}_6\text{H}_6$ auftretende Progression mit 685 cm^{-1} liegt im Bereich der radialen Skelettviibration mit e_{2g} Symmetrie des neutralen Benzols bei 665 cm^{-1} (ν_{6a}, ν_{6b} [98] [70]), die somit offensichtlich beim Photodetachment des Elektrons angeregt wird. Es handelt sich dabei um eine in-plane Schwingung, was ein weiterer Hinweis für eine Lage des Cl-Atoms in einer Ebene mit dem Benzolring sein könnte.

Die nichtaufgelöste Struktur bei kleineren Energien hat ihre Ursache in schwingungsangeregten Anionenzuständen, die zu 'hot-bands' im PD-PE-Spektrum führen. Das verstärkte Auftreten im Chlor-Benzol- Spektrum ist ein Hinweis auf eine schlechte Kühlung des Chlor-Benzol-Systems in der Anionenquelle. Der steile Anstieg wird als Übergang vom Grundzustand des Anions in den Grundzustand des Neutralen interpretiert und somit die Elektronenaffinität mit $3.890 \pm 0.010\text{meV}$ bestimmt.

Molekül	Elektronenaffinität[eV]	Methode	Quelle
Cl	3.612	Anionen-ZEKE	Distelrath [35]
C_6H_6	-0.72	Extrapol. aus ECD	Chen [99]
$\text{C}_6\text{H}_6\text{-Cl}$	3.890	PD-PES	diese Arbeit

Tabelle 6.4: Elektronenaffinität von CCl_3F und $\text{CCl}_3\text{F-Cl}$

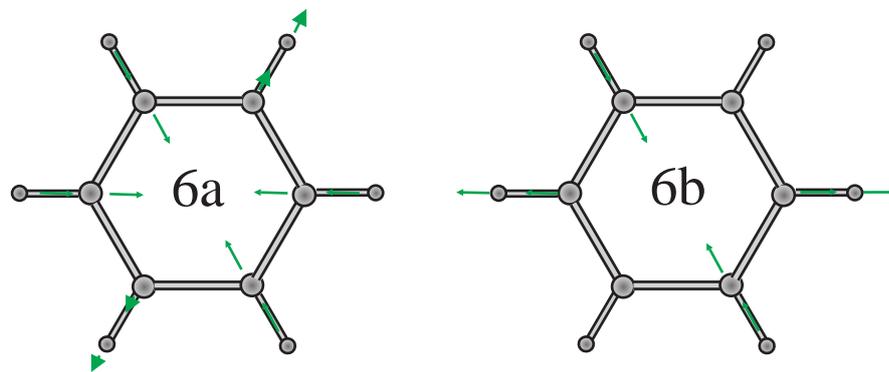


Abbildung 6.11: Schwingungsmoden von Benzol [70] die beim Photodetachment von $C_6H_6^- Cl$ vermutlich angeregt werden

6.4 Cl-C₂H₂

Für die Darstellung des Acetylen-Chlor-Clusters wurde Acetylen mit einem Druck von 2 atm über einen Glaskolben mit CCl₄ geleitet. Der Tetrachlorkohlenstoff diente dabei als Chlorlieferant. Die Gasmischung wurde dann über eine 200 μm große Düsenöffnung ins Vakuum expandiert. Die dort mittels eines Lasers (266nm) und einer Hafniumnadel erzeugten freien Elektronen konnten dann Chloranionen bilden was zur Bildung des Cl⁻-C₂H₂ Cluster führte.

Abbildung 6.13 zeigt Massenspektren, bei denen einmal der Laserstrahl für die Anionenerzeugung direkt unter der Düsenöffnung platziert war (b) und ein anderes mal entfernt von der Düsenöffnung (a).

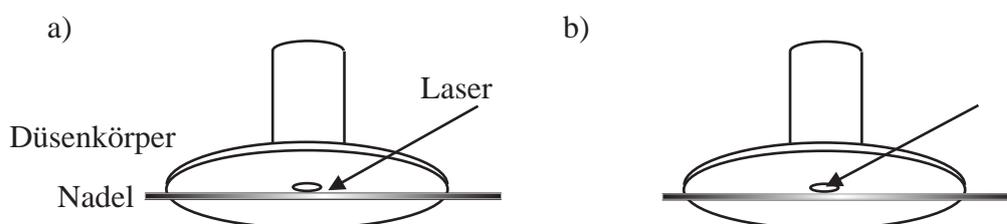


Abbildung 6.12: Laserposition bei der Erzeugung von Cl-C₂H₂

Aus dem Vergleich beider Spektren lässt sich folgendes schliessen:

- die Anionenausbeute ist prinzipiell höher wenn der Laser nicht direkt unter der Düsenöffnung positioniert ist (zu sehen am Sauerstoffsignal)
- der Cl-C₂H₂ Komplex bzw. C₂H₂ dissoziiert sehr stark bei Bestrahlung mit UV-Licht (siehe auch PD-Photoelektronenspektrum)

Das Massenspektrum weist für Fall 'a', trotz besserer Anionenausbeute, nahezu keine Kohlenstofffragmente auf wie sie in Fall 'b' zu sehen sind. Dies kommt natürlich der Bildung des C₂H₂-Cl Komplexes zugute. Aus dem Vergleich von Spektrum 'a' und Spektrum 'b' ist auch ersichtlich, dass der Peak mit Masse 61 tatsächlich C₂H₂-Cl zuzuordnen ist. In Spektrum 'b' existiert zwar auch ein Peak mit Masse 61, aber nur in Verbindung mit einem wesentlich höheren Signal der Masse 60, das C₅⁻ zugeschrieben wird. Damit handelt es sich bei dem Peak mit Masse 61 in Spektrum 'b' um C₅H⁻.

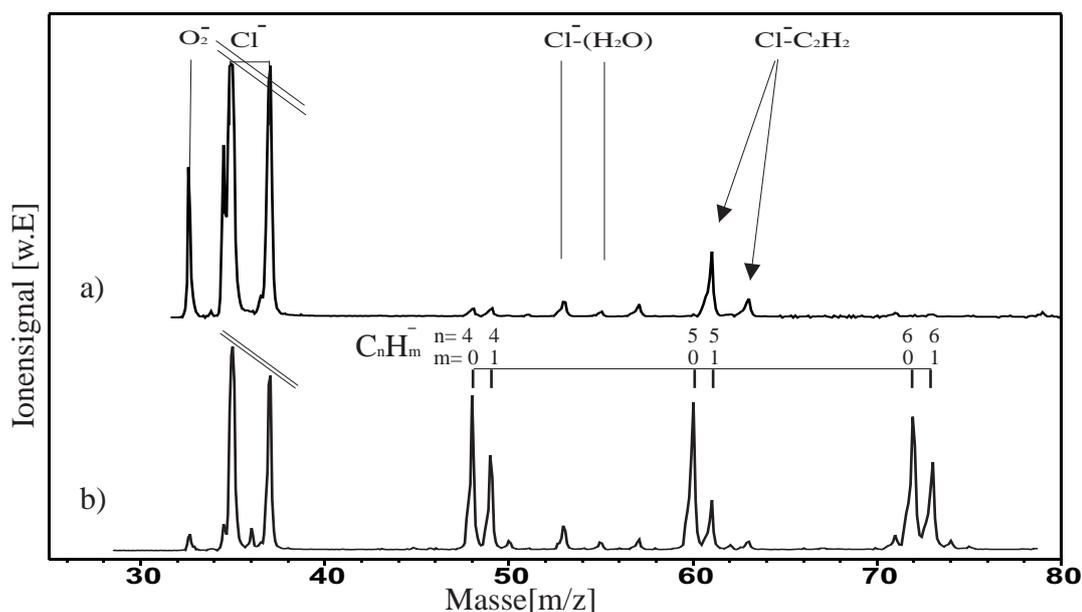


Abbildung 6.13: Massenspektrum von C_2H_2-Cl : (a) Laserstrahl für die Anionenerzeugung neben der Düsenöffnung (b) Laserstrahl direkt unter der Düse die Querstriche beim Chlor sollen darauf hinweisen, dass das Chlorsignal für eine optimale Darstellung der anderen Peaks abgeschnitten wurde

Für den anionischen $Cl-C_2H_2$ Komplex existieren bereits theoretische und experimentelle Arbeiten. So hat Oswald [100] sowohl die Bindungsenergie D_0 als auch die Rotationskonstante B_0 berechnet und Bieske IR-Spektroskopie an $Cl^-(C_2H_2)_n$ ($1 \leq n \leq 9$) Clustern sowie Prädissoziationsspektroskopie zur Bestimmung der C-H Schwingungen der Halogen-Acetylene durchgeführt [101] [102].

Abbildung 6.14 zeigt ein PD-Photoelektronenspektrum des $C_2H_2^-Cl$ Komplexes, das mit einer Photodetachmentwellenlänge von 266nm aufgenommen wurde. Wegen des sehr schlechten Signal - Rausch - Verhältnisses handelt es sich dabei um ein Differenz-Spektrum aus der eigentlichen Photodetachment-Messung und einer reinen Hintergrundmessung.

Struktur a) und b) stammen vermutlich von photodetachten Chloranionen. Form und Intensität der beiden Peaks des PD-Photoelektronenspektrums stimmen mit der Spin-Bahn-Aufspaltung überein, die im Spektrum des atomaren Chloranions auftreten. Da auch bei der Aufnahme der Massenspektren eine Fragmentation von $Cl^-C_2H_2$, bei Einstrahlung von Licht der Wellenlänge 266nm nachgewiesen

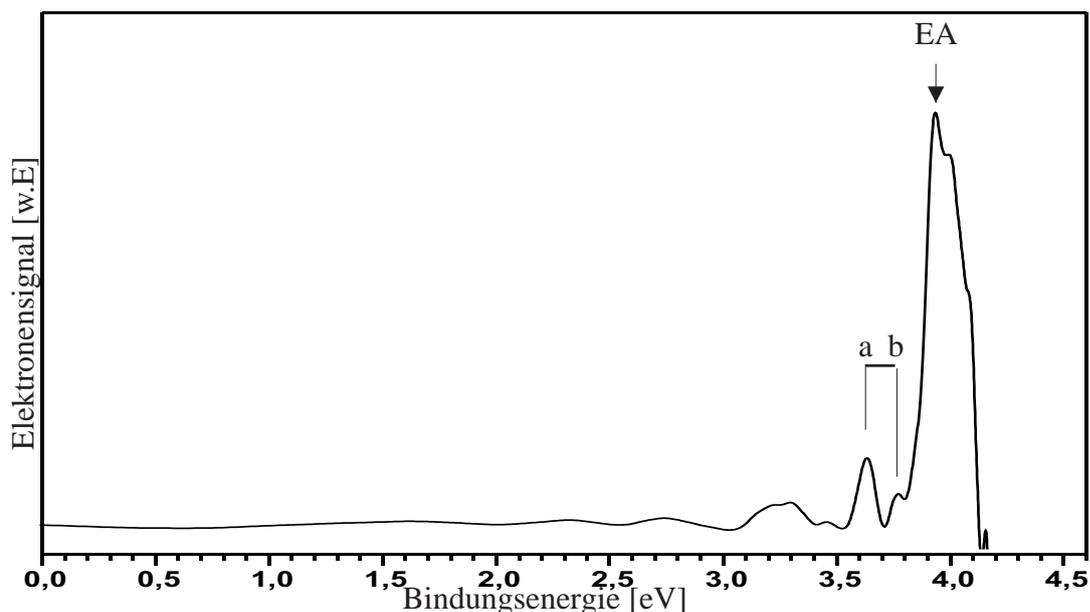


Abbildung 6.14: Photoelektronenspektrum des C_2H_2-Cl Komplexes

wurde, ist davon auszugehen, dass auch beim Photodetachment zumindest zum Teil eine Fragmentation stattfindet und sich somit Photoelektronen des negativ geladenen Fragments und des $Cl^-C_2H_2$ im Spektrum überlagern.

Das abgespaltene Cl^- Fragment erfährt dann zum Beispiel Photodetachment und die dabei entstehenden Elektronen werden im Spektrum nachgewiesen.

Der höchste Peak wird Elektronen zugeschrieben, die aus nichtfragmentiertem $Cl^-C_2H_2$ stammen und dem (0-0) Übergang zugeordnet. Die Elektronenaffinität von C_2H_2-Cl beträgt damit $3.940 \pm eV$.

Molekül	Elektronenaffinität[eV]	Methode	Quelle
Cl	3.612	Anionen-ZEKE	Distelrath [35]
C_2H_2	negative EA		
C_2H_2-Cl	3.940	PD-PES	diese Arbeit

Tabelle 6.5: Elektronenaffinität von C_2H_2 und C_2H_2-Cl

6.5 Zusammenfassung der Ergebnisse für die M-Chlor-Cluster

Trotz der Unterschiede der geclusterten Moleküle M ($M = \text{CCl}_3\text{F}$, CCl_4 , C_6H_6 , C_2H_2 , $\text{C}_{14}\text{H}_{10}$) was die Größe und die Elektronenaffinität betrifft bewegt sich die Elektronenaffinität der gemessenen $(\text{Cl-M})^-$ -Cluster in einem relativ kleinen Bereich. Dabei scheint es weder eine Rolle zu spielen, ob die am Chlor geclusterten Moleküle selbst eine positive Elektronenaffinität besitzen noch wie groß diese ist. Leider gelang es nicht, einen Naphtalin-Cl-Cluster zu erzeugen; denn für Naphtalin ist ebenso wie für Benzol keine positive Elektronenaffinität bekannt und es wäre sehr interessant gewesen, diese beiden Systeme zu vergleichen.

Cluster	$\text{EA}_{X-\text{Cl}}$ [eV]	Quelle	EA_X [eV]	Quelle
$(\text{CCl}_3\text{F-Cl})^-$	4.106 ± 0.010	diese Arbeit	0.99 ± 0.040	diese Arbeit + [86]
$(\text{CCl}_4\text{-Cl})^-$	4.060 ± 0.010	diese Arbeit	2.05 ± 0.015	diese Arbeit + [87]
$(\text{C}_6\text{H}_6\text{-Cl})^-$	3.890 ± 0.010	diese Arbeit	-0.72	Chen [99]
$(\text{C}_2\text{H}_2\text{-Cl})^-$	3.940 ± 0.010	diese Arbeit	negative EA	
$(\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{-Cl})^-$	4.00	Distelrath [35]	0.530 ± 0.005	diese Arbeit + [31]
Cl	3.612	Distelrath [35]		

Tabelle 6.6: Vergleich der Messergebnisse für die Cl - X Cluster

Die ähnlichen Ergebnisse für die Elektronenaffinität der einzelnen M-Cl-Cluster Systeme führt zu dem Schluss, dass die Clusterung die Elektronenaffinität des Systems im Vergleich zum Chlor zwar vergrößert, dies aber nur geringfügig abhängig vom 'geclusterten' Molekül selber zu sein scheint. Bei den spektroskopierten Clustern, bei denen M selber eine positive Elektronenaffinität besitzt, ist anhand der Photoelektronenspektren deutlich zu erkennen, dass für die geclusterten Systeme das Cl-Atom das Verhalten beim Photodetachment stark bestimmt. Für den $\text{CCl}_3\text{F-Cl}$ und den $\text{CCl}_4\text{-Cl}$ Cluster äußert sich dies in einer wesentlich steileren, niederenergetischen Flanke im Photoelektronenspektrum, im Vergleich zu CCl_3F und CCl_4 , die dem PES Spektrum von atomarem Chlor gleicht. Bei beiden ist die Spin-Bahn-Aufspaltung von Chlor, einmal direkt im PD-PE - Spektrum und einmal im Anionen-ZEKE-Spektrum zu sehen.

Im Falle der C_nH_m -Cl-Cluster ist in den Spektren dagegen eine Struktur zu erkennen, die auf eine Schwingungsanregung im geclusterten Molekül hinweist. Dies ist vor allem im PD-PE-Spektrum von C_6H_6 -Cl zu sehen, ebenfalls, wenn auch schwächer im C_2H_2 -Cl Spektrum und im $C_{14}H_{10}$ -Cl Spektrum von Distelrath. Die geringe Auflösung der Spektren wird hauptsächlich durch das schlechte Signal-Rauschverhältnis verursacht, da sich die Cluster zum Einen nur in geringen Intensitäten erzeugen ließen und zum Anderen bei Photodetachmentwellenlängen unter 300nm durch Ionisierung des Hintergrundgases, Elektronen freigesetzt werden, die das Spektrum beeinflussen.

Atomares Chlor stellt einen Clusterpartner dar, der es ermöglicht, eine Vielzahl von Systemen als Anion darzustellen. Es erlaubt sogar, Benzol massenspektrometrisch im Anionen-ToF nachzuweisen. Die Photodetachment - Photoelektronenspektren der neutralen Systeme M werden deutlich vom Chlor - Atom beeinflusst, sie lassen aber trotzdem Rückschlüsse auf die neutralen Systeme M zu (\rightarrow Benzol Schwingung). Es ist also möglich, Systeme ohne positive Elektronenaffinität die eigentlich im Anionen-ToF nicht spektroskopiert werden können, durch die Clusterung mit einem Cl^- Atom im Anionen-ToF nachzuweisen. Es bietet sich hiermit eine interessante Möglichkeit, das Einsatzgebiet der Apparatur zu erweitern. Die Methode der Photodetachmentspektroskopie erlaubt sogar, noch Informationen über das neutrale System bzw. das am Chlor 'angeclusterte' System zu erhalten. Um eine Tendenz in der Verschiebung der Elektronenaffinität beschreiben zu können, reichen diese ersten Messungen nicht aus. Es bedarf weiterer Experimente an ähnlichen Cluster-Systemen, die weitere Aufschlüsse über die Entwicklung der Elektronenaffinität bei den Cl-X Clustern geben können. Interessant wäre dabei auch die Untersuchung anderer Halogen $^-$ - X -Cluster, wie zum Beispiel I^- - C_6H_6 oder Br^- - C_6H_6 .

7. Chlor- Nitroxiverbindungen

7.1 Nitryl Chlorid

Als Spurengas kommt Nitryl Chlorid (ClNO_2) sowohl in der Troposphäre, als auch in der Stratosphäre vor. In der Troposphäre wird es nachts, in Anwesenheit von N_2O_5 , durch heterogene Prozesse mit Meersalzaerosolen gebildet [103]. In der Stratosphäre entsteht es durch die Reaktion von gasförmigem N_2O_5 und in Eis gelöstem HCl an der Oberfläche von PSC's (polar stratospheric clouds), wobei HNO_3 und ClNO_2 [104] entsteht. Nitryl Chlorid wird dann bei Tag vom Sonnenlicht sehr effektiv photolysiert ($<1\text{h}$) und erzeugt dabei atomares Chlor und NO_2 . Das cis-Isomer ClONO wurde bei Reaktionen von atomarem Chlor und NO_2 [105] und auch zwischen Cl_2O und ClNO [106] beobachtet, isomerisierte dann aber langsam zu ClNO_2 .

Anionen-Massenspektrometrie und PD-Photoelektronenspektroskopie an Nitryl Chlorid

Für die Erzeugung von Nitrylchlorid (ClNO_2) wurde rauchende Schwefelsäure unter konstantem Rühren zu rauchender Salpetersäure in einen Glaskolben im Eisbad zugetropft. Danach wurde diesem Gemisch unter starkem Rühren Chlorsulfonsäure ganz langsam zugetropft. Das dabei entstehende, gasförmige Nitrylchlorid, wurde im weiteren Verlauf in einem zweiten Behälter, der mit Hilfe eines Bades aus flüssigem Stickstoff und Methanol auf -20°C gekühlt wurde, auskondensiert. Das bei dieser Temperatur flüssige Nitrylchlorid konnte so auf Vorrat erzeugt und in einer Tiefkühltruhe zwischengelagert werden. Am Experiment wurde die Flüssigkeit langsam auf -15°C erwärmt und eine Mischung aus Sauerstoff und NO_2 als Trägergas, durch das in einer Kühlfalle an die Gaszuleitung angehängte flüssige ClNO_2 , geleitet. Anschliessend gelangte die Gasmischung über eine Düsenöffnung von $300\mu\text{m}$ ins Vakuum.

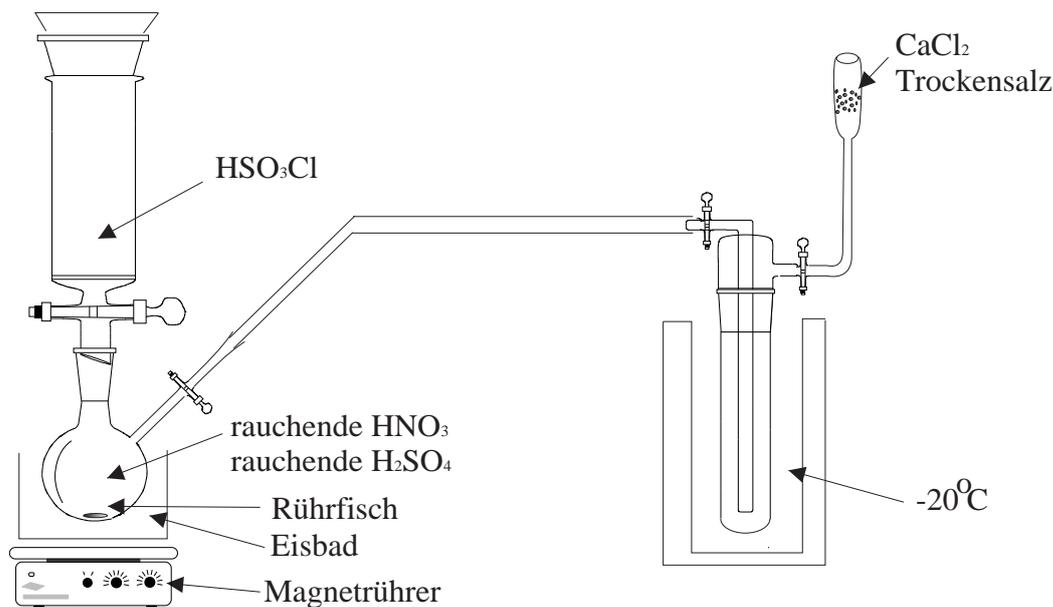


Abbildung 7.1: Skizze zur Herstellung von ClNO_2

Abbildung 7.2 zeigt ein Massenspektrum von ClNO_2 . Da, wie eingangs schon erwähnt, ClNO_2 bei Bestrahlung mit energiereichem Licht zerfällt [107], wurde die Laserwellenlänge für die Anionenerzeugung auf 532nm umgestellt um eine möglichst hohe Ausbeute an Chlornitryl-Anionen erhalten zu können.

Trotz dieser Massnahme weist das Spektrum eine Reihe von Zerfallsprodukten des ClNO_2 auf.

Logischerweise war zu erwarten, dass auch beim Photodetachment (also bei direkter Bestrahlung der Anionen mit Laserlicht) zumindest ein Teil des Nytril-Chlorids fragmentieren würde.

Die aufgezeichneten Spektren in Abbildung 7.3 bestätigten diese Annahme. Es konnten zwar Messungen mit einer Laserwellenlänge von 532nm (c) und 355nm (d) aufgenommen werden, allerdings zeigte sich im Vergleich mit Aufnahmen der potentiellen Zerfallsprodukte, dass diese sich im Spektrum des ClNO_2 wiederfinden. So stammt zum Beispiel die vordere Struktur, in Abbildung 7.3, eindeutig von Elektronen aus dem Detachment von O^- Ionen. Der Teil des Spektrums bei höherer Bindungsenergie der Elektronen, ab ca. 2.1eV kann dagegen Elektronen aus dem Photodetachment von NO_2^- zugeordnet werden, wobei es noch eine geringfügige Überlagerung im Bereich zwischen 2.1 und 2.4eV zu geben scheint. Rühl hat für die Photolyse von neutralem ClNO_2 folgende Zerfallskanäle aufge-

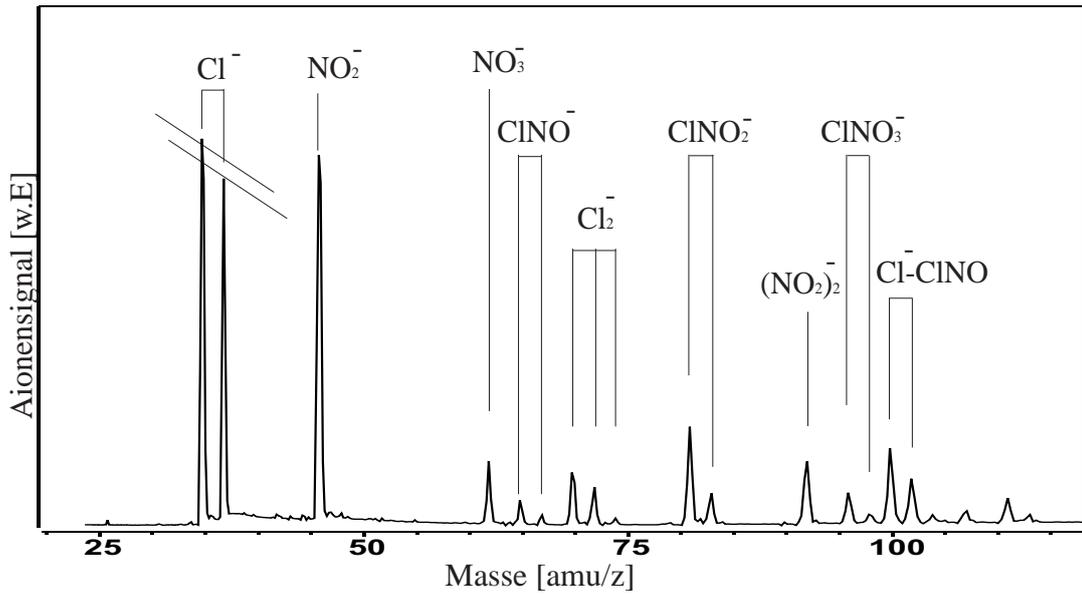


Abbildung 7.2: Massenspektrum von $ClNO_2$

stellt [108]:



Wobei er darauf hinweist, daß die Produkte aus Gleichung 7.3 auch durch Fragmentation von NO_2 aus Gleichung 7.1 oder $ClNO$ (aus Gleichung 7.2) stammen können. Atomarer Sauerstoff im Grundzustand entsteht bei Einstrahlung von Licht mit Wellenlängen $\leq 415nm$ und in angeregtem Zustand bei Wellenlängen $\leq 250nm$.

Wir sehen in unseren Spektren sowohl Elektronen aus dem Detachment von NO_2^- (Vergleich Spektrum b und d) als auch von O^- (Vergleich a und d). Cl^- kann aufgrund seiner zu hohen Elektronenaffinität mit der Wellenlänge des Detachmentlasers (355nm oder 532nm) nicht nachgewiesen werden. NO^- hat eine sehr niedrige Elektronenaffinität von 0.0260 ± 0.0050 eV [110]. Es sollte also, falls nicht interne Anregungen den Anionenzustand instabil machen und das Elektron nicht gehalten werden kann, bei sehr kleinen Energien im PD-Spektrum zu sehen sein.

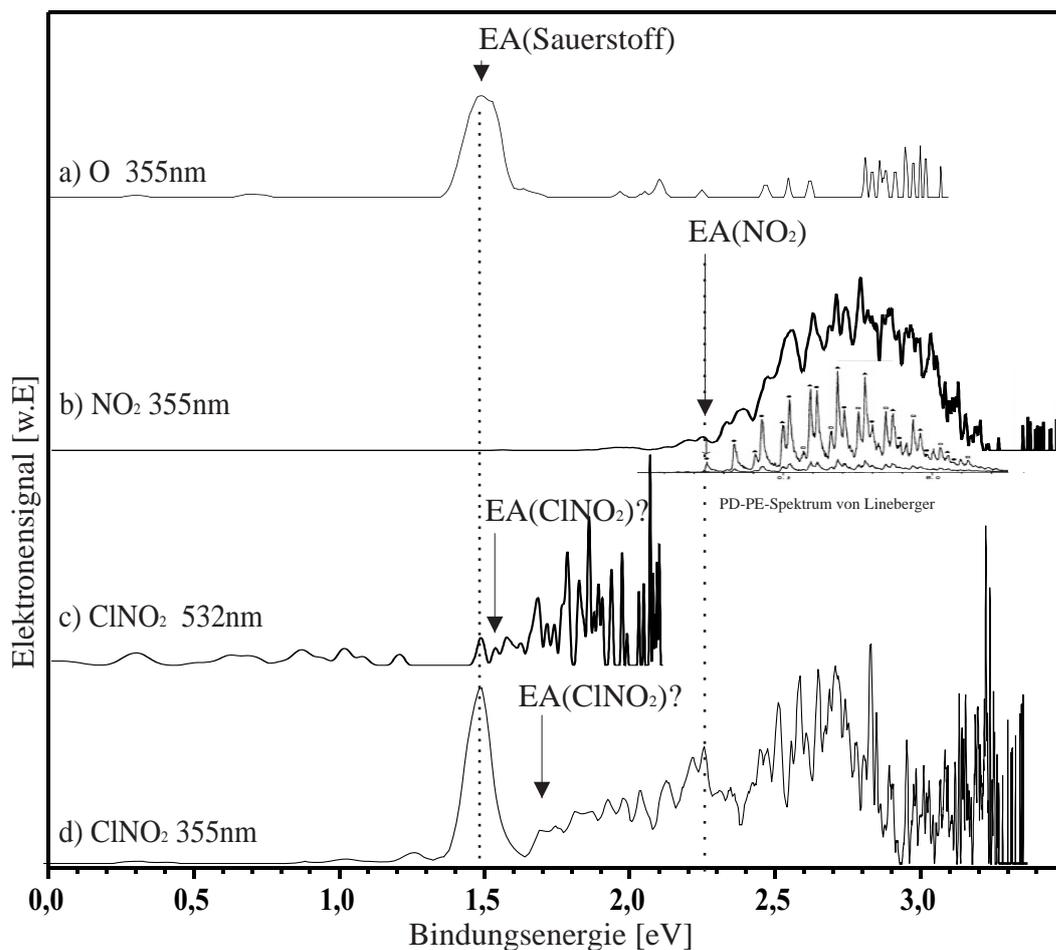


Abbildung 7.3: Vergleich Photoelektronenspektrum von Cl-NO_2 , und NO_2 und O ; dem NO_2 Spektrum unterlegt ist ein PD-PE-Spektrum von NO_2 das von Lineberger aufgenommen wurde [109]

Im NO_2 Spektrum ist eine Überlagerung der symmetrischen Streckschwingung ν_1 mit 1284cm^{-1} und der Biegeschwingung ν_2 mit 776cm^{-1} zu sehen. Unserem Spektrum ist ein mit PD-PES aufgenommenes Spektrum von Lineberger [109] unterlegt in dem die beiden Schwingungen deutlicher aufgelöst werden konnten.

Die im Vergleich zu Lineberger's und unserem NO_2 Spektrum zusätzlich auftretenden Photoelektronen, die in Spektrum (c) und (d) im Bereich von ≥ 1.5 bis ≤ 2.3 eV ((c)(d)) zu sehen sind, müssen von ClNO_2^- selbst, oder analog zu Gleichung 7.2 entstehendem ClNO^- stammen. Voraussetzung dafür ist, dass das Anion sich bei Lichteinwirkung ähnlich verhält wie das neutrale Molekül und

ClNO^- , falls es entsteht, nicht sofort in Cl^- und NO zerfällt.

Schwierig ist auch die Bestimmung der Elektronenaffinität. Ist der erste Peak in Spektrum (c) von O^- , dann ist es wahrscheinlich, dass ClNO_2^- in ClNO und O^- zerfällt. Die restlichen Signale dieses Spektrums müssen dann eigentlich von undissoziiertem ClNO_2^- stammen.

Ist das erste Signal dagegen nicht von O^- , ist es auch möglich, dass eine Dissoziation in $\text{O} + \text{ClNO}^-$ stattfindet und die Elektronen vom Detachment des ClNO^- stammen. Die auffällige Übereinstimmung der Lage des ersten Signals im ClNO_2 Spektrum mit der Lage des Sauerstoffpeaks in Spektrum (a) spricht aber eher für eine Dissoziation von ClNO_2^- in O^- und ClNO und damit dafür, dass die Elektronen von dem restlichen ClNO_2^- stammen.

Unter den genannten Voraussetzungen wird deshalb die Elektronenaffinität von ClNO_2 auf einen Wert abgeschätzt, der größer als der des Sauerstoffs mit 1.461eV [3] ist und maximal 1.670eV beträgt.

Die Untersuchung von ClNO_2^- gestaltete sich auch deshalb sehr kompliziert weil während der Messungen starke Signalschwankungen auftraten und eine gute Kombination aus Hintergrundgasdruck / Temperatur des ClNO_2 Behälters und Lufttemperatur¹ nur schwer einzustellen war. Der momentane Stand der Ergebnisse läßt daher noch keine abschliessende Aussage über die Herkunft der Photoelektronen im angeführten Bereich zu.

Molekül	Elektronenaffinität[eV]	Methode	Quelle
ClNO_2	$1.461 < EA < 1.670$	PD-PES	diese Arbeit

Tabelle 7.1: Abschätzung der Elektronenaffinität von ClNO_2

Nachweis geladener Fragmente beim Photodetachment von Nitryl Chlorid

Ergänzend zu den Photoelektronenspektren wurde noch eine neue Methode zum Nachweis geladener Fragmente an ClNO_2 getestet.

Für diesen Nachweis von geladenen Fragmenten wird die Reflektorspannung eingesetzt. In Kapitel 2.1 wird beschrieben, wie diese normalerweise benutzt wird. Sie

¹der Jahrhundertsommer 2003 hatte im Labor Temperaturen von bis zu 40°C zur Folge

soll dafür sorgen, dass nur ungeladene Teilchen den Detektor erreichen. Dann läßt sich nachweisen, dass das richtige Teilchen photoneutralisiert wurde und ausserdem der Zeitpunkt, an dem der Photodetachmentlaserstrahl auf den vorbeifliegenden Ionenstrom trifft, optimal abstimmen. Der entscheidende Unterschied beim Nachweis geladener Fragmente ist, dass diese Gegenspannung nun keinen festen Wert (größer als die kinetische Energie der Anionen) mehr besitzt, sondern variiert wird. Man erreicht damit eine Diskriminierung unterschiedlich energiereicher Fragmente im Massenspektrometer. Die Energie, die das Muttermolekül vor dem Detachment hatte, verteilt sich bei der Fragmentation im Verhältnis der Masse der jeweiligen Fragmente zur Gesamtmasse des Muttermoleküls auf die ionischen und neutralen Fragmente. Bei einer kinetischen Energie der Ionen von $E_{kin} = 1140\text{eV}^2$ heisst das zum Beispiel für ClNO_2^- (Masse 81), dass für den Fall einer Fragmentation in $\text{Cl}^- + \text{NO}_2$ oder $\text{Cl} + \text{NO}_2^-$ ein eventuell vorhandenes Cl^- Fragment eine Energie von

$$U_{\text{Cl}} = U_{\text{gesamt}} \cdot \frac{M_{\text{Cl}}}{M_{\text{ClNO}_2}} = 1140\text{eV} \cdot \frac{35}{81} = 492.6\text{eV} \quad (7.5)$$

und ein eventuell vorhandenes NO_2^- Fragment

$$U_{\text{NO}_2} = U_{\text{gesamt}} \cdot \frac{M_{\text{NO}_2}}{M_{\text{ClNO}_2}} = 1140\text{eV} \cdot \frac{46}{81} = 647.4\text{eV} \quad (7.6)$$

haben muss.

Die Spannung am Reflektor wird während des Experiments langsam an diese Grenzspannung angenähert. Bei deren Erreichen kann dann das entsprechende geladene Molekülfragment nicht mehr auf den Detektor auftreffen, da es zuvor schon am Reflektor zu stark abgebremst bzw. reflektiert wurde.

Der Massenpeak eines geladenen Fragments wandert bei Steigerung der Spannung in Richtung Grenzspannung langsam aus dem Neutralensignal im Massenspektrum heraus. Der Neutralenpeak verändert seine Flugzeit nicht, da er von der angelegten Gegenspannung nicht beeinflusst wird.

Am Beispiel des NO_2^- Fragments ist dieser Sachverhalt in [Abbildung 7.4](#) dargestellt. Bei ausgeschaltetem Detachmentlaser und einer Gegenspannung von -496V entspricht der Peak bei $25.35 \mu\text{s}$ nur dem Anionensignal von ClNO_2^- . Bei eingeschaltetem Laser und gleicher Gegenspannung stammen die Signale bei $25.35 \mu\text{s}$ vom Neutralensignal des unfragmentierten ClNO_2^- ; denn sie haben annähernd

² $U_{\text{Reflektor}} = -1200\text{V}$, $U_{\text{Repeller}} = -1080\text{V}$ (Kapitel [3.8](#))

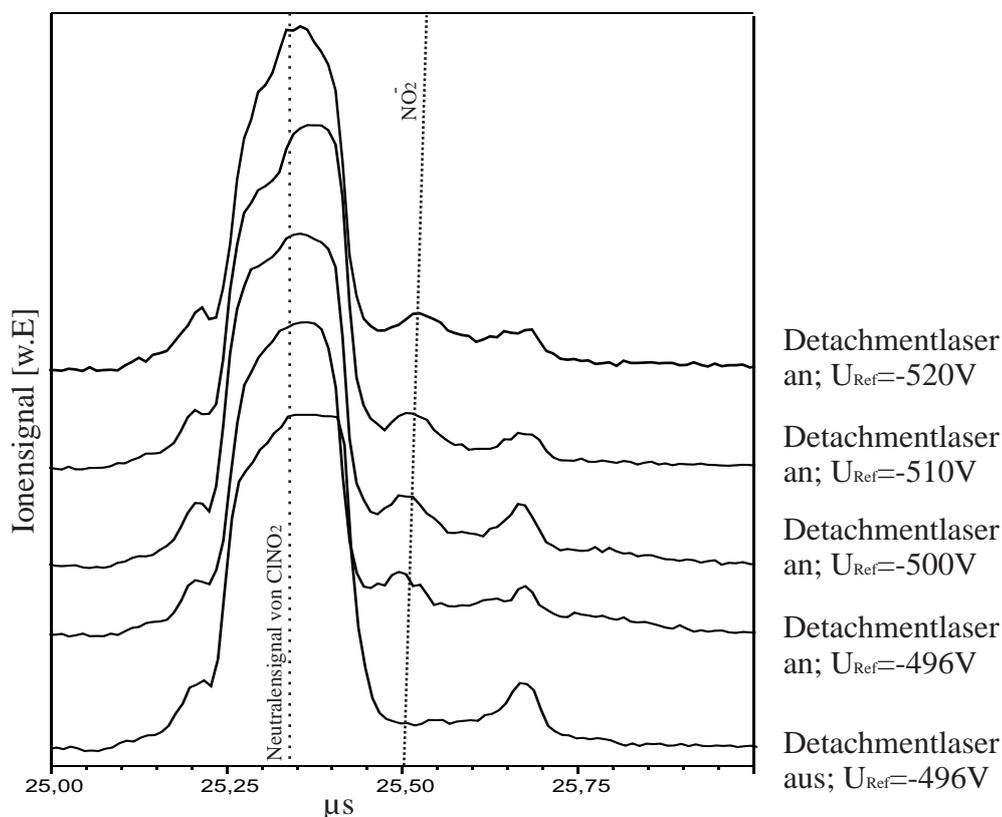


Abbildung 7.4: Ausschnitt des Flugzeit Massenspektrums von ClNO_2 aufgenommen bei verschiedenen Spannungen am Reflektor; das ^{37}Cl Isotop wurde durch anlegen einer Spannung am Massenfilter unterdrückt

die gleiche Flugzeit wie das geladene ClNO_2^- ohne Gegenspannung. Der bei steigender Spannung wandernde Peak, der anfänglich bei einer Flugzeit von ca. $25,5 \mu\text{s}$ (-496V Gegenspannung) auftritt, wird als NO_2^- Fragment identifiziert. Andere mögliche Fragmente, wie zum Beispiel Cl^- welche aus der Fragmentation von ClNO_2 stammen, erreichen bei dieser Gegenspannung nicht mehr den Detektor, genauso alle anderen leichteren Fragmente. Schwerere Fragmente dagegen würden erst bei höheren Gegenspannungen aus dem Neutralenpeak herauswandern. NO_2^- ist damit eindeutig als ein Fragment nachgewiesen, das aus der Bestrahlung von ClNO_2^- mit einer Wellenlänge von 355nm hervorgeht.

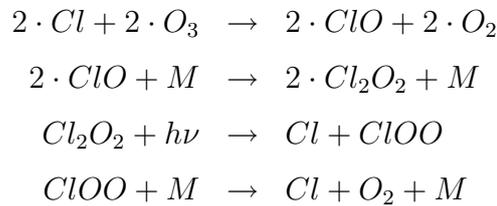
Es ergeben sich somit zwei Methoden, die eine Bestimmung von Zerfallskanälen von Anionen, bei Bestrahlung mit Laserlicht an dieser Apparatur ermöglichen:

- einmal über den Vergleich mit PD-Photoelektronenspektren der vermuteten Fragmente mit dem aufgenommenen Spektrum des untersuchten (Mutter)Moleküls
- und über die Variation der Gegenspannung am Reflektor zur Diskriminierung unterschiedlich energiereicher Fragmente

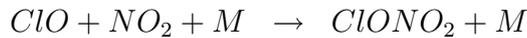
Zusätzlich zum Nachweis über die Photoelektronenspektren konnte somit NO_2^- als Zerfallsprodukt bei Bestrahlung von ClNO_2^- mit Laserlicht mit Hilfe der Gegenspannungsmethode nachgewiesen werden.

7.2 OClONO₂

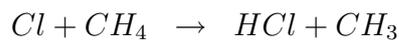
In der Stratosphäre vorhandenes Chlor, reagiert mit Methan und Stickstoffdioxid zu HCl und ClONO₂. Im arktischen/antarktischen Winter werden diese Reservoirspezies in den Eiswolken eingebettet, um im Frühling bei Sonneneinstrahlung zu dissoziieren [111]. Die dabei aus ClONO₂ entstehenden Chlorradikale spielen eine tragende Rolle in dem, für den Ozonabbau als dominant angesehenen Kreislauf, der von Molina [112] aufgestellt wurde.



Dieser Kreislauf läuft so lange, bis er durch eine der folgenden Reaktionen unterbrochen wird [113]:



oder



Nach dem im vorangegangenen Kapitel untersuchten ClNO₂ wurde nun versucht, die Reservoirspezies ClONO₂ als Anion im Flugzeit - Massenspektrometer darzustellen und zu spektroskopieren. Dazu wurde ClO, nach der von Brauer [114] beschriebenen Methode, dargestellt [114]. Durch die Reaktion von Kaliumchlorat (KClO₃), Schwefelsäure (H₂SO₄) und feuchter Oxalsäure bei 60°C lässt sich ClO herstellen. Diesem wurde eine Mischung aus Ar/NO₂ als Trägergas und Stoßpartner zugeführt und das Gasgemisch in die Anionenquelle expandiert. Massenspektrum 7.5 zeigt die aufgenommenen Signale. Unter einer Vielzahl von Chloroxiden wird im Überschallstrahl leider das gewünschte ClONO₂ mit einer Masse von 97/99 amu nur in verschwindend geringen Mengen sichtbar. Erstaunlich aber, dass OClONO₂⁻ ausreichend stabil war, um im Massenspektrum zu erscheinen (bei einer Masse von 113/115 amu im Spektrum zu sehen).

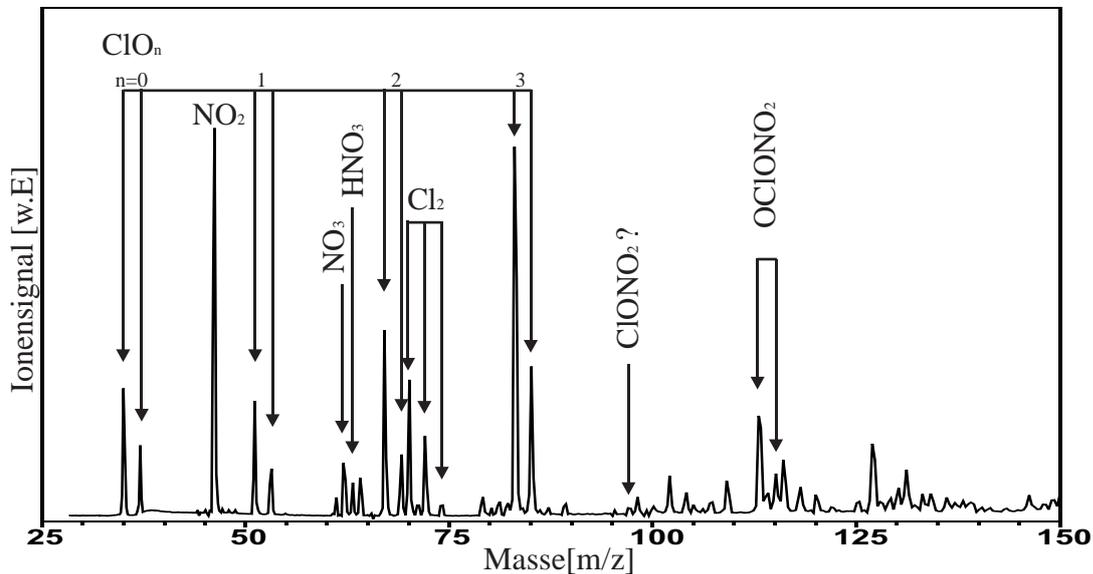
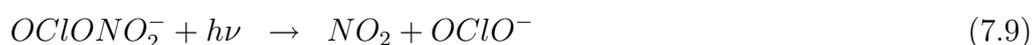


Abbildung 7.5: Massenspektrum von ClO_2-NO_2

Um Informationen über die Aussagekraft des Photoelektronenspektrums von $OClONO_2^-$ zu gewinnen wurden zusätzlich Spektren von $OClO^-$, NO_2^- und O^- aufgenommen, da zu vermuten war, dass zumindest ein Teil des $OClONO_2^-$ bei der Bestrahlung mit dem Licht des Detachmentlasers zerfallen würde. Ein Vergleich der verschiedenen Spektren ist in Abbildung 7.6 wiedergegeben. Tatsächlich kommt man beim Vergleich zu dem Schluss, dass $OClONO_2^-$ beim Photodetachment mit einer Wellenlänge von 355nm (3.49 eV) zumindest zum Teil fragmentiert. Im Spektrum von $OClONO_2^-$ sind sowohl Anteile von Elektronen, die aus dem Detachment von O^- stammen (Peak bei 1.46eV Bindungsenergie), als auch solche, die vermutlich von $OClO^-$ (EA=2.145 [35] und NO_2^- (EA= 2.273[109]) herrühren, zu sehen.

Durch die Überlagerung der Photoelektronen von $OClO^-$ und NO_2^- wirkt das Spektrum dabei besonders unübersichtlich. Bei Bestrahlung mit einer Wellenlänge von 355nm ergeben sich für das Anion von $OClONO_2^-$ die folgenden Zerfallskanäle:



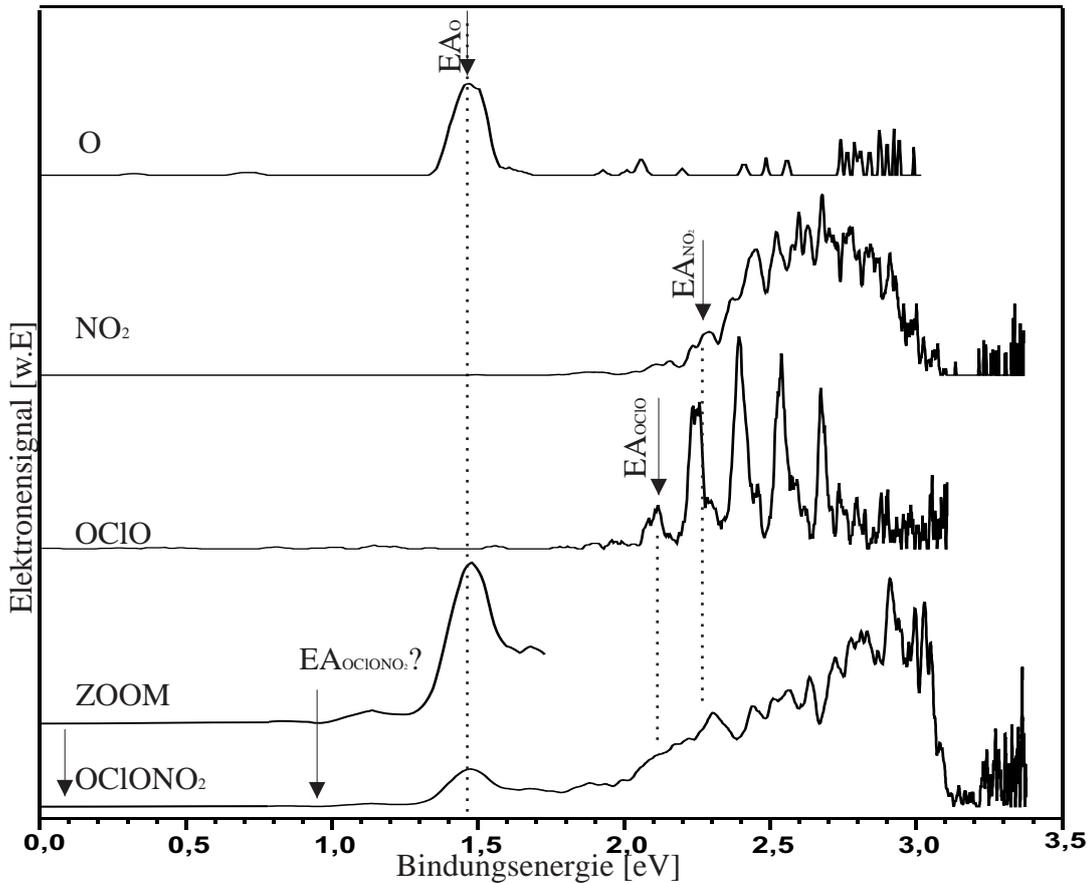


Abbildung 7.6: Photoelektronenspektren von OCIO-NO_2 , OCIO und NO_2 mit einer Detachmentwellenlänge von 355nm

Eine eindeutige Aussage, ob im Spektrum auch Photoelektronen von OCIONO_2^- selber zu sehen sind, ist zum jetzigen Zeitpunkt nicht möglich. Im OCIONO_2^- Spektrum ist ab dem ersten Peak bei 1.46eV, ein Offset zu erkennen. Das Photoelektronensignal geht also nicht mehr auf Null zurück, sondern steigt ab $\approx 2\text{eV}$ weiter an. Im OCIONO_2^- Spektrum lassen sich die Signalabstände und Intensitätsverhältnisse, die in den separat aufgenommenen OCIO^- und NO_2^- Spektren zu sehen sind nicht zuordnen. Dies kann daran liegen, dass sich Photoelektronen von NO_2^- und OCIO^- überlagern. Zumindest bei Bindungsenergien zwischen 2.7eV und 3.1eV ist das OCIONO_2^- Spektrum vergleichbar mit dem NO_2^- Spektrum. Der Anstieg bei $\approx 2.1\text{eV}$ stimmt in der Energie mit dem der Elektronenaffinität des OCIO überein. Im OCIONO_2^- - Spektrum können die Signale aber nicht eindeutig Photoelektronen von OCIO zugeordnet werden.

Wenn es sich aber um Photoelektronen von OCIO handelt, dann ist interessant,

dass sich das zusätzlich Elektron beim Photodetachment teils auf OClO und teils auf NO_2 verteilt. Grund dafür könnte die relativ ähnliche Elektronenaffinität der beiden sein ($EA_{\text{OClO}} = 2.1451(25)\text{eV}$ [35], $EA_{\text{NO}_2} = 2.273 \pm 0.005\text{eV}$ [109]). Abbildung 7.7 zeigt das Photoelektronenspektrum von OClONO_2^- in der Flugzeitdarstellung. Da die Signale, die vor dem Peak der Photoelektronen des O^- auftauchen, weder von Elektronen von NO_2^- , O^- oder OClO^- stammen können (da deren Elektronenaffinitäten höher sind), müssen sie von OClONO_2^- stammen. Die aus diesen Signalen bestimmte Elektronenaffinität des OClONO_2 beträgt 0.919 eV und ist im Bindungsenergiespektrum (Abbildung 7.6) eingezeichnet.

Molekül	Elektronenaffinität[eV]	Methode	Quelle
OClO	2.1451(25)	Anionen-ZEKE	Distelrath [35]
NO_2	2.273 ± 0.005	PD-PES	Lineberger [109]
OClONO_2	0.919 ± 0.010	PD-PES	diese Arbeit

Tabelle 7.2: Elektronenaffinität von OClO , NO_2 , O und OClONO_2

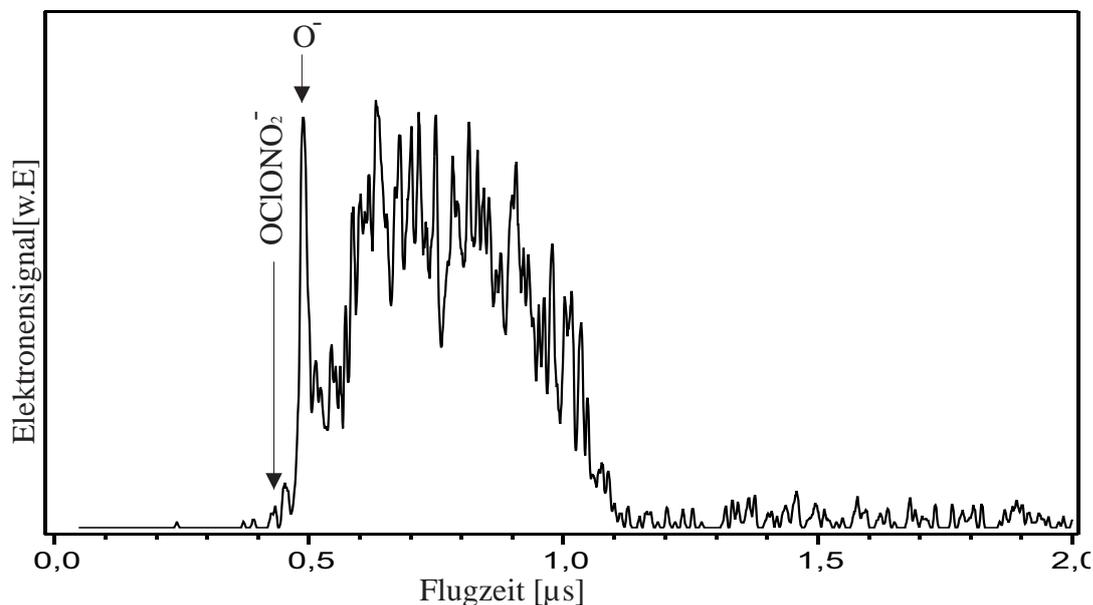
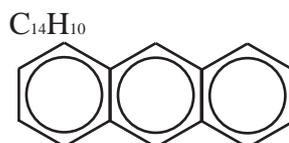


Abbildung 7.7: Flugzeit Photoelektronenspektrum von OClONO_2 mit einer Detachmentwellenlänge von 355nm

8. Polyzyklische Aromatische Kohlenwasserstoffe

Bei mehrkernigen, aromatischen Molekülen handelt es sich um ungesättigte zyklische Kohlenwasserstoffe. Aufgrund ihres ausgedehnten bindenden π Systems haben sie eine besonders hohe Stabilität und oft auch eine positive Elektronenaffinität. Polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe besitzen ausserdem einen sehr großen Absorptionsquerschnitt und spielen auch in „charge - transfer“- Modellsystemen eine wichtige Rolle, zum Beispiel als Elektronenakzeptor [115] oder als Chromophor [116].

8.1 Anthracen



Anthracen ($C_{14}H_{10}$) besitzt einen geringen Sättigungsdampfdruck von $2.6 \cdot 10^{-4}$ mbar bei $25^{\circ}C$. Die Einlassdüse wurde deshalb für die Erzeugung des gasförmigen Anthracen Anions wie in Kapitel 4.2 umgebaut und ließ sich so bis auf eine Temperatur von $200^{\circ}C$ heizen. Eine geringe Menge kristallines Anthracen wurde dann direkt in die auf $135^{\circ}C$ geheizte Düse gegeben, durch welche Argon mit einem Druck von 2 atm hindurchgeleitet wurde. Das Massenspektrum in Abbildung 8.1 belegt, dass das Anthracen Anion fragmentfrei dargestellt werden konnte. Zusätzlich ist die Bildung eines Anthracen - Wasser - Clusters zu erkennen.

Für das Radikalanion von Anthracen existieren bereits Arbeiten, bei denen mittels PD-Photoelektronenspektroskopie Messungen gemacht wurden. Distelrath [35] und Weinkauff [31] haben mit verschiedenen Überschussenergien Spektren von Anthracen aufgenommen und dabei die Lage des S_0 , des T_1 und des S_1 Zustandes bestimmt. Eine Auflistung der aktuellsten Ergebnisse für die

Bestimmung der Elektronenaffinität ist in Tabelle 8.1 wiedergegeben.

Elektronenaffinität [eV]	Methode	Referrenz
$< 0.481 \pm 0.039$	ECD	Wojnarowitz [117]
0.589 ± 0.100	TCT	Kebarle [118]
0.660 ± 0.060	ECD	Chen [99]
0.530 ± 0.005	PD-PES	Weinkauff [31]
0.53	PD-PES	Distlerath [35]
0.530 ± 0.005	PD-PES	diese Arbeit

Tabelle 8.1: Vergleich der Messergebnisse für die Elektronenaffinität von Anthracen

Mittels des an der PD-PES-Apparatur neu eingesetzten OPO Systems konnte der S_0 Zustand mit höherer Auflösung als bei den bisherigen Messungen spektroskopiert werden.

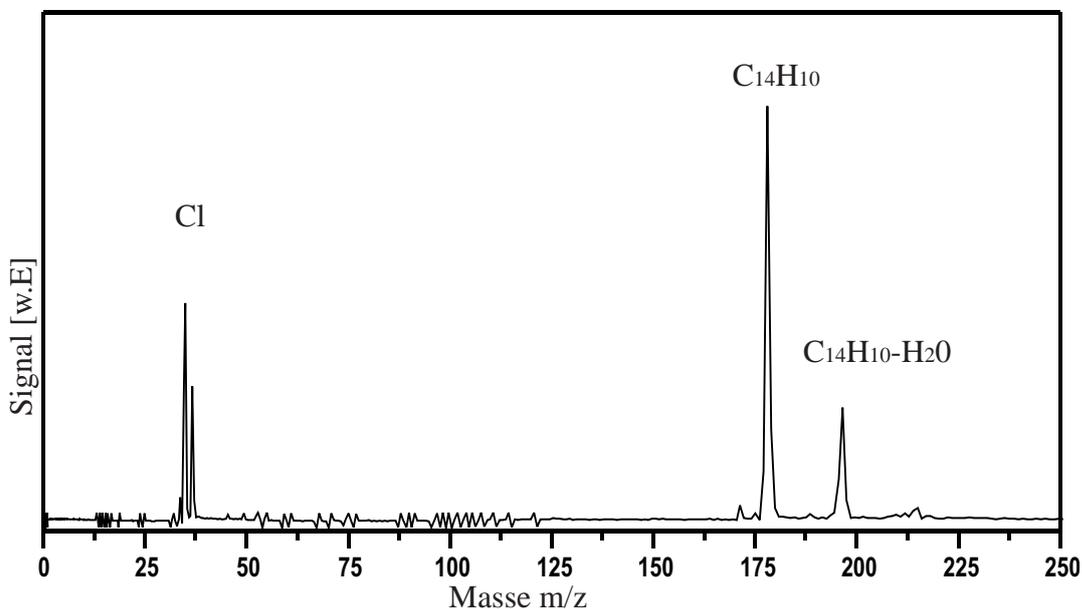


Abbildung 8.1: Massenspektrum von Anthracen

Abbildung 8.2 zeigt die von Distlerath aufgenommenen Photoelektronenspektren und Abbildung 8.3 ein Spektrum von Weinkauff, das mit einer

Wellenlänge von 1064nm aufgenommen wurde. Ein weiteres, das mit einer geringeren Wellenlänge (900nm) und damit einer höheren Überschussenergie im Rahmen dieser Arbeit aufgenommen wurde, ist ebenfalls abgebildet.

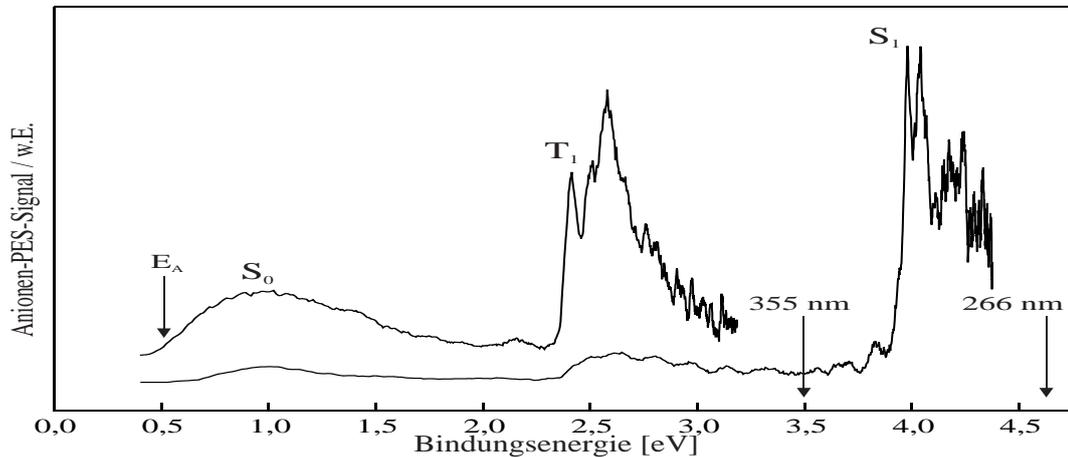


Abbildung 8.2: Photoelektronenspektren von Anthracen

Die Spektren in [Abbildung 8.3](#) zeigen den S_0 (1A_g) Zustand von Anthracen, der eine Vibrationsstruktur mit einem Abstand von $\nu_{12} = 395 \pm 40 \text{ cm}^{-1}$ aufweist. Die Ungenauigkeit von $\pm 40 \text{ cm}^{-1}$ entspricht dabei dem durch die Laserpulsdauer verursachten Fehler von $\pm 5 \text{ meV}$.

Ab initio Rechnungen von neutralem Anthracen liefern in diesem Bereich zwei mögliche Schwingungen, die für diese Struktur verantwortlich sein können [[119](#)]: bei 383 cm^{-1} eine Schwingung ν_{12} mit a_g Symmetrie und ν_{11} bei 392 cm^{-1} mit b_{3g} Symmetrie.

Die Schwingungsprogression wird der ν_{12} Schwingung zugeschrieben, da die b_{3g} Schwingung nicht symmetrieerlaubt sein sollte. Der mit 'h' bezeichnete und von Weinkauff als hotband zugeordnete Peak taucht in den von uns gemessenen Spektren nicht auf.

Die Lage der Signale, die in unseren Spektren zusätzlich auftraten, sind in [Tabelle 8.2](#) wiedergegeben. Naheliegender wäre eine Interpretation der zusätzlichen Signale durch eine schlechte Kühlung des Anions und damit verbundenen, zusätzlich möglichen Übergängen. Die „neue“ Schwingungsprogression hat zu der ν_{12} Schwingungsprogression einen relativen Abstand von 169 cm^{-1} . Bisher konnte den zusätzlichen Signalen noch keine Schwingung zugeordnet werden.

Interessant ist auch der erneute Anstieg der Elektronensignale oberhalb einer

Bindungsenergie von 0.68eV in Spektrum (b). Dieser Anstieg ist weder im Spektrum von Weinkauff, noch in dem von Distelrath zu erkennen. Es ist möglich, dass hier eine weitere Schwingung im neutralen Molekül angeregt wird. Der Energieabstand von $\approx 1220\text{cm}^{-1}$ liegt im Bereich einer der Schwingungen des Grundzustandes (a_g mit 1263cm^{-1} [120]). Ungeklärt ist aber, wieso diese in den anderen Spektren nicht auftaucht.

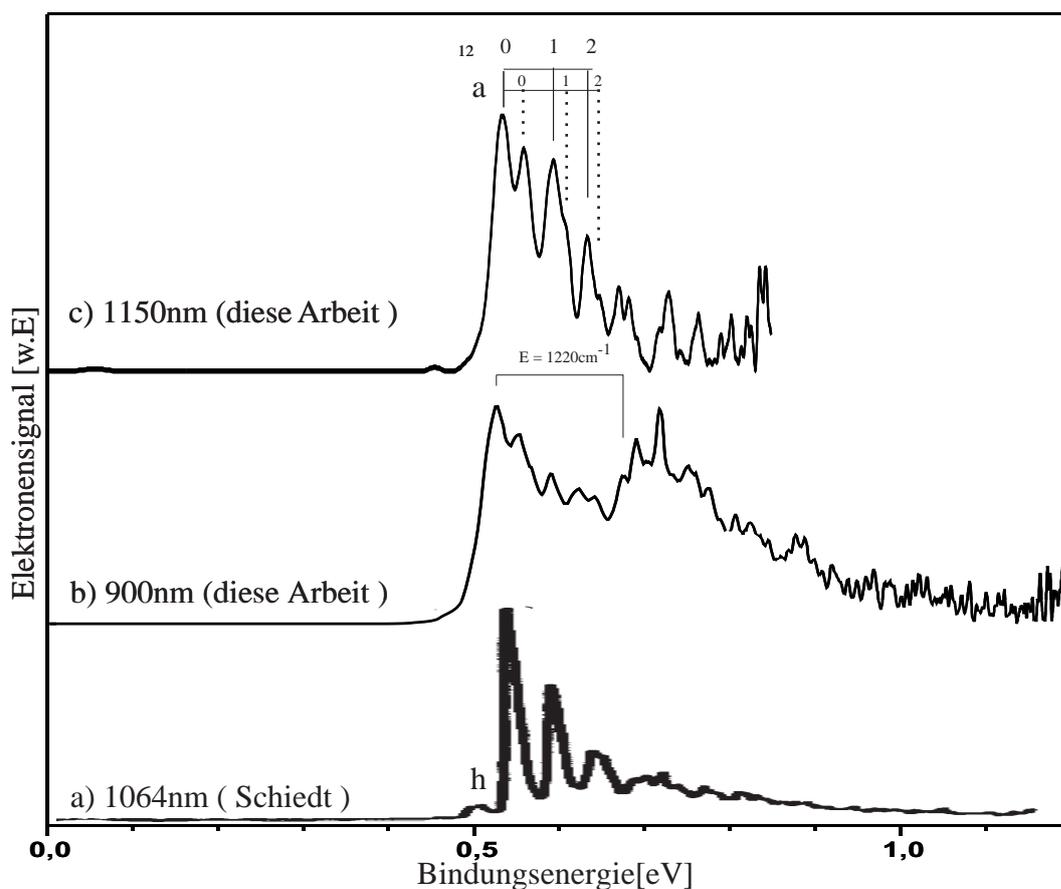


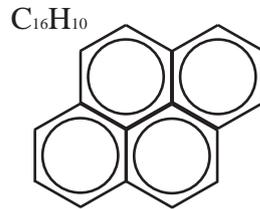
Abbildung 8.3: Photoelektronenspektrum des Anthracen Anions: Spektrum (a):Schiedt und (b),(c) aus eigenen Messungen

Bei der ν_{12} Schwingung handelt es sich um eine totalsymmetrische 'in-plane breathing' Schwingung, deren geringer Wert ein Hinweis darauf ist, dass atomare Verschiebungen hauptsächlich entlang der längeren Symmetrieachse stattfinden und die großen Massen der äußeren Ringe entgegengesetzt zueinander schwingen.

Peak	BE [eV]	ΔE [meV] (Peak-EA)	ΔE [cm^{-1}] (Peak-EA)	Zuordnung
0	0.531	0	0	Elektronenaffinität
a ₀	0.552	21	169	?
1	0.579	49	395	ν_{12} „in-plane“ breathing Schwingung
a ₁	0.598	67	540	?
2	0.621	91	743	Progr. ν_{12}
a ₂	0.648	117	943	?

Tabelle 8.2: Position und Zuordnung der PD-PES Signale des Radikalanions von Anthracen aus Abbildung

8.2 Pyren



Bei Pyren $C_{16}H_{10}$ handelt es sich um einen weiteren Vertreter der Gruppe der PAK's. Es hat einen niedrigen Dampfdruck von $9.1 \cdot 10^{-7}$ mbar bei $25^\circ C$; deshalb wurde die Einlassdüse auf $170^\circ C$ geheizt. Abbildung 8.4 zeigt das aufgenommene Massenspektrum mit dem Anionensignal von Pyren bei einer Masse von 202amu. Da die Düse nach der Anthracen Messung nicht gesäubert wurde, sind auch Anthracen und Anthracen-Wasser-Signale zu sehen.

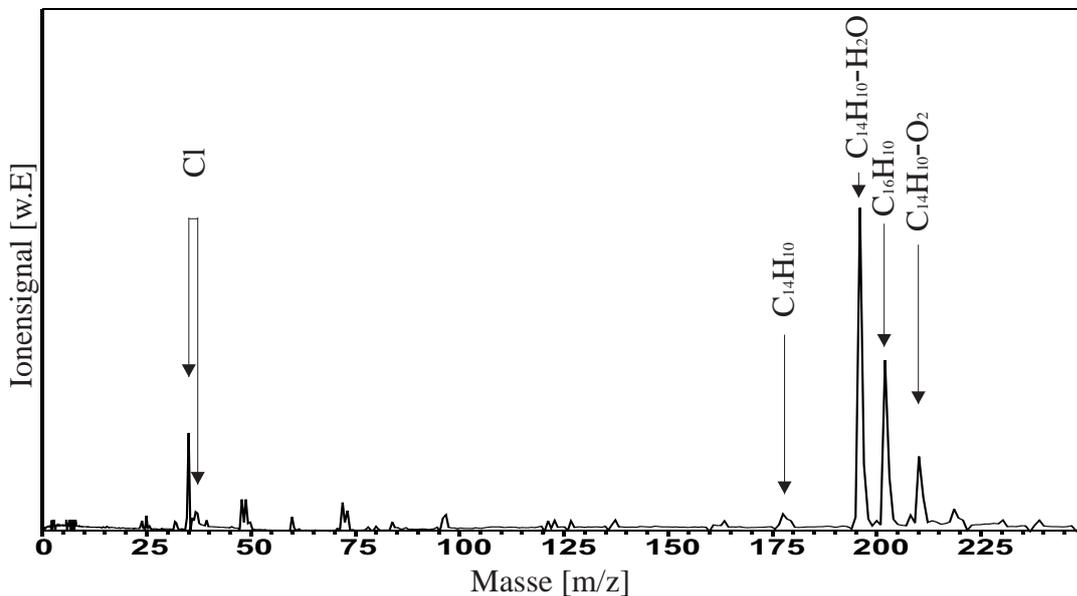


Abbildung 8.4: Massenspektrum von Pyrene; Düse auf 170° Celsius geheizt; Anionenerzeuger mit einer Laserwellenlänge von 266nm

Die Elektronenaffinität von Pyren wurde mit Hilfe von ECD (Electron Capture Detector) [121] und PD-PES [35] bereits experimentell bestimmt. Die ECD

Methode ist aber, wie Vergleiche an anderen Molekülen gezeigt haben, für die Bestimmung der Elektronenaffinität bei weitem nicht so exakt wie die PD-PES. Bei der PD-PES Messung, die von Distelrath durchgeführt wurde und die in Abbildung 8.6 wiedergegeben ist, war die Wellenlänge des Detachmentlasers sehr kurz. Das bedeutet, dass die beim Photodetachment abgelösten Elektronen hohe Überschussenergien hatten und der Anstieg beim S_0 Zustand, welcher dem (0-0) Übergang und damit der Elektronenaffinität zugeordnet wurde, nur sehr schwer zu erkennen ist.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde ein OPO- (Optischer Parametrischer Oszillator) System benutzt, um mit einer Wellenlänge von 1200nm (1.033eV) und somit einer geringen Überschussenergie, Photodetachmentspektren des Pyren Anions aufzunehmen. Das dabei gemessene Spektrum ist einmal in Abbildung 8.5 zu sehen um die Spektren in einer Übersicht in Zusammenhang zu bringen und ein weiteres mal (diesmal in einem Ausschnitt) in Abbildung 8.6.

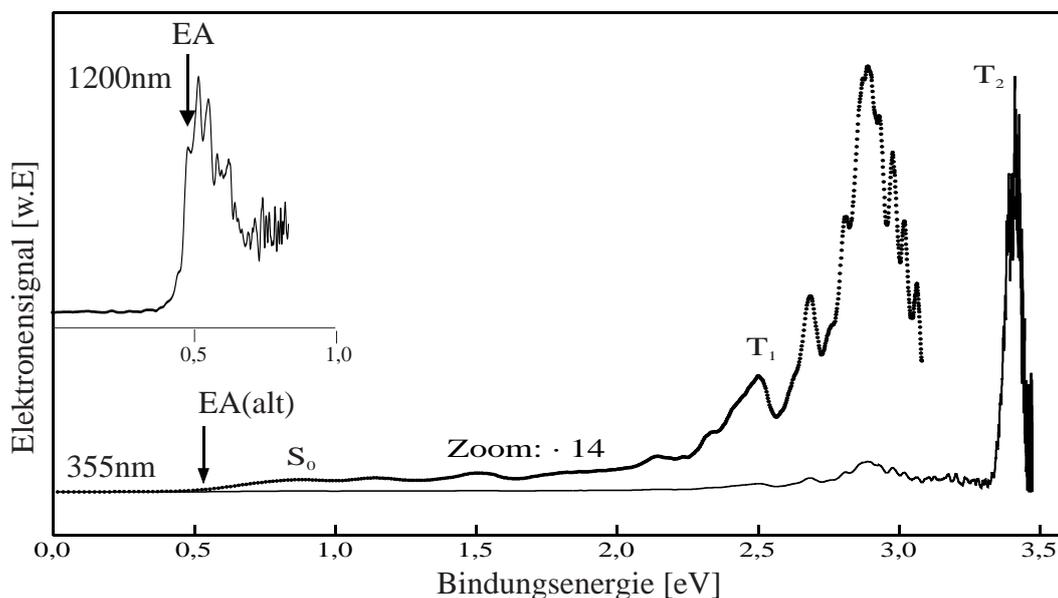


Abbildung 8.5: Photoelektronenspektrum von Pyrene; unten: PD-PE Spektrum von Distelrath [35] mit einer Wellenlänge von 355nm oben: PD-PE Spektrum mit 1200nm

Die für die Elektronenaffinität bisher ermittelten Werte sind in Tabelle 8.3 zusammengefasst.

Der 0-0 Übergang wird dem ersten Signal zugeordnet und somit eine Elektronen-

Elektronenaffinität	Methode	Referenz
0.39	ECD	Becker [11]
0.5910 ± 0.0080	ECD	Chen [13]
0.500 ± 0.030	ECD	Warren [121]
0.50(3)	PD-PES	Distelrath [35]
0.461 ± 0.005	PD-PES	diese Arbeit

Tabelle 8.3: Für Pyren gemessene Elektronenaffinitäten

affinität von 0.461 ± 0.005 eV ermittelt. Ausserdem ist im Spektrum eine Schwingungsprogression mit einem Abstand von 290 cm^{-1} zu erkennen.

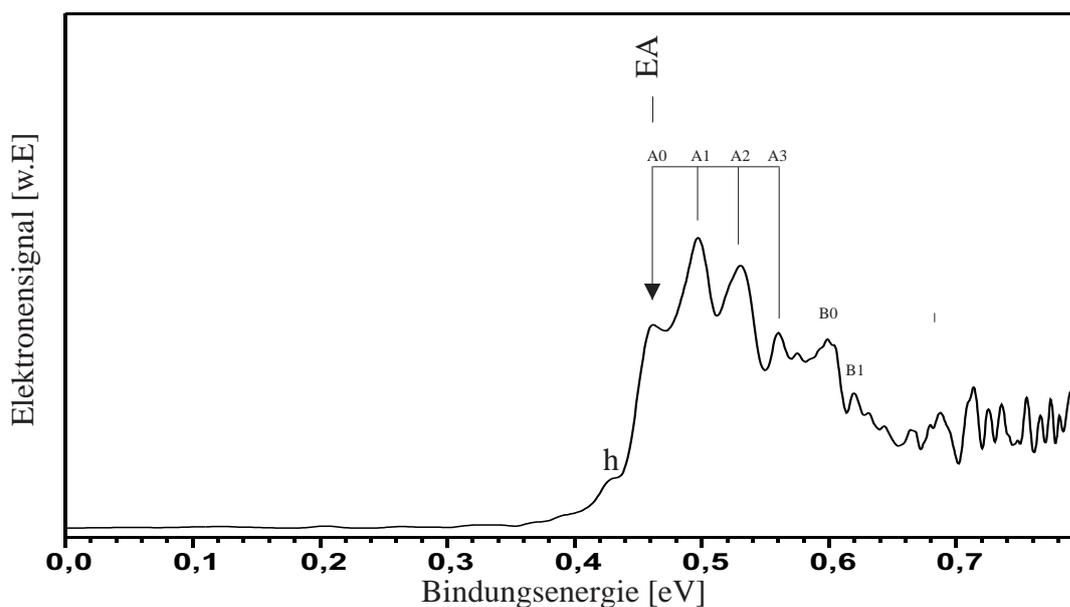


Abbildung 8.6: Photoelektronenspektrum von Pyrene

Durch weitere Messungen, zum Beispiel mit einer Laserwellenlänge von 532 nm, sollte es ausserdem möglich sein, die Schwingungen, die in Distelrath's Spektren im S_0 auftauchen und deren Abstand er mit ca. 2500 cm^{-1} angibt, exakter zu bestimmen.

Peak	BE [eV]	ΔE [meV] Peak-A0	ΔE [cm^{-1}] Peak-A0	Zuordnung
h	0.427	34	274	
A0	0.461	0	0	EA
A1	0.497	36	290	
A2	0.531	70	564	
A3	0.560	99	798	
B0	0.598	137	1105	
B1	0.620	159	1282	

Tabelle 8.4: Position der PD-PES Signale des Radikalanions von Pyrene aus Abbildung 8.6

9. $(\text{NO}_2)_2$

Die Photochemie der Nitrooxide stellt einen kritischen Faktor in der Atmosphärenchemie dar. Ihr Beitrag zu den katalytischen Kreisläufen der Ozonchemie in der Stratosphäre macht sie zu einem interessanten und wichtigen Gebiet der aktuellen Forschung.

Zwar sind die eigentlichen Spezies, die in der Atmosphäre vorkommen NO , NO_2 , NO_3 und N_2O_5 , aber auch die Untersuchung von verwandten Molekülen ist äußerst interessant. N_2O_4 bildet sich zum Beispiel über 3 Körper-Rekombinationen aus NO_2 und ist so überall dort vorhanden wo auch NO_2 vorkommt. Ausserdem steht $(\text{NO}_2)_2$ im thermischen Gleichgewicht mit NO_2

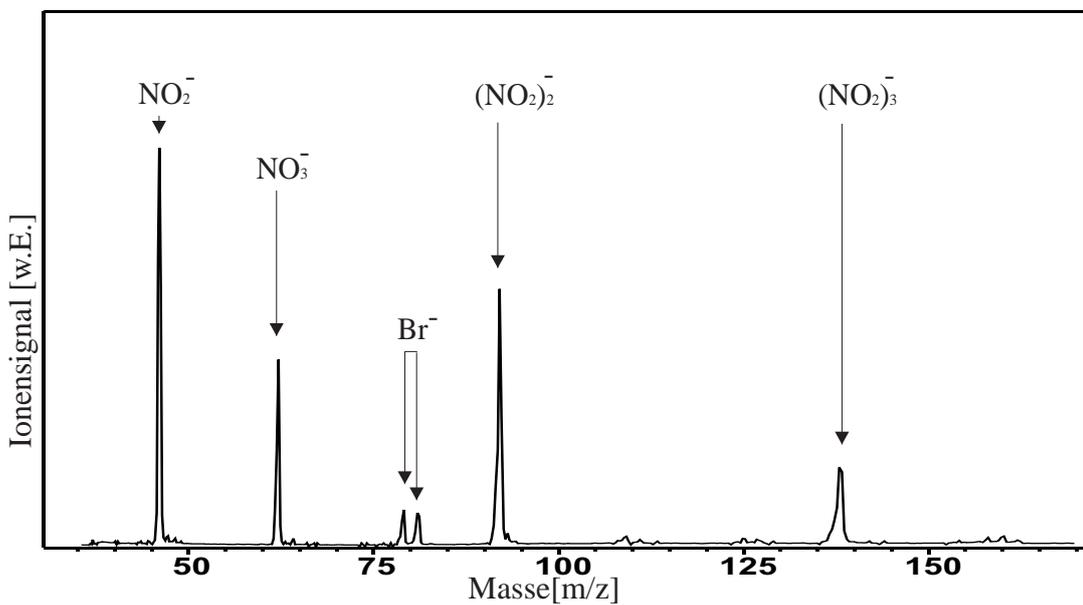


Abbildung 9.1: Massenspektrum von $(\text{NO}_2)_2$

Für die Darstellung von $(\text{NO}_2)_2^-$ im ToF Massenspektrometer wurde gasförmiges NO_2 in einem Eisbad gekühlt, sodass sich $(\text{NO}_2)_2$ vermehrt bilden konnte. Als Trägergas fungierte Ar mit einem Druck von ca. 1.5 atm. Abbildung 9.1 zeigt das

aufgenommene Massenspektrum mit dem Anionensignal des $(\text{NO}_2)_2$ Dimers.

Beim Photodetachment konnte über die gleiche Methode wie in Kapitel 7.1 nachgewiesen werden, dass $(\text{NO}_2)_2$ bei Bestrahlung mit Laserlicht der Wellenlänge 355nm und 532nm teilweise in NO_2^- und NO_2 zerfällt.

Dazu wurde an der Reflektorblende, die sich kurz vor dem Detektor befindet, eine negative Spannung angelegt und diese variiert. Im Spektrum wandern dann die Massenpeaks aller (negativ) geladener Systeme bei Steigerung der negativen Gegenspannung zu größeren Flugzeiten hin. Die Flugzeit neutraler Teilchen wird von der Gegenspannung nicht beeinflusst. In Abbildung 9.1 ist, zur Verdeutlichung der Situation, zusätzlich jeweils ein Massenspektrum bei ausgeschaltetem Detachmentlaser (gestrichelte Linie) dem Spektrum bei eingeschaltetem Laser(durchgezogene Linie) hinterlegt. Das Wandern der Signale ist anhand der Peaks 'b' und 'c' sehr schön zu erkennen.

Bei einer **Gegenspannung** von

- **0V** Es überlagern sich Neutralen- und Anionensignal von $(\text{NO}_2)_2$ und auch das Fragmentensignal NO_2 .
- **-369V** Der geladene Anteil des vorherigen Signals wandert langsam aus dem ehemaligen Hauptpeak heraus, gleichzeitig erscheint ein weiterer Peak 'c', der NO_2^- zugeordnet werden kann, das aufgrund seiner geringeren Masse auch eine geringere Energie mitbekommt und daher stärker abgebremst wird ¹.
- **-570V** Neutralen und Anionensignal von $(\text{NO}_2)_2$ sind schon getrennt und Signal 'c' ist breiter und hat sich deutlich hin zu höheren Flugzeiten bewegt. (Nochmal zur Erinnerung, der Fragmentpeak wandert viel schneller, da er bei der Fragmentation nur einen Teil der kinetischen Energie des Muttermoleküls mit sich nimmt).
- **-766V** Signal 'c' ist verschwunden, d.h die kinetische Energie des Fragments hat nicht ausgereicht, um dieses Potential zu überwinden

NO^- , bzw. O^- Fragmente konnten nicht nachgewiesen werden.

¹siehe auch Kapitel 7.1

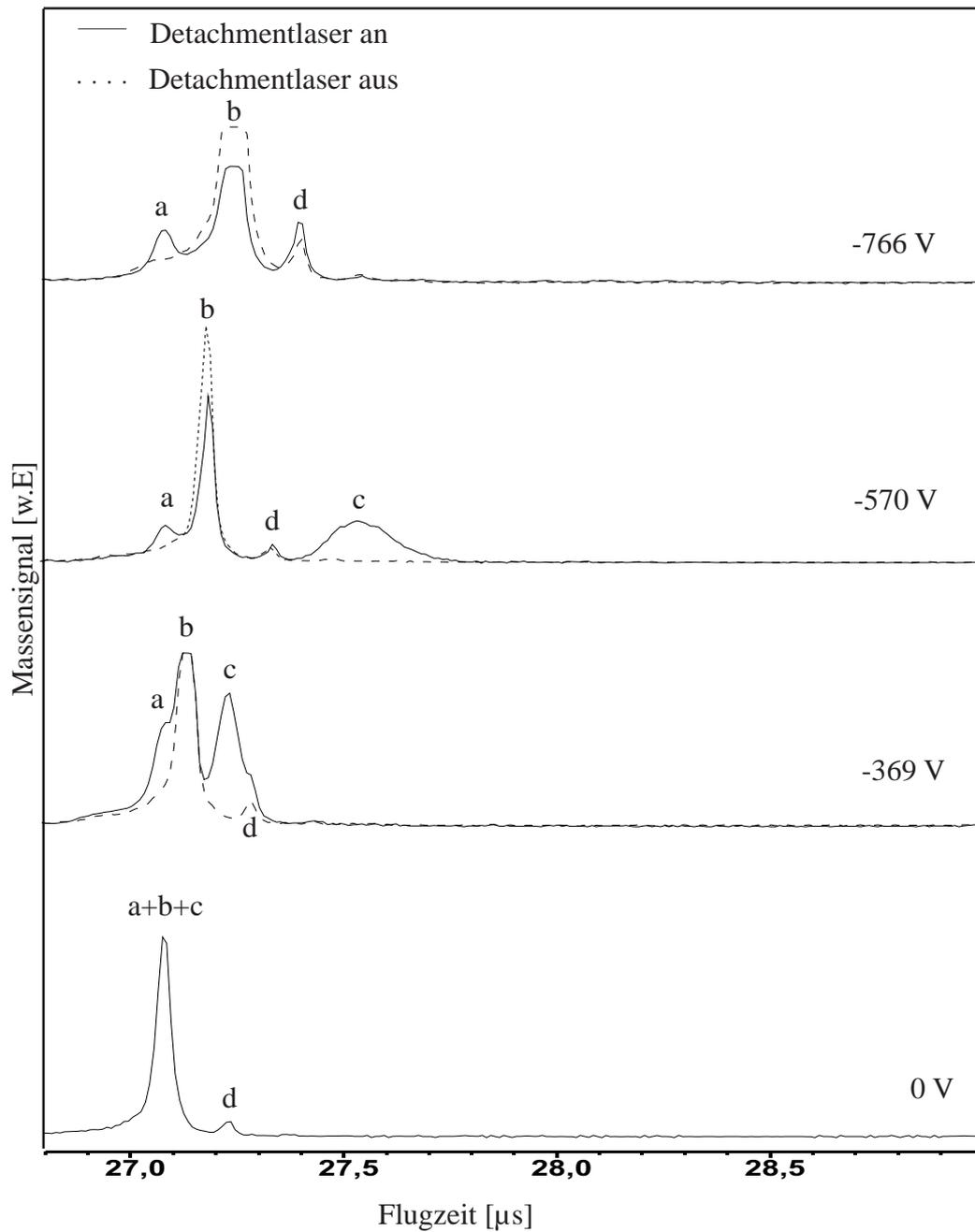


Abbildung 9.2: Flugzeitspektrum mit / ohne Photodetachmentlaser (durchgezogene Linie / gestrichelte Linie) bei verschiedenen Spannungen am Reflektorgitter
 a) Neutralensignal von $(\text{NO}_2)_2$
 b) Anionensignal von $(\text{NO}_2)_2$
 c) Anionensignal von NO_2
 d) Anionensignal von Masse 93

In Spektrum 9.3 sind die aufgezeichneten Photoelektronenspektren zu sehen. Detachmentwellenlänge war dabei einmal 532nm (oberes Spektrum) und einmal 355nm (unteres Spektrum). In den Spektren sind weder Anteile von photodetachten Elektronen eines möglichen O^- Fragments ² noch solche von NO^- zu erkennen³, was konsistent mit der Fragmentanalyse ist. Für NO_2 ist die Lage nicht ganz eindeutig. NO_2^- besitzt eine Elektronenaffinität von 2.273eV und so könnte ein Teil, der in Spektrum 'b' auftretenden Elektronen tatsächlich vom Stickstoffdioxid stammen schließlich taucht es auch als Fragment im Gegen Spannungsspektrum auf. Allerdings ist es an unserer Apparatur bei dieser Detachmentwellenlänge möglich, von NO_2^- strukturaufgelöste Spektren aufzunehmen (siehe zum Beispiel Kapitel 7.2). Falls Elektronen vom Detachment des NO_2^- stammen würden, dann wären sie hier vergleichsweise sehr schlecht aufgelöst.

Die Form der beiden, bei verschiedenen Wellenlängen aufgenommenen Spektren, lässt dann auch eher vermuten, dass es sich um Photoelektronen handelt, die aus unterschiedlich elektronischen Zuständen von $(NO_2)_2$ stammen. In Abbildung 9.2 ist zu erkennen, dass beim Photodetachment ein grosser Anteil an unfragmentiertem, negativ geladenen $(NO_2)_2$ vorhanden ist (Peak 'b') ein weiterer Hinweis dafür, dass die Photoelektronenspektren tatsächlich durch Elektronen des (NO_2) Dimers zustande kommen.

Es existieren sowohl theoretische als auch experimentelle Arbeiten, die die Photodissoziation neutralen N_2O_4 's beschreiben [122] [123]. In der Arbeit von Butler ([123]) werden dabei verschiedene Zerfallsmöglichkeiten von $(NO_2)_2$ vorgestellt. Als vorläufiges Ergebnis bestimmte er zwei dominante Kanäle, in die das Neutrale aufspaltet: $NO_2(\tilde{X}^2A_1) + NO_2(1^4B_2)$ und $NO_2(\tilde{X}^2A_1) + NO_2(2^2B_2)$. Bei unseren Messungen scheint aber nur ein Teil von $(NO_2)_2$ zu fragmentieren. Ausserdem ist nicht bekannt, wie effektiv das neutrale Molekül bei Bestrahlung mit UV fragmentiert.

Messungen in der Gasphase und im Festkörper [124][125][126][127] sowie rotationsaufgelöste IR Spektroskopie [128] haben gezeigt, dass das stabilste Konformer von N_2O_4 eine planare, zentrumssymmetrische Struktur O_2N-NO_2 der D_{2h} Punktgruppe besitzt. Unsere Photoelektronenspektren geben einen Hinweis darauf, dass das Anion sich stark von dieser Struktur unterscheidet. Die geringe Intensität des

² $EA_O = 1.461\text{eV}$ [3]

³ $EA_{NO_2} = 0.026\text{eV}$ [3]

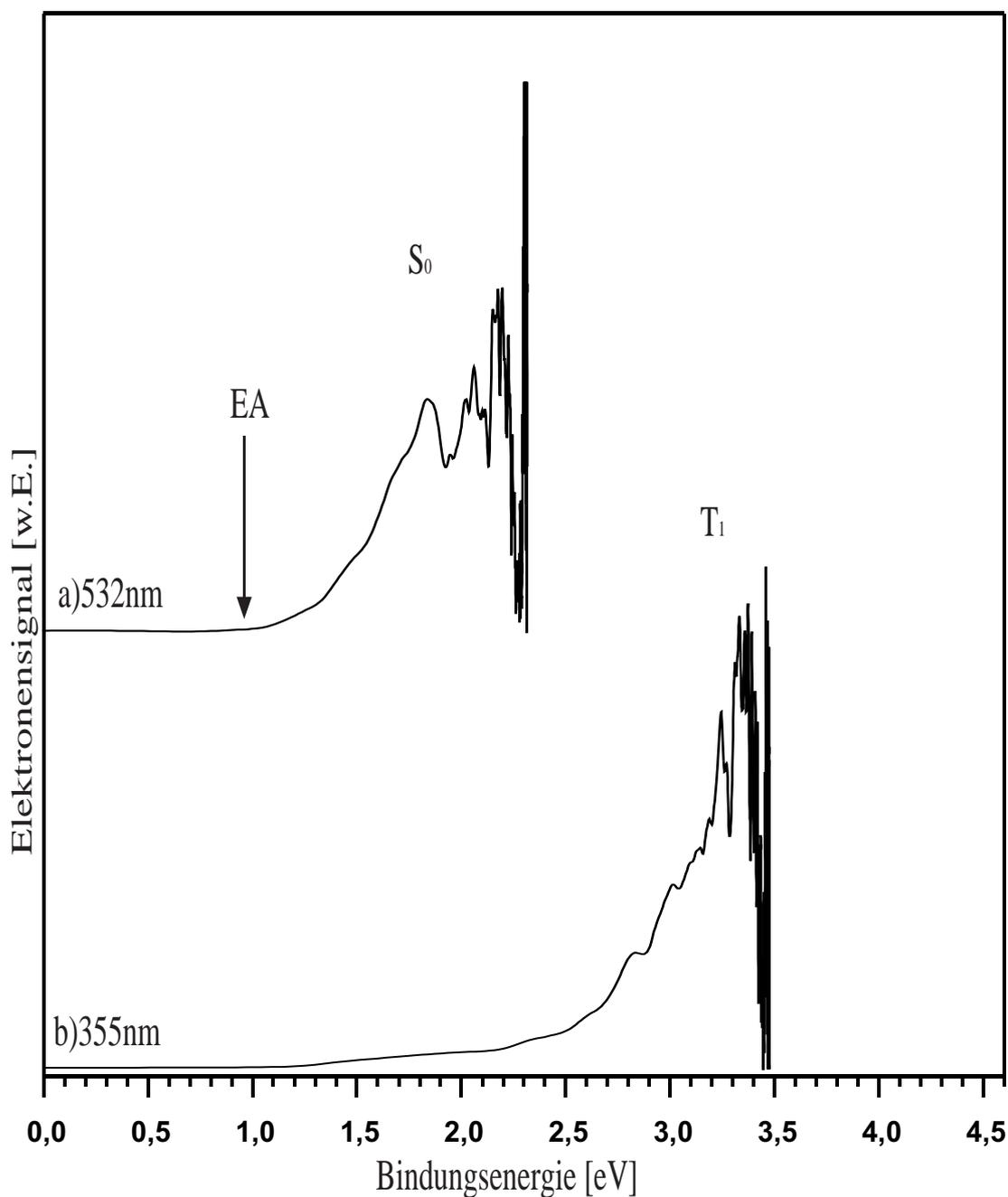


Abbildung 9.3: Photoelektronenspektrum von $(\text{NO}_2)_2$ bei 532nm (a) und 355nm (b)

(0-0) Übergangs ist ein Hinweis auf eine starke Geometrieänderung zwischen Anion und neutralem Molekül.

In Spektrum 9.3 sind sowohl der S_0 als auch der T_1 Zustand von N_2O_4 zu sehen. Die Elektronenaffinität wird dem Beginn des Anstiegs des Elektronensignals zu-

geordnet und beträgt 0.997 eV. Der Abstand zwischen S_0 und T_1 Zustand konnte noch nicht ermittelt werden. Im Spektrum ist zwar der Triplettzustand zu sehen, es läßt sich aber nicht eingrenzen, wo dieser beginnt.

Elektronenaffinität	Methode	Referrenz
0.997 ±0.020eV	PD-PES	diese Arbeit

Tabelle 9.1: Elektronenaffinität von $(NO_2)_2$

10. Zusammenfassung

Ziel dieser Arbeit war die Untersuchung umwelt- und atmosphärenchemisch relevanter Moleküle und molekularer Cluster mithilfe der Anionen-Massenspektrometrie und der Anionen - Photodetachment-Photoelektronenspektroskopie (Anionen-PD-PES). Dabei konnten sowohl Elektronenbindungsenergien (adiabatische Elektronenaffinitäten), angeregte Anionenzustände, dissoziative Anionenzustände, Singulett und Triplett Zustände als auch Schwingungen negativ geladener und neutraler Moleküle bestimmt werden.

Als Erweiterung der Untersuchungs- und Messmöglichkeiten wurde eine Methode (Gegenspannungsmethode) eingeführt, die es an unserer Apparatur erlaubt, Wechselwirkungen zwischen Anion und Laserlicht anhand einer Fragmentanalyse zu beobachten.

Durch Variation der Laserwellenlänge bei der Anionenerzeugung wurde außerdem getestet, inwiefern sich Dissoziationsgrenzen und resonante Zustände bei der Anlagerung kinetischer Elektronen an Moleküle und Cluster in unserer Apparatur bestimmen lassen. Gleichzeitig wurde dabei die kinetische Energie, die die Elektronen unter Standardbedingungen in unserer Ionenquelle besitzen, bestimmt.

Untersuchungen an Nitrobenzol und ortho-Chlornitrobenzol

An Nitrobenzol wurden aufbauend auf den Untersuchungen von Bowen und Desfrancois [67] weitere Messungen durchgeführt. Durch Anionen - PD - PE - Spektren bei verschiedenen Wellenlängen des Detachmentlasers konnte dabei für Nitrobenzol außer der schon bekannten Streckschwingung auch der Einfluss eines angeregten Anionenzustandes im PD-Spektrum sichtbar gemacht werden. Durch Variation der Detachmentwellenlänge wurde im Photoelektronenspektrum außer zusätzlichen Schwingungen auch der Triplett-Zustand von

Nitrobenzol spektroskopiert. Der Triplett-Zustand, der zuvor experimentell nur mit einer Unsicherheit von $\pm 0.5\text{eV}$ bestimmt war, konnte nun auf $\pm 0.010\text{eV}$ genau bestimmt werden.

Der Einfluß eines angeregten Anionenzustandes auf das Anionen - PD - PE - Spektrum, ebenso wie die Struktur der Triplettbande, lieferten Hinweise auf die Symmetrie des elektronisch angeregten Anionenzustandes bzw. des elektronisch angeregten Zustandes des neutralen Nitrobenzolmoleküls.

Der Nachweis von NO_2^- Fragmenten aus der Dissoziation von Nitrobenzol, erlaubte die Bestimmung der kinetischen Energie der Elektronen in unserer Ionenquelle. Dazu wurde, bei bekannter Dissoziationsschwelle des Nitrobenzols bei Anlagerung kinetischer Elektronen, die kinetische Energie der Elektronen, die in unserer Ionenquelle an neutrale Moleküle angelagert werden, variiert und das NO_2^- Fragmentensignal beobachtet.

Gleichzeitig wurde dabei gezeigt, dass es mit unserer Apparatur möglich ist, Dissoziationsschwellen und Resonanzen von Molekülen bei Anlagerung kinetischer Elektronen zu bestimmen.

Durch Messungen an ortho-Chlornitrobenzol konnte dessen Elektronenaffinität mit der Methode der PD-PES sehr genau auf einen Wert von $1.264 \pm 0.015\text{eV}$ bestimmt werden. Außerdem war es möglich den im Spektrum sichtbaren Peaks, Schwingungen zuzuordnen und die Lage des Triplettzustandes erstmalig zu bestimmen.

Untersuchungen an Wasser Clustern

Von Nitrobenzol und ortho-Chlornitrobenzol konnte in unserem Anionen - Flugzeitmassenspektrometer Wasser Cluster erzeugt werden. Von beiden Clustersystemen wurden Photoelektronenspektren aufgenommen, die zeigten, dass das zusätzliche Elektron im ortho - Chlornitrobenzol stärker über das ortho - Chlornitrobenzolsystem delokalisiert ist, als beim Nitrobenzol.

Untersuchungen an CCl_3F und CCl_4

Für CCl_3F^- und CCl_4^- wurden erstmals mit der Methode der PD-PES Spektren aufgenommen. Für CCl_3F war es dadurch möglich, die Elektronenaffinität, die zuvor nur mit einer Ungenauigkeit von $\pm 300\text{meV}$ angegeben wurde, auf $0.990 \pm 0.040\text{eV}$ zu bestimmen. Die Form des Spektrums mit sehr geringen Frank-Condon-Faktoren für den (0-0)- Übergang lieferte einen Hinweis darauf, dass sich die Struktur des neutralen Grundzustands von CCl_3F stark von der des CCl_3F^- Ions unterscheidet. Damit wurden theoretische Arbeiten von Takayangi [85] bestätigt, der für den Aufbau von CCl_3F^- eine stabile Struktur, mit einer im Gegensatz zu den anderen Bindungen im CCl_3F^- , stark verlängerten C-Cl Bindung errechnete.

Für CCl_4 konnten durch unsere Messungen frühere Ergebnisse für die Elektronenaffinität von Lacmann [87] und Gaines [88] bestätigt werden. Sie hatten die Elektronenaffinität zu $2.12 \pm 0.1\text{eV}$ und $2.00 \pm 0.2\text{eV}$ bestimmt, was sich deutlich vom aktuellsten Wert von Nibbering [86] mit $0.80 \pm 0.015\text{eV}$ unterscheidet.

Unsere Messungen ergaben einen Wert von $2.050 \pm 0.015\text{eV}$ für die Elektronenaffinität von CCl_4 . Das Spektrum weist, wie beim CCl_3F^- , auf einen Strukturunterschied zwischen neutralem Molekül und Anion hin. Die Messungen an CCl_4 lieferten damit Hinweise auf eine theoretisch (Gutsev [89]) und experimentell (Bonazolla [90]) ermittelte Struktur von CCl_4^- , bei der eines der Cl Atome über eine verlängerte C-Cl Bindung an das CCl_3 Restmolekül gebunden ist.

Untersuchungen an Cl-X Clustern ($\text{X} = \text{CCl}_3\text{F}, \text{CCl}_4, \text{C}_6\text{H}_6$ und C_2H_2)

Das negativ geladene Chloratom hat sich in unseren Experimenten als hervorragender Clusterpartner gezeigt. Eine Vielzahl von Systemen geht mit dem Chloranion eine Clusterbindung ein. In unseren Experimenten gelang dies, am Beispiel von Benzol und Acetylen, mit Systemen, die selber keine positive Elektronenaffinität besitzen. Die Clusterung mit negativ geladenen Chloratomen bietet einem somit die Möglichkeit auch Stoffe, die selber eine negative Elektronenaffinität besitzen, als anionischen Cluster im Anionen-Tof darzustellen.

Zusätzlich wurde an diesen Clustern PD-Photoelektronenspektroskopie durchgeführt. Die gemessenen Elektronenaffinitäten der einzelnen Cl^- -X Cluster lagen alle in einem Bereich von $4.0 \pm 0.150 \text{ eV}$. Die Elektronenaffinität der untersuchten Molekül-Chlor-Cluster hängt somit weder von der Elektronenaffinität der beteiligten Moleküle noch von deren Größe ab.

Untersuchung an ClNO_2 und OClONO_2

Sowohl ClNO_2 als auch OClONO_2 konnten als Anion im Massenspektrum dargestellt werden. Bei beiden handelt es sich um Spezies, die bei der Bestrahlung mit Licht fragmentieren. Der Vergleich der Anionen - PD - PE - Spektren von potentiellen Fragmenten mit dem PD-PE-Spektrum von ClNO_2 , ermöglichte eine erstmalige Abschätzung der Elektronenaffinität von ClNO_2 . Zusätzlich wurde für ClNO_2 eine neue Methode der Fragmentanalyse (Gegen Spannungsmethode) an unserer Apparatur durchgeführt, bei der die Ergebnisse des Photoelektronenexperiments bestätigt wurden.

Für OClONO_2 war es möglich, durch den Vergleich mit den Photoelektronenspektren der einzelnen Fragmente, die Elektronenaffinität abzuschätzen.

Untersuchungen an Anthracen und Pyren

Für die PD-PE-Spektroskopie von Anthracen und Pyren wurde ein farbstoffgesiedetes OPO-System in das Experiment integriert. Dieses OPO-System ermöglichte es, die beiden polyzyklischen Kohlenwasserstoffe mit verschiedenen Wellenlängen im infraroten Bereich zu untersuchen. Im Falle des Anthracens bestätigten sich dadurch Ergebnisse von Schiedt [16], in Bezug auf die Elektronenaffinität und die Anregung der ν_{12} Schwingung. Zusätzlich trat in unseren Spektren eine weitere Schwingung auf, die bisher noch nicht zugeordnet werden konnte.

Im Fall von Pyren, war es durch den Einsatz des OPO Systems möglich, den S_0 Grundzustand schwingungsaufgelöst zu messen. Die Elektronenaffinität konnte,

aufgrund der im Vergleich zu früheren Experimenten geringeren Überschußenergie der Elektronen, sehr viel genauer als bisher ermittelt werden.

Untersuchungen am NO₂ Dimer

Vom NO₂ Dimer konnte ebenfalls erstmalig die Elektronenaffinität bestimmt werden. Außerdem ist im Spektrum der Triplett-Zustand zu erkennen. Am NO₂ Dimer wurde die Gegenspannungsmethode zum Nachweis von Fragmenten, die beim Photodetachment entstehen, getestet. Die Messungen zeigen sehr schön, dass es mit unserer Apparatur nicht nur möglich ist Anionen-Massenspektrometrie und Anionen-PD-Photoelektronenspektroskopie durchzuführen, sondern, dass über den Fragmentnachweis zum Beispiel auch Dissoziationsschwellen von negativ geladenen Molekülen ermittelt werden können.

Abschließende Bemerkungen

Die kombinierte Anionen Massenspektrometrie und Anionen - PD - Photoelektronenspektroskopie Apparatur bietet hervorragende Möglichkeiten, anionische Systeme in der Gasphase zu untersuchen. Die Anionen - ZEKE - Spektroskopie, die mit dieser Apparatur ebenfalls durchgeführt werden kann, erlaubt zusätzlich eine sehr hochauflösende Messung der Zustände eines Moleküls. Für zukünftige Messungen wird vor allem der Einsatz des „neuen“ OPO-Systems interessant werden, das es ermöglicht, auch an Molekülen mit geringer Elektronenaffinität Photodetachment- Photoelektronenspektren mit Energien nahe der Detachmentschwelle und damit mit erhöhter Auflösung aufzunehmen. Außerdem erlaubt das OPO System natürlich Anionen-ZEKE-Spektroskopie im infraroten Wellenlängenbereich - also resonantes Photodetachment - bei Molekülen mit geringer Elektronenaffinität.

Die Variation der kinetischen Energie der Elektronen für die Anionenerzeugung, die in dieser Arbeit am Experiment eingeführt wurde, erlaubt die Bestimmung von Dissoziationsschwellen und resonanten Anionenzustände, was weitere interessante Experimentiermöglichkeiten eröffnet.

Im Bereich der Clusterspektroskopie wäre es sehr interessant, ob spektrale Strukturen im Anionen - PD -PE - Spektren, wie sie zum Beispiel beim Cl^- -Benzol-Cluster vorkommen, auch bei anderen Halogen-Benzolclustern auftreten.

Literaturverzeichnis

- [1] U.Boesl, H.J.Neusser, and E.W.Schlag. Two-photon ionization of polyatomic molecules in a mass spectrometer. *Zeitschrift für Naturforschung A*, 33a:1546, 1978.
- [2] K.Kraus, W.Mueller-Duysing, and H.Neuert. Collisions with charge transfer of slow negative ions. *Zeitschrift für Naturforschung*, 16a:1385, 1961.
- [3] National Institute of Standards and Technologies. NIST Chemistry Web-Book. <http://webbook.nist.gov/>.
- [4] E.K.Fukada and R.T.McIver-Jr. Relative Electron Affinities of Substituted Benzophenones, Nitrobenzenes, and Quinones . *Journal of the American Chemical Society*, 107:2291, 1985.
- [5] E.C.M.Chen, J.R.Wiley, C.F.Batten, and W.E.Wentworth. Determination of the electron affinities of molecules using negative ion mass spectrometry. *Journal of Physical Chemistry*, 98:88, 1994.
- [6] W.A.Chupka, J.Berkowitz, and D.Gutman. Electron Affinities of Halogen Diatomic Molecules as Determined by Endoergic Charge Transfer. *Journal of Chemical Physics*, 55:2724, 1971.
- [7] C.D.Cooper and R.N.Compton. Electron attachment and cesium Collisional ionization studies of tetrafluorosuccinic and hexafluoroglutaric anhydrides: Molecular electron affinities. *Journal of Chemical Physics*, 60:2424, 1974.
- [8] S.J.Nalley, R.N.Compton, H.C.Schweimler, and V.E.Anderson. Molecular electron affinities from collisional ionization of cesium. I. NO, NO₂, and N₂O. *Journal of Chemical Physics*, 59:4125, 1973.
- [9] J.A.Stockdale, F.J.Davis, and R.N.Compton. Production of negative ions from CH₃X molecules (CH₃NO₂, CH₃CN, CH₃I, CH₃BR) by electron im-

- pact and by collisions with atoms in excited Rydberg states.
Journal of Chemical Physics, 60:4279, 1974.
- [10] C.Desfrancois, N.Khelifa, and J.P.Schermann. Very low energy electron attachment to SF₆ clusters .
Journal of Chemical Physics, 91:5853, 1989.
- [11] W.E.Wentworth and R.S.Becker. Potential Method for the Determination of Electron Affinities of Molecules: Application to some Aromatic Hydrocarbons.
Journal of the American Chemical Society, 84:4263, 1962.
- [12] J.E.Lovelock, A.Zlatkis, and R.S.Becker. Affinity of polycyclic aromatic hydrocarbons for electrons with thermal energies: its possible significance in carcinogenesis.
Nature, 193:540, 1962.
- [13] R.S.Becker and E.Chen. Extension of Electron Affinities and Ionization Potentials of Aromatic Hydrocarbons.
Journal of Chemical Physics, 45:2403, 1966.
- [14] N.J.Dovich and R.A.Keller. Laser Modulated Electron Capture Detection for Gas Chromatography .
Analytical Chemistry, 55:543, 1983.
- [15] R.S.Mock and E.P.Grimrud. The Photodetachment-Modulated Pulsed Electron Capture Detector. Iodide- and Bromide-Specific Detection for the Trace Analysis of Halocarbon Mixtures. Photodetachment Cross Sections of the Halides.
Analytical Chemistry, 60:1684, 1988.
- [16] J.Schiedt. *Photodetachment-Photoelektronenspektroskopie: Erste Schritte zu größeren Systemen*. PhD thesis, Institut für Physikalische und Theoretische Chemie I, Technische Universität München, 1988.
- [17] F.Engelke. Aufbau der Moleküle. *Teubner Studienbücher, Stuttgart*, 1996.
- [18] E.P.Wigner. On the behavior of Cross Sections Near Thresholds.
Physical Review, 73:1002 – 1009, 1948.

- [19] A.R.P.Rau. Threshold laws.
Comments on Atomic and Molecular Physics, 14:285, 1984.
- [20] D.M.Neumark, K.R.Lykke, T.Andersen, and W.Lineberger. Laser photodetachment measurement of the electron affinity of atomic oxygen.
Physical Review A, 32:1890, 1985.
- [21] R.N.Zare and J.Cooper. Angular Distribution of Photoelectrons.
Journal of Chemical Physics, 48:942, 1968.
- [22] J.L.Hall and M.W.Siegel. Angular dependence of the laser photodetachment of the negative ions of carbon, oxygen, and hydrogen.
Journal of Chemical Physics, 48:943, 1968.
- [23] K.L.Reid. Photoelectron Angular Distributions .
Annual Review of Physical Chemistry, 54:397, 2003.
- [24] S.K.Lower and M.A.El-Sayed. Triplet state and molecular electronic processes in organic molecules.
Chemical Reviews, 66:199, 1966.
- [25] J.C.Rienstra-Kiracofe, G.S.Tschumper, H.F.SchaeferIII, S.Nandi, and G.B.Ellison. Atomic and Molecular Electron Affinities: Photoelectron Experiments and Theoretical Computations.
Chemical Reviews, 102:231, 2002.
- [26] B.K.Janousek and J.I.Braumann. Gas Phase Ion Chemistry Vol. 2 (Editor M.Bowers). *Academic Press, New York*, 1979.
- [27] R.Cohen, N.Zenou, D.Chaen, and S.Yitzchaik. Molecular electronic tuning of Si surfaces .
Chemical Physics Letters, 279:270, 1997.
- [28] K.Eichkorn and R.Ahrlrichs. Cadmium selenide semiconductor nanocrystals: a theoretical study.
Chemical Physics Letters, 288:235, 1998.
- [29] A.L.Kaledin, M.C.Heaven, K.Morokuma, and D.M.Neumark. Cl_3^- electron photodetachment spectrum: measurement and assignment .
Chemical Physics Letters, 306:48, 1999.

- [30] C.P.Pollier, T.Vossmeier, and J.R.Heath. Nanocrystal superlattices .
Annual Review of Physical Chemistry, 49:371, 1998.
- [31] J.Schiedt and R.Weinkauff. Photodetachment photoelectron spectroscopy of mass selected anions: anthracene and the anthracene-H₂O cluster .
Chemical Physics Letters, 266:201, 1997.
- [32] K.L.Barbu, J.Schiedt, R.Weinkauff, E.W.Schlag, J.M.Nilles, S.J.Xu, O.C.Thomas, and K.H.Bowen. Microsolvation of small anions by aromatic molecules: A exploration study .
Journal of Chemical Physics, 116:9663, 2002.
- [33] J.H.Hendricks, H.L.deClercq, C.B.Freidhoff, S.T.Arnold, J.G.Eaton, C.Fancher, S.A.Lyapustina, J.T.Snodgrass, and K.H.Bowen. Anion solvation at the microscopic level: Photoelectron spectroscopy of the solvated anion cluster, NO⁻(Y)_n, where Y = Ar, Kr, Xe, N₂O, H₂S, NH₃, H₂O, and C₂H₄(OH)₂.
Journal of Chemical Physics, 116:7926, 2002.
- [34] F.Schlicht. *Anionen-ZEKE-Spektroskopie an Halogen-Wasser-Clustern*. PhD thesis, Institut für Physikalische und Theoretische Chemie I, Technische Universität München, 2001.
- [35] V.Distelrath. *Untersuchung atmosphärenchemischrelevanter Systeme mittels Anionen-Massenspektrometrie und Anionen-Photoelektronenspektroskopie*. PhD thesis, Institut für Physikalische und Theoretische Chemie I, Technische Universität München, 2000.
- [36] O.V.Boltalina, I.N.Ioffe, I.D.Sorokin, and L.N.Sidorov. Electron Affinity of Some Endohedral Lanthanide Fullerenes.
Journal of Physical Chemistry A, 101(50):9561, 1997.
- [37] S.Y.Song, M.S.Jang, and H.K.Shim. Highly Efficient Light-Emitting Polymers Composed of Both Hole and Electron Affinity Units in the Conjugated Main Chain.
Macromolecules, 32:1482, 1999.
- [38] R.Gomez, J.L.Segura, and N.Martin. New optically active polyarylene vinylenes: control of chromophore separation by binaphthyl units .
Chemical Communications, page 619, 1999.

- [39] J.L.Segura, N.Martin, and M.Hanack. Oligo-2,6-naphtylenevinylenes - New Building Blocks for the Preparation of Photoluminescent Polymeric Materials .
European Journal of Organic Chemistry, page 643, 1999.
- [40] I.Musa, D.A.I.Munindasdas, G.A.J.Amaratunga, and W.Eccleston. Ultra-low-threshold fieldemission from conjugated polymers.
Nature, 395:362, 1998.
- [41] J.Q.Wu, A.Ozarowski, A.H.Maki, M.A.Urbaneja, L.E.Hendderson, and J.R.Casas-Finet. Binding of the Nucleocapsid Protein of Type 1 Human Immunodeficiency Virus to Nucleic Acids Studied Using Phosphorescence and Optically Detected Magnetic Resonance.
Biochemistry, 36:12506, 1997.
- [42] S.Arulmozhiraja, T.Fujii, and H.Tokiwa. Electron Affinity for the most toxic 2,3,7,8-Tetrachlordibenzo-p-dioxin(TCCD): A Density Functional Theory Study.
Journal of Physical Chemistry A, 104:7068, 2000.
- [43] M.G.Cory and M.C.Zerner. Calculation of the Electron Affinities of the Chromophores Involved in Photosynthesis.
Journal of the American Chemical Society, 118:4148, 1996.
- [44] M.Nonella. A quantum chemical investigation of structures, vibrational spectra and electron affinities of the radicals of quinone model compounds.
Photosynthesis Research, 55:253, 1998.
- [45] J.Crystal and R.A.Friesner. Calculation of the Ionization Potentials and Electron Affinities of Bacteriochlorophyll and Bacteriopheophytin via ab Initio Quantum Chemistry.
Journal of Physical Chemistry A, 104:2362, 2000.
- [46] H.Han and M.B.Zimmt. Solvent-Mediated Electron Transfer: Correlation between Coupling Magnitude and Solvent Vertical Electron Affinity.
Journal of the American Chemical Society, 120:8001, 1998.
- [47] C.Desfrancois, H.Abdoul-Carime, S.Carles, V.Periquet, J.P.Schermann, D.M.A.Smith, and L.Adamowicz. Experimental and theoretical ab initio study of the influence of N-methylation on the dipole-bound electron

- affinities of thymine and uracil.
Journal of Chemical Physics, 110:11876, 1999.
- [48] L.M.Branscomb and W.D.Fite. Photodetachment of the hydrogen negative ion.
Physical Reviews, 93:651, 1954.
- [49] W.C.Lineberger, W.Benjamin, and B.W.Woodward. High resolution photodetachment of S^- near threshold.
Phys. Rev. Letters, 25:424, 1970.
- [50] H.Hotop and W.C.Lineberger. Binding Energies in Atomic Negative Ions: II.
Journal of Physical and Chemical Reference Data, 14:731 – 750, 1985.
- [51] P.Kebarle and S.Chowdhury. Electron affinities and Electron-Transfer Reactions.
Chemical Reviews, 87:513, 1987.
- [52] G.Drechsler, C.Bäßmann, U.Boesl, and E.W.Schlag. Mass selected (ZEKE)Spectra of FeC_2 -Anions: A spectroscopic Access to Intermediates in Catalytic Reactions of Hydrocarbons on Metal Surfaces .
Zeitschrift für Naturforschung, 49a:1256 – 1258, 1994.
- [53] T.N.Kitsopoulos, I.M.Waller, J.G.Loesser, and D.M.Neumark. High Resolution Threshold Photodetachment Spectroscopy of Negative Ions.
Chemical Physics Letters, 159:300 – 306, 1989.
- [54] G.F.Ganteför, D.M.Cox, and A.Kaldor. High resolution photodetachment spectroscopy of jet-cooled metal cluster anions: Au_2^- and Ag_3^- .
Journal of Chemical Physics, 93:8395, 1990.
- [55] C.Bäßmann. *Massenselektive Anionen-ZEKE-Spektroskopie: Apparative Entwicklung und Untersuchung von atmosphärenchemisch wichtigen Radikalen und Clustern*. PhD thesis, Institut für Physikalische und Theoretische Chemie I, Technische Universität München, 1997.
- [56] G.Drechsler. *Photodetachment-Photoelektronenspektroskopie und hochauflösende Anionen-Zero Kinetic Energy (ZEKE) - Photoelektronenspektroskopie von Übergangsmetallen und deren organische*

- Verbindungen*. PhD thesis, Institut für Physikalische und Theoretische Chemie I, Technische Universität München, 1995.
- [57] M.A.Johnson, M.L.Alexander, and W.C.Lineberger. Photodestruction cross sections for mass-selected ion clusters: carbon dioxide (CO₂)_n. *Chemical Physics Letters*, 112:285, 1984.
- [58] P.P.Wegener. Molecular Beams and Low Density Gas Dynamics(Editor P.P.Wegener. *Dekker, New York*, 1974.
- [59] M.Kappes and S.Leutwyler. Atomic and Molecular Beam Methods (Editor Scoles, Giacinto). *Oxford Univ. Press, New York*, 1988.
- [60] H.Hotop and W.C.Lineberger. Binding energy in atomic negative ions II. *Journal of Physical and Chemical Reference data*, 14:731 – 750, 1975.
- [61] K.W.D.Ledingham, H.S.Kilic, C.Kosmidis, R.M.Deas, , A.Marshall, T.McCanny, R.P.Singhal, A.J.Langley, and W.Shaik. A comparison of femtosecond and nanosecond multiphoton ionization and dissoziation for some nitro-molecules. *Rapid Commnuications in Mass Spectrometry*, 9:1522 – 1527, 1995.
- [62] A.Clark, C.Ksomidis, K.W.D.LEdingham, A.Marshall, J.Sander, R.P.Singhal, and M.Campbell. Resonant ionization of oxygen and hydrogen atoms following laser induced photodissociation of nitrobenzene vapour . *Journal of Physics B*, 26:665 – 670, 1993.
- [63] A.Marshall, A.Clark, K.W.D.Ledingham, J.Sander, and R.P.Singhal. Laser ionisation studies of nitroaromatic NO_x (x=1 or 2) molecules in the region 224 - 238nm . *International Journal of Mass Spectrometry and Ion Processes*, 125:21 – 26, 1993.
- [64] A.Marshall, A.Clark, R.M.Deas, C.Kosmidids, K.W.D.Ledingham, W.Peng, and R.Singhal. Sensitive atmospherica pressure detection of nitroaromatic compounds and NO_x (x=1,2) molecules in an ionization chamber using resonance enhanced multi photon ionization. *Analyst*, 119:1719 – 1723, 1994.

- [65] United States Department of Health and Human Services. .
<http://www.hhs.gov/>.
- [66] R.S.Mock and E.P.Grimrud. Gas-Phase Electron Photodetachment Spectroscopy of the Molecular Anions of Nitroaromatic Hydrocarbons at Atmospheric Pressure.
Journal of the American Society, 111:2861 – 2870, 1989.
- [67] C.Desfrancois, V.Periquet, S.A.Lyapustina, D.W.Robinson, K.H.Bowen, H.Nonaka, and R.N.Compton. Electron binding to valence and multipole states of molecules:Nitrobenzene, para- and meta-dinitrobenzenes. *Journal of Chemical Physics*, 111:4569 – 4576, 1999.
- [68] H.H.Perkampus. UV-VIS atlas of organic compounds (Editor H.H. Perkampus). *VCH, Weinheim*, 1992.
- [69] T.Shida and S.Iwata. Electronic spectra of ion-radicals and their molecular orbital interpretation. I. Atomic nitro-substituted anion-radicals.
Journal of Physical Chemistry, 75:2591 – 2602, 1971.
- [70] G. Varsany. UV-VIS atlas of organic compounds . *Hilger, London*, 1974.
- [71] M.Takezaki, N.Hirota, M.Terazima, H.Sato, and S.Kato. Geometries and Energies of Nitrobenzene Studied by CAS-SCF Calculations .
Journal of Physical Chemistry, 101:5190 – 5195, 1997.
- [72] J.H.Holg, L.Nygaard, and G.O.Sorensen. Microwave spectra and planarity of benzene.
Journal of Molecular Structure, 7:111 – 121, 1971.
- [73] G.L.Swartz and W.M.Gulick. Electron spin resonance investigation of carbon-13 hyperfine interactions in nitrobenzene anion radical.
Molecular Physics, 30:869, 1975.
- [74] R.P.Mason and J.E.Harriman. ESR investigation of the nitrobenzene anion radical in single crystals of benzoate salts.
Journal of Chemical Physics, 65:2274–2287, 1976.
- [75] O.Kröhl, K.Malsch, and P.Swiderek. The electronic states of nitrobenzene : electron-energy-loss spectroscopy and CASPT2 calculations.
International Journal of Mass Spectrometry, 206:231 – 244, 2001.

- [76] C.Huh, C.H.Kang, H.W.Nakamura, M.Mishima, Y.Tsuno, and H.Yamataka. Thermodynamic stabilities and resonance demand of aromatic radical anions in the gas phase .
Bulletin of the Chemical Society Japan, 72:1083 – 1091, 1999.
- [77] S.Chowdhury, T.Heinis, E.P.Grimrud, and P.Kebarle. Entropy Changes and Electron Affinities from Gas-Phase Electron Transfer Equilibria: $A^- + B = A + B^-$.
Journal of Physical Chemistry, 86:589 – 618, 1986.
- [78] C.G.Bailey and M.A.Johnson. Determination of the relative photodetachment cross sections of the two isomers of H_2O^- using saturated photodetachment.
Chemical Physics Letters, 265:185–189, 1997.
- [79] E.G.Diken, W.H.Robertson, and M.A.Johnson. The Vibrational Spectrum of the Neutral (H_2O_6) Precursor to the Magic ($H_2O_6^-$) Cluster Anion by Argon-Mediated, Population-Modulated Electron Attachment Spectroscopy .
Journal of Physical Chemistry, 108:64 – 68, 2004.
- [80] J.Schiedt, W.J.Knott, K.L.Barbu, E.W.Schlag, and R.Weinkauff. Microsolvation of similar-sized aromatic molecules: Photoelectron spectroscopy of bitiophene-, azulene-, and naphthalene-water anion clusters .
Journal of Chemical Physics, 113:9470, 2000.
- [81] A.W.Castleman and R.G.Keesee. Ionic Clusters .
Chemical Reviews, 86:589 – 618, 1986.
- [82] R.Weinkauff, L.Lehr, and E.W.Schlag. Separation of neutral versus cationic dissociation processes in an ultracompact double time of flight spectrometer: first results on CH_3I .
International Journal of Mass Spectrometry, 206:191 – 199, 2000.
- [83] V.G.Voinov, Y.V.Vasilev, J.Morre, D.F.Barofsky, M.L.Deinzer, M.Gonin, T.F.Egan, and K.Fuehrer. A Resonant Electron Capture Time-of-Flight MS with Trochoidal Electron Monochromator.
Analytical Chemistry, 75:3001 – 3009, 2003.

- [84] Goodfellow Cooperation. Online Datenbank, Fa. Goodfellow.
http://www.goodfellow.com.
- [85] Y.Kurosaki, H.Tachikawa, and T.Takayanagi. Application of ab initio direct dynamics calculations on the ionization and electron attachment processes for the CCl₃F molecule.
International Journal of Mass Spectrometry, 176:227 – 235, 1998.
- [86] P.O.Staneke, G.Groothuis, S.Ingemann, and N.M.M.Nibbering. Formation, stability and structure of radical anions of chloroform, tetrachlormethane and fluortrichlormethane in the gas phase .
International Journal of Mass Spectrometry and Ion Processes, 142:83 – 93, 1995.
- [87] H.Dispert and K.Lacmann. Negative ion formation in collisions between potassium and fluoro- and chloromethanes: Electron affinities and bond dissociation energies.
International Journal of Mass Spectrometry and Ion processes, 28:49, 1978.
- [88] A.F.Gaines, J.Kay, and F.M.Page. Determination of Electron Affinities. Part 8. CCl₄, CHCl₃, and CH₂Cl₂.
Trans. Farad. Soc., 62:874, 1966.
- [89] G.L.Gutsev. The structure and stability of Cl_n⁻ clusters, n=2-7 .
Chemical Physics, 156:427 – 437, 1991.
- [90] L.Bonazolla, J.P.Michaut, and J.Roncin. The structure of tetrachlormethane radical ion(1-) and dichlormethane radical ion(1-): an ESR and theoretical study .
Chemical Physics Letters, 153:52, 1988.
- [91] A.Richter, H.Meyer, T.Müller, H.Specht, and A.Schweig. IR spectroscopic identification of electron attachment products of CCl₄ in solid argon .
Journal of Molecular Structure, 436-437:359, 1997.
- [92] C.J.Gruenloh, G.M.Florio, J.R.Carney, F.C.Hagemeister, and T.S.Zwier. C-H Stretch Modes as a Probe of H-Bonding in Methanol-Containing Clusters.
Journal of Physical Chemistry A, 103:496 – 502, 1999.

- [93] C.J.Gruenloh, J.R.Carney, F.C.Hagemeister, and T.S.Zwier. Resonant Ion-Dip Infrared Spectroscopy of Ternary Benzene-(Water)_n(Methanol)_m Hydrogen-Bonded Clusters.
Journal of Physical Chemistry A, 103:503 – 513, 1999.
- [94] M.A.French, S.Ikuta, and P.Kebarle. Hydrogen bonding of O-H and C-H hydrogen donors to chloride. Results from mass-spectrometric measurements of the ion-molecule equilibriums $\text{RH} + \text{Cl}^- = \text{RHCl}^-$.
Canadian Journal of Physical Chemistry, 60:1907, 1982.
- [95] K.Hiraoka, S.Mizuse, and S.Yamabe. Determination of the stabilities and structures of $\text{F}^-(\text{C}_6\text{H}_6)$ and $\text{F}^-(\text{C}_6\text{F}_6)$.
Journal of Chemical Physics, 86:4102, 1987.
- [96] K.Hiraoka, S.Mizuse, and S.Yamabe. Determination of the stabilities and structures of $\text{X}^-(\text{C}_6\text{H}_6)$ clusters ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$ and I).
Chemical Physics Letters, 147:174, 1988.
- [97] Z.M.Loh, R.L.Wilson, D.A.Wild, E.J.Bieske, and A.Zehnacker. Cl^- - C_6H_6 , Br^- - C_6H_6 , and I^- - C_6H_6 anion complexes: Infrared spectra and ab initio calculations.
Journal of Chemical Physics, 119:9559 – 9567, 2003.
- [98] E.B.Wilson. The Normal Modes and Frequencies of Vibration of the Regular Plane Hexagon Model of the Benzene Molecule.
Physical Review, 45:706, 1934.
- [99] R.S.Ruoff, K.M.Kadish, P.Boulas, and E.C.M.Chen. The Relationship between the Electron Affinities and Half-Wave Reduction Potentials of Fullerenes, Aromatic Hydrocarbons, and Metal Complexes.
Journal of Physical Chemistry, 99:8843, 1995.
- [100] P.Botschwina and R.Oswald. The anionic complex $\text{Cl}^- \cdots \text{HCCH}$: Results of large-scale coupled cluster calculations.
Journal of Chemical Physics, 117:4800, 2002.
- [101] D.A.Wild, Z.M.Loh, R.L.Wilson, and E.J.Bieske. Locating and confirming the C-H stretch bands of the halide-acetylene anion complexes using argon predissociation spectroscopy.
Chemical Physics Letters, 369:684, 2003.

- [102] P.S.Weisser, D.A.Wild, and E.J.Bieske. Infrared spectra of $\text{Cl}^-(\text{C}_2\text{H}_2)_n$ ($1 \leq n \leq 9$) anion clusters: Spectroscopic evidence for solvent shell closure. *Journal of Chemical Physics*, 110, 1999.
- [103] W.Behnke, V.Scheer, and C.J.Zetsch. Formation of ClNO_2 and HNO_3 in the presence of N_2O_5 and wet pure NaCl^- and wet mixed $\text{NaCl}/\text{Na}_2\text{SO}_4$ -aerosol. *Journal of Aerosol Science*, 24:115, 1993.
- [104] M.A.Tolbert, M.J.Rossi, and D.M.Golden. Antarctic ozone depletion chemistry: reactions of dinitrogen pentoxide with water and hydrogenchloride on ice surfaces . *Science*, 240:1018, 1988.
- [105] H.Niki, P.D.Maker, C.M.Savage, and L.P.Breitenbach. Fourier transform IR spectroscopic observation of chlorine nitrite, ClONO , formed via $\text{Cl} + \text{NO}_2(+\text{M}) \rightarrow \text{ClONO}(+\text{M})$. *Chemical Physics Letters*, 59:78, 1978.
- [106] Y.Kawahima, H.Takeo, and C.Matsumara. Microwave spectrum of ClONO chlorine nitrite, ClONO . *Chemical Physics Letters*, 63:119, 1979.
- [107] J.M.Conga, A.Schrivier, P.R.Dahoo, and L.Schrivier-Mazzuoli. Matrix infrared spectroscopic studies of the photo-dissociation at 266nm of ClONO_2 and of ClONO . *Chemical Physics*, 276:309 – 320, 2002.
- [108] J.Plenge, R.Flesch, M.C.Schürman, and E.Rühl. Photofragmentation of Nitryl Chloride in the Ultraviolet Regime and Vacuum Ultraviolet Regime. *J. Phys. Chem. A*, 105:4844 – 4850, 2001.
- [109] K.M.Ervin, J.Ho, and W.C.Lineberger. Ultraviolet Spectroscopy of NO_2^- . *Journal of Physical Chemistry*, 92:5405, 1988.
- [110] M.J.Travers, D.C.Cowles, and G.B.Ellison. Reinvestigation of the electron affinities of O_2 and NO . *Chemical Physics Letters*, 164:449 – 455, 1989.
- [111] P.Hamill and O.B.Toon. Polar stratospheric clouds and the ozone hole. *Physics Today*, pages 34–43, 1991.

- [112] L.T.Molina and F.S.Rowland. Stratospheric sink for chlorfluoromehtanes:chlorine atom and catalysed destruction of ozone. *Journal of Physical Chemistry*, 91:433 – 436, 1987.
- [113] M.A.Zondlo, P.K.Hudson, A.J.Prenni, and M.A.Tolbert. Chemistry and microphysics of Polar Stratospheric Clouds and Cirrus Clouds. *Annual Review of Physical Chemistry*, 51:473 – 499, 2000.
- [114] G. Brauer. Handbuch der präparativen Anorganischen Chemie. *F.Enke Verlag (Editor G.Brauer)*, 1962.
- [115] R.M.Hermant, B.Wgewijs, J.W.Verhoeven, A.G.M.Kunst, and R.P.H.Rettschnick. Intramolecular exciplex formation in jet-cooled, bichromophoric molecules. II. Dramatic effect of the acceptor electron affinity . *Recueil des Travaux Chimiques des Pays-Bas*, 107:349, 1988.
- [116] J.A.Syage, P.M.Felker, and A.H.Zewail. Picosecond excitation and selective intramolecular rates in supersonic molecular beams.III. Photochemistry and rates of charge transfer reaction. *Journal of Chemical Physics*, 81:2233, 1984.
- [117] L.Wojnarovits and G.Földiak. Electron-capture detection of aromatic hydrocarbons. *Journal of Chromatography A*, 206:511, 1981.
- [118] T.Heinis, S.Chowdhury, and P.Kebarle. Electron affinities of naphthalene, anthracene and substituted naphthalenes and anthracenes. *Org. Mass Spectrometry*, 28:358, 1993.
- [119] S.Zilberg, Y.Haas, and S.Shaik. Electronic Spectrum of Anthracene: An ab-Initio Molecular Orbital Calculation Combined with a Valence Bond Interpretation. *Journal of Physical Chemistry*, 99:16558 – 16565, 1995.
- [120] W.R.Lambert, P.M.Felker, J.A.Syage, and A.H.Zewail. Jet spectroscopy of anthracene and deuterated anthracenes. *Journal of Chemical Physics*, 81:2195, 1984.

- [121] L.E.Lyons, G.C.Morris, and L.J.Warren. Electron Affinities and the Electron Capture Method for Aromatic Hydrocarbons .
Journal of Physical Chemistry, 72:3677, 1968.
- [122] F.Ornellas, S.M.Resende, F.B.C.Machado, and O.Roberto-Neto. A high level theoretical investigation of the $\text{N}_2\text{O}_4 \rightarrow 2 \text{NO}_2$ dissociation reaction: Is there a transition state ? .
Journal of Chemical Physics, 118:4060 – 4065, 2003.
- [123] J.A.Mueller, M.L.Morton, S.Curry, J.P.D.Abbatt, and L.J.Butler. Intersystem Crossing and Nonadiabatic product channels in the Photodissociation of N_2O_4 at 193nm .
Journal of Physical Chemistry A, 104:4825 – 4832, 2000.
- [124] B.W.McClelland, G.Gundersen, and K.Hedberg. Reinvestigation of the Structure of Dinitrogen Tetroxide, N_2O_4 , by Gaseous Electron Diffraction.
Journal of Chemical Physics, 56:4541 – 4545, 1972.
- [125] A.Kovacs, K.B.Borisenko, and B.Pongor. An Application of the DFT-based scaled quantum mechanical force field method to a weakly bonded system: N_2O_4 .
Chemical Physics Letters, 280:451 – 458, 1997.
- [126] K.B.Borisneko, M.Kolonits, B.Rozsondai, and I.Harittai. Electron diffraction study of the nitrogen dioxide molecular structure at 294, 480, and 691 K .
Journal of Molecular Structure, 413:121–131, 1997.
- [127] Q.Shen and K.Hedberg. Investigation of the Equilibrium $\text{N}_2\text{O}_4 \leftrightarrow 2 \text{NO}_2$ by Electron Diffraction: Molecular Structures and Effective Temperature and Pressure of the Expanding Gas with Implications for Studies of Other Dimer-Monomer Equilibria .
- [128] J.L.Domenech, A.M.Andrews, S.P.Belov, G.T.Fraser, and W.J.Lafferty. Infrared diode-laser spectra of the ν_9 and ν_{11} N-O stretching bands of N_2O_4 .
Journal of Chemical Physics, 100:6993 – 6999, 1994.

*

